

SCHRIFTENREIHE DES HZB · EXAMENSARBEITEN

Einfluss von Strontium auf die Mikrostruktur von Aluminium-Silizium Legierungen

Melanie Timpel
Dissertation

Institut für Angewandte Materialforschung

Juni 2012

HZB-B 32

Berichte des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB-Berichte)

Das Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie gibt eine Serie von Berichten über Forschungs- und Entwicklungsergebnisse oder andere Aktivitäten des Zentrums heraus. Diese Berichte sind auf den Seiten des Zentrums elektronisch erhältlich. Alle Rechte an den Berichten liegen beim Zentrum außer das einfache Nutzungsrecht, das ein Bezieher mit dem Herunterladen erhält.

Reports of the Helmholtz Centre Berlin (HZB-Berichte)

The Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy publishes a series of reports on its research and development or other activities. The reports may be retrieved from the web pages of HZB and used solely for scientific, non-commercial purposes of the downloader. All other rights stay with HZB.

ISSN 1868-5781

doi: <http://dx.doi.org/10.5442/d0026>

Einfluss von Strontium auf die Mikrostruktur von Aluminium–Silizium Legierungen

vorgelegt von

Dipl.-Ing.
Melanie Timpel

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte

Dissertation

angefertigt am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie

Institut für Angewandte Materialforschung

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Behrendt

Gutachter: Prof. Dr. J. Banhart

Gutachter: Prof. Dr. F. Mücklich

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02. Mai 2012

Berlin 2012

D 83

Kurzfassung

Die Zugabe von Strontium in geringen Mengen von 80–120 ppm Sr ändert die dreidimensionale (3-D) Morphologie der eutektischen Si-Phase in Al–Si Gusslegierungen von groben plattenförmigen zu feinen faserförmigen Netzwerken. Der Übergang von Si-Platten zu Si-Fasern ist allgemein bekannt als sog. chemische Veredelung der eutektischen Mikrostruktur. Um diesen industriell wichtigen, aber bislang unzureichend aufgeklärten Veredelungseffekt zu verstehen, wurden unveredelte und Sr-veredelte Al–Si Gusslegierungen der Zusammensetzungen Al–10 Gew.% Si–0,10 Gew.% Fe (200 ppm Sr) und Al–15 Gew.% Si–0,17 Gew.% Fe (60 ppm Sr) vom Millimeter- bis in den atomaren Bereich untersucht.

Der Einfluss des Sr auf die Bildung Fe-reicher Phasen innerhalb der eutektischen Körner wurde mittels Lichtmikroskopie, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie umfangreich untersucht. Es wurden fein-verteilte Fe-reiche α -Phasen in den unveredelten Al–Si Legierungen vorgefunden, während zwei Typen Fe-reicher Phasen (α und δ) in den Sr-veredelten Al–Si Legierungen beobachtet wurden. Die 3-D Morphologie der eutektischen Si-Phase und der Fe-reichen Phasen wurde mittels Tomographie mit fokussierten Ionenstrahlen dargestellt. In den Sr-veredelten Al–Si Legierungen wurde beobachtet, dass sich die Fe-reiche α -Phasen als Einschlüsse an den eutektischen Zellgrenzen mit der 3-D Morphologie dünner „Blätter“ ausbildet, während die Fe-reiche δ -Phase eine dünne (≤ 250 nm) plättchenförmige 3-D Morphologie aufweist. Die Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront sowie die Verteilung der Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner werden detailliert beschrieben.

Die Verteilung von Sr wurde sowohl mit nm-Auflösung mittels Transmissionselektronenmikroskopie als auch mit atomarer Auflösung mittels tomographischer Atomsonde untersucht. Die kombinierten Untersuchungen zeigen, dass Sr gemeinsam mit Al innerhalb der eutektischen Si-Phase angereichert vorliegt und dabei zwei Typen von Sr–Al–Si Anreicherungen ausbildet. *Typ I*-Anreicherungen mit stabförmiger 3-D Morphologie liegen in Bereichen hoher Zwillingsdichte an den Entstehungspunkten von coaxialen Zwillingsebenen vor. Diese *Typ I*-Anreicherungen sind für die hohe Zwillingsdichte in den Si-Fasern verantwortlich. *Typ II*-Anreicherungen mit annähernd stabförmiger, langgestreckter 3-D Morphologie liegen entlang interner Grenzflächen von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten vor. Diese *Typ II*-Anreicherungen führen zur Verzweigung der Si-Fasern während der eutektischen Erstarrung. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie Sr zwei der in der Literatur bereits vorgeschlagenen Mechanismen ermöglicht, nämlich verstärkte Zwillingsbildung (*Impurity Induced Twinning*, via *Typ I*) und gehemmtes Wachstum (*Restricted Growth*, via *Typ II*).

Abstract

Addition of strontium as small as 80–120 ppm Sr changes the three-dimensional (3-D) morphology of the eutectic Si phase present in Al–Si casting alloys from coarse plate-like to fine fibrous networks. The transition from Si plates to Si fibres is well known as chemical modification of the eutectic microstructure. In order to understand this industrially important but hitherto insufficiently clarified modification effect, unmodified and Sr-modified Al–Si casting alloys with compositions Al–10 wt.% Si–0.10 wt.% Fe (200 ppm Sr) and Al–15 wt.% Si–0.17 wt.% Fe (60 ppm Sr) were investigated in the range from micrometric to atomic scale.

The influence of Sr on the formation of Fe-rich phases within eutectic grains was extensively studied by optical microscopy, scanning electron and transmission electron microscopy. Finely distributed Fe-rich α -phases were observed in the unmodified alloys, whereas two types of Fe-rich phases (α and δ) were found in the Sr-modified Al–Si alloys. The 3-D morphology of the eutectic Si phase and the Fe-rich phases was visualised by focused ion beam tomography. The Fe-rich α -phase was found to form as 3-D “sheet”-like inclusions at eutectic cell boundaries, whereas the Fe-rich δ -phase solidifies as thin (≤ 250 nm) platelets. The evolution of the morphology of the eutectic solidification front and the distribution of Fe-rich phases within the eutectic grains are described in detail.

The distribution of Sr was studied both with nanometric resolution by transmission electron microscopy and with atomic resolution by atom probe tomography. The combined investigations indicate that Sr co-segregates with Al within the eutectic Si phase and forms two types of Sr–Al–Si co-segregations. *Type I* co-segregations with a rod-like 3-D morphology are located in regions of high twin density at the origin of co-axial twin planes. They are responsible for the high twin density in Si fibres. *Type II* co-segregations with a more extended rod-like 3-D morphology are located at internal boundaries between two slightly differently oriented Si fibre sections. They control the branching of the eutectic Si fibres during eutectic solidification. The present work shows how Sr enables both kinds of mechanisms previously postulated in the literature, namely “Impurity Induced Twinning” (via *type I*) and “Restricted Growth” (via *type II*).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Al–Si Legierungssystem	4
2.1.1	Binäres Al–Si System	4
2.1.2	Ternäres Al–Si–Fe System	5
2.2	Bildung der eutektischen Mikrostruktur	6
2.2.1	Keimbildung und Wachstum eutektischer Körner	6
2.2.2	Klassifizierung eutektischer Mikrostrukturen	8
2.3	Unveredeltes Al–Si Eutektikum	10
2.3.1	Wachstum der eutektischen Si-Phase	11
2.3.2	Wachstum der eutektischen Al-Phase	13
2.4	Sr-veredeltes Al–Si Eutektikum	14
2.4.1	Einfluss von Sr auf die eutektischen Körner	14
2.4.2	Einfluss von Sr auf die eutektische Si-Phase	16
3	Herstellung der Gusslegierungen	20
3.1	Al–15Si Legierung	20
3.2	Al–10Si Legierung	21
4	Experimentelle Methoden	23
4.1	Lichtmikroskopie – Probenpräparation	23
4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)/ Fokussierte Ionenstrahlen (FIB)	24
4.2.1	FIB/REM-System	24
4.2.2	Prinzip der verwendeten Detektoren	24
4.3	FIB-Tomographie	26
4.3.1	Prinzipielle Durchführung	26
4.3.2	Vorbereitung des Probenvolumens	27
4.3.3	Erstellung der FIB-Tomogramme	28
4.3.4	Digitale Bildverarbeitung	29
4.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	29
4.4.1	Probenpräparation für TEM	29
4.4.2	TEM-Analyse	30
4.5	Tomographische Atomsonde (TAP)	30
4.5.1	Proben-Vorpräparation für TAP	31
4.5.2	FIB-basiertes Nadelschärfen	34

4.5.3	Spannungsgepulste TAP-Analyse	36
4.5.4	Lasergepulste TAP-Analyse	36
5	Ergebnisse	38
5.1	Mikrostruktur der unveredelten Al–Si Legierungen	38
5.1.1	Mikrostrukturelle Merkmale	38
5.1.2	Identifizierung der Fe-reichen Phase	40
5.1.3	3-D Mikrostruktur	41
5.2	Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–Si Legierungen	42
5.2.1	Mikrostrukturelle Merkmale	42
5.2.2	Eutektische Zellen und Zellgrenzen	45
5.2.3	Identifizierung der Fe-reichen Phasen	47
5.2.4	3-D Mikrostruktur	49
5.3	TAP-Analyse der eutektischen Phasen	52
5.3.1	Eutektische Al-Phase	52
5.3.2	Eutektische Si-Phase	54
5.3.3	Eutektische Al/Si Phasengrenze	60
5.4	Hochauflösende TEM-Analyse der eutektischen Phasen	64
5.4.1	Eutektische Si-Phase	64
5.4.2	Eutektische Al/Si Phasengrenze	65
6	Diskussion	67
6.1	Bildung des unveredelten Al–Si Eutektikums	67
6.2	Bildung des Sr-veredelten Al–Si Eutektikums	69
6.2.1	Bereich 1: Kornmitte	71
6.2.2	Bereich 2: Übergangsbereich	71
6.2.3	Bereich 3: Äußerer Bereich	72
6.2.4	Verteilung der Fe-reichen Phasen	74
6.3	Einfluss von Sr auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase	77
7	Zusammenfassung	83
	Literaturverzeichnis	86
	Publikationsliste	99
	Danksagung	100
	Erklärung	101

1 Einleitung

Aluminium–Silizium (Al–Si) Legierungen stellen die Basis der technisch bedeutendsten Al-Gusslegierungen dar und finden Einsatz in allen Bereichen der Technik, beispielsweise als Leichtbauwerkstoffe im Fahr- und Flugzeugbau. Durch die Verwendung von Motoregehäusen und Fahrwerksteilen aus Leichtbauwerkstoffen kann eine signifikante Gewichtsreduktion des Fahrzeugs und damit unmittelbar eine Einsparung von Ressourcen und Energie aufgrund der geringen spezifischen Dichte von Al bei relativ hohen Festigkeiten erreicht werden. Von entscheidender Bedeutung für die technologischen und mechanischen Eigenschaften des Gusswerkstoffs ist dabei die während der Erstarrung der Schmelze entstehende Mikrostruktur des Gussgefüges, d.h. die resultierende Verteilung und Struktur der einzelnen Gefügebestandteile. In technologisch relevanten Al–Si Legierungen mit Zusammensetzungen nahe der eutektischen Zusammensetzung bei ca. 12 Gew.% Si bildet das Al–Si Eutektikum den größten Anteil des Gussgefüges. Die eutektische Mikrostruktur in einer binären Al–Si Legierung besteht dabei aus den beiden eutektischen Phasen Al und Si. Ausgehend von einem Wachstumszentrum bzw. Kristallisationskeim in der Schmelze kristallisieren in einem sich bildenden sogenannten eutektischen Korn die eutektischen Al- und Si-Phasen gemeinsam aus der Schmelze. Die eutektische Si-Phase liegt in derartigen Al–Si Legierungen jedoch in Form von groben plattenförmigen Kristallen mit Längen von einigen μm innerhalb eines solchen eutektischen Korns vor, was sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs auswirkt. Für die Optimierung mechanischer Festigkeiten wird dagegen eine fein ausgebildete Mikrostruktur der einzelnen Phasen angestrebt. Ein feinere faserförmige Struktur der eutektischen Si-Phase anstelle der groben plattenförmigen Struktur kann dabei entweder durch schnelle Abkühlraten während der Erstarrung oder im Fall geringer Abkühlraten durch Zugabe sogenannter Veredelungselemente erreicht werden.

Bereits im Jahre 1921 wurde der Effekt der sogenannten chemischen Veredelung von Al–Si Legierungen durch Zugabe von Na in die Schmelze entdeckt [1] und in den folgenden Jahren weitere Elemente mit Veredelungswirkung wie z.B. Sr, Ca, Ba oder Eu gefunden [2, 3]. Die chemische Veredelung führt während der Erstarrung zur Ausbildung der eutektischen Si-Phase in Form von feinen Fasern, anstelle der groben plattenförmigen Kristalle in den unveredelten Legierungen. Damit einhergehend führt die chemische Veredelung zu einer bedeutenden Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. eine erhöhte Zähigkeit und Zugfestigkeit der Al–Si Legierung [4, 5].

Die Verwendung von Na als Veredelungszusatz zur Schmelze ist aufgrund des geringen Dampfdrucks von Na und der dadurch erschwerten Einstellung eines kontrollierten Na-Gehaltes in der Gießereipraxis nur schwer zu erreichen. Deswegen hat sich heutzutage das Element Sr als zuverlässigeres Veredelungselement etabliert [4, 6]. Seit der Entdeckung der

chemischen Veredelung wurden zahlreiche Erklärungsversuche [7–13] zur Wirkungsweise der Veredelungselemente Na und Sr vorgeschlagen. Zwei Mechanismen, die beide auf der Adsorption des Veredelungselements an den $\{111\}$ -Wachstumsstufen [13] bzw. -flächen [12] der eutektischen Si-Phase basieren, haben sich dabei besonders etabliert. Jedoch ist trotz umfangreicher Forschungsaktivitäten der Mechanismus, der zum Übergang von der plattenförmigen zur faserartigen Morphologie der eutektischen Si-Phase führt, bisher noch nicht vollständig geklärt.

Da die Mengen der Veredelungselemente, die für eine fein-veredelte eutektische Mikrostruktur in Al–Si Legierungen benötigt werden, sehr gering sind und im Bereich von wenigen 100 ppm liegen, ist eine Analyse der Verteilung des Veredelungselements in der eutektischen Mikrostruktur erheblich erschwert. Die zumeist verwendeten Untersuchungsmethoden besitzen eine zu geringe lokale Nachweisempfindlichkeit für das Veredelungselement bzw. weisen nicht die nötige laterale Auflösung auf, um aussagekräftige Resultate über die Wirkungsweise der Veredelungselemente zu erhalten. Jedoch konnten mittels Atomabsorptionsspektroskopie Hinweise darauf gefunden werden, dass sich das Veredelungselement Sr bevorzugt in der eutektischen Si-Phase anreichert [14]. Mittels Synchrotron-Röntgenmikrofluoreszenz-Analyse mit einer Auflösung unterhalb 100 nm wurde beobachtet, dass das Sr in der eutektischen Si-Phase annähernd homogen verteilt vorliegt [15]. Für die verwendeten Methoden ist jedoch das räumliche Auflösungsvermögen begrenzt, so dass z.B. eventuell vorhandene lokale Anreicherungen von Sr in der eutektischen Si-Phase bisher nicht beobachtet werden konnten.

Neben dem Einfluss des Veredelungselements auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase wird der mikrostrukturelle Aufbau der eutektischen Körner, z.B. deren Größe sowie die Bildung und Verteilung von Phasen innerhalb der eutektischen Körner, durch die chemische Veredelung erheblich beeinflusst. In technologischen Al–Si Basislegierungen treten dabei aufgrund von stets vorhandenen Fe-Verunreinigungen komplexe ternäre intermetallische Al–Si–Fe Phasen im Gussgefüge auf. Je nach Größe, Verteilung und Morphologie können diese Fe-reichen Phasen die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs negativ beeinflussen [16, 17]. Die Fe-Verunreinigungen lassen sich mit den heutzutage vorhandenen Technologien nicht in wirtschaftlicher Weise aus der Schmelze entfernen und liegen üblicherweise in Gehalten von bis zu 0,1 Gew.% Fe vor. Für eine systematische Weiterentwicklung von Al–Si Basislegierungen ist deswegen ein tieferes Verständnis des Einflusses des Veredelungselements auf die sich bildende Mikrostruktur von technologischen Legierungen, die mit Fe-Verunreinigungen behaftet sind, unabdingbar.

Der Einfluss der Veredelungselemente auf die Bildung von Fe-reichen Phasen in Al–Si Legierungen wurde bereits ausführlich untersucht [18–24], jedoch existieren zum Teil widersprüchliche Ergebnisse, insbesondere zum Einfluss des Veredelungselements auf eine bevorzugte bzw. unterdrückte Ausbildung Fe-reicher Phasen in Al–Si Legierungen [20, 22, 23].

Dabei ist vor allem die räumliche Verteilung der sich innerhalb des eutektischen Korns bildenden Fe-reichen Phasen noch ungeklärt. Für die genaue Kenntnis der 3-D Mikrostruktur der Fe-reichen Phasen eignen sich in besonderem Maße Untersuchungen mittels tomographischer Methoden. Es liegen bereits einige tomographische Untersuchungen von Al–Si Legierungen im μm -Bereich vor [25–28], jedoch wird eine 3-D Analyse mit noch höheren Auflösungen benötigt, um feinere Verteilungen von Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner aufzudecken und deren 3-D Morphologien zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche mikroskopische Untersuchungen zur Entwicklung der eutektischen Mikrostruktur von sowohl unter- als auch übereutektischen technologischen Al–Si Gusslegierungen im unveredelten und Sr-veredelten Zustand durchgeführt. Im Vordergrund der durchgeführten Untersuchungen stand dabei der Einfluss des Sr als Veredelungselement, zum Einen auf die Bildung Fe-reicher Phasen innerhalb der eutektischen Körner und zum Anderen auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase.

Um den Einfluss des Veredelungselements Sr auf die 3-D Morphologie, Verteilung und Struktur von Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner aufzuklären, wurde die eutektische Mikrostruktur umfangreich mittels Lichtmikroskopie, Rasterelektronen- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht sowie eine 3-D Analyse mittels Tomographie mit fokussierten Ionenstrahlen (*Focused Ion Beam*-, FIB-Tomographie) durchgeführt. Die Ergebnisse zu den Fe-reichen Phasen in den unveredelten Al–Si Legierungen werden in Abschnitt 5.1, die Ergebnisse zu Sr-veredelten Al–Si Legierungen in Abschnitt 5.2 vorgestellt. In den Abschnitten 6.1 und 6.2 werden qualitative Modelle für die Bildung sowie Entwicklung der Morphologie der Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner vorgeschlagen.

Um eine genauere Kenntnis der lokalen Verteilung und der chemischen Umgebung des Veredelungselements Sr in der eutektischen Si-Phase zu erhalten, wurden an den Sr-veredelten Al–Si Legierungen elementspezifische 3-D Analysen mittels spannungs- [29] und lasergepulster [30, 31] tomographischer Atomsonde (*Tomographic Atom Probe*, TAP) durchgeführt. Die TAP-Analyse ist ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit hoher Nachweisempfindlichkeit und gestattet die 3-D Charakterisierung von Strukturen innerhalb der eutektischen Si-Phase im sub-nm-Bereich [32]. Die Ergebnisse der TAP-Analyse werden in den Abschnitten 5.3.1 bzw. 5.3.2 und 5.3.3 vorgestellt. Als komplementäre Mikroskopietechnik wurde zusätzlich hochauflösende TEM-Analyse verwendet, um kristallographische Informationen innerhalb der eutektischen Si-Phase zu erhalten (siehe Abschnitt 5.4). Die Ergebnisse zur Verteilung von Sr in der eutektischen Si-Phase in Bezug auf die bisher vorgeschlagenen Veredelungsmechanismen werden schließlich in Abschnitt 6.3 diskutiert.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Entstehung der Mikrostruktur in Al–Si Legierungen vorgestellt. Zunächst wird in Abschnitt 2.1 auf die in der Mikrostruktur vorkommenden Phasen (Gefügebestandteile) anhand der Gleichgewichts-Phasendiagramme von Al–Si Basislegierungen eingegangen. Um die eutektische Erstarrung bzw. die sich ausbildende eutektische Mikrostruktur zu verstehen, wird im Weiteren ein Überblick zur Entstehung des Al–Si Eutektikums über mehrere Größenordnungen (Millimeter bis atomarer Bereich) gegeben. Dabei steht in Abschnitt 2.2.1 die Bildung von eutektischen Körnern im Vordergrund. Anhand des Temperaturverlaufs während der eutektischen Erstarrung wird die Keimbildung und das Wachstum eutektischer Körner schematisch erklärt. In Abschnitt 2.2.2 wird die sich ausbildende innere Struktur der eutektischen Körner, d.h. die eutektische Mikrostruktur, mithilfe einer gebräuchlichen Gefügeklassifizierung vorgestellt. Abschnitt 2.3 befasst sich dann mit der Mikrostruktur der unveredelten Al–Si Legierungen in Bezug auf die Entstehung eutektischer Körner und das Kristallwachstum der eutektischen Phasen. In Abschnitt 2.4 steht der Einfluss der Veredelungselemente auf die in Abschnitt 2.3 beschriebene eutektische Mikrostruktur der Al–Si Legierungen im Vordergrund.

2.1 Al–Si Legierungssystem

2.1.1 Binäres Al–Si System

Abb. 2.1 zeigt ein Phasendiagramm des binären Al–Si Legierungssystems [33], in dem die im binären System vorhandenen stabilen Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung dargestellt sind.

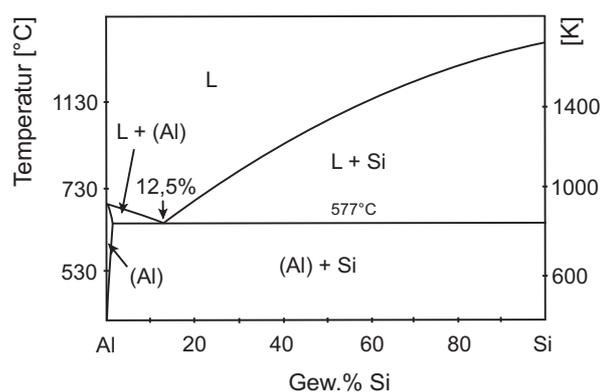


Abb. 2.1: Binäres Al–Si Phasendiagramm (nach Kammer, 2002 [33]).

Je nach Zusammensetzung der Al–Si Legierung kristallisieren bei Temperaturniedrigung aus der Schmelze zunächst primäre Gefügebestandteile aus, die im Fall einer übereutektischen Zusammensetzung (< 12,5 Gew.% Si) in Form von groben polyedrischen Si-Primärkristallen

und im Fall einer untereutektischen Zusammensetzung ($> 12,5$ Gew.% Si) in Form von primären Al-Mischkristalldendriten vorliegen. Bei der eutektischen Zusammensetzung von ca. 12,5 Gew.% Si liegt ein Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den zwei festen Phasen vor, d.h. Al und Si kristallisieren aus der Schmelze getrennt in zwei Phasen aus. Bei einer Erstarrung im Gleichgewicht entsteht bei der eutektischen Temperatur $T_{eq} = 577^\circ\text{C}$ gemäß



das sog. Al–Si Eutektikum. Dabei löst Al bei T_{eq} bis zu 1,65 Gew.% Si [34]. Die Löslichkeit nimmt mit fallender Temperatur stark ab und bei Raumtemperatur ist nahezu keine Löslichkeit von Si in Al zu erwarten. Umgekehrt ist Al praktisch unlöslich in Si. Des Weiteren bilden sich im binären Al–Si System keine intermetallischen Phasen aus.

2.1.2 Ternäres Al–Si–Fe System

Obwohl im binären Al–Si Legierungssystem keine stabilen intermetallischen Phasen existieren, bilden sich in der Mikrostruktur von Al–Si Basislegierungen aufgrund von zusätzlichen Legierungs- und/oder Verunreinigungselementen intermetallische Phasen aus. Dabei tritt neben Si das Element Fe stets als natürliche Verunreinigung von kommerziell reinem Al auf. Die Löslichkeit von Fe in Al ist gering (z.B. $\sim 0,03$ Gew.% Fe bei einer Temperatur von 600°C), in Si ist Fe praktisch nicht löslich [34]. Es bilden sich dabei mehrere Fe-reiche intermetallische Phasen bereits bei geringen Mengen Fe aus.

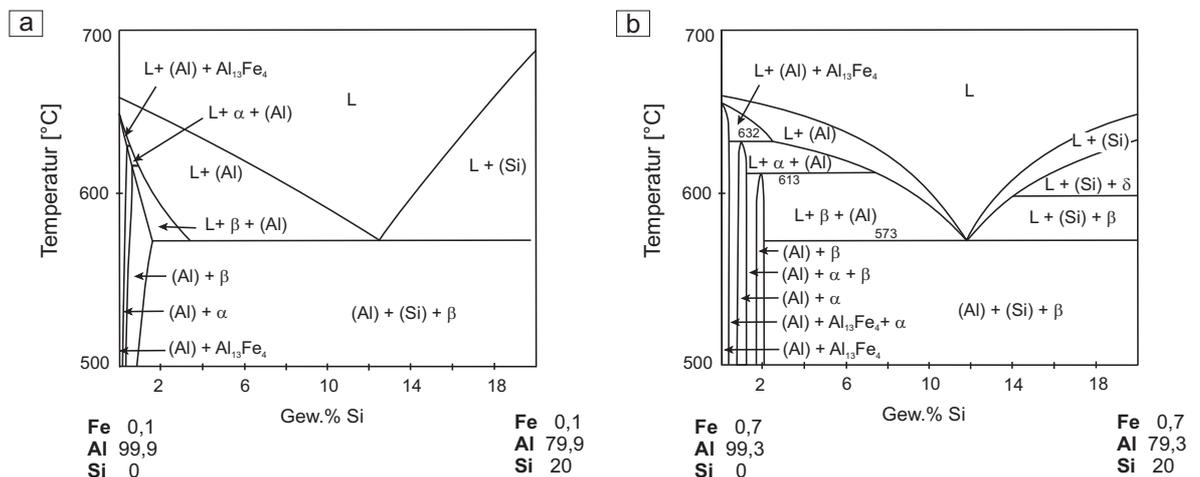


Abb. 2.2: (a) Vertikaler Schnitt (Isopleth) des ternären Al–Fe–Si Phasendiagramms bei einer konstanten Fe-Konzentration von (a) 0,1 Gew.% Fe (berechnet mit Thermocalc unter Verwendung der Datenbank COST507 [35]) und (b) 0,7 Gew.% Fe; (nach Ghosh, 2005 [36]).

Dabei existieren im ternären Al–Si–Fe System insgesamt zehn stabile intermetallische AlFeSi-Phasen, die je nach Nomenklatur z.B. mit α , α' , β , etc., bzw. mit τ_i ($i=1,\dots,10$) bezeichnet werden [37, 38].

In Abb. 2.2a ist ein vertikaler Schnitt (Isopleth) des ternären Al–Fe–Si Phasendiagramms bei einer konstanten Fe-Konzentration von 0,1 Gew.% und einer Si-Konzentration bis 20 Gew.% [35] dargestellt. Bei geringen Fe-Konzentrationen bilden sich die binäre Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und die ternären Phasen α (τ_5)- $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ bzw. $-\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ und β (τ_6)- Al_5FeSi aus. Darüber hinaus gibt es neben den in Abb. 2.2a gezeigten Existenzbereichen auch schmale Dreiphasengebiete (nicht gezeigt), die an die Zweiphasengebiete angrenzen. In dem vertikalen Schnitt bei der höheren Fe-Konzentration von 0,7 Gew.% in Abb. 2.2b wird die Aufspaltung der Zwei- und Dreiphasengebiete in der Al-reichen Ecke deutlich. Zusätzlich bilden sich bei höheren Fe-Konzentrationen ternäre intermetallische Phasen mit höheren Si-Gehalten aus, wie z.B. die δ (τ_4)- Al_4FeSi_2 -Phase.

2.2 Bildung der eutektischen Mikrostruktur

2.2.1 Keimbildung und Wachstum eutektischer Körner

Sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Gießeigenschaften von Al–Si Basislegierungen hängen im starken Maße vom Kristallisationsablauf des Al–Si Eutektikums und damit auch von der Bildung und dem Wachstum eutektischer Körner ab. Dabei ist ein Korn in einphasigen Legierungen im Allgemeinen definiert durch den Bereich, in dem die Phase als Einkristall von einem Kristallisationskeim aus wächst [39]. Da im Fall des Al–Si Eutektikums im Allgemeinen keine Orientierungsbeziehung zwischen den beiden eutektischen Phasen besteht, ist ein eutektisches Korn als der Bereich zu verstehen, in dem die eutektische Si-Phase von einem Wachstumszentrum ausgehend und miteinander zusammenhängend in der Schmelze wachsen [40, 41]. Diese Definition sagt nichts über die Kristallographie der eutektischen Phasen aus, d.h. Al und Si können je nach Wachstumsmechanismen poly- oder monokristallin sein.

Anhand des sich während der eutektischen Erstarrung entwickelnden Temperaturverlaufs (siehe Abb. 2.3a) lässt sich die Keimbildung und das Wachstum annähernd sphärisch wachsender eutektischer Körner schematisch veranschaulichen [42, 45]. Zunächst ist für die eutektische Erstarrung eine Unterkühlung der Schmelze notwendig, um die für die kritische Keimgröße erforderliche Aktivierungsenergie der Keimbildung zur Verfügung zu stellen. Die Keimbildung setzt bei der Temperatur T_N unterhalb der eutektischen Gleichgewichtstemperatur T_{eq} ein und hängt von der Verteilung der Kristallisationskeime und den Abkühlbedingungen (z.B. Rate der Wärmeabgabe) ab. In mikroskopischen Modellen geht man im Allgemeinen davon aus, dass während der fortschreitenden Unterkühlung kontinuierlich neue Kristallisationskeime gebildet werden [42, 46]. Es folgt, dass im Temperaturintervall $T_N \leq T \leq T_M$ (rot markiert in Abb. 2.3a) aufgrund der stetig sinkenden Temperatur kontinuierlich potentielle Kristallisationskeime für die Bildung neuer eutektischer Körner zur Verfügung stehen.

Es kommt gleichzeitig zu Keimbildung und Wachstum eutektischer Körner bis zum lokalen

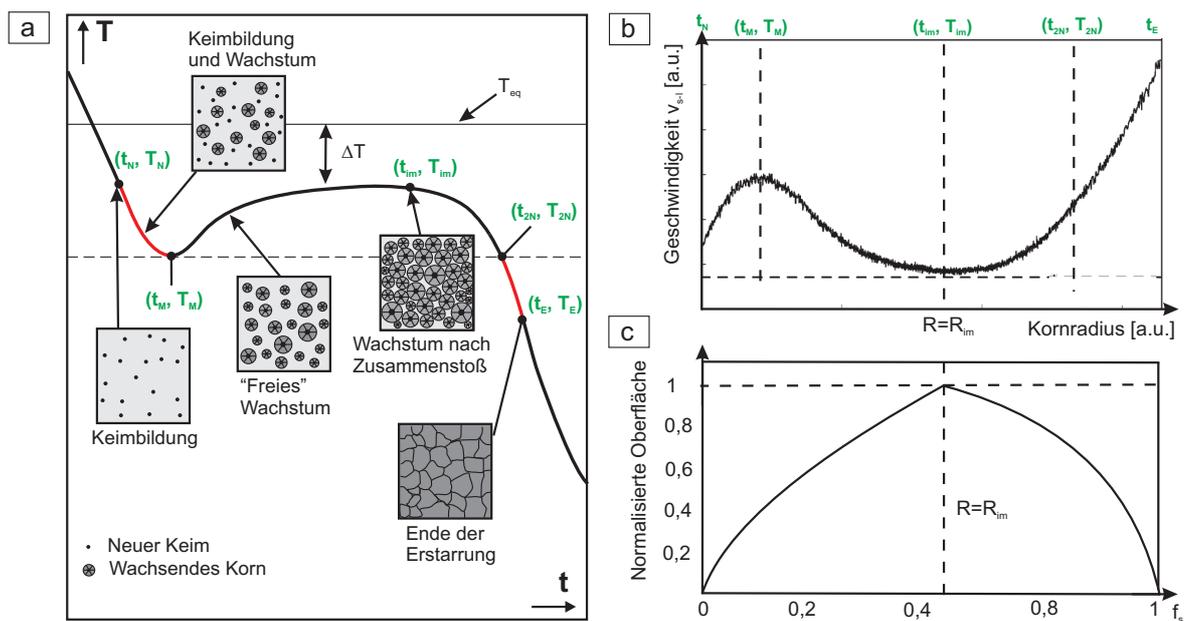


Abb. 2.3: Schematischer Temperaturverlauf während des Abkühlens einer Legierung eutektischer Zusammensetzung. Dargestellt ist die Keimbildung und das Wachstum sphärischer eutektischer Körner zu markanten Punkten während der Erstarrung (nach Rappaz, 1989 [42]). Die Indizes der jeweiligen Temperatur T zum Zeitpunkt t_i beziehen sich auf: N = Keimbildung; M = Minimum nach Beginn der Rekaleszenz; im = Beginn des Zusammenstoßes von Körnern; 2N = Beginn der sekundären Keimbildung. T_E = Ende der eutektischen Erstarrung; ΔT entspricht der Unterkühlung der Schmelze im Bezug auf die eutektische Gleichgewichtstemperatur T_{eq} . (b) Berechnetes Geschwindigkeitsprofil der fest-flüssig (s-l) Grenzfläche des Gesamtsystems während der eutektischen Erstarrung [41]. Für die Berechnung wurden die gemessenen Unterkühlungen der Thermoanalyse mit den in Ref. [43, 44] experimentell bestimmten Geschwindigkeits-Unterkühlungs-Beziehungen $v-\Delta T$ verwendet. (c) Änderung des Werts der s-l Grenzfläche in Abhängigkeit vom Volumenanteil der festen Phase f_s , simuliert für eine kubische Anordnung sphärischer Körner (nach McDonald, 2002 [45])

Minimum der Temperatur nach Einsatz der Rekaleszenz (t_M, T_M). Im lokalen Minimum der Temperatur ist die Rate der Erzeugung von Latentwärme gleich der Rate der Wärmeabgabe. Nach T_M steigt die Temperatur zunächst an und es findet keine weitere Keimbildung mehr statt. Die eutektische Erstarrung stellt sich schließlich unterhalb von T_{eq} bei einer konstanten Unterkühlung ΔT ein. In Abb. 2.3b ist der qualitative Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-l} der eutektischen Erstarrungsfront (d.h. der fest-flüssig (s-l) Grenzfläche an der Erstarrungsfront eutektischer Körner) für das gesamte Temperaturintervall $T_N \leq T \leq T_E$ gezeigt [41]. Es wird deutlich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-l} der eutektischen Erstarrungsfront während des gesamten Intervalls der eutektischen Erstarrung variiert. Im Temperaturintervall $T_N \leq T \leq T_M$ nimmt v_{s-l} zu, bis zu einem lokalen Maximum, das mit dem lokalen Minimum der Abkühlkurve (t_M, T_M) zusammenfällt. Die eutektischen Körner wachsen nach T_M zunächst

weiter „frei“ in der Schmelze, d.h. der Volumenanteil der festen Phase ist noch gering und die Körner stoßen nicht mit benachbarten Körnern zusammen. Wie in Abb. 2.3c gezeigt, vergrößert sich während der Erstarrung die $s-1$ Grenzfläche des Gesamtsystems kontinuierlich. Mit dem Anstieg der Temperatur nach T_M wächst der Wert der $s-1$ Grenzfläche jedoch langsamer, da v_{s-1} nach Erreichen des Maximums wieder sinkt. Ein „freies“ Wachstum der eutektischen Körner schließt jedoch nicht aus, dass einzelne Körner währenddessen auf andere „Hindernisse“, wie z.B. bereits vorhandene primär ausgeschiedene Phasen stoßen. Im Intervall des „freien“ Wachstums der eutektischen Körner vergrößert sich die Oberfläche des Gesamtsystems kontinuierlich und v_{s-1} sinkt weiter.

Die $s-1$ Grenzfläche der eutektischen Erstarrungsfront in Abb. 2.3c erreicht ihre größte Fläche, bevor nebeneinander gewachsene eutektische Körner in der Restschmelze bei (t_{im}, T_{im}) zusammenstoßen. Bei T_{im} wird v_{s-1} minimal (siehe Abb. 2.3b). Nach dem Zusammenstoß benachbarter eutektischer Körner fällt der Wert der $s-1$ Grenzfläche kontinuierlich, während v_{s-1} gegen Ende der Erstarrung wieder ansteigt. Wenn die Temperatur schließlich unterhalb T_M gesunken ist, kann in der Restschmelze, unter der Annahme der kontinuierlichen Verteilung von Kristallisationskeimen, ein zweites Temperaturintervall $T_{2N} \leq T \leq T_E$ (rot markiert in Abb. 2.3a) für weitere Keimbildung eutektischer Körner zur Verfügung stehen. Dieses zweite Intervall der Keimbildung, das einem zweiten Maximum der Unterkühlung entspricht, wird „sekundäre Keimbildung“ genannt und wurde beispielsweise auch in Gusseisen mit Lamellengraphit beobachtet [47, 48]. Bei t_E, T_E ist schließlich die Umwandlung von flüssig (f) zu fest (s) vollständig und der Wert der $s-1$ Grenzfläche geht gegen Null. Der Maximalwert von v_{s-1} wird gegen Ende der Erstarrung erreicht.

Innerhalb eines eutektischen Korns kann die Morphologie (d.h. Struktur) der eutektischen Si-Phase variieren, d.h. es können Bereiche vergrößerter bzw. verfeinerter Morphologie ausbilden [41, 49]. Die sich ändernde Morphologie der eutektischen Si-Phase innerhalb eines eutektischen Korns ist in erster Linie auf die in Abb. 2.3b gezeigte Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-1} der eutektischen Erstarrungsfront ($s-1$ Grenzfläche) während der Erstarrung des Gesamtsystems zurückzuführen [41] (siehe auch Abschnitt 2.4.1).

2.2.2 Klassifizierung eutektischer Mikrostrukturen

Nach dem prinzipiellen Ablauf der Erstarrung eutektischer Körner wird in diesem Abschnitt auf den inneren Aufbau, d.h. die eutektische Mikrostruktur der Körner eingegangen. Die gebräuchlichste Klassifizierung binärer eutektischer Strukturen ist die Einteilung in reguläre und irreguläre Eutektika [50, 51]. Bei dieser Klassifizierung wird nach Volumenanteil f_α/f_β der eutektischen Phasen α und β sowie nach Wert der Schmelzentropie $\Delta S_m/R$ unterschieden. Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ und ΔS_m die molare Schmelzentropie der jeweiligen Phase. Der Wert von ΔS_m dient als Maß für den Unterschied der Bindungsver-

hältnisse der jeweiligen Phase im flüssigen und festen Zustand. Bei stark unterschiedlichen Bindungen in Schmelze und Kristall (hohe Schmelzentropie) lagern sich Atome bevorzugt an Gitterplätzen an, an denen sie möglichst viele Bindungen im Kristall eingehen können. In Phasen mit hoher Schmelzentropie werden somit Kristallebenen zunächst komplettiert, bevor die nächste Ebene angelagert wird, und der Kristall wächst bevorzugt entlang bestimmter Richtungen (anisotrop). Die sich je nach Schmelzentropie und Volumenanteil ausbildenden eutektischen Mikrostrukturen sind schematisch (als 2-D Darstellung) in Abb. 2.4 gezeigt.

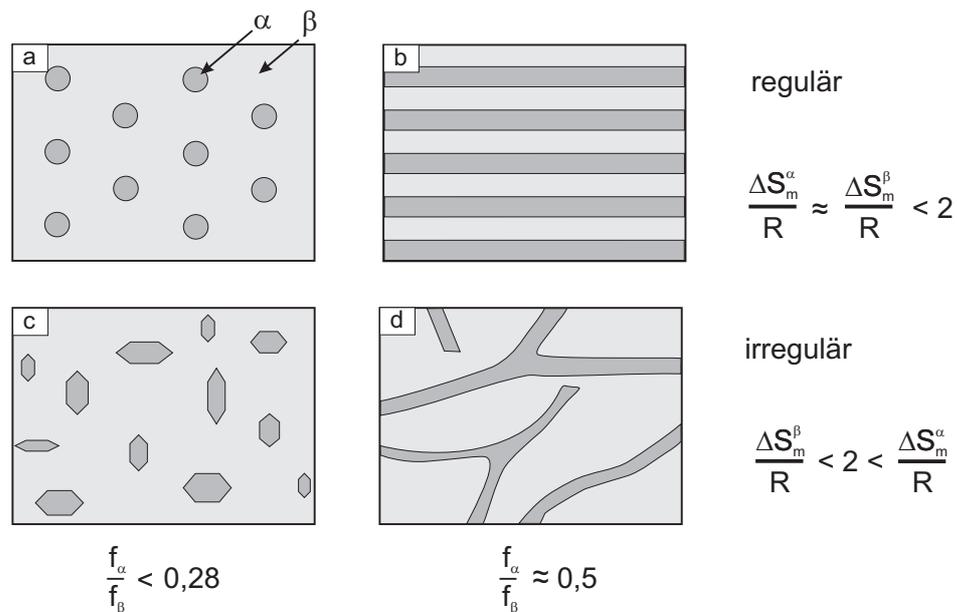


Abb. 2.4: Gefügeklassifizierung eutektischer Mikrostrukturen nach Volumenanteil f_α/f_β und Schmelzentropie $\Delta S_m/R$. Reguläre Struktur: (a) Fasern; (b) Lamellen bzw. Platten; (c) Irreguläre (unregelmäßige) facettierte Fasern; (d) irreguläre (unregelmäßige) Lamellen bzw. Platten (nach Kurz und Fischer, 1998 [50] und Stefanescu, 2002 [51]).

Ein reguläres Eutektikum mit regelmäßigen Strukturen und diffusen Phasengrenzen bildet sich nach dieser Klassifizierung aus, wenn die eutektischen Phasen niedrige Schmelzentropien ($\Delta S_m/R < 2$) besitzen. Das Wachstum der eutektischen Phasen ist dann aufgrund der ähnlichen Bindungsverhältnisse in Schmelze und Kristall in allen kristallographischen Richtungen annähernd gleich (isotrop). Typische Beispiele sind Metall-Metall-Eutektika mit $\Delta S_m/R \sim 1$. Ist dabei der Volumenanteil der zweiten α -Phase gering ($f_\alpha/f_\beta < 0,28$), entsteht i.d.R. eine regelmäßige faserförmige Morphologie der α -Phase (siehe Abb. 2.4a). Ist der Volumenanteil groß (bis $f_\alpha/f_\beta \sim 0,5$), entsteht eine regelmäßige lamellare Struktur (siehe Abb. 2.4b).

Besitzt die zweite α -Phase eine hohe Schmelzentropie, bildet sich ein irreguläres Eutektikum mit unregelmäßigen Phasenabständen und entweder facettierte Fasern (siehe Abb. 2.4c) oder unregelmäßige, plattenförmige Lamellen (siehe Abb. 2.4d) aus. Die Faser- bzw. Lamellenabstände der facettierten α -Phase sind im irregulären Eutektikum nicht konstant und werden während des Wachstums durch Verzweigung der α -Phase angepasst [52]. Die facet-

tierten Phasen im Eutektikum sind oft Halbmetalle (z.B. Si, Ge) und/oder intermetallische Phasen mit Schmelzentropien $\Delta S_m/R \sim 2-3$ und anisotropem, d.h. richtungsabhängigem Kristallwachstum. Im Al–Si Eutektikum ist der Volumenanteil der eutektischen Si-Phase gering ($f_{Si}/f_{Al} \sim 0,17$) und man erwartet nach der Klassifizierung in Abb. 2.4 eine eutektische Mikrostruktur mit irregulären Si-Fasern. Jedoch bildet das typisch unveredelte Al–Si Eutektikum eine lamellenartige, plattenförmige Mikrostruktur aus (siehe nächster Abschnitt 2.3). Die Ausbildung von Lamellen bzw. Platten im Al–Si Eutektikum liegt dabei am stark anisotropen Wachstum der Si-Phase (siehe Abschnitt 2.3.1) und der damit einhergehenden anisotropen Grenzflächenenergie [50], sodass plattenförmige Lamellen hier energetisch günstiger sind als Fasern. Das Al–Si Eutektikum ist ein klassisches Beispiel für ein irreguläres Eutektikum und je nach Abkühlbedingungen ist die Erstarrung sehr unterschiedlicher eutektischer Mikrostrukturen möglich [12].

2.3 Unveredeltes Al–Si Eutektikum

Im Folgenden wird das unveredelte Al–Si Eutektikum bezüglich der Entstehung der eutektischen Körner beschrieben sowie auf die Morphologie der eutektischen Phasen und der eutektischen Erstarrungsfront (s–l Grenzfläche) eingegangen. In Abb. 2.5a ist hierfür die Ausbildung der Mikrostruktur einer unveredelten (untereutektischen) Al–Si Legierung schematisch dargestellt. Die eutektischen Körner sind in Abb. 2.5a vereinfacht in schwarz dargestellt und enthalten keine mikrostrukturellen Details. Die schwarzen Umrandungen entsprechen der s–l Grenzfläche der eutektischen Erstarrungsfront.

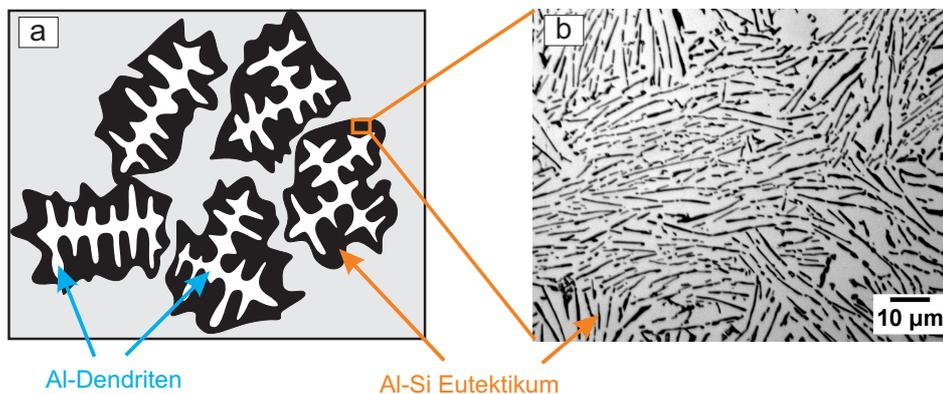


Abb. 2.5: (a) Schematische Darstellung des Wachstums eutektischer Körner in der Nähe der primären Al-Dendriten im Fall von unveredelten Al–Si Legierungen (nach Dahle et al., 2001 [53]). Die Mikrostruktur der eutektischen Körner, d.h. das Al–Si Eutektikum, ist ohne strukturelle Details (ohne inneren Aufbau) vereinfacht in schwarz dargestellt. (b) Lichtmikroskopische Aufnahme der typisch unveredelten, irregulären eutektischen Mikrostruktur der hier untersuchten Al–10Si Legierung. Hell: eutektische Al-Phase; dunkel: eutektische Si-Phase.

Es wurde in Experimenten an schnell abgekühlten Al–Si Legierungen beobachtet, dass die Keimbildung und das Wachstum der eutektischen Körner in unveredelten Legierungen in der

Nähe von primären Al-Dendriten erfolgt [53]. Die eutektischen Körner in unveredelten Al–10Si Legierungen besitzen Radien bis zu $\sim 50 \mu\text{m}$ mit einer maximalen Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-1} der eutektischen Erstarrungsfront ($s-l$ Grenzfläche) von $\sim 5 \mu\text{m/s}$ gegen Ende der Erstarrung [41].

In Abb. 2.5b ist die unveredelte Mikrostruktur innerhalb eines eutektischen Kornes zu sehen. Die eutektische Si-Phase wächst in den unveredelten Al–Si Legierungen in Form von irregulären plattenförmigen Lamellen (Si-Platten), die in 3-D ein zusammenhängendes korallenförmiges Netzwerk bilden [28]. Während der eutektischen Erstarrung eilen die Si-Platten der eutektischen Al-Phase voraus [12, 54, 55]. Aus diesem Grund wächst das unveredelte Al–Si Eutektikum nicht mit einer einheitlichen Erstarrungsfront, sondern die $s-l$ Grenzfläche der schwach gekoppelt [50] wachsenden eutektischen Phasen besitzt eine „gezackte“ Morphologie (siehe schwarze Umrandungen in Abb. 2.5a).

Im mikrostrukturellen Aufbau eines eutektischen Kornes kann außerdem eine Substruktur sog. eutektischer Zellen (zellulare Substruktur) auftreten. Das eutektische Korn wächst dabei vom selben Wachstumszentrum ausgehend in Form von unterschiedlichen Zweigen korallenförmiger Netzwerke der Si-Fasern, an deren Zellgrenzen geringe Orientierungsunterschiede des Al–Si Eutektikums und Einschlüsse intermetallischer Phasen beobachtet wurden [49, 56, 57]. Die zellulare Substruktur ist jedoch in eutektischen Körnern der unveredelten Al–Si Legierungen aufgrund der unregelmäßigen eutektischen Erstarrungsfront nur sehr schwer zu erkennen.

2.3.1 Wachstum der eutektischen Si-Phase

Die sich ausbildende eutektische Mikrostruktur wird vorwiegend von der Morphologie der an der Erstarrungsfront führenden eutektischen Si-Phase bestimmt. Um die Ausbildung der plattenförmigen Si-Morphologie zu verstehen, wird im Folgenden der in der Literatur vorgeschlagene Wachstumsmechanismus für die plattenförmige Morphologie der Si-Phase vorgestellt.

Das Kristallgitter der eutektischen Si-Phase besitzt kubische Diamantstruktur mit gerichteten kovalenten Bindungen. Auf atomarer Skala wächst der Kristall mit einer glatten, facettierten Erstarrungsfront und das Wachstum ist in bestimmten kristallographischen Richtungen bevorzugt (anisotrop). Die langsamsten Wachstumsrichtungen sind dabei senkrecht zu den dichtest gepackten $\{111\}$ -Ebenen mit einer starken Tendenz der weniger dicht gepackten Ebenen auszuwachsen, sodass der Kristall nur noch durch $\{111\}$ -Facetten begrenzt wird.

Beim anisotropen Kristallwachstum spielt die energetisch günstige Adsorption von Atomen an kristallographische Gitterdefekte, wie Liniendefekte (z.B. Schrauben- und Stufenversetzungen) sowie Flächendefekte (z.B. Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen/-ebenen) eine erhebliche Rolle. Wie in Abb. 2.6a für das kubische Gitter dargestellt, trennt eine Zwillingsebene zwei spiegelbildlich angeordnete Einkristalle durch spiegelbildliche Stapelfolgen. In der plattenförmigen Si-Phase des unveredelten Al–Si Eutektikums werden häufig ein oder mehrere

Besitzt ein Kristall mindestens zwei parallele $\{111\}$ -Zwillings Ebenen, so entstehen sog. *Re-entrant Edges*, d.h. TPRE-Rinnen für eine energetisch günstige Anlagerung von Si-Atomen. Der externe Winkel der durch die Zwillings Ebenen entstandenen TPRE-Rinne (= Winkel zwischen den äußeren $\{111\}$ -Flächen des Kristalls) beträgt 141° . Es wird im Kristall mithilfe von TPRE-Rinnen ein bevorzugtes Kristallwachstum entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtungen ermöglicht. Die zunächst entstandenen 141° -Rinnen werden als Typ I-Rinnen bezeichnet. Die Anlagerung von Si-Atomen entlang dieser 141° -Rinnen erzeugt neue TPRE-Rinnen mit einem externen Winkel von $109,5^\circ$ (Typ II). Die TPRE-Rinnen mit externen 141° - und $109,5^\circ$ -Winkeln erhalten sich während des Kristallwachstums in $\langle 112 \rangle$ -Richtung gegenseitig aufrecht. Das fortgesetzte Wachstum ist in Abb. 2.7b für eine $\langle 112 \rangle$ -Richtung gezeigt. Basierend auf den kristallographischen Orientierungsverhältnissen beim TPRE-Wachstumsmechanismus existieren außerdem Verzweigungsmodelle, die das irreguläre Wachstum der Si-Platten und die Anpassung der Platten- bzw. Lamellenabstände beschreiben können [40, 63]. Ein möglicher Mechanismus der Verzweigung für geringe Abstandsanpassungen der Si-Platten wird durch sog. *displacement twinning* [63] und bei größeren Verzweigungswinkeln durch Wachstum neuer Platten mit Orientierungswechsel um $70,5^\circ$ (siehe Abb. 2.7c) bzw. $109,5^\circ$ zur ursprünglichen Wachstumsrichtung [40, 63] vorgeschlagen.

2.3.2 Wachstum der eutektischen Al-Phase

Der Al-Mischkristall des Al–Si Eutektikums, d.h. die eutektische Al-Matrix, wächst in kubisch flächenzentrierter (kfz) Kristallstruktur und besitzt als metallische Phase eine diffuse Erstarrungsfront mit annähernd isotropem Kristallwachstum. Mithilfe von Bildern von geätzten Schlifflinien konnte gezeigt werden, dass die eutektische Al-Phase im unveredelten Al–Si Eutektikum die Orientierung kontinuierlich entlang der Wachstumsrichtung ändert [55, 65]. Dies wird durch wiederholte Keimbildung und Wachstum der eutektischen Al-Phase an der Oberfläche von Si-Platten und der dadurch gebildeten polykristallinen Al-Matrix erklärt [55, 57, 66]. Die eutektische Al-Phase im unveredelten Al–Si Eutektikum ist polykristallin aufgebaut mit Korngrößen $\sim 1 \mu\text{m}$ und lokalen Orientierungsabweichungen von $\leq 2^\circ$ [13]. Es wurde außerdem mithilfe von Rückstreuungselektronenbeugungsbildern am Al–Si Eutektikum festgestellt, dass die eutektische Al-Matrix häufig die gleiche Orientierung wie die primären Al-Dendriten aufweist [53, 67, 68]. Diese Ergebnisse bestätigen das in Abb. 2.5a angenommene Wachstum der eutektischen Körner in der Nähe von primären Al-Dendriten.

2.4 Sr-veredeltes Al–Si Eutektikum

Die Zugabe von Sr in Mengen von 80–120 ppm [5] oder anderen Elementen mit Veredelungswirkung (z.B. Na [1], Ba, Ca, Eu [3, 69]) hat einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Keimbildung als auch auf das Wachstum eutektischer Körner in Al–Si Legierungen. Am stärksten erkennbar ist der Einfluss an der Änderung der eutektischen Mikrostruktur der Körner, d.h. an der verfeinerten Morphologie der eutektischen Si-Phase. Die eutektische Erstarrung findet in chemisch veredelten Al–Si Legierungen bei größeren Unterkühlungen $\Delta T = 5\text{--}10^\circ\text{C}$ statt, dabei ist der eutektische Punkt (siehe Abb. 2.1) zu höheren Si-Gehalten ($\sim 13,5$ Gew.% Si) verschoben [70]. Im Folgenden wird auf die wesentlichen Unterschiede zu der im vorherigen Abschnitt 2.3 vorgestellten unveredelten Mikrostruktur im Detail eingegangen.

2.4.1 Einfluss von Sr auf die eutektischen Körner

Bei technischen Legierungen ist von Interesse, welche Krsitallisationskeime und damit zusammenhängend unter welchen Bedingungen die heterogene Keimbildung eutektischer Körner begünstigt oder erschwert wird. Die Verteilung und Größe der eutektischen Körner beeinflusst dabei u.a. das Speisungs- und Porositätsverhalten des Gussteils. Der Einfluss der Veredelungselemente auf die Keimbildung des Al–Si Eutektikums wurde bis zum Ende des letzten Jahrhunderts eher selten untersucht [54, 71], jedoch ist in den letzten zehn Jahren das Interesse an der Keimbildung eutektischer Körner ohne bzw. mit Zugabe von Veredelungselementen erheblich gestiegen [21, 53, 72–78]. So wurde beispielsweise herausgefunden, dass die Keimbildung eutektischer Körner bei Zugabe von Sr deutlich reduziert wird [74, 79]. Es bilden sich eutektische Körner, die um bis zu zwei Größenordnungen größer sind als im unveredelten Al–Si Eutektikum. Ein allgemein akzeptierter Ansatz geht davon aus, dass das Veredelungselement die potentiellen Kristallisationskeime der eutektischen Körner, wie z.B. AlP-Keime [73], „vergiftet“ (*poisoning*). Dadurch wird die Keimbildung eutektischer Körner insgesamt gehemmt [54] und muss somit an anderen potentiellen Kristallisationskeimen [41, 75, 78] bei größeren Unterkühlungen stattfinden. Aufgrund dieser sog. gehemmten Keimbildung (*Restricted Nucleation*) durch Zugabe von Veredelungselementen kann das Wachstum einiger weniger und dadurch größerer eutektischer Körner in chemisch veredelten Al–Si Legierungen erklärt werden. Zur Veranschaulichung ist die Ausbildung der Mikrostruktur einer chemisch veredelten (untereutektischen) Al–Si Legierung in Abb. 2.8a schematisch dargestellt [53].

Demnach erfolgt die Keimbildung und das Wachstum der eutektischen Körner in chemisch veredelten Legierungen im Gegensatz zu den unveredelten Legierungen unabhängig von den primären Al-Dendriten innerhalb der interdendritischen Bereiche. Die eutektischen Körner in Sr-veredelten Legierungen besitzen Kornradien bis zu $\sim 1600 \mu\text{m}$ mit einer maximalen Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-1} der eutektischen Erstarrungsfront ($s-1$ Grenzfläche) von $\sim 53 \mu\text{m/s}$ gegen Ende der Erstarrung [41]. Während der Erstarrung des veredelten Al–Si Eutektikums

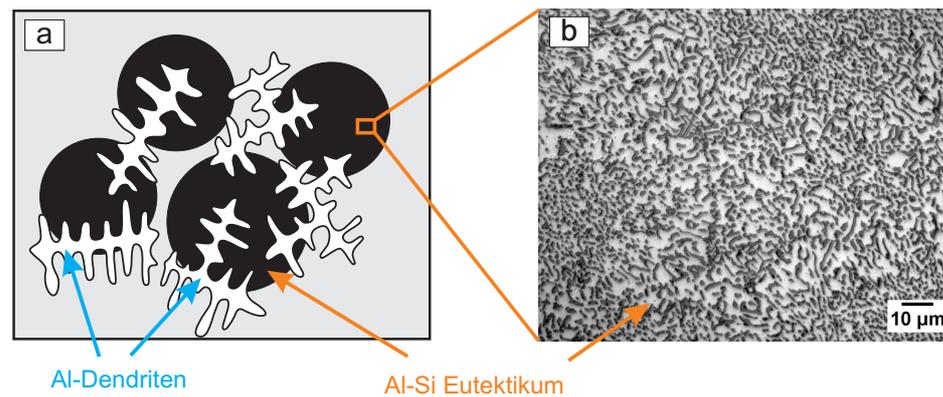


Abb. 2.8: (a) Schematische Darstellung des unabhängigen Wachstums eutektischer Körner in den interdendritischen Bereichen im Fall von veredelten Al–Si Legierungen (nach Dahle et al., 2001 [53]). Das Al–Si Eutektikum ist in schwarz, d.h. ohne mikrostrukturelle Details dargestellt. (b) Lichtmikroskopische Aufnahme der typisch Sr-veredelten eutektischen Mikrostruktur der hier untersuchten Al–10Si Legierung. Hell: eutektische Al-Phase; dunkel: eutektische Si-Phase.

„eilt“ die eutektische Si-Phase an der Erstarrungsfront nicht voraus, sondern wächst annähernd gekoppelt mit der eutektischen Al-Phase [54]. Es bilden sich in 3-D annähernd sphärisch wachsende eutektische Körner [25]. Die annähernd planare Erstarrungsfront der eutektischen Körner ist deswegen in Abb. 2.8a schematisch als kreisförmige, glatte Umrandung dargestellt.

Die typische Mikrostruktur der eutektischen Körner einer Sr-veredelten Al–Si Legierung ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 2.8b zu sehen. Die eutektische Si-Phase wächst in veredelten Legierungen in Form von feinen, gedrunen ausgebildeten Si-Fasern mit geringen Faserabständen. Die 3-D Morphologie des zusammenhängenden Netzwerks der Si-Fasern wird oft als sog. Seetang-Morphologie (*seaweed*) [53] oder korallenförmige Morphologie [28] beschrieben.

Während des Wachstums der eutektischen Körner kann sich die Morphologie der eutektischen Si-Phase innerhalb eines Kornes außerdem erheblich verändern, nämlich von unveredelt (Si-Platten) zu veredelt (Si-Fasern) und/oder umgekehrt [41,49]. Die Ausbildung der Morphologie der eutektischen Si-Phase hängen dabei empfindlich von den lokalen Abkühlungsbedingungen der Schmelze und von den Mengen der Veredelungs- und Verunreinigungselemente ab [12]. Während des Wachstums eutektischer Körner können sich die lokalen Bedingungen in der umgebenden Schmelze (z.B. Temperaturgradient, Anreicherung von Veredelungs- und Verunreinigungselementen) stark verändern. McDonald et al. [41] konnten beispielsweise drei Bereiche innerhalb eines eutektischen Kornes, in denen Unterschiede in der Morphologie der eutektischen Si-Phase vorliegen, der sich kontinuierlich ändernden Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-1} der eutektischen Erstarrungsfront ($s-1$ Grenzfläche des Gesamtsystems) zuordnen (siehe Abb. 2.3b).

2.4.2 Einfluss von Sr auf die eutektische Si-Phase

Wie im vorherigen Abschnitt deutlich wird, beeinflusst das Veredelungselement neben der Keimbildung der eutektischen Körner auch die Morphologie und damit das Kristallwachstum der eutektischen Si-Phase. In chemisch veredelten Al–Si Legierungen kommt es zu einer deutlich verstärkten Zwillingsbildung und damit zu einer hohen Dichte von Flächendefekten (d.h. Zwillings Ebenen) in der eutektischen Si-Phase. Dies wird mit der in Abb. 2.9a gezeigten Si-Faser der Sr-veredelten Al–Si Legierung deutlich.

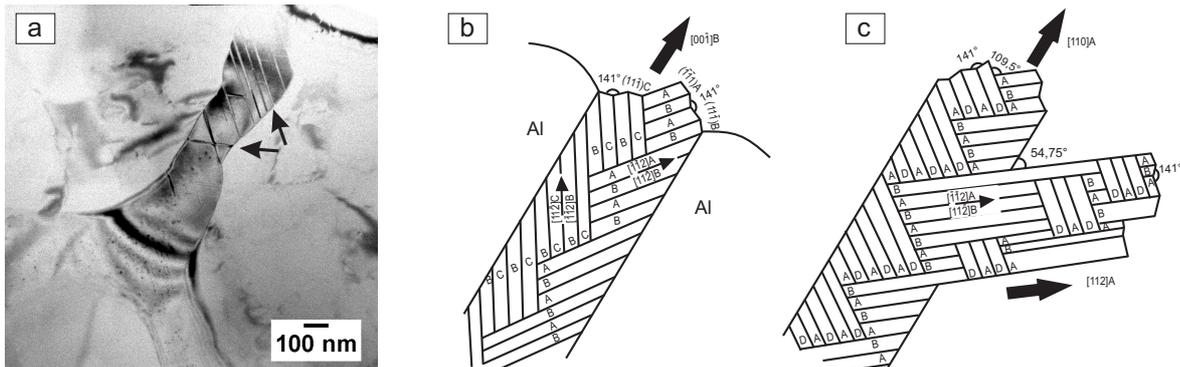


Abb. 2.9: TEM-Hellfeld-Aufnahme einer typischen Si-Faser in der hier untersuchten Sr-veredelten Al-10Si Legierung. In einem Bereich der Si-Faser ist eine hohe Zwillingsdichte erkennbar (markiert durch Pfeile). (b) Schematische Anordnung von Zwillings Ebenen und deren Wachstumsrichtungen in einer chemisch veredelten Si-Faser unter der Annahme des Wachstums gemäß dem TPPE-Wachstumsmechanismus sowie verstärkter Zwillingsbildung und interner Verzweigungen [57]. (c) Schematische Anordnung von $\{111\}$ -Zwillings Ebenen und externer Verzweigung der Si-Faser unter einem Winkel von $54,75^\circ$ [57].

Im Gegensatz zum Wachstum der Si-Platten (unveredelte Legierung), existiert in Si-Fasern (Sr-veredelte Legierung) eine hohe Zwillingsdichte in bis zu vier der vier möglichen $\{111\}$ -Zwillings Ebenen des Kristalls [80]. Dabei wurde der mittlere Abstand der Zwillings Ebenen in den Si-Platten auf 400-1000 nm, bei den Si-Fasern auf 30-100 nm abgeschätzt [13]. Die bevorzugte Wachstumsrichtung der Si-Fasern liegt entlang einer der $\langle 100 \rangle$ -Achsen mit symmetrischer Verzweigung in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen [81] bzw. kann in einem großen Bereich kristallographischer Richtungen von $\langle 100 \rangle$ bis $\langle 110 \rangle$ variieren [57]. Abb. 2.9b zeigt schematisch die Orientierungsverhältnisse in einer Si-Faser unter der Annahme des TPPE-Wachstumsmechanismus und verstärkter interner Zwillingsbildung [57, 80]. Das „Zick-zack“-Wachstum der Si-Fasern in unterschiedliche kristallographische Richtungen wird durch interne Verzweigungen (in Abb. 2.9b durch $70,5^\circ$ -Verzweigungen) erklärt, die innerhalb eines Fasersegments unbegrenzt wiederholt werden können. Im gezeigten Beispiel in Abb. 2.9b resultieren die internen Verzweigungen in einer $[00\bar{1}]$ -Wachstumsrichtung der Si-Faser. Für das Wachstum der Si-Fasern existieren wie im Fall der Si-Platten ebenfalls Verzweigungsmodelle [57] auf Basis des TPPE-Wachstumsmechanismus, siehe Abb. 2.9c. Aufgrund der in Refs. SHA86,SHA87 angenommenen internen Zwillingsbildung sind neben

den $70,5^\circ$ und $109,5^\circ$ -Verzweigungen auch weitere Verzweigungswinkel (z.B. $35,3^\circ$; $54,75^\circ$; 90°) für die externe Verzweigung der Si-Faser möglich.

In der Literatur sind mehrere Begründungen für das veränderte Kristallwachstum der eutektischen Si-Phase bei Zugabe von Veredelungselementen zu finden. Die meisten Erklärungsversuche für die Wirkungsweise der Veredelungselemente gehen von einem gehemmten Wachstum (*Restricted Growth*) der eutektischen Si-Phase aus. Neben Ansätzen, den Einfluss des Veredelungselements über die Verringerung der Diffusionsrate der Si-Phase [11] bzw. die Verringerung der Oberflächenenergie zwischen den eutektischen Phasen [10, 82] zu erklären, basiert ein allgemein akzeptierter Ansatz auf der Adsorption des Veredelungselements an der $s-1$ Grenzfläche der Erstarrungsfront, und zwar bevorzugt an den $\{111\}$ -Wachstumsflächen der eutektischen Si-Phase [12, 40, 83]. Ein weiterer, ebenfalls anerkannter Ansatz geht anstelle von gehemmtem Wachstum von einer verstärkten Zwillingsbildung in der eutektischen Si-Phase aus [13]. Die beiden grundsätzlichen Mechanismen zur Erklärung des Wachstums der eutektischen Si-Fasern werden im Folgenden vorgestellt.

1. *Impurity Induced Twinning*

Als Maß für die Veredelungswirkung wird von Lu und Hellawell [13] die hohe Zwillingsdichte in den Si-Fasern angenommen. Man geht davon aus, dass durch eine Adsorption geeigneter Fremdatome an den Wachstumsstufen der eutektischen Si-Phase die Bildung von $\{111\}$ -„Wachstumzwillingen“ hervorgerufen wird (*Impurity Induced Twinning*, IIT). Eine Voraussetzung dieser sog. IIT-Theorie ist, dass facettierte Kristalle der kubischen Diamantstruktur vorwiegend durch Schichtwachstum von Monolagen entlang der dichtest gepackten $\{111\}$ -Ebenen und nicht notwendigerweise mittels TPPE-Wachstumsmechanismus entstehen. Das angenommene Schichtwachstum entlang der $\{111\}$ -Ebenen und die Adsorption von Fremdatomen ist in Abb. 2.10a schematisch dargestellt [13]. Ein Fremdatom (d.h. ein Veredelungselement) geeigneter Größe wird demnach an der $\{111\}$ -Wachstumsstufe des Kristalls adsorbiert und besetzt eine regulär dichtest gepackte Atomposition.

In Abb. 2.10b ist das für die IIT-Theorie angenommene geometrische Kugelmodell (*Hard-sphere*-Modell) der Atompositionen für die dichtest gepackten $\{111\}$ -Ebenen der kubischen Diamantstruktur sowie die Adsorption eines Fremdatoms gezeigt [13]. Die $\{111\}$ -Wachstumsstufe wird durch das Fremdatom „gestört“ und wechselt nach dem Einbau des Fremdatoms in die nächste Stapelfolge. Beim Erzwingen der alternativen Stapelfolge wird außerdem angenommen, dass bevorzugt eine Zwillingskonfiguration entsteht und damit die Zwillingsbildung im Kristall der eutektischen Si-Phase gefördert wird. Aufgrund der verstärkten Zwillingsbildung wächst die eutektische Si-Phase entsprechend stärker verzweigt, was eine flexiblere Strukturausbildung und damit das Wachstum in Form von Si-Fasern zur Folge hat. Auf Basis der IIT-Theorie kann damit die hohe Zwillingsdichte (d.h. die verstärkte Zwill-

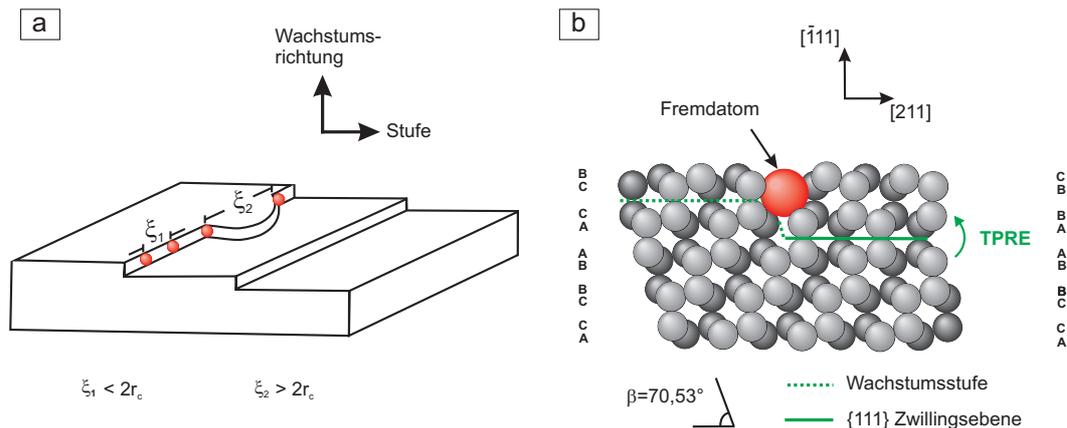


Abb. 2.10: (a) Schematische Darstellung der Adsorption von Fremdatomen an einer Wachstumsstufe bei Schichtwachstum (nach Lu und Hellawell, 1987 [13]). ξ entspricht dem Abstand der adsorbierten Atome, r_c ist eine kritische Dimension für das Schichtwachstum. (b) Geometrische Anordnung im Kugelmodell der durch ein Fremdatom verursachten verstärkten Zwillingsbildung. Projektion der $\{011\}$ -Ebene der kubischen Diamantstruktur. Die Stapelfolge wechselt nach Einbau des Fremdatoms in eine Zwillingskonfiguration.

lingsbildung) in den Si-Fasern der chemisch veredelten Al–Si Legierungen erklärt werden. Im geometrischen Modell der IIT-Theorie (siehe Abb. 2.10b) wird ein vorteilhaftes Größenverhältnis für das an der kubischen Diamantstruktur anzulagernde Fremdatom abgeschätzt [13], um eine verstärkte Zwillingsbildung hervorzurufen (Verhältnis des Radius des adsorbierten Atoms zum Si-Atom: $r/r_{\text{Si}} = 1,65$). Dieses optimale Größenverhältnis für die Bildung von $\{111\}$ -Zwillingssebenen ist allerdings im Fall der Veredelungselemente Na und Sr (1,58 bzw. 1,84) nicht erfüllt. Außerdem ist das ebenfalls als Veredelungselement wirkende Ca mit einem annähernd idealen Größenverhältnis $r_{\text{Ca}}/r_{\text{Si}} = 1,68$ nicht das Element, das die höchste Zwillingsdichte in der eutektischen Si-Phase hervorruft [84]. Darüber hinaus kann durch das in der IIT-Theorie angenommene Schichtwachstum entlang der dichtest gepackten $\{111\}$ -Ebenen nicht die plattenförmige Morphologie der eutektischen Si-Phase in unveredelten Al–Si Legierungen erklärt werden [85].

2. Gehemmtes Wachstum durch Adsorption an TPRE-Rinnen

Bei diesem erstmals von Day und Hellawell [12] vorgeschlagenen Ansatz wird davon ausgegangen, dass die eutektische Si-Phase in unveredelten Al–Si Legierungen hauptsächlich über den TPRE-Wachstumsmechanismus (siehe Abschnitt 2.3.1) wächst. Die Zugabe von Veredelungselementen „vergiftet“ die TPRE-Rinnen der eutektischen Si-Phase, d.h. Fremdatome lagern sich an der Erstarrungsfront an und hemmen dadurch das weitere Wachstum in die ursprüngliche $\langle 112 \rangle$ -Richtung [12, 40, 83, 86].

Eine schematische Darstellung der Adsorption von Veredelungsatomen an den in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen voranschreitenden TPRE-Rinnen ist in Abb. 2.11 gezeigt. Die Adsorption von Veredelungselementen an den TPRE-Rinnen hemmt demnach den Wachstumsvorteil in $\langle 112 \rangle$ -

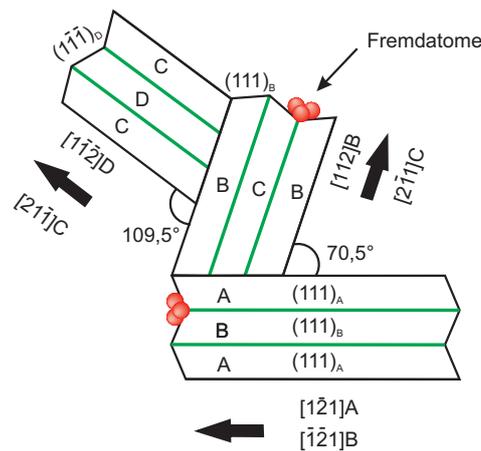


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des verzweigten Wachstums der eutektischen Si-Phase (nach Kobayashi und Hogan, 1985 [40]) und die Adsorption der Veredelungselemente an den TPRES-Rinnen. Das Veredelungselement hemmt durch seine Adsorption den TPRES-Wachstumsmechanismus und reduziert somit das anisotrope Wachstum der eutektischen Si-Phase.

Richtung, der durch den TPRES-Wachstumsmechanismus ermöglicht wird. Daraus folgt, dass das anisotrope Wachstum der sich ursprünglich als Platten ausbildenden eutektischen Si-Phase durch die Adsorption der Fremdatome reduziert wird. Der Einfluss des Veredelungselements führt somit dazu, dass die eutektische Si-Phase nicht mehr an der Erstarrungsfront vorseilt und ermöglicht eine stärkere Verzweigung des Kristalls und damit das „semi-isotrope“ Wachstum der Si-Fasern.

Mit der Adsorption an TPRES-Rinnen kann durch die Hemmung des Wachstumsvorteils in $\langle 112 \rangle$ -Richtung und durch den Verlust des „Vorseilens“ der eutektischen Si-Phase die Ausbildung einer annähernd gekoppelten Erstarrungsfront erklärt werden. Jedoch kann mit dem Ansatz der gehemmten Wachstum prinzipiell nicht die verstärkte Zwillingsbildung in chemisch veredelten Al-Si Legierungen begründet werden.

3 Herstellung der Gusslegierungen

In dieser Arbeit wurde die eutektische Mikrostruktur einer untereutektischen Al–10 Gew.%Si Gusslegierung (DIN Normbezeichnung: AlSi10) und einer übereutektischen Al–15 Gew.%Si Gusslegierung (DIN Normbezeichnung: AlSi15), sowohl im unveredelten als auch im Sr-veredelten Zustand (60 bzw. 200 ppm Sr) untersucht. Beide in dieser Arbeit charakterisierten Al–15Si und Al–10Si Gusslegierungen wurden extern hergestellt. Die einzelnen Herstellungsschritte der Al–Si Gusslegierungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.1 Al–15Si Legierung

Die Al–15Si Legierung wurde an der Fakultät *Metallurgical and Materials Engineering* am *Indian Institute of Technology Madras* (Indien) im Labormaßstab hergestellt. Dabei wurde eine Al–20Si Vorlegierung zusammen mit kommerziell reinem Al (Al – 99,7; Si – 0,11; Fe – 0,16 in Gew.%) aufgeschmolzen. Für die chemische Veredelung der Legierung wurden ca. 500 g Schmelze in einem Zirkonoxid-beschichteten Graphittiegel unter Salzabdeckung (45% NaCl + 45% KCl + 10% NaF in Gew.%) in einem Widerstandsofen bei einer Temperatur von 720 °C gehalten.

Die Zugabe des Veredelungselements Sr erfolgte in Form von Bohrspänen einer Al–10Sr (DIN Normbezeichnung: AlSr10) Vorlegierung. Die Schmelze wurde mit einer Zirkonoxid-beschichteten Eisenstange für 30 s umgerührt. Nach ca. 5 min Haltezeit und einer Entgasungsbehandlung mit Hexachlorethan (C₂Cl₆) wurde die Schmelze in eine dickwandige Graphitkokille (∅ = 25 mm und Länge = 100 mm) bei Raumtemperatur gegossen. Die mit einem zentralen Thermoelement in der Mitte der Graphitkokille gemessene mittlere Abkühlrate vor dem Einsetzen der ersten Erstarrung betrug dabei ca. 6,5 K/s.

Tab. 3.1: Eisengehalt (in Gew.%) und Hauptverunreinigungen (in ppm) der untersuchten Al–15Si Legierungen. Die Proben für die chemische Analyse wurden vom erstarrten Kokillenguß entnommen.

Legierung	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ga	Pb	Sr
	Gew.%	ppm						
Unveredelt	0,15	22	64	2	30	171	<1	< 1
Sr-veredelt	0,17	73	116	11	159	167	75	60

Die chemische Analyse der Verunreinigungen der Al–15Si Gusslegierungen wurde von Hydro Aluminium Deutschland GmbH (Bonn, Deutschland) über Atom-Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ermittelt, siehe Tab. 3.1. Die für die chemische Analyse verwendeten Proben wurden von den erstarrten Gußlegierungen entnommen und ca. 0,5 g der

jeweiligen Legierung in einem $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Der relative Fehler des verwendeten Analyseverfahrens betrug $\leq 1\%$.

3.2 Al–10Si Legierung

Die untereutektische Al–10Si Legierung wurde von Rheinfelden Alloys GmbH (Rheinfelden, Deutschland) hergestellt. Dabei wurde ca. 50 kg kommerziell reines Al aufgeschmolzen und 5 kg kommerziell reines, phosphorarmes Si (Si – 98,5; Fe – 0,35 in Gew.%; 25 ppm P) zugegeben. Die Schmelze wurde in einem Induktionsofen bei einer Ofentemperatur von 760 °C gehalten. Um Gase und Oxide aus der Schmelze zu entfernen, wurde mit einem Rotationsimpeller eine Schmelzereinigung mit Ar für 15 min und zusätzlich 5 min mit Ar + Cl durchgeführt.

Die chemische Veredelung der Al–10Si Legierung wurde schließlich durch Zugabe einer Al–10Sr Vorlegierung durchgeführt. Die Schmelze wurde nach Zugabe der Vorlegierung für ca. 25 min bei 760 °C gehalten, um eine vollständige Auflösung des Veredelungszusatzes zu gewährleisten. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Legierungen wurden von der unveredelten und Sr-veredelten Schmelze Analyseproben in eine Kokille gegossen und mit einem optischen Emissions-Spektrometer *ARL 4460* von Thermo Scientific unter Ar-Schutzgasatmosphäre untersucht. Die Zusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten unveredelten und Sr-veredelten Al–10Si Legierung ist in Tab. 3.2 zu finden. Der relative Fehler des verwendeten Spektrometers betrug in Abhängigkeit vom analysierten Element sowie von möglichen Inhomogenitäten der Analyseproben 1,5–3 %.

Tab. 3.2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Al–10Si Legierungen. Der Gehalt der Hauptkomponenten Al, Si und Fe ist dabei in Gew.%, der Anteil der zusätzlichen Verunreinigungen in ppm angegeben. Die Proben für die chemische Analyse wurden während des Herstellungsprozesses gegossen.

Legierung	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Ni	Ga	V	P	Ca	Sr
	Gew.%			ppm										
Unveredelt	89,8	10,1	0,10	10	20	10	11	61	38	41	102	3	< 1	<1
Sr-veredelt	89,8	10,0	0,10	10	20	10	11	60	38	42	102	4	1	200

Die Schmelze wurde schließlich bei einer Gießtemperatur von 720 °C in eine dünnwandige Metallkokille ($\varnothing = 30$ mm und Länge = 200 mm) gegossen, für ca. 40 s in der Form und nach Entfernen der Form durch freie Konvektion an Luft bei Raumtemperatur (~ 25 °C) abgekühlt. Abb. 3.1 zeigt eine für die verwendete Kokille simulierte Abkühlkurve, die mit dem Programm „WinCast“ [87] berechnet und freundlicherweise von der Firma RWP GmbH zur Verfügung gestellt wurde. In Abb. 3.1a ist jeweils ein Punkt in der Mitte (Punkt 1) sowie ein Punkt

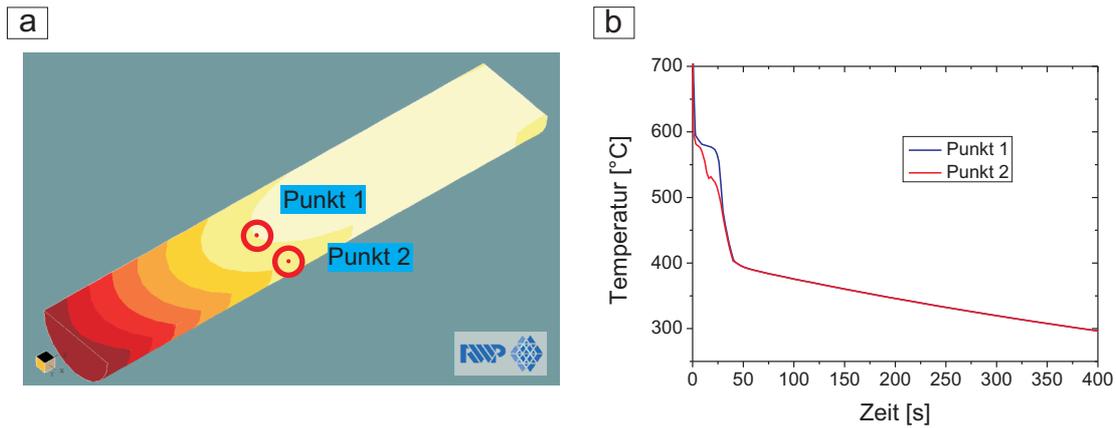


Abb. 3.1: Simulation der Abkühlung für die verwendete Kokille, berechnet mit dem Programm „WinCast“ [87]. (a) Kokille mit markierten Bereichen für die Berechnung in der Mitte (Punkt 1) und am Rand (Punkt 2) der Kokille. (b) Simulierter Temperatur-Zeit-Verlauf in der Mitte (Punkt 1) und am Rand (Punkt 2) der verwendeten Kokille für die hier untersuchte Al-10Si Legierung.

am Rand der Kokille (Punkt 2) markiert, für die in Abb. 3.1b der Temperatur-Zeit-Verlauf, unter Berücksichtigung der anfänglichen Abkühlung in der Kokille und anschließend in Luft, gezeigt ist. Die mittlere Abkühlrate in den ersten 40 s der Abkühlung ist demnach in der Mitte der Kokille ca. 7,8 K/s.

4 Experimentelle Methoden

Für die Untersuchung der Al–Si Gusslegierungen und den Einfluss des Veredelungselements Sr auf die Mikrostruktur wurden verschiedene mikroskopische Methoden vom mm- bis in den atomaren Bereich eingesetzt, um ein möglichst vollständiges Gesamtbild der eutektischen Körner und der darin enthaltenen Verteilung der eutektischen Phasen und des Sr zu erhalten. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bzw. verwendeten Methoden können dabei in zwei Bereiche eingeteilt werden:

1. Untersuchung des mikrostrukturellen Aufbaus eutektischer Körner und 3-D Morphologie Fe-reicher Phasen im **mm- bis μm -Bereich** mithilfe von Lichtmikroskopie, REM und FIB-Tomogrammen sowie zusätzliche TEM-Analyse zur Identifizierung des Typs der Fe-reichen Phasen.
2. 3-D Charakterisierung und Strukturanalyse der eutektischen Al- und Si-Phasen im **nm- bis atomaren Bereich** mithilfe von TAP- und hochauflösenden TEM-Untersuchungen.

Für die in dieser Arbeit verwendeten hochauflösenden Untersuchungsverfahren mussten die Al–Si Legierungen auf sehr unterschiedliche und komplexe Weise präpariert werden. Die für die jeweilige Charakterisierungsmethode erforderliche Probenpräparation wird am Anfang des Abschnitts der jeweiligen Methode beschrieben. Danach wird auf die experimentelle Durchführung der Untersuchungsmethode eingegangen.

4.1 Lichtmikroskopie – Probenpräparation

Von den erstarrten Gußlegierungen wurden senkrecht zur Kokillenachse ca. 1 mm dicke Scheiben abgesägt. Die Oberflächen der Scheiben wurden mithilfe konventioneller metallographischer Methoden geschliffen und poliert. Die Endpolitur der Proben wurde dabei mit einer kolloidalen Kieselsäuresuspension (Struers OP-U mit $0,05\ \mu\text{m}$ Teilchengröße) durchgeführt. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit aus der Mitte der Scheiben ca. 15–30 mm vom unteren Ende des jeweiligen Gussteils entnommen.

Für die Untersuchungen mittels Lichtmikroskop wurden die Scheiben direkt nach dem Polieren bei Raumtemperatur für 30 s in einem Gemisch aus 60 ml Wasser, 10 g NaOH und 5 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ geätzt. Durch diese Ätzung wurde der Kontrast an den eutektischen Korn- bzw. Zellgrenzen verstärkt, was bereits in Refs. [45, 88] gezeigt werden konnte. Die Charakterisierung der Makro- bzw. Mikrostruktur erfolgte an ungeätzten und geätzten Proben mithilfe des Lichtmikroskops (Zeiss Axiophot 2), das mit einer digitalen Kamera ausgestattet ist. Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der geätzten Proben wurden im RGB-Farbmodus und mit differentiellem Interferenzkontrast (*Differential Interference Contrast*, DIC) durchgeführt. Grundsätzlich sieht man im DIC-Kontrast die lokalen Änderungen der optischen Weglänge

des Lichts in oberflächennahen Bereichen der Probe, wodurch die weniger geätzten Strukturen (hier: Fe-reichen Phasen) mithilfe des DIC-Kontrastes sehr gut abgebildet werden konnten.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)/ Fokussierte Ionenstrahlen (FIB)

4.2.1 FIB/REM-System

Für die 3-D Charakterisierung der eutektischen Mikrostruktur wurde in dieser Arbeit eine Zeiss 1540EsB CrossBeam[®]-Anlage verwendet. Dieses kombinierte FIB/REM-System besitzt eine hochauflösende GEMINI[®] Feldemissions-Elektronensäule und eine Ionensäule des Typs Canion von *Orsay Physics*. Der Winkel zwischen Elektronen- und Ionensäule beträgt 54°. Um Probenmaterial über das sog. Ionenstrahlätzen (*Ion Beam Milling*) abzutragen, werden Ga-Ionen aus einer sog. Flüssigmetallionenquelle extrahiert und auf Ionenenergien von 2–30 keV beschleunigt. Mithilfe eines elektrostatischen Linsensystems werden die hochenergetischen Ga-Ionen auf die Probenoberfläche fokussiert.

Das verwendete FIB/REM-System ist mit einem konventionellen Everhart-Thornley- Detektor für die Abbildung von Sekundärelektronen (*Secondary Electrons*, SE) ausgestattet. Zusätzlich besitzt die Elektronensäule zwei innerhalb der Optik angebrachte sog. Inlens-Detektoren für die Abbildung von Sekundärelektronen und Rückstreuungselektronen (*BackScattered Electrons*, BSE). Das System ist außerdem mit einem NORAN EDX Detektor von Thermo Scientific ausgestattet.

Ein implementiertes Gaseinlass-System ermöglicht es, der Probenoberfläche lokal Gas zuzuführen und z.B. Platin (Pt) mithilfe des Ionenstrahls auf einen definierten Bereich auf der Oberfläche abzuscheiden (siehe Abschnitt 4.3.3 und 4.5.2). Zusätzlich verfügt die verwendete Anlage über eine sog. Mikromanipulatornadel von Kleindiek Nanotechnik. Diese elektronisch ansteuerbare Manipulatornadel ermöglicht das Herausheben (*Liftout*) von kleinen Probenstücken der Größe einiger μm unter in-situ Beobachtung im REM (siehe Abschnitt 4.5.2).

4.2.2 Prinzip der verwendeten Detektoren

In diesem Kapitel wird auf die Kontrastmechanismen eingegangen, die für die Beobachtungen im REM und die Aufnahme der 2-D Graustufen-Bilder für die FIB-Tomogramme verwendet wurden.

Das Funktionsprinzip der ringförmigen Inlens-Detektoren ist in Abb. 4.1a bzw. b schematisch dargestellt. Der primär erzeugte Elektronenstrahl trifft auf die Probenoberfläche und wechselwirkt mit der Probe, wodurch u.a. sekundär erzeugte oder rückgestreute Elektronen zur Abbildung der Probenoberfläche genutzt werden können. Es werden nun mit den ringförmigen Inlens-Detektoren in der Elektronensäule überwiegend Elektronenereignisse registriert, die

von der Probenoberfläche entlang der optischen Achse erzeugt (SE) bzw. gestreut (BSE) werden. Bei niedrigen Beschleunigungsspannungen $U_B \leq 2$ kV, ist das Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe sehr gering (mittlere Eindringtiefe von 2 keV Elektronen in Al/Si ~ 30 nm [89]), sodass hochauflösende Signale sowohl für Sekundär- als auch für Rückstreuelektronen möglich sind.

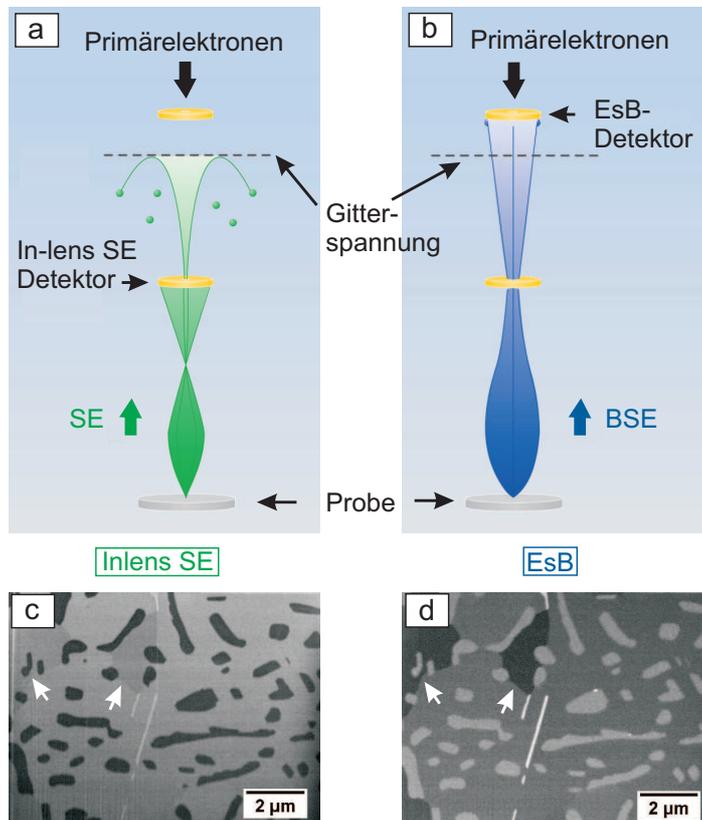


Abb. 4.1: (a), (b) Schematische Funktionsweise der REM-Abbildung mit den Inlens-Detektoren bei geringen Beschleunigungsspannungen. (a) die Sekundärelektronen werden auf den unteren Inlens SE-Detektor projiziert, (b) die rückgestreuten Elektronen werden in Richtung des oberen EsB-Detektors gelenkt (nach Carl Zeiss SMT [90]). (c), (d) REM-Aufnahmen eines typischen FIB-Schnitts am Al-Si Eutektikum (Al-10Si): (c) REM-Inlens SE-Aufnahme mit $U_B = 2$ kV, (d) REM-EsB-Aufnahme mit $U_B = 2$ kV und $U_{\text{grid}} = -1,5$ kV. Die Pfeile markieren Grenzflächen der polykristallinen Al-Matrix.

Mit $U_B \leq 2$ kV werden am Inlens SE-Detektor (siehe Abb. 4.1a) überwiegend direkt angeregte Sekundärelektronen (mit Energien von 2–8 eV) registriert [91]. Dabei werden die im Fokus entstandenen Sekundärelektronen direkt am Inlens SE-Detektor abgebildet (abbildende Detektion). Die direkt angeregten Sekundärelektronen haben die Eigenschaft, elektrische Potentiale im sub-eV Bereich wiederzugeben, sodass man Informationen über die materialabhängige Austrittsarbeit der Elektronen und damit die elektrische (Oberflächen)-Leitfähigkeit des Materials erhält [92]. Die eutektische Si-Phase ist in Abb. 4.1c wegen der geringeren Leitfähigkeit dunkler als die eutektische Al-Matrix.

Der Detektor für „energiewahlige“ Rückstreuelektronen (*Energy selective Backscattered*, EsB, siehe Abb. 4.1b) liefert hochauflösende Signale rückgestreuter Elektronen auch bei $U_B \leq 2$ kV. Mit der Gitterspannung (*Filtering grid*) U_{grid} lässt sich eine Gegenspannung so einstellen, dass nur Elektronen eines bestimmten Energiebereichs den oberen EsB-Detektor erreichen. Durch die Detektion der nahezu senkrecht zur Probenoberfläche gestreuten Primärelektronen erhält man hochauflösenden Materialkontrast (ordungszahlabhängig) bei minima-

lem topographischen Kontrast. Die eutektische Si-Phase in Abb. 4.1d ist aufgrund der höheren Ordnungszahl heller als die Al-Matrix.

Es hat sich während den Untersuchungen gezeigt, dass mit $U_B = 2 \text{ kV}$ und $U_{\text{grid}} = -1,5 \text{ kV}$ das beste Kontrastverhältnis für die Abbildung der eutektischen Al–Si Mikrostruktur erreicht werden kann (siehe Abb. 4.1c und d). Mit den so gewählten Parametern ist sowohl bei In-lens SE- als auch bei EsB-Abbildung ein sog. *Channeling*-Kontrast in der eutektischen Al-Matrix zu erkennen (siehe Pfeile in Abb. 4.1c und d). Dieser Kontrastmechanismus entsteht in kristallinen Materialien, wenn Elektronen unter günstigen Winkelbedingungen einen „Kanal“ (*Channel*) im Kristallgitter finden, dessen Potentialwände die Elektronen durch den Kristall leiten [93]. Diese Elektronen tragen somit nicht mehr zum Detektorsignal bei und der Kristallbereich erscheint dunkler. Die sichtbaren Kontrastunterschiede in der eutektischen Al-Matrix (polykristallin) werden somit durch Orientierungsunterschiede der einzelnen Al-Körner verursacht. Der Grund für das *Channeling* ist vermutlich in der verkippten Abbildung der FIB-Schnitte (siehe Abschnitt 4.3.1) und in den gewählten Parametern für die REM-Abbildung zu sehen: bei $U_B = 2 \text{ kV}$ (und $U_{\text{grid}} = -1,5 \text{ kV}$) ist es wahrscheinlich, dass indirekt angeregte Sekundärelektronen höherer Energie, d.h. Sekundärelektronen angeregt durch Sekundär- und Rückstreuelektronen im Umgebungsmaterial, detektiert werden. Diese sog. konvertierten Rückstreuelektronen führen zu einem *Channeling*-Kontrast [92].

4.3 FIB-Tomographie

Für die Untersuchungen im REM und die Aufnahme der FIB-Tomogramme wurden aus der Mitte der 1 mm dicken polierten Scheiben $\sim 5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Probenstücke herausgeschnitten. Anschließend wurden die Proben mit Leitsilber auf konventionellen REM-Probenhaltern fixiert und im REM auf die interessanten Probenbereiche für anschließende FIB-Tomographie untersucht. Zusätzlich zur Probenoberfläche wurde eine um 90° geneigte Seitenfläche der Probe metallographisch geschliffen und poliert. Durch das mechanische Polieren und die Wahl des als interessant identifizierten Probenvolumens entlang der ca. 5 mm langen Seitenfläche konnte die Dauer der FIB-Vorpräparation des Probenvolumens verringert werden (siehe Abschnitt 4.3.2).

4.3.1 Prinzipielle Durchführung

Die FIB-Tomographie besteht aus abwechselnden Materialabtrags- und Abbildungsschritten eines Probenvolumens und kann mit einem FIB/REM-Zweistrahlsystem durchgeführt werden [94, 95]. Die Probe wird für die Aufnahme der Daten im verwendeten FIB/REM-System um 54° verkippt (siehe Abb. 4.2a), sodass die Probenoberfläche (x – z -Ebene) senkrecht zum Ionenstrahl steht. Mit einer Serie definierter FIB-Schnitte (in z -Richtung) wird das gezielt ausgewählte Probenvolumen durch Abtragen von x – y -Ebenen schrittweise freigelegt. Die-

se x - y -Ebenen kann man mittels unterschiedlichster Kontrastmechanismen, z.B. über SE-Signale [96–99], röntgenspektroskopische Methoden [28, 100] oder durch die Integration der Rückstreuungselektronenbeugung [101] abbilden. Über FIB-Tomographie und einer Abbildung mit hochauflösenden Signalen (z.B. Inlens SE-Abbildung) erhält man 3-D Informationen eines Probenvolumens im Bereich von $\sim 10^3 \mu\text{m}^3$ mit bis zu wenigen 10 nm Auflösung in der lateralen (x - y -) Ebene und ca. 50 nm in z -Richtung.

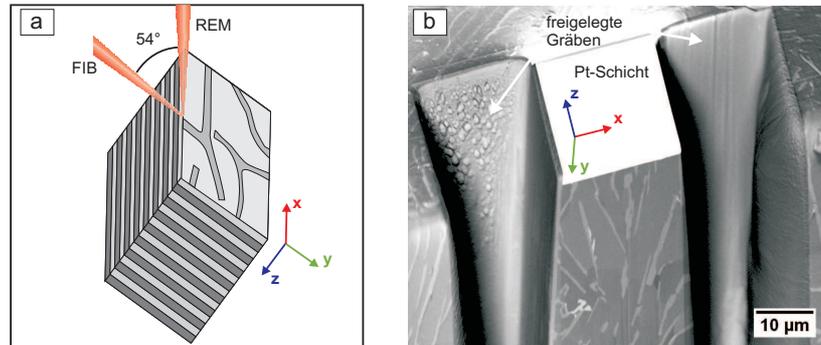


Abb. 4.2: (a) Schematische Geometrie von FIB und REM sowie das um 54° verkippte Probenvolumen für die Durchführung der FIB-Serienschnitte für die FIB-Tomographie. (b) REM-ESB-Aufnahme eines vorbereiteten Volumens entlang einer polierten Schnittfläche für die FIB-Tomographie (x - y = REM-Abbildungsebene, z = Richtung der FIB-Serienschnitte). In dieser Geometrie erfolgt die REM-Abbildung bei 36° , die resultierende Bildverzerrung in y -Richtung wird programmgesteuert korrigiert.

Der Abstand zwischen den FIB-Schnitten in z -Richtung sowie die Auflösung der x - y -Abbildungsebene werden durch die Wahl der FIB-Abtrags- und REM-Abbildungsparameter bestimmt [97]. Diese Parameter sollten auf die Größe der zu analysierenden Strukturmerkmale angepasst werden und legen i.A. das Probenvolumen bzw. die Auflösung der FIB-Tomogramme fest. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter werden in den nächsten beiden Abschnitten angegeben.

4.3.2 Vorbereitung des Probenvolumens

Um das zu untersuchende Probenvolumen für die FIB-Serienschnitte vorzubereiten, wurde eine Ga-Ionenenergie von 30 keV und Ionenströme zwischen $I = 1$ – 10 nA verwendet. In Abb. 4.2b ist die REM-Übersichtsaufnahme eines für die FIB-Tomographie vorpräparierten Probenvolumens dargestellt. Wird auf der Probenoberfläche ein Bereich ausgewählt, aus dem das Probenvolumen herauspräpariert werden soll, muss zunächst mit hohen Ionenströmen ein Graben vor dem Probenvolumen entfernt werden, sodass bei 54° -Probenverkipfung die abzubildende x - y -Ebene für die REM-Abbildung sichtbar wird. Bei der Wahl des Probenvolumens entlang der zusätzlich polierten Seitenfläche (wie z.B. in Abb. 4.2b gezeigt) ist die x - y -Ebene für die REM-Abbildung ohne Entfernen eines großen Grabens vor dem Probenvolumen bereits sichtbar. Die FIB-Vorpräparation des Probenvolumens wird minimiert und es entsteht

außerdem keine vom umgebenden Material bedingte Abschattung des detektierten Signals in y -Richtung. Um die Probenoberfläche vor Schädigung durch die 30 keV Ga-Ionen zu schützen, wurde zunächst mit $I = 1$ nA eine ca. $1 \mu\text{m}$ dicke Pt-Schicht definiert auf der Probenoberfläche abgeschieden. Diese Schutzschicht sorgt zusätzlich für scharfe Querschnittskanten und eine glatte Schnittfläche, wodurch der sog. *Curtaining*-Effekt, d.h. die Bildung von Streifen auf der FIB-Schnittfläche [93], reduziert wird. Um die Redeposition, d.h. die Ablagerung von rückgesputtertem Probenmaterial während des sukzessiven Entfernen des Probenvolumens zu verringern, wurden links und rechts neben dem Probenvolumen rechteckige Gräben von ca. $15 \mu\text{m}$ Breite aus dem Material entfernt.

4.3.3 Erstellung der FIB-Tomogramme

Die REM-Abbildung der FIB-Serienschnitte erfolgte entweder mit dem Inlens SE- oder mit dem EsB-Detektor. In Tab. 4.1 sind die REM-Abbildungsparameter für den jeweiligen Detektor zusammengefasst.

Tab. 4.1: Einzelheiten der REM-Abbildung für FIB-Tomographie: mit den gewählten Parametern wurde die besten Kontrastverhältnisse für die eutektische Mikrostruktur gefunden. Die Dauer für den Bildeinzug wird von einem hinreichenden Signal/Rausch-Verhältnis durch den jeweiligen Detektor bestimmt.

Detektor	Vergrößerung	x - y -Pixelgröße [nm]	Spannung [kV]		Dauer Bildeinzug [/Schnitt]
			U_B	U_{grid}	
Inlens SE	2200	50	2	-	30 s
EsB	2200	50	2	1,5	3 min

Unter Berücksichtigung der Größe der zu analysierenden eutektischen Strukturmerkmale wurde für die Serienschnitte ein Ionenstrom zwischen 1 nA und 200 pA ausgewählt. Der nominale Abstand der Serienschnitte wird über den Durchmesser (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) des Ionenstrahls bestimmt. Dieser wird bei einem Strom von 500 pA auf $\text{FWHM} = 25$ nm angegeben (Programm „SmartSEM“, Zeiss). Bei der REM-Abbildung der x - y -Ebene nach jeweils zwei FIB-Serienschnitten ist also $z \sim 50$ nm zu erwarten. Um den Einfluss des Probendriffs zu minimieren und ein stabiles thermisches Gleichgewicht des Systems zu gewährleisten, wurden die FIB-Serienschnitte ca. 60 min nach Vorbereitung des Probenvolumens gestartet.

Die gesamte Prozessdauer wird von der Dauer für den Bildeinzug der REM-Aufnahmen (siehe Tab. 4.1) und von der Zeit für den Materialabtrag bestimmt. Demnach kann ein Probenvolumen von $\sim 30 \times 20 \times 15 \mu\text{m}^3$ bei einer Dauer für den Materialabtrag von ~ 1 min/Schnitt und einer Aufnahme von ca. 200 Bildern in einem Zeitraum von 5–14 h (detektorabhängig, siehe Tab. 4.1) untersucht werden.

4.3.4 Digitale Bildverarbeitung

Nach der Aufnahme der REM-Graustufenbilder wird der Datensatz zunächst in 2-D weiterverarbeitet. Die 2-D Bilder wurden mithilfe des Programms „ImageJ“ und dem im Programm enthaltenen Plugin „Stackreg“ [102] unter Ausnutzung des Kontrasts zwischen der Schnittfläche der Probe und der Pt-Schicht rekursiv abgeglichen. Wenn die FIB-Serienschnitte nicht an der polierten Probenkante durchgeführt wurden, musste ein Untergrundabzug mittels 2D Filter in „ImageJ“ durchgeführt werden, um den Abschattungseffekt der REM-Aufnahmen aufgrund der Geometrie des FIB/SEM-Systems [97] zu entfernen. Durch das 2-D Filtern wurde gleichzeitig der Kontrast zwischen der eutektische Si-Phase und Hintergrund (= Al-Matrix) verstärkt.

Das Volumen wurde schließlich mithilfe des Programms „VGStudio MAX 2.1“ in 3-D dargestellt und analysiert. Die 3-D Rekonstruktion basiert dabei auf linearer Interpolation der Lichtintensität jedes Pixels [93]. Die x-y-Pixelgrößen der 3-D Voxel (*volumetric pixel*), ist durch die Vergrößerung der REM-Bilder bestimmt (siehe Tab. 4.1). Die Voxelgröße in z-Richtung wird durch den Abstand zwischen den FIB-Serienschnitten definiert. Die eutektischen Phasen wurden durch eine geeignete Auswahl eines globalen Schwellwertes im Graustufen-Histogramm des Tomogramms segmentiert. Nach der Anwendung eines 3-D Medianfilters ($5 \times 5 \times 5$) zur Reduktion des Rauschens wurde die 3-D Visualisierung der eutektischen Si-Phase und der Fe-reichen Phasen durchgeführt sowie der jeweilige Volumenanteil bestimmt.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

4.4.1 Probenpräparation für TEM

Für die TEM-Untersuchungen wurden $1 \times 1 \text{ mm}^2$ große Probenstücke mechanisch mithilfe eines T-förmigen Werkstücks (*T-tool*) auf ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke geschliffen [103]. Die Dünnschliffe wurden auf einen Trägerring aus Mo befestigt und durch Ionenstrahlätzen (BAL-TEC Res101) mit Ar-Ionen ($U_B = 5 \text{ kV}$ und $I = 2,5 \text{ mA}$) unter streifendem Einfallswinkel von $\pm 6^\circ$ weitergedünnt. Dadurch entstehen im Dünnschliff stellenweise Löcher, deren Ränder bis zu einer Dicke von $\leq 100 \text{ nm}$ mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl im TEM durchstrahlbar sind. Vor der TEM-Analyse wurde die eutektische Mikrostruktur mit dem REM entlang der Löcher untersucht. Diese Vorcharakterisierung der TEM-Proben erleichterte während der TEM-Analyse die Identifizierung der interessanten Bereiche, wie beispielsweise der Fe-reichen Phasen in den eutektischen Körnern.

4.4.2 TEM-Analyse

Bei dem für die Phasenidentifizierung verwendeten TEM am Helmholtz-Zentrum Berlin handelt es sich um ein Philips CM30 mit LaB₆-Kathode als Elektronenquelle, das bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 300$ kV betrieben wird. Das Instrument ist ausgestattet mit einem Detektor für energieabhängige Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) der Firma EDAX für die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Fe-reichen Phasen wurden EDX-Spektren aus mindestens 5 Einzelmessungen verwendet.

Zusätzlich wurde die Kristallstruktur der Fe-reichen Phasen mithilfe von Feinbereichs-Elektronenbeugung (*Selected Area Electron Diffraction*, SAED) identifiziert. Die SAED-Daten der Feinbereichs-Elektronenbeugung wurden mithilfe des Programms „PIEP“ (*Program for Interpreting Electron Diffraction Patterns*) [104] ausgewertet und die Gitterkonstanten aus mindestens drei SAED-Aufnahmen relativer Orientierung bestimmt.

Die hochauflösenden (*High Resolution*, HR) HRTEM-Untersuchungen an der eutektischen Si-Phase der Sr-veredelten Al-10Si Legierung wurden mithilfe eines JEM ARM200F von JEOL am Zentrum *Research Laboratory for High Voltage Electron Microscopy* der Kyushu Universität in Fukuoka, Japan durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Feldemissions-Kathode als Elektronenquelle ausgestattet (Beschleunigungsspannung $U_B = 200$ kV) und verfügt über eine hochstabile Elektronenoptik mit integrierter Korrektur der sphärischen Aberrationen (C_s -Korrektur) von Objektiv- und Kondensorlinse. Es stehen für die Abbildung neben einem Hellfeld-Detektor ein Weitwinkel-Dunkelfeld (*High-Angle Annular Dark-Field*, HAADF)-Detektor zur Verfügung. Für die Zusammensetzungs-Analyse ist das Gerät zusätzlich mit einem EDX-System der neuesten Generation ausgestattet, das aus einem Si-Driftdetektor mit einer Querschnittsfläche von ~ 100 mm² besteht und die Detektion der Röntgenstrahlung in einem Raumwinkel von 0,8 sr ermöglicht. Damit ist die Zählrate ca. 4,5-fach höher als bei konventionellen EDX-Detektoren. Die interessanten Bereiche innerhalb der eutektischen Si-Phase wurden mittels HRTEM, *Scanning* (S)TEM-Hellfeld, STEM-HAADF und elementspezifischer Abbildung (EDX-Elementverteilungsbilder) untersucht.

4.5 Tomographische Atomsonde (TAP)

Über das schichtweise Ionisieren und Herauslösen (sog. Feldverdampfen) von Oberflächenatomen einer nadelförmigen Probe mit einem Krümmungsradius von $R < 50$ nm ist es mit der tomographischen Atomsonde (TAP) möglich, die Positionen der feldverdampften Atome elementspezifisch und in 3-D mit einer lateralen Auflösung von < 1 nm (x-y-Position) und nahezu atomarer Auflösung in Analyserichtung (z-Position) darzustellen [105]. Für die TAP-Analyse werden die nadelförmigen Proben auf tiefe Temperatur gekühlt und in ein elektrisches Hochspannungsfeld gebracht. Der Radius an der Nadelspitze sollte für

die Feldverdampfung idealerweise $R = 20\text{--}50$ nm betragen [105]. Das Feldverdampfen der Oberflächenatome kann nun z.B. erreicht werden, indem der anliegenden Gleichspannung U_{DC} ein elektrischer Hochspannungspuls U_P mit einer Pulslänge t_{Puls} im ns-Bereich überlagert wird [29]. Um auch elektrisch schlecht leitfähige Materialien untersuchen zu können, muss die Feldverdampfung thermisch über einen auf die Nadelspitze fokussierten Laserpuls induziert werden [30, 32, 106, 107]. Der Auftreffort der feldverdampften Atome in Form von ein- oder mehrfach geladenen Ionen und damit die x - y -Position der Atome im gemessenen Probenvolumen wird über einen positionssensitiven Detektor bestimmt [29, 108]. Die chemische Information über die Atome wird dabei mittels Flugzeitmassenspektrometrie erhalten. Die z -Position der Atome ergibt sich prinzipiell aus der 3-D Rekonstruktion unter der Annahme, dass von einer hemisphärischen Oberfläche schichtweise Atome feldverdampft werden [109].

Die eutektische Mikrostruktur der Sr-veredelten Al-15Si Legierung wurde zunächst mit der am Helmholtz-Zentrum Berlin vorhandenen spannungsgepulsten TAP untersucht. Es wurden dabei chemische Informationen über die eutektische Al-Phase erhalten. Da die eutektische Si-Phase als (intrinsisches) Halbleitermaterial je nach Reinheitsgrad/Dotierung einen spezifischen elektrischen Widerstand von bis zu $1 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ besitzen kann [110], wurde die Untersuchung der eutektischen Si-Phase und der Verteilung des Veredelungselements Sr innerhalb des Si mithilfe einer lasergepulsten TAP am Institut für Materialphysik der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. In dieser Arbeit wurden Proben für die lasergepulste TAP-Analyse ausschließlich aus der Sr-veredelten Al-10Si Legierung hergestellt, da diese aufgrund der Sr-Konzentration (200 ppm) ausgedehnte Bereiche fein-veredelter eutektischer Mikrostruktur aufwies.

4.5.1 Proben-Vorpräparation für TAP

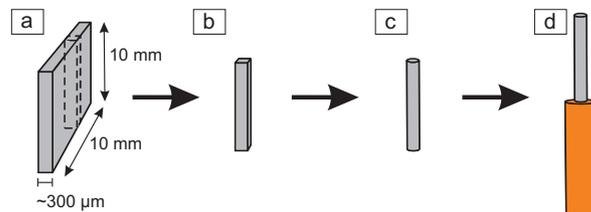
Voraussetzung für die Untersuchung der eutektischen Al- und Si-Phasen mittels TAP ist, dass das zu untersuchende Material in Form scharfer Nadeln mit möglichst gleichmäßigem Durchmesser vorliegt. Die Herstellung der nadelförmigen Proben aus sehr unterschiedlichen Materialien und/oder gezielten Probenbereichen im nm-Bereich ist häufig mit großem zeitlichen und experimentellen Aufwand verbunden. Eine besondere Anforderung dieser Arbeit war deshalb die FIB-Präparation von Nadeln, die Bereiche der eutektischen Si-Phase und/oder eutektische Al/Si Phasengrenzen im vorderen Bereich (Apex) der dünnen Spitzen enthielten. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der eutektischen Si-Phase konnte keine konventionelle elektrolytische Politur zur Herstellung der Nadeln aus Al-Si Eutektikum genutzt werden. In dieser Arbeit wurde deswegen durchweg FIB-basiertes Nadelschärfen zur Herstellung der Endform der Proben (mit $R < 50$ nm) verwendet.

Die Vorpräparation der Proben (für das finale FIB-Nadelschärfen) wurde 1. entweder über mechanisches Anspitzen von Al–Si Stäbchen (Vollmaterial) oder 2. über das FIB-basierte sog. *In-situ Liftout*-Verfahren [111] durchgeführt. Beide Arten der Vorpräparation der Proben werden im Folgenden vorgestellt.

Mechanisches Anspitzen

Die Vorpräparation über mechanisches Anspitzen des Vollmaterials eignet sich beispielsweise, wenn im FIB/REM-System keine Manipulatornadel für das *In-situ Liftout*-Verfahren zur Verfügung steht. Außerdem ist es dadurch möglich, die benötigte Zeit für die FIB-basierte Herstellung der Proben zu reduzieren. Die ersten Schritte, um das Al–Si Eutektikum in die geeignete Form für das mechanische Anspitzen zu bringen, sind in Abb. 4.3 schematisch dargestellt.

Abb. 4.3: Schematische Darstellung zur Herstellung einer geeigneten Probengeometrie für das anschließende mechanische Anspitzen des Vollmaterials: (a) Sägen der Scheiben in (b) Stäbchen. (c) Schleifen der quadratischen Stäbchen auf runden Querschnitt. (d) Fixierung des Stäbchens in ein Cu-Röhrchen als Trägermaterial.



Ein $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großes und ca. $300 \mu\text{m}$ dickes Probenstück (siehe Abb. 4.3a) wurde dafür zunächst in Stäbchen mit annähernd quadratischem Querschnitt ($\sim 300 \times 300 \mu\text{m}^2$) gesägt (siehe Abb. 4.3b). Die Stäbchen wurden anschließend durch manuelles Rollen zwischen zwei Blättern SiC-Schleifpapier der Körnung 500 auf runden Querschnitt geschliffen (siehe Abb. 4.3c) und mithilfe einer Crimpzange in 15 mm lange Cu-Röhrchen ($\varnothing = 1,5 \text{ mm}$) fixiert (siehe Abb. 4.3d).

Um den Materialabtrag für das FIB-basierte Nadelschärfen weiter zu reduzieren, wurde das freie Ende der Stäbchen mithilfe von Diamantschleifolie ($\varnothing = 6 \mu\text{m}$ bzw. $1 \mu\text{m}$) mechanisch angespitzt. Um die Verformung des Probenmaterials zu minimieren und einen definierten Materialabtrag für annähernd runde, rotationssymmetrische Nadelformen zu erhalten, wurde eine an der Schleifmaschine angebrachte Nadelschleifvorrichtung („Plattenspieler“, siehe Abb. 4.4a) zum mechanischen Anspitzen verwendet. In Abb. 4.4b ist das mechanische Anspitzen mittels „Plattenspieler“ schematisch gezeigt.

Während die Diamantschleifolie auf der Schleifmaschine rotiert, dreht sich gleichzeitig das in der Vorrichtung eingespannte Probenstäbchen um seine Längsachse. Im Gegensatz zum manuellen Schleifen per Hand wird dabei ein gleichmäßiger Materialabtrag mit konstantem Winkel gewährleistet. Die Drehgeschwindigkeit um die Probenachse ist kontinuierlich einstellbar und die Hebellänge (und damit die Auflagekraft) ist variierbar. Mit dem „Plat-

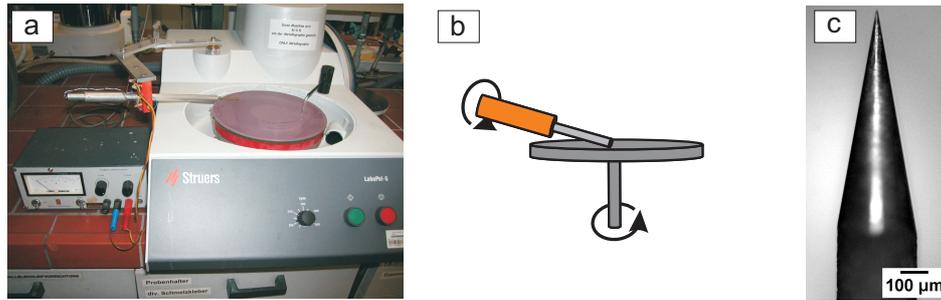


Abb. 4.4: Mechanisches Anspitzen des Vollmaterials: (a) Verwendete Schleifmaschine mit der daran befestigten Nadelschleifvorrichtung. (b) Schematische Darstellung des mechanischen Anspitzens. (c) Lichtmikroskopische Aufnahme des angespitzten Vollmaterials, hergestellt aus der hier untersuchten Al–15Si Legierung.

tenspieler“ wurden im Fall der in dieser Arbeit präparierten Al–Si Legierungen innerhalb von ca. 10 min Radien von $R \leq 5 \mu\text{m}$ bei minimalen Schaftwinkeln der Nadeln von unter 20° erreicht. Das mechanisch angespitzte Al–Si Stäbchen (siehe Abb. 4.4c und Abb. 4.6a) wurde anschließend durch FIB-basiertes Nadelschärfen (siehe Abschnitt 4.5.2) auf Radien von $R < 50 \text{ nm}$ gebracht.

In-situ Liftout-Verfahren

Wie aus Kapitel 2 hervorgeht, ist bei der Untersuchung des Sr-veredelten Al–Si Eutektikums das eutektische Si zum Verständnis der Veredelungsmechanismen von besonderem Interesse. Deswegen wurden die zu untersuchenden fein-veredelten Bereiche mit dem REM gezielt ausgewählt und die Proben für die lasergepulste TAP-Analyse ausschließlich über das FIB-basierte *In-situ Liftout*-Verfahren hergestellt [112, 113]. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte für diese FIB-basierte Vorpräparation beschrieben:

1. Vorbereitung des Trägersubstrats

Ein 3–4 mm langer Molybdän (Mo)-Draht ($\varnothing = 250 \mu\text{m}$) diene als Trägersubstrat für die über das *Liftout*-Verfahren herausgeschnittenen Probenstücke. Das Mo-Substrat wurde zunächst in einem Cu-Röhrchen fixiert und elektrolytisch angespitzt. Als Elektrolyt diene eine Lösung aus 4 g NaOH in 100 ml destilliertem Wasser. In einem ersten Schritt wurde der Mo-Draht bei einer Wechselspannung von $U_{AC} = 5 \text{ V}$ rundpoliert. Anschließend wurde der Draht bei einer Gleichspannung von $U_{DC} = 5 \text{ V}$ auf Durchmesser von ca. $R = 1,5 \mu\text{m}$ gespitzt. Die Spitze des Mo-Substrats wurde vor dem Bestücken im FIB/REM-System bei einer Probenverkipfung von -9° mit $I = 200 \text{ pA}$ so angeschnitten, dass ein ca. $2 \mu\text{m}$ breites, verkipptes Plateau am Ende der Spitze entsteht. Das keilförmige Anschrägen der Substrate erleichterte das spätere Fixieren des Probenstücks in den folgenden FIB-Präparationsschritten.

2. Probentransfer auf das Trägersubstrat

Mithilfe der (in-situ) REM-Beobachtung der Probenoberfläche konnte das für die TAP-Analyse interessierende Al–Si Eutektikum gezielt ausgewählt werden. Für die lasergepulste TAP-Analyse wurden dabei ausschließlich Probenbereiche ausgewählt, die ein fein-veredeltes Al–Si Eutektikum, d.h. feine Si-Fasern, aufwiesen.

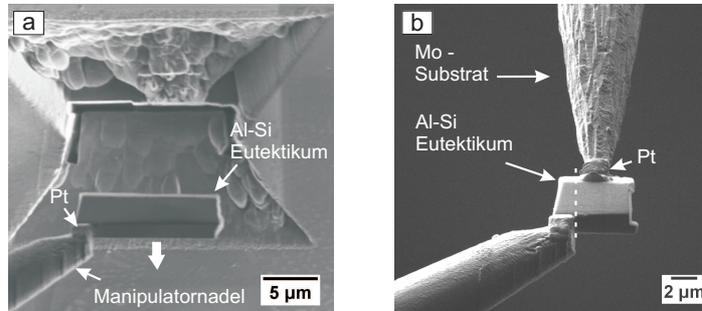


Abb. 4.5: REM-Aufnahmen von FIB-Präparationsschritten zum Bestücken des Trägersubstrats mithilfe der Manipulatornadel (Probenverkipfung $+9^\circ$): (a) Herausheben (*Liftout*) des Probenstücks aus dem Probenvolumen. (b) Transfer des Probenstücks auf das Mo-Trägersubstrat.

Zunächst wurde eine Pt-Schicht ($\sim 2 \times 10 \times 1 \mu\text{m}^3$) auf den interessanten Probenbereich, d.h. fein-veredeltem Al–Si Eutektikum, abgeschieden. Dadurch wurde dieser Probenbereich vor der weiteren FIB-Präparation geschützt. Um den Probenbereich aus dem umgebenden Vollmaterial freizulegen, wurde mit hohen Ionenströmen Material einer Fläche von $\sim 10 \times 5 \mu\text{m}$ vor und hinter dem Probenbereich entfernt. Als nächstes wurde der freigelegte und Pt-bedeckte Bereich bei einer Probenverkipfung von $+9^\circ$ an der über die Probenoberfläche gebrachten Manipulatornadel mittels Pt-Abscheidung befestigt. Das an der Manipulatornadel befestigte Probenstück wurde danach vollständig aus dem Probenvolumen freigeschnitten. Das Herausheben (*Liftout*) des Probenstücks aus dem Probenvolumen mithilfe der Manipulatornadel ist in Abb. 4.5a gezeigt. Anschließend wurde das Probenstück mithilfe der Manipulatornadel an ein vorbereitetes Mo-Substrat gebracht (siehe Abb. 4.5b). Das Befestigen der Probe auf dem Mo-Substrat geschah durch Pt-Auffüllen des keilförmigen Bereichs zwischen dem angeschrägten Ende des Mo-Substrats und der Probe. Abschließend wurde der am Substrat befestigte Teil der Probe entlang des gestrichelt markierten Bereichs in Abb. 4.5b von der Manipulatornadel getrennt. Mit dem an der Manipulatornadel befestigten Probenstück konnten insgesamt bis zu vier Mo-Substrate bestückt werden.

4.5.2 FIB-basiertes Nadelschärfen

Die für die TAP-Analyse erforderlichen Spitzenradien von $R = 20\text{--}50 \text{ nm}$ wurden schließlich über das FIB-basierte Nadelschärfen mithilfe von sukzessive kleiner werdenden Schnittmus-

tern (rechteckig und/oder ringförmig) und kleiner werdenden Ionenströmen (2 nA–10 pA) hergestellt.

In Abb. 4.6a ist die REM-Aufnahme eines mechanisch angespitzten Al–Si Stäbchens gezeigt. Das Volumen wurde zunächst mithilfe von definierten rechteckigen FIB-Schnittmustern und hohen Ionenströmen (5 nA–500 pA) weiter reduziert, bis die Probe einen etwa quadratischen Querschnitt der Kantenlänge 2 μm aufwies. Bei den über *Liftout* hergestellten Proben (siehe Abb. 4.6b) lagen diese Abmaße bereits vor, sodass hier direkt mit dem Nadelschärfprozess begonnen werden konnte.

Ähnlich wie in Ref. [114] beschrieben wurde die Probe nach jedem FIB-Schneidprozess um die Längsachse rotiert und in-situ REM-Beobachtung verwendet, um die Position eutektischer Si-Phasen bzw. Al/Si Phasengrenzen zu bestimmen und während des FIB-Nadelschärfens nachzuverfolgen.

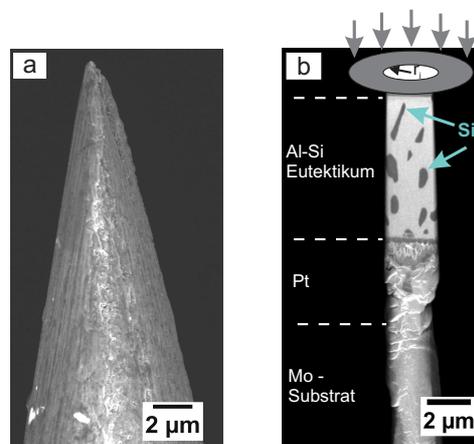
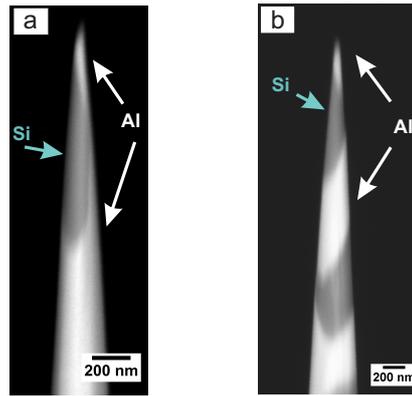


Abb. 4.6: REM-Inlens SE-Aufnahmen der vorpräparierten Proben für das FIB-Nadelschärfen: (a) mechanisch angespitztes Stäbchen aus Al–10Si Vollmaterial; (b) mit Al–Si Eutektikum bestücktes Mo-Trägersubstrat, das durch ringförmiges Ionenstrahl-Rastern (*Annular Milling*) weiter angeschärft wird.

Wenn möglich, wurde der FIB-Nadelschärfprozess mittels ringförmiger FIB-Schnittmuster (*Annular Milling*, siehe Abb. 4.6b) durchgeführt. Durch das ringförmige Ionenstrahl-Rastern entlang der vorgespitzten Probe wurde eine rotationssymmetrische Verringerung des Probenradius ermöglicht. Unter Beobachtung im REM wurden die Radien r_i und r_a des Ringmusters sowie der Ionenstrom sukzessive verkleinert bis Bereiche eutektischer Si-Phase bzw. eine eutektische Al/Si Phasengrenze in der Probenspitze vorlag und der Spitzenradius auf $R < 50$ nm reduziert war. Im Fall der untersuchten Al–Si Legierungen wurde mit $I = 100$ pA bis zu einem (nominalen) inneren Radius r_i und mit $I = 50$ pA bis zu $r_i = 300$ nm gearbeitet. Darunter wurde mit 20 bzw. 10 pA geschärft bis $R < 50$ nm. Die Verweildauer des Ionenstrahls pro Pixel (und dadurch bedingt der Abtrag pro Pixel) konnte bei ringförmigen FIB-Schnittmustern auf Verweildauern von $200 \text{ ms} \leq t \leq 1 \text{ ms}$ eingestellt werden.

In Abb. 4.7 sind über das FIB-Nadelschärfen hergestellte Proben für die anschließende TAP-Analyse gezeigt. Es hat sich während der FIB-Nadelpräparation herausgestellt, dass auch unter Verwendung ausschließlich rechteckiger Schnittmuster runde Nadeln mit Spitzenradien $R \sim 30$ nm und geringen Schaftwinkeln hergestellt werden konnten (siehe Abb. 4.7b). Die

Abb. 4.7: REM-Inlens SE-Aufnahmen von fertig präparierten Nadeln mit Spitzenradien $R \sim 30$ nm und in der Spitze enthaltenen eutektischen Al/Si Phasengrenzen: (a) FIB-Nadelschärfen mittels ringförmiger Schnittmuster (b) FIB-Nadelschärfen mittels rechteckiger Schnittmuster.



verstärkte Abrundung der Kanten der Probe trotz rechteckiger Schnittmuster ist dabei vermutlich auf die winkelabhängige Sputterrate beim Materialabtrag mit den Ga-Ionen hoher Energie (30 keV) zurückzuführen.

4.5.3 Spannungsgepulste TAP-Analyse

Bei der verwendeten spannungsgepulsten TAP von CAMECA [29] werden Oberflächenatome der Probenspitze durch die Überlagerung einer Gleichspannung U_{DC} und einem zwischen Spitze und Blende anliegenden negativen Hochspannungspuls U_P mit einer Pulslänge $t_{Puls} = 4$ ns feldverdampft. Das Pulsverhältnis U_P/U_{DC} betrug im Fall der untersuchten Proben 20% mit einer Pulsfrequenz $f_P = 1$ kHz. Zum Registrieren der feldverdampften Ionen wird bei der spannungsgepulsten TAP ein Flächendetektor verwendet, der aus einer Kanalplatteneinheit zur Verstärkung des Signals und einer Detektor-Anordnung aus 100 Anoden auf einer Fläche von 10×10 cm² besteht [115].

Die Messungen mit der spannungsgepulsten TAP wurden bei einem Druck von $p \sim 10^{-10}$ mbar und einer Temperatur von $T \sim 60$ K durchgeführt. Das Verarbeiten und Visualisieren der spannungsgepulsten TAP-Daten wurde mit dem Programm „Tap3Ddata“ vorgenommen.

4.5.4 Lasergepulste TAP-Analyse

Um TAP-Untersuchungen von der eutektischen Si-Phase und eutektischen Al/Si Phasengrenzen durchzuführen, wurde eine an der Universität Münster entwickelte laserinduzierte Weitwinkel-Atomsonde verwendet [116]. Das Detektorsystem besteht hier aus zwei Kanalplatten ($\varnothing = 120$ mm) und einem sog. *Delayline*-Detektor [117], mit dem die feldverdampften Atome bei einer Fluglänge von 130 mm und einem Öffnungswinkel von $\pm 35^\circ$ registriert werden. Der verwendete Laser ist ein Yb-dotierter Faserlaser [118] mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1030$ nm (Infrarot, IR) und kann durch Frequenzverdopplung mit $\lambda = 515$ nm (Grün) bzw. -verdreifachung bei $\lambda = 343$ nm (Ultraviolett, UV) betrieben werden. Bei einer Pulslänge von $t_{Puls} = 200$ fs und Frequenzen $f_{Puls} \leq 2$ MHz steht eine Pulsenergie E_{Puls} von bis zu 10 μ J zur Verfügung. Die nominale Spotgröße des auf die Probe fokussierten Lasers wird

vom Hersteller auf $\sim 60 \mu\text{m}$ angegeben. Die hohe Laserleistung von $10 \mu\text{J}/\text{Puls}$ wird dabei nicht direkt für die lasergepulsten TAP-Untersuchungen benötigt, ermöglicht jedoch die Frequenzverdopplung und -verdreifung und somit die Einstellung der Wellenlänge λ des Lasers. Die lasergepulsten TAP Messungen der Al–Si Legierungen wurden bei einem Druck von $p \sim 10^{-10}$ mbar und einer Temperatur von $T \sim 55$ K durchgeführt.

Für eine statistisch aussagekräftige Auswertung muss während der Messungen ein frühzeitiger Abriss der Spitze verhindert werden, sodass eine ausreichend hohe Anzahl von Atomen detektiert werden kann. Zudem wurden die nadelförmigen Proben so präpariert, dass neben der eutektischen Si-Phase auch eutektische Al/Si Phasengrenzen (d.h. Grenzflächen entlang der eutektischen Al- und Si-Phase, vgl. Abb. 4.7) untersucht werden konnten. Während der lasergepulsten TAP-Messungen der Al–Si Legierungen stellte sich jedoch die sehr unterschiedliche Feldverdampfungsrate der eutektischen Si- bzw. Al-Phase als problematisch heraus. Bei Proben, in denen die eutektische Al/Si Phasengrenze senkrecht zur Analyserichtung verlief, war die Feldverdampfung sehr unregelmäßig und führte zu einer inhomogenen 3-D Rekonstruktion. Eine homogene Feldverdampfung beider Phasen konnte dagegen erreicht werden, wenn die eutektische Al/Si Phasengrenze parallel zur Analyserichtung, d.h. zur Nadelachse, verlief. Mit den in dieser Arbeit hergestellten Spitzen der Geometrie wie in Abb. 4.7 gezeigt, wurden geeignete Prozessparameter bei der Wellenlänge $\lambda = 343$ nm (UV), einer Pulsfrequenz von $f_{\text{Puls}} = 200$ kHz und Laserenergien zwischen $E_{\text{Puls}} = 150$ nJ (30 mW/nm²) und 300 nJ (60 mW/nm²) gefunden.

Die 3-D Rekonstruktion und das Visualisieren der Daten aus den Messungen mit der lasergepulsten TAP wurde zunächst mit dem Programm „AVS Express 7.2“ durchgeführt. Hierfür wurden im Programm integrierte Module verwendet, die an der Universität Münster für die Analyse von TAP-Daten entwickelt wurden [119]. Für eine quantitative Analyse der Tomogramme mit verbesserter Statistik wurden Konzentrationsprofile über die sog. *Proximity Histogram*-Methode [120] mithilfe des Programms „IVAS 3.6“ von CAMECA durchgeführt. Der statistische Fehler der in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationswerte wurde über die Standardabweichung σ mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{(100 - c_0) \cdot c_0}{N}} \quad (4.1)$$

berechnet. Dabei ist c_0 der gemessene Mittelwert der Konzentration. Innerhalb des 2σ -Intervalls um den Mittelwert c_0 liegen 95% aller Messwerte.

5 Ergebnisse

5.1 Mikrostruktur der unveredelten Al–Si Legierungen

Im Folgenden werden die mikrostrukturellen Untersuchungen an den unveredelten Legierungen vorgestellt. Es wird gezeigt, dass die Al–10Si Legierung eine sehr ähnliche eutektische Mikrostruktur im Vergleich zur Al–15Si Legierung aufweist und damit die hier vorgestellten Ergebnisse der TEM-Untersuchungen und FIB-Tomographie für beide untersuchten Al–Si Legierungen gleichermaßen gelten. Aus diesem Grund konzentriert sich der folgende Abschnitt zu den Ergebnissen der unveredelten Mikrostruktur auf die Al–15Si Legierung. Dabei sind Teile der Arbeit an den untersuchten Al–15Si Legierungen bereits veröffentlicht [121].

5.1.1 Mikrostrukturelle Merkmale

In Abb. 5.1 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur von geätzten Oberflächen der beiden unveredelten Legierungen (a) Al–10Si und (b) Al–15Si dargestellt. Die Mikrostruktur der untereutektischen Al–10Si Legierung in Abb. 5.1a besteht aus primären Al-Dendriten (hell) und typisch unveredeltem Al–Si Eutektikum, d.h. einer eutektischen Si-Phase (dunkel) mit grober nadelförmiger (lamellarer, in 3-D: plattenförmiger) Morphologie in einer eutektischen Al-Matrix (hell). Vereinzelt konnten in der Mikrostruktur polyedrische Si-Primärkristalle beobachtet werden (markiert durch Pfeil in Abb. 5.1a).

Die Mikrostruktur der übereutektischen Al–15Si Legierung in Abb. 5.1b weist neben polyedrischen Si-Primärkristallen (dunkel), die meist vollständig von einem (hellen) Halo aus primären Al-Mischkristallen umgeben sind, ebenfalls ein typisch unveredeltes Al–Si Eutektikum auf. Von den Si-Primärkristallen (bzw. dem anschließenden Al-Mischkristallbereich) ausgehend besteht das Al–Si Eutektikum dabei bevorzugt aus strahlenförmig nach außen gerichteten Si-Platten.

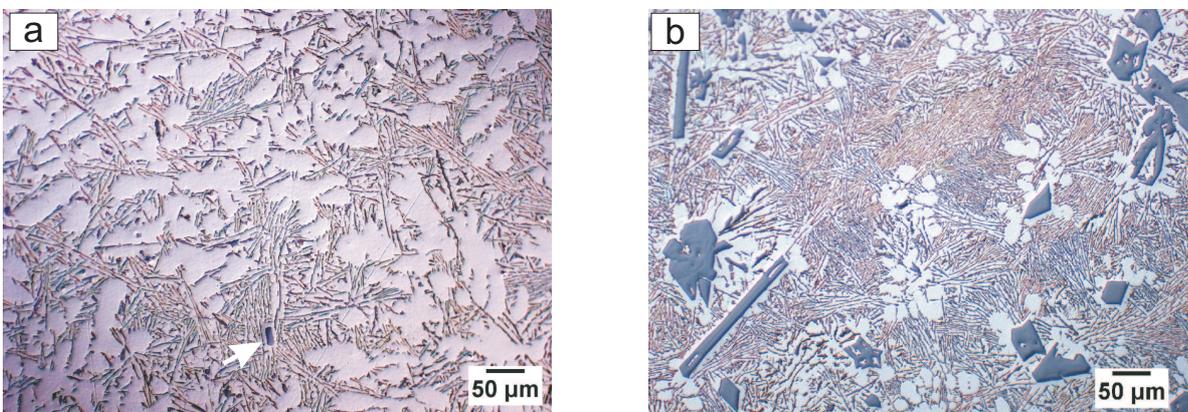


Abb. 5.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur der unveredelten (a) Al–10Si Legierung und (b) der Al–15Si Legierung (geätzte Oberflächen).

In Abb. 5.2a ist eine REM-Aufnahme des Al–Si Eutektikums der unveredelten Al–10Si Legierung gezeigt. Es ist deutlich die plattenförmige Si-Phase (dunkel) innerhalb einer eutektischen Al-Matrix zu erkennen. Die Dicke der Si-Platten ist 250–800 nm (gemessen in der x–y-Abbildungsebene ± 50 nm). Neben den zwei Hauptbestandteilen des Al–Si Eutektikums (Al und Si) konnten mithilfe der REM-Untersuchungen zusätzlich vorhandene, von Verunreinigungen stammende intermetallische Phasen, und deren spezifische Morphologie identifiziert werden. Diese helleren (weißen) Phasen (siehe Pfeile in Abb. 5.2a) wurden fein-verteilt im Al–Si Eutektikum vorgefunden. In Abb. 5.2b ist die REM-Aufnahme eines typischen FIB-Schnitts am unveredelten Al–Si Eutektikum der Al–15Si Legierung unter Verwendung des REM-EsB-Detektors dargestellt. Einige sehr kleine, runde Phasen mit Durchmesser ≤ 500 nm (siehe Pfeile in Abb. 5.2b) werden bei Untersuchungen, die ausschließlich auf morphologischen Informationen basieren, kaum von den eutektischen Si-Platten unterschieden. Die 2-D Morphologie der größeren Phasen (mit Größen von 1–5 μm) ist zunächst nicht eindeutig den in der Literatur bekannten 2-D Morphologien zuzuordnen, wird aber im nächsten Abschnitt 5.1.2 angegeben. Die chemische Zusammensetzung der hellen Phasen wurde mittels REM-EDX-Messungen an den Schnittflächen von FIB-Schnitten untersucht. Es hat sich gezeigt, dass diese Phasen das Verunreinigungselement Fe sowie zusätzliche Verunreinigungselemente enthalten, die in den untersuchten Al–Si Legierungen vorhanden sind.

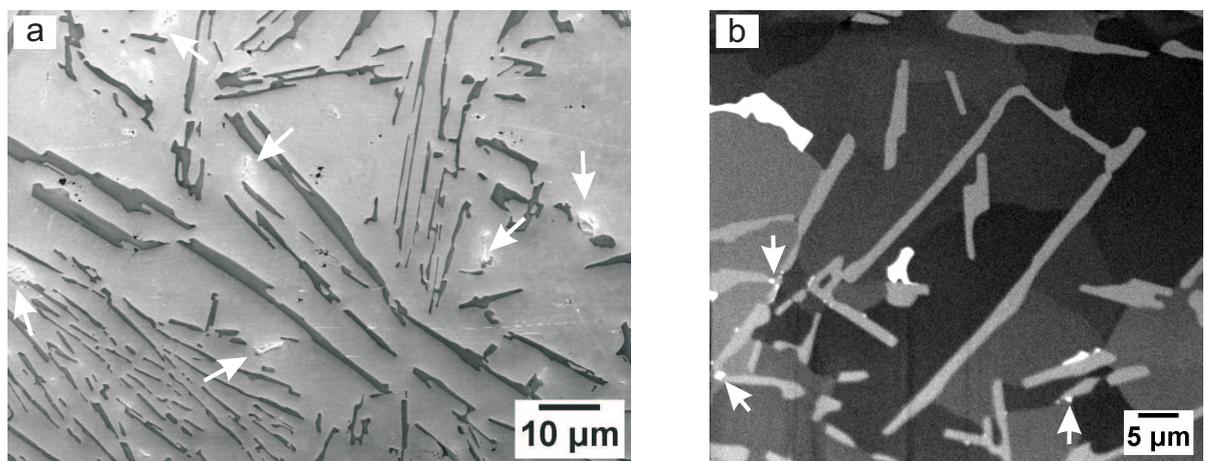


Abb. 5.2: REM-Aufnahmen der eutektischen Mikrostruktur der unveredelten Al–Si Legierungen: (a) Inlens SE-Aufnahme der polierten Oberfläche der Al–10Si Legierung. (b) REM-EsB-Aufnahme eines FIB-präparierten Querschnitts in der eutektischen Mikrostruktur der Al–15Si Legierung (dunkelgrau = Al, hellgrau = Si, weiß = Fe-reiche Phase). Einige Fe-reiche Phasen mit Größen ≤ 500 nm sind durch Pfeile markiert.

Es ist in Abb. 5.2b deutlich zu erkennen, dass sowohl die Si-Platten als auch die Fe-reichen Phasen in einer eutektischen Al-Matrix eingebettet sind. Innerhalb der eutektischen Al-Phase variiert der Kontrast leicht aufgrund kristallographischer Orientierungsunterschiede des polykristallinen Aufbaus der Al-Matrix.

Wegen der sehr ähnlichen Verteilung und Morphologie der Fe-reichen Phasen in den unver-

edelten Al–Si Legierungen, werden im Folgenden die Untersuchungen zu Struktur, 2-D und 3-D Morphologie der Fe-reichen Phasen in der Al–15Si Legierung im Detail vorgestellt.

5.1.2 Identifizierung der Fe-reichen Phase

Eine Zuordnung der Kristallstruktur und damit des Typs der Fe-reichen Phase ist nicht eindeutig, wenn ausschließlich von morphologischen Informationen auf die Kristallstruktur geschlossen wird. Diese auf Morphologie basierende Zuordnung kann aufgrund ähnlicher Morphologien verschiedener Phasen irreführend sein [122]. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine eindeutige Identifizierung der Fe-reichen Phasen sowohl durch Strukturbestimmung über SAED-Aufnahmen als auch durch Zusammensetzungsanalyse mittels EDX im TEM bestimmt.

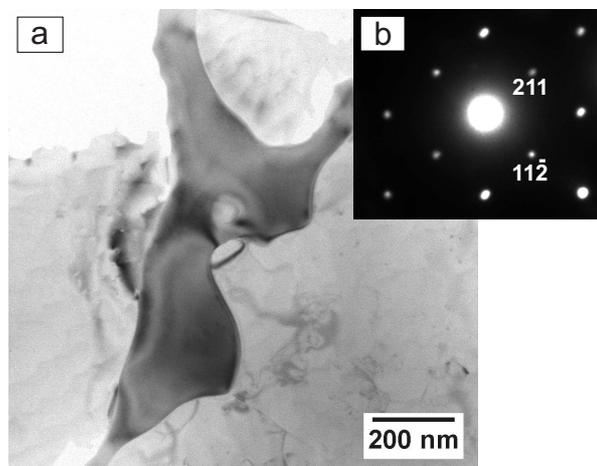


Abb. 5.3: Fe-reiche α -Phase in der unveredelten Al–15Si Legierung: (a) TEM-Hellfeld-Aufnahme zeigt die 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“. (b) SAED-Aufnahme der Fe-reichen α -Phase entlang der $[3\bar{5}1]$ -Zonenachse.

Sowohl die Fe-reichen als auch die von weiteren Verunreinigungen stammenden intermetallischen Phasen, erscheinen in TEM-Hellfeld-Untersuchungen wegen dem Massenkontrast dunkler als das umgebende Al–Si Eutektikum. In Abb. 5.3a ist eine typische TEM-Hellfeld-Aufnahme einer Fe-reichen Phase in der eutektischen Mikrostruktur der unveredelten Al–15Si Legierung gezeigt. Eine dazugehörige SAED-Aufnahme ist in Abb. 5.3b dargestellt. In Tab. 5.1 sind die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen der im unveredelten Al–Si Eutektikum beobachteten Fe-reichen Phasen zusammengefasst.

Die Kristallstruktur der Fe-reichen Phase wurde in dieser Arbeit als kubisch-raumzentriert (krz), Raumgruppe $Im\bar{3}$, mit Gitterparameter $a = 1,271$ nm identifiziert. Die mittlere chemische Zusammensetzung dieser Phase (siehe Tab. 5.1) weist eine Stöchiometrie von $Al_{12}(Fe, Mn)_4Si_2$ auf und entspricht einer Fe-reichen Phase vom Typ α -Al(Fe, Mn)Si mit 138 Atomen/Einheitszelle [123]. Es wurde beobachtet, dass diejenigen Fe-reichen α -Phasen mit Größen bis zu ~ 5 μ m in Abb. 5.2b eine 2-D Morphologie besitzen, die in der Literatur als sog.

Tab. 5.1: Kristallstruktur und mittlere chemische Zusammensetzung der Fe-reichen Phase (in at.%) gemessen über Feinbereichs-Elektronenbeugung bzw. energiedispersive Spektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop.

Fe-reiche Phase	2-D Morphologie	Kristallstruktur	Gitterparameter	Al	Si	Fe	Mn
			nm	at.%			
α	„Chinesische Zeichen“	Kubisch (krz)	$a = 1,271$	66,9	11,5	21,1	0,5

„chinesische Zeichen“ bekannt ist. Der Ausdruck „chinesische Zeichen“ wird dabei allgemein akzeptiert um bestimmte (Fe-reiche) intermetallische Phasen in 2-D zu charakterisieren [54].

5.1.3 3-D Mikrostruktur

Die Darstellung der 3-D Morphologie der eutektischen Si-Phase und der Fe-reichen α -Phase mittels FIB-Tomographie ist in Abb. 5.4a für die unveredelte Al–15Si Legierung gezeigt. Die Si-Platten in der unveredelten Legierung wachsen verzweigt und formen dadurch ein lamellares Netzwerk von Si-Platten aus. Es konnte in 3-D beobachtet werden, dass sich die Fe-reichen Phasen stets in unmittelbarer Nähe der Si-Platten befinden. Dabei liegen sie nicht notwendigerweise an den Enden bzw. Ecken der Si-Platten, wie in einer früheren Studie [21] im TEM beobachtet wurde, sondern sind auch entlang der Plattenoberflächen zu finden. Diejenigen Fe-reichen α -Phasen mit Durchmesser ≤ 500 nm (siehe Pfeile in Abb. 5.2b) besitzen sphärische 3-D Morphologie.

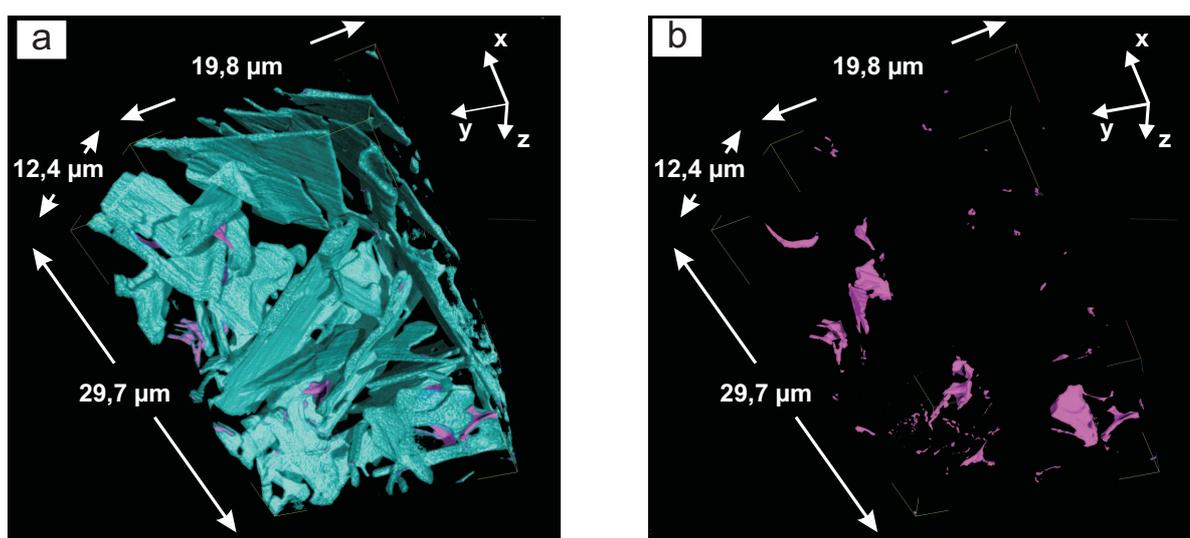


Abb. 5.4: Darstellung der 3-D Morphologie a) der eutektischen Si-Phase (in cyan) und der Fe-reichen α -Phase (in magenta) sowie (b) separate Darstellung nur der Fe-reichen α -Phasen in der unveredelten Al–15Si Legierung mittels FIB-EsB Tomographie. Die eutektische Al-Phase ist übersichtshalber nicht gezeigt.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass sich die Fe-reichen α -Phasen als Einschlüsse zwischen den Si-Platten und der eutektischen Al-Matrix ausscheiden. Eine separate 3-D Darstellung der Fe-reichen Phasen ist in Abb. 5.4b gezeigt. Die feine 3-D Morphologie solcher Fe-reichen Phasen wurde bisher als „verschachtelt-verzweigte“ Struktur beschrieben [26]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde beobachtet, dass sich die Fe-reiche α -Phase entweder in sphärischer Morphologie ausbildet oder als dünne, sehr flache „Blätter“, die bevorzugt entlang der Oberfläche der Si-Platten liegen. Oft verbinden diese „Blätter“ zwei unterschiedliche Si-Platten entlang der Grenzfläche zweier eutektischer Al-Körner. Der abgeschätzte Volumenanteil der eutektischen Si-Phase innerhalb des untersuchten Volumens in Abb. 5.4a beträgt 13,6 Vol.%, der Volumenanteil der Fe-reichen α -Phase 0,3 Vol.%.

5.2 Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–Si Legierungen

5.2.1 Mikrostrukturelle Merkmale

In den Sr-veredelten Legierungen konnte an geätzten Proben lichtmikroskopisch die Verteilung der Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner und somit auch der mikrostrukturelle Aufbau der eutektischen Körner (z.B. eutektische Zell- und Korngrenzen) beobachtet werden. Dies ist möglich, da die eutektischen Korn- und Zellgrenzen in Sr-veredelten Legierungen durch die Anreicherung von Verunreinigungen leichter zu identifizieren sind [124]. Im Folgenden werden lichtmikroskopische Aufnahmen von geätzten Oberflächen der Mikrostruktur beider Sr-veredelten Legierungen Al–10Si (200 ppm Sr) bzw. Al–15Si (60 ppm Sr) gezeigt und bzgl. ihrer Gefügebestandteile beschrieben. Da im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde, dass die Sr-veredelte eutektische Mikrostruktur (wie im Fall der unveredelten Mikrostruktur) für beide Al–10Si und Al–15Si Legierungen sehr ähnlich ist, werden im Abschnitt zu den TEM-Untersuchungen nur die Ergebnisse für die Sr-veredelte Al–10Si Legierung vorgestellt.

Sr-veredelte Al–15Si Legierung

In Abb. 5.5 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Sr-veredelten Mikrostruktur der Al–15Si Legierung gezeigt. Es ist in Abb. 5.5a deutlich zu erkennen, dass die primären Gefügebestandteile, in Form von polyedrischen Si-Primärkristallen und Al-Dendriten, inhomogener verteilt sind als im unveredelten Zustand (siehe Abb. 5.1b). Die Si-Primärkristalle sind größer bei geringerer Anzahl pro Flächeneinheit und liegen in der Mikrostruktur angehäuft vor, d.h. es existiert eine Clusterbildung der Si-Primärkristalle in der Schmelze.

Der in Abb. 5.5a rechteckig markierte Bereich ist in (b) vergrößert abgebildet. Die drei in Abb. 5.5a gezeigten Si-Primärkristalle in der Mitte sind von hellen und dunklen Bereichen, bestehend aus eutektischer Mikrostruktur und primären Al-Dendriten, umrandet. Daraus folgt,

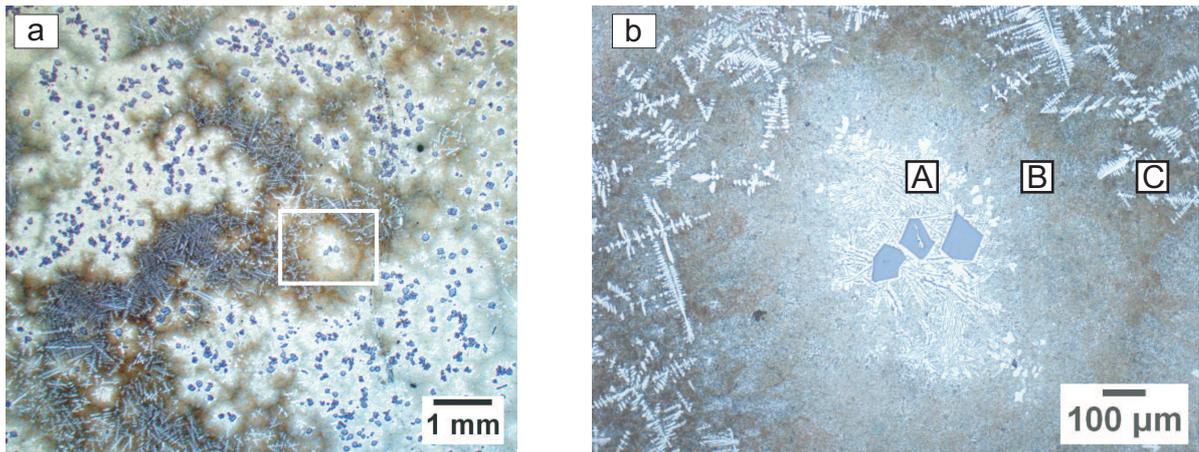


Abb. 5.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–15Si Legierung (geätzte Oberfläche): (a) Die Verteilung der eutektischen Körner wird durch Helligkeitsunterschiede sichtbar. Die rechteckige Fläche markiert ein eutektisches Korn, das vergrößert in (b) abgebildet ist. Drei Bereiche mit unterschiedlichen mikrostrukturellen Merkmalen im eutektischen Korn sind gekennzeichnet: unveredelter Bereich mit Si-Primärkristallen in der Kornmitte (Bereich A), veredelte eutektische Mikrostruktur (Bereich B), Bereich des Zusammenstoßes eutektischer Körner (Bereich C).

dass die eutektischen Körner in der übereutektischen Al–15Si Legierung unmittelbar an den Si-Primärkristallen gewachsen sind. Die drei Si-Primärkristalle in Abb. 5.5b kennzeichnen somit das Zentrum eines eutektischen Kornes.

Es konnten in der Sr-veredelten Al–15Si Legierung drei durch mikrostrukturelle Merkmale unterscheidbare Bereiche innerhalb eines eutektischen Kornes identifiziert werden:

- **Bereich A:** entspricht dem sehr hellen (weißen) Bereich, der aus unveredeltem Al–Si Eutektikum (Si-Platten) mit einem oder mehreren Si-Primärkristallen in der Kornmitte besteht.
- **Bereich B:** entspricht dem hellen (Übergangs-)Bereich, in dem veredeltes Al–Si Eutektikum mit feinen Si-Fasern sowie nahezu keine Fe-reichen Phasen vorliegen.
- **Bereich C:** entspricht dem dunklen (äußeren) Bereich mit veredeltem Al–Si Eutektikum und eutektischen Zell- und Korngrenzen. Es wurden hier zwei Fe-reiche Phasen (mit der 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ bzw. sehr feine, dünne Nadeln) entlang eutektischer Zell- und Korngrenzen identifiziert. Zusätzlich zur eutektischen Mikrostruktur liegen in dem äußeren Bereich primäre Al-Dendriten vor.

Sr-veredelte Al–10Si Legierung

Die Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–10Si Legierung (siehe Abb. 5.6a) enthält wie im unveredelten Zustand primäre Al-Dendriten, die gleichmäßig in der Mikrostruktur verteilt sind.

Das Al–Si Eutektikum besteht aus hellen, runden Bereichen mit Radien von bis zu $650\ \mu\text{m}$, die von dunkleren Bereichen umgeben sind. Es wird angenommen, dass durch die Helligkeitsunterschiede mikrostrukturelle Unterschiede im Aufbau der eutektischen Körner sichtbar gemacht werden. Die hellen Bereiche entsprechen dabei den zentralen Bereichen der eutektischen Körner.

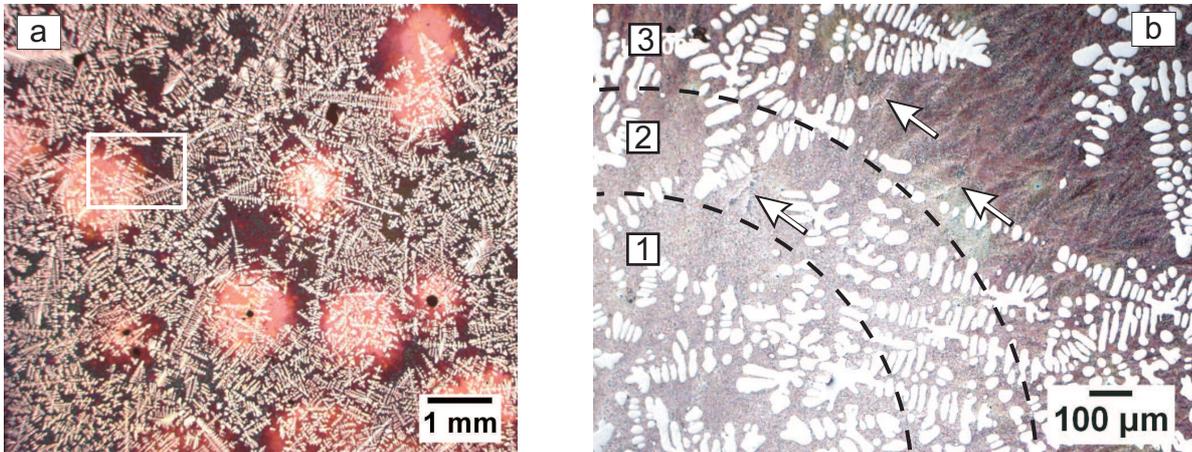


Abb. 5.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–10Si Legierung (geätzte Oberfläche): (a) Die Helligkeitsunterschiede innerhalb des Al–Si Eutektikums lassen sich auf mikrostrukturelle Unterschiede der eutektischen Körner zurückführen. Die rechteckige Fläche markiert ein eutektisches Korn, das vergrößert in (b) abgebildet und durch drei unterschiedliche Bereiche gekennzeichnet ist. Bereich 1: zentraler Bereich (Kornmitte) mit fein-veredeltem Al–Si Eutektikum ohne Fe-reiche Phasen; Bereich 2: ringförmiger Übergangsbereich mit fein-veredeltem Al–Si Eutektikum und eutektischen Zellgrenzen, an denen Fe-reiche Phasen mit 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ (siehe Pfeil) vorliegen; Bereich 3: äußerer Bereich mit fein-veredeltem Al–Si Eutektikum (radial nach außen gerichtete Si-Fasern) und Fe-reiche Nadeln entlang eutektischer Zellgrenzen (siehe Pfeile).

Der in Abb. 5.6a rechteckig markierte Bereich ist in (b) vergrößert abgebildet. Mithilfe umfangreicher lichtmikroskopischer Untersuchungen in Kombination mit REM-Untersuchungen konnten drei durch mikrostrukturelle Merkmale unterscheidbare Bereiche innerhalb der eutektischen Körner der Sr-veredelten Al–10Si Legierung definiert werden:

- **Bereich 1** entspricht dem Zentrum des hellen Bereichs, d.h. der Kornmitte (Kornbereich mit $r < 400\ \mu\text{m}$). Hier weist das eutektische Korn ein typisch fein-veredeltes Al–Si Eutektikum mit feinen Si-Fasern sowie keine Fe-reichen Phasen auf.
- **Bereich 2** entspricht dem ringförmigen Übergangsbereich um die Kornmitte, der in Abb. 5.6 ebenfalls hell erscheint (Kornbereich mit $400\ \mu\text{m} \leq r \leq 650\ \mu\text{m}$). In diesem Übergangsbereich liegt das Al–Si Eutektikum ebenfalls fein-veredelt vor, enthält jedoch teilweise eutektische Zellgrenzen. Entlang dieser eutektischen Zellgrenzen befinden sich Fe-reiche Phasen mit der 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ (siehe Pfeil im Bereich 2 in Abb. 5.6b).

- **Bereich 3** entspricht dem äußeren, dunklen Bereich des Korns (Kornbereich mit $r > 650 \mu\text{m}$). Hier besteht das Al–Si Eutektikum vorwiegend aus eutektischen Zellen mit Si-Fasern, die radial vom Wachstumszentrum aus nach außen gerichtet sind. Eine zweite Fe-reiche Phase, die in 2-D in Form dünner Nadeln vorliegt und in den unveredelten Legierungen nicht beobachtet wurde, ist im äußeren Bereich des Korns zu finden (siehe Pfeile im Bereich 3 in Abb. 5.6b). Diese Fe-reichen Nadeln dienen häufig als definierte Abgrenzungsmerkmale der einzelnen eutektischen Zellen.

Zusätzlich zur Anreicherung der Fe-reichen Phasen an eutektischen Zellgrenzen befindet sich eine vermehrte Anreicherung der Fe-reichen Phasen an den eutektischen Korngrenzen, d.h. an den Stellen, an denen die eutektischen Körner zusammengestoßen sind. Eine eindeutige Abgrenzung der einzelnen eutektischen Körner ist jedoch in 2-D Schlifffbildern aufgrund der Überlagerung der eutektischen Mikrostruktur mit den primären Al-Dendriten nur schwierig zu erkennen.

5.2.2 Eutektische Zellen und Zellgrenzen

In den Sr-veredelten Legierungen kann man die eutektischen Zellgrenzen wegen der Gefügevergrößerung und den Einschlüssen der Fe-reichen Phasen an den eutektischen Zellgrenzen im REM gut erkennen.

In Abb. 5.7 sind REM-Aufnahmen des Al–Si Eutektikums aus den Bereichen 2 und 3 innerhalb eines eutektischen Korns der Sr-veredelten Al–10Si Legierung dargestellt.

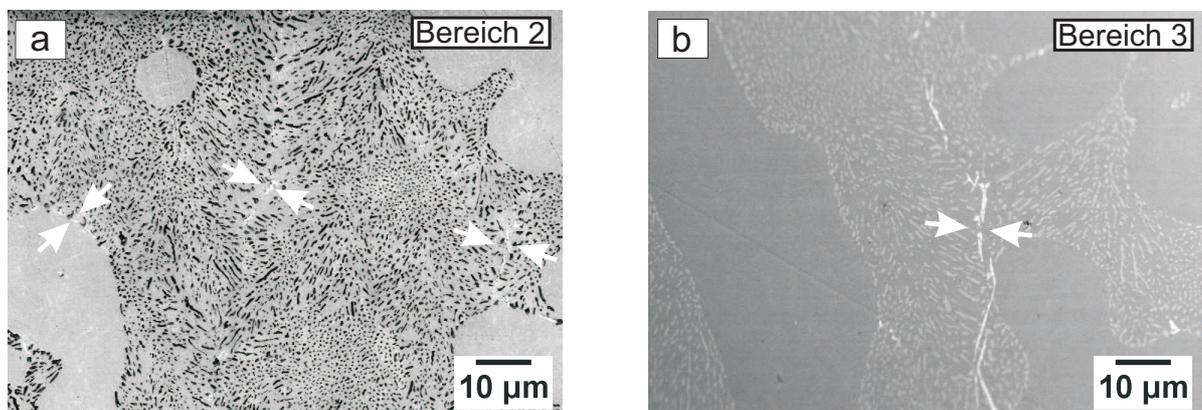


Abb. 5.7: REM-Aufnahmen des Al–Si Eutektikums aus verschiedenen Bereichen innerhalb eines eutektischen Korns in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung: (a) REM-Inlens SE-Aufnahme der eutektischen Mikrostruktur im Übergangsbereich (Bereich 2). (b) REM-EsB-Aufnahme der eutektischen Mikrostruktur im äußeren Bereich (Bereich 3).

Das veredelte Al–Si Eutektikum im Bereich 2 (siehe Abb. 5.7a) weist feine, gedungen ausgebildete runde Si-Fasern mit kleinen Faserabständen auf. Die Si-Fasern wachsen stark verzweigt innerhalb von eutektischen Zellen, wobei die einzelnen Zellen durch geringe Orientierungsunterschiede der Si-Fasern (erkennbar durch leicht unterschiedliche Faserabstände) und

die eutektischen Zellgrenzen durch Einschlüsse von Fe-reichen Phasen (markiert durch Pfeile in Abb. 5.7a) zu erkennen sind. Das Al–Si Eutektikum weist in der Nähe der eutektischen Zellgrenzen eine Vergrößerung der Morphologie der eutektischen Si-Phase auf, d.h. die eutektische Si-Phase ist hier weniger fein und faserförmig ausgebildet und besitzt größere Abstände innerhalb der Al-Matrix. Die eutektischen Zellen und somit auch die Fe-reichen Phasen wurden bevorzugt in der Nähe von primären Al-Dendriten beobachtet (siehe linke Pfeile in Abb. 5.7a). Das veredelte Al–Si Eutektikum in Bereich 3 (siehe Abb. 5.7b) besteht aus feinen Si-Fasern, die bevorzugt ausgerichtetes Wachstum vom Zentrum des eutektischen Korn radial nach außen aufweisen. In der Nähe der eutektischen Zellgrenzen existiert in Bereich 3 keine Vergrößerung der Morphologie der eutektischen Si-Phase, jedoch ein bevorzugtes Wachstum der feinen Si-Fasern in Richtung der eutektischen Zellgrenzen. Es sind deutlich die dünnen Fe-reichen Nadeln in einem verbundenen Netzwerk entlang der eutektischen Zellgrenze zu erkennen.

Um die mikrostrukturellen Merkmale der eutektischen Zellen im Detail zu untersuchen, wurden innerhalb der drei gekennzeichneten Bereiche des Kornes in Abb. 5.6 gezielt FIB-Schnitte durchgeführt. In Abb. 5.8 sind REM-Aufnahmen der Mikrostruktur an den Schnittflächen von FIB-Schnitten aus den drei Bereichen dargestellt: (a) fein-veredeltes Al–Si Eutektikum (sowohl im Bereich 1 als auch innerhalb der eutektischen Zellen im Bereich 2 beobachtet), (b) eutektische Zellgrenze und Fe-reiche Phase mit der deutlich ausgeprägten 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ (Bereich 2) und (c) eutektische Zellgrenze mit dünnen Fe-reichen Nadeln (Bereich 3).

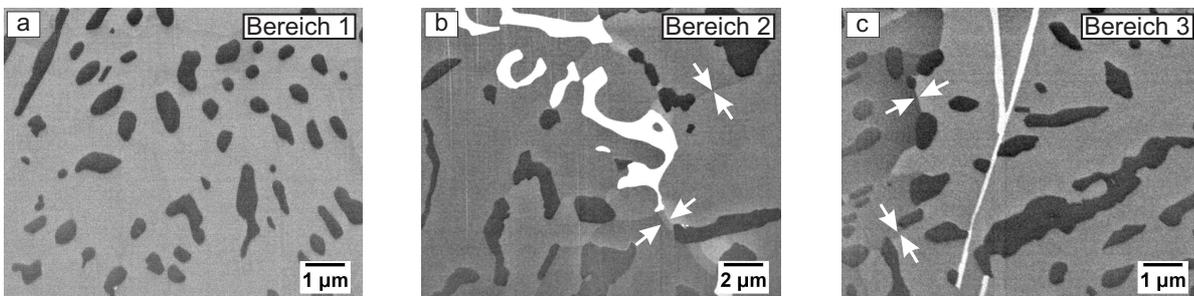


Abb. 5.8: REM-Inlens SE-Aufnahmen der Schnittflächen von FIB-Schnitten an mikrostrukturellen Merkmalen der Sr-veredelten Al–10Si Legierung (siehe Abb. 5.6). (a) Bereich 1: veredeltes Al–Si Eutektikum mit sehr fein ausgebildeten Si-Fasern; (b) Bereich 2: vergrößertes Al–Si Eutektikum und Fe-reiche α -Phase mit der 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ (weiß) entlang der eutektischen Zellgrenze; (c) Bereich 3: Al–Si Eutektikum mit feinen Si-Fasern und Fe-reichen δ -Plättchen (weiß) an der eutektischen Zellgrenze. Die Pfeile in (b) und (c) markieren die Grenzflächen der (polykristallinen) eutektischen Al-Matrix.

Entlang der eutektischen Zellgrenzen in Abb. 5.8b und c wurden zusätzlich FIB-Serienschnitte aufgenommen und zu FIB-Tomogrammen weiterverarbeitet (siehe Abschnitt 5.2.4). Das feinveredelte Al–Si Eutektikum in Abb. 5.8a besteht aus dicht gedrungenen Si-Fasern mit sehr kleinen Faserabständen $\sim 1 \mu\text{m}$ und einer eutektischen Al-Matrix, in der keine kristallogra-

phischen Orientierungsunterschiede erkennbar sind. Dies weist auf kontinuierliches (gekoppeltes) Wachstum der eutektischen Al-Phase innerhalb der fein-veredelten Bereiche hin. Die Mikrostruktur an den eutektischen Zellgrenzen im Bereich 2 (siehe Abb. 5.8b) besteht aus vergrößerten, weniger rund ausgebildeten Si-Fasern mit größeren Faserabständen $\geq 2 \mu\text{m}$ und einer polykristallinen eutektischen Al-Matrix. An den Grenzflächen der Al-Matrix (markiert durch Pfeile in Abb. 5.8b) ist die Fe-reiche Phase mit der 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ sichtbar. Diese Fe-reiche Phase scheidet sich in den Sr-veredelten Legierungen mit Größen $\geq 5 \mu\text{m}$ aus und ist somit größer als im unveredelten Zustand (siehe Abb. 5.2).

Die Mikrostruktur an den eutektischen Zellgrenzen in Bereich 3 (siehe Abb. 5.8c) weist sehr fein ausgebildete Si-Fasern sowie Grenzflächen der eutektischen Al-Matrix (markiert durch Pfeile in Abb. 5.8c) auf. Die Si-Fasern wurden (bei FIB-Serienschnitten entlang der eutektischen Zellgrenzen) häufig entlang ihrer Faserachse angeschnitten. Eine Si-Faser, die entlang ihrer Oberfläche angeschnitten wurde, ist z.B. in Abb. 5.8c rechts von der eutektischen Zellgrenze zu erkennen. Dies weist darauf hin, dass die Si-Fasern bevorzugt in Richtung der eutektischen Zellgrenzen wachsen. In der Nähe der Grenzflächen der Al-Matrix (markiert durch Pfeile in Abb. 5.8c) befinden sich $\leq 250 \text{ nm}$ dünne Fe-reiche Nadeln. Diese Nadeln sind in 3-D plattenförmig und wurden nicht unmittelbar an den Grenzflächen der eutektischen Al-Matrix beobachtet. Die dünnen Fe-reichen Plättchen wachsen anisotrop und erreichen Längen von einigen μm (gemessen auf der Probenoberfläche). Außerdem konnte im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden, dass in 2-D Abbildungen getrennt vorliegende Fe-reiche Plättchen oft in 3-D verbunden sind.

5.2.3 Identifizierung der Fe-reichen Phasen

Eine Fe-reiche Phase mit der 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ an einer eutektischen Zellgrenze aus Bereich 2 ist mittels TEM-Hellfeld in Abb. 5.9a gezeigt. Die Phase weist zwar keine Facetten, jedoch eine stark gewundene Oberfläche auf. Ein aus dem gekennzeichneten Bereich aufgenommene SAED-Aufnahme ist in Abb. 5.9b dargestellt. Die Kristallstruktur ist wie im Fall der unveredelten Legierungen kubisch-raumzentriert (krz), Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}$, mit Gitterparameter $a = 1,253 \text{ nm}$. Durch SAED-Untersuchungen aus verschiedenen Bereichen der in Abb. 5.9a gezeigten Fe-reichen Phase wurde festgestellt, dass die Phase aus polykristallinen Bereichen zusammengesetzt ist. Daraus folgt, dass mehrere getrennt gewachsene Fe-reiche Phasen an den eutektischen Zellgrenzen zusammengestoßen sein müssen. Die mittlere chemische Zusammensetzung dieser Fe-reichen Phasen (siehe Tab. 5.2) weist eine Stöchiometrie von $\text{Al}_{14}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ auf. Die Fe-reiche Phase ist vom Typ $\alpha\text{-Al}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}$ und somit ähnlich der Fe-reichen Phase in den unveredelten Legierungen (siehe Abb. 5.3).

Eine TEM-Hellfeld-Aufnahme der zweiten Fe-reichen Phase mit nadel- (2-D) bzw. plättchenförmiger (3-D) Morphologie ist in Abb. 5.9c dargestellt. Entlang der Wachstumsrichtung der

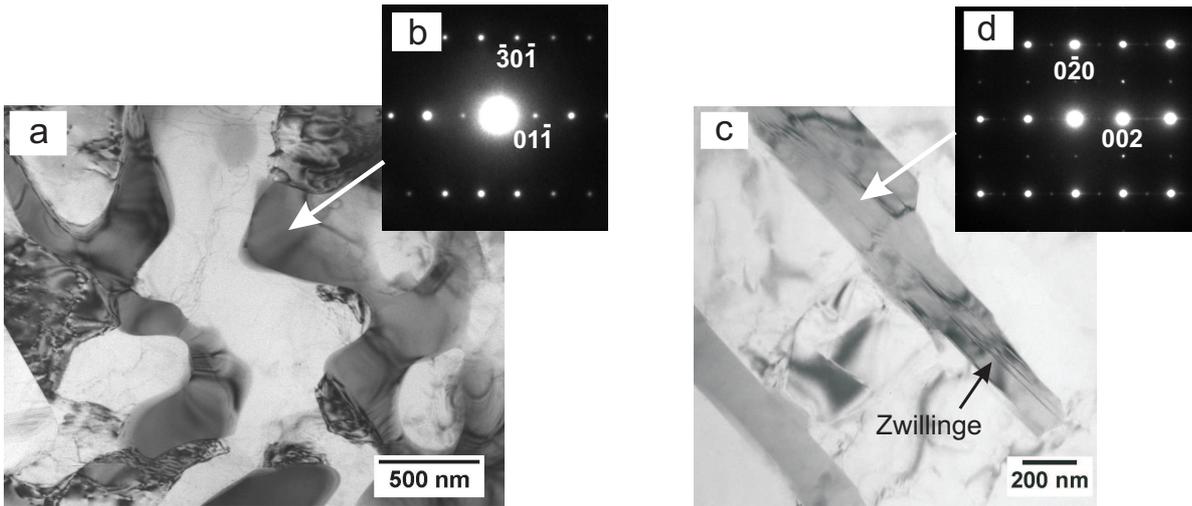


Abb. 5.9: Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–10Si Legierung: (a) TEM-Hellfeld-Aufnahme und (b) SAED-Aufnahme der Fe-reichen α -Phase entlang der $[\bar{1}33]$ -Zonenachse; (c) TEM-Hellfeld-Aufnahme und (d) SAED-Aufnahme der Fe-reichen δ -Phase entlang der $[100]$ -Zonenachse.

Fe-reichen Plättchen sind in Abb. 5.9c deutlich Zwillingsebenen zu erkennen. Dies lässt auf anisotropes facettiertes Wachstum der Plättchen entlang bestimmter Richtungen schließen. Die SAED-Aufnahme in Abb. 5.9d stammt von dem mit dem Pfeil markierten Plättchen. Die Kristallstruktur der Fe-reichen Plättchen entspricht einer tetragonalen Struktur mit der Einheitszelle des Typs PdGa_5 und den Gitterparametern $a = 0,614 \text{ nm}$ und $c = 0,957 \text{ nm}$. Diese Struktur ist in Übereinstimmung mit der Al_3FeSi_2 -Phase, die in Ref. [125] beobachtet wurde und in der Literatur als Fe-reiche δ -Phase bekannt ist [126].

Tab. 5.2: Kristallstruktur und mittlere chemische Zusammensetzung der Fe-reichen Phasen (in at.%) gemessen über Feinbereichs-Elektronenbeugung bzw. energiedispersive Spektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop. Das Verhältnis Fe/Si wurde zum Vergleich mit Literaturwerten über Gew.% berechnet.

Fe-reiche Phase	2-D Morphologie	Kristallstruktur	Gitterparameter	Al	Si	Fe	Fe/Si
			nm	at.%			
α	„Chinesische Zeichen“	Kubisch (krz)	$a = 1,253$	73,6	10,4	16,0	3,1
δ	Nadeln	Tetragonal	$a = 0,614; c = 0,957$	57,1	27,6	15,3	1,1

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine leicht abweichende Stöchiometrie (Al_4FeSi_2) für die Fe-reiche δ -Phase gemessen. In Tab. 5.2 ist die TEM-Analyse der in den Sr-veredelten Al–Si Legierungen beobachteten Fe-reichen Phasen zusammengefasst. Es ist demnach zu erkennen, dass die Fe-reiche δ -Phase einen höheren Si-Gehalt als die Fe-reiche α -Phase besitzt.

5.2.4 3-D Mikrostruktur

Um die Morphologie der eutektischen Si-Phase in 3-D zu untersuchen, wurde gezielt ein FIB-Tomogramm im Bereich B des eutektischen Kornes der Sr-veredelten Al–15Si Legierung (siehe Abb. 5.5b) erstellt. Die beobachtete 3-D Morphologie ist in Abb. 5.10a in einem analysierten Volumen von $21,2 \times 15,9 \times 8,6 \mu\text{m}^3$ und in Abb. 5.10b in einem Ausschnitt ($11 \times 2 \times 9 \mu\text{m}^3$) dargestellt. Die eutektische Al-Phase ist übersichtshalber nicht gezeigt.

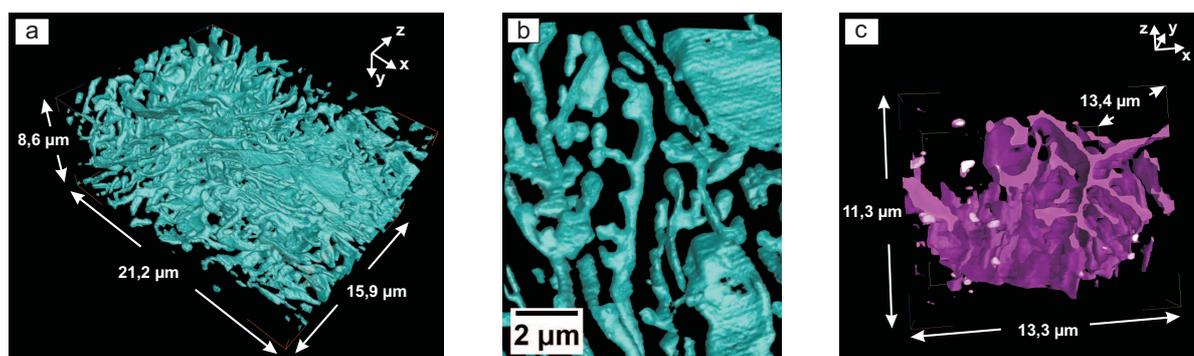


Abb. 5.10: Darstellung der 3-D Morphologie der eutektischen Si-Phase und der Fe-reichen Phase in der Sr-veredelten Al–15Si Legierung mittels FIB-Tomographie: (a) korallenförmiges Netzwerk der Si-Fasern im Bereich B des eutektischen Kornes; (b) Ausschnitt ($11 \times 2 \times 9 \mu\text{m}^3$) aus (a); (c) 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phase im Bereich C des eutektischen Kornes.

In Abb. 5.10a ist eine überwiegend korallenförmiges Netzwerk der eutektischen Si-Phase zu erkennen. Mit dem Ausschnitt in Abb. 5.10b wird jedoch deutlich, dass die Morphologie der eutektischen Si-Phase eher als Übergangsform von schmalen Si-Plättchen zu Si-Fasern besteht. Die feinen Si-Fasern sind miteinander verbunden und bilden ein hochverzweigtes Netzwerk aus. Der abgeschätzte Volumenanteil der eutektischen Si-Phase innerhalb des untersuchten Volumens in Abb. 5.10a beträgt 12 Vol.%.

Abb. 5.10c zeigt die 3-D Darstellung einer Fe-reichen α -Phase mit der 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“, die in der Sr-veredelten Al–15Si Legierung an den eutektischen Zellgrenzen im Bereich C der eutektischen Körner (siehe Abb. 5.5b) beobachtet wurde. In 3-D ähnelt die Form der Fe-reichen α -Phase nicht mehr „chinesischen Zeichen“, sondern stellt sich als sehr komplexe Struktur heraus, die in einem hochverzweigten Netzwerk konzentriert vorliegt. Die Fe-reiche α -Phase ist dabei wesentlich größer als in den untersuchten unveredelten Al–Si Legierungen (siehe Abb. 5.4b). Zusätzliche intermetallische Phasen von Verunreinigungselementen, die in der Sr-veredelten Al–15Si vorhanden sind (z.B. Pb, siehe Tab. 3.1), erscheinen als sehr helle Ausscheidungen innerhalb des hochverzweigten Fe-reichen Netzwerks (weiß in Abb. 5.10b). Diese intermetallischen Phasen weiterer Verunreinigungen sind in 3-D annähernd sphärisch mit Durchmessern bis zu 700 nm.

Die 3-D Mikrostruktur der eutektischen Si-Phase (cyan) und der Fe-reichen α -Phase (magenta) entlang einer eutektischen Zellgrenze im Bereich 2 des eutektischen Kornes der Sr-

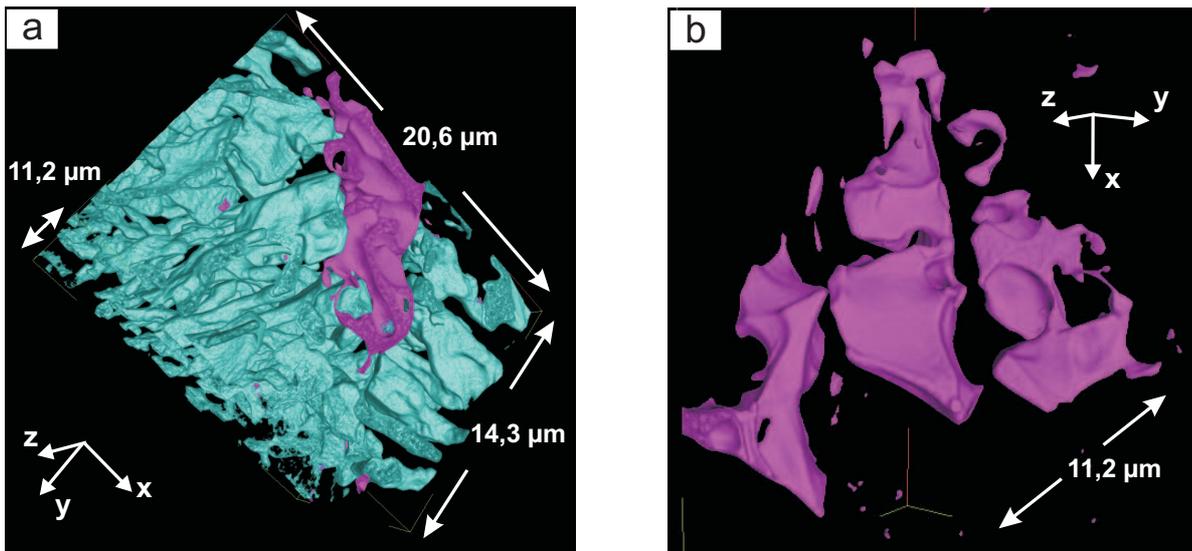


Abb. 5.11: Darstellung der 3-D Mikrostruktur an der eutektischen Zellgrenze im Bereich 2 eines eutektischen Kornes der Sr-veredelten Al–10Si Legierung mittels FIB-Tomographie: 3-D Morphologie der (a) eutektischen Si-Phase (in cyan) und der Fe-reichen α -Phase (in magenta); (b) separat dargestellte Fe-reiche α -Phase.

veredelten Al–10Si Legierung (siehe Abb. 5.6b) ist in Abb. 5.11a gezeigt. Die z-Achse des Tomogramms ist entlang der eutektischen Zellgrenze orientiert. Die FIB-Serienschnitte wurden hier mit einem Ionenstrom von 1 nA ($\Delta z = 35$ nm) durchgeführt. Die 3-D Morphologie der eutektischen Si-Phase liegt an der Zellgrenze nicht als feine Si-Fasern vor, sondern besteht aus einem Übergang von gewölbten Si-Platten zu weniger runden Si-Fasern. Diese vergrößerte gewölbte Morphologie der eutektischen Si-Phase ist weniger verzweigt als die feinen Si-Fasern innerhalb der eutektischen Zellen. Es konnte in 3-D beobachtet werden, dass Fe-reiche α -Phasen als Einschlüsse zwischen der eutektischen Si-Phase und den eutektischen Al-Körnern der beiden eutektischen Zellen vorliegen. Abb. 5.11a zeigt die 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phasen als Einschlüsse dünner „Blätter“, die an den eutektischen Zellgrenzen zu einem komplexen Netzwerk zusammengewachsen sind.

Eine separate 3-D Darstellung der Fe-reichen α -Phase aus einer Perspektive annähernd entlang der eutektischen Zellgrenze (z-Achse) ist in Abb. 5.11b dargestellt. In 3-D erscheint die Morphologie der Fe-reichen α -Phase als sehr komplexe Struktur mit stark gekrümmten Oberflächen, die Eindrücke der zusammengestoßenen eutektischen Zellen widerspiegeln. Aus der gezeigten Perspektive ist außerdem ersichtlich, dass die Fe-reiche α -Phase aus mehreren, an der eutektischen Zellgrenze angereicherten Teilen besteht. Der abgeschätzte Volumenanteil der eutektischen Si-Phase in einem untersuchten Volumen von $20,6 \times 14,3 \times 11,2 \mu\text{m}^3$ beträgt 14,9 Vol.%, der Volumenanteil der Fe-reichen α -Phase 2,2 Vol.%.

In Abb. 5.12a ist die 3-D Mikrostruktur der eutektischen Si-Fasern und der verbundenen Fe-reichen δ -Plättchen an einer typischen eutektischen Zellgrenze in Bereich 3 gezeigt. Die FIB-

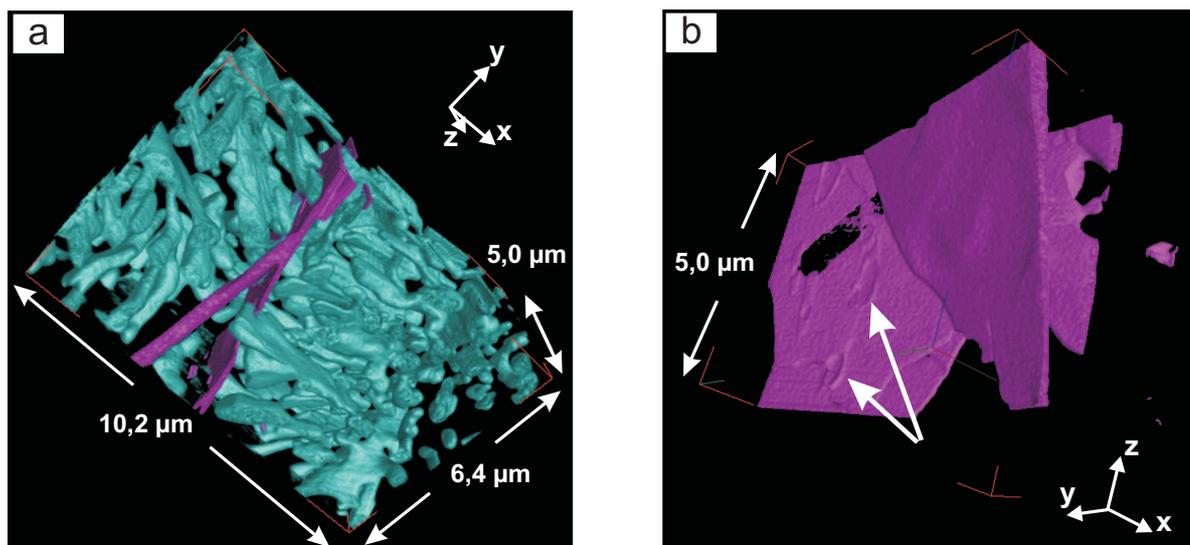


Abb. 5.12: Darstellung der 3-D Mikrostruktur an der eutektischen Zellgrenze im Bereich 3 eines eutektischen Kornes der Sr-veredelten Al–10Si Legierung mittels FIB-Tomographie: 3-D Morphologie der (a) eutektischen Si-Phase (in cyan) und der Fe-reichen δ -Plättchen (in magenta); (b) separat dargestellte Fe-reiche δ -Plättchen.

Serienschnitte wurden für dieses Tomogramm mit einem Ionenstrom von 200 pA ($\Delta z = 20$ nm) durchgeführt. Es ist deutlich eine bevorzugte Wachstumsorientierung der feinen Si-Fasern in Richtung der Fe-reichen δ -Plättchen zu erkennen. Es ist auch ersichtlich, dass die Fe-reichen Plättchen dabei um bereits vorhandene Si-Fasern herumgewachsen sind. Auf der Oberfläche beobachtete morphologische Merkmale sind in Abb. 5.12b zu erkennen. Die Löcher weisen auf Stellen hin, an denen die Fe-reichen δ -Plättchen die bereits vorhandenen Si-Fasern umwachsen haben. Die weitere Zunahme der Dicke der Fe-reichen δ -Plättchen kann außerdem zu Prägungen bzw. Eindrücken von den umgebenden Si-Fasern auf der Oberfläche der Plättchen führen (in Abb. 5.12b durch Pfeile markiert). Der abgeschätzte Volumenanteil der eutektischen Si-Phase in einem untersuchten Volumen von $10,2 \times 6,4 \times 5,0 \mu\text{m}^3$ beträgt 18,8 Vol.%, der Volumenanteil der Fe-reichen δ -Phase 2,0 Vol.%.

5.3 TAP-Analyse der eutektischen Phasen

Um den Einfluss des Veredelungselements Sr auf die eutektische Mikrostruktur von Al–Si Legierungen zu verstehen, ist eine genaue Kenntnis der Sr-Verteilung innerhalb der eutektischen Al- und Si-Phase erforderlich. Zu diesem Zweck kam in dieser Arbeit die Analyse mittels spannungs- und lasergepulster TAP an nadelförmigen Proben der Sr-veredelten Al–Si Legierungen zum Einsatz. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse der TAP-Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Dabei wird auf jeweils eine Messung sowohl der eutektischen Al- als auch der Si-Phase sowie auf eine Messung entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze im Detail eingegangen. Die Ergebnisse zur spannungsgepulsten TAP-Analyse der Sr-veredelten Al–15Si Legierung sind in Ref. [127], die Ergebnisse zur lasergepulsten TAP-Analyse der Sr-veredelten Al–10Si Legierung sind in Ref. [128] veröffentlicht. Für die jeweilige TAP-Messung wird im Folgenden detailliert das entsprechende Massenspektrum beschrieben und die detektierten Ereignisse den Elementen zugeordnet. Die eindeutige Zuordnung der Elemente zu Bereichen im Massenspektrum ist für die weitere Analyse der TAP-Daten notwendig und wird in den gezeigten Massenspektren durch farbig markierte Bereiche angegeben. Schließlich wird auf die quantitative Analyse der rekonstruierten Daten eingegangen.

5.3.1 Eutektische Al-Phase

Abb. 5.13 zeigt das typische Massenspektrum einer Messung mit der spannungsgepulsten TAP innerhalb der eutektischen Al-Phase in der Sr-veredelten Al–15Si Legierung (Anzahl der detektierten Atome $\sim 2 \cdot 10^5$). Die Al-Atome der eutektischen Al-Phase wurden in den spannungsgepulsten TAP-Messungen als ein- und zweifach geladene Ionen bei 27 amu (Atomare Masseneinheit in *atomic mass units*, amu) bzw. 13,5 amu detektiert. Zusätzlich wurden im Massenspektrum Signale von einfach geladenen Al-Hydriden, d.h. AlH^+ und AlH_2^+ , bei 28 und 29 amu identifiziert. Eine mögliche Überlagerung dieser Signale mit Si in Form von einfach geladenen Si-Isotopen kann dabei ausgeschlossen werden, da in den Massenspektren der eutektischen Al-Phase kein ausgeprägtes Signal vom einfach geladenen Isotop $^{30}\text{Si}^+$ bei 30 amu vorlag.

In den spannungsgepulsten TAP-Messungen feldverdampften die Si-Atome innerhalb der eutektischen Al-Phase ausschließlich im zweifach geladenen Zustand und kein messbares Signal von Si-Hydriden wurde detektiert. Die Si^{2+} -Isotopenverhältnisse wiesen Häufigkeiten auf, die annähernd den natürlichen Isotopenverhältnissen des Si entsprachen. Aus diesem Grund kann ein möglicher Überlapp der Si-Isotope ($^{28}\text{Si}^{2+}$ bzw. $^{29}\text{Si}^{2+}$) mit zweifach geladenen Al-Hydriden (AlH^{2+} bzw. AlH_2^{2+}) ausgeschlossen werden. Die mittlere Si-Konzentration in der eutektischen Al-Phase berechnet sich zu $1,64 \pm 0,06$ at.% Si. Neben den Signalen, die eindeutig Al und Si zugeordnet werden konnten, wurde in jeder spannungsgepulsten TAP-Messung

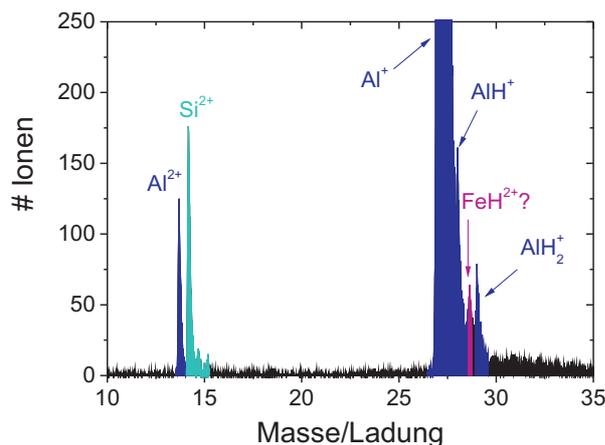


Abb. 5.13: Typisches Massenspektrum der eutektischen Al-Phase in der Sr-veredelten Al-15Si Legierung, gemessen mit spannungsgepulster TAP.

ein Signal bei 28,5 amu detektiert. Dieses Signal stammt vermutlich vom Element Fe, das als zweifach geladenes Hydrid FeH^{2+} bei 28,5 amu feldverdampft. Das bedeutet, dass das bei 28 amu als AlH^+ identifizierte Signal möglicherweise von zweifach geladenen Fe^{2+} -Ionen überlagert ist. Eine quantitative Abschätzung der Fe-Konzentration unter ausschließlicher Berücksichtigung des $^{28,5}\text{FeH}^{2+}$ -Signals (nach Abzug des Untergrunds im Massenspektrum) ergibt eine mittlere Konzentration von $0,09 \pm 0,01$ at.% Fe. Dieser Wert ist jedoch deutlich höher als die Löslichkeit von Fe in Al (siehe Abschnitt 2.1.2). In den in dieser Arbeit durchgeführten spannungsgepulsten TAP-Messungen der eutektischen Al-Phase wurden keine Signale von ein- bzw. zweifach geladenen Sr-Isotopen im Bereich des Massenspektrums von 86–88 amu bzw. 43–44 amu detektiert.

In Abb. 5.14a ist das dem Massenspektrum in Abb. 5.13 entsprechende Elementverteilungsbild von Si-Atomen in der eutektischen Al-Phase in einem untersuchten Volumen von $11 \times 11 \times 162 \text{ nm}^3$ dargestellt. Die Al-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt. Um die lokale Verteilung der Si-Atome in der eutektischen Al-Phase zu untersuchen, wurde eine im verwendeten Programm „Tap3Ddata“ enthaltene Clusteranalyse [129] mit einem Schwellwert von ≥ 21 at.% Si durchgeführt.

Die 3-D Rekonstruktion eines an der Oberfläche des analysierten Volumens angeschnittenen Si-reichen Clusters ist in Abb. 5.14b dargestellt. Die abgeschätzte Si-Konzentration des Clusters (Anzahl der detektierten Atome ~ 88) entspricht $81,8 \pm 8,0$ at.% Si. Da Al in Si praktisch nicht löslich ist (siehe Abb. 2.1) wird die hohe Al-Konzentration des Clusters vermutlich auf lokale Vergrößerungseffekte [130, 131] an der Grenzfläche zwischen Cluster und der umgebenden Al-Matrix zurückzuführen sein. Lokale Vergrößerungseffekte als Rekonstruktionsartefakte von TAP-Daten entstehen durch die unterschiedlichen Verdampfungsfeldstärken der

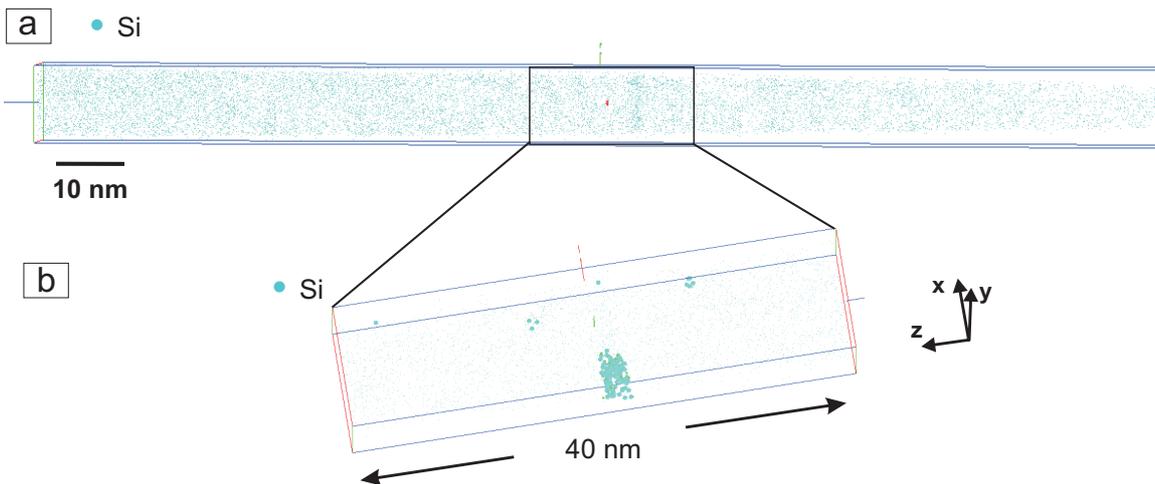


Abb. 5.14: Spannungsgeladene TAP-Messung der eutektischen Al-Phase in der Sr-veredelten Al–15Si Legierung: (a) 3-D Rekonstruktion der Atompositionen von Si in der eutektischen Al-Phase in einem analysierten Volumen von $11 \times 11 \times 162 \text{ nm}^3$. Die Al-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt. Der rechteckig markierte Bereich ist in (b) vergrößert abgebildet. (b) Position eines Si-reichen Clusters, berechnet mit einem Schwellwert von $\geq 21 \text{ at.}\% \text{ Si}$.

im Cluster bzw. der Ausscheidung enthaltenen Elemente und der Matrix. Bereiche, die lokal eine höhere Verdampfungsfeldstärke als die Matrix besitzen, werden lateral vergrößert und mit einer geringeren Dichte rekonstruiert [132]. Daraus folgt, dass vermutlich einige bei der Clusteranalyse berücksichtigte Al-Atome von der umgebenden eutektischen Al-Phase stammen. Da das Volumen des angeschnittenen Si-reichen Clusters sehr klein ist ($5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$), kann diese clusterartige Anreicherung von Si-Atomen nicht eindeutig der eutektischen Si-Phase, einem Si-Primärkristall oder sogar der Bildung eines kleinen Si-reichen Clusters in der eutektischen Al-Phase zugeordnet werden. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass sich keine Atome des Veredelungselements Sr entlang der Al/Si Grenzfläche des Si-reichen Clusters befinden.

5.3.2 Eutektische Si-Phase

In Abb. 5.15 ist ein typisches Massenspektrum einer lasergeladenen TAP-Messung der eutektischen Si-Phase in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung dargestellt. Die Messung wurde mit $\lambda = 343 \text{ nm}$ (UV), $f_{\text{Puls}} = 200 \text{ kHz}$, $E_{\text{Puls}} = 150 \text{ nJ}$ bei einer Verdampfungsrate von 0,8–2,0% durchgeführt (Anzahl der detektierten Atome $\sim 2,0 \cdot 10^7$). Der Hauptanteil der Si-Atome wurde im ein- und zweifach geladenen Zustand mit den Si-Isotopen zwischen 28–30 amu bzw. 14–15 amu und einem $\text{Si}^{2+}/\text{Si}^+$ -Verhältnis von ca. 1,4 detektiert.

Geringe Mengen der Si-Atome feldverdampften zusätzlich als ein- bzw. zweifach geladene SiOH_x -Komplexe (ca. 0,5 at.% Si) mit dem größten Signal bei 23 amu von $^{28}\text{SiOH}_2^{2+}$. Die Al-Atome in der eutektischen Si-Phase wurden hauptsächlich als einfach geladene Al^+ -Ionen

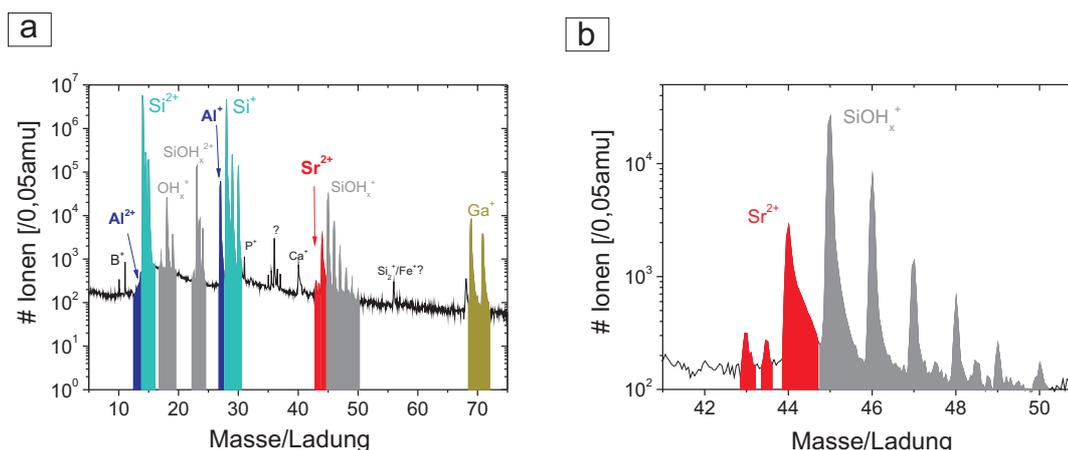


Abb. 5.15: (a) Typisches Massenspektrum der eutektischen Si-Phase in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung, gemessen mit lasergepulster TAP. (b) Bereich im Massenspektrum, in dem die Sr-Atome als zweifach geladene Isotope detektiert wurden.

bei 27 amu und in geringen Mengen als Al^{2+} bei 13,5 amu detektiert. Die Existenz einfach geladener Al-Hydride AlH^+ bzw. AlH_2^+ und deren mögliche Überlagerung mit den Si-Isotopen bei 28 bzw. 29 amu kann wegen der guten Übereinstimmung der Si-Isotopenverteilung mit den natürlichen Häufigkeiten vernachlässigt werden.

Innerhalb der eutektischen Si-Phase wurden die Sr-Atome als zweifach geladene Isotope zwischen 43 und 44 amu detektiert (siehe Bereich des Massenspektrums in Abb. 5.15b). Die Isotopenverhältnisse der Sr-Ionen ($^{88}\text{Sr}^{2+}$ – 82,8%, $^{87}\text{Sr}^{2+}$ – 7,3%, $^{86}\text{Sr}^{2+}$ – 9,9%) sind in guter Übereinstimmung mit den natürlichen Häufigkeiten der Sr-Isotope (^{88}Sr – 82,6 %, ^{87}Sr – 7,0 %, ^{86}Sr – 9,9 %, ^{84}Sr – 0,56 %). Daraus folgt, dass eine mögliche Überlagerung des $^{88}\text{Sr}^{2+}$ -Isotops mit einfach geladenem $^{28}\text{SiO}^+$ bei 44 amu vernachlässigbar ist. Die Abwesenheit eines einfach geladenen O^+ -Signals bei 16 amu und eines zweifach geladenen ^{28}SiO -Signals bei 22 amu unterstützen die Annahme, dass die Isotope des einfach geladenen SiO-Komplexes nicht vorkommen. Auch die Existenz eines zweifach geladenen Sr-Hydrids SrH bei 45 amu und eine mögliche Überlagerung mit SiOH^+ kann durch die Übereinstimmung der Sr-Isotopenverhältnisse mit den natürlichen Häufigkeiten ausgeschlossen werden.

Die mittleren Konzentrationen der im gesamten Volumen identifizierten Elemente sind (nach Abzug des Untergrunds im Massenspektrum) in Tab. 5.3 in der Reihenfolge absteigender Konzentrationswerte aufgelistet.

Die ermittelte Ga-Konzentration von ca. 0,2 at.% im untersuchten Volumen entspricht einem um zwei Größenordnungen höheren Wert als der ursprünglich in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung vorhandene Ga-Gehalt ($\sim 0,002$ at.% Ga, berechnet aus Tab. 3.2) und ist auf die Implantation von Ga-Ionen bei der FIB-basierten Probenpräparation zurückzuführen.

Im Bereich des Massenspektrums von 35–37 amu liegen Signale mit geringen Intensitäten im Abstand von 0,5 amu vor, die im Bezug auf das detektierte Signalverhältnis nicht eindeutig

Tab. 5.3: Mittlere Konzentrationen (in at.%) der detektierten Elemente in der eutektischen Si-Phase nach Untergrundabzug im Massenspektrum (Anzahl der detektierten Atome $\sim 2,0 \cdot 10^7$). Der Fehler ist durch das 2σ -Intervall charakterisiert.

Al	O	Ga	Sr	?	P	Ca	B
$0,645 \pm 0,004$	$0,684 \pm 0,004$	$0,224 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,001$	$0,049 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$

einem Element und/oder Molekül zugeordnet werden können. Des Weiteren ist das Signal bei 56 amu aufgrund seiner geringen Intensität nicht eindeutig dem Element Fe als einfach geladenem $^{56}\text{Fe}^+$ -Isotop zuzuordnen, da das Signal auch von einfach geladenen, molekularen $^{28}\text{Si}_2$ -Ionen [133] stammen kann. Es wurde im analysierten Volumen in Abb. 5.16 beobachtet, dass die identifizierten Elemente B, P und Ca (Verunreinigungselemente in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung, siehe Tab. 3.2) sowie die nicht eindeutig einem Element zuordenbaren Signale (35–37 amu und 56 amu) annähernd homogen verteilt vorliegen.

Die dem Massenspektrum in Abb. 5.15 zugehörige 3-D Rekonstruktion der eutektischen Si-Phase wurde in dieser Arbeit im Detail analysiert. Die Elementverteilung von Sr (rot) und Al (blau) innerhalb der eutektischen Si-Phase ist in Abb. 5.16a in einem Volumen von $20 \times 20 \times 500 \text{ nm}^3$ dargestellt. Die Si-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt.

Im untersuchten Volumen wurde eine insgesamt inhomogene Verteilung des Veredelungselements Sr beobachtet. Dabei ist im Bereich der Messung von $z = 0\text{--}300 \text{ nm}$ (linker Bereich des Volumens in Abb. 5.16a) eine annähernd homogene Verteilung, d.h. keine lokalen Anreicherungen von Sr und/oder anderen Elementen zu erkennen, während im Bereich der Messung von $z = 300\text{--}500 \text{ nm}$ (rechter Bereich des Volumens in Abb. 5.16a) deutlich Anreicherungen sowohl von Sr- als auch von Al-Atomen innerhalb der eutektischen Si-Phase sichtbar sind. Die Verteilung der Sr-Atome (rot) in diesem Bereich ist als vergrößerter Ausschnitt in Abb. 5.16b gezeigt. In Abb. 5.16c sind den Sr-Atomen (rot) zusätzlich die Al-Atome (blau) überlagert. Es sind mehrere Regionen zu erkennen, in denen Sr zusammen mit Al angereichert ist.

Der in Abb. 5.16c beobachtete Zusammenhang der Verteilung von Sr- und Al-Atomen wurde mithilfe eines Konzentrationstiefenprofils entlang der z-Achse (Analyserichtung) des Tomogramms in Abb. 5.16a noch deutlicher (siehe Abb. 5.16d). Die linke y-Achse in Abb. 5.16d entspricht den lokalen Sr-Konzentrationen, die rechte y-Achse den lokalen Al-Konzentrationen. Im linken Bereich der Messung (z.B. $z = 0\text{--}70 \text{ nm}$) wurden die mittleren Konzentrationen auf $0,035 \pm 0,002 \text{ at.}\%$ Sr bzw. $0,113 \pm 0,003 \text{ at.}\%$ Al berechnet.

Im rechten Bereich der Messung ist die Al-Konzentration innerhalb der eutektischen Si-Phase viel höher als die Sr-Konzentration. Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte statistische Auswertung (siehe Ref. [134]) des gesamten Volumens in Abb. 5.16a ergab, dass in den mit Sr- und Al-Atomen angereicherten Bereichen (rechts in Abb. 5.16a) ca. 20% der gesamten Sr-Atome enthalten sind. Somit liegen die restlichen 80% der Sr-Atome annähernd homogen

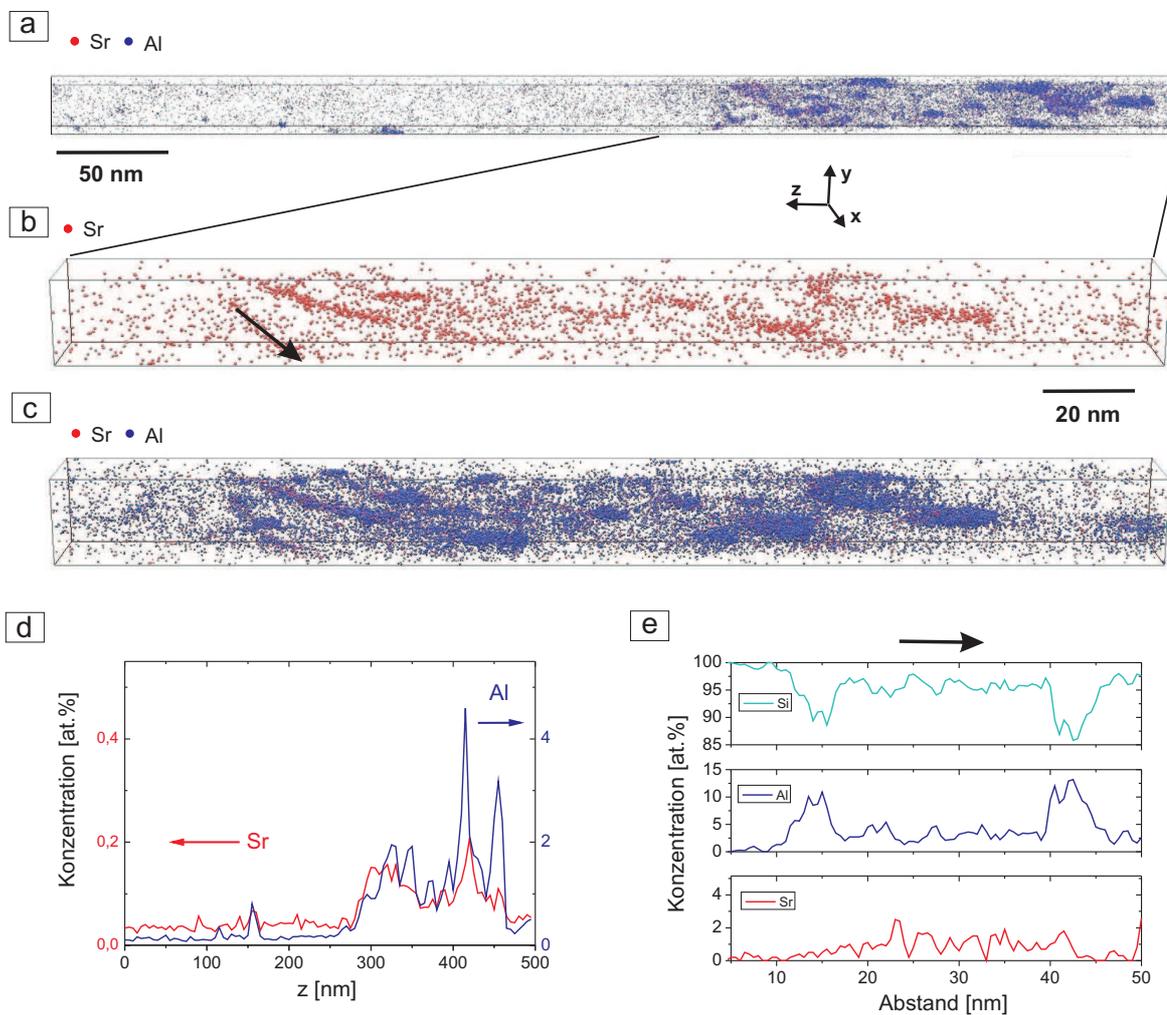


Abb. 5.16: Lasergepulste TAP-Messung der eutektischen Si-Phase in der Sr-veredelten Al-10Si Legierung: (a) 3-D Rekonstruktion der Atompositionen von Sr (rot) und Al (blau) in einem analysierten Volumen von $20 \times 20 \times 500 \text{ nm}^3$. Die Si-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt. (b) 3-D Atompositionen von Sr bzw. (c) Sr und Al im angereicherten Bereich des in (a) gezeigten Volumens. (d) Konzentrationstiefenprofil von Sr und Al entlang der z-Achse des Tomogramms in (a) mit 5 nm Schrittweite. (e) Konzentrationstiefenprofil von Al, Sr und Si entlang eines Zylinders ($\varnothing = 10 \text{ nm}$ und 0,5 nm Schrittweite), der annähernd entlang der Achse der durch den Pfeil in (b) gekennzeichneten Anreicherung ausgerichtet ist.

im Volumen vor. Die Dichte der Sr-Atome in den lokalen Anreicherungen ist dabei 20–50 fach höher als in den anreicherungsfreien Bereichen (links in Abb. 5.16a).

Innerhalb der Sr- und Al-angereicherten Bereiche in Abb. 5.16c sind im Konzentrationsverlauf in Abb. 5.16d lokal deutlich erhöhte Al- im Vergleich zu Sr-Konzentrationen zu erkennen. Die lokale Verteilung der Elemente Si, Al und Sr wurde mithilfe von Konzentrationstiefenprofilen, die entlang der Längsachse der Anreicherungen ermittelt wurden, untersucht. Das Konzentrationstiefenprofil von der in Abb. 5.16b durch einen Pfeil markierten Anreicherung entlang eines zylindrischen Volumens ist in Abb. 5.16e gezeigt. Im Konzentrationsverlauf wird deutlich, dass Si-Atome die Hauptkomponente der Anreicherungen darstellen. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Al-Atome in Richtung der Längsachse der Sr–Al–Si Anreicherung nicht durchgehend gleichmäßig verteilt vorliegen. Es existiert eine deutlich höhere Al-Konzentration an den Enden der Anreicherung, während die Al-Konzentration in den inneren Regionen der Anreicherung annähernd gleichmäßig ist. Die Sr-Konzentration zeigt dagegen keine lokalen Schwankungen, d.h. die Sr-Atome sind in Richtung der Längsachse der Anreicherungen überall gleichmäßig verteilt.

Um die 3-D Morphologie der Sr–Al–Si Anreicherungen besser darzustellen, wurden Isokonzentrationsflächen mit konstanter Sr-Konzentration berechnet. Im Fall der hier untersuchten Sr–Al–Si Anreicherungen wurde mit einem Schwellwert von $\geq 0,6$ at.% Sr die stabilste Isokonzentrationsfläche für die angereicherten Bereiche ermittelt, d.h. die Sr–Al–Si Anreicherungen werden bei diesem Wert kompakt mit stabiler Isokonzentrationsfläche dargestellt. Zusätzlich wurde ein Polygon-Filter zur Rauschunterdrückung für Sr-Partikel mit weniger als 300 Dreiecksflächen verwendet. Die berechneten Isokonzentrationsflächen mit 0,6 at.% Sr sind in Abb. 5.17a und b zusätzlich zu den Positionen der Sr-Atome in einem analysierten Volumen von $39 \times 38 \times 293 \text{ nm}^3$ gezeigt. In der Projektion in Abb. 5.17b ist das Volumen zur Ansicht in (a) sowohl bzgl. der z- als auch der y-Achse um ca. 45° gedreht. Es sind mithilfe der definierten Isokonzentrationsflächen annähernd stabförmig angereicherte Bereiche mit Längen von bis zu 40 nm zu erkennen.

Da die lokalen Sr-Konzentrationen im untersuchten Volumen sehr gering sind, wird der statistische Fehler bei der Analyse von Konzentrationstiefenprofilen sehr groß. Deshalb wurden die stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen mithilfe weiterer statistischer Analysemethoden genauer untersucht. Um eine verbesserte Statistik zu erhalten, nutzt man zur Analyse des Konzentrationsverlaufs das sog. *Proximity Histogram* (kurz: Proxigramm) [120]. In Abb. 5.17c ist der Konzentrationsverlauf des Proxigramms bezüglich der Isokonzentrationsflächen mit 0,6 at.% Sr unter Berücksichtigung von insgesamt vier Anreicherungen gezeigt (gekennzeichnet durch hellere Isokonzentrationsflächen in Abb. 5.17a). Mithilfe des Proxigramms erhält man den Konzentrationsverlauf der angereicherten Komponenten in der „Nähe“, d.h. links und rechts der definierten Isokonzentrationsflächen, wobei hier die gesamte Oberfläche von insge-

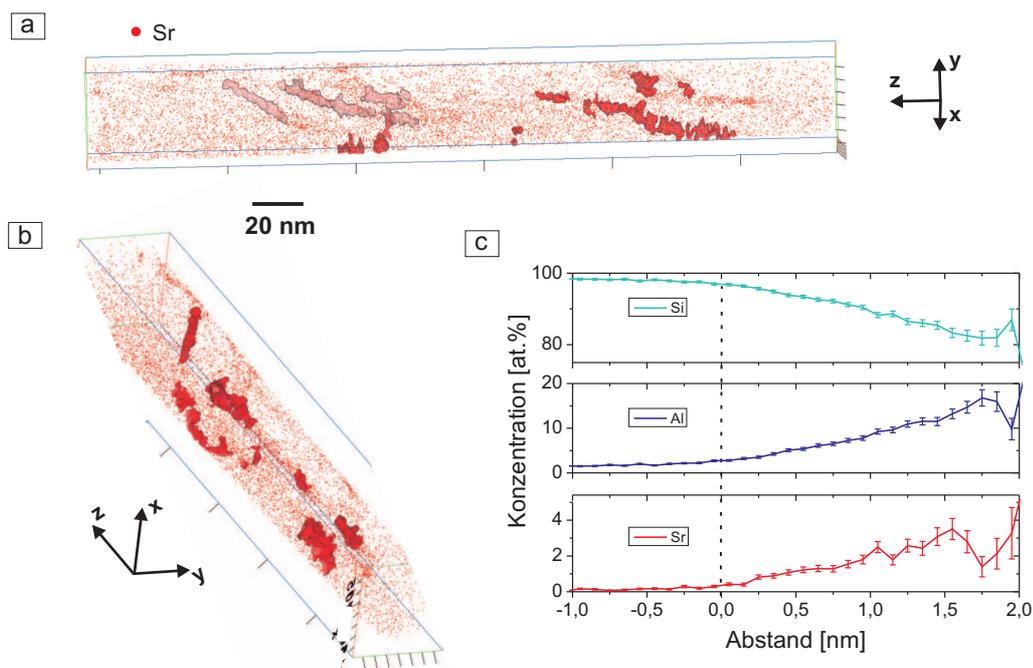


Abb. 5.17: (a), (b) 3-D Rekonstruktion der Atompositionen von Sr sowie Isokonzentrationsflächen mit einem Schwellwert von 0,6 at.% Sr in einem analysierten Volumen von $39 \times 38 \times 293 \text{ nm}^3$. Die Isokonzentrationsflächen (0,6 at.% Sr) definieren die Grenzfläche Si/Anreicherung. Die Si- und Al-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt. (c) Proxigramm, das den Sr-, Al- und Si-Konzentrationsverlauf bezogen auf den Abstand von der definierten Grenzfläche Si/Anreicherung (mit 0,1 nm Schrittweite) zeigt. Für die Berechnung des Proxigramms wurden vier Grenzflächen berücksichtigt, die in (a) durch hellere Isokonzentrationsflächen dargestellt sind.

samt vier Sr–Al–Si Anreicherungen berücksichtigt wurde. Negative bzw. positive Abstände im Proxigramm entsprechen somit den äußeren bzw. inneren Regionen der Anreicherungen. Die Fehlerbalken in Abb. 5.17c entsprechen der jeweiligen Standardabweichung σ der berechneten Konzentrationswerte nach Gl. 4.1.

Der ermittelte Konzentrationsverlauf des Proxigramms in Abb. 5.17c weist keine scharfe Grenzfläche Si/Anreicherung auf, jedoch ist eine sinkende Si- bzw. steigende Sr- und Al-Konzentration ab $z = 0 \text{ nm}$ mit einem Minimum (für Si) bzw. Maximum (für Sr bzw. Al) bei etwa $z = 2 \text{ nm}$ zu erkennen. Daraus folgt, dass die stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen einen mittleren Durchmesser $\varnothing \sim 4 \text{ nm}$ besitzen. Im Inneren der Sr–Al–Si Anreicherungen, d.h. in einem Abstand von $z = 1,0\text{--}1,7 \text{ nm}$ von der Isokonzentrationsfläche, berechnen sich die mittleren Konzentrationswerte zu Sr – 2,6, Al – 11 und Si – 86,4 (in at.%). Damit lässt sich die mittlere stöchiometrische Zusammensetzung der hier beobachteten Sr–Al–Si Anreicherungen auf $\text{SrAl}_4\text{Si}_{33}$ abschätzen.

Außerdem wurden neben den stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen in Abb. 5.17a weitere Anreicherungen mit annähernd sphärischer 3-D Morphologie ($\varnothing = 2\text{--}6 \text{ nm}$) identifiziert

(Schwellwert der definierten Isokonzentrationsflächen 5,0 at.% Al, nicht gezeigt), die bis zu 65 at.% Al und sehr geringe Sr-Konzentrationen ($\leq 0,5$ at.% Sr) aufweisen. Diese sphärischen Anreicherungen führen im Konzentrationstiefenprofil in Abb. 5.16d zu den lokal deutlich erhöhten Al-Konzentrationswerten.

5.3.3 Eutektische Al/Si Phasengrenze

Wie bereits in Abschnitt 4.5.2 erwähnt, wurden mithilfe der FIB-basierten Präparation nadel-förmige Proben für die TAP-Messungen so hergestellt, dass eutektische Al/Si Phasengrenzen parallel zur Analyserichtung verliefen (siehe Abb. 4.7) und durch Wahl geeigneter Messparameter mittels lasergepulster TAP untersucht werden konnten. In Abb. 5.18 sind die Massenspektren (a) innerhalb der eutektischen Si-Phase und (b) innerhalb der eutektischen Al-Phase bei einer Messung entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze in der Sr-veredelten Al-10Si Legierung dargestellt. Die Messparameter waren hier $\lambda = 343$ nm (UV), $f_{\text{Puls}} = 200$ kHz, $E_{\text{Puls}} = 300$ nJ bei einer Verdampfungsrate von 0,8–2,0%. Die Massenspektren wurden innerhalb der beiden eutektischen Phasen Al und Si in einem zylindrischen Volumen mit $\varnothing 20$ nm und 75 nm Länge untersucht (Anzahl der detektierten Atome in der Si-Phase: $\sim 1,3 \cdot 10^6$ bzw. in der Al-Phase: $\sim 8,6 \cdot 10^5$).

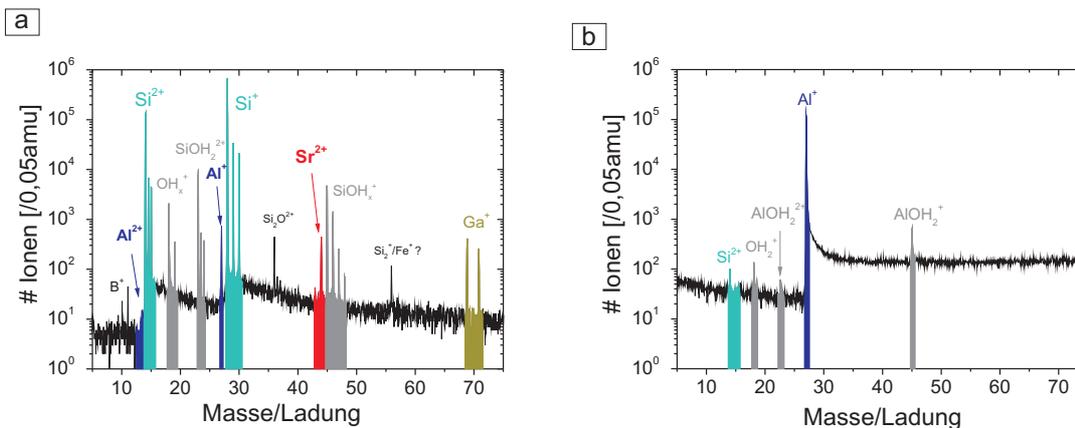


Abb. 5.18: Typische Massenspektren der eutektischen Phasen entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze in der Sr-veredelten Al-10Si Legierung, gemessen mit lasergepulster TAP. (a) Massenspektrum der eutektischen Si-Phase in einem analysierten Zylinder mit $\varnothing = 20$ nm, $l = 75$ nm. (b) Massenspektrum der eutektischen Al-Phase in einem analysierten Zylinder mit $\varnothing = 20$ nm, $l = 75$ nm.

Aus dem Massenspektrum der eutektischen Si-Phase in Abb. 5.18a ergab sich das $\text{Si}^{2+}/\text{Si}^+$ -Verhältnis zu ca. 0,3. Wie in der Messung in Abb. 5.3 entsprachen die Isotopenverhältnisse der zweifach geladenen Sr-Isotope annähernd den natürlichen Isotopenhäufigkeiten. In dieser Messung konnten im Gegensatz zum Massenspektrum in Abb. 5.18a keine Signale bei 31 amu (P) und 40 amu (Ca) beobachtet werden. In der eutektischen Si-Phase betrug die mittlere Ga-Konzentration hier ca. 0,1 at.%. Außerdem wurden Ga-Atome entlang der eutektischen

Al/Si Phasengrenze angereichert vorgefunden (≤ 3 at.% Ga in einer Grenzschicht der Breite $\sim 2,5$ nm entlang der Phasengrenze).

Aus dem Massenspektrum der eutektischen Al-Phase in Abb. 5.18b wird deutlich, dass der Hauptanteil der Al-Atome als einfach geladenes $^{27}\text{Al}^+$ bei 27 amu detektiert wurde. Zusätzliche Al-Signale geringer Intensität stammen vom ein- bzw. zweifach geladenen AlOH_2 -Komplex bei 22,5 amu bzw. 45 amu. Die Si-Atome in der eutektischen Al-Phase wurden im zweifach geladenen Zustand mit einer mittleren Konzentration von ca. 0,02 at.% Si detektiert. Aufgrund des ausgeprägten thermischen „Ausläufers“ (d.h. thermisch bedingten Anstieg des Untergrunds) nach der rechten Flanke des Al^+ -Signals im Massenspektrum in Abb. 5.18 konnte innerhalb der statistischen Grenzen in der eutektischen Al-Phase kein Signal von einfach geladenen Si- sowie von Sr- und Ga-Isotopen identifiziert werden. In der eutektischen Al-Phase lag im Gegensatz zur eutektischen Si-Phase ein um bis zu eine Größenordnung größerer Untergrund im Massenspektrum vor. Die mittlere Atomdichte in der eutektischen Si-Phase berechnet sich zu $50,7$ Atome/ nm^3 (theoretische Atomdichte: 50 Si-Atome/ nm^3), während sich die mittlere Dichte der detektierten Atome in der eutektischen Al-Phase zu $33,1$ Atome/ nm^3 berechnet (theoretische Atomdichte: 60 Al-Atome/ nm^3). In dieser Messung weist die eutektische Al-Phase somit eine zu geringe Atomdichte auf. Eine Bestimmung des Konzentrationsverlaufs entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze hat ergeben, dass der Untergrund in der eutektischen Si-Phase in einem Abstand von ca. 5 nm vor der Al/Si Phasengrenze ansteigt. Innerhalb der statistischen Grenzen konnte deshalb keine Anreicherung von Sr entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze beobachtet werden.

Die zu geringe Atomdichte in der eutektischen Al-Phase folgt vermutlich daraus, dass die Al-Phase als Komponente mit geringerer Verdampfungsfeldstärke als die der Si-Phase (vgl. Al: ~ 19 V/nm, Si: ~ 33 V/nm [135]) bevorzugt feldverdampft wurde. Der ausgeprägte thermische „Ausläufer“ des Al-Signals in Abb. 5.18b weist außerdem darauf hin, dass die Temperatur an der Probenspitze auf der Seite der eutektischen Al-Phase zu langsam abgesunken ist, sodass zwischen den Laserpulsen vermutlich Al-Atome feldverdampft wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messparameter bei den Untersuchungen mit der lasergepulsten TAP in-situ so optimiert, dass kein frühzeitiger Abriss der Proben auftrat. Dabei war das Detektorbild homogen ausgeleuchtet und die Massenauflösung in der eutektischen Si-Phase ausreichend, um Sr nachzuweisen. Hierbei ist der Kompromiss vermutlich darin zu sehen, dass das rekonstruierte Volumen auf der Seite der eutektischen Al-Phase sehr verrauscht ist.

Die den Massenspektren in Abb. 5.18 zugehörige 3-D Rekonstruktion entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze ist in Abb. 5.19a und (b) in einem analysierten Volumen von $58 \times 56 \times 93$ nm^3 als Teil einer ca. 450 nm langen Messung zu sehen. Das entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze gemessene Volumen ist dabei in Abb. 5.19a als Projektion parallel

und in (b) senkrecht zur Analyserichtung z dargestellt. Die Si-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt.

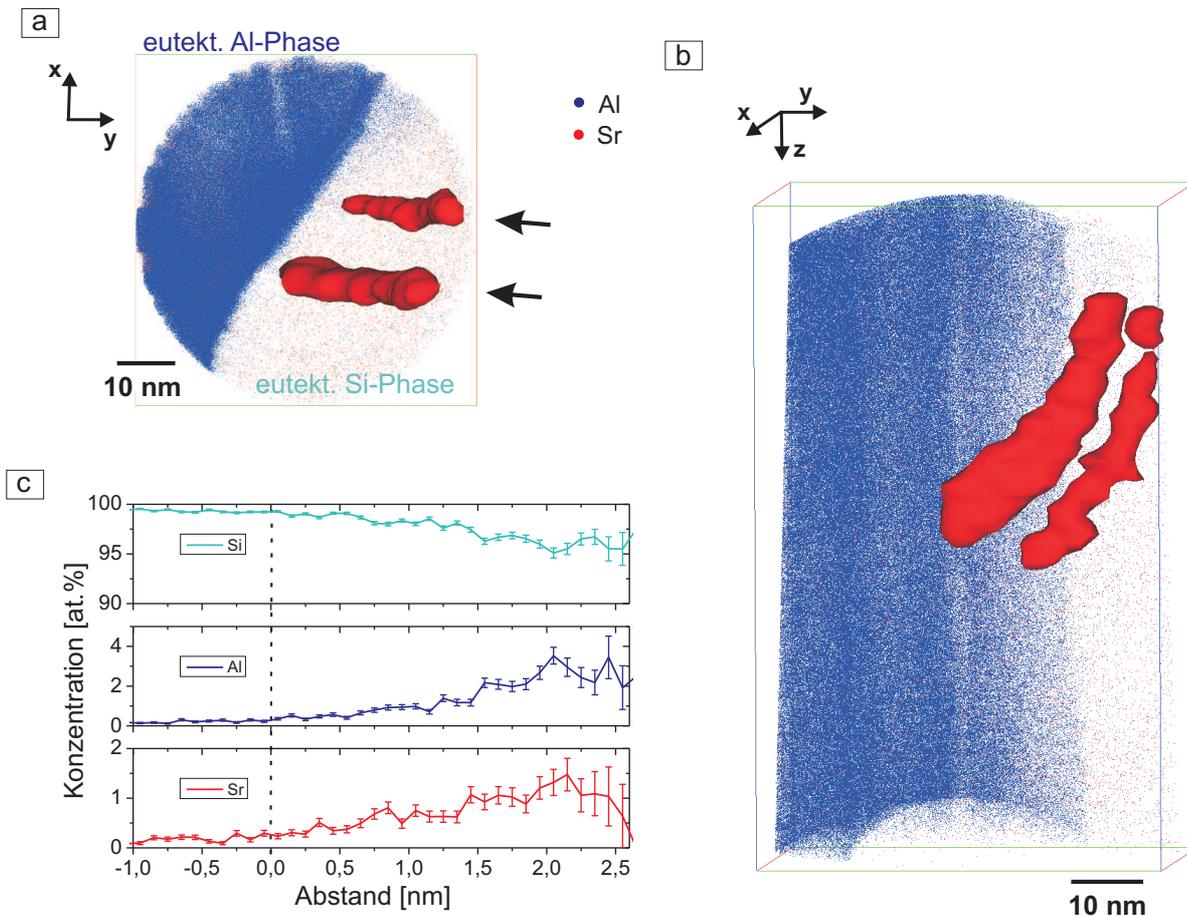


Abb. 5.19: 3-D Rekonstruktion der lasergepulsten TAP-Messung entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze in der Sr-veredelten Al-10Si Legierung: (a), (b) 3-D Rekonstruktion der Atompositionen von Sr (rot) und Al (blau) sowie Isodichteflächen mit einem Schwellwert von $0,17 \text{ Sr-Atome/nm}^3$ in einem analysierten Volumen von $58 \times 56 \times 93 \text{ nm}^3$. Die Isokonzentrationsflächen ($0,17 \text{ Sr-Atome/nm}^3$) definieren die Grenzfläche Si/Anreicherung. Die Si-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt. (c) Proxigramm, das den Sr-, Al- und Si-Konzentrationsverlauf bezogen auf den Abstand von der definierten Grenzfläche Si/Anreicherung (mit $0,1 \text{ nm}$ Schrittweite) zeigt. Für die Berechnung des Proxigramms wurden beide in (a) und (b) dargestellten Grenzflächen berücksichtigt.

Aufgrund des hohen Untergrunds im Massenspektrum in der eutektischen Al-Phase konnten bei dieser Messung keine stabilen Isokonzentrationsflächen für Sr berechnet werden, mit denen die einzelnen angereicherten Bereiche voneinander zu trennen wären. Hier wurde deswegen für die Definition eines Schwellwerts die Atomdichte von Sr verwendet, da diese hier einen besseren „Kontrast“ für die Definition von konstanten Grenzflächen lieferte. In Abb. 5.19a und (b) sind zusätzlich zu den Atompositionen von Sr (rot) und Al (blau) Isodichteflächen mit einem Schwellwert von $\geq 0,17 \text{ Sr-Atome/nm}^3$ gezeigt. Der Schwellwert des verwendeten Polygonfilters zur Rauschunterdrückung lag in diesem Fall bei 100 Dreieckso-

berflächen. Es wird mit Abb. 5.19a und b deutlich, dass sich entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze auf der Seite der eutektischen Si-Phase zwei parallele, annähernd stabförmige Sr-angereicherte Bereiche (siehe Pfeile in Abb. 5.19a) befinden. Diese annähernd stabförmigen Anreicherungen sind entlang ihrer Längsachsen verbreitert, d.h. elliptisch, mit einem maximalen Querschnitt von ca. $8 \times 4 \text{ nm}^2$. Es kann hier nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Verbreiterung der stabförmigen Anreicherungen durch Rekonstruktionsartefakte hervorgerufen wurde.

Die Konzentration der Elemente innerhalb der beiden annähernd stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen wurde mittels Proxigramm bezüglich der berechneten Isodichteflächen ($0,17 \text{ Sr-Atome/nm}^3$) ermittelt (siehe Abb. 5.19c). Diese hier beobachteten parallelen Sr–Al–Si Anreicherungen mit einem Abstand von ca. 11 nm besitzen demnach einen mittleren Durchmesser $\varnothing \sim 4,5 \text{ nm}$ und im Inneren (d.h. in einem Abstand $z = 1,5\text{--}2,5 \text{ nm}$ von der Isodichtefläche) mittlere Konzentrationen von Sr – 1,1 sowie Al – 2,5 und Si – 96,4 (in at.%). Damit lässt sich die mittlere stöchiometrische Zusammensetzung dieser Sr–Al–Si Anreicherungen auf $\text{SrAl}_2\text{Si}_{88}$ abschätzen.

Die hier entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze beobachteten Sr–Al–Si Anreicherungen sind an der Oberfläche des analysierten Volumens auf der Seite der eutektischen Si-Phase angeschnitten (siehe Abb. 5.19b). Daraus folgt, dass die Sr–Al–Si Anreicherungen nicht vollständig im Volumen der Messung liegen, sondern außerhalb des Messbereichs (d.h. innerhalb der eutektischen Si-Phase) weiter verlaufen. Die tatsächliche Länge dieser Sr–Al–Si Anreicherungen ist somit vermutlich viel größer als im Volumen in Abb. 5.19b ersichtlich (d.h. $\geq 40 \text{ nm}$). Die „gewölbte“ Morphologie der Sr–Al–Si Anreicherungen an den Rändern des Probenvolumens ist vermutlich durch Artefakte bei der 3-D Rekonstruktion des Tomogramms entstanden, z.B. durch lokale Vergrößerungseffekte [130, 131] und/oder durch Abweichungen von einer runden Nadelform (d.h. Abweichungen von der idealen hemispärischen Oberfläche) während der Messung [136].

5.4 Hochauflösende TEM-Analyse der eutektischen Phasen

Die 3-D Volumina der Messungen mit der lasergepulsten TAP enthielten keine niedrig indizierten Ebenen entlang der hochauflösenden z-Achse der Tomogramme, sodass keine kristallographischen Informationen aus der TAP-Analyse gewonnen werden konnten. Aus diesem Grund konzentrierten sich die hochauflösenden TEM-Untersuchungen darauf, strukturelle und kristallographische Informationen über den Ort der mittels TAP beobachteten Sr–Al–Si Anreicherungen in der eutektischen Si-Phase zu erhalten. Um die Sr- bzw. Al-angereicherten Bereiche in der eutektischen Si-Phase darzustellen, wurden verschiedene TEM-Abbildungsmethoden kombiniert. Die experimentellen Ergebnisse der TEM-Untersuchungen in je einem Bereich 1. innerhalb der eutektischen Si-Phase und 2. entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze sind in Ref. [128] bereits veröffentlicht und werden im Folgenden vorgestellt.

5.4.1 Eutektische Si-Phase

Abb. 5.20 zeigt eine detaillierte TEM-Analyse der eutektischen Si-Phase in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung innerhalb eines Bereichs, in dem eine hohe Zwillingsdichte in der Si-Faser beobachtet wurde. Die Abbildung des Bereichs wurde mittels HRTEM- (siehe Abb. 5.20a), STEM-Hellfeld- (siehe Abb. 5.20b) und STEM-HAADF- (siehe Abb. 5.20c) Aufnahmen durchgeführt. Zusätzlich wurde über eine EDX-Analyse die Elementverteilung von Sr und Al in der Si-Faser untersucht. In Abb. 5.20d bzw. 5.20e sind die dazugehörigen EDX-Elementverteilungsbilder von Sr bzw. Al dargestellt.

In der hochauflösenden HRTEM-Aufnahme in Abb. 5.20a sind mehrere $\{111\}$ -Zwillings Ebenen zu erkennen. Diese Zwillings Ebenen sind sichtbar, da die Probe für die TEM-Untersuchungen entlang einer möglichen $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse orientiert wurde. In Abb. 5.20a wird deutlich, dass die $\{111\}$ -Zwillings Ebenen koaxial sind, d.h. sie besitzen eine gemeinsame Schnittlinie parallel zur ausgerichteten $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse und sind unter einem Winkel von $70,5^\circ$ zueinander orientiert. Dabei sind durch die 2-D Projektion im TEM gemeinsame Schnittpunkte von jeweils zwei koaxialen Zwillings Ebenen zu erkennen. Es wird angenommen, dass diese gemeinsamen Schnittstellen die Entstehungspunkte der koaxialen Zwillings Ebenen darstellen. In der STEM-Hellfeld-Aufnahme in Abb. 5.20b sind an diesen Entstehungspunkten dunkle (1,5–2 nm breite) Bereiche sichtbar (markiert durch Kreise in Abb. 5.20b-e). Die hellen Stellen in der STEM-HAADF-Aufnahme in Abb. 5.20c entstehen aufgrund höherer Intensität bei Elementen größerer Ordnungszahl Z ($\propto Z^2$) und entsprechen den dunklen Stellen in Abb. 5.20b. Die EDX-Elementverteilung von Sr in Abb. 5.20d zeigt an diesen Stellen höheren Sr-Gehalt als in den umgebenden Bereichen. Damit ist die Anreicherung von Sr an den Entstehungspunkten der koaxialen Zwillings Ebenen eindeutig nachgewiesen. Abb. 5.20e zeigt die EDX-Elementverteilung von Al in demselben

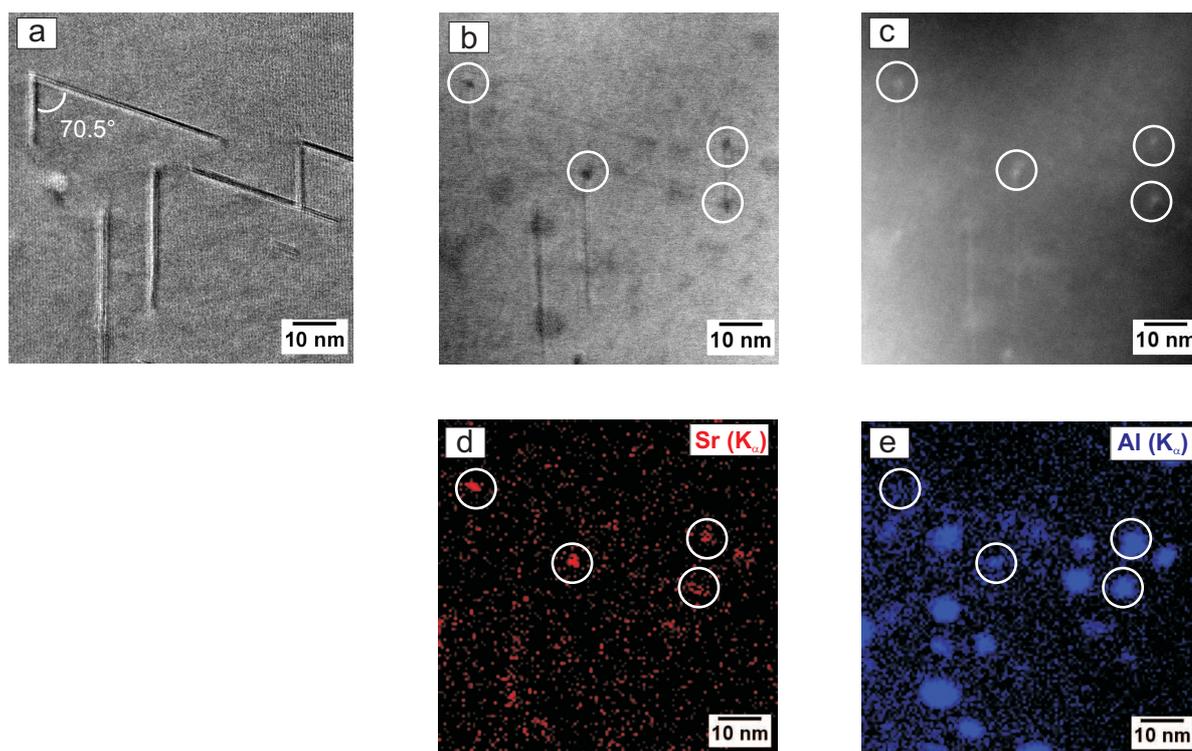


Abb. 5.20: Bereich hoher Zwillingsdichte innerhalb der Si-Faser der Sr-veredelten Al–10Si Legierung entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse: (a) HRTEM-Aufnahme; (b) STEM-Hellfeld-Aufnahme; (c) STEM-HAADF-Aufnahme; (d) EDX-Elementverteilung von Sr; (e) EDX-Elementverteilung von Al. Mehrere koaxiale Zwillings Ebenen sind zu erkennen. In (b)–(e) sind die gemeinsamen Anreicherungen von Sr und Al an den Entstehungspunkten der koaxialen Zwillings Ebenen durch Kreise markiert.

Bereich wie Abb. 5.20d. Es sind mehrere Stellen mit erhöhter Al-Konzentration sichtbar, jedoch nur bei einigen (Entstehungspunkten ist deutlich eine Anreicherung mit Sr erkennbar. Der Al-Gehalt ist dabei sehr unterschiedlich (durch Kreise markiert in Abb. 5.20e). Die zusätzlichen Stellen erhöhter Al-Konzentration konnten in der lasergepulsten TAP-Messung in Abb.5.17 ebenfalls als sphärische (Al-reiche) Anreicherungen in der eutektischen Si-Phase identifiziert werden (nicht gezeigt) und sind somit keine durch die TEM-Probenpräparation entstandenen Artefakte.

5.4.2 Eutektische Al/Si Phasengrenze

Eine Serie von TEM-Aufnahmen entlang einer eutektischen Al/Si Phasengrenze der Sr-veredelten Al–10Si Legierung ist in Abb. 5.21 gezeigt. Im Unterschied zur Analyse in Abb. 5.20 ist hier nicht nur ein Bereich eutektischer Si-Faser zu sehen, sondern auch eine interne Grenzfläche (gestrichelte Linie in Abb. 5.21a) von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten (Kleinwinkelkorngrenze). Beide Si-Fasersegmente sind hier annähernd entlang der $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse orientiert. Die beobachtete interne Grenzfläche verläuft

parallel zu einer $\{111\}$ -Ebene der eutektischen Si-Phase und ist hier parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet. Es ist zu erkennen, dass die interne Grenzfläche unmittelbar an der eutektischen Al/Si Phasengrenze, jedoch noch innerhalb der eutektischen Si-Faser endet.

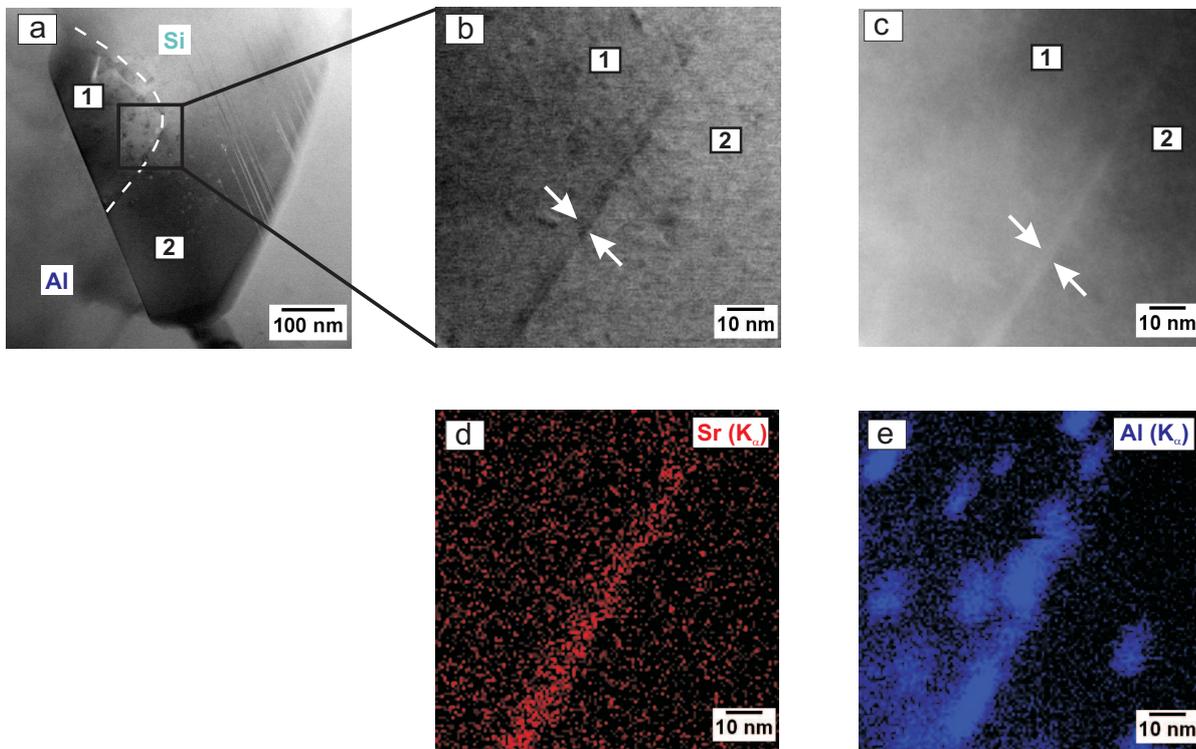


Abb. 5.21: Eutektische Al/Si Phasengrenze in der Sr-veredelten Al-10Si Legierung entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse der Si-Faser: (a) STEM-Hellfeld-Aufnahme zeigt innerhalb der Si-Faser eine interne Grenzfläche von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten. Die gestrichelte Linie markiert den Verlauf der internen Grenzfläche. (b) STEM-Hellfeld-Aufnahme und (c) STEM-HAADF-Aufnahme des in (a) markierten Bereichs. (d) EDX-Elementverteilungsbild von Sr; (e) EDX-Elementverteilungsbild von Al. Sowohl Sr als auch Al sind entlang der internen Grenzfläche angereichert.

Ein ausgewählter Bereich entlang der internen Grenzfläche (siehe Abb. 5.21b) wurde (ähnlich dem Bereich innerhalb der eutektischen Si-Faser in Abb. 5.20) detailliert untersucht. In der STEM-Hellfeld-Aufnahme in Abb. 5.21b erscheint die interne Grenzfläche dunkel, während sie in der STEM-HAADF-Aufnahme in Abb. 5.21c hell abgebildet wird. Die EDX-Elementverteilungsbilder von Sr in Abb. 5.21d sowie von Al in Abb. 5.21e weisen deutlich auf eine gemeinsame Anreicherung von Sr und Al entlang dieser internen Grenzfläche hin. Die in Abb. 5.21 gezeigte interne Grenzfläche ist dabei insgesamt ca. 220 nm lang mit einer Breite von bis zu 8 nm (gemessen in der Nähe der eutektischen Al/Si Phasengrenze).

6 Diskussion

Auf Basis der im vorherigen Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse und mithilfe der in Kapitel 2 angegebenen Grundlagen wurde das Verständnis zur Entstehung der eutektischen Mikrostruktur in Al–Si Legierungen umfassend weiterentwickelt. Im Folgenden werden anhand von schematischen 2-D Darstellungen qualitative Modelle zur eutektischen Erstarrung vorgestellt, die die 3-D Morphologie bzw. die Verteilung der Fe-reichen Phasen in den eutektischen Körnern der unveredelten (siehe Abschnitt 6.1) bzw. Sr-veredelten (siehe Abschnitt 6.2) Al–Si Legierungen sowie den Einfluss von Sr auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase (siehe Abschnitt 6.3) beschreiben.

6.1 Bildung des unveredelten Al–Si Eutektikums

Beide in dieser Arbeit untersuchten Legierungen (Al–15Si und Al–10Si) besitzen im unveredelten Zustand die typische plattenförmig-verzweigte Morphologie der eutektischen Si-Phase, die bereits früher in 3-D beobachtet wurde [27, 28]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mithilfe der Kontrastmechanismen der verwendeten Detektoren (siehe Abschnitt 4.2.2) für die REM-Abbildung der FIB-Serienschnitte zusätzlich Informationen über fein-verteilte Fe-reiche Phasen innerhalb der eutektischen Körner in 3-D erhalten werden.

Die beobachteten Fe-reichen Phasen wurden im TEM auf ihre Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung untersucht und konnten als α -Al(Fe,Mn)Si-Phase mit kubisch-raumzentrierter (krz) Kristallstruktur [123] identifiziert werden. Von einer Gleichgewichtsphase vom Typ α -Al(Fe,Mn)Si und ähnlicher Zusammensetzung (32,5 Gew.% Fe und bis zu 10,5 Gew.% Si) wird in Ref. [137] berichtet. In der Literatur existieren dabei mehrere Fe-reiche Phasen, die als „ α -Al(Fe,Mn)Si“ bekannt sind und unterschiedlichen Gehalt an Al, Fe und Mn besitzen. Obwohl die Stöchiometrie der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Fe-reichen α -Phase $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ leicht von den in der Literatur berichteten Zusammensetzungen abweicht, liegt der gemessene Gitterparameter $a = 1,27$ nm innerhalb des für die α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ -Phase angegebenen Bereichs von $a = 1,25$ – $1,28$ nm [138]. Daraus folgt, dass der Existenzbereich der Fe-reichen α -Phase größer ist als im Phasendiagramm in Ref. [139] vorgeschlagen.

Die Darstellung der unveredelten eutektischen 3-D Mikrostruktur in Abb. 5.4 zeigt deutlich im Al–Si Eutektikum fein-verteilte Fe-reiche α -Phasen, die entweder sphärisch mit Durchmessern ≤ 500 nm sind oder die 3-D Morphologie dünner, sehr flacher „Blätter“ mit Größen von 1–5 μm besitzen. Aufgrund des geringen Fe-Gehalts in den untersuchten Legierungen (0,10–0,17 Gew.% Fe, siehe Tab. 3.2 und 3.1) wird keine Ausbildung primärer Fe-reicher Phasen vor der eutektischen Al–Si Reaktion erwartet. Deshalb kann angenommen werden, dass die

im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Fe-reichen α -Phasen nach der eutektischen Al–Si Reaktion erstarrt sind. Basierend auf den Untersuchungen mittels FIB-Tomogrammen wird ein schematisches Modell (siehe Abb. 6.1) vorgeschlagen, das die Entwicklung der 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phase während des eutektischem Wachstums qualitativ beschreibt.

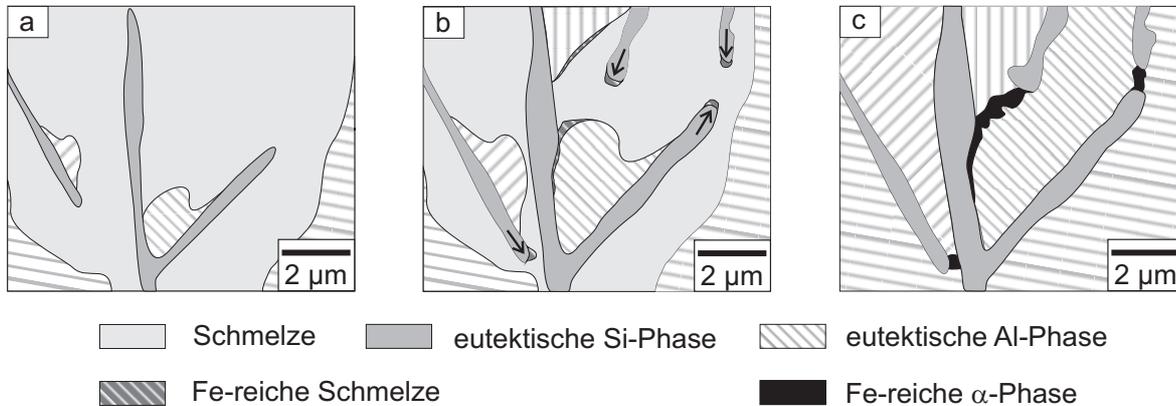


Abb. 6.1: Schematische 2-D Darstellung zur Entstehung der 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phasen, die fein-verteilt in den eutektischen Körnern der unveredelten Al–Si Legierungen vorkommen. Die Pfeile in (b) deuten die Wachstumsrichtung der Si-Platten an.

Wie in Abb. 6.1a angenommen, bildet sich die eutektische Si-Phase im unveredelten Zustand in einem plattenförmig verzweigtes Netzwerk aus. Aufgrund der Verzweigung gemäß dem irregulären Wachstum des unveredelten Al–Si Eutektikums, wird die mit Verunreinigungselementen angereicherte Schmelze in isolierten Restschmelze-„Inseln“ zwischen benachbarten Si-Platten eingeschlossen. Die eutektische Al-Phase kristallisiert und wächst in Form einer polykristallinen Al-Matrix entlang der Si-Platten (siehe Abb. 6.1a). Ähnliche Vorschläge für das irreguläre Wachstum des unveredelten Al–Si Eutektikums durch wiederholte Keimbildung und Wachstum der eutektischen Al-Phase an Si-Platten und somit der Bildung der polykristallinen Al-Matrix wurden bereits in der Literatur gemacht [55, 63, 66]. Fe wird in den Restschmelze-„Inseln“ wegen seiner geringen Löslichkeit in Al und seiner Unlöslichkeit in Si (siehe Abschnitt 2.1.2) kontinuierlich an der s–l Grenzfläche zurückgewiesen. Im Zuge der voranschreitenden eutektischen Erstarrung wird die isolierte Restschmelze immer weiter mit Fe angereichert (siehe Abb. 6.1b). Da die Fe-reiche α -Phase häufig zwischen zwei wachsenden Si-Platten und entlang deren Wachstumsrichtung (siehe Pfeile in Abb. 6.1b) beobachtet wurde, kann außerdem angenommen werden, dass das Fe bevorzugt vor der lokalen Erstarrungsfront des Al–Si Eutektikums angereichert wird. Die Kristallisation der Fe-reichen α -Phase setzt schließlich in den Bereichen ein, in denen eine erhöhte Fe-Konzentration vorliegt. Es konnte beobachtet werden, dass die 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phase zum einen mit der Oberfläche der Si-Platten und zum anderen mit den Grenzflächen der polykristallinen Al-Matrix korreliert. Daraus wird geschlossen, dass die endgültige 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phase (in Form von „Blättern“) gegen Ende

der Erstarrung zwischen den Grenzflächen der eutektischen Phasen (an den eutektischen Al/Si Phasengrenzen) entsteht und dabei einerseits durch die flache Oberfläche der Si-Platten und andererseits durch den Einschluss bzw. das „Eingequetscht werden“ zwischen zwei Grenzflächen zusammenstoßender Al-Körner bestimmt ist.

Kürzlich wurde gezeigt, dass einige Oxide als geeignete Kristallisationskeime für die Bildung Fe-reicher Phasen wirken [140]. In der durchgeführten Studie wurden jedoch in der Nähe der Fe-reichen α -Phasen keine Merkmale, die auf Oxidschichten und/oder sog. Oxid-„Bifilme“ [141] hinweisen, gefunden. Außerdem gab es keine Hinweise dafür, dass die Morphologie durch Wachstum entlang von Oxid-„Bifilmen“ bestimmt wird.

6.2 Bildung des Sr-veredelten Al–Si Eutektikums

In den Sr-veredelten Al–Si Legierungen konnten mithilfe der Lichtmikroskopie große eutektische Körner mit Radien $> 1000 \mu\text{m}$ identifiziert und damit frühere lichtmikroskopische Beobachtungen bestätigt werden [41, 45]. Die in der Mikrostruktur verringerte Anzahl der eutektischen Körner bei Zugabe von Sr lässt auf die bereits vorgeschlagene gehemmte Keimbildung der eutektischen Körner (siehe Abschnitt 2.4.1) in Sr-veredelten Al–Si Legierungen schließen. Durch Zugabe des Veredelungselements Sr verändert sich die 3-D Morphologie der eutektischen Si-Phase von plattenförmig-verzweigten Netzwerken (siehe Abb. 5.4a) in feinverzweigte korallenförmige Netzwerke (siehe Abb. 5.10a). Dabei lag in den eutektischen Körnern der Sr-veredelten Al–10Si Legierung die eutektische Si-Phase durchgehend als sehr feine Si-Fasern vor, während in den eutektischen Körnern der Sr-veredelten Al–15Si Legierung ein Übergang von Si-Platten (Bereich A, siehe Abb. 5.5b) zu Fasern (Bereich B und C, siehe Abb. 5.5b) beobachtet werden konnte. Der geringere Sr-Gehalt (60 ppm) dieser Al–Si Legierung resultiert in einer nur teilweise veredelten Morphologie der eutektischen Si-Phase während der eutektischen Erstarrung. In beiden untersuchten Sr-veredelten Al–Si Legierungen weisen die eutektischen Körner eine, wie bereits in Ref. [49] beobachtete, zellulare Substruktur mit Fe-reichen Phasen an den eutektischen Zell- und Korngrenzen auf.

Lichtmikroskopisch ist der Aufbau der eutektischen Körner (mit Radien $r > 650 \mu\text{m}$) ohne den durch das Ätzen hervorgerufenen Kontrast nur sehr schwer zu erkennen und wird häufig durch weitere angeschnittene Körner überlagert. Liegen die Zentren der annähernd sphärischen eutektischen Körner (Kornmitte) der Sr-veredelten Al–Si Legierungen in der Schliffebene (Oberfläche der Probe) sind drei Bereiche zu unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten den eutektischen Körnern der Sr-veredelten Al–10Si Legierung folgende Bereiche zugeordnet werden:

- **Bereich 1:** Kornmitte, die keine eutektischen Zellgrenzen (zellulare Substruktur) und damit auch keine Fe-reichen Phasen aufweist.

- **Bereich 2:** Übergangsbereich mit zellulärer Substruktur sowie Fe-reichen α -Phasen (mit Größen $> 5 \mu\text{m}$) entlang der eutektischen Zellgrenzen.
- **Bereich 3:** Äußerer Bereich mit bevorzugter Wachstumsrichtung der Si-Fasern (radial nach außen) sowie feinen Fe-reichen δ -Plättchen in miteinander verbundenen Netzwerken entlang der eutektischen Zellgrenzen.

Je weiter die Kornmitte von der geätzten Oberfläche der Probe entfernt ist und z.B. unter- oder oberhalb der Schliffebene liegt, umso schwieriger ist es, die drei Bereiche im Lichtmikroskop eindeutig voneinander zu unterscheiden. Anders als bei den lichtmikroskopischen Beobachtungen von McDonald et al. [41], wurden in der hier untersuchten Sr-veredelten Al–10Si Legierung geringere Unterschiede in der Morphologie der eutektischen Si-Phase innerhalb der eutektischen Körner beobachtet. Es konnte beispielsweise kein Übergang von Si-Fasern (in Bereich 1) zu Si-Platten (in Bereich 2) und zurück Fasern (in Bereich 3) beobachtet werden. Dies liegt vermutlich an den sehr viel höheren Abkühlgeschwindigkeiten der untersuchten Gusslegierung (Abkühlrate 7,8 K/s, siehe Abschnitt 3.2) im Vergleich zu den in Ref. [41] untersuchten Sandgusslegierungen (Abkühlrate 0,5 K/s). In metallischen Kokillen begrenzt die höhere Rate der Wärmeabgabe den Betrag der Rekaleszenz während der eutektischen Erstarrung, wodurch die Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-1} der eutektischen Erstarrungsfront (siehe Abschnitt 2.2.1) sich insgesamt weniger verändert und das Wachstum eutektischer Körner einer stets beschleunigten s-l Grenzfläche folgt.

Die Fe-reiche α -Phase in den Sr-veredelten Al–Si Legierungen ist in ihrer Kristallstruktur (krz mit $a = 1,25 \text{ nm}$) und der chemischen Zusammensetzung $\text{Al}_{14}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ sehr ähnlich der Fe-reichen α -Phase in den unveredelten Legierungen. Die Fe-reiche α -Phase in den Sr-veredelten Legierungen ist jedoch inhomogener verteilt und besitzt eine vergrößerte Morphologie.

Die zweite Fe-reiche Phase, nämlich die δ - Al_4FeSi_2 -Phase mit tetragonaler Kristallstruktur (siehe Abb. 5.9d), dünner plättchenförmiger 3-D Morphologie (siehe Abb. 5.12) und annähernd gleichem Anteil an Fe und Si (in Gew.%, siehe Tab. 5.2) wurde ausschließlich in den Sr-veredelten Legierungen gefunden. Die Fe-reiche δ -Phase wurde neben den in dieser Arbeit untersuchten Sr-veredelten Al–10Si und Al–15Si Legierungen [121] auch in einer Al–12Si Legierung mit 0,16 Gew.% Fe und 600 ppm Sr [142] identifiziert.

Einige andere Studien berichten von dünnen Fe-reichen β -Plättchen in Na- [54, 143] und Sr-veredelten Al–Si Legierungen [20, 24, 41]. Die Phasenidentifizierung basierte in diesen Studien auf Morphologie und/oder EDX-Analyse, jedoch nicht auf Strukturbestimmung durch Beugung. Die Fe-reiche β -Phase mit monokliner Kristallstruktur und einem Fe/Si-Verhältnis von ca. 2 wurde in den hier untersuchten Al–Si Legierungen nicht gefunden. Fe-reiche Phasen mit plättchenförmiger Morphologie werden in Al–Si Legierungen oft fälschlicherweise als β - Al_5FeSi -Phasen identifiziert, wie in Ref. [122] berichtet wird. Es kann

daher nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die dünnen Fe-reichen Plättchen aus früheren Studien [20, 24, 41, 54, 143] in Wirklichkeit der Fe-reichen δ -Phase mit tetragonaler Kristallstruktur entsprechen.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten umfangreichen lichtmikroskopischen und REM-Untersuchungen können die Orte der Kristallisation der zwei Fe-reichen Phasen der Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront zugeordnet werden. Im Folgenden wird die Entstehung der beiden Fe-reichen Phasen bzgl. der Orte ihrer Kristallisation innerhalb des eutektischen Kornes auf Basis der Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront in Sr-veredelten Legierungen diskutiert.

6.2.1 Bereich 1: Kornmitte

Zu Beginn des Wachstums der eutektischen Körner kann eine annähernd sphärisch wachsende und gekoppelte Erstarrungsfront der eutektischen Al- und Si-Phasen angenommen werden [25]. Das fein-veredelte Al–Si Eutektikum wächst in Form von stark verzweigten korallenförmigen Netzwerken der Si-Fasern in einer eutektischen Al-Matrix und ist dabei weitgehend frei von Fe-reichen Phasen (siehe Abb. 5.8a). Das liegt daran, dass keine wiederholte Keimbildung und Wachstum der eutektischen Al-Phase in den fein-veredelten Bereichen stattfindet, sondern die eutektische Al-Phase eine gekoppelte Erstarrungsfront mit dem korallenförmigen Netzwerk der Si-Fasern bildet. Die eutektische Al-Matrix weist daher keine Al-Al Grenzflächen mit Einschlüssen Fe-reicher Phasen in den fein-veredelten Bereichen des Al–Si Eutektikums auf.

6.2.2 Bereich 2: Übergangsbereich

Mit voranschreitendem Wachstum der eutektischen Körner baut sich vor der gekoppelt wachsenden Erstarrungsfront eine Grenzschicht gelöster Verunreinigungselemente auf, die zu einer konstitutionellen Unterkühlung an der Erstarrungsfront führt [144]. Abb. 6.2 zeigt die schematische Darstellung der Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront sowie die Orte der Kristallisation der Fe-reichen α -Phase (markiert durch Pfeile in Abb. 6.2) während des Wachstums eines eutektischen Kornes im Übergangsbereich. Primäre Al-Dendriten sind in der Darstellung übersichtshalber nicht gezeigt.

Wie in Abb. 6.2 schematisch gezeigt, wird durch die mit Verunreinigungselementen (z.B. Fe) angereicherte Grenzschicht das lokale „Aufbrechen“ der gekoppelt wachsenden eutektischen Erstarrungsfront im Übergangsbereich begünstigt. Durch dieses Aufbrechen wird die Grenzschicht gelöster Verunreinigungselemente lokal abgebaut und in Form von Restschmelze-„Inseln innerhalb des eutektischen Kornes eingeschlossen. Hierdurch wird der Betrag der konstitutionellen Unterkühlung an der Erstarrungsfront effektiv reduziert. Es bildet sich ein breiar-

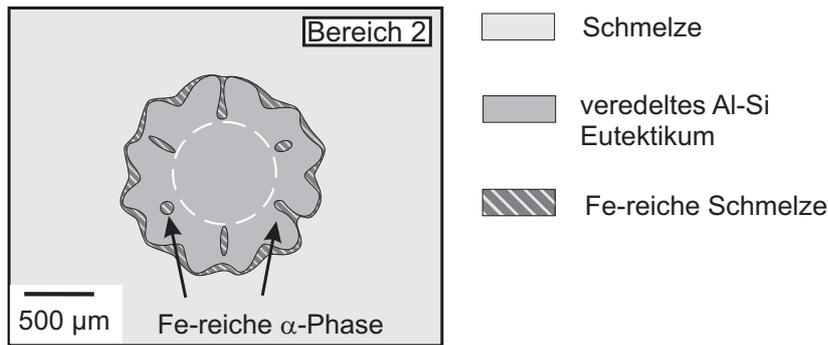


Abb. 6.2: Schematische 2-D Darstellung zur Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront im Bereich 2 der eutektischen Körner von Sr-veredelten Al-Si Legierungen. In Bereich 2 entwickelt sich ein breiartiger Übergangsbereich mit zellularer Substruktur. Mögliche Orte der Kristallisation der Fe-reichen α -Phasen sind durch Pfeile markiert.

tiger Übergangsbereich (*eutectic mushy zone* [144]) bestehend aus fein-veredeltem Al-Si Eutektikum, das mit teilweise entkoppelter Erstarrungsfront erstarrt, sowie vergrößertem Al-Si Eutektikum und Fe-reichen α -Phasen an den Zellgrenzen (siehe Abb. 5.7a). Das Aufbrechen der gekoppelten Erstarrungsfront und die Anreicherung von Verunreinigungselementen findet außerdem bevorzugt an Stellen in der Schmelze statt, an denen die Erstarrungsfront aufgrund von „Hindernissen“, z.B. primären Al-Dendriten, gestört wird (siehe linke Pfeile in Abb. 5.7a). Aufgrund der Rekaleszenz nach der minimalen Temperatur T_M (siehe Abb. 2.3) verlangsamt sich das Wachstum der eutektischen Körner zunehmend. Berechnungen zur Umverteilung von gelösten Elementen (*Solute Redistribution Calculations*) [145] lassen darauf schließen, dass bei einer beschleunigt wachsenden Erstarrungsfront die Konzentration gelöster Verunreinigungselemente in der Grenzschicht kontinuierlich ansteigt, während sie bei verlangsamttem Wachstum kontinuierlich sinkt. Das Aufbrechen der gekoppelten Erstarrungsfront im Übergangsbereich wird somit durch eine sinkende Sr-Konzentration an der s-l Grenzfläche der eutektischen Erstarrungsfront während des verlangsamtten Wachstums der eutektischen Körner zwischen t_M und t_{im} (siehe Abb. 2.3) begünstigt.

Die mikroskopisch sichtbare Übergangsmorphologie der eutektischen Körner mit zellularer Substruktur wurde in Ref. [146] als „blumenkohlartige“ Morphologie eutektischer Körner beschrieben. Die eutektische Erstarrungsfront ist im Übergangsbereich noch annähernd sphärisch und der Anteil der isolierten Restschmelze-„Inseln“ verhältnismäßig gering, sodass der Hauptanteil der gelösten Verunreinigungselemente weiterhin an der Erstarrungsfront der eutektischen Körner angereichert werden.

6.2.3 Bereich 3: Äußerer Bereich

Gegen Ende der eutektischen Erstarrung, d.h. in Bereich 3 geht die Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront vollständig in eine zellulare Substruktur über und entwickelt ausge-

prägte Vertiefungen, siehe Abb. 6.3. Solche „Störungen“ der anfangs sphärisch (d.h. gekoppelt) wachsenden Erstarrungsfront der eutektischen Körner wurden kürzlich mittels in-situ Röntgen-Radioskopie an einer gerichtet erstarrten Sr-veredelten (150 ppm Sr) Al–9Si–15Cu Legierung (in Gew.%) sichtbar gemacht [147]. Diese Beobachtungen unterstützen die im Rahmen dieser Arbeit angenommene Interpretation der Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront.

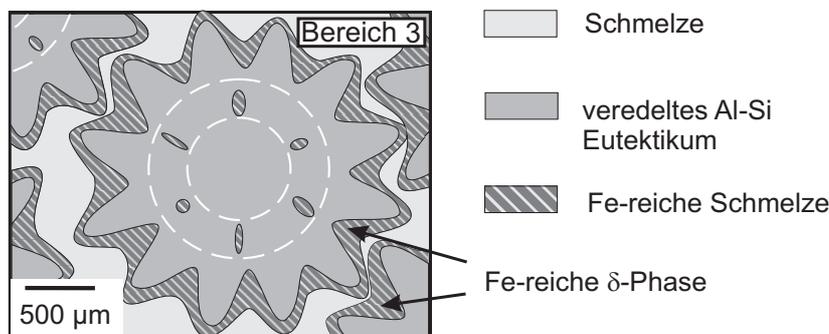


Abb. 6.3: Schematische 2-D Darstellung zur Entwicklung der Morphologie der eutektischen Erstarrungsfront im Bereich 3 der eutektischen Körner von Sr-veredelten Al–Si Legierungen. In Bereich 3 entwickeln sich ausgeprägte zellulare Vertiefungen. Mögliche Orte der Kristallisation der Fe-reichen δ -Plättchen sind durch Pfeile markiert.

Die Mikrostruktur des Al–Si Eutektikums ist im Bereich 3 aus eutektischen Zellen (zellulare Substruktur) aufgebaut. Der innere Aufbau der Zellen (d.h. die eutektische Mikrostruktur) besteht aus feinen Si-Fasern (in 3-D: korallenförmigen Netzwerken), die bevorzugt radial vom Kornzentrum ausgehend wachsen (siehe Bereich 3 in Abb. 5.6b). Innerhalb der eutektischen Zellen existiert gekoppeltes Wachstum der Si-Fasern mit der eutektischen Al-Matrix, d.h. es kommt hier nicht zur wiederholten Keimbildung der eutektischen Al-Phase.

Der Übergang vom fein-veredelten Al–Si Eutektikum mit annähernd sphärischer eutektischer Erstarrungsfront zu einer zellularen Substruktur mit vorauseilenden Si-Fasern wird einer Destabilisierung der sphärischen Erstarrungsfront (s – l Grenzfläche) aufgrund der starken Anreicherung von Verunreinigungselementen zugeschrieben. Ähnliche Vorschläge wurden beispielsweise für binäre Sn–Cu Lötlegierungen gemacht, um den Übergang der Morphologie der Erstarrungsfront von sphärisch zu zellular zu erklären [148]. Das radial nach außen gerichtete Wachstum der Si-Fasern (siehe Abb. 5.6b) wird dabei vermutlich durch eine Anisotropie der s – l Grenzflächenenergie γ_{s-l} der eutektischen Erstarrungsfront verursacht. Diese Anisotropie entsteht vermutlich durch eine Kombination aus kontinuierlicher Anreicherung von gelösten Verunreinigungselementen (in einer Grenzschicht an der eutektischen Erstarrungsfront) und Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit v_{s-l} der eutektischen Erstarrungsfront gegen Ende der Erstarrung (siehe Abb.fig:Abkuehlkurveb).

Da die dünnen Fe-reichen δ -Plättchen hauptsächlich an den eutektischen Zell- und Korngrenzen im äußeren Bereich 3 der Körner gefunden wurden, wird diese Fe-reiche Phase gegen

Ende der eutektischen Al–Si Reaktion entstanden sein. Es wird angenommen, dass sich die Fe-reichen δ -Plättchen nach zunehmender Anreicherung von Fe in einer Si-reichen Schmelze während des zweiten Intervalls der Keimbildung $T_{2N} \leq T \leq T_E$ (rot markiert in Abb. 2.3a) bilden. Zwei mögliche Orte der Kristallisation der Fe-reichen δ -Plättchen sind beispielsweise durch Pfeile in Abb. 6.3 markiert.

6.2.4 Verteilung der Fe-reichen Phasen

In Abb. 6.4 ist die eutektische Mikrostruktur einer Sr-veredelten Al–Si Legierung einschließlich der Verteilung der Fe-reichen Phasen innerhalb der Bereiche 2 und 3 der eutektischen Körner gegen Ende der Erstarrung schematisch dargestellt.

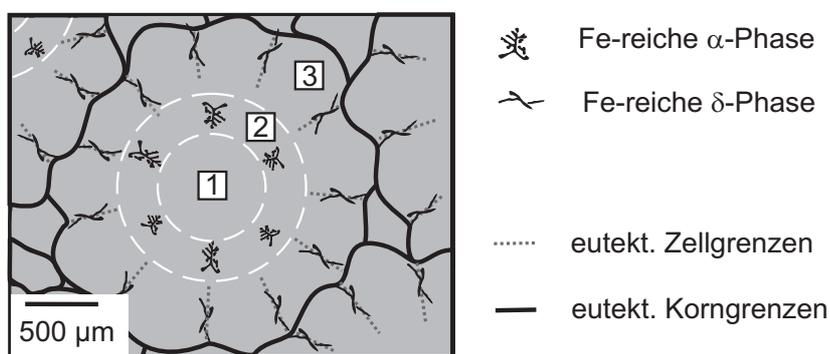


Abb. 6.4: Schematische 2-D Darstellung zur Verteilung der Fe-reichen Phasen in den eutektischen Körnern von Sr-veredelten Al–Si Legierungen gegen Ende der Erstarrung. Bereich 2: Fe-reiche α -Phasen; Bereich 3: Fe-reiche δ -Plättchen.

Im Folgenden wird die Verteilung bzw. Bildung der Fe-reichen Phasen bzgl. ihrer 3-D Morphologie und ihrer Wachstumskinetik anhand der in Abb. 6.4 gezeigten Darstellung diskutiert.

Bildung der Fe-reichen α -Phase

Im Rahmen dieser Arbeit wurde beobachtet, dass die Fe-reiche α -Phase sich entlang eutektischer Zellgrenzen (siehe Abb. 5.7a) im Übergangsbereich (Bereich 2) der eutektischen Körner befindet. Die Fe-reiche α -Phase ist mit ihrer 2-D Morphologie „chinesischer Zeichen“ schematisch in Abb. 6.4 dargestellt. In 3-D ist die Morphologie der Fe-reichen α -Phase sehr komplex und weicht stark von einer einfachen konvexen Form ab (siehe Abb. 5.10b und 5.11). Die Fe-reichen α -Phasen haben vielmehr das räumliche Aussehen von dünnen „Blättern“ mit stark gekrümmten Oberflächen. Es wird angenommen, dass die Bildung der 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phasen in den Sr-veredelten Al–Si Legierungen denselben Mechanismen unterliegt, wie sie in Abschnitt 6.1 zu den Fe-reichen α -Phasen im unveredelten Al–Si Eutektikum beschrieben wurden. Sie formen sich demnach in isolierten Restschmelze-„Inseln“ innerhalb der eutektischen Körner gegen Ende der Erstarrung.

Im Sr-veredelten Al–Si Eutektikum liegen die isolierten Restschmelze-“Inseln“ nicht so feinverteilt (in den eutektischen Körnern) vor wie im unveredelten Al–Si Eutektikum, sondern befinden sich als vergrößerte Restschmelze-“Kanäle“ im breiartigen Übergangsbereich. Beim Zusammenwachsen der eutektischen Zellen im Übergangsbereich werden Verunreinigungselemente (wie z.B. Fe) innerhalb der isolierten Restschmelze-“Kanäle“ kontinuierlich angereichert. Ist eine ausreichende Anreicherung von Fe erreicht, kristallisiert schließlich die Fe-reiche α -Phase gegen Ende der Erstarrung in Form von Einschlüssen dünner „Blätter“ in verbundenen Netzwerken entlang der eutektischen Zellgrenzen (siehe Abb. 5.7a, 5.8b, 5.10b und 5.11). Daraus folgt, dass die Oberflächen der Fe-reichen α -Phasen das Zusammenstoßen zweier eutektischer Zellen (d.h. zweier getrennt gewachsener korallenförmiger Netzwerke der Si-Fasern) bzw. die Grenzflächen der (polykristallinen) Al-Matrix (siehe Abb. 5.8b) markieren.

An den eutektischen Zellgrenzen im Übergangsbereich ist die 3-D Morphologie der eutektischen Si-Phase vergrößert, d.h. weniger sphärisch und verzweigt (siehe Abb. 5.11a). Dies ist vermutlich auf eine ungenügende Sr-Konzentration während des Zusammenstoßes der eutektischen Zellen gegen Ende der Erstarrung zurückzuführen, was lokal (d.h. entlang der eutektischen Zellgrenzen im Übergangsbereich) eine unvollständige Veredelungswirkung auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase zur Folge hat.

Bildung der Fe-reichen δ -Plättchen

Die Fe-reichen δ -Plättchen (siehe Abb. 5.12) befinden sich in langgestreckten Netzwerken entlang der eutektischen Zellgrenzen (siehe Abb. 5.7b) im äußeren Bereich (Bereich 3) der eutektischen Körner. Unter der Annahme, dass die Fe-reichen δ -Plättchen während der sekundären Keimbildung kristallisieren, geschieht dies bei den größeren Unterkühlungen gegen Ende der Erstarrung (im Temperaturintervall $T_{2N} \leq T \leq T_E$). Die Bildung der Fe-reichen β -Phase wird bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten [149], die Fe-reiche δ -Phase bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten begünstigt [150]. Bei einer Betrachtung der Gibbsschen freien Enthalpie G für die Bildung der Fe-reichen β -Phase (Fe – 25% und Si – 12% in Gew.% [151]) und der Fe-reichen δ -Phase (Fe – 27% und Si – 24,5% in Gew.%, berechnet aus Tab. 5.2) unter Verwendung der Mischungsenthalpien für binäre Systeme aus Ref. [152], ist für Temperaturen $T \leq T_M$ (Beginn der sekundären Keimbildung, d.h. für Temperaturen $T \leq 570^\circ\text{C}$) die freie Enthalpie der Fe-reichen δ -Phase mit $G = -15$ kJ/mol kleiner als die der Fe-reichen β -Phase mit $G = -12$ kJ/mol. Die Bildung der Fe-reichen δ -Phase ist damit gegen Ende der Erstarrung energetisch günstiger, was eine plausible Erklärung für die bevorzugte Bildung der Fe-reichen δ - gegenüber der β -Phase liefert.

Es wurde in früheren Studien beobachtet, dass primär ausgeschiedene Fe-reiche β -Platten als potentielle Kristallisationskeime für eutektische Körner zur Verfügung stehen [21, 72]. Im Rahmen dieser Arbeit kann nicht bestätigt werden, dass die dünnen Fe-reichen δ -Plättchen als

Kristallisationskeime für neu gebildete eutektische Körner zur Verfügung stehen. Die Ausbildung von Eindrücken benachbarter Si-Fasern auf der Oberfläche der Fe-reichen δ -Plättchen (siehe Abb. 5.12b) kann jedoch nur erklärt werden, wenn die Fe-reichen Plättchen während des lateralen Wachstums ihrer Plattenoberflächen den bereits vorhandenen Si-Fasern folgen. Auch die Ausbildung von Löchern in den Fe-reichen δ -Plättchen und das in Abb. 5.12a erkennbare „Umwachsen“ der Si-Fasern lässt darauf schließen, dass zumindest ein Teil der Si-Fasern bereits vor dem Wachstum der Fe-reichen δ -Plättchen vorhanden ist. Da mithilfe der Beobachtungen in 3-D angenommen werden kann, dass die Fe-reichen δ -Plättchen nicht als neue Kristallisationskeime für eutektische Körner zur Verfügung stehen, werden die Fe-reichen δ -Plättchen gegen Ende der Erstarrung von den zusammenstoßenden eutektischen Zellen an die eutektischen Zellgrenzen gedrängt. Das beobachtete Netzwerk der Fe-reichen δ -Plättchen ist daher auf das Zusammenstoßen verschiedener Fe-reicher δ -Plättchen gegen Ende der Erstarrung zurückzuführen und wird nicht durch kristallographisches Verzweigen der Fe-reichen δ -Plättchen verursacht. Die Wachstumskinetik der facettiert wachsenden Fe-reichen δ -Plättchen ist anisotrop, sodass angenommen werden kann, dass das Wachstum durch die Anisotropie von γ_{s-1} gegen Ende der Erstarrung vorgegeben wird.

Am Ende der Erstarrung besitzen die eutektischen Körner eine zellulare Substruktur mit Einschlüssen Fe-reicher α -Phasen an eutektischen Zellgrenzen im Übergangsbereich sowie Fe-reichen δ -Plättchen entlang eutektischer Zellgrenzen im äußeren Bereich, siehe Abb. 6.4. Außerdem werden beim Zusammenstoßen der eutektischen Körner vermehrt Fe-reiche Phasen an den eutektischen Korngrenzen (dargestellt durch schwarze Linien in Abb. 6.4) eingeschlossen.

In der vorhandenen Literatur sind die Ergebnisse zum Einfluss der Veredelungselemente (Na, Sr) auf die Bildung von Fe-reichen Phasen in Al–Si Legierungen bisher nicht einheitlich. In eutektischen Al–12Si Legierungen mit 1,2–0,6 Gew.% Fe [18] wird bei Zugabe von Sr von einer bevorzugten Stabilisierung der Fe-reichen α -Phase gegenüber primär ausgeschiedenen Fe-reichen β -Platten berichtet. Mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen über die Fe-reichen Phasen in den eutektischen Körnern kann die in der früheren Studie [18] gemachte Annahme der bevorzugten Bildung der Fe-reichen α -Phase in der Mikrostruktur der Sr-veredelten Al–Si Legierungen mit der verstärkten Anreicherung von Fe während des Wachstums der eutektischen Körner und der dadurch bedingten vergrößerten 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phase begründet werden. Lichtmikroskopisch werden die vergrößerten Fe-reichen α -Phasen (mit Größen $> 5 \mu\text{m}$) an den eutektischen Zellgrenzen sichtbar, während die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten fein-verteilten Fe-reichen α -Phasen in den unveredelten Al–Si Legierungen häufig nur durch REM-Untersuchungen eindeutig identifiziert werden können. Einige Studien berichten außerdem von einer Verfeinerung der primären Fe-reichen β -Platten durch Fragmentierung bzw. Zerfall der Platten [18, 20, 23, 72, 153, 154].

Dagegen konnte eine Verfeinerung von Fe-reichen β -Platten in Sr-veredelten Al-7Si-0,4Mg Legierungen (in Gew.%) nicht beobachtet werden [22]. Mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen kann die in früheren Studien [18, 20, 23, 72, 153, 154] beobachtete Verfeinerung der Fe-reichen β -Platten damit begründet werden, dass in Sr-veredelten Al-Si Legierungen dünne Fe-reiche δ -Plättchen innerhalb der eutektischen Körner vorliegen, die aufgrund ihrer ähnlichen Morphologie bisher fälschlicherweise als verfeinerte Fe-reiche β -Platten identifiziert wurden.

6.3 Einfluss von Sr auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase

In der vorliegenden Arbeit konnte mithilfe der durchgeführten hochauflösenden Mikroskopietechniken (TAP und TEM) die lokale Verteilung des Veredelungselements Sr in der eutektischen Mikrostruktur der Sr-veredelten Al-10Si Legierung bestimmt werden.

Dabei wird mit den Ergebnissen mit der lasergepulsten TAP-Analyse (siehe Abb. 5.16 und 5.19) zunächst deutlich, dass das Veredelungselement Sr innerhalb der eutektischen Si-Phase in bestimmten Bereichen als nm-große, annähernd stabförmige Sr-Al-Si Anreicherungen mit einer mittleren Konzentration von Sr – 2,6 und Al – 11 (in at.%) vorliegt. Die relativ hohe Al-Konzentration ist unerwartet, da es bisher in der Literatur keine Hinweise auf eine Anreicherung von Al in der eutektischen Si-Phase gegeben hat. Durch die zusätzlichen Untersuchungen der eutektischen Al-Phase der Sr-veredelten Al-15Si Legierung mittels spannungsgepulster TAP (siehe Abb. 5.14) können außerdem frühere Ergebnisse [14, 15] insofern bestätigt werden, dass das Veredelungselement Sr nicht in der eutektischen Al-Phase, sondern ausschließlich in der eutektischen Si-Phase vorzufinden ist.

Die in dieser Arbeit beobachtete inhomogene Verteilung (lokale Anreicherungen) des Veredelungselements Sr in der eutektischen Si-Phase konnte in früheren Untersuchungen mittels Synchrotron-Röntgenmikrofluoreszenz (μ -XRF mit 18 keV Anregungsenergie) [15] nicht beobachtet werden. Das liegt daran, dass die Elementverteilungsbilder der verwendeten μ -XRF-Analyse [15, 69] zwar Informationen über die Verteilung der Veredelungselemente liefern, jedoch nur mit einer Auflösung von ca. 50 nm, sodass die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten 4-8 nm breiten Sr-Al-Si Anreicherungen nicht identifiziert werden konnten. In Bereichen der eutektischen Si-Phase ohne lokale Sr-Al-Si Anreicherungen (siehe linker Bereich in Abb. 5.16) wurden mittlere Konzentrationen von Sr – 0,04 at.% und Al – 0,11 at.% Al berechnet.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten hochauflösenden TEM-Untersuchungen konnten zusätzlich zur TAP-Analyse Informationen über die kristallographische Umgebung der Sr-Al-Si Anreicherungen in der eutektischen Si-Phase gewonnen. Es wurden zwei unterschiedliche Orte der Sr-Al-Si Anreicherungen identifiziert werden. In den TEM-Untersuchungen erhält man dabei eine 2-D Projektion der 3-D Morphologie der Sr-Al-Si-

Anreicherungen. Es wird daher geschlussfolgert, dass die im TEM beobachteten Anreicherungen an den Entstehungspunkten der coaxialen Zwillings Ebenen (siehe Abb. 5.20) den in der TAP-Analyse beobachteten stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen mit Längen von bis zu 40 nm (siehe Abb. 5.16) zuzuordnen sind (*Typ I*), während die langgestreckten, bis zu 8 nm breiten internen Grenzflächen von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten (siehe Abb. 5.21) den annähernd stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen in der Nähe der eutektischen Al/Si Phasengrenze (siehe Abb. 5.19) entsprechen (*Typ II*). Die Zuordnung im letzten Fall wird von der Beobachtung unterstützt, dass sowohl die parallelen Sr–Al–Si Anreicherungen in Abb. 5.19 als auch die langgestreckte Sr- und Al-angereicherte Grenzschicht in Abb. 5.21 unmittelbar an der eutektischen Al/Si Phasengrenze vorgefunden wurden. Durch die Korrelation der Ergebnisse der lasergepulsten TAP-Analyse mit den TEM-Untersuchungen der Si-Faser lassen sich die zwei unterschiedlichen Typen der Sr–Al–Si Anreicherungen folgendermaßen definieren:

1. ***Typ I***-Anreicherungen: an den Entstehungspunkten von coaxialen Zwillings Ebenen (siehe Abb. 5.20) in den eutektischen Si-Fasern liegen stabförmige Sr–Al–Si Anreicherungen ($\varnothing \sim 4$ nm, Längen $L \leq 40$ nm) mit mittleren Konzentrationen von Sr – 2,6 und Al – 11 (in at.%) vor (siehe Abb. 5.17).
2. ***Typ II***-Anreicherungen: entlang interner Grenzflächen von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten (unmittelbar an der eutektischen Al/Si Phasengrenze, siehe Abb. 5.21) liegen annähernd stabförmige Sr–Al–Si Anreicherungen ($\varnothing \sim 4,5$ nm, Längen $L \sim 220$ nm) mit mittleren Konzentrationen von Sr – 1,1 und Al – 2,5 (in at.%) vor (siehe Abb. 5.19).

Während man in den bisherigen Ansätzen zur Beschreibung des chemisch veredelten Wachstums der eutektischen Si-Phase [12, 13, 40, 57, 80] davon ausgegangen ist, dass die Adsorption des Veredelungselements allein verantwortlich ist für die Änderung der Morphologie der eutektischen Si-Phase von Platten zu Fasern, weisen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit darauf hin, dass die Fasermorphologie durch die hier beobachteten nm-großen, annähernd stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen hervorgerufen wird. Beide Typen von Sr–Al–Si Anreicherungen (d.h. sowohl *Typ I* als auch *Typ 2*) bilden sich dabei vermutlich durch energetisch günstige Adsorption des Veredelungselements gemeinsam mit Al aus der Grenzschicht gelöster Verunreinigungselemente an der eutektischen Erstarrungsfront (s–l Grenzfläche), d.h. durch energetisch bevorzugte Adsorption an $\{111\}$ -Wachstumsstufen und -flächen der eutektischen Si-Phase [12, 86]. Unter Annahme der Bildung intermetallischer Phasen der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{SrAl}_4\text{Si}_{33}$ (*Typ I*) bzw. $\text{SrAl}_2\text{Si}_{88}$ (*Typ II*) und der Bildung bei Temperaturen in der Nähe der eutektischen Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{eq}} = 577^\circ\text{C}$ berechnet sich die Gibbssche freie Enthalpie G bei Verwendung der Mischungsenthalpien für binäre Systeme aus Ref. [152] zu $G = -9$ kJ/mol (*Typ I*) bzw. -4 kJ/mol

(*Typ II*). In einer kürzlich veröffentlichten Studie [155] wurden im ternären Al–Si–Sr System zwölf intermetallische Phasen des Typs $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Si}_y$ auf Basis der Dichte-Funktional- bzw. Pseudopotential-Theorie berechnet und charakterisiert. Intermetallische Sr–Al–Si Phasen der in dieser Arbeit gefundenen Zusammensetzungen wurden nicht erwähnt, jedoch ist die Bildung solcher ternären Sr–Al–Si Phasen gemäß der berechneten Gibbschen Freien Enthalpie ebenfalls möglich.

Aufgrund der Beobachtung zweier unterschiedlicher Typen von Sr–Al–Si Anreicherungen an zwei verschiedenen kristallographischen Merkmalen der eutektischen Si-Phase wird geschlossen, dass die zwei Typen der Sr–Al–Si Anreicherungen (vom *Typ I* und *II*) das Wachstum der eutektischen Si-Phase auf unterschiedliche Weise beeinflussen. Um diese Annahme zu unterstützen, wird im Folgenden die Rolle des jeweiligen Typs der Sr–Al–Si Anreicherungen in Bezug auf die bestehenden Theorien zum Wachstum der Si-Fasern in chemisch veredelten Al–Si Legierungen diskutiert.

Gemäß der *Impurity Induced Twinning* (IIT)-Theorie [13] (siehe Abschnitt 2.4.2) wird die Änderung der Morphologie der eutektischen Si-Phase (von Platten zu Fasern) durch die hohe Zwillingsdichte in den Si-Fasern gefördert. Dabei wird angenommen, dass einzelne Atome der Veredelungselemente an den $\{111\}$ -Wachstumsstufen einer Monolage der eutektischen Si-Phase adsorbiert werden und dadurch die Stapelfolge des Kristalls in eine Zwillingskonfiguration wechselt. Das in Ref. [13] berechnete optimale Größenverhältnis $r/r_{\text{Si}}=1,65$ basiert auf der geometrischen Annahme, dass einzelne Atome des Veredelungselements eine reguläre Gitterposition im Kristall besetzen. Die im TEM beobachtete hohe Zwillingsdichte in bestimmten Bereichen der Si-Fasern (im Vergleich zu den Si-Platten im unveredelten Al–Si Eutektikum) ist in Übereinstimmung mit den bisherigen umfangreichen TEM-Untersuchungen der Si-Fasern [13, 57, 80]. An den Entstehungspunkten der coaxialen Zwillings Ebenen ist die Anreicherung jedoch nicht atomar, sondern es liegen nm-große (stabförmige) Sr–Al–Si Anreicherungen (siehe Abb. 5.20) vor. Daraus kann geschlossen werden, dass das atomare Größenverhältnis r/r_{Si} [13] nicht als wichtigstes Kriterium für die verstärkte Zwillingsbildung gelten kann. Gemäß den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird die verstärkte Zwillingsbildung durch die Adsorption von stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen des *Typs I* (siehe Abb. 5.17), die als punktförmige Stelle im TEM erscheinen (siehe Abb. 5.20), an $\{111\}$ -Wachstumsstufen der eutektischen Si-Phase begünstigt. Die Adsorption der *Typ I*-Anreicherungen entlang einer $\{111\}$ -Wachstumsstufe wird in Abb. 6.5a anhand einer modifizierten schematischen Darstellung der IIT-Theorie (siehe Abb. 2.10) veranschaulicht. Der Einbau einer *Typ I*-Anreicherung in die eutektische Si-Phase fördert demnach die Bildung von Stapelfehlern im Kristallgitter, d.h. die Stapelfolge wechselt in eine Zwillingskonfiguration (siehe rechts in Abb. 6.5a), sodass beim „Überwachsen“ der adsorbierten Sr–Al–Si Anreicherung neue $\{111\}$ -Zwillings Ebenen und damit „Wachstums-

zwillinge“ entstehen. Bei der schematischen Darstellung in Abb. 6.5a ist zu beachten, dass lediglich eine 2-D Darstellung der Adsorption gezeigt ist und die Sr–Al–Si Anreicherungen entlang der $\{111\}$ -Wachstumsstufe (d.h. in der Zeichenebene) die experimentell beobachtete stabförmige 3-D Morphologie besitzt.

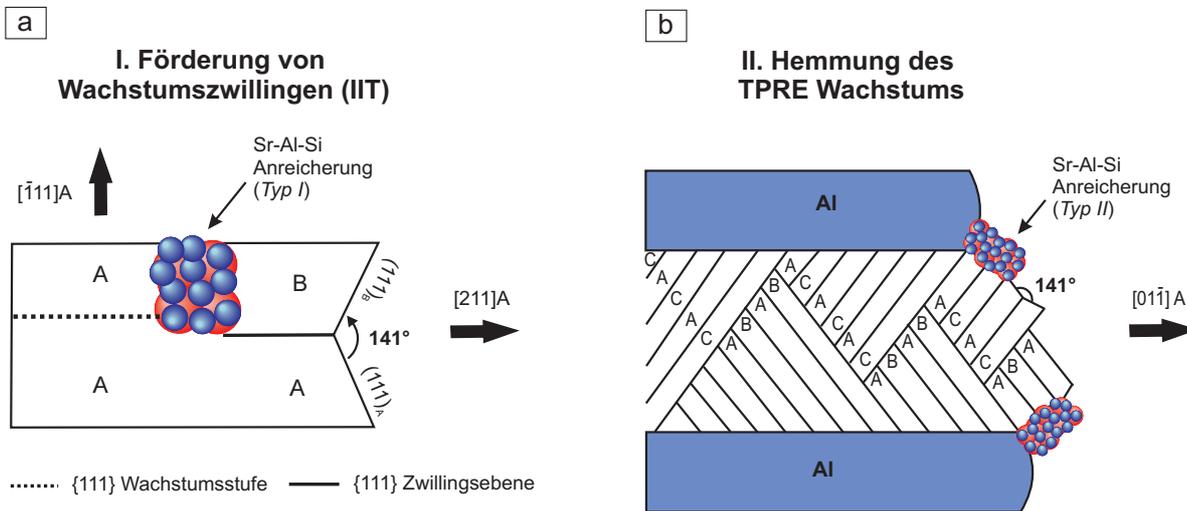


Abb. 6.5: Schematische Projektion der (011)-Ebene der eutektischen Si-Phase und Darstellung der Adsorption der Sr–Al–Si Anreicherungen (a) des Typs I an den $\{111\}$ -Wachstumsstufen und (b) des Typs II an den TPRES-Rinnen des Kristalls sowie deren Einfluss auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase in Sr-veredelten Al–Si Legierungen: (a) Sr–Al–Si Anreicherungen vom Typ I erzeugen Stapelfehler im Kristall und fördern die verstärkte Zwillingsbildung (*Impurity Induced Twinning, IIT*); (b) Sr–Al–Si-Anreicherungen vom Typ II hemmen das anisotrope Kristallwachstum (*Restricted Growth*). Die Längsachse der stabförmigen Sr–Al–Si Anreicherungen befindet sich in der Darstellung senkrecht zur (011)-Ebene.

Die innerhalb der Si-Faser in Abb. 5.16a durchgeführte statistische Auswertung ergab, dass ca. 20% der Sr-Atome von den Typ I-Anreicherungen stammen. Diese Sr–Al–Si Anreicherungen sind inhomogen im Volumen in Abb. 5.16 verteilt. In Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen im TEM liegen in bestimmten Bereichen der Si-Fasern hohe Zwillingsdichten auf, während andere Bereiche eine geringe Zwillingsdichte aufweisen. Die Rolle von $\{111\}$ -Zwillingsstufen beim Wachstum der eutektischen Si-Phase wurde in den Abschnitten 2.3.1 und 2.4.2 ausführlich beschrieben. In der Literatur wurde mehrfach versucht, das Wachstum der Si-Fasern durch verstärkte (interne) Zwillingsbildung [13, 57, 80, 81] zu beschreiben (siehe Abb. 2.9c). Jedoch wurde in einer kürzlich durchgeführten TEM-Untersuchung an chemisch veredelten Al–7Si–Mg Legierungen (in Gew.%) unter Verwendung der Veredelungselemente Ca bzw. Ba [84] ein für die Veredelung zu geringer mittlerer Abstand der Zwillingsstufen (200–500 nm) in der eutektischen Si-Phase bei gleichzeitig fein-veredeltem Al–Si Eutektikum festgestellt. Außerdem konnte kein erheblicher Unterschied in der Zwillingsdichte von feinen Si-Fasern

chemisch veredelter Al–Si Legierungen (bei Zugabe von Ca und Ba) im Vergleich zu Al–Si Legierungen mit Elementzusätzen, die lediglich zu einer Ausbildung von schmaleren „verfeinerten“ Si-Platten führen (Y und Yb), gefunden werden [84]. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Zwillingdichte im Allgemeinen zu gering ist um den Übergang von Si-Platten zu Fasern zu erklären. Darüber hinaus unterstützen die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit bereits früher gemachte Annahmen [84, 156], dass eine hohe Zwillingdichte nicht allein für den Veredelungsmechanismus verantwortlich sein kann. Die hohe Zwillingdichte in bestimmten Bereichen der Si-Fasern scheint ein zusätzlicher Effekt durch Zugabe von Veredelungselementen (Verunreinigungseffekt) zu sein und trägt lokal zum bevorzugten anisotropen Wachstum in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen des Kristalls bei. Somit wird das Wachstum der eutektischen Si-Phase durch die hinzugekommenen Wachstumsrichtungen des Kristalls (d.h. durch die lokale Aktivierung des TPRES-Wachstumsmechanismus in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen des Kristalls) erleichtert und insgesamt zu eher annähernd isotropem Wachstum der eutektischen Si-Phase in einem großen Bereich kristallographischer Richtungen beiträgt.

Anders als *Typ I*-Anreicherungen entstehen die *Typ II*-Anreicherungen an internen Grenzflächen von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten, und zwar unmittelbar entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze (siehe Abb. 5.21). Daher wird angenommen, dass diese *Typ II*-Anreicherungen eine andere Rolle beim Veredelungsmechanismus spielen. In Übereinstimmung mit der bereits mehrfach vorgeschlagenen Adsorption an $\{111\}$ -Wachstumsflächen [12, 40, 83, 86] wird in der vorliegenden Arbeit ebenfalls angenommen, dass sich diese Sr–Al–Si Anreicherungen an der eutektischen Erstarrungsfront bevorzugt an den TPRES-Rinnen der eutektischen Si-Phase (siehe Abschnitt 2.4.2) anlagern. Die Adsorption von *Typ II*-Anreicherungen wird in einer mittels TPRES-Wachstumsmechanismus voranschreitenden Si-Faser in Abb. 6.5b schematisch veranschaulicht. Die in der Nähe der eutektischen Al/Si Phasengrenze gefundenen *Typ II*-Anreicherungen (siehe Abb. 5.19 und 5.21) entstehen somit gemäß der schematischen 2-D Darstellung in Abb. 6.5b durch Adsorption an den TPRES-Rinnen der eutektischen Si-Phase. Es wird angenommen, dass diese *Typ II*-Anreicherungen lokal den anisotropen TPRES-Wachstumsmechanismus der eutektischen Si-Phase hemmen (*Restricted Growth*). Die Beobachtung paralleler Sr–Al–Si Anreicherungen entlang der eutektischen Al/Si Phasengrenze (siehe Abb. 5.19) unterstützt die Annahme, dass die *Typ II*-Anreicherungen durch eine bevorzugte Adsorption an (parallelen) $\{111\}$ -Zwillingsebenen des Kristalls stattfindet. Durch die Hemmung des anisotropen Wachstumsvorteils des TPRES-Wachstumsmechanismus wird das Wachstum in alternative Kristallrichtungen energetisch günstig und es bilden sich an der eutektischen Erstarrungsfront (s-l Grenzfläche) Si-Fasersegmente mit leicht unterschiedlicher Orientierung, d.h. verzweigtes Wachstum, aus. Die eutektische Si-Phase ändert dabei ihre Wachstumsrichtung unter geringem Verzweigungswinkel, wobei die geringen Änderungen in der Kristallorientierung vermutlich durch

den als sog. *displacement twinning* vorgeschlagenen Verweigungsmechanismus [63] (siehe Abschnitt 2.3.1) ermöglicht werden. Insgesamt hemmen die *Typ II*-Anreicherungen somit den anisotropen TPPE-Wachstumsmechanismus der eutektischen Si-Phase, fördern deren Verzweigung und führen damit zum hochverzweigten korallenförmigen 3-D Netzwerk der Si-Fasern, die aufgrund ihres gehemmten Wachstums eine gemeinsame, gekoppelte Erstarrungsfront mit der eutektischen Al-Phase bilden.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche mikroskopische Untersuchungen an unveredelten und Sr-veredelten (200 ppm Sr) Al–10Si–0,17Fe (in Gew.%) und (60 ppm Sr) Al–15Si–0,10Fe (in Gew.%) Gusslegierungen durchgeführt, um Informationen über den Einfluss des Veredelungselements Sr, einerseits auf die Bildung Fe-reicher Phasen innerhalb der eutektischen Körner und andererseits auf das Wachstum der eutektischen Si-Phase zu gewinnen. Der experimentelle Schwerpunkt der Arbeit lag auf der 3-D Analyse der eutektischen Mikrostruktur mithilfe tomographischer Methoden im μm -Bereich (Tomographie mit fokussierten Ionenstrahlen (FIB)) und im atomaren Bereich (Tomographische Atomsonde).

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde Ort und Verteilung von Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner mithilfe von Beobachtungen im Licht- und Rasterelektronenmikroskop identifiziert. Sowohl Kristallstruktur als auch stöchiometrische Zusammensetzung der Fe-reichen Phasen wurden im Transmissionselektronenmikroskop analysiert und ihre 3-D Morphologie mittels FIB-Tomographie charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse zu den Fe-reichen Phasen in den unveredelten Al–Si Legierungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Innerhalb der eutektischen Körner der unveredelten Al–Si Legierungen wurden fein-verteilte ($\sim 0,3$ Vol.%) Fe-reiche $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ -Phasen mit kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur (Gitterparameter $a = 1,271$ nm) beobachtet, deren 2-D Morphologie in der Literatur als „chinesische Zeichen“ bekannt ist.
- Die beobachteten Fe-reichen α -Phasen besitzen entweder sphärische 3-D Morphologie (mit Durchmesser ≤ 500 nm) oder erscheinen als dünne, sehr flache „Blätter“ (mit Größen 1–5 μm).
- Die Entwicklung der 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phasen konnte auf Basis der erstellten FIB-Tomogramme durch ein qualitatives Modell beschrieben werden, das die Erstarrung der Fe-reichen α -Phasen als Einschlüsse zwischen den Grenzflächen der eutektischen Phasen (an den eutektischen Al/Si Phasengrenzen) gegen Ende der Erstarrung beschreibt.

In den Sr-veredelten Al–Si Legierungen wurde beobachtet, dass das Veredelungselement Sr die Größe, Verteilung sowie Bildung von Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner erheblich beeinflusst:

- In den eutektischen Körnern der Sr-veredelten Al–Si Legierungen wurde ebenfalls die Fe-reiche α -Phase ($\text{Al}_{14}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$) gefunden, jedoch inhomogener verteilt als im un-

veredelten Al–Si Eutektikum und mit vergrößerter 3-D Morphologie in Form von Einschlüssen dünner „Blätter“ (mit Größen $> 5 \mu\text{m}$).

- Die Mechanismen für die Entstehung der 3-D Morphologie der Fe-reichen α -Phase in den Sr-veredelten Al–Si Legierungen sind dieselben wie in den unveredelten Al–Si Legierungen, da die entsprechende 3-D Morphologie der α -Phasen sehr ähnlich ist.
- In den Sr-veredelten Al–Si Legierungen wurden neben der Fe-reichen α -Phase eine zweite Fe-reiche Phase, nämlich die δ - Al_4FeSi_2 -Phase mit tetragonaler Kristallstruktur (Gitterparameter $a = 0,614 \text{ nm}$; $c = 0,957 \text{ nm}$) mit sehr dünner ($\leq 250 \text{ nm}$) plättchenförmiger 3-D Morphologie beobachtet.
- Die Fe-reichen α -Phasen wurden verstärkt angereichert entlang eutektischer Zellgrenzen im Übergangsbereich (Bereich 2) der eutektischen Körner beobachtet, während die Fe-reichen δ -Plättchen in Netzwerken entlang eutektischer Zellgrenzen im äußeren Bereich (Bereich 3) der eutektischen Körner gefunden wurden.
- Die Verteilung der Fe-reichen Phasen innerhalb der eutektischen Körner in Sr-veredelten Al–Si Legierungen konnte durch ein qualitatives Modell unter der Annahme der Instabilität der sphärischen eutektischen Erstarrungsfront und der damit einhergehenden Entwicklung einer zellularen Substruktur innerhalb der eutektischen Körner erklärt werden.

In Bezug auf die bisher in der Literatur berichteten Ergebnisse zur Bildung Fe-reicher Phasen in chemisch veredelten Al–Si Legierungen wurden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Fe-reichen Phasen eingeordnet. Es wird geschlussfolgert, dass sowohl die verstärkte Anreicherung der Fe-reichen α -Phase als auch die Existenz von Fe-reichen δ -Plättchen innerhalb der eutektischen Körner bei Untersuchungen zum Einfluss der Veredelungselemente auf (primäre) Fe-reiche Phasen berücksichtigt werden müssen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte in der Sr-veredelten Al–10Si Legierung erstmals mithilfe der tomographischen Atomsonde nachgewiesen werden, dass das Veredelungselement Sr innerhalb der eutektischen Si-Phase inhomogen verteilt vorliegt, und zwar in Form von zwei Typen nm-großer Sr–Al–Si Anreicherungen mit annähernd stabförmiger 3-D Morphologie. Durch die Kombination mit hochauflösenden Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop konnten die Sr–Al–Si Anreicherungen vom *Typ I* bzw. *II* folgenden kristallographischen Merkmalen in den eutektischen Si-Fasern zugeordnet werden:

1. *Typ I*-Anreicherungen befinden sich in Bereichen der Si-Faser mit hoher Zwillingsdichte an den Entstehungspunkten von koaxialen Zwillings Ebenen.

2. *Typ II*-Anreicherungen befinden sich entlang interner Grenzflächen von zwei leicht unterschiedlich orientierten Si-Fasersegmenten, und zwar in der Nähe der eutektischen Al/Si Phasengrenze.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bereits früher vorgeschlagene Wachstumsmechanismen, die auf der Adsorption des Veredelungselements an $\{111\}$ -Wachstumsstufen bzw. -flächen der eutektischen Si-Phase basieren, weiterentwickelt werden. Im Gegensatz zu bisherige Annahmen liegen in der eutektischen Si-Phase stabförmige Sr–Al–Si Anreicherungen der Größenordnung einiger nm und unterschiedlicher Sr- und Al-Konzentration vor. Deren Rolle beim Wachstum der Si-Fasern konnte gemäß der bisher etablierten Wachstumstheorien zur chemischen Veredelung folgenden Mechanismen zugeordnet werden:

1. *Typ I*-Anreicherungen werden an $\{111\}$ -Wachstumsstufen der eutektischen Si-Phase adsorbiert, ändern die Stapelfolge des Kristalls und fördern somit die Bildung von $\{111\}$ -Wachstumzwillingen in allen vier möglichen $\{111\}$ -Ebenen des Kristalls (*Impurity Induced Twinning*).
2. *Typ II*-Anreicherungen werden an den $\{111\}$ -Wachstumsflächen (d.h. TPRES-Rinnen) der eutektischen Si-Phase adsorbiert, hemmen lokal den anisotropen Wachstumsvorteil des Kristalls und fördern durch veränderte Grenzflächenenergien die Verzweigung der eutektischen Si-Phase (*Restricted Growth*).

Demzufolge kommt das faserförmige Wachstum der eutektischen Si-Phase vorwiegend durch den lokal gehemmten anisotropen TPRES-Wachstumsmechanismus, d.h. durch das eingeschränkte Wachstum entlang der TPRES-Rinnen des Kristalls zustande. Die Adsorption der *Typ II*-Anreicherungen an der Erstarrungsfront fördern das „semi-isotrope“ Wachstum der eutektischen Si-Phase durch externe Verzweigung und somit die Ausbildung des hochverzweigten korallenförmigen Netzwerks der Si-Fasern. Die verstärkte Zwillingsbildung durch Adsorption von *Typ I*-Anreicherungen ist dabei als zusätzlicher Verunreinigunseffekt zu verstehen, der zum 3-D Wachstum in zusätzliche Richtungen des Kristalls der eutektischen Si-Phase beiträgt. Insgesamt geht durch die Adsorption der Sr–Al–Si Anreicherungen der anisotrope Wachstumsvorteil der eutektischen Si-Phase verloren, sodass diese gemeinsam mit der eutektischen Al-Phase an einer annähernd gekoppelten eutektischen Erstarrungsfront wächst.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, wo sich das Veredelungselement Sr in der eutektischen Si-Phase befindet. Ausserdem konnten die beobachteten Sr–Al–Si Anreicherungen früher bereits vorgeschlagenen Veredelungsmechanismen zugeordnet werden. Damit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Aufklärung der technologisch bedeutsamen und vor über 90 Jahren gestellten Frage zur chemischen Veredelung von Al–Si Legierungen [1] geliefert werden.

Literatur

- [1] PACZ, A.: In: *U.S. Patent* No.1387900 (1921)
- [2] KIM, C. B. ; HEINE, R. W.: Fundamentals of Modification in the Aluminium–Silicon System. In: *Journal of the Institute of Metals* 92 (1964), S. 367–376
- [3] NOGITA, K. ; McDONALD, S. D. ; DAHLE, A. K.: Eutectic Modification of Al-Si Alloys with Rare Earth Metals. In: *Materials Transactions* 45 (2004), S. 323–326
- [4] GRUZLESKI, J. E.: The Art and Science of Modification: 25 Years of Progress. In: *AFS Transactions* 100 (1992), S. 673–683
- [5] SIGWORTH, G. K.: The Modification of Al-Si Casting Alloys: Important Practical and Theoretical Aspects. In: *International Journal of Metalcasting* 2 (2008), S. 19–41
- [6] HESS, P. D. ; BLACKMUN, E. V.: Strontium als Veredelungsmittel für untereutektische Aluminium-Silicium-Legierungen. In: *Giesserei-Praxis* 8 (1976), S. 115–119
- [7] SEARCH, R. E.: New Aluminum-Silicon Alloys. In: *The Metal Industry* 20 (1922), S. 183–185
- [8] EDWARDS, J. D. ; ARCHER, R. S.: The New Aluminum-Silicon Alloys. In: *Chemical and Metallurgical Engineering* 31 (1924), S. 504–508
- [9] SCHULZ, E.: Mikroskopische Untersuchungen bei der Veredelung von Silumin. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 39 (1949), S. 123–125
- [10] THALL, B. M. ; CHALMERS, B.: Modification in Aluminium–Silicon Alloys. In: *Journal of the Institute of Metals* 77 (1950), S. 79–97
- [11] TSUMARA, Y.: On the Theory of Modification of Aluminium – Silicon Alloys. In: *Nippon Kinzoku Gakkaisi* 21 (1957), S. 69–83
- [12] DAY, M.G. ; HELLAWELL, A.: The microstructure and crystallography of aluminium–silicon eutectic alloys. In: *Proceedings of the Royal Society A* 305 (1968), S. 473–491
- [13] LU, S. Z. ; HELLAWELL, A.: The Mechanism of Silicon Modification in Aluminum-Silicon Alloys: Impurity Induced Twinning. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 18 (1987), S. 1721–1733
- [14] CLAPHAM, L. ; SMITH, R. W.: Segregation Behavior of Strontium in Modified and Unmodified Al-Si Alloys. In: *Journal of Crystal Growth* 92 (1988), S. 263–270

-
- [15] NOGITA, K. ; YASUDA, H. ; YOSHIDA, K. ; UESUGI, K. ; TAKEUCHI, A. ; SUZUKI, Y. ; DAHLE, A. K.: Determination of strontium segregation in modified hypoeutectic Al–Si alloy by micro X-ray fluorescence analysis. In: *Scripta Materialia* 55 (2006), S. 787–790
- [16] COUTURE, A.: Iron in Aluminum Casting Alloys - A Literature Survey. In: *International Cast Metals Journal* 6 (1981), S. 9–17
- [17] TAYLOR, J. A. ; SCHAFFER, G. B. ; STJOHN, D. H.: The role of iron in the formation of porosity in Al–Si–Cu–Based casting alloys: Part I. Initial Experimental Observations. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999), S. 1643–1650
- [18] SHABESTARI, S. G. ; GRUZLESKI, J. E.: Modification of Iron Intermetallics by Strontium in 413 Aluminum Alloys. In: *AFS Transactions* 26 (1995), S. 285–293
- [19] MULAZIMOGLU, M. H. ; TENEKEDJIEV, N. ; CLOSSET, B. ; GRUZLESKI, J. E.: Studies on the Minor Reactions and Phases in Strontium-treated Aluminium-Silicon Casting Alloys. In: *Cast Metals* 6 (1993), S. 16–28
- [20] SAMUEL, F. H. ; SAMUEL, A. M. ; DOTY, H. W. ; VALTIERRA, S.: Decomposition of Fe-intermetallics in Sr-modified cast 6XXX type aluminum alloys for automotive skin. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), S. 2061–2075
- [21] SHANKAR, S. ; RIDDLE, Y. W. ; MAKHLOUF, M. M.: Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum–silicon hypoeutectic alloys. In: *Acta Materialia* 52 (2004), S. 4447–4460
- [22] LU, L. ; DAHLE, A. K.: Iron-rich intermetallic phases and their role in casting defect formation in hypoeutectic Al–Si alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36A (2005), S. 819–835
- [23] KHALIFA, W. ; SAMUEL, A.M. ; SAMUEL, F.H. ; DOTY, H.W. ; VALTIERRA, S.: Metallographic observations of β -AlFeSi phase and its role in porosity formation in Al–7%Si alloys. In: *International Journal of Cast Metals Research* 19 (2006), S. 156–166
- [24] SUAREZ-PENA, B. ; ASENSIO-LOZANO, J.: Influence of Sr modification and Ti grain refinement on the morphology of Fe-rich precipitates in eutectic Al–Si die cast alloys. In: *Scripta Materialia* 54 (2006), S. 1543–1548
- [25] DINNIS, C. M. ; DAHLE, A. K. ; TAYLOR, J. A.: Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al–Si alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 392 (2005), S. 440–448
-

- [26] DINNIS, C. M. ; TAYLOR, J. A. ; DAHLE, A. K.: As-cast morphology of iron-intermetallics in Al–Si foundry alloys. In: *Scripta Materialia* 53 (2005), S. 955–958
- [27] LASAGNI, F. ; LASAGNI, A. ; HOLZAPFEL, C. ; MÜCKLICH, F. ; DEGISCHER, H.P.: Three Dimensional Characterization of Unmodified and Sr-Modified Al-Si Eutectics by FIB and FIB EDX Tomography. In: *Advanced Engineering Materials* 8 (2006), S. 719–723
- [28] LASAGNI, F. ; LASAGNI, A. ; MARKS, E. ; HOLZAPFEL, C. ; MÜCKLICH, F. ; DEGISCHER, H. P.: Three-dimensional characterization of 'as-cast' and solution-treated AlSi12(Sr) alloys by high-resolution FIB tomography. In: *Acta Materialia* 55 (2007), S. 3875–3882
- [29] BLAVETTE, D. ; DECONIHOUT, B. ; BOSTEL, A. ; SARRAU, J. M. ; BOUET, M. ; MENAND, A.: The tomographic atom probe - A quantitative 3-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale. In: *Review of Scientific Instruments* 64 (1993), S. 2911–2919
- [30] GAULT, B. ; VURPILLOT, F. ; VELLA, A. ; GILBERT, M. ; MENAND, A. ; BLAVETTE, D. ; DECONIHOUT, B.: Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe. In: *Review of Scientific Instruments* 77 (2006)
- [31] THOMPSON, K. ; FLAITZ, P. L. ; RONSHEIM, P. ; LARSON, D. J. ; KELLY, T. F.: Imaging of arsenic Cottrell atmospheres around silicon defects by three-dimensional atom probe tomography. In: *Science* 317 (2007), S. 1370–1374
- [32] KELLY, T. F. ; MILLER, M. K.: Invited review article: Atom probe tomography. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), S. 031101–20
- [33] KAMMER, C.: *Aluminium-Taschenbuch*. Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2002
- [34] HANSEN, M. ; ANDERKO, K.: *Constitution of Binary Alloys*. 1985
- [35] KOLBY, P.: *COST 507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys, Vol. 2*. Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, 1998
- [36] GHOSH, G.: *Aluminium – Iron – Silicon*. Berlin : Springer-Verlag, 2005 (Light Metal Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Landolt-Börnstein New Series IV (11A2))
- [37] RAGHAVAN, V.: Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30 (2009), S. 184–188
- [38] RAGHAVAN, V.: Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 32 (2011), S. 140–142

-
- [39] SCHEIL, E. ; PAKSAD, A. H.: Über die eutektische Kristallisation. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 50 (1959), S. 582–587
- [40] KOBAYASHI, K. F. ; HOGAN, L. M.: The crystal growth of silicon in Al–Si alloys. In: *Journal of Materials Science* 20 (1985), S. 1961–1975
- [41] McDONALD, S. D. ; DAHLE, A. K. ; TAYLOR, J. A. ; STJOHN, D. H.: Eutectic Grains in Unmodified and Strontium-modified Hypoeutectic Aluminum-Silicon Alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 35A (2004), S. 1829–1837
- [42] RAPPAPAZ, M.: Modelling of microstructure formation in solidification processes. In: *International Materials Reviews* 34 (1989), S. 93–123
- [43] HOGAN, L. M. ; SONG, H.: Interparticle Spacings and Undercoolings in Al-Si Eutectic Microstructures. In: *Metallurgical Transactions A* 18 (1987), S. 707–713
- [44] GLENISTER, S. M. D. ; ELLIOTT, R.: Strontium Modification of Al–12.7wt-%Si alloys. In: *Metal Science* 15 (1981), S. 181–184
- [45] McDONALD, S.D.: *Eutectic Solidification and Porosity Formation in Unmodified and Modified Hypoeutectic Aluminium-Silicon Alloys*, Diss., 2002
- [46] THEVOZ, P. ; DESBIOLLES, J. L. ; RAPPAPAZ, M.: Modeling of equiaxed microstructure formation in casting. In: *Metallurgical Transactions A* 20 (1989), S. 311–322
- [47] FRAS, E. ; KAPTURKIEWICZ, W. ; BURBIELKO, A.A. ; LOPEZ, H.F.: Secondary Nucleation of Eutectic Graphite Grains. In: *AFS Transactions* 96 (1996), S. 1–4
- [48] KAPTURKIEWICZ, W. ; FRAS, E. ; BURBELKO, A. A.: Modeling the kinetics of Solidification of Cast Iron with Lamellar Gaphite. In: *Archives of Metallurgy and Materials* 54 (2009), S. 369–380
- [49] CHEN, X.-G.: *Kristallisation des Aluminium-Silicium-Eutektikums und Anwendung der thermischen Analyse zur Kontrolle der Veredelung*, Diss., 1990
- [50] KURZ, W. ; FISHER, D J.: *Fundamentals of Solidification*. 4. Trans Tech Publications, Switzerland, 1998
- [51] STEFANESCU, D.M.: *Science and Engineering of Casting Solidification*. New York : Kluwer Academic Publishers, 2002
- [52] JACKSON, K.A. ; HUNT, J.D.: Lamellar and Rod Eutectic Growth. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 236 (1966), S. 1129–1142
-

- [53] DAHLE, A. K. ; NOGITA, K. ; ZINDEL, J. W. ; McDONALD, S. D. ; HOGAN, L. M.: Eutectic Nucleation and Growth in Hypoeutectic Al-Si Alloys at Different Strontium Levels. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), S. 949–960
- [54] CROSLY, P. B. ; MONDOLFO, L. F.: The Modification of Aluminum-Silicon Alloys. In: *AFS Transactions* 74 (1966), S. 53–64
- [55] McLEOD, A. J. ; HOGAN, L. M. ; ADAM, C. M. ; JENKINSON, D. C.: Growth Mode of Aluminum Phase in Al–Si and Al–Al₃Fe Eutectics. In: *Journal of Crystal Growth* 19 (1973), S. 301–309
- [56] ENGLER, S.: Zur Vereinheitlichung metallographischer Bezeichnungen bei Gussgefügen. In: *Giesserei* 63 (1976), S. 64–65
- [57] SHAMSUZZOHA, M. ; HOGAN, L.M.: The crystal morphology of fibrous silicon in strontium-modified Al–Si eutectic. In: *Philosophical Magazine A* 54 (1986), S. 459–477
- [58] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, 2007
- [59] HAMILTON, D. R. ; SEIDENSTICKER, R. G.: Propagation Mechanism of Germanium Dendrites. In: *Journal of Applied Physics* 31 (1960), S. 1165–1168
- [60] FUJIWARA, K. ; MAEDA, K. ; USAMI, N. ; NAKAJIMA, K.: Growth mechanism of Si-faceted dendrites. In: *Physical Review Letters* 101 (2008)
- [61] FUJIWARA, K. ; FUKUDA, H. ; USAMI, N. ; NAKAJIMA, K. ; UDA, S.: Growth mechanism of the Si (110) faceted dendrite. In: *Physical Review B* 81 (2010)
- [62] KOBAYASHI, K. ; SHINGU, P. H. ; OZAKI, R.: Crystal Growth of Primary Silicon in an Al–16 wt % Si Alloy. In: *Journal of Materials Science* 10 (1975), S. 290–299
- [63] SHAMSUZZOHA, M. ; HOGAN, L. M.: Crystal Morphology of Unmodified Aluminum–Silicon Eutectic Microstructures. In: *Journal of Crystal Growth* 76 (1986), S. 429–439
- [64] SHAMSUZZOHA, M. ; HOGAN, L. M. ; SMITH, D. J. ; DEYMIER, P. A.: A Transmission and high-resolution electron microscope study of cozonally twinned growth of eutectic silicon in unmodified Al–Si alloys. In: *Journal of Crystal Growth* 112 (1991), S. 635–643
- [65] JENKINSON, D. C. ; HOGAN, L. M.: Modification of Aluminium–Silicon Alloys with Strontium. In: *Journal of Crystal Growth* 28 (1975), S. 171–187

-
- [66] HOGAN, L. M. ; SONG, H.: Aluminum Grain Structures in Al–Si Eutectic Alloys. In: *Acta Metallurgica* 35 (1987), S. 677–680
- [67] NOGITA, K. ; DAHLE, A. K.: Eutectic solidification in hypoeutectic Al–Si alloys: electron backscatter diffraction analysis. In: *Materials Characterization* 46 (2001), S. 305–310
- [68] HEIBERG, G. ; ARNBERG, L.: Investigation of the microstructure of the Al–Si eutectic in binary aluminium–7 wt% silicon alloys by electron backscatter diffraction (EBSD). In: *Journal of Light Metals* 1 (2001), S. 43–49
- [69] NOGITA, K. ; YASUDA, H. ; YOSHIYA, M. ; McDONALD, S. D. ; UESUGI, K. ; TAKEUCHI, A. ; SUZUKI, Y.: The role of trace element segregation in the eutectic modification of hypoeutectic Al–Si alloys. In: *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010), S. 415–420
- [70] HANNA, M. D. ; LU, S. Z. ; HELLAWELL, A.: Modification in the Aluminum Silicon System. In: *Metallurgical Transactions A* 15 (1984), S. 459–469
- [71] MONDOLFO, L. F.: Nucleation in Eutectic Alloys. In: *Journal of the Australian Institute of Metals* 10 (1965), S. 169–177
- [72] LIU, L. ; SAMUEL, A. M. ; SAMUEL, F. H. ; DOTY, H. W. ; VALTIERRA, S.: Role of iron in relation to silicon modification in Sr-treated 319 and 356 alloys. In: *International Journal of Cast Metals Research* 16 (2003), S. 397–408
- [73] NOGITA, K. ; McDONALD, S. D. ; TSUJIMOTO, K. ; YASUDA, K. ; DAHLE, A. K.: Aluminium phosphide as a eutectic grain nucleus in hypoeutectic Al–Si alloys. In: *Journal of Electron Microscopy* 53 (2004), S. 361–369
- [74] McDONALD, S. D. ; NOGITA, K. ; DAHLE, A. K.: Eutectic nucleation in Al–Si alloys. In: *Acta Materialia* 52 (2004), S. 4273–4280
- [75] CHO, Y. H. ; LEE, H. C. ; OH, K. H. ; DAHLE, A. K.: Effect of Strontium and Phosphorus on Eutectic Al–Si Nucleation and Formation of β -Al₅FeSi in Hypoeutectic Al–Si foundry alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 39A (2008), S. 2435–2448
- [76] NAFISI, S. ; GHOMASHCHI, R. ; VALLI, H.: Eutectic nucleation in hypoeutectic Al–Si alloys. In: *Materials Characterization* 59 (2008), S. 1466–1473
- [77] CAMPBELL, J.: Discussion of ‘The Modification of Al–Si Casting Alloys: Important Practical and Theoretical Aspects’. In: *International Journal of Metalcasting* 3 (2009), S. 65–77
-

- [78] ZARIF, M. ; MCKAY, B. ; SCHUMACHER, P.: Study of Heterogenous Nucleation of Eutectic Si in High-Purity Al-Si Alloys with Sr Addition. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011), S. 381–388
- [79] DAHLE, A. K. ; NOGITA, K. ; McDONALD, S. D. ; DINNIS, C. ; LU, L.: Eutectic modification and microstructure development in Al–Si alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 413-414 (2005), S. 243–248
- [80] SHAMSUZZOHA, M. ; HOGAN, L. M.: The Twinned Growth of Silicon in Chill-modified Al–Si Eutectic. In: *Journal of Crystal Growth* 82 (1987), S. 598–610
- [81] LU, S.-Z. ; HELLAWELL, A.: Growth mechanisms of Silicon in Al–Si Alloys. In: *Journal of Crystal Growth* 73 (1985), S. 316–328
- [82] DAVIES, V. de L. ; WEST, J.M.: Influence of Small Additions of Sodium on the Surface Tension of Aluminium and Aluminium–Silicon Alloys. In: *Journal of the Institute of Metals* 92 (1963-64), S. 208–210
- [83] ATASOY, Ö. A.: The Effect of Twinning on the Growth of Silicon Crystals in Al–Si Eutectic Alloys. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 78 (1987), S. 177–183
- [84] NOGITA, K. ; DRENNAN, J. ; DAHLE, A. K.: Evaluation of silicon twinning in hypo-eutectic Al–Si alloys. In: *Materials Transactions* 44 (2003), S. 625–628
- [85] MAKHLOUF, M.M. ; GUTHY, H.V.: The aluminum–silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. In: *Journal of Light Metals* 1 (2001), S. 199–218
- [86] LIU, Q. Y. ; LI, Q. C. ; LIU, Q. F.: Modification of Al–Si Alloys with Sodium. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 39 (1991), S. 2497–2502
- [87] *Simulationssoftware WinCast*. <http://www.rwp-simtec.de/index.php?id=12>.
Version: 14.12.2011
- [88] PETZOW, G.: *Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen*. Berlin Stuttgart, 1994
- [89] *Casino v2.42*. <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>.
Version: 14.10.2011
- [90] *Carl Zeiss SMT - Detection Principles based on GEMINI Technology*.
http://download.zeiss.de/nts/lifescience/detection_principles_gemini.pdf.
Version: 26.10.2011

-
- [91] REIMER, L.: *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Springer, Berlin, 1998
- [92] JAKSCH, H.: private Kommunikation. (2010)
- [93] GIANNUZZI, L.A. ; STEVIE, F.A.: *Introduction to Focused Ion Beams*. New York : Springer, 2005
- [94] UCHIC, M. D. ; HOLZER, L. ; INKSON, B. J. ; PRINCIPE, E. L. ; MUNROE, P.: Three-dimensional microstructural characterization using focused ion beam tomography. In: *Materials Research Bulletin* 32 (2007), S. 408–416
- [95] LASAGNI, F. ; LASAGNI, A. ; ENGSTLER, M. ; DEGISCHER, H. P. ; MÜCKLICH, F.: Nano-characterization of cast structures by FIB-tomography. In: *Advanced Engineering Materials* 10 (2008), S. 62–66
- [96] INKSON, B. J. ; STEER, T. ; MÖBUS, G. ; WAGNER, T.: Subsurface nanoindentation deformation of Cu-Al multilayers mapped in 3D by focused ion beam microscopy. In: *Journal of Microscopy* 201 (2001), S. 256–269
- [97] HOLZER, L. ; INDUTNYI, F. ; GASSER, P. H. ; MÜNCH, B. ; WEGMANN, M.: Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography. In: *Journal of Microscopy* 216 (2004), S. 84–95
- [98] VELICHKO, A. ; HOLZAPFEL, C. ; MÜCKLICH, F.: 3D Characterization of graphite morphologies in cast iron. In: *Advanced Engineering Materials* 9 (2007), S. 39–45
- [99] ZILS, S. ; TIMPEL, M. ; ARLT, T. ; WOLZ, A. ; MANKE, I. ; ROTH, C.: 3D Visualisation of PEMFC Electrode Structures Using FIB Nanotomography. In: *Fuel Cells* 10 (2010), S. 966–972
- [100] SCHAFFER, M. ; WAGNER, J. ; SCHAFFER, B. ; SCHMIED, M. ; MULDER, H.: Automated three-dimensional X-ray analysis using a dual-beam FIB. In: *Ultramicroscopy* 107 (2007), S. 587–597
- [101] KONRAD, J. ; ZAEFFERER, S. ; RAABE, D.: Investigation of orientation gradients around a hard Laves particle in a warm-rolled Fe₃Al-based alloy using a 3D EBSD-FIB technique. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 1369–1380
- [102] THEVENAZ, P. ; RUTTIMANN, U. E. ; UNSER, M.: A pyramid approach to subpixel registration based on intensity. In: *IEEE Transactions on Image Processing* 7 (1998), S. 27–41

-
- [103] ZHANG, H.: What limits the application of TEM in the semiconductor industry? In: *Thin Solid Films* 320 (1998), S. 77–85
- [104] MIEHE, G.: Bestimmung von Gitterkonstanten aus SAD Bildern unbekannter relativer Orientierung. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 21 (2004), S. 44
- [105] MILLER, M.K. ; SMITH, G.D.W.: *Atom Probe Microanalysis: Principles and Application to Materials Problems*. Pittsburgh, PA : Materials Research Society, 1989
- [106] KELLOGG, G. L. ; TSONG, T. T.: Pulsed-Laser Atom-Probe Field-Ion Microscopy. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), S. 1184–1193
- [107] BUNTON, J. H. ; OLSON, J. D. ; LENZ, D. R. ; KELLY, T. E.: Advances in pulsed-laser atom probe: Instrument and specimen design for optimum performance. In: *Microscopy and Microanalysis* 13 (2007), S. 418–427
- [108] CEREZO, A. ; GODFREY, T. J. ; SMITH, G. D. W.: Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis. In: *Review of Scientific Instruments* 59 (1988), S. 862–866
- [109] BAS, P. ; BOSTEL, A. ; DECONIHOUT, B. ; BLAVETTE, D.: A General Protocol for the Reconstruction of 3D Atom Probe Data. In: *Applied Surface Science* 87-8 (1995), S. 298–304
- [110] THOMPSON, K. ; SEBASTIAN, J. ; GERSTL, S.: Observations of Si field evaporation. In: *Ultramicroscopy* 107 (2007), S. 124–130
- [111] LARSON, D. J. ; FOORD, D. T. ; PETFORD-LONG, A. K. ; LIEW, H. ; BLAMIRE, M. G. ; CEREZO, A. ; SMITH, G. D. W.: Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling. In: *Ultramicroscopy* 79 (1999), S. 287–293
- [112] THOMPSON, K. ; LAWRENCE, D. ; LARSON, D. J. ; OLSON, J. D. ; KELLY, T. F. ; GORMAN, B.: In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. In: *Ultramicroscopy* 107 (2007), S. 131–139
- [113] CHOI, P. P. ; AL-KASSAB, T. ; KWON, Y. S. ; KIM, J. S. ; KIRCHHEIM, R.: Application of focused ion beam to atom probe tomography specimen preparation from mechanically alloyed powders. In: *Microscopy and Microanalysis* 13 (2007), S. 347–353
- [114] PÉREZ-WILLARD, F. ; WOLDE-GIORGIS, D. ; AL-KASSAB, T. ; LÓPEZ, G. A. ; MITTEMEIJER, E. J. ; KIRCHHEIM, R. ; GERTHSEN, D.: Focused ion beam preparation of atom probe specimens containing a single crystallographically well-defined grain boundary. In: *Micron* 39 (2008), S. 45–52

-
- [115] DECONIHOUT, B. ; BOSTEL, A. ; BOUET, M. ; SARRAU, J. M. ; BAS, P. ; BLAVETTE, D.: Performance of the multiple events position-sensitive detector used in the tomographic atom-probe. In: *Applied Surface Science* 87-8 (1995), S. 428–437
- [116] SCHLESIGER, R. ; OBERDORFER, C. ; WÜRZ, R. ; GREIWE, G. ; STENDER, P. ; ARTMEIER, M. ; PELKA, P. ; SPALECK, F. ; SCHMITZ, G.: Design of a laser-assisted tomographic atom probe at Münster University. In: *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), S. 043703
- [117] KELLER, H. ; KLINGELHÖFER, G. ; KANGELHEIT, E.: A Position Sensitive Microchannelplate Detector using a Delay Line Readout Anode. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 258 (1987), S. 221–224
- [118] Clark-MXR, Inc. <http://www.cmxr.com/Products/LaserProducts/Impulse.html>.
Version: 05.11.2011
- [119] OBERDORFER, C.: *Aufbau einer Laserverdampfungsstrecke für die Tomographische Atomsonde*, Diplomarbeit, 2006
- [120] HELLMAN, O. C. ; VANDENBROUCKE, J. A. ; RÜSING, J. ; ISHEIM, D. ; SEIDMAN, D. N.: Analysis of three-dimensional atom-probe data by the proximity histogram. In: *Microscopy and Microanalysis* 6 (2000), S. 437–444
- [121] TIMPEL, M. ; WANDERKA, N. ; MURTY, B. S. ; BANHART, J.: Three-dimensional visualization of the microstructure development of Sr-modified Al–15Si casting alloy using FIB-EsB tomography. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 6600–6608
- [122] KRAL, M. V.: A crystallographic identification of intermetallic phases in Al–Si alloys. In: *Materials Letters* 59 (2005), S. 2271–2276
- [123] COOPER, M.: Crystal structure of the ternary alloy $\alpha(\text{AlFeSi})$. In: *Acta Crystallographica* 23 (1967), S. 1106–1107
- [124] GÜNTER, B. ; JÜRGENS, H.: Einfluss geringer Beimengungen auf mechanische Eigenschaften, Gefügeausbildung und Erstarrungsform der eutektischen bzw. naheutektischen Aluminium-Silicium-Gusslegierung. In: *Giesserei* 67 (1980), S. 8–13
- [125] GUENEAU, C. ; SERVANT, C. ; DYVOIRE, F. ; RODIER, N.: FeAl_3Si_2 . In: *Acta Crystallographica C* 51 (1995), S. 177–179
- [126] MONDOLFO, L. F.: *Aluminum alloys: structure and properties*. London : Butterworth, 1976
-

- [127] TIMPEL, M. ; WANDERKA, N. ; VINOD KUMAR, G.S. ; BANHART, J.: Microstructural investigation of Sr-modified Al–15 wt%Si alloys in the range from micrometer to atomic scale. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 695–700
- [128] TIMPEL, M. ; WANDERKA, N. ; SCHLESIGER, R. ; YAMAMOTO, T. ; LAZAREV, N. ; ISHEIM, D. ; SCHMITZ, G. ; MATSUMURA, S. ; BANHART, J.: The role of strontium in modifying aluminium–silicon alloys. In: *Acta Materialia* 60 (2012), S. 3920–3928
- [129] SAUVAGE, X. ; DACOSTA, G. ; VALIEV, R. Z.: 3D atom probe investigation of cementite dissolution in a pearlitic steel processed by high pressure torsion. In: ZHU, Y. T. (Hrsg.) ; LANGDON, T. G. (Hrsg.) ; VALIEV, R. Z. (Hrsg.) ; SEMIATIN, S. L. (Hrsg.) ; SHIN, D. H. (Hrsg.) ; LOWE, T. C. (Hrsg.): *3rd International Symposium on Ultrafine Grained Materials, TMS 2004 Annual Meeting*. Warrendale, Pennsylvania, USA, 2004, S. 31–36
- [130] MILLER, M. K. ; HETHERINGTON, M. G.: Local Magnification Effects in the Atom Probe. In: *Surface Science* 246 (1991), S. 442–449
- [131] VURPILOT, F. ; BOSTEL, A. ; BLAVETTE, D.: Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 3127–3129
- [132] KLUTHE, C. ; AL-KASSAB, T. ; KIRCHHEIM, R.: Tomographic atom probe investigation of MgO precipitates in silver. In: *Materials Science and Engineering A* 327 (2002), S. 70–75
- [133] TSONG, T. T.: Pulsed-laser-stimulated field ion emission from metal and semiconductor surfaces: A time-of-flight study of the formation of atomic, molecular, and cluster ions. In: *Physical Review B* 30 (1984), S. 4946–4961
- [134] WANDERKA, N. ; LAZAREV, N. ; CHANG, C.S.T. ; BANHART, J.: Analysis of clustering in Al–Mg–Si alloy by density spectrum analysis of atom probe data. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 701–705
- [135] MILLER, M.K. ; CEREZO, A. ; HETHERINGTON, M.G. ; SMITH, G.D.W.: *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Oxford : Clarendon Press, 1996
- [136] SHARIQ, A. ; MUTAS, S. ; WEDDERHOFF, K. ; KLEIN, C. ; HORTENBACH, H. ; TEICHERT, S. ; KUCHER, P. ; GERSTL, S. S. A.: Investigations of field-evaporated end forms in voltage- and laser-pulsed atom probe tomography. In: *Ultramicroscopy* 109 (2009), S. 472–479
- [137] PRATT, J. N. ; RAYNOR, G. V.: The Intermetallic Compounds in the Alloys of Aluminium and Silicon with Chromium, Manganese, Iron, Cobalt, and Nickel. In: *Journal of the Institute of Metals* 79 (1951), S. 211–232

-
- [138] DONS, A. L.: Superstructure in α -Al(Mn,Fe,Cr)Si. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 76 (1985), S. 151–153
- [139] SHABESTARI, S. G.: The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum–silicon alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 383 (2004), S. 289–298
- [140] CAO, X. ; CAMPBELL, J.: The nucleation of Fe-rich phases on oxide films in Al–11.5Si–0.4Mg cast alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 34A (2003), S. 1409–1420
- [141] CAMPBELL, J.: *Castings*. Elsevier, 2003
- [142] KRAL, M. V. ; NAKASHIMA, P. N. H. ; MITCHELL, D. R. G.: Electron microscope studies of Al-Fe-Si intermetallics in an Al-11 Pct Si alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (2006), S. 1987–1997
- [143] POWELL, G. L. F. ; COLLIGAN, G. A.: Silicon Morphology in Sodium Modified Al–Si Eutectic Alloys. In: *Materials Research Bulletin* 5 (1970), S. 431–436
- [144] HEIBERG, G. ; NOGITA, K. ; DAHLE, A. K. ; ARNBERG, L.: Columnar to equiaxed transition of eutectic in hypoeutectic aluminium–silicon alloys. In: *Acta Materialia* 50 (2002), S. 2537–2546
- [145] SMITH, V. G. ; TILLER, W. A. ; RUTTER, J. W.: A Mathematical Analysis of Solute Redistribution during Solidification. In: *Canadian Journal of Physics* 33 (1955), S. 723–745
- [146] CHEN, X.-G. ; ELLERBROK, R. ; ENGLER, S.: Über die eutektischen Körner von Aluminium-Silicium-Legierungen - Teil 1. Veredeltes Eutektikum. In: *Giessereiforschung* 42 (1990), S. 1–10
- [147] MATHIESEN, R. H. ; ARNBERG, L. ; LI, Y. ; MEIER, V. ; SCHAFFER, P. L. ; SNIGIREVA, I. ; SNIGIREV, A. ; DAHLE, A. K.: X-Ray Videomicroscopy Studies of Eutectic Al-Si Solidification in Al-Si-Cu. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011), S. 170–180
- [148] VENTURA, T. ; TERZI, S. ; RAPPAZ, M. ; DAHLE, A. K.: Effects of solidification kinetics on microstructure formation in binary Sn–Cu solder alloys. In: *Acta Materialia* 59 (2011), S. 1651–1658
- [149] KHALIFA, W. ; SAMUEL, F. H. ; GRUZLESKI, J. E.: Iron intermetallic phases in the Al corner of the Al-Si-Fe system. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003), S. 807–825
-

-
- [150] KHALIFA, W. ; SAMUEL, F. H. ; GRUZLESKI, J. E. ; DOTY, H. W. ; VALTIERRA, S.: Nucleation of Fe-intermetallic phases in the Al-Si-Fe alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36A (2005), S. 1017–1032
- [151] BELOV, N.A. ; ESKIN, D.G. ; AKSENOV, A.A.: *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*. Elsevier, 2005
- [152] TAKEUCHI, A. ; INOUE, A.: Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. In: *Materials Transactions* 46 (2005), S. 2817–2829
- [153] PENNORS, A. ; SAMUEL, A. M. ; SAMUEL, F. H. ; DOTY, H. W.: Precipitation of β -Al₅FeSi iron intermetallic in Al-6% Si-3.5% Cu (319) type alloys: Role of Sr and P. In: *AFS Transactions* 106 (1998), S. 251–264
- [154] SHABESTARI, S. G. ; MAHMUDI, T. ; EMAMY, M. ; CAMPBELL, T.: Effect of Mn and Sr on intermetallics in Fe-rich eutectic Al-Si alloy. In: *International Journal of Cast Metals Research* 15 (2002), S. 17–24
- [155] GARAY-TAPIA, A.M. ; ROMERO, A.H. ; TRAPAGA, G. ; ARROYAVE, R.: First-principles investigation of the Al-Si-Sr ternary system: Ground determination and mechanical properties. In: *Intermetallics* 21 (2012), S. 31–44
- [156] FREDRIKSSON, H. ; HILLERT, M. ; LANGE, N.: The Modification of Aluminium-Silicon Alloys by Sodium. In: *Journal of the Institute of Metals* 101 (1973), S. 285–299

Publikationsliste

Timpel, M. ; Wanderka, N. ; Schlesiger, R. ; Yamamoto, T. ; Lazarev, N. ; Isheim, D. ; Schmitz, G. ; Matsumura, S. ; Banhart, J.: The role of strontium in modifying aluminium–silicon alloys. In: *Acta Materialia* 60 (2012), S. 3920-3928

Timpel, M. ; Wanderka, N. ; Vinod Kumar, G.S. ; Banhart, J.: Microstructural investigation of Sr-modified Al–15 wt%Si alloys in the range from micrometer to atomic scale. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 695-700

Mousa, M. ; Wanderka, N. ; Timpel, M. ; Singh, S. ; Krüger, M. ; Heilmaier, M. ; Banhart, J.: Modification of Mo–Si alloy microstructure by small additions of Zr. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 706-710

Zils, S. ; Timpel, M. ; Arlt, T. ; Wolz, A. ; Manke, I. ; Roth, C.: 3D Visualisation of PEMFC Electrode Structures Using FIB Nanotomography. In: *Fuel Cells* 10 (2010), S. 966-972

Timpel, M. ; Wanderka, N. ; Murty, B. S. ; Banhart, J.: Three-dimensional visualization of the microstructure development of Sr-modified Al–15Si casting alloy using FIB-EsB tomography. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 6600-6608

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich fand Unterstützung bei vielen hilfsbereiten Kollegen, jedoch haben Einige besonderen Anteil an dieser Arbeit:

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. **John Banhart** und Herrn Prof. Dr. **Frank Mücklich** für die Übernahme der Begutachtung der Arbeit. Frau Dr. **Nelia Wanderka** gebührt außerordentlicher Dank für die stetige Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen, die wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich ihr auch für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und ihr großes Interesse an dem Thema, wodurch ich des Öfteren meine Motivation zurückgewonnen habe. Herrn Dr. **Vinod Kumar Goarke Sanjeeviah** danke ich für die Bereitstellung der Al-15Si Legierungen. Bei Herrn **Orestis Hassomeris**, Frau **Ulrike Bloeck** und Herrn **Jürgen Bundesmann** möchte ich mich für die Unterstützung beim Kennenlernen des FIB-Systems bedanken. Dr. **Roman Grothausmann** danke ich für die Bereitstellung seines umfangreichen Wissens über digitale Datenanalyse und die daraus resultierende Hilfe bei der Auswertung der FIB-Tomogramme. Bei Herrn **Harald Stapel** und Herrn **Peter Schubert-Bischoff** möchte ich mich für die hilfreichen Ratschläge zur mechanischen Vorpräparation der nadelförmigen Proben bedanken. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. **Guido Schmitz** und seiner Arbeitsgruppe für die sehr lehr- und hilfreichen Aufenthalte in Münster. Großer Dank gilt dabei vor allem Herrn **Ralf Schlesiger** für die Durchführung der „Metap“-Messungen und seine ewige Bereitschaft Fragen zu beantworten. Herrn Dr. **Dieter Isheim** und Herrn Dr. **Nikolai Lazarev** danke ich für die statistische Auswertung der rekonstruierten Atomsonden-Daten. Bei Frau **Christiane Förster** möchte ich mich ganz herzlich für die vielen „blitzblank“ polierten Schriffe und die Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie bedanken. Für die überaus freundliche Hilfe beim Auswerten der Beugungsbilder danke ich Herrn Prof. Dr. **Gerhard Miede**. Herrn Prof. Dr. **Syo Matsumura** und Herrn **Tomokazu Yamamoto** danke ich für Unterstützung bei den hochauflösenden Untersuchungen am JEOL Transmissionselektronenmikroskop. Herrn Dr. **Peter Franke** danke ich für die Berechnung des Isoleths des ternären Al-Fe-Si Phasendiagramms und Herrn Dr. **Christoph Honsel** für die Simulation der Abkühlkurve der Al-10Si Legierungen. Herrn **Jörg Bajorat** danke ich für die stets zuverlässige Lösung von EDV-Problemen. Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Herrn Florian Vogel und Herrn Dr. **Stefan Mechler**. Herrn **Manfred Wiencken** von der HZB-Bibliotheksabteilung danke ich für die stetige „Versorgung“ mit Fachliteratur über *Eutectic Modification of Al-Si alloys*.

Auch außerhalb der Laboratorien und Büros wurde ich von vielen Menschen unterstützt. Ich bedanke mich ganz herzlich bei meinen **Eltern** für ihre Liebe und Unterstützung. Ein ganz liebes Dankeschön geht vor allem an **Matze**, der mit mir zusammen die Höhen und Tiefen der Doktorandenzeit durchlebt hat.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst habe. Die benutzten Hilfsmittel und Quellen sind in der Arbeit vollständig angegeben. Ich habe weder früher noch gleichzeitig ein Promotionsverfahren bei einem anderen Fachbereich bzw. einer anderen Hochschule beantragt. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Berlin, im Mai 2012

