



# DIPLOMARBEIT

## Untersuchung der Festigkeitsänderung durch verformungsinduzierte Gitterdefekte in HPT-Nanomaterialien

verfasst von

Peter Cengeri

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat)

Wien, 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 411

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Diplomstudium Physik

Betreut von:

Ao. Univ.-Prof. Dr. Michael Zehetbauer



## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die Festigkeit der Metalle Cu, Ni, Ti, Ta, und Co nach HPT-Verformung und anschließender Wärmebehandlung untersucht. Als Untersuchungsmethode dienten Mikrohärtmessungen und Messungen mithilfe des Nanoindenters. Ein besonderes Interesse galt der Zunahme der Härte aufgrund von Agglomerationsvorgängen verformungsinduzierter Leerstellen und der nachfolgenden Entwicklung der Härte bei weiterer Temperaturerhöhung. Ausgenommen in Co konnte in allen untersuchten Metallen (Cu, Ni, Ti, Ta) Härtezunahmen aufgrund von Agglomeration verformungsinduzierter Leerstellen beobachtet werden. Aus der spezifischen Abhängigkeit der Ausheiltemperatur vom Schergrad ergab sich, dass in Cu und Ni planare Leerstellenringe gebildet werden, in Ti und Ta aber dreidimensionale Leerstellencluster. Für Cu und Ni wurde zudem bis zu Schergraden von  $\gamma \approx 16$  eine Abhängigkeit der Temperatur des Härteabfalls vom bei der HPT Verformung angewandten Druck festgestellt. Grund ist der bei höherem Druck erhöhte Level der inneren Spannungen. Die Vorgänge in Co konnten nur teilweise gedeutet werden; sie sind daher Gegenstand weiterer Untersuchungen.

## **Abstract**

This work comprised investigations of the strength of the metals Cu, Ni, Ti, Ta, and Co after HPT deformation and subsequent heat treatment. As a measure of strength, measurements of microhardness and nanoindentation were carried out. Special interest was given to the increase of hardness due to agglomeration processes of deformation induced vacancies and the subsequent evolution of hardness with further temperature increase. Except in Co, in all metals (Cu, Ni, Ti, Ta) agglomeration-induced rises in hardness could be observed. From the characteristic dependence of annealing temperature on the shear strain applied, it is concluded that in Cu and Ni planar vacancy loops have been formed, while in Ti and Ta the generation of three-dimensional vacancy clusters has been dominant. Moreover, for Cu and Ni it has been found that the temperature of hardness decrease markedly depends on the pressure which has been applied during HPT deformation. The reason for this behavior lies in the higher level of internal stresses connected with the higher pressure applied. The findings in Co could be interpreted poorly and require further investigations.

## Inhaltsverzeichnis

<i>Kapitel I. Einleitung, Aufbau und Ziel der Arbeit</i> .....	8
<i>Kapitel II. Einführung und Grundlagen</i> .....	10
<b>1. Über die Struktur von Metallen</b> .....	10
<i>1.1 Defekte</i> .....	11
1.1.1.1. Leerstellen im Gitter .....	11
1.1.1.2. Atome auf Zwischengitterplätzen .....	11
1.1.1.3. Fremdatome .....	12
1.1.2.1. Stufenversetzungen .....	12
1.1.2.2. Schraubenversetzungen .....	13
1.1.2.3. Gemischte Versetzungen .....	14
1.1.3. Korngrenzen (zweidimensionale Fehlorderungen) .....	14
<b>1.2 Entstehung von Gitterfehlern</b> .....	16
<b>1.3 Zur Konzentration der Defekte in Metallen und Legierungen</b> .....	19
<b>1.4 Auswirkungen von Gitterfehlern auf die Härte von Metallen</b> .....	19
1.4.1 Punktdefekte (nulldimensionale Fehlorderungen) .....	20
1.4.3 Korngrenzen (zweidimensionale Fehlorderungen) .....	22
<b>1.5 Definition der Härte</b> .....	22
<b>1.6 Erholung und Rekristallisation</b> .....	23
1.6.1 Erholung: .....	23
1.6.2 Rekristallisation: .....	24
1.6.2.1 Primäre Rekristallisation: .....	25
1.6.2.2 Sekundäre Rekristallisation und Kornvergrößerung .....	26
<b>2. Elastische und anelastische Verhalten von Materialien</b> .....	26

<b>3. Methoden und Meßgeräte .....</b>	<b>30</b>
3.1. Hochdrucktorsion („High Pressure Torsion - HPT“) .....	30
3.2. Eigenschaftsänderungen nach HPT-Verformung.....	32
3.3. Einführung zu den Härteprüfverfahren .....	32
3.4. Mikrohärteprüfung .....	35
3.5. Festigkeitsmessungen unter Zuhilfenahme des Nanoindenters.....	37
<b>Kapitel III Experimente .....</b>	<b>41</b>
<b>1. Probenmaterial.....</b>	<b>41</b>
<b>2. Präparation der Proben.....</b>	<b>43</b>
<b>3. Messungen nach isochronen und isothermen Wärmebehandlungen.....</b>	<b>49</b>
3.1. Mikrohärtmessungen .....	49
3.2. Nanohärtmessungen.....	53
<b>Kapitel IV Resultate.....</b>	<b>56</b>
<b>1. Mikrohärte-Isochronen für HPT-Cu .....</b>	<b>57</b>
<b>2. Mikrohärte-Isochronen für HPT-Ni .....</b>	<b>61</b>
<b>3. Mikrohärte-Isochronen und -Isothermen für HPT-Ti.....</b>	<b>65</b>
<b>4. Fehlerrechnung für die Mikrohärtmessungen .....</b>	<b>67</b>
<b>5. Nanohärte-Isochronen für HPT-Ta .....</b>	<b>68</b>
<b>6. Nanohärte-Isochronen für HPT-Co.....</b>	<b>69</b>
<b>7. Fehlerrechnung bei den Nanohärtmessungen: .....</b>	<b>71</b>
<b>Kapitel V Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>72</b>
<b>1. Mikrohärtmessungen an Kupfer und Nickel.....</b>	<b>72</b>
<b>2. Mikrohärtmessungen an Titan .....</b>	<b>80</b>
<b>3. Nanohärtmessungen an Tantal.....</b>	<b>80</b>
<b>4. Nanohärtmessungen an Kobalt.....</b>	<b>81</b>
<b>Kapitel VI: Zusammenfassung .....</b>	<b>82</b>

<b>Kapitel VII Anhang: Härteprofile an bestrahlten Oberflächen von Fe-Al Blechen.....</b>	<b>83</b>
<i>Aufgabenstellung.....</i>	<i>83</i>
<i>Ergebnisse.....</i>	<i>86</i>
<i>Schlußfolgerungen.....</i>	<i>92</i>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>93</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>95</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>96</b>
<b>Index.....</b>	<b>99</b>

## **Kapitel I.**

### **Einleitung, Aufbau und Ziel der Arbeit**

**S**eit längerem ist bereits bekannt, dass durch diverse Methoden der plastischen Verformung, zu denen auch die Hochdrucktorsionsverformung (High Pressure Torsion - HPT) gehört, Metalle verfestigen, was mit den verformungsbedingten Änderungen des Gefüges, dh. der Mikrostruktur zusammenhängt. Es kommt zu einer Verkleinerung der Kristallite und zur Bildung einer Vielzahl verschiedenster Kristalldefekte, welche durch ihre Dichte, aber auch durch ihre Anordnung die Materialeigenschaften beeinflussen. Das Verständnis und die kontrollierte Generierung dieser Defekte im Hinblick auf die zu erreichenden Materialeigenschaften spielt bis heute bei der Konzeption moderner Materialien eine wichtige Rolle.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde der Frage nachgegangen, wie sich diese verformungsinduzierten Kristalldefekte, insbesondere die Leerstellen bzw. daraus gebildete Kristalldefekte, die durch HPT-Verformung in den Metallen generiert werden, auf deren Festigkeit vor und nach Wärmebehandlung auswirken.

Zu diesem Zweck wurden die Metalle Kupfer, Nickel, Tantal, Kobalt und Titan nach der genannten HPT Methode verformt. Anschließend wurde ihre Härte gemessen und im Anschluss daran stufenweise aufgeheizt. Nach jedem Erwärmungsschritt wurde abermals die Härte gemessen.

**Der Aufbau der Diplomarbeit** entspricht folgender Vorgangsweise: Die Niederschrift beginnt mit einer Einführung in diplomarbeits-orientierte Teilaspekte der Materialphysik, in der die grundlegenden Begriffe und Definitionen dargelegt werden. Auch werden bereits an dieser Stelle die verwendeten Geräte kurz vorgestellt. Anschließend werden die vorgenommenen Experimente, verwendeten Materialien sowie Geräte im Detail beschrieben. Schwerpunkte der Arbeit sind Kapitel IV mit der Präsentation der Messergebnisse und anschließend Kapitel V, in dem die Ergebnisse diskutiert und mit der Literatur verglichen werden. .

Den Abschluss bildet schließlich Kapitel VII (Anhang), in dem weitere Messungen, die im Zuge der Diplomarbeit getätigt wurden, vorgestellt werden, die aber nicht eigentlicher Teil der Arbeit sind.

Zur besseren Orientierung sind den einzelnen Kapiteln und größeren Abschnitten Zusammenfassungen vorangestellt.

**Ziel dieser Arbeit** war es, die Entwicklung der Härte der genannten Materialien nach HPT Verformung und anschließenden Wärmebehandlungen zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk war dabei auf die Härteänderungen im Zusammenhang mit der Entstehung, Umlösung und Annihilation von Leerstellenagglomeraten zu legen, weil dies in der Literatur bisher nur wenig berichtet wurde, insbesondere im Falle von plastisch höchstverformten Zuständen, obwohl dort aufgrund der wesentlich erhöhten Defektzahl deutlich stärkere Effekte als in vergleichsweise geringverformten Proben zu erwarten sind.

## **Kapitel II.**

### **Einführung und Grundlagen**

#### **Inhaltsangabe:**

*Dieses Kapitel soll zunächst die Grundbegriffe erläutern. Es befasst sich mit der Struktur von Metallen und einigen ihrer Eigenschaften, die für die weitere Arbeit von Belang sind. Weiters sollen die Härteprüfverfahren und die Hochdrucktorsion vorgestellt werden. Detailliertere Darlegungen einzelner Aspekte werden in den nachfolgenden Kapiteln gebracht.*

### **1. Über die Struktur von Metallen**

#### **Inhaltsangabe:**

*Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die realen Gegebenheiten in einem Metall gegeben werden. Es werden sowohl die wichtigsten Gitterdefekte angeführt, als auch ihre Entstehung, Dichte und ihre Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften skizziert. Der Abschluss dieser Einführung bildet das Kapitel Erholung und Rekristallisation, welche sich mit der Umordnung und dem allmählichen Ausheilen der Defekte befasst.*

## 1.1 Defekte

Die Struktur reiner metallischer Festkörper lässt sich anschaulich beschreiben, indem man sich identische Atome regelmässig aneinandergereiht und übereinandergestapelt vorstellt. Diese gestapelten Atome bilden in drei Raumdimensionen eine Kristallstruktur. Erstreckt sich die periodische Anordnung über das gesamte Material, so spricht man von einem idealen Einkristall.

Diese völlig regelmäßige Anordnung von Atomen ist in der Natur nicht gegeben. In realen Festkörpern kommen Abweichungen von der soeben beschriebenen strengen räumlichen Periodizität vor, welche als Gitterfehler bezeichnet werden. Nachfolgend sollen einige der wichtigsten Fehlernordnungen, welche für die hier vorliegende Arbeit von Bedeutung sind, kurz angeführt werden.

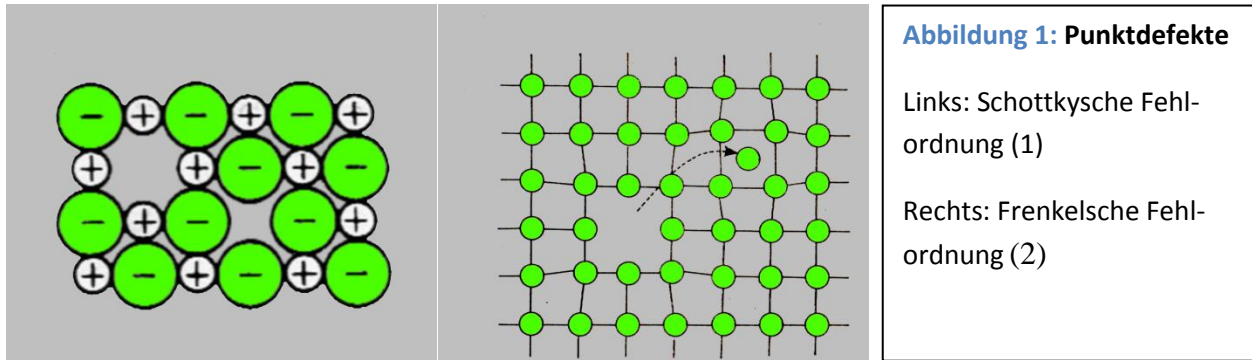
### 1.1.1. Punktdefekte (nulldimensionale Fehlernordnungen)

#### 1.1.1.1. Leerstellen im Gitter

Bei dieser Fehlernordnung handelt es sich um Gitterplätze, die nicht mit einem Atom besetzt sind. Wenn gleich mehrerer Gitterplätze nicht besetzt sind, spricht man von Leerstellenagglomeraten, die meist dreidimensional, manchmal nur zweidimensional ausgebildet sind. Befinden sich die fehlenden Atome in der Nähe der Leerstelle an regulären bzw. irregulären („Zwischen-“) Gitterplätzen (1), spricht man von Frenkel-Paaren, in Ionenleitern von Schottky-Paaren (Abb.1, (1), (2)).

#### 1.1.1.2. Atome auf Zwischengitterplätzen

Hierbei handelt es sich um Atome, die sich zwischen den regulären Gitterpositionen befinden bzw. sogenannte irreguläre (Zwischengitter) Plätze einnehmen.



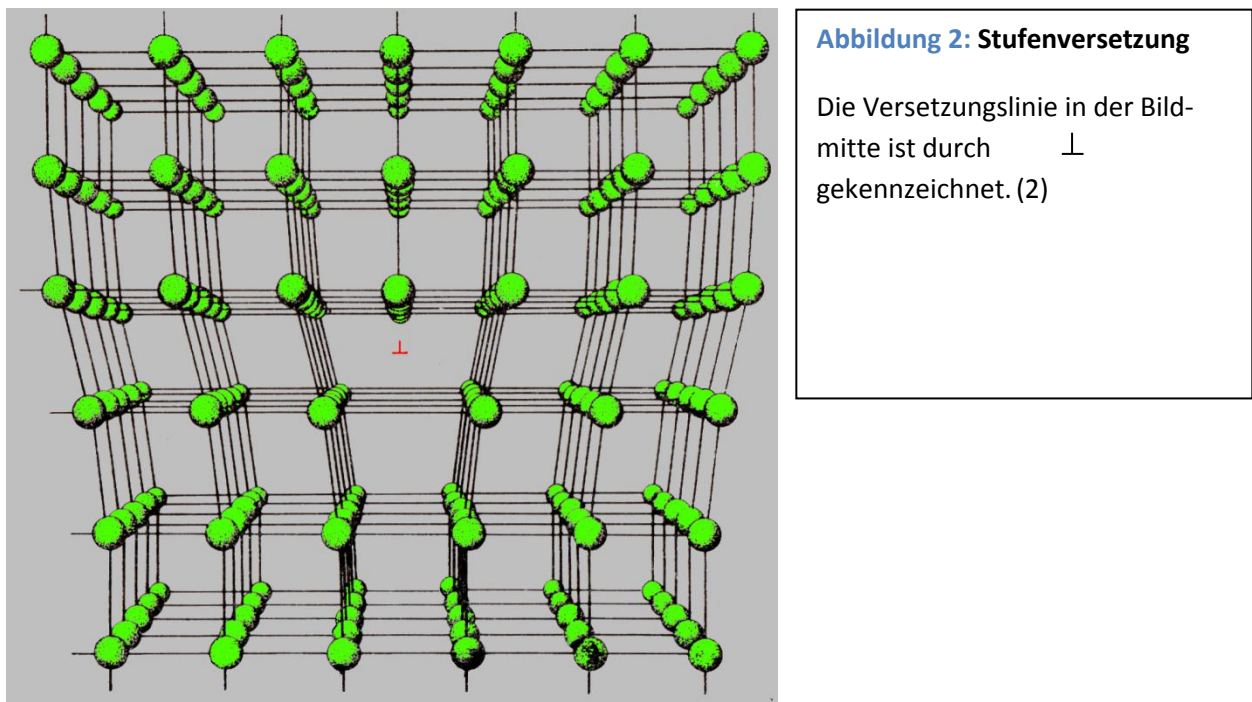
### 1.1.1.3. Fremdatome

Reguläre und Zwischengitterplätze können auch durch Atome einer anderen Atomsorte besetzt werden (1).

### 1.1.2. Versetzungen (eindimensionale Fehlernungen)

#### 1.1.2.1. Stufenversetzungen

Stufenversetzungen liegen vor, wenn in das Kristallgitter teilweise zusätzliche Gitterebenen eingeschoben werden (2).

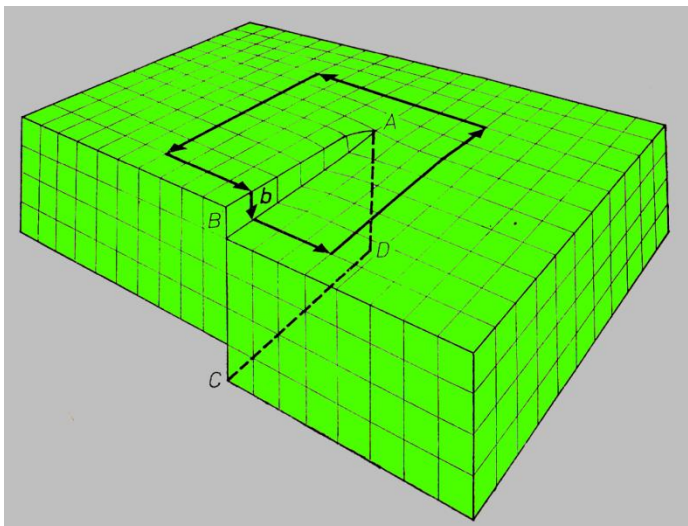


Die Linie, entlang der die eingeschobene Gitterebene beginnt, wird als Versetzungslinie bezeichnet. In der Umgebung dieser Linie ist das Kristallgitter, wie es aus der Grafik ersichtlich ist, verzerrt. Erst in einiger Entfernung von dieser hat das Atomgitter wieder seine gewohnte Form. Neben der Versetzungslinie wird eine Versetzung durch ihren sogenannten „Burgersvektor“ charakterisiert (2).

Um den Burgersvektor zu erhalten, muss die Versetzungslinie umwandert werden. Die Richtung dieser Umwanderung ist beliebig, daher kann man zum Beispiel wie folgt vorgehen: In einiger Entfernung zur Versetzung geht man eine gezählte Anzahl von Atomdistanzen um die Versetzung herum, sodass man wieder zum Ausgangsgitterplatz zurückkommt. Dann beschreibt man diesen „Umlauf“ mit derselben Zahl von Atomdistanzen im ungestörten Bereich des Kristalls und es zeigt sich, dass der Umlauf in diesem Fall nicht mehr geschlossen ist. Der Vektor, der jetzt eingefügt werden muss, um den Umlauf zu schließen, ist als „Burgersvektor“ definiert. Der Burgersvektor hat einen bestimmten Betrag und zeigt in die Richtung des Ausgangspunktes. Zusammen mit dem Linienvektor der Versetzung gibt er den Charakter der Versetzung an. Bei einer Stufenversetzung steht er normal auf dem Linienvektor (2) (in Abb.2 nicht eingezeichnet).

#### 1.1.2.2. Schraubenversetzungen

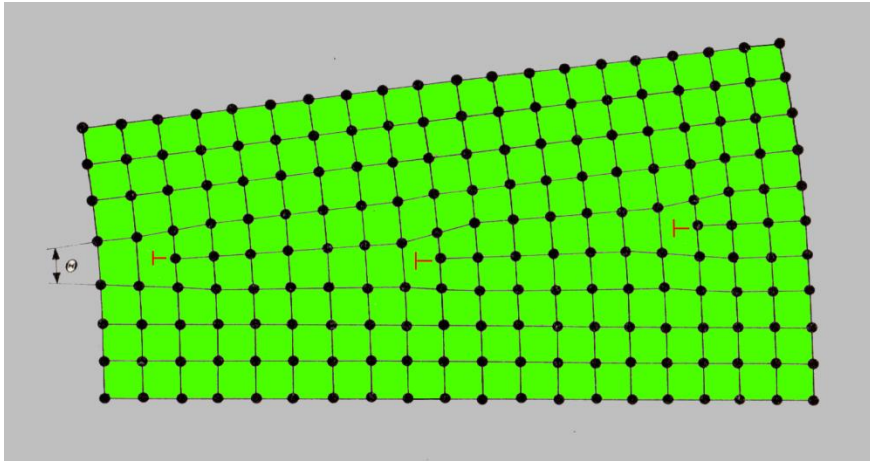
Die Entstehung dieser Art von Fehlordnung kann man sich folgendermaßen vorstellen: Man schneide ein Kristall teilweise ein, schere die Kristallgebiete beiderseits der Schnittfläche um einen bestimmten Gitterabstand parallel zur Schnittfläche, und füge die beiden Kristallbereiche wieder zusammen (2).



**Abbildung 3: Schraubenversetzung**

Der Burgersumlauf und der Burgersvektor sind in der oberen Kristallebene eingezeichnet. Man beachte: Burgersvektor  $\mathbf{b}$  und die Versetzungslinie sind parallel. (2)





**Abbildung 5: Korngrenzen**

Im mittleren Bereich des Bildes sind die Versetzungen (rot gekennzeichnet) zu erkennen, welche die Korngrenze zwischen den beiden Kristallbereichen bilden. Der Winkel  $\Theta$  beschreibt die Verkipfung der Kristallbereiche gegeneinander. (2)

Bei stärkerer Verkipfung der Kristallbereiche sind die Abstände der Versetzungen so klein, dass eine ausgedehnte Gitterstörung mit vielen sog. „offenen Volumina“ im Kristall entsteht. An derartigen Volumina können sich Fremdatome leicht ansiedeln (2), weshalb diese in unreinen Metallen und auch in Legierungen gehäuft an Korngrenzen auftreten.

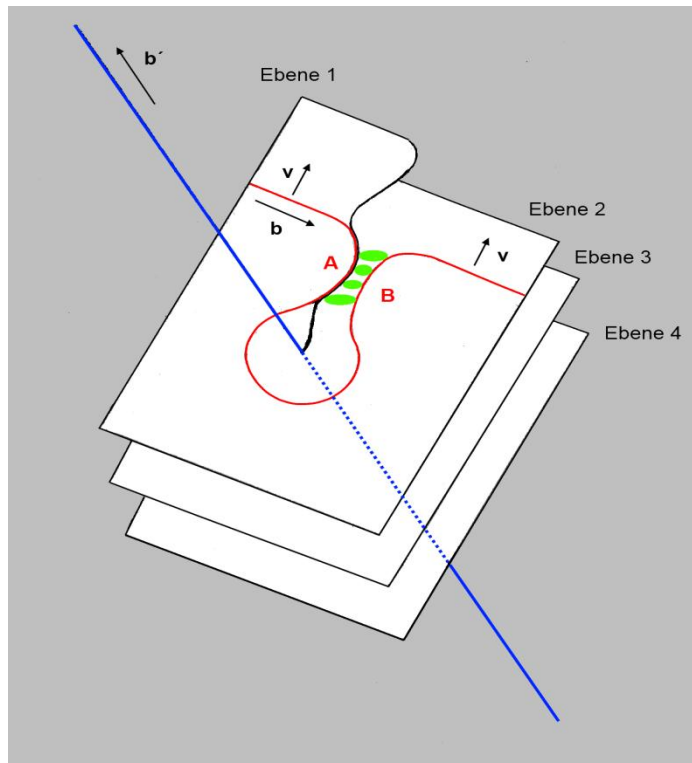
## 1.2 Entstehung von Gitterfehlern

**G**itterfehler entstehen sowohl bei der Kristallisation als auch durch äußere irreversible Einwirkungen auf den Festkörper.

### 1.2.1. Leerstellen und Zwischengitteratome

Leerstellen können durch eine Vielzahl von Vorgängen entstehen. Dazu zählt das Abschrecken von hohen Temperaturen, bei dem die bei der hohen Temperatur relativ hohe Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen konserviert wird, als auch die Einwirkung von einer Strahlung mit ausreichender Energie, welche die Atome aus ihrer Gitterposition stösst und Frenkel- oder Schottky-Paare entstehen. Insbesondere wird aber auch bei der plastischen Verformung von Festkörpern eine hohe Dichte von Leerstellen bzw. Leerstellenagglomeraten erzeugt. Dabei kommt es zu bestimmten Wechselwirkungen zwischen den zahlreichen verformungsinduzierten Versetzungen, die die Produktion von Leerstellen nach sich ziehen (5) (6). Für diese Wechselwirkung gibt es zwei quantitative Modelle, mit welchen man die Konzentration von durch Verformung induzierten Leerstellen berechnen kann, das „Moving-jog“ Modell von van Bueren (5) und das Modell von Saada (6). Die Vorhersagen des Modells von van Bueren konnten experimentell nicht verifiziert werden (7), weshalb im folgenden lediglich das Modell von Saada (6) skizziert wird.

In diesem Modell treffen mobile Schraubenversetzungen, welche sich entlang einer Gleitebene unter der Einwirkung einer äußeren Kraft bewegt, auf feststehende Schraubenversetzungen, die diese Ebene durchdringen (Abb. 6). Hierbei beginnt die mobile Versetzungslinie die feststehende Versetzung aufgrund einer abstoßenden Wechselwirkung zu umschließen. Währenddessen bewegen sich die entfernteren Teile der mobilen Versetzung weiter in der ursprünglichen Richtung, allerdings wegen der Wechselwirkung mit der feststehenden Schraubenversetzung auf verschiedenen, wenn auch parallelen Kristallebenen. Aufgrund des Umschliessprozesses treffen die beiden Versetzungsteile auf verschiedenen Ebenen als Stufenversetzungen zusammen und bilden einen Versetzungsdipol im Verein mit einer Reihe aneinandergfügter Leerstellen.



**Abbildung 6: Defektproduktion nach dem Modell von Saada (6) (8)**

Die mobile Schraubenversetzung (hier rot eingezeichnet) trifft auf eine immobile Schraubenversetzung (blau). Dabei umwickelt die mobile Versetzung die fest stehende. Zu beachten ist, dass die Bewegung der mobilen Versetzung nach der Wechselwirkung sich auf zwei Kristallebenen vollzieht. Zwischen den Versetzungsdipolen A und B kommt es zur Bildung von Leerstellen (grün eingezeichnet).

Die Konzentration der auf eben diese Art entstandenen Leerstellen lässt sich mit folgender Formel (8) berechnen:

$$dn = \frac{A}{\mu b^3} \sigma d\varepsilon$$

wobei  $dn$  die Anzahl der produzierten Defekte pro Volumen und Verformungsschritt  $d\varepsilon$ ,  $\sigma$  die angelegte Spannung,  $\mu$  den Schermodul und  $b$  die Länge des Burgersvektors bedeutet. Mit dem Faktor  $A$  wird zusammenfassend ein Koeffizient angegeben, welcher sich aus dem Ausdruck  $(\alpha_1 \cdot \alpha_3 / \alpha_2)$  ergibt (9).  $\alpha_i$  sind Parameter, die die Wechselwirkung der am Prozess beteiligten Versetzungen untereinander beschreiben.

Will man die instantane Konzentration der Leerstellen z.B. während der Verformung berechnen, muss man auch die Annihilation von Leerstellen berücksichtigen. Sie werden z.B. vernichtet, wenn sie an Korngrenzen oder spätestens an der Oberfläche ausheilen, oder auch Stufenversetzungen zum Klettern bringen, somit indirekt Spannungen abbauen oder/und sogar die Verformbarkeit erhöhen.

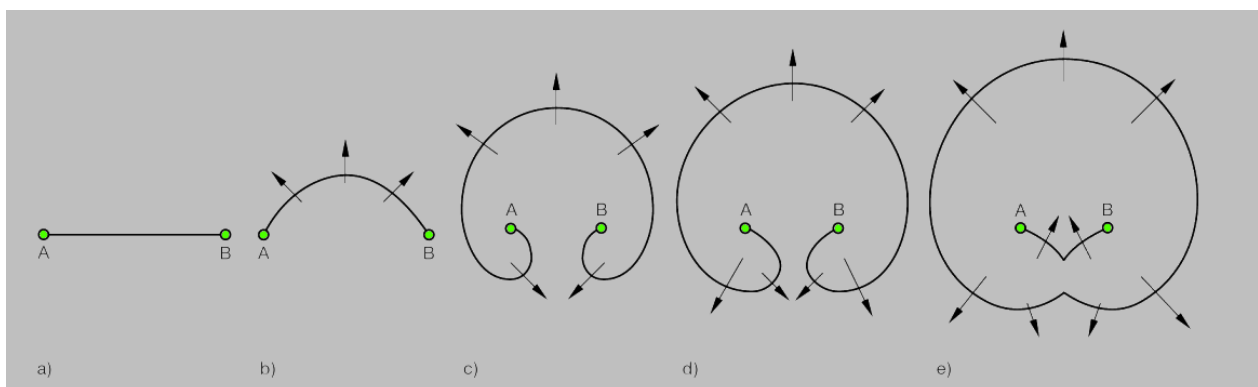
### 1.2.2. Fremdatome

Fremdatome sind als Verunreinigungen stets vorhanden. Beim Legieren werden diese gezielt zugesetzt, um eine gewünschte Werkstoffeigenschaft zu erhalten.

### 1.2.3. Versetzungen

Versetzungen können beim Abkühlen aus der Schmelze entstehen, meist aber – in das in grosser Zahl – entstehen sie bei der plastischen Verformung, und zwar im allgemeinen etwa  $10^{-5}$  pro Prozent einsinniger Verformung, wobei die Art der Verformung (Zug-Druck, Walzen, Schmieden, und insbesondere Hochdrucktorsion-HPT) diesen Wert noch übertreffen kann (9) (19) (27) (34).

Einer der Mechanismen zur Bildung von Versetzungen ist die Frank-Read-Quelle. Diesem Mechanismus der Versetzungsvervielfachung wird zunächst eine Versetzung zwischen zwei unbeweglichen Barrieren A und B festgehalten (z.B. Fremdatome, nicht gleitfähige Versetzungen etc.). Unter Einwirkung einer äußeren Kraft baucht die Versetzung zuerst aus, wie in Abbildung 7 dargestellt, bis ihr Krümmungsradius gleich dem halben Barriereabstand AB ist. Die weitere Ausbauchung geschieht dann aus energetischen Gründen sogar von selbst, und zwar so lange, bis die beiden Versetzungsarme einander berühren, dort annihilieren und damit einerseits sich eine vollständige, neue Versetzungsschleife gebildet wurde, andererseits eine neue Versetzung zwischen den Barrieren AB zur Ausbauchung bereit ist, bei weiterer Kraftwirkung ausbaucht usw. usw., dh. diese 2-Barrieren-Konfiguration eine unerschöpfliche Versetzungsquelle darstellt (10) (11).



**Abbildung 7:** Zur Illustration der Frank-Read-Quelle

Der Fortgang der Entwicklung von links nach rechts. Die Hindernisse sind hier grün eingezeichnet (10).

Der eben beschriebene Vorgang kann so oft wiederholt werden, bis entgegengesetzte Kräfte eine weitere Ausbauchung verhindern. Die Vielzahl der auf diese Weise von unterschiedlichen Frank-Read-Quellen gebildeten Versetzungen behindern einander zunehmend in ihren Bewegungen, was schlußendlich zu einer Verfestigung führt (11).

#### 1.2.4. Korngrenzen

Kühlt eine Schmelze ab, so bilden sich viele Kristallisationskeime, die im Laufe des Abkühlvorganges zu wachsen beginnen. Sobald das Material völlig erstarrt ist, ist die Schmelze vollständig von den Kristalliten aufgezehrt, und sie berühren einander. Diese Berührungsflächen heißen Kristallit- oder Korngrenzen (11). Im Allgemeinen lässt sich für alle Typen von Defekten sagen, dass je länger der Abkühlvorgang aus der Schmelze dauert, desto weniger Gitterfehler im Material vorhanden sind, indem die Defekte mehr Zeit zur thermisch-aktivierten Ausheilung zur Verfügung steht. Im Gegensatz dazu werden durch plastische Verformung bei niedrigen Temperaturen vermehrt Versetzungen und somit Korngrenzen gebildet, allerdings sind die Strukturen weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht.

### **1.3 Zur Konzentration der Defekte in Metallen und Legierungen**

Die Konzentration der Leerstellen hängt, so sie thermisch induziert sind, stark von der Temperatur ab; sie steigt exponentiell mit der Temperatur. Im allgemeinen bewegt sich in etwa die Punktdefektkonzentration zwischen  $10^{-4}$  bei der Schmelztemperatur und  $10^{-16}$  bei RT (12) (13). Versetzungen erreichen in weichgeglühten Metallen Dichten von ca.  $10^{10}$  bis  $10^{12} \text{ m}^{-2}$ . In verformten Metallen können sie um 4-5 Zehnerpotenzen höhere Dichten erreichen. Die Angabe der Versetzungsdichte kann auch in [m Versetzungslinie /  $\text{m}^3$ ] erfolgen (11). Korngrenzflächen nehmen im allgemeinen etwa eine Fläche von  $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$  ein (11).

### **1.4 Auswirkungen von Gitterfehlern auf die Härte von Metallen**

Führt eine äußere Kraft zu einer plastischen Verformung eines Metalls, so ist dies eine Folge der irreversiblen Verschiebungen der Kristallebenen relativ zueinander. Die Bewegungen

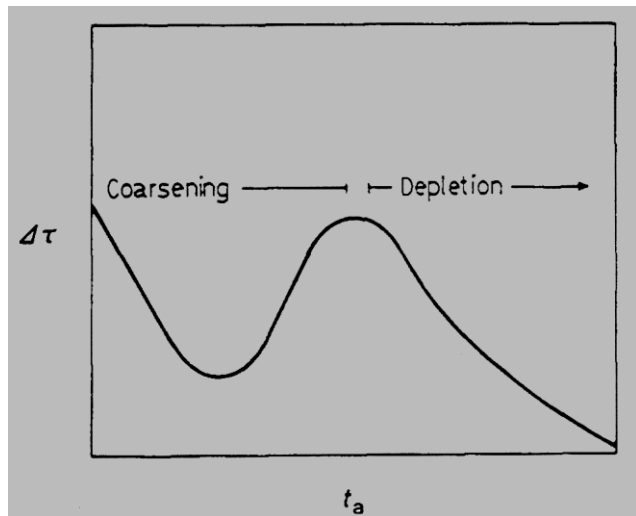
der Versetzungen werden durch unterschiedliche unbewegliche Kristalldefekte behindert, was zu einer Verfestigung des Metalls führt. Allerdings hat die spezielle Natur dh damit auch die Beweglichkeit des jeweiligen Defekts spezifische Auswirkungen auf die Festigkeit, was im Folgenden näher erläutert wird.

#### 1.4.1 Punktdefekte (nulldimensionale Fehlernungen)

Sind in einem Kristallgitter Fremdatome vorhanden, so kommt es aufgrund der unterschiedlichen Größe dieser Atome zu Spannungen im Kristallgefüge. Größere Fremdatome stauchen das umliegende Kristallgefüge und stellen beim Gleiten der Versetzungen Hindernisse dar. Dadurch steigt die kritische Schubspannung, und demzufolge auch die Härte des Materials. Sind die Fremdatome kleiner, so entstehen Zugspannungen im Gefüge, die ihrerseits ebenfalls die Gleitprozesse behindern können (1). Im Fall der Fremdatome führen diese Spannungen zur sogenannten Mischkristallhärtung.

Die aktuelle Diplomarbeit befasst sich jedoch insbesondere mit Festigkeitsänderungen, die von Einzelleerstellen oder Leerstellenagglomeraten herrühren, daher soll auf diese im Folgenden darauf kurz eingegangen werden (eine ausführliche Diskussion findet sich in Kap. V): Je kleiner die Defekte, desto kleiner sind deren Verzerrungsfelder im Kristall, sodass sie die Versetzungsbewegung nicht allzu stark behindern. Einzelne Leerstellen begünstigen sogar die Bewegungen von Versetzungen und somit die plastische Verformbarkeit des Werkstückes (9). Akkumulieren die Leerstellen jedoch zu einem Leerstellenagglomerat, so entstehen zunächst kurzreichweitige, unter Umständen aber auch langreichweitige Verzerrungsfelder, die nicht wie die kurzreichweitigen durch thermische Aktivierung überwunden werden können. Diese Agglomerate können verschiedene Gestalt annehmen (Versetzungsringe, Cluster etc.) und in spezifischer Weise die Bewegung von Versetzungen behindern. Laufen gleichzeitig im Material – z .B. bei ausreichend hoher Temperatur - Prozesse der Diffusion ab, z.B. bei isothermen, so kommt es - ähnlich wie die Ausscheidungsteilchen bei der Ausscheidungshärtung (38) - zu einem Wachsen der Leerstellenagglomerate, deren Abstände untereinander zuerst abnehmen, später zunehmen und währenddessen die Festigkeit ein Maximum durchläuft (Abb. 8, (9) (14)). Der Vorgang der Leerstellenagglomeration kann entweder statisch oder dynamisch erfolgen. Unter *statischen* Agglomeration versteht man die Erzeugung der Anhäufungen nach Bildung der Fehlstellen, während man mit

*dynamischer* Agglomeration die Generation der Leerstellenanhäufungen zum Zeitpunkt der Bildung der Leerstellen, meint (9).

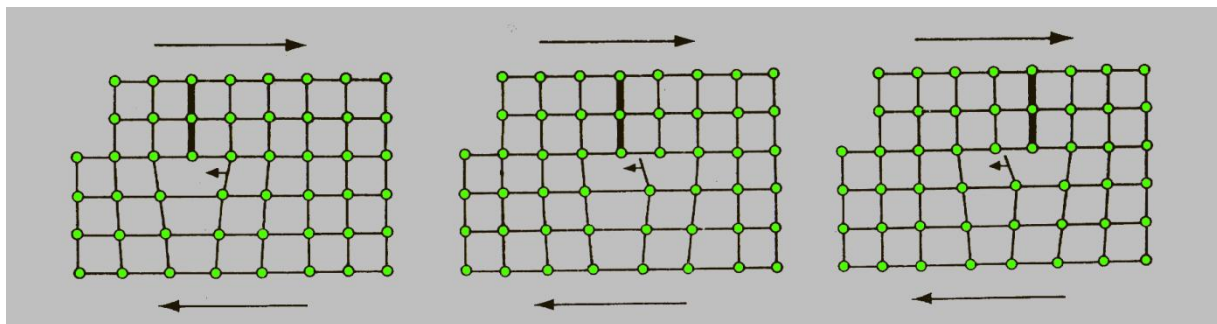


**Abbildung 8: Festigkeitsverlauf bei Leerstellenagglomeration**

$\Delta\tau$  kennzeichnet den Festigkeitsverlauf aufgrund von Leerstellenagglomeraten.  $t_a$  ist die Zeit der thermischen Behandlung (14).

#### 1.4.2 Versetzungen (eindimensionale Fehlrdnungen)

Versetzungen sind für die Plastizität von herausragender Bedeutung. Würden in einem ungestörten Gitter ganze Kristallebenen aneinander abgleiten, müssten sämtliche benachbarten Atome in den angrenzenden Ebenen gleichzeitig energetisch angehoben werden müssen, damit sie die Potenzialbarriere bis zur nächsten Gleichgewichtslage überwinden können. Wesentlich weniger Energie jedoch muß aufgebracht werden, wenn sich nur einzelne Versetzungen bewegen, woran im Gegensatz zu vorhin sehr viel weniger Atome beteiligt sind. Die nachfolgende Illustration soll diesen Vorgang veranschaulichen (2).



**Abbildung 9: Das Gleiten einer Stufenversetzung**

Die wirkenden Scherspannungen sind jeweils oberhalb und unterhalb des Kristalls eingezeichnet. Die Versetzung wandert von links nach rechts. Im Gegensatz zur Gleitung einer gesamten Netzebene sind nur die jeweils um die Versetzungslinie angeordneten Atome an der Scherung beteiligt, woraus eine deutliche Minderung des Kraftaufwands für die Deformation resultiert (2).

Daher beginnen bei einer Verformung zunächst sich die Versetzungen zu bewegen. Erst wenn keine Versetzungsbewegungen mehr möglich sind, setzen Bewegungen der gesamten Kristallebenen ein. Das ist der Grund dafür, warum die theoretischen Werte der kritischen Schubspannung<sup>1</sup> um Zehnerpotenzen höher sind als die gemessenen (1), (38).

Eine hohe Anzahl von Versetzungen in einem Kristallvolumen kann jedoch zur Folge haben, dass Versetzungen beim Gleitvorgang einander blockieren, was wiederum zu einer Verfestigung, führt.

### 1.4.3 Korngrenzen (zweidimensionale Fehlorderungen)

Korngrenzen führen zu der in der Literatur bekannten Korngrenzverfestigung („Hall-Petch“-Verfestigung (1), (38)), da sie für Gleitvorgänge Hindernisse darstellen. Wegen der Verkipfung der Kristallbereiche benachbarter Körner sind auch die potenziellen Gleitebenen gegeneinander verkippt, was die Bewegung der Versetzungen über die Korngrenzen hinweg behindert bzw. völlig verhindert; eine fortgesetzte plastische Verformung erfordert eine Erhöhung äusseren Kraft, um die Bildung und Bewegung neuer Versetzungen zu gewährleisten.

## **1.5 Definition der Härte**

**U**nter Härte versteht man den Widerstand des Materials gegen Druck beziehungsweise gegen das Eindringen eines festen Körpers. Die Härte ist somit ein Mass für die Festigkeit dieses Materials (3); für die meisten polykristallinen Materialien gilt die Näherung  $H \sim 3 \sigma$  (38), wobei  $\sigma$  der Fließspannung bei etwa 10% plastischer Verformung dh. einem Wert nahe der Zug- bzw. Druckfestigkeit (siehe Kap. II.2) gleichkommt.

An dieser Stelle soll auch angemerkt sein, dass die unterschiedlichen Härtemessverfahren unterschiedliche Zahlenwerte liefern. Daher muss auch stets außer dem Härtewert das angewendete

---

<sup>1</sup> Die kritische Schubspannung (auch „Streckgrenze“ oder „Fließspannung“) ist diejenige, ab der das Material dauerhaft verformt wird (1) (38).

Messverfahren angegeben sein. Zwischen den unterschiedlichen Härtemessverfahren bestehen keine festen Umrechnungen, und dadurch müssen für Umrechnungen ebenfalls empirisch ermittelte Tabellen herangezogen werden.

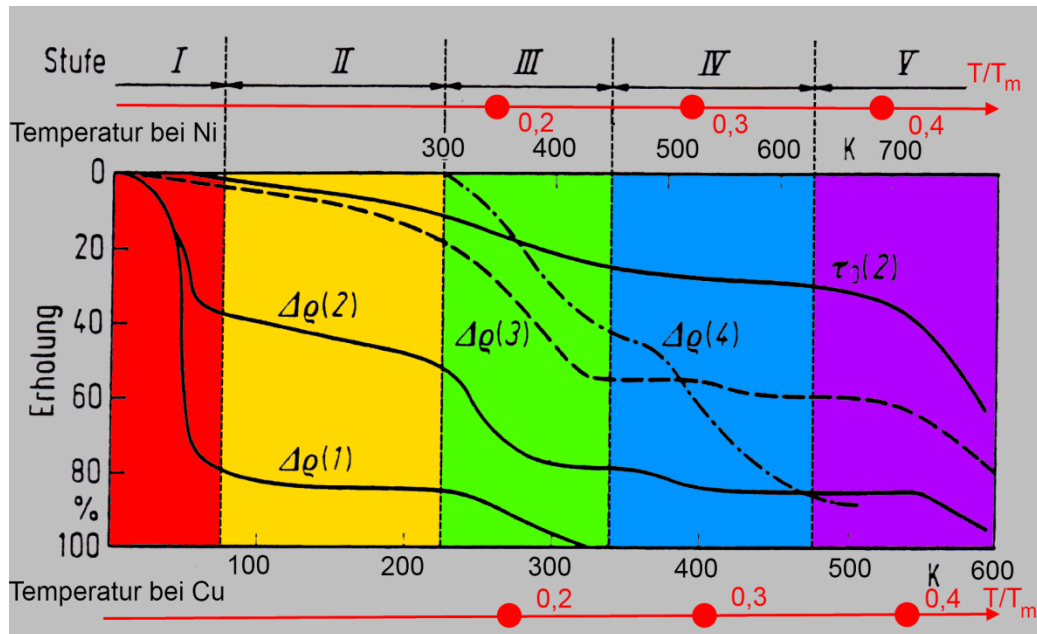
## **1.6 Erholung und Rekristallisation**

**D**ie Anzahl der in das Material eingebrachten Defekte wird durch Erwärmung reduziert. Bei diesem Vorgang unterscheidet man zwischen den Begriffen Erholung und Rekristallisation.

### 1.6.1 Erholung:

Bei einer sukzessiven Temperaturerhöhung eines metallischen Stoffes erfolgt zunächst eine Erholung. Hierunter versteht man eine Umordnung der höherdimensionalen Gitterfehler (Versetzungen, Korngrenzen), die jedoch nicht oder nur kaum an Dichte abnehmen, was allerdings für die niederdimensionalen Defekte wie Einfach- und Doppelleerstellen zutrifft. Somit bleiben bei der Erholung die mittlere Korngröße und Grobstruktur des Materials erhalten (11), auch wenn sich die innere Struktur der Korngrenze dabei ändert.

Die Festigkeit bzw. die Härte des Metalls nehmen bei diesem Vorgang im allgemeinen ab, während die Verformbarkeit zumeist zunimmt (1). Die Dichteabnahme bzw. Ausheilung der verschiedenen Gitterdefekte ist vor allem eine Frage der Temperatur und erfolgt, was die Erholung betrifft, in 4 Ausheilstufen (I-IV, Abbildung 10). Welcher Defekt in welcher Stufe ausheilt, ist eine Frage seiner Aktivierungsenthalpie (31), (38) bzw. der Homologen Temperatur  $T/T_m$  ( $T_m$  = Schmelztemp. in K, in Abbildung 10 in roter Farbe eingetragen) und daher vom Material in erster Näherung unabhängig. In Stufe I heilen Frenkelpaare und Zwischengitteratome aus, in Stufe II Cluster von Zwischengitteratomen, während in Stufe III Einfach- und Doppelleerstellen ausheilen. In Stufe IV kommt es dann bereits zur Ausheilung der Leerstellenagglomerate, und in Stufe V fünf die Versetzungen und etwaige Stapelfehler (38).



**Abbildung 10: Erholungskurven**

Schematische Darstellung von Erholungskurven für Ni bzw. Cu (Ag, Au). Die Erholung wurden hier über den elektrischen Restwiderstand  $\Delta\rho$  gemessen, der ein Mass für die Konzentration der Defekte darstellt.  $\tau_0$  kennzeichnet die kritische Schubspannung.  $\Delta\rho(1)$  bezeichnet die Abnahme der Defekte, die durch Elektronenbestrahlung entstanden sind.  $\Delta\rho(2)$  die nach Neutronenbestrahlung,  $\Delta\rho(3)$  nach plastische Verformung und  $\Delta\rho(4)$  die Abnahme der durch Abschrecken entstandenen Defekte (35).

### 1.6.2 Rekristallisation:

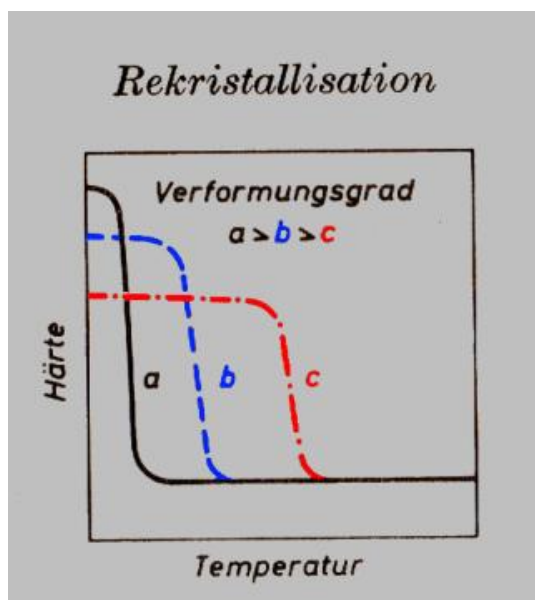
Spätestens bei der Temperatur  $\approx 0,5 T_m$  (d.h. Ausheilstufe V, nach starker plastischer Verformung auch schon bei  $0,4 T_m$  und weniger, siehe nächster Abschnitt und Kapitel V) setzt Rekristallisation ein. Bei der Rekristallisation kommt es im allgemeinen zur Neubildung und schliesslich auch zum Wachstum von Körnern ein. Hierbei ändert sich die innere Struktur des Gefüges, indem neue Großwinkelkorngrenzen entstehen und beweglich werden (1) (38). Zu bemerken ist hierbei jedoch, dass für eine Rekristallisation zumindest ein Minimum an Verformung, welche eine Gefüge und somit eine Eigenschaftsänderung bewirkt, stattgefunden haben muss (11). Die Eigenschaften der Festigkeit, Härte und Verformbarkeit ändern sich stärker als bei der Erholung (11).

Bei der Rekristallisation unterscheidet man zwischen primärer und sekundärer Rekristallisation.

### 1.6.2.1 Primäre Rekristallisation:

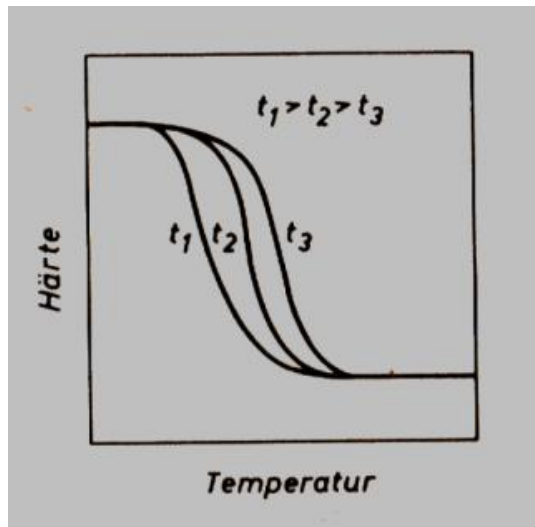
Unter dieser versteht man im wesentlichen die Entstehung neuer, verzerrungsfreier Korngrenzen ohne deutliche Zunahme der Korn- bzw Zellgröße. Wie erwähnt, spielt der Ausgangszustand für die Temperatur der Rekristallisation eine wichtige Rolle. So beeinflusst z.B. der Grad der plastischen Verformung diese Temperatur; je höher dieser ist, desto niedriger ist die Temperatur, während der die Rekristallisation einsetzt (Abbildung 11, (11)). Dies hängt mit dem Ausmass der inneren Spannungen, die mit der plastischen Verformung eingebracht werden, zusammen (siehe (33) und Diskussion in Kap. V). Somit kann die Rekristallisation bei sehr stark verformten Materialien bereits bei  $T = 0,4 T_m$  (11) oder darunter einsetzen

Weiter ist zu beachten, dass die Temperatur für den Beginn der Rekristallisation herabgesetzt wird, wenn sich der Glühvorgang über einen längeren Zeitraum erstreckt (Abb. 12, (11)). Das bedeutet z.B., dass sich bei Verlängerungen der Haltezeit der bei den in den Kapiteln III-V dargestellten Isochronen oder bei verringerter Aufheizzeit bei DSC Kurven die Rekristallisationstemperatur deutlich erniedrigt, was letztlich eine Folge der relativ grossen Aktivierungsenthalpie der Versetzungsausheilung ist (31).



**Abbildung 11: Rekristallisation-Verformung**

Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur vom Verformungsgrad. Je niedriger dieser ist, desto höhere Temperaturen sind notwendig, um die Rekristallisation in Gang zu setzen (11).



**Abbildung 12: Rekristallisation-Glühzeit**

Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur von der Glühzeit.

$t_1$  kennzeichnet die längste Glühzeit und  $t_3$  die kürzeste (11).

### 1.6.2.2 Sekundäre Rekristallisation und Kornvergrößerung

Bei der sekundären Rekristallisation kommt es zum massiven Wachstum der Kristallite, was sich wiederum entscheidend auf zahlreiche Material-Eigenschaften, die von der Größe dieser Körner bestimmt werden, auswirkt. Im Verlauf der Sekundärrekristallisation wachsen nur einzelne Körner, während andere nicht anwachsen. Somit sind im resultierenden Gefüge einige sehr große Körner neben dazu im Vergleich recht kleinen zu beobachten.

Findet jedoch eine Kornvergrößerung statt, so wachsen alle Körner in etwa gleich (11).

## **2. Elastisches und anelastisches Verhalten von Materialien**

### Inhaltsangabe:

*In diesem Abschnitt werden die physikalischen Definitionen für Zug- und Druckbelastungen eines Festkörpers gegeben. Dabei werden u.a. die Größen Festigkeit, Elastizitäts-Modul und Poisson-Zahl besprochen.*

Wirkt auf einen Körper eine äußere Kraft, so kommt es bei diesem zu einer Formänderung. Bildet sich die Änderung nach Ende der Einwirkung wieder vollständig zurück, so spricht man von einem elastischen Verhalten, während im Falle einer bleibenden Gestaltänderung ein inelastisches Verhalten vorliegt.

Die meisten Materialien sind anfänglich bis zu einer bestimmten Kraftbelastung elastisch, dann aber plastisch.

Wirkt auf einen Körper eine Druck beziehungsweise eine Zugspannung  $\sigma$ , welche der Quotient aus der Kraft  $F$  pro Fläche  $A$  ist,

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

so kommt es zu einer relativen Längenänderung  $\varepsilon$  (auch „Dehnung“ genannt):

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0}$$

$d$  stellt dabei die Momentanlänge,  $d_0$  die Ausgangslänge dar,  $\Delta d = d - d_0$  ist die absolute Längenänderung. Der Zusammenhang zwischen diesen Formeln ist für den elastischen Fall durch das Hooke'sche Gesetz gegeben:

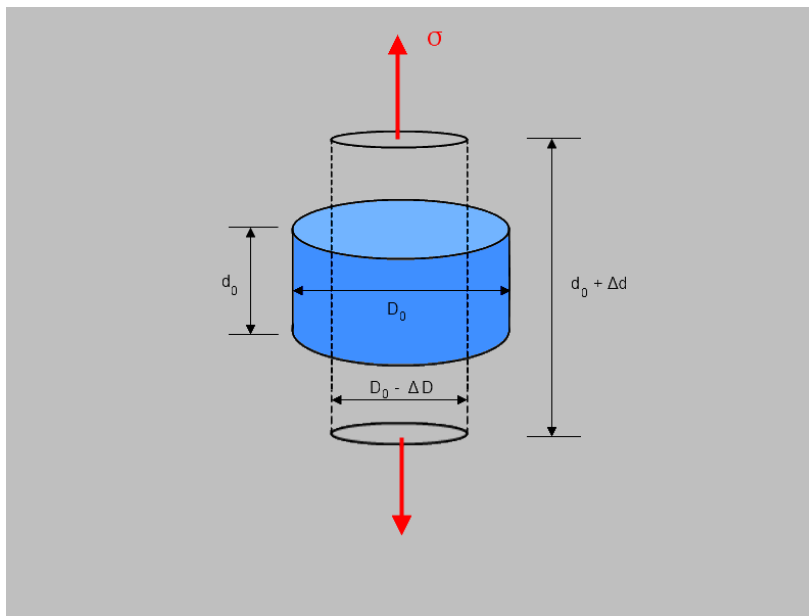
$$\sigma = E \varepsilon$$

Mit  $E$  wird der Elastizitätsmodul bezeichnet, dieser ist im englischen Sprachraum unter dem Namen „Young's Modulus“ bekannt. „Steife“ Materialien mit einem großen  $E$ -Modul haben zumeist auch eine grosse Streckgrenze bzw. Festigkeit, was offensichtlich mit der jeweiligen Bindungsstärke des Materials zusammenhängt. Die SI-Einheit der Spannung wie des  $E$ -Moduls, ist  $\text{N/m}^2$  bzw. MPa.

Die Querkontraktionszahl (auch „Poisson-Zahl“)  $\mu$  ist

$$\mu := - \frac{\frac{\Delta D}{D_0}}{\frac{\Delta d}{d_0}}$$

gibt das Verhältnis der Querkontraktion zur Dehnung an, wobei  $D_0$  der Durchmesser des Körpers vor der Krafteinwirkung und  $\Delta D$  die Änderung des Durchmessers bei angelegter Kraft ist (16).



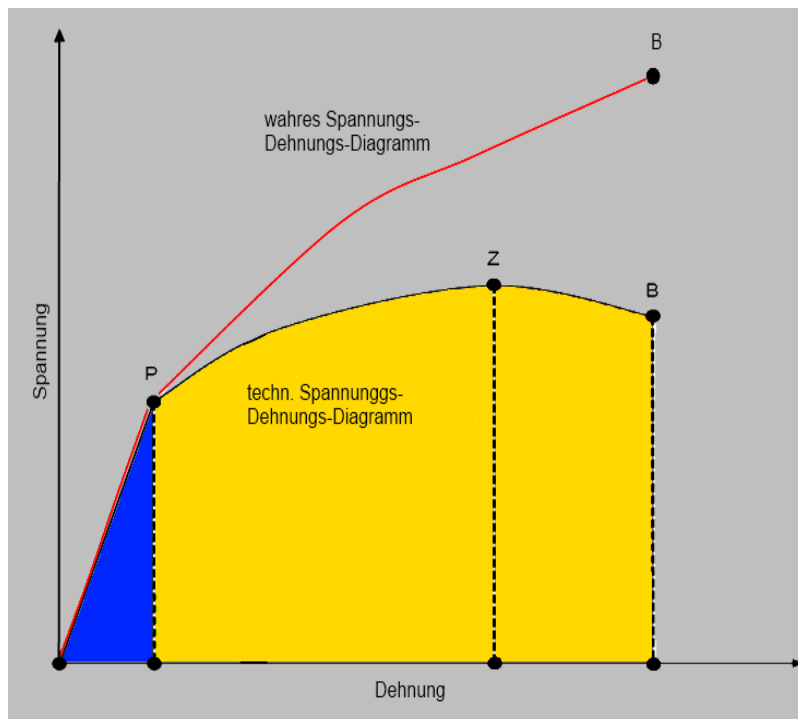
**Abbildung 13: Zur Definition der Poissonzahl:**

Der ursprüngliche Körper (Blau) wird unter der Wirkung einer Zugspannung  $\bar{\sigma}$  gedehnt und erreicht die Länge  $d_0 + \Delta d$ . Gleichzeitig kommt es zu einer Querkontraktion, sodass der Körper den verminderten Durchmesser  $D_0 - \Delta D$  aufweist.

Wird die Normalspannung stetig weiter erhöht, so überschreitet man den soeben beschriebenen linear-elastischen Bereich, die Dehnung des Materials nimmt in einem größeren Ausmaß zu als die angelegte Zugspannung (Abbildung 14), und es bleibt nach Entlastung eine plastische Dehnung bzw. allgemein plastische Verformung zurück. In diesem anelastischen, „plastischen“ Bereich kommt es während und auch nach Entlastung zu bleibenden inneren Gefügeänderungen des Materials. Bei fortschreitender Normalbelastung erreicht man schließlich die maximal mögliche Belastung, die als Zugfestigkeit definiert ist. Bis zu diesem Punkt erfolgt sowohl eine über die Probenlänge gleichmäßige Querschnittsverringerung als auch eine gleichmäßige Dehnung des Materials. Nach Überschreitung der Zugfestigkeit beginnt das Material lokal einzuschnüren, d. h.,

der Querschnitt nimmt lokal ab und somit kommt es zu einem Lastabfall bis zu dem Augenblick, an dem der Bruch erfolgt (11).

Die Abbildung 14 zeigt sowohl eine technische als auch eine wahre Spannungs-Dehnungskurve. Bei der technischen Spannungs-Dehnungskurve wird die Spannung auf den ursprünglichen Querschnitt des Materials bezogen, während bei der wahren Spannungs-Dehnungskurve die Spannung mit dem jeweils vorhandenen Querschnitt in Beziehung gesetzt wird, da sich der Querschnitt unter Belastung stetig ändert.



**Abbildung 14: Spannungs-Dehnungsdiagramm:**

Der blaue Bereich bis zum Punkt P kennzeichnet den linearen Bereich, der durch das Hooke'sche Gesetz gegeben ist. Anschließend folgt der nichtlineare Bereich. Z markiert die Zugfestigkeit und somit den höchsten Punkt der technischen Spannungs-Dehnungskurve. Nach Überschreiten dieses Punktes erfolgt eine örtliche Einschnürung, in der schließlich im Punkt B der Bruch erfolgt. Im Gegensatz zum technischen steigt beim wahren Spannungs-Dehnungs-Diagramm die Spannung stetig an (für Verformtemp.  $T < 0.5 T_m$ ,  $T_m$  ist Schmelztemp. in K)

### **3. Methoden und Meßgeräte**

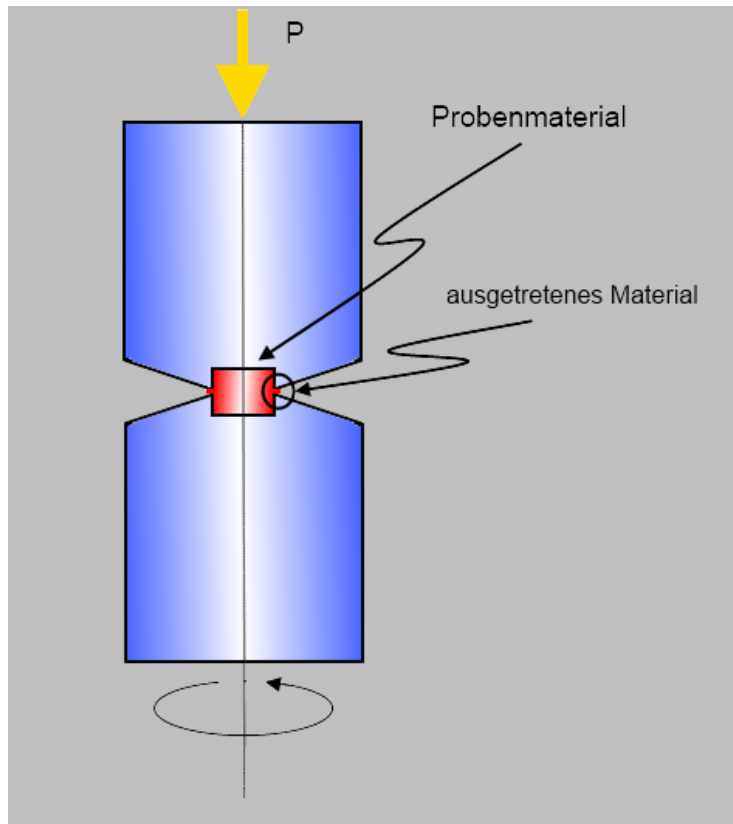
#### **Inhaltsangabe:**

*Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Geräte vorgestellt werden. Dabei wird die Hochdrucktorsions (HPT)-Maschine, die Mikrohärteprüfung und die Härteprüfung mithilfe des Nanoindenters behandelt.*

#### **3.1. Hochdrucktorsion („High Pressure Torsion - HPT“)**

Die Methode der Hochdrucktorsion (High Pressure Torsion) ist eine moderne Verformungsmethode, die mittels Anwendung eines erhöhten hydrostatischen Druckes plastische Verformungen bis zu höchsten Verformungsgraden erlaubt und damit auch nanokristalline Strukturen realisieren kann (17).

Bei einer HPT-Maschine handelt es sich um eine Vorrichtung mit zwei zylindrischen Stempeln, die in der Mitte jeweils eine zylindrische Vertiefung besitzen, die das zu verformende Material vollkommen aufnimmt. Die Höhe der Probe ist etwas größer als die Summe der beiden Vertiefungen. Ist die Probe in den Stempeln platziert, so wird der Probe ein genau definierter hydrostatischer Druck auferlegt, und durch die Drehung eines Stempels um einen bestimmten Winkel wird die Probe tordiert. Wichtig dabei ist, dass die beiden Stirnflächen der Probe mit der jeweiligen Innenseiten der Vertiefungen gut kontaktieren, weil sonst die Probe rutscht und keine plastische Verformung erfährt. Um etwaiges Rutschen festzustellen, werden vor der HPT Verformung an den Probenoberflächen mit dem Faserstift parallele Durchmesserstriche angebracht, die durch ihre spezifische Orientierung eine erfolgreiche Verdrehung der Oberflächen gegeneinander anzeigen oder nicht.



**Abbildung 15: Schematische Darstellung einer HPT Maschine.**

Die Rotation und der Druckaufbau bei der verwendeten Maschine erfolgten durch den unteren Stempel.

Während des Druckaufbaus tritt eine kleine Menge des Probenmaterials zwischen den Stempeln heraus, doch blockiert das bereits ausgetretene Material das weitere am Nachfließen. Auf diese Weise kann sich kurz nach Beginn der Verformung, die zunächst eine rein kompressive ist, ein hydrostatischer Druck aufbauen; mit der Torsionsverformung wird erst danach begonnen (17).

Die Vertiefungen der Stempel als auch die Probe selbst werden sandgestrahlt, um die benötigte Reibung zu gewährleisten, damit die Probe mit jeder der beiden Stempel in festem Kontakt steht, was in weiterer Folge für eine kontinuierliche Torsionsverformung Voraussetzung ist.

Die Scherung  $\gamma$  ist durch

$$\gamma = \frac{2\pi n}{d} r$$

gegeben.  $r$  ist die Distanz vom Probenmittelpunkt,  $n$  die Anzahl der Umdrehungen und  $d$  bezeichnet die Dicke der Probe nach der Verformung (17).

Daraus ergibt sich unmittelbar, dass in der Mitte der Probe die Scherung gleich null ist, während sie mit zunehmendem Abstand  $r$  vom Zentrum linear anwächst. Es ist daher unmöglich, mit die-

ser Methode eine homogene Verformung des Materials zu erzielen (17). Allerdings kann im Fall der Sättigung der Festigkeit bei einem bestimmten Verformungsgrad die Probe solange verformt werden, bis diese Festigkeit in allen Bereichen der Probe erreicht ist, womit zumindest auf diese Weise eine nahezu vollständige Homogenität der Struktur bzw. Festigkeit realisiert werden kann.

### **3.2. Eigenschaftsänderungen nach HPT-Verformung**

Die HPT Verformung führt bei Metallen zu Festigkeits- (bzw. Härte-) zunahmen infolge der Ausbildung einer nanokristallinen Struktur, kurz „Nanostruktur“ genannt. In der Literatur wird der dafür eigentlich relevante Bereich 1-100 nm häufig auf 1000 nm = 1  $\mu\text{m}$  ausgedehnt, weil die für die Nanostruktur typischen mechanischen und einige anderen physikalischen Eigenschaften bereits bei Strukturen unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  auftreten. Die Zunahme der Härte kommt auch in diesem Grössenbereich durch zunehmende Behinderung der Versetzungsbewegung aufgrund der zunehmenden Dichte der aus Versetzungen gebildeten Korngrenzen zustande. Die durch HPT bei RT in Cu, Ni und anderen Metallen erreichte Korngrössen liegen in der Grössenordnung 100 - 250 nm (18). Neben der Produktion von Versetzungen werden mit HPT auch hohe Dichten von Leerstellen gebildet (21) (27) (31) (34). Der hohe hydrostatische Druck bei der HPT-Verformung unterdrückt die Diffusion von Leerstellen und somit wird auch – bei anhaltend gleicher Produktionsrate - die Annihilation von Leerstellen und Versetzungen eingeschränkt. Daher wird im Vergleich zu herkömmlichen Verformungen eine besonders große Anzahl von Defekten erreicht (19). Allerdings ist der hohe Druck nach der HPT Verformung nicht mehr präsent, was zu Erholung bzw. Defektannihilationen führt, die während der Entlastung auftreten, und die die Maximalkonzentration der HPT-induzierten Defekte in der HPT Probe begrenzen (20).

### **3.3. Einführung zu den Härteprüfverfahren**

In dieser Einführung sollen zunächst grundlegende Begriffe erläutert werden, bevor die einzelnen Prüfmethode im Detail beschrieben werden.

**Indenter**

Dieser Begriff aus dem Englischen bedeutet Eindringkörper oder Prüfkörper. Der Begriff Nanoindenter steht aber auch synonym für die gesamte Nanohärte-Prüfapparatur.

**Makro- und Mikrohärte, Nanohärte**

Die Härtemethoden werden seit mehr als 100 Jahren traditionell im Bereich von Lasten 10-100 N mit Eindruckgrößen im Bereich mehrerer mm angewandt (Makrohärte). In den 1930er Jahren wurden erstmals Mikrohärteprüfer für Lasten 1-10 N und Eindruckgrößen im Bereich 10-100  $\mu\text{m}$  verwendet, mit dem Ziel, die Härte von  $\mu\text{m}$  grossen Gefügebestandteilen festzustellen. Mit der Einführung von Personalcomputern, digitaler Bildverarbeitung und mikroelektronischen Bauteilen ab Mitte der 1980er Jahre konnte der Eindruckvorgang automatisiert und die Eindruckgröße am Bildschirm digital messbar gemacht werden. Dann war es nur mehr ein kleiner Schritt zur Nanohärtemessung, bei denen die Eindringtiefe während des Eindruckvorgangs kontinuierlich gemessen und daraus der Härtewert abgeleitet wird. Dies bedeutet, dass man im Prinzip mit hoher Ortsauflösung (1  $\mu\text{m}$  und weniger) die mechanischen Eigenschaften eines Materials messen kann (23). Je nach Methode und Präzision der Kraftaufbringung, die teilweise sogar die Cantilever von AFM Mikroskopen verwenden, sind heute Eindruckgrößen von 50 nm und weniger möglich.

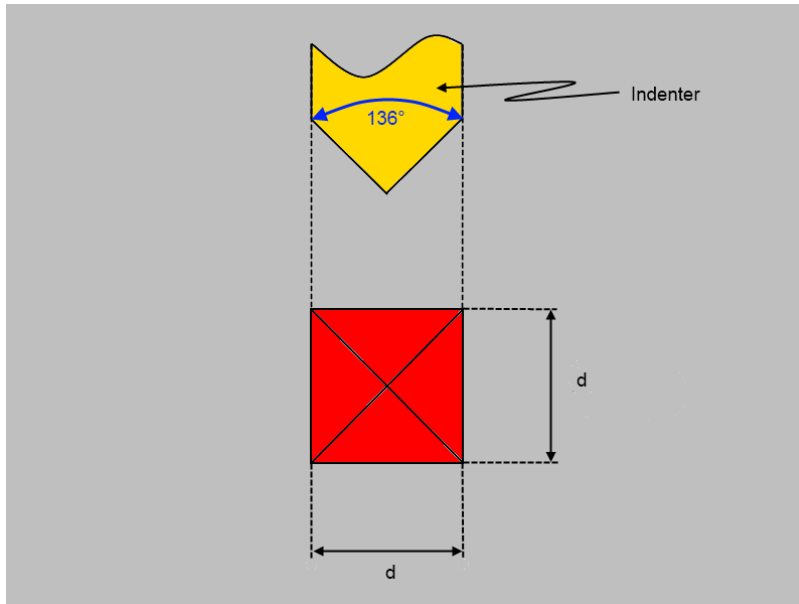
In dieser Arbeit kamen zwei Härtemessverfahren zur Anwendung, erstens Mikrohärtemessungen und zweitens Messungen mit dem „Nanoindenter“. Wie schon angedeutet, handelt es sich hierbei nicht um dieselbe für verschiedene Eindruckgrößen angewandte Methode: Bei der Mikrohärte-Methode (siehe auch Kapitel II.3.4) wird der im Material hinterlassene Eindruck und damit nur die plastische Verformung gemessen, während beim Nanoindenter (siehe Kapitel II.3.5) die Verformung während der Lastwirkung als Mass für die Härte definiert wird, wodurch nicht nur der plastische, sondern auch der elastische Teil der Verformung in die Ermittlung des Härtewertes eingeht (siehe Kapitel II.2).

**Eindruckkörper**

Für die verschiedenen Messmethoden können Eindruckkörper von unterschiedlicher Geometrie verwendet werden. Je nach Bedarf gibt es kugel-, kegel- und pyramidenförmige Indenter. Zu letz-

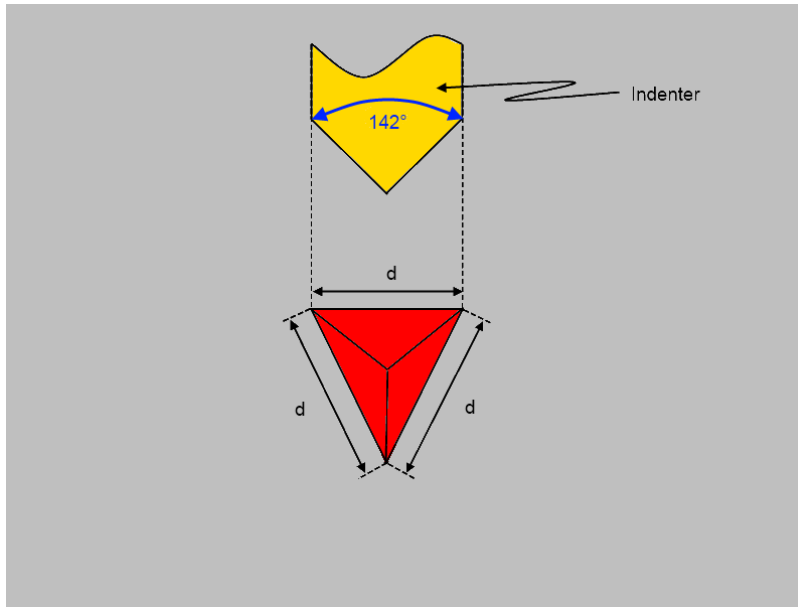
teren zählen der Vickers- und den Berkovich- Indenter, die im folgenden näher beschrieben werden.

Der Vickers-Indenter stellt einen vierseitigen pyramidenförmigen Prüfkopf dar mit konstanter Seitenlänge und einem Öffnungswinkel von  $136^\circ$  (4).



**Abbildung 16: Vickers Prüfkopf**

Der Berkovich-Indenter ist ein tetraederförmiger Prüfkopf mit einem Öffnungswinkel zwischen jeweils einer Kante und der gegenüberliegenden Fläche von  $142^\circ$  (22).



**Abbildung 17: Berkovich Prüf-  
kopf**

Da der Berkovich-Indenter eine dreiseitige Pyramide ist, treffen seine Kanten immer in einem Punkt, daher lässt sich für diesen Eindruckkörper aufgrund seiner Form sehr genau eine punktförmige Spitze herstellen. Beim Vickers Indenter kommt es wegen des erforderlichen exakten Zusammentreffens von vier Flächen mehr oder weniger zur Ausformung einer „Dachkante“, was die Präzision des Eindringens in das Materials und somit der Härteprüfung beeinträchtigt..

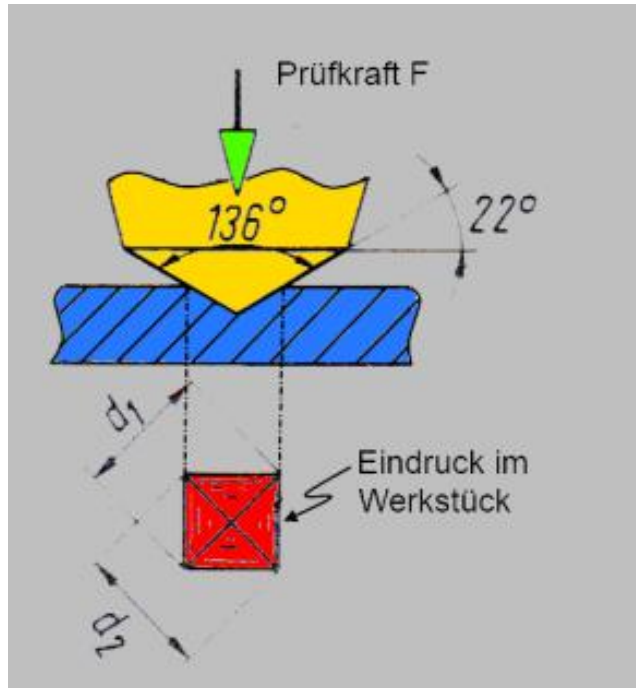
Sowohl Vickers als auch der Berkovich Prüfköpfe werden zumeist aus Diamant gefertigt.

### **3.4. Mikrohärteprüfung**

**H**ierbei wird eine gleichseitige Diamantpyramide, mit einem Öffnungswinkel von  $136^\circ$  mit einer bestimmten Kraft und einer bestimmten Eindringgeschwindigkeit in die zu untersuchenden Probe eingedrückt. Aus den Diagonalen des in der Probe zurückbleibenden Abdruckes wird die während des Eindruckvorganges kontaktierte Maximalfläche bestimmt (die allerdings beim Entlasten elastisch relaxiert, siehe oben). Die Härte ist nun als Quotient der aufgebrachten Kraft und der kontaktierten Maximalfläche definiert und hat deshalb die Dimension einer Spannung (22). Fasst man die diversen Konstanten zusammen, ergibt sich

$$Hv[GPa] = \frac{1855,1276 * F[N]}{d[\mu m]^2}$$

F ist die angewandte Kraft in Newton und d ist der Mittelwert der gemessenen Diagonalen in  $\mu m$ .



**Abbildung 18: Schematische Darstellung der Härteprüfung nach Vickers. (4)**

Leicht zu entnehmen ist hier das Zustandekommen des Wertes d:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Je härter das Material, desto kleiner sind bei gegebener Kraft die Eindrücke, und somit die gemessenen Diagonalen !

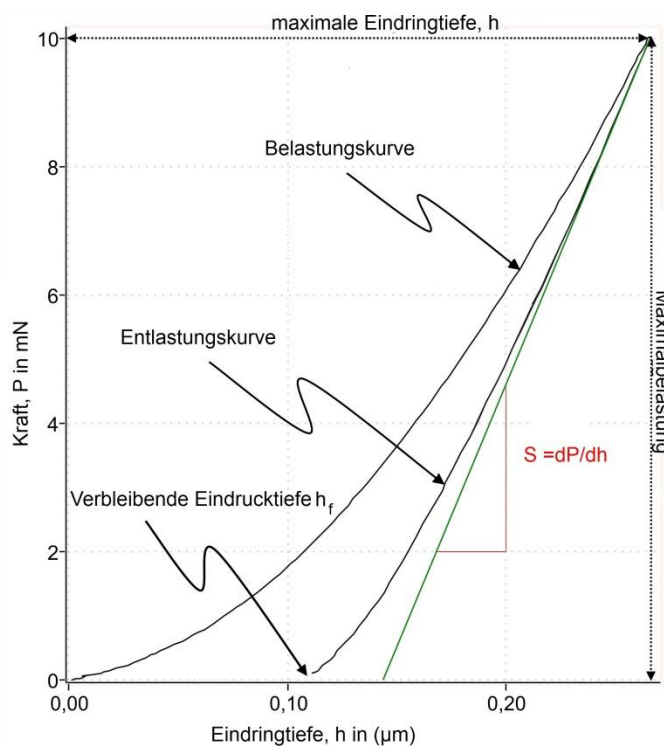
Aus verständlichen Gründen sollte während des Prüfvorganges weder die Apparatur noch die Probe Vibrationen ausgesetzt sein.

Die Mikrohärtprüfung und auch die Härteprüfung mittels Nanoindenter zählen zu den wenigen wirklich zerstörungsfreien mechanischen Prüfmethoden, da die Eindrücke im Material sehr klein gehalten werden können und daher die Funktionalität des Werkstoffes nicht beeinträchtigt wird. Gerade bei Untersuchungen, wo geringste Struktur- bzw. Eigenschaftsänderungen messbar sein sollen wie z.B. auch in dieser Arbeit, muss wiederholt an ein- und derselben Probe gemessen werden, damit probenspezifische Unterschiede nicht zum Tragen kommen.

### 3.5. Festigkeitsmessungen unter Zuhilfenahme des Nanoindenters

**B**ei diesem Messverfahren bediente sich der Autor der von W.C. Oliver und G.M. Pharr eingeführten Methode (23), die im Folgenden beschrieben wird:

Ein genau definierter Körper wird mit einer bestimmten Kraft in das zu prüfende Objekt eingedrückt. Während dieses Vorganges wird die Eindringtiefe in Abhängigkeit der angelegten Kraft gemessen. Sowohl die Belastung als auch die Entlastungskurve wird aufgenommen.



**Abbildung 19: Kraft gegen Eindringtiefe bei der Nanoindentierung**

In diesem Diagramm ist die Kraft gegenüber der Eindringtiefe aufgetragen. Es zeigt eine Messung an FeAl.

Für die weiteren Berechnungen ist die sogen. „Kontaktsteifigkeit  $S$ “, welche die Steigung der Tangente (im Diagramm grün eingezeichnet) angibt, wesentlich. Zu beachten ist, dass die Entlastungskurve gekrümmt ist, und daher die Tangente an den obersten, linearen Teil der Entlastungskurve anzulegen ist.

Während des Eindruckvorganges laufen sowohl plastische als auch elastische Verformungen im Material ab, im Falle der Entlastung jedoch nur elastische. Für die weiteren Berechnungen spielt die Entlastungskurve eine wichtige Rolle.

Folgende vier Größen haben eine essenzielle Bedeutung:

1. Die maximale Kraft:  $P_{\max}$
2. Die maximale Eindringtiefe:  $h_{\max}$
3. Die verbleibende Tiefe des Eindrucks nach dem Eindringvorgang:  $h_f$
4. Die Kontaktsteifigkeit:  $S$

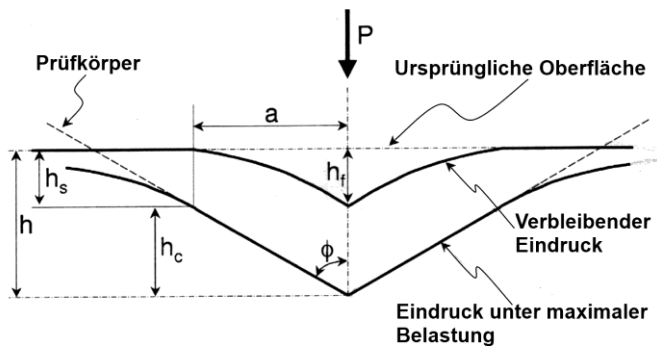
Als die Kontaktsteifigkeit bezeichnet man die Ableitung der Kraft  $P$  nach der Eindringtiefe im oberen, linearen Teil der Entlastungskurve.

$$S = \frac{dP}{dh}$$

Die Entlastungskurve ist deutlich gekrümmt und entspricht der Relation:

$$P = \alpha(h - h_f)^m$$

$\alpha$  und  $m$  sind entsprechend zu wählende Konstanten.



**Abbildung 20: Schematische Darstellung der Verformungen im Probenkörper.**

Zu beachten ist der „sink in“ bis zu einer Tiefe  $h_s$  ( $h_s \neq h_f$ ). Bis zu dieser Tiefe hat der Indenter keinen Kontakt mit der zu untersuchenden Probe. (23)

Der Prüfkörper wird zunächst bis zu einer Tiefe  $h$  eingebracht, und hat bei der Entlastung bis zu einer Tiefe  $h_c$  direkten Kontakt mit der Probe.

$h_s$  charakterisiert die Tiefe, bis zu der der Eindrückkörper mit der Probenoberfläche keinen Kontakt. Nach erfolgtem Eindruck wird der Prüfkörper aus dem Material wieder entfernt, und es verbleibt ein Eindruck mit der Tiefe  $h_f$  und dem Radius  $a$ .

Die Tiefe, entlang welcher ein tatsächlicher Kontakt zwischen Prüfkörper und Probe besteht, ist durch die Höhe  $h_c$  gegeben, und daher ist die Kontaktfläche  $A$  von dieser abhängig.

Die Kontaktfläche wird üblicherweise mit dem Polynom

$$A = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{\frac{1}{2}} + C_3 h^{\frac{1}{4}} + \dots + C_8 h^{\frac{1}{128}}$$

angenähert, wobei  $C_0 \dots C_8$  die entsprechend zu wählenden Konstanten sind. Eine perfekte Pyramide oder Kegel werden ausschließlich durch den ersten Term repräsentiert. Ein Paraboloid wird durch die erste beiden Termen repräsentiert, während die höheren Terme die Abweichungen der Spitze von der perfekten Geometrie berücksichtigen.

Die Nanohärte ist durch die Relation:

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

gegeben.

Den Elastizitätsmodul erhält man aus der Beziehung:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A}$$

wobei  $E_{eff}$  der effektive Elastizitätsmodul ist, welcher gegeben ist durch:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \mu^2}{E} + \frac{1 - \mu_i^2}{E_i}$$

Der effektive Elastizitätsmodul berücksichtigt die Tatsache, dass elastische Verformungen sowohl in der zu untersuchenden Probe als auch im Prüfkörper auftreten.  $E$  und  $\mu$  bezeichnen den Elastizitätsmodul und die Poissonkonstante des Materials, während  $E_i$  und  $\mu_i$  die jeweiligen Konstanten im Indenter bezeichnen.

### Die QCSM-Methode

Zwar wird bei der „Quasi-Continuous-Stiffness-Method – QCSM“ die Nanohärte und der E-Modul wie oben beschrieben aus der Entlastungskurve ermittelt, allerdings erhält man bei dieser Methode nicht nur *einen* Wert für die maximale Eindringtiefe bzw. einen Wert von A, sondern man misst die Kontaktsteifigkeit *laufend während des gesamten Eindringvorganges*. Man erhält also tiefenabhängige Werte für die Härte und den E-Modul. Dies wird erreicht, indem man die Eindringbewegung des Prüfkopfes mit einer sinusförmigen Schwingung überlagert (24).

## **Kapitel III**

### **Experimente**

#### **Inhaltsangabe:**

*Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben von Kupfer, Nickel, Titan, Tantal und Kobalt nach der HPT-Methode verformt. Diese wurden anschließend stufenweise (isochron) bzw. auch isotherm erwärmt. Nach jedem Aufheizvorgang wurde die Härte der Proben aufgenommen.*

#### **1. Probenmaterial (25)**

##### **Kupfer**

Das zu untersuchende Kupfermaterial, welches von der Firma Montanwerke Brixlegg AG hergestellt wurde, wies eine Reinheit von 99,99% auf. Kupfer ist ein diamagnetisches Metall, dessen Schmelzpunkt  $1084,62^{\circ}\text{C}$  und dessen Siedepunkt mit  $2927^{\circ}\text{C}$  beträgt. Es besitzt eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur. Die Vickershärte von Kupfer beträgt  $0,369\text{ GPa}$ .

##### **Nickel**

Nickel, von der Firma Oerlikon Balzers, lag in einer Reinheit von 99,99% vor. Es ist ein ferromagnetisches Metall. Sein Schmelzpunkt beträgt  $1455^{\circ}\text{C}$ , sein Siedepunkt liegt bei  $2730^{\circ}\text{C}$ . Nickel hat eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur. Es weist eine Vickershärte von  $0,638\text{ GPa}$  auf.

### Titan

Titan von der Firma Alpha Aesar GmbH & Co KG lag in einer Reinheit von 99,99% vor. Titan ist paramagnetisch, hat einen Schmelzpunkt von 1668°C und einen Siedepunkt von 3287°C. Es ist bis 882°C hexagonal und darüber hinaus kubisch raumzentriert. Seine Vickershärte beträgt 0,970 GPa.

### Tantal

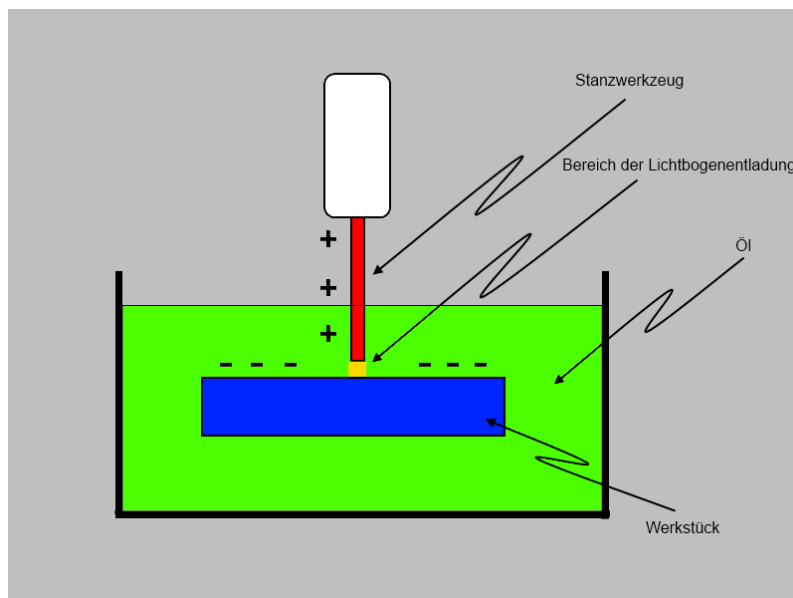
Die Reinheit von Tantal der Firma Smart Elements GmbH lag bei 99,9% . Es ist ein paramagnetisches Metall, mit einem Schmelzpunkt von 3017°C und einem Siedepunkt bei 5458°C. Tantal besitzt eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur und eine Vickershärte von 0,873 GPa.

### Kobalt

Die Kobaltproben, welche von der Firma Alpha Aesar GmbH & Co KG hergestellt wurden, hatten eine Reinheit von 99,995%. Kobalt ist ein ferromagnetisches Metall. Es hat unterhalb von 400°C eine hexagonale Kristallstruktur, während es oberhalb dieser Temperatur eine kubisch-flächenzentrierte Form annimmt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1495°C, und sein Siedepunkt liegt bei 2927°C. Kobalt hat eine Vickershärte von 1,043 GPa.

## 2. Präparation der Proben

Alle Proben aus den Materialien Cu, Ni, Ti, Ta und Co wurden mittels **Funkenerodiermaschine** hergestellt (**Funkenstanzen**). Bei dieser macht man sich die Gegebenheit zunutze, dass bei überschlagenden Spannungsfunken Material aus dem Werkstück entweder abplatzt, oder aufschmilzt und verdampft. Dazu wird das elektrisch leitende Werkstück an einen Pol angeschlossen. Der entgegengeladene Pol, der die Negativgeometrie des zu erhaltenden Werkstoffes besitzt, wird an das Ausgangsmaterial herangeführt. Ist die Distanz zwischen den beiden Polen gering genug, so kommt es zu elektrischen Entladungen in Form von Funken, welche das Material erodieren. Da das Material punktuell teilweise aufgeschmolzen wird, muss ein Verschweißen der herangeführten Elektrode und des zu bearbeitenden Werkstückes vermieden werden. Daher findet dieser Vorgang in einem Becken statt, welches mit einem als Dielektrikum dienenden Öl gefüllt ist. Gleichzeitig hat das Öl auch die Aufgabe, das abgetragene Material wegzuspülen.

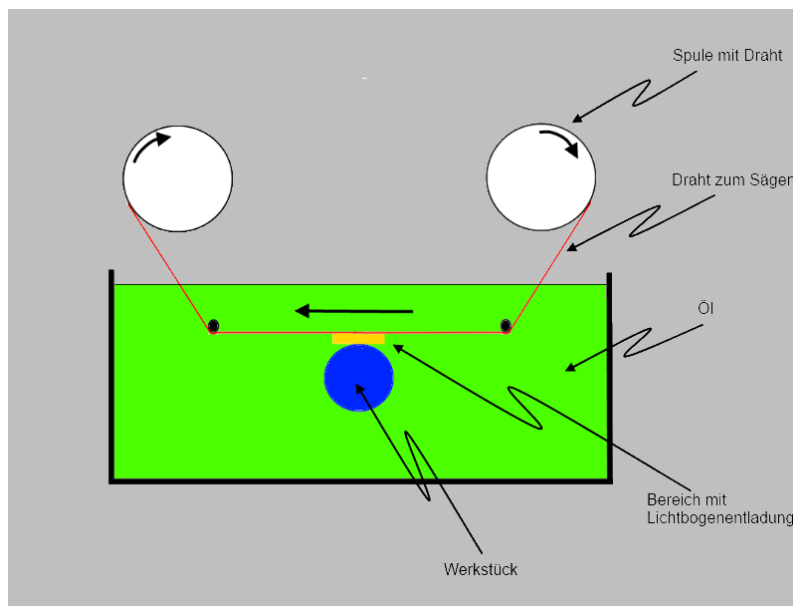


**Abbildung 21: Schematische Darstellung des Stanzens mittels Funkenerosion.**

Als Dielektrikum dient ein Petroleumöl. Das Werkstück und das Stanzwerkzeug befinden sich auf unterschiedlichen Potenzialen. Die Polung bei der verwendeten Maschine kann je nach Bedarf geändert werden.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass Veränderungen der Probe, die durch mechanische Präparation entstehen, vermieden werden. Weiters können auf diese Art beliebig harte Materialien bearbeitet werden. Zudem lassen sich durch diese Methode auch komplizierte Geometrien herstellen. Der augenscheinlichste Nachteil dieser Methode ist wahrscheinlich der langsame Vorgang des Schneidens und das starke Abnutzen des Elektrodenmaterials, da dieser genauso wie das zu bearbeitende Material erodiert wird.

Das Prinzip des **Sägens mittels Funkenerosion** ist dieselbe wie beim Stanzen. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass nicht eine Negativform der Probe angenähert wird, sondern ein dünner Draht, welcher von einer Spule mit einer konstanten Geschwindigkeit abrollt. Das ständige Nachführen von neuem Draht ist wichtig, um sein Durchreißen aufgrund der Funkenerosion zu vermeiden.



**Abbildung 22: Schematische Darstellung des Sägevorganges mit Funkenerosion.**

Es wurde ein Messingdraht verwendet, und als Dielektrikum diente ein Petroleumöl. Zu beachten ist, dass das Werkstück und der Draht sich auf unterschiedlichen Potentialen befinden.

**Probenherstellung.** Das verwendete **Nickel** lag ursprünglich in gewalzten Plättchen mit einer Dicke von ca. 0,96 mm vor. Die Proben wurden mithilfe von Funkenerosion aus dem ursprünglichen Material herausgestanzt, sodass schließlich Probenstücke mit einem Durchmesser von 6 mm vorlagen.

Die Materialien **Kupfer, Titan, Tantal und Kobalt** lagen im Gegensatz zu Nickel in zylindrischen Stäben vor. Die Durchmesser der Stäbe aus Kupfer und Kobalt betragen jeweils 6 mm, der von Tantal 10 mm. Diese Stäbe wurden mithilfe der Funkenerosionssäge in dünne Scheibchen der Dicke 0,8 bis 0,9 mm geschnitten.

Die so erhaltenen Metallscheibchen wurden im Anschluss **thermisch homogenisiert**. Im Zuge dieses Glühvorgangs wurden die vorhandenen Gitterfehler und die davon herrührende Zunahme der Härte reduziert, da man an den Härtezunahmen interessiert war, die nur durch die nachfolgende HPT-Verformung induziert worden sind.

Nickel wurde auf 590°C erwärmt und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Kupfer, Titan, Tantal und Kobalt wurden auf 600°C erwärmt und 2 Stunden an derjenigen Temperatur gehalten.

Die so erhaltenen Probenstücke wurden danach mit der **HPT-Methode**, wie sie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, verformt. **Kupfer und Nickel** wurden bei RT unter 2GPa, 4GPa und 8GPa verformt, **Titan** nur bei 8 GPa. Mit diesen Drucken wurden unterschiedliche Verformungsgrade durchgeführt. Die jeweiligen Umdrehungen pro oben angegebenen Druck betragen: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 10. Somit waren für Kupfer und Nickel jeweils 18 Proben zu untersuchen, für Titan insgesamt 9 Proben.

An **Tantal und Kobalt** wurde dieselbe Zahl von Umdrehungen angewandt, jedoch wurden diese nur bei einem hydrostatischen Druck von 8 GPa durchgeführt. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass die Materialien Kobalt und Tantal sehr hart sind und daher die Stempel in der HPT-Maschine bei Drucken < 8 GPa auf der Probe abrutschen und die Proben kaum oder gar nicht verformt werden.

Die folgende Tabelle listet alle untersuchten Proben und ihre Vorbehandlung auf:

Probe	Angewandter Druck in GPa	Zahl der Umdrehungen	Dicke der Probe nach Verformung in mm	Probendurchmesser in mm	Scherung $\gamma$ 1mm vom Probenrand
Nickel 1	2	0,1	0,75	6	1,7
Nickel 2	2	0,25	0,69	6	4,6
Nickel 3	2	0,5	0,71	6	8,8
Nickel 4	2	1	0,66	6	19
Nickel 5	2	2	0,54	6	46,5
Nickel 6	2	10	0,53	6	237,1
Nickel 7	4	0,1	0,88	6	1,4
Nickel 8	4	0,25	0,61	6	5,2
Nickel 9	4	0,5	0,53	6	11,6
Nickel 10	4	1	0,48	6	23,1
Nickel 11	4	2	0,46	6	52,4
Nickel 12	4	10	0,54	6	273,2
Nickel 13	8	0,1	0,65	6	1,9
Nickel 14	8	0,25	0,58	6	4,8
Nickel 15	8	0,5	0,54	6	11,2
Nickel 16	8	1	0,53	6	23,3
Nickel 17	8	2	0,56	6	47,4
Nickel 18	8	10	0,5	6	251,3

Probe	Angewandter Druck in GPa	Zahl der Umdrehungen	Dicke der Probe nach Verformung in mm	Probendurchmesser in mm	Scherung $\gamma$ 1mm vom Probenrand
Kupfer 1	2	0,1	0,53	6	2,4
Kupfer 2	2	0,25	0,51	6	6,2
Kupfer 3	2	0,5	0,5	6	12,6
Kupfer 4	2	1	0,46	6	27,3
Kupfer 5	2	2	0,46	6	54,6
Kupfer 6	2	10	0,43	6	292,2
Kupfer 7	4	0,1	0,52	6	2,4
Kupfer 8	4	0,25	0,47	6	6,7
Kupfer 9	4	0,5	0,49	6	12,8
Kupfer 10	4	1	0,49	6	25,6
Kupfer 11	4	2	0,48	6	52,4
Kupfer 12	4	10	0,44	6	285,6
Kupfer 13	8	0,1	0,57	6	2,2
Kupfer 14	8	0,25	0,54	6	5,8
Kupfer 15	8	0,5	0,52	6	12,1
Kupfer 16	8	1	0,50	6	25,1
Kupfer 17	8	2	0,53	6	47,4
Kupfer 18	8	10	0,48	6	261,8

Probe	Angewandter Druck in GPa	Zahl der Umdrehungen	Dicke der Probe nach Verformung in mm	Probendurchmesser in mm	Scherung $\gamma$ 1mm vom Probenrand
Titan 1	8	0,1	0,64	10	2,8
Titan 2	8	0,25	0,6	10	6,8
Titan 3	8	0,5	0,58	10	14,1
Titan 4	8	1	0,56	10	28,8
Titan 5	8	2	0,56	10	57,7
Titan 6	8	10	0,57	10	301,4

Probe	Angewandter Druck in GPa	Zahl der Umdrehungen	Dicke der Probe nach Verformung in mm	Probendurchmesser in mm	Scherung $\gamma$ 1mm vom Probenrand
Tantal 1	8	0,1	0,887	10	2,8
Tantal 2	8	0,25	0,926	10	6,8
Tantal 3	8	0,5	0,889	10	14,1
Tantal 4	8	1	0,908	10	28,8
Tantal 5	8	2	0,871	10	57,7
Tantal 6	8	10	0,834	10	301,4
Kobalt 1	8	0,1	0,68	6	1,8
Kobalt 2	8	0,25	0,68	6	4,6
Kobalt 3	8	0,5	0,64	6	9,8
Kobalt 4	8	1	0,62	6	20,3
Kobalt 5	8	2	0,63	6	39,9
Kobalt 6	8	10	0,61	6	206

Tabelle 1: Die untersuchten Proben und ihre Vorbehandlung

An den so präparierten Proben wurde die Härte gemessen. Anschließend wurden die Proben auf eine bestimmte Temperatur eine bestimmte Zeit lang (genannt „Haltezeit“) erwärmt und wieder auf RT abgekühlt. Sodann wurde wieder die Härte gemessen. Danach wurden die Proben auf die nächsthöhere Temperatur gebracht und im Anschluss wieder auf RT abgekühlt. Dieser Zyklus wurde so oft wiederholt, bis keine Änderungen in der Härte der Probe mehr zu erwarten war. Diese Wärmebehandlung wird im folgenden „**Isochrone der Mikro- bzw. Nanohärte**“ genannt.

Wurde aus irgendeinem Grund ein grösserer Temperaturschritt gewählt, musste die Haltezeit entsprechend angepasst werden, damit der Wert der Heizrate erhalten bleibt. Wurden z.B. die Proben in Temperatur/Zeitschritten von 20°C/20min aufgeheizt, betrug danach aber der Temperaturschritt 40°C, dann wurden die Proben dementsprechend 40 Minuten lang der letzten Temperaturen ausgesetzt. Die konkreten Temperaturschritte sind der folgenden Tabelle *Isochronen für Kupfer, Nickel, Tantal und Kobalt* zu entnehmen.

<b>Kupfer</b>	<b>Nickel</b>	<b>Titan</b>	<b>Tantal</b>	<b>Kobalt</b>
Raumtemperatur (RT)	Raumtemperatur (RT)	Raumtemperatur (RT)	Raumtemperatur (RT)	Raumtemperatur (RT)
<i>Temperatur jeweils 20min. gehalten</i>	<i>Temperatur jeweils 20min. gehalten</i>	50°C	<i>Temperatur jeweils 30min. gehalten</i>	<i>Temperatur jeweils 30min. gehalten</i>
50°C	50°C	<i>Temperatur jeweils 40min. gehalten</i>	50°C	50°C
70°C	70°C	90°C	-	-
<i>Temperatur jeweils 30min. gehalten</i>	<i>Temperatur jeweils 30min. gehalten</i>	130°C	<i>Temperatur jeweils 40min. gehalten</i>	<i>Temperatur jeweils 40min. gehalten</i>
100°C	100°C	170°C	90°C	90°C
130°C	130°C	210°C	130°C	130°C
160°C	160°C	250°C	170°C	170°C
190°C	190°C	290°C	210°C	210°C
220°C	220°C	330°C	250°C	250°C
250°C	250°C	370°C	290°C	290°C
280°C	280°C	410°C	330°C	330°C
310°C	310°C	450°C	370°C	370°C
	340°C		410°C	410°C
	370°C		450°C	450°C
			490°C	490°C
			530°C	530°C
			570°C	570°C
			610°C	

*Tabelle 2: Isochrone für Kupfer, Nickel, Tantal und Kobalt*

Die isochronen Wärmebehandlungen wurden durch Einbringen der Proben in ein Ölbad realisiert. Aufgrund des Flammpunktes des verwendeten Öls (Silikonöl Typ Haake Bath Liquid SIL 300 der Firma Thermo Electron GmbH Karlsruhe) konnte das Heizbad (Haake F3 Fisons der Firma P. Haake GmbH) nur bis zu der Temperatur von 250°C verwendet werden. Anschließend wurden die Proben deshalb in einem Differential-Kalorimeter (DSC NETZSCH D 204 Phoenix) erwärmt. Die vorhandenen Widerstands-Laboröfen wurden wegen des Ferromagnetismus von Nickel und Kobalt und der damit zu erwartenden magnetostriktiven Vibrationen der Proben gemieden.

### **3. Messungen nach isochronen und isothermen Wärmebehandlungen**

#### **3.1. Mikrohärtmessungen**

Die Härtemessungen für Kupfer und Nickel wurden nach der Vickersmethode, wie sie in Kapitel 2, Abschnitt 4.2 beschrieben wurde, durchgeführt. Hierfür stand ein Auflichtmikroskop Zeiss Axioplan samt einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung zur Verfügung. Die Indenterapparatur vom Typ MHT-4 stammt von der Fa. Anton Paar, Graz.

Vor Durchführung der Härteprüfungen wurden die Proben poliert, um einerseits für die erfolgenden Eindrücke möglichst gleiche Oberflächenbedingungen zu gewährleisten, andererseits um für die Vermessungen unter dem Lichtmikroskop eine ausreichende optische Erkennbarkeit der Ausdehnung der Härteeindrücke sicherzustellen. Kupfer hatte im Gegensatz zu Nickel die unangenehme Eigenschaft, dass sich ab 220°C nach jedem Aufheizvorgang eine Oxidschicht auf der Oberfläche bildete. Daher war es notwendig, die Kupferproben jedes Mal nachzupolieren. Die Poliermaschine besteht im Wesentlichen aus einer rotierenden Scheibe, auf welche Schleifpapier unterschiedlicher Körnung befestigt wird. Der zu polierende Gegenstand wird manuell auf die rotierende Scheibe gedrückt, wobei darauf zu achten ist, dass der Schliff plan bleibt. Der gesamte Vorgang erfolgt unter Wasser, um einerseits eine starke Wärmeentwicklung zu vermeiden, andererseits um das abgetragene Material fortzuspülen bzw. es nicht in die folgenden, feineren Polierungen einzuschleppen.

Zunächst wurde mit einem Polierpapier mit der Körnung von 600, dann mit einer Körnung von 1200 grid unter Wasser poliert. Der letzte Poliervorgang wurde mit Aluminiumoxidpulver einer Körnung von 0,2 µm auf Filzscheiben durchgeführt. Die so polierte Oberfläche (kratzfrei, eben) genügte den Anforderungen der Messungen der Mikrohärt (optisch) als auch der Nanohärt (kontaktsensitiv). Es wurde für jede Härtebestimmung ein Satz von zehn Eindrücken gemacht; somit standen 20 Werte pro Härtewert zur Verfügung, um ein Mindestmaß an statistischer Aussagekraft zu gewährleisten (vgl. auch Kap. IV, Fehlerrechnung) denn die Mikrostruktur der HPT-Proben ist nicht homogen. Die Mikrohärtmessungen wurden jeweils in einem Abstand von 7 mm zum Probenzentrum (1 mm zum Rand) vorgenommen, damit die Messungen stets von Probenbereichen gleichen Verformungsgrades stammen (siehe Kap. 2, Abschn. 4.1 für die Radi-

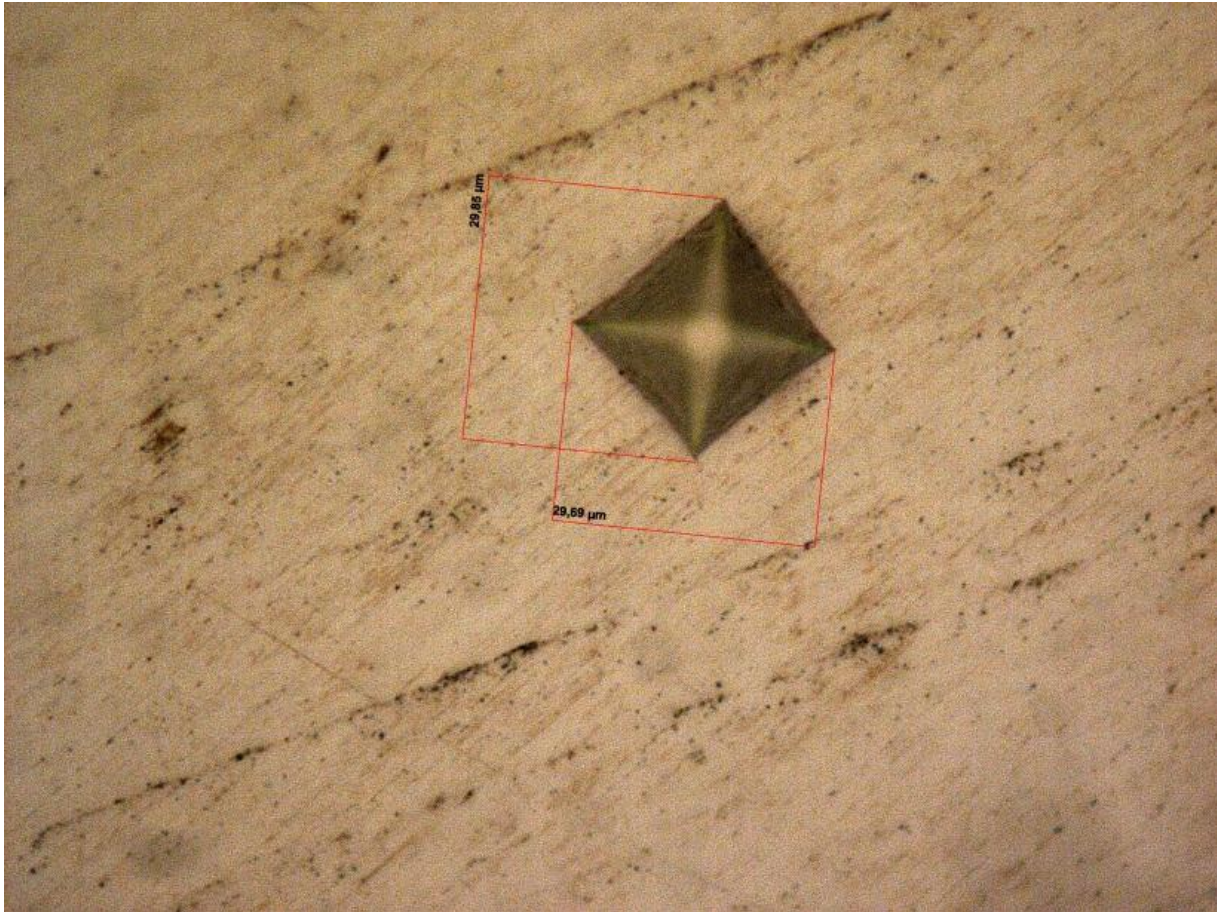
usabhängigkeit des Verformungsgrades). Ausserdem wurde zwischen zwei Eindrücken ein Minimalabstand von 1-1,5 Durchmesserlängen der Indentierung eingehalten, um Härtezunahmen aufgrund des benachbarten Eindruckes zu vermeiden.

Für die Mikrohärtmessungen wurden die Proben auf eine Messingplatte gelegt, um über eine harte Unterlage zu verfügen, welche ein Durchbiegen der Probe verhindert. Die Nickelproben mussten mittels eines zweiseitig haftenden Klebebandes auf der Messingplatte befestigt werden, da diese durch ihre ferromagnetische Eigenschaft von der Prüfvorrichtung angezogen wurden.

Die gesamte Mikrohärt-Messeinrichtung lagert auf einer massiven Betonplatte, um etwaige Erschütterungen zu dämpfen. Der Eindruckkörper drang mit einer kontrollierten Krafterhöhungsrate von 0,1 N/s in das Material ein und verweilte nach Erreichen der definierten Kraft 10 Sekunden in der tiefsten Position, bevor er wieder aus dem Material herausbewegt wurde.

Die Zeit des Verweilens des Eindruckkörpers im Material wird auch Kriechzeit genannt, weil die angewandte Spannung dabei konstant bleibt. Da das Gerät die höchste Genauigkeit dann liefert, wenn die Durchmesser der Eindrücke in einem Bereich zwischen 20-30 $\mu$ m liegen, wurde die anzuwendende Kraft dementsprechend angepasst. Für Nickel waren das 0,7 N und für das weichere Kupfer 0,5 N.

Nach Applikation des Eindruckes wurde über die Mikroskopkamera der Fa. ZEISS (AxioCam MRc5) und einem PC ein digitalisiertes Bild aufgenommen. Die Vermessungen der Pyramiden-diagonalen erfolgten per Mausclick am Bildschirm. Die Daten wurden mit dem Programm AxioVision Rel. 4.8. der Fa. ZEISS verarbeitet.



**Abbildung 23: Mikrohärteeindruck in einer Nickelprobe.**

Die Asymmetrie des Eindrucks ist eine Folge der Abweichung der Probenoberfläche von der Planparallelität. Erfahrungsgemäss wirkt sie sich aufgrund der Mittelwertbildung der beiden Diagonalen nur geringfügig bis gar nicht auf den Härtewert aus. Die Abmessungen des Eindrucks sind im Bild durch die roten Linien gekennzeichnet (jeweils ca. 29 µm).

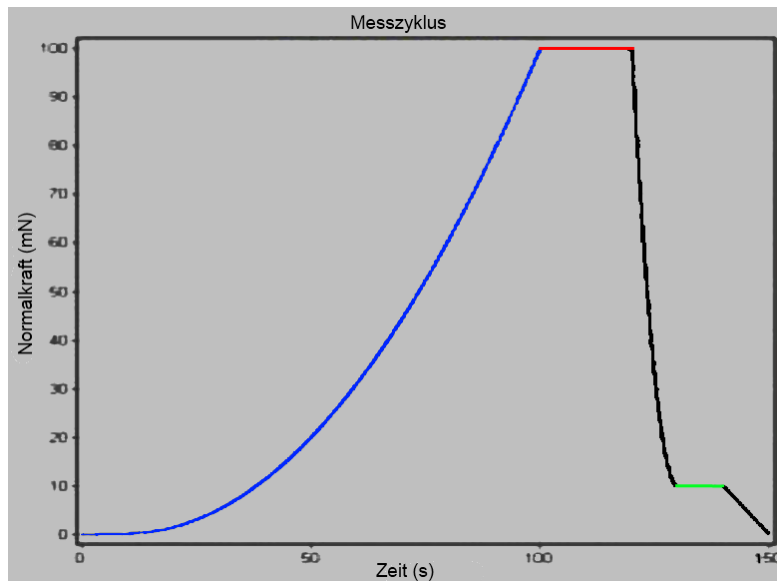
Während die HPT Verformungen an Ti im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, erfolgten die Aufnahmen der Mikrohärtisochronen an Titan im Zuge einer Kooperation mit dem Department of Metallic Materials and Nanoengineering, Faculty of Non-Ferrous Metals, University of Science and Technology UST-AGH in Krakow, Polen, Leiter Prof. Borys Mikulowski. Die Messungen wurden von seinem Mitarbeiter Dr. Bartek Sulkowski (26) durchgeführt. Das verwendete Gerät war ein INSTRON WOLPERT Testor 2100 Mikrohärtetester, die angewandte Kraft betrug 0,981 N bei einer Eindruckzeit von 10 s.

Der Verfasser hat ergänzend dazu - im Rahmen dieser Diplomarbeit - Vickershärte-Messungen nach *Isothermen* vorgenommen. In deren Verlauf wurden die Proben im Gegensatz zu Isochronen bei jeder Wärmebehandlung in einem Ölbad auf die gleiche Temperatur ( $T=90\text{ °C}$ ) erwärmt, und dann die Wärmebehandlungszeit variiert. Die erste Isothermenzeit betrug 30 Sekunden, danach wurde diese jeweils um einen Faktor 2 erhöht. Es liegen somit Daten von Messungen nach 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32; 64 und 128 Minuten vor. Es wurden drei in gleicher Weise präparierte HPT Titanproben untersucht. Die Härtemessungen wurden wie in Abschnitt 3.1 dieses Kapitels beschrieben vorgenommen. Für die angewandte Kraft wurde zwecks Optimierung der Eindruckgröße auf 0,9 N erhöht.

### 3.2. Nanohärtemessungen

Die Härte von Tantal und Kobalt wurden mit dem Nanoindenter, dessen theoretische Grundlagen in Kapitel 2, Abschnitt 4.3 erläutert wurde, ermittelt. In dieser Arbeit wurde das Gerät UNAT der Firma Asmec GmbH verwendet.

In der Praxis der Nanohärtemessung wird folgende Sequenz eingehalten: Belasten, Kriechen, Entlasten, Halten und schließlich die Schlußentlastung.



**Abbildung 24: Schematischer Ablauf einer Nanohärtemessung**

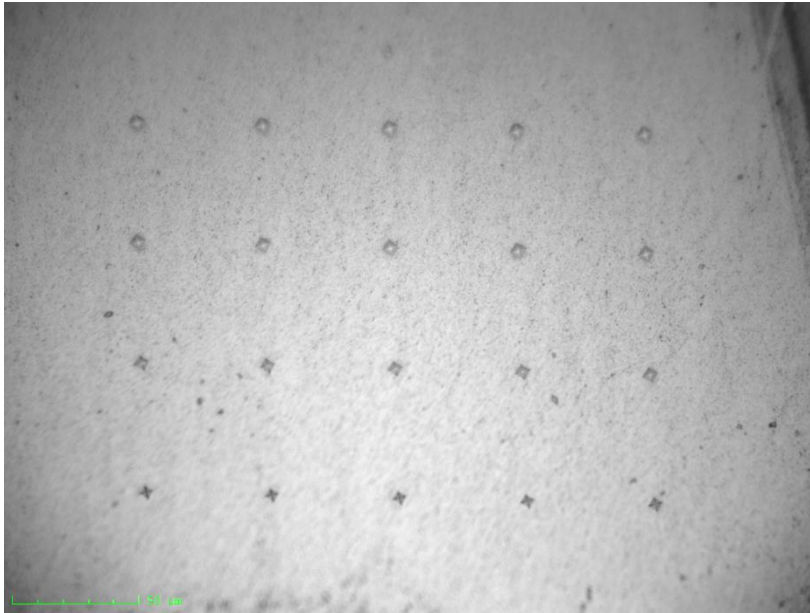
Nach der Belastung (blau eingezeichnet) erfolgt die Kriechzeit bei konstanter Kraft, (rot). Anschließend erfolgt die Entlastung (schwarze Kurve) mit der thermischen Driftkorrektur (grün), (24)

#### Zum Hergang der Versuchsdurchführung:

Die Proben wurden für diese Methode in der gleichen Weise wie für die den Mikrohärtemessungen poliert. Die zu untersuchenden Proben wurden auf einem Stahlprobenhalter mittels UHU hart aufgeklebt, und letzterer auf dem beweglichen Tisch des Gerätes installiert. Da die Härtebestimmungen an diesem Gerät vollautomatisch ablaufen, werden sämtliche Messpunkte auf allen Proben vor Beginn der Messungen programmiert. Dies sowie Ablauf und Auswertung der Messungen erfolgt mithilfe des Programmes Inspector X Version 2.7.2 der Firma Asmec GmbH.

Für die Härtebestimmung wurde pro Probe ein Satz von bis zu 20 Eindrücken gewählt. Stark vom Mittelwert abweichende Werte wurden eliminiert, daher liegen manchen Mittelwerte weniger Messpunkte zugrunde.

Auch hier wurde die Position der Messungen mit ca. 1 mm vom Rand (7 mm vom Zentrum) der zu untersuchenden HPT Proben gewählt. Die Abstände der Messpunkte wurden mit 50µm festgelegt, doch wurden bei grösseren Oberflächenrauigkeiten gelegentlich einzelne Punkte anders gesetzt.



**Abbildung 25: Photographische Aufnahme eines Sets von 20 Eindrücken in einer Tantalprobe.**

Vergrößerung ca. 300 x

Das Gerät wurde so programmiert, dass die Messungen über Nacht durchgeführt wurden, um die Tagesvibrationen im Gebäude des Aufstellungsorts zu vermeiden.

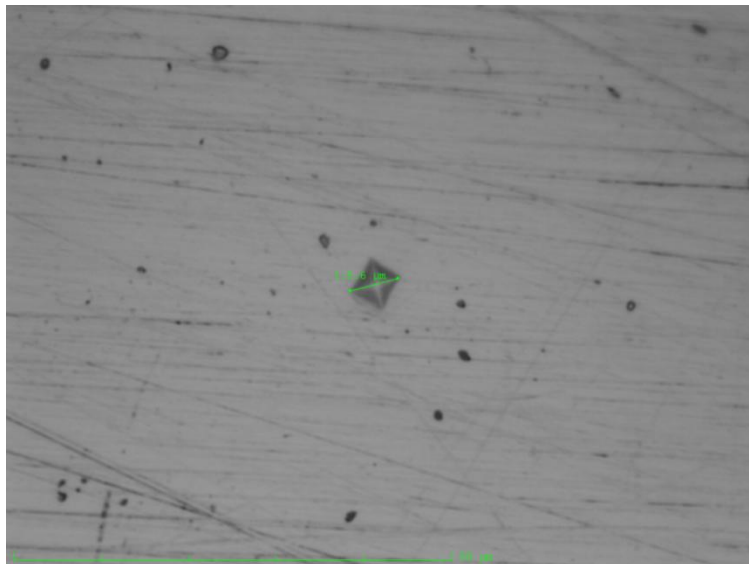
Am Nanoindenter wurde sowohl ein Vickersindenter als auch ein Berkovichindenter für die Messungen verwendet. Die Verwendung der unterschiedlichen Prüfkörper hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse, da für die Berechnung der Härte jeweils unterschiedliche Kontaktflächen herangezogen wurden. Testmessungen an ein- und derselben Probe im selben Zustand mit verschiedenen Eindruckkörpern ergab innerhalb des Fehlers den gleichen Wert für die Nanohärte.

Technische Daten der verwendeten Prüfköpfe:

Kennzeichen	Vickersindenter	Berkovichindenter
Spitzenabrundung	0,573 $\mu\text{m}$	0,309 $\mu\text{m}$
Indentermaterial	Diamant	Diamant
Elastizitätsmodul	1140 GPa	1140 GPa
Poissonzahl	0,07	0,07
Effektiver Öffnungswinkel	19,7	19,7

Tabelle 3: Technische Daten der verwendeten Prüfkörper

Die angewandte Maximalkraft betrug 100 mN und die Kriechzeit 60s.



**Abbildung 26: Fotografische Aufnahme eines einzelnen Nano-Eindrucks in einer Kobaltprobe.**

Die Länge des Diagonalen-durchmessers des Eindrucks beträgt 5,6 $\mu\text{m}$ .

Um eine höhere optische Auflösung zu erhalten, arbeitet das verwendete Mikroskop mit Grünlicht.

Für die Auswertung der Daten mit dem Programm InspectorX Version 2.7.00 der Firma ASMEC GmbH wurde sowohl für Tantal als auch für Kobalt eine Poissonzahl von 0,31 angenommen. Eine Nullpunktskorrektur und eine thermische Driftkorrektur wurde im Verlauf der Auswertungen von dem Programm automatisch durchgeführt.

Die Nullpunktskorrektur dient zur korrekten Auffindung der tatsächlichen Oberfläche der Probe. Die Kraft- und Verschiebungsdaten werden bereits im Vorgang der Oberflächenfindung aufgenommen, und das Rauschen des Kraftsignals, bewirkt eine gewisse Unsicherheit beim Auffinden der Oberfläche.

Die Kontaktkraft, die Kraft, ab der die Messspitze die Probe berührt und tatsächlich zur Auswertung herangezogen wird, wurde mit  $40\mu\text{N}$  festgelegt. Auf jeden Fall ist bei der Wahl der Kontaktkraft darauf zu achten, dass sie über dem Rauschen des Kraftsignals liegt.

Die thermische Driftkorrektur ist notwendig, weil der Eindruckkörper und die Probe unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Zu diesem Zweck wird der Einfluss dieses Temperaturgradienten während einer kurzen Kriechperiode vor dem völligen Entlasten quantifiziert und zur Driftkorrektur der Messergebnisse herangezogen.

## **Kapitel IV**

### **Resultate**

#### **Inhaltsangabe:**

*Im Nachfolgenden sollen zuerst die Ergebnisse der Kupfer-, Nickel- und Titan- Isochronen bzw. Isothermen präsentiert werden (Mikrohärtemessungen), anschließend jene von Tantal und Kobalt (Nanohärtemessungen).*

# 1. Mikrohärtة-Isochronen für HPT-Cu

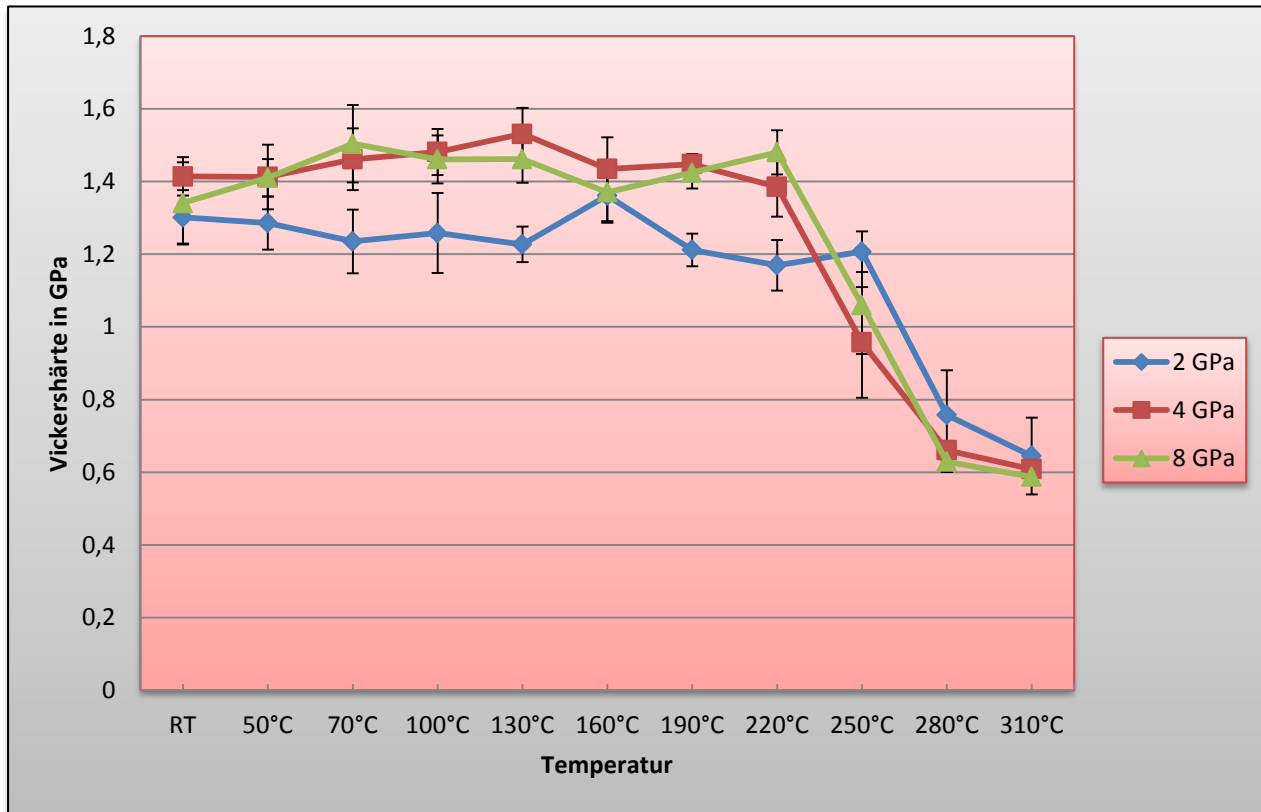


Abbildung 27: Isochrone Messungen der Mikrohärtة von Kupfer bei einer Umdrehung von 0,1 (Scherung zwischen 2,2 und 2,4).

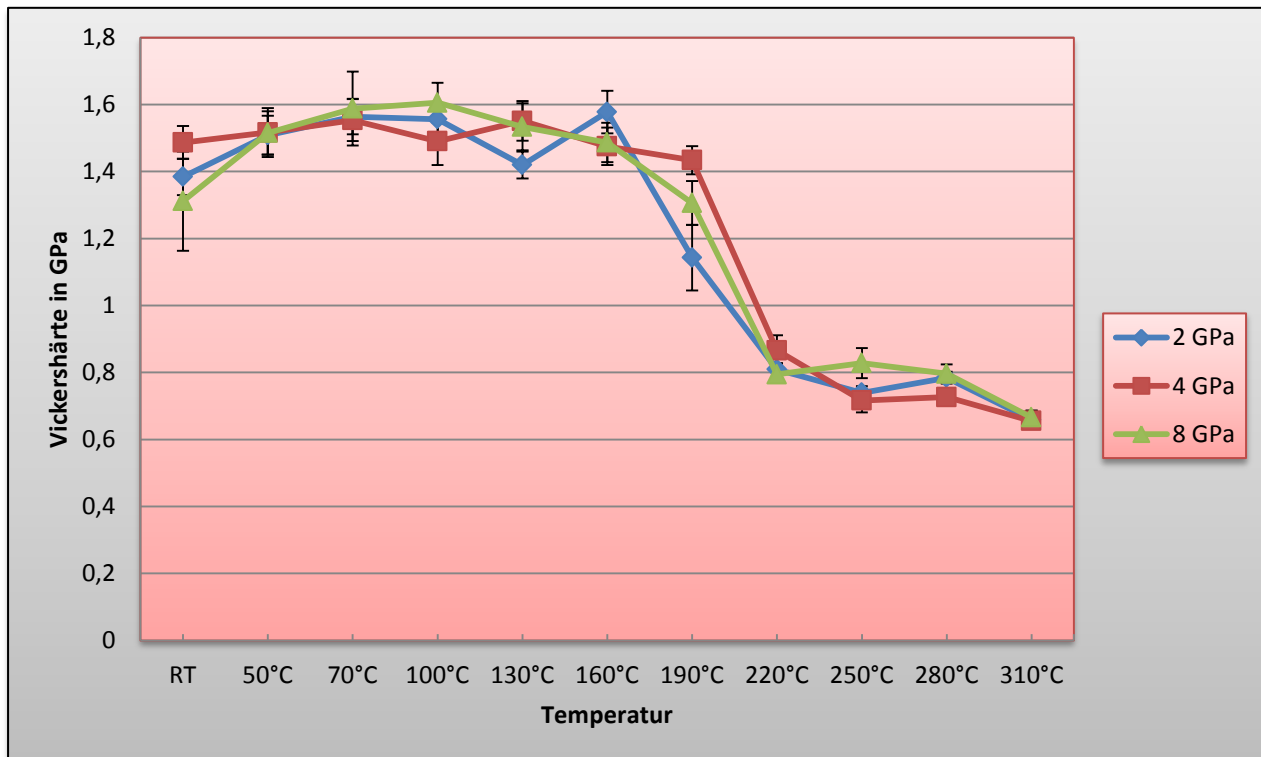


Abbildung 28: Isochrone Messungen der Mikrohärtة von Kupfer bei einer Umdrehung von 0,25 (Scherung zwischen 5,8 und 6,7).

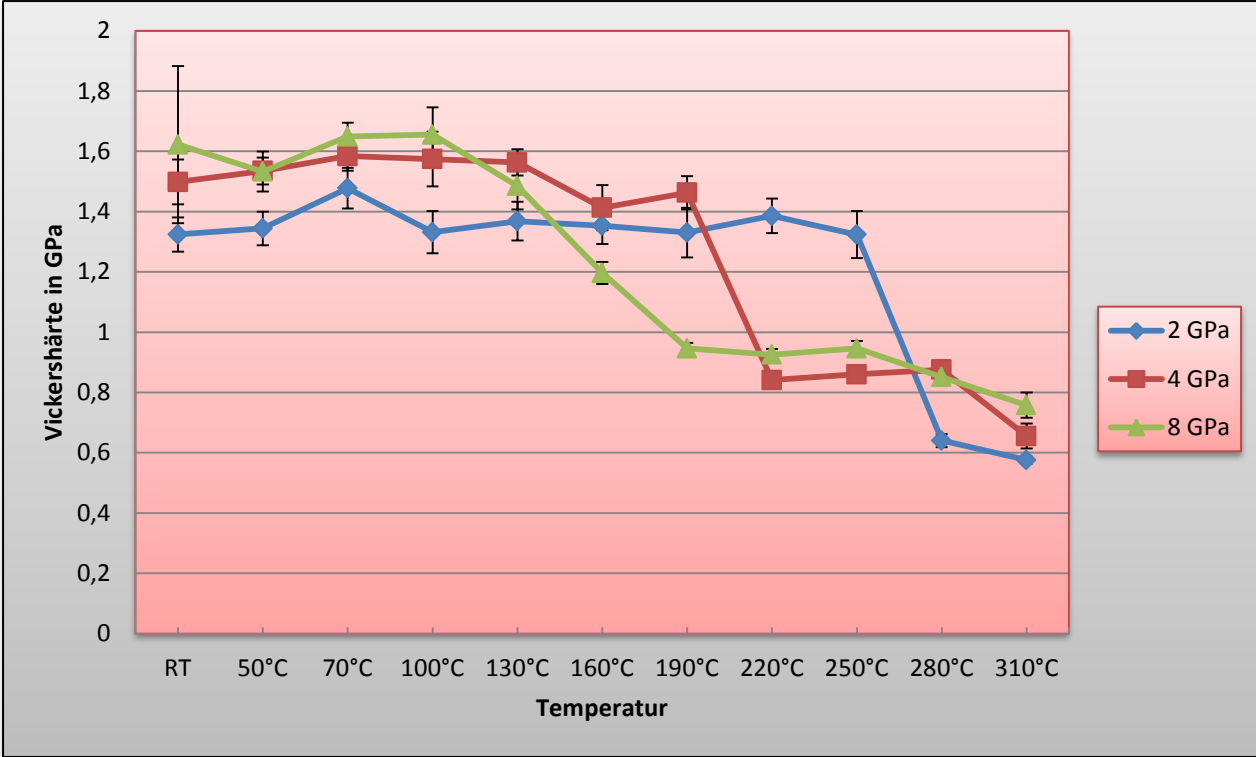


Abbildung 29: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer bei einer Umdrehung von 0,5 (Schерung zwischen 12,1 und 12,8).

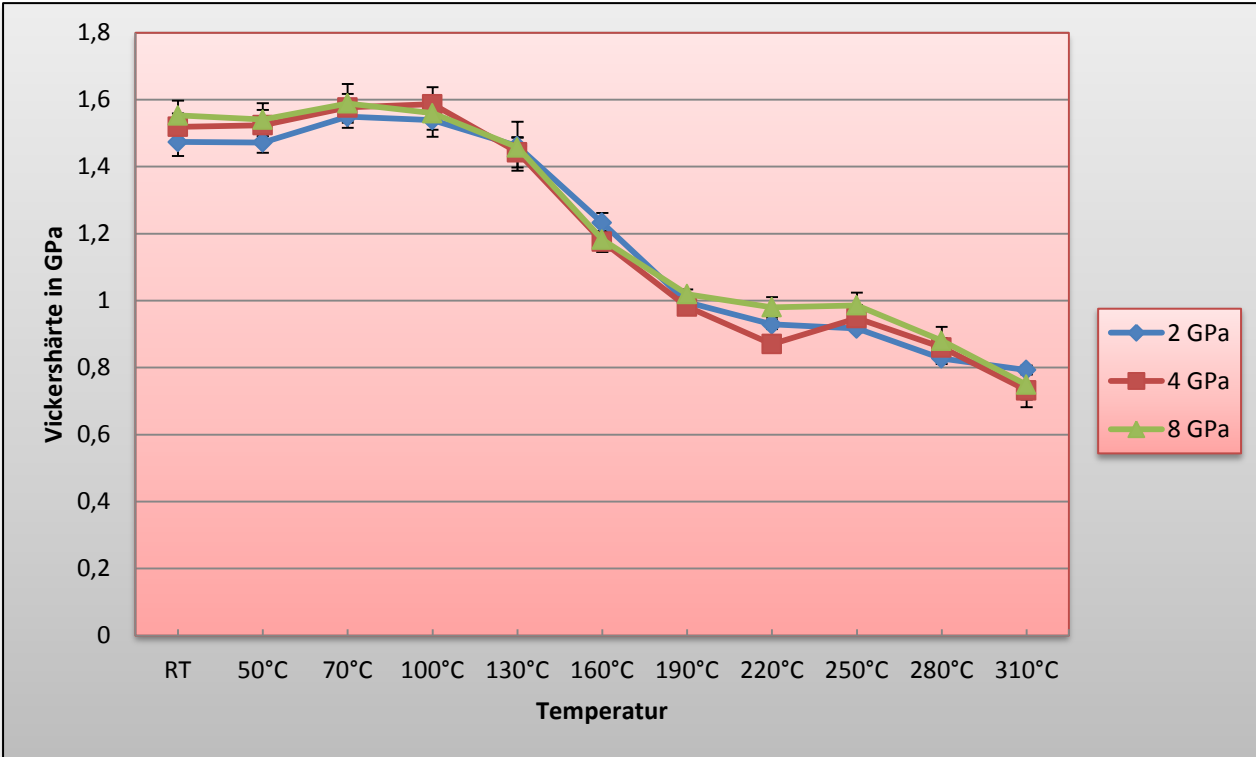


Abbildung 30: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer bei einer Umdrehung von 1 (Schерung zwischen 25,1 und 27,3).

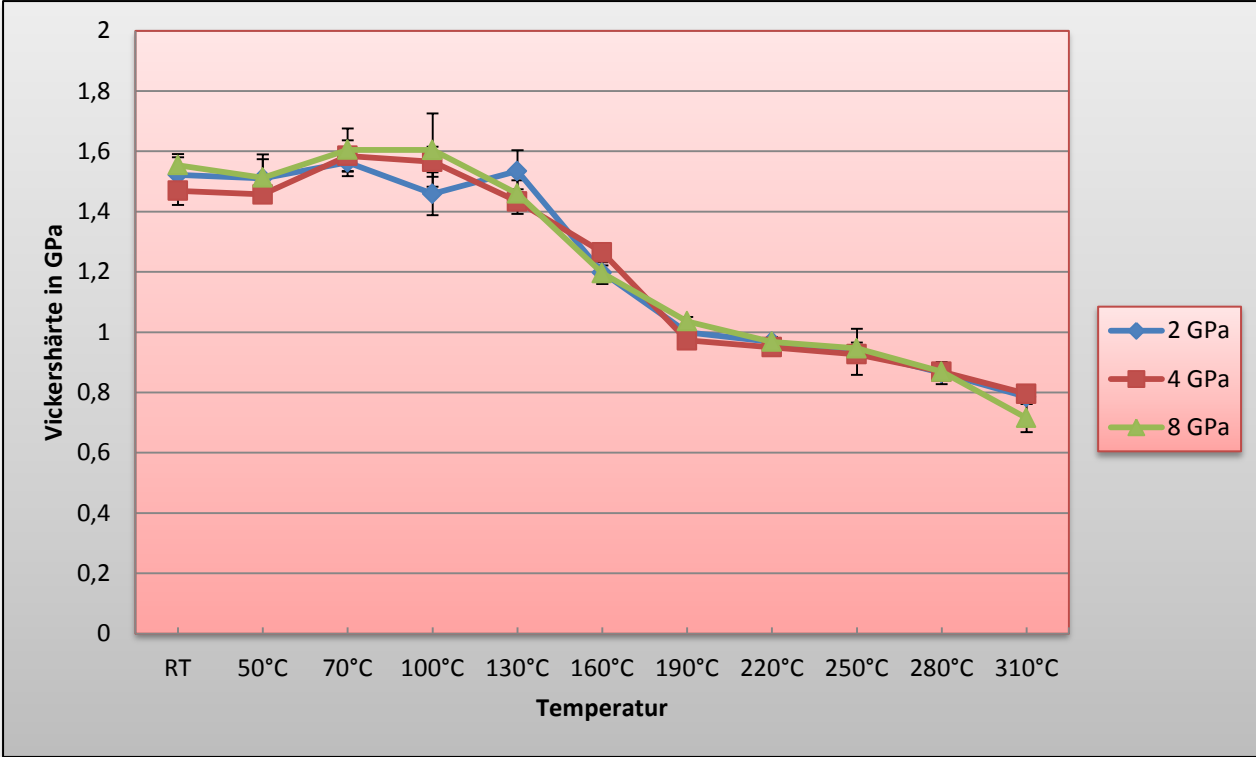


Abbildung 31: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer nach einer Umdrehung von 2 (Scherung zwischen 47,4 und 54,6).

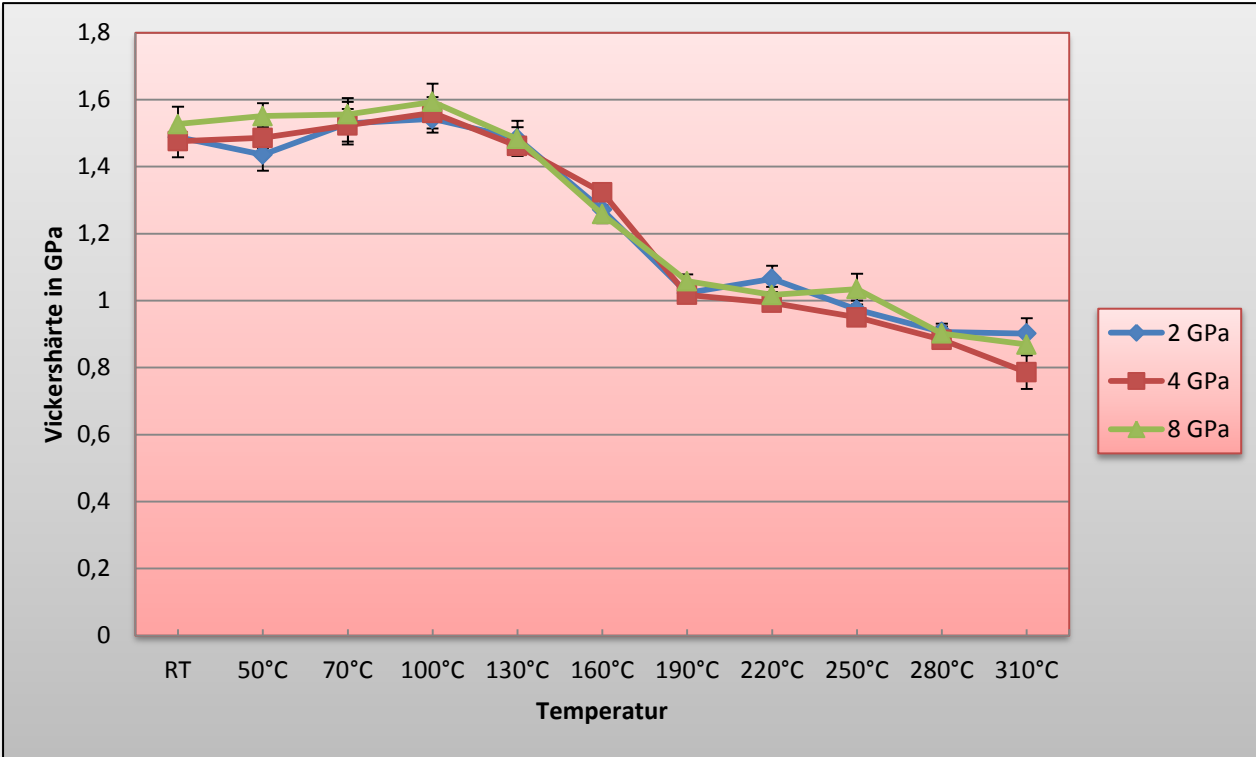


Abbildung 32: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer nach einer Umdrehung von 10 (Scherung zwischen 261,8 und 292,2).

Bei den hier erhaltenen Härteisochronen für Kupfer kann man folgende Tendenzen erkennen:

Zwischen 50 und 130°C erfolgt zunächst eine Zunahme der Härte. Im Intervall zwischen 100 und 280°C ereignet sich ein massiver Härteabfall, und zwar bei umso kleineren Temperaturen je höher die angewandte Scherverformung war. Im allgemeinen verringert sich die Härte dabei von ca. 1,6 GPa auf ca. 1 GPa. Daran wieder eine leichte Härteerhöhung (am Rande des Messfehlers) zu erkennen. Anschließend geht der Härteverlauf in eine allmähliche weitere Abnahme über.

Der jeweils angewandte hydrostatische Druck hat ab einer Scherung von ca.  $\gamma > 20$  keine meßbare Auswirkung auf die Härte. Bei Scherungen darunter bis hinunter zu einem Schergrad von  $\gamma \approx 7$  wirkt sich der Druck sehr wohl auf die Ausheiltemperatur des Härteabfalls aus: Je niedriger der angewandte Druck, bei umso höherer Ausheiltemperatur erfolgt dieser Härteabfall (Abb. 29).

## 2. Mikrohärtة-Isochronen für HPT-Ni

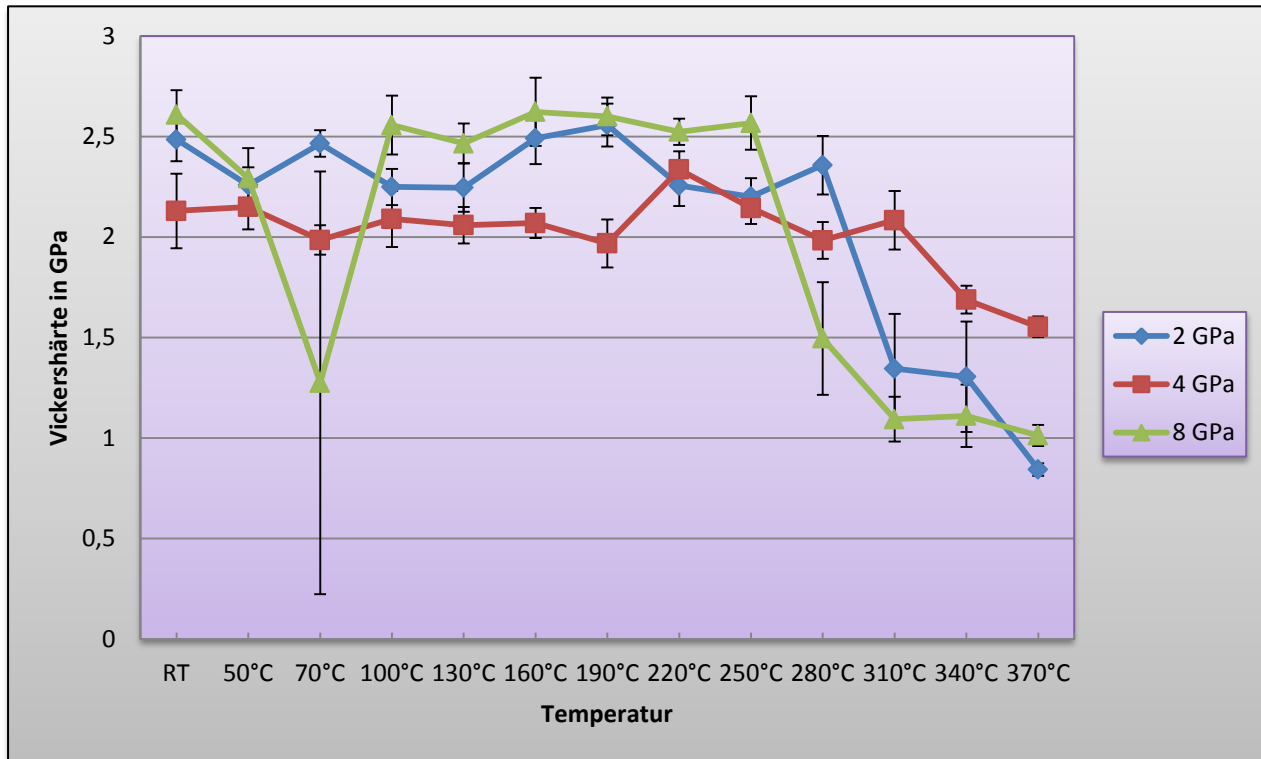


Abbildung 33: Isochrone Messungen der Mikrohärtة von Nickel nach einer Umdrehung von 0,1 (Scherung zwischen 1,4 und 1,9).

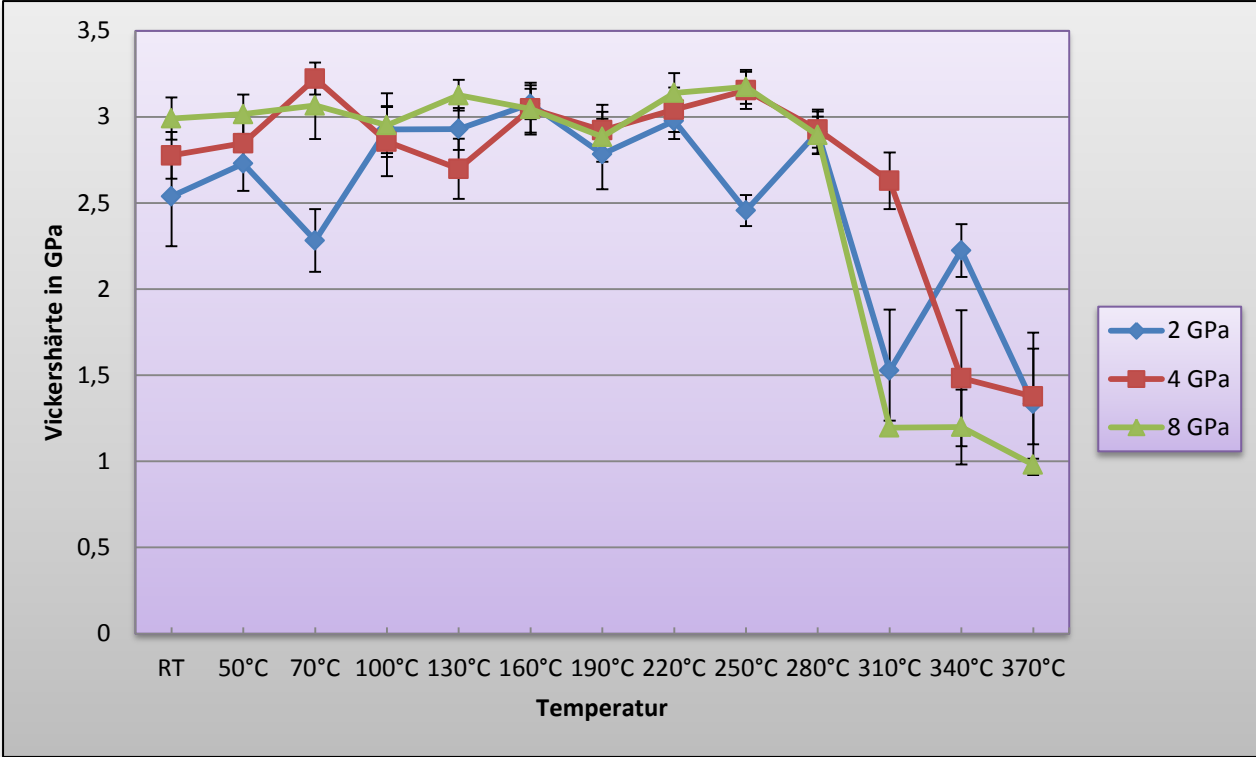


Abbildung 34: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 0,25 (Schichtung zwischen 4,6 und 5,2).

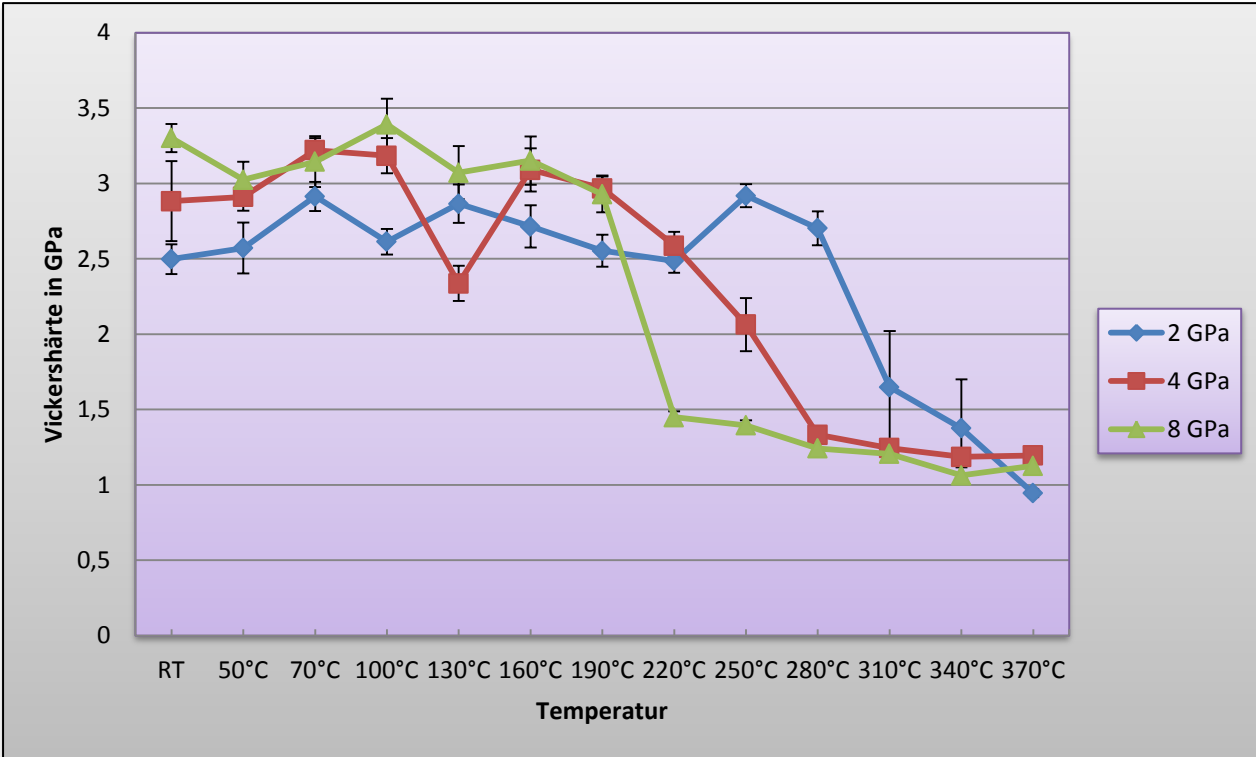


Abbildung 35: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 0,5 (Schichtung zwischen 8,8 und 11,6).

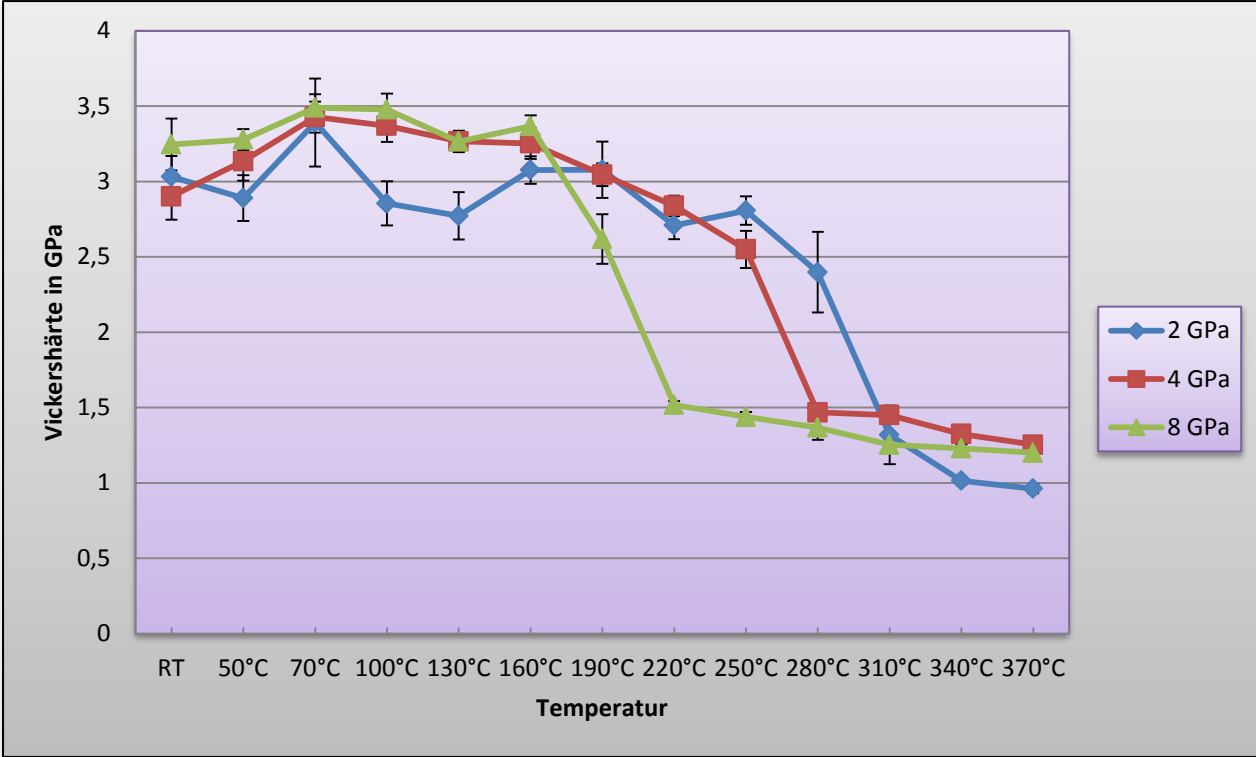


Abbildung 36: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 1 (Scherung zwischen 19 und 23,3).

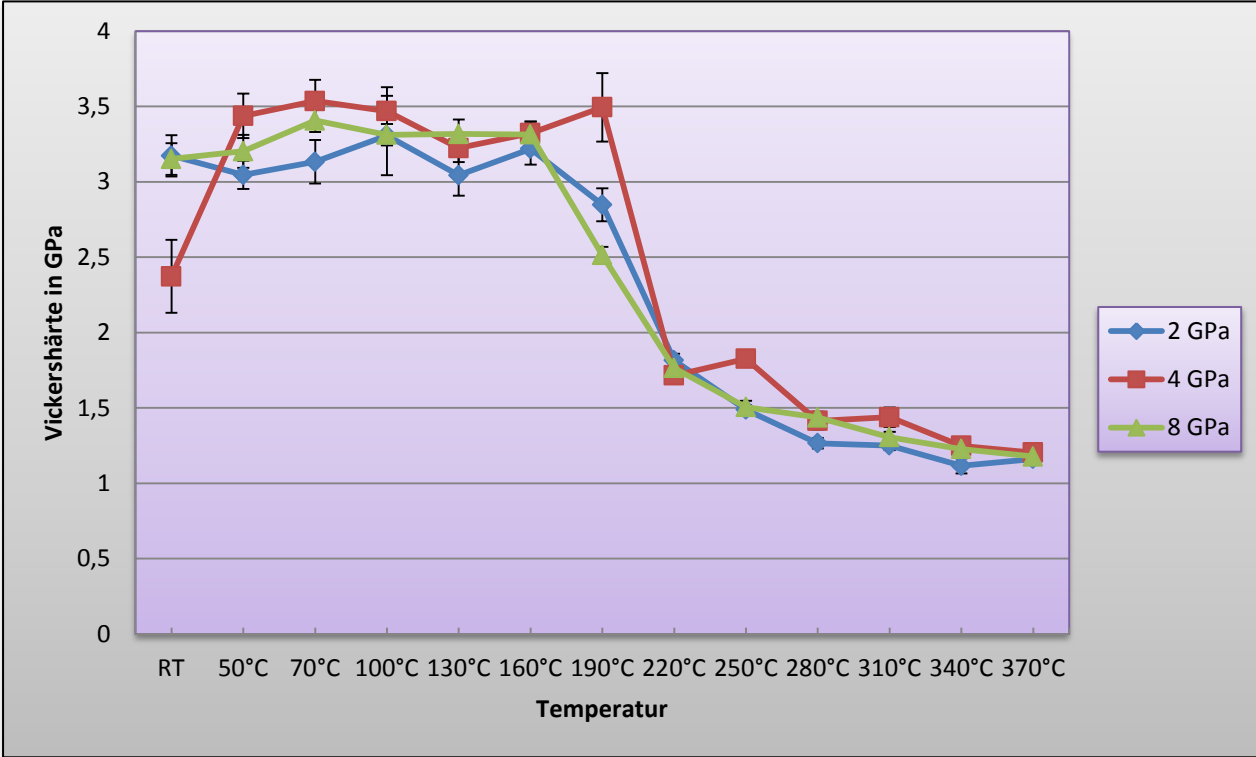
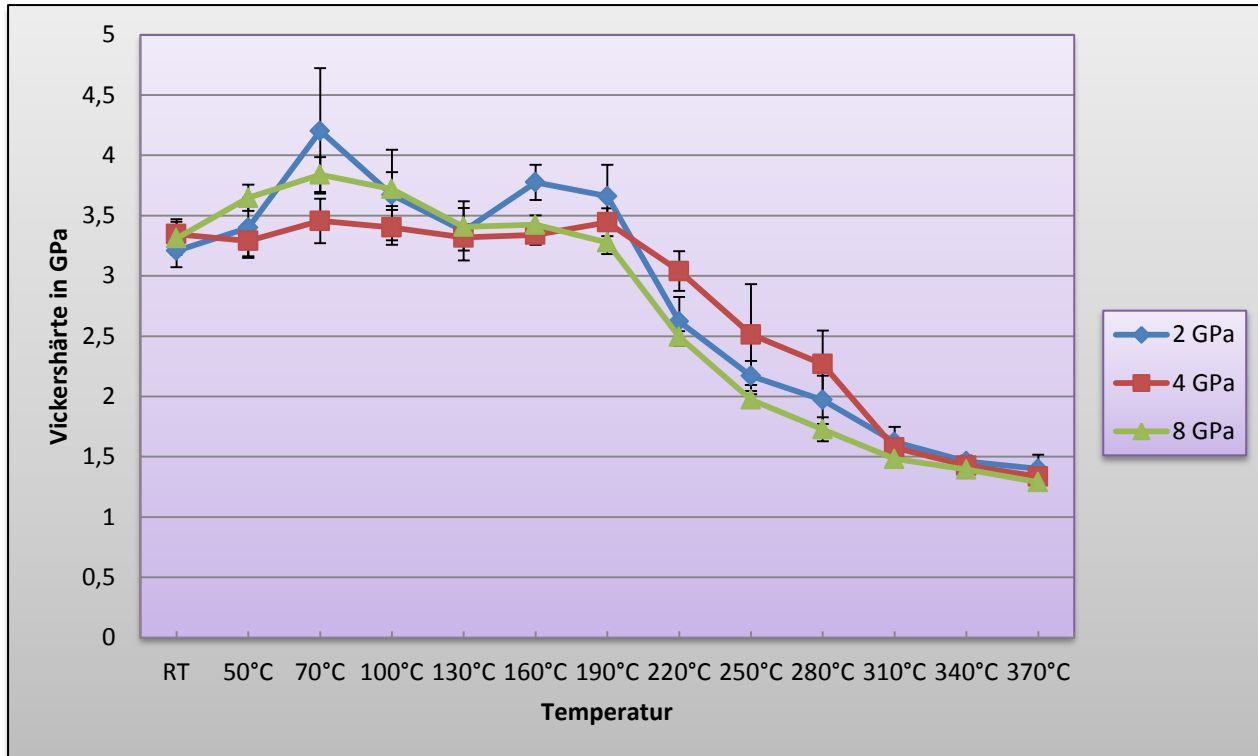


Abbildung 37: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 2 (Scherung zwischen 46,5 und 52,4).



**Abbildung 38:** Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 10 (Scherung zwischen 237,1 und 273,2).

Die Härteisochronen von HPT Ni sind denen von HPT Cu qualitativ recht ähnlich: Zunächst tritt eine Erhöhung der Härte auf, dann eine starke Abnahme. Diese Abnahme ist bei Nickel noch stärker als bei Kupfer ausgeprägt. Bei einem Schergrad von  $\gamma \approx 250$  nimmt die Härte von etwa 3,5 GPa bei 190°C auf ca. 1,3 GPa bei 370°C ab. Die anschließende leichte Zunahme der Härte lässt sich nicht mit Bestimmtheit feststellen, wenn auch z.B. bei Schergraden von etwa  $\gamma \approx 50$  und einem angewandten Druck von 4GPa mindestens eine Tendenz zur Erhöhung nicht zu leugnen ist. Bei höchsten Isochronen-Temperaturen nehmen wie in HPT Cu die Härtewerte graduell ab.

Die Kurven der drei unterschiedlichen Drücke fallen bei keinem Schergrad völlig zusammen, wie es bei den Kupferproben der Fall ist, doch sind auch hier die Unterschiede ab einem Schergrad von  $\gamma \approx 40$  deutlich geringer ausgeprägt als bei kleineren Scherungen. Bei diesen erfolgt, ähnlich wie für HPT Cu, der Härteabfall bei den höheren Drücken bei noch niedrigeren Temperaturen als bei den geringen Drücken. Bei den kleinsten untersuchten Schergraden ist diese Druckabhängigkeit wieder weniger ausgeprägt.

### 3. Mikrohärte-Isochronen und -Isothermen für HPT-Ti

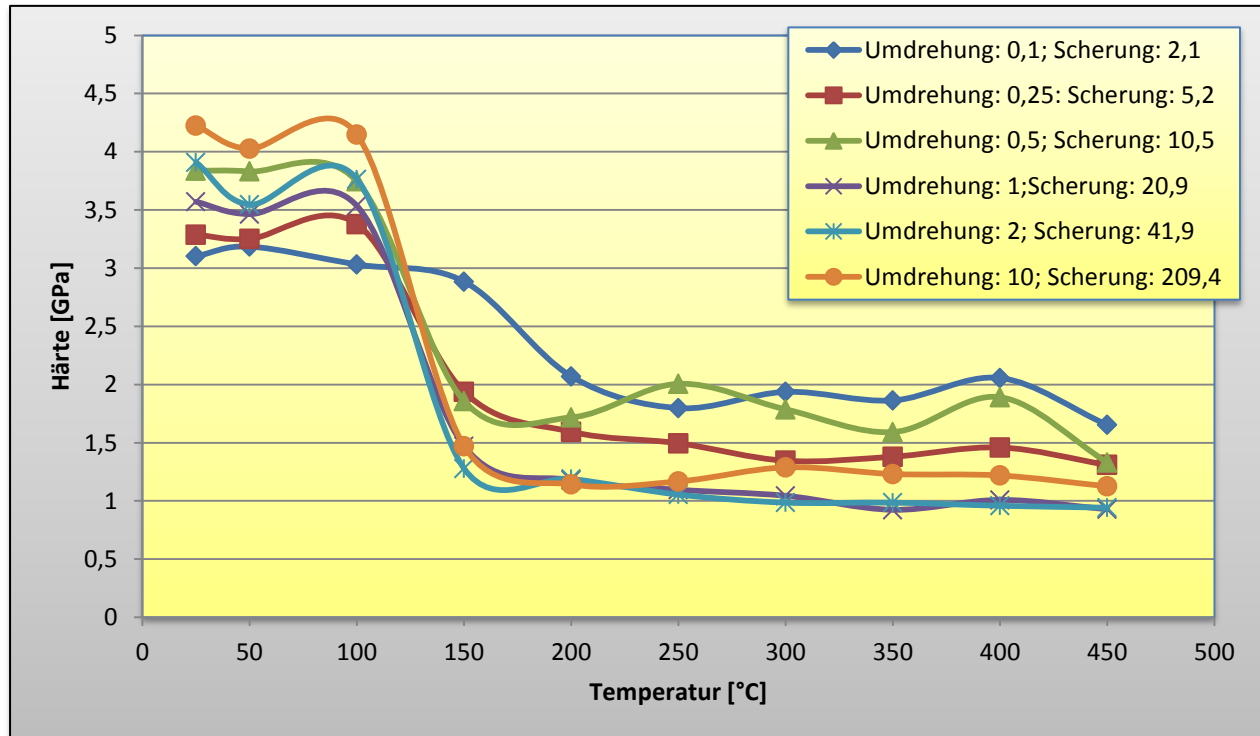
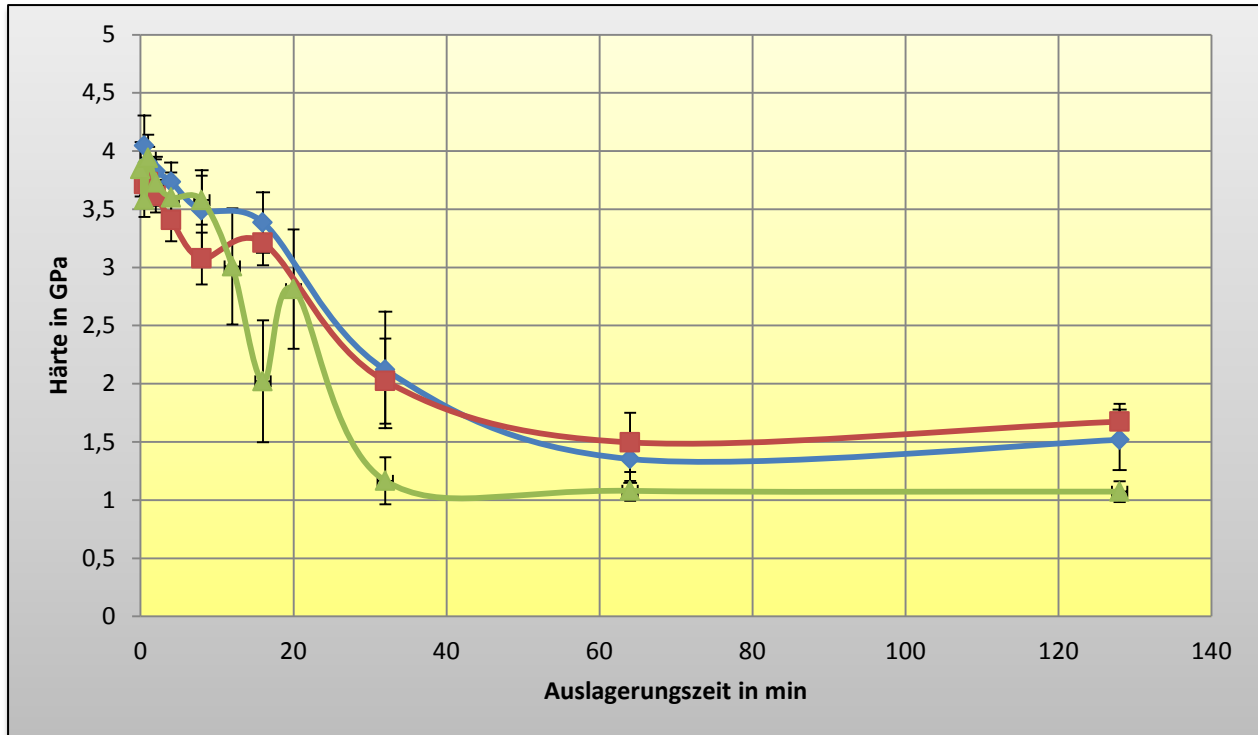


Abbildung 39: Isochrone Messungen der Härte von Titan bei unterschiedlichen Verformungen und einem Druck von 8GPa) (26)

Die Titanproben zeigen in ihrer Härteentwicklung nach isochronen Aufwärmstufen einen ähnlichen Verlauf wie jene von Kupfer und Nickel: Zunächst erfolgt eine kleinere Härtezunahme nach einer isochronen Erwärmung von 90°C, und nach weiterer isochronen Behandlung ein größerer Abfall.

Wie bereits an vorangegangener Stelle erwähnt, wurden die Proben an der Universität Wien hergestellt, während die Härteisochronen durch Herrn Dr. Bartosz Sulkowski unter der Leitung von Professor Borys Mikulowski, am Department of Metallic Materials & Nano Engineering, Faculty of Non-Ferrous Metals, University of Science and Technology UST-AGH Krakow vorgenommen wurden. Zusätzlich zu den isochronen Messungen wurden Härtemessungen nach isothermen Wärmebehandlungen durchgeführt.



**Abbildung 40:** Härtemessungen nach isothermer Wärmebehandlung von 90°C an Titan nach einer Verformung von 1 (Scherung in etwa 25) und 8 GPa.

Die in Abbildung 40 dargestellten Kurven zeigen den Verlauf der Entwicklung der Härte von drei unterschiedlichen Proben nach isothermer Wärmebehandlung bei 90°C. Die Proben wurden in gleicher Weise hergestellt und weisen daher in etwa dieselben Scherungen auf.

An den isothermen Messungen kann man ebenfalls wie an den Isochronen eine Härtezunahme vor dem Einsetzen eines massiven Härteverlustes beobachten. Diese Temperatur wurde gewählt, da bei den isochronen Messungen ab dieser Stelle eine Härtezunahme zu sehen war. Nach einer isothermen Aufheizphase von 64 min fällt die Härte der Proben auf 26 - 37% des ursprünglichen Wertes ab.

Die grüne Kurve scheint bei oberflächlicher Betrachtung einen anderen Verlauf zu zeigen, jedoch rührt dies daher, dass im Intervall von 8 und 32 min zwei zusätzliche isotherme Schritte eingefügt worden sind, um diesen interessanten Bereich genauer zu analysieren.

#### 4. Fehlerrechnung für die Mikrohärtmessungen

Es wurden pro Probe 10 Eindrücke getätigt. Die zwei Diagonalen der Eindrücke, welche der Vickers Indenter hinterließ, wurden vermessen. Somit lagen pro Mikrohärtmessung 20 Diagonalenabmessungen vor. Aus ihnen wurde das arithmetische Mittel  $d$  bestimmt und die in Kap. II.3.2 erklärte Beziehung

$$Hv[GPa] = \frac{1855,1276 * F[N]}{d[\mu m]^2}$$

eingesetzt.

Für die Berechnung der Fehlerbalken wurde die zunächst die Standardabweichung  $s$  der gemittelten Diagonalwerte berechnet. Für die mittlere quadratische Abweichung von  $Hv$  gilt unter Verwendung der obigen Beziehung

$$\begin{aligned} \Delta Hv &= \sqrt{(Hv(d+s) - Hv(d))^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{1855,1276 * F}{(d+s)^2} - \frac{1855,1276 * F}{d^2}\right)^2} \end{aligned}$$

Die den Mikrohärt-Daten beigefügten Fehlerbalken wurden nach dieser Formel berechnet. Nimmt man statt der Standardabweichung  $s$  den Wert des mittleren Fehlers des Mittelwerts, reduzieren sich die Werte von  $s$  um einen Faktor ( $1/\sqrt{n}$ ), dh für 10 Messungen um ca. einen Faktor 3, was schliesslich eine Reduktion des angegebenen Fehlers der Mikrohärt um 25 % bedeutet.

## 5. Nanohärte-Isochronen für HPT-Ta

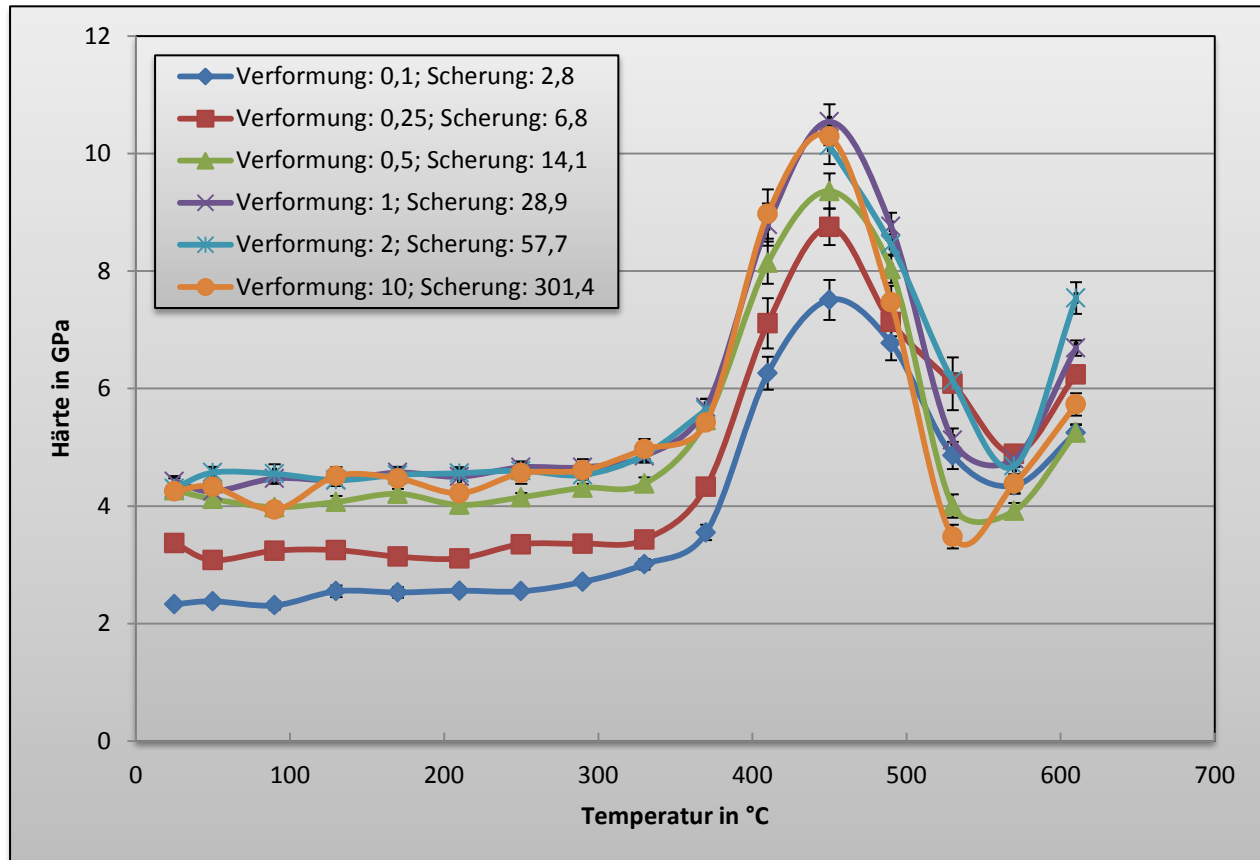


Abbildung 41: Isochrone Messungen der Härte von Tantal nach einer Scherung zwischen 2,8 und 301,4.

Die Messungen an Tantal wiesen aufgrund der Messmethode eine sehr hohe Genauigkeit auf. Aufgrund dessen sind die Fehlerbalken in diesem Diagramm manchmal kleiner als das Messsymbol. Da Tantal eine hohe Schmelztemperatur hat und diese Arbeit einem gewissen zeitlichen Rahmen unterworfen war, konnte eine Härteentwicklung bis zu einer Temperatur von 610°C untersucht werden. Im Gegensatz zu den anderen Materialien konnte hier ein besonders starker Härtezuwachs zwischen 330 und 450°C festgestellt werden. Der Härtezuwachs lag hier im Mittel bei etwa 220 % !

Bei der Temperatur von 570°C ist ein Minimum der Härte zu beobachten.

## 6. Nanohärte-Isochronen für HPT-Co

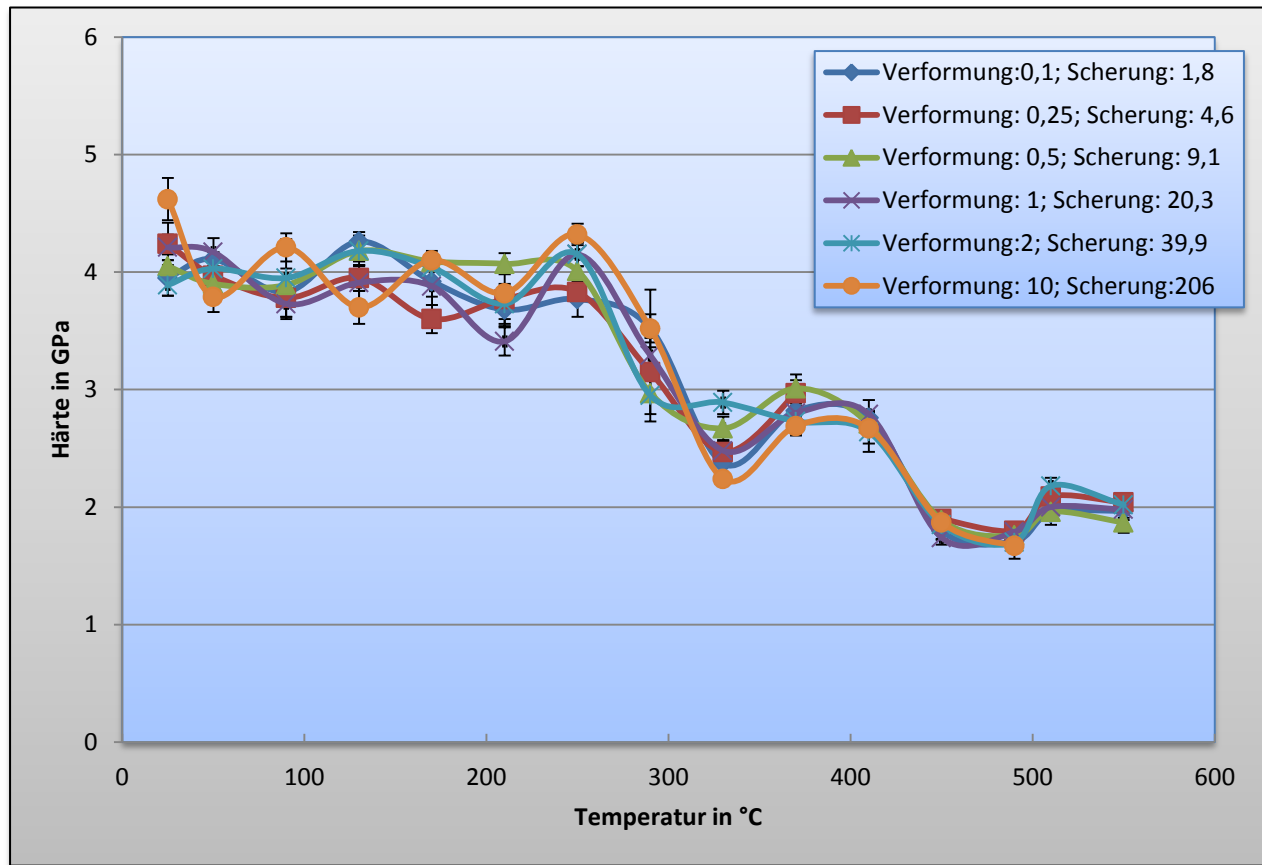
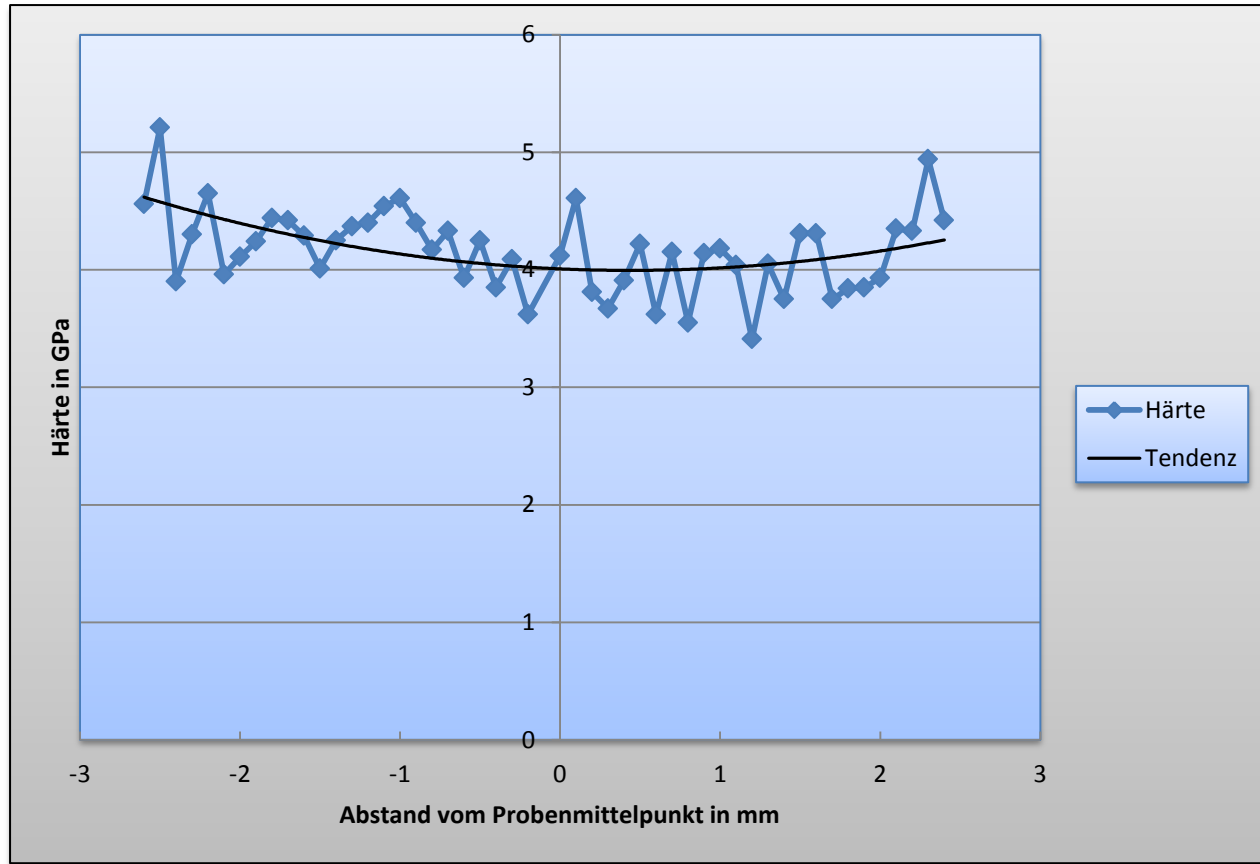


Abbildung 42: Isochrone Messungen der Härte von Kobalt nach einer Scherung zwischen 1,8 und 206.

Die Messungen an Kobalt wiesen dieselbe hohe Genauigkeit auf wie jene an Tantal. Im Gegensatz zu allen anderen vorgenommenen Untersuchungen konnte bei diesem Material keine zusätzliche Festigkeitszunahme nach isochroner Temperaturerhöhung festgestellt werden. Die Härtekurve fällt ab einer Temperatur von 300°C ab. Lediglich im Anschluss an diesen stärkeren Härteverlust ist eine kleinere Zunahme zu beobachten, welche bei einer Temperatur von etwa 400°C abermals abfällt.



**Abbildung 43:** Radiