ETH zürich

ETH Library

Atomic-scale analysis of precipitates in Al-3 at.% Ag

transmission electron microscopy

Doctoral Thesis

Author(s):
Erni, Rolf

Publication date:
2003

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004489839

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 14988

Atomic-scale analysis of precipitates in Al-3 at.% Ag: transmission electron microscopy

Dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zürich

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Rolf Erni
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH Zürich
born October 12, 1974
citizen of Luzern

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
Prof. Dr. B. Jouffrey, co-examiner
Prof. Dr. H. C. Öttinger, co-examiner
Dr. H. Heinrich, co-examiner

2003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung und die Entwicklung der inneren Struktur von Guinier-Preston-Zonen in einer Al-3 At.% Ag-Legierung untersucht. Guinier-Preston-Zonen sind metastabile kohärente Vor-Ausscheidungen, die in aluminiumreichen Al-Ag-Legierungen silberreich sind. Mit (hochauflösender) Weitwinkel-Dunkelfeld-Raster-Durchstrahlungselektronenmikroskopie mit ringförmigem Detektor, sowie mit energiegefilterter Durchstrahlungselektronenmikroskopie und hochauflösender Durchstrahlungselektronenmikroskopie einschliesslich der Fokusserienrekonstruktion wurden frühe Zustände von entmischten Al-3 At.% Ag-Legierungen untersucht. Die Entmischung von aluminiumreichen Al-Ag-Legierungen, insbesondere die Abfolge der Bildung von Ausscheidungen, ist bekannt. Die innere Struktur der Guinier-Preston-Zonen ist jedoch umstritten. Auf der Basis von Streuexperimenten wurden in der Literatur widersprüchliche Strukturmodelle vorgeschlagen.

Proben eines Al-3 At.% Ag-Einkristalls wurden bei 550 °C homogenisiert, auf Raumtemperatur abgeschreckt und bei Temperaturen zwischen 105 und 220 °C ausgelagert. Im abgeschreckten Zustand wurden homogene silberreiche Agglomerate mit Durchmessern bis zu 2 nm gefunden. Während kurzer Auslagerung bei 105, 140 und 180 °C bilden sich Guinier-Preston-Zonen mit einem Durchmesser von etwa 3 nm. Diese Vor-Ausscheidungen zeigen einen schalenartigen Aufbau: die Zonen bestehen aus einem Kern mit niedrigem Silbergehalt, der von einer silberreichen Schale umgeben ist. Der schalenartige Aufbau ist nicht einheitlich ausgeprägt. Grössere Zonen zeigen einen homogenen Aufbau, kleinere Zonen besitzen teilweise keine geschlossene kugelförmige Schale.
Nach längerer Auslagerung bei 160 °C haben die Guinier-Preston-Zonen einen Durchmesser von etwa 7 nm. Diese grösseren Zonen sind annähernd kugelförmig und zeigen Facetten parallel zu {111}-Ebenen der kubisch flächenzentrierten aluminiumreichen Matrix. Energiegefilterte Abbildungen weisen auf eine homogene Silberverteilung in diesen grösseren Zonen hin. Mit hochaufgelösten Abbildungen kann gezeigt werden, dass Stapelfehler im Innern dieser Zonen häufig auftreten. Des Weiteren wurden auch silberreiche Plättchen der γ'-Phase gefunden. Die γ'-Phase ist die nächste metastabile Phase, die sich während des Entmischungsprozesses bildet, bevor sich schliesslich die γ'-Phase in die stabile silberreiche Phase umwandelt, die mit γ bezeichnet wird.

Da bei grossen Streuwinkeln Rutherford-Streuung dominiert, ist die Weitwinkel-Dunkelfeld-Raster-Durchstrahlungselektronenmikroskopie mit ringförmigem Detektor besonders vorteilhaft bei grossem Ordnungszahl-Kontrast, wie er bei silberreichen Vor-Ausscheidungen in aluminiumreichen Al-Ag-Legierungen gegeben ist. Mit dieser Abbildungstechnik war es möglich, den atomaren Aufbau von kleinen Guinier-Preston-Zonen aufzuklären. Um den Bildkontrast von Weitwinkel-Dunkelfeld-Raster-Durchstrahlungselektronenmikroskopie-Abbildungen mit ringförmigem Detektor zu berechnen, wurde auf der Basis des "multislice"-Algorithmus ein Simulationsprogramm geschrieben. Dieses Programm berücksichtigt die thermisch diffuse Streuung, die wesentlich zur Weitwinkel-Elektronenstreuung beiträgt.
Mit Simulationen, die mit Parametern entsprechend den experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass die Weitwinkel-Dunkelfeld-Raster-Durchstrahlungselektronenmikroskopie mit ringförmigem Detektor in guter Näherung eine inkohärente Abbildungstechnik ist. Auf der Basis des inkohärenten Abbildungsmodells wurde in dieser Arbeit eine quantitative Methode zur Bildanalyse entwickelt. Diese Bildanalyse ermöglicht die Bestimmung sowohl der Anzahl von Silberatomen in einzelnen projizierten Atomsäulen innerhalb von Guinier-Preston-Zonen als auch der Dicke der Folie mit einer Genauigkeit von rund $\pm 10\,\%$. Die Methode wurde zur Bestimmung der projizierten Silberverteilung von Guinier-Preston-Zonen mit einem Durchmesser von rund 4 nm benutzt. Für kleinere Guinier-Preston-Zonen sind die zu erwartenden Fehler grösser, und für Zonen kleiner als 3 nm kann eine eindeutige Eichung der Bildintensität, die zur Quantifizierung notwendig ist, nicht durchgeführt werden. Die Genauigkeit der Methode ist begrenzt durch das Bildrauschen und die beschränkte Gültigkeit des inkohärenten Abbildungsmodells.

Summary

In the present study, the formation and the evolution of the internal structure of Guinier-Preston zones in an Al-3 at.% Ag alloy were investigated by transmission electron microscopy. Guinier-Preston zones are metastable coherent pre-precipitates which are silver-rich in the case of aluminum-rich Al-Ag alloys. Using (high-resolution) high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, energy-filtered transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy including focal-series reconstruction, early states of decomposed Al-3 at.% Ag were investigated. The decomposition of aluminum-rich Al-Ag alloys, particularly the sequence of precipitate formation, is well known. However, the internal structure of the Guinier-Preston zones remains controversial. Based on scattering experiments, different structural models have been proposed.

Samples of an Al-3 at.% Ag single crystal were homogenized at 550 °C, quenched to room temperature and aged at temperatures between 105 and 220 °C. Homogeneous silver-rich clusters with diameters up to 2 nm were found in the as-quenched state. During short-time aging at 105, 140 and 180 °C, Guinier-Preston zones are formed with a diameter of about 3 nm. These pre-precipitates show a shell structure; they consist of a core of low silver content surrounded by a silver-rich shell. The shell structure of the Guinier-Preston zones is not uniformly pronounced. There are larger zones which appear homogeneous, and some of the smaller zones have no closed spherical shell.
After extended aging at 160 °C, the Guinier-Preston zones have a diameter of about 7 nm. These larger zones are nearly spherical, but show facets parallel to {111} planes of the face centered cubic aluminum-rich matrix. Energy-filtered imaging reveals a homogeneous silver distribution in these large Guinier-Preston zones. Stacking faults inside these zones are frequently seen in high-resolution micrographs. In addition, silver-rich platelets of the γ' phase were found. The γ' phase is the next metastable phase in the decompostion sequence before finally the γ' phase transforms to the stable silver-rich phase, termed γ.

Owing to Rutherford scattering, which becomes dominant at high scattering angles, high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy shows atomic-number contrast. In particular for the study of silver-rich pre-precipitates in aluminum-rich Al-Ag alloys, the atomic-number contrast is favorable. Using this

imaging technique, it was possible to reveal the internal structure of small Guinier-Preston zones on the atomic scale. Based on the multislice algorithm, a simulation program was developed in order to calculate the image contrast of high-angle annular dark-field scanning transmission electron micrographs. This program takes account of the thermal diffuse scattering, which significantly contributes to the high-angle electron scattering.

By simulations using parameters compatible with the experimental conditions, it was shown that high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy may to a good approximation be considered an incoherent imaging technique. Based on the incoherent imaging model, a method for a quantitative image analysis was developed. This image analysis allows both, the number of silver atoms in individual projected atomic columns within Guinier-Preston zones and the thickness of the foil, to be determined with an accuracy of about $\pm 10\,\%$. The method was used to measure the projected silver distribution in Guinier-Preston zones of about 4 nm diameter. For smaller Guinier-Preston zones, the uncertainties are larger and for zones with diameters smaller than about 3 nm, an unambiguous image intensity calibration, needed for the quantification, can not be performed. The accuracy of the method is limited by the image noise and the restricted validity of the incoherent imaging model.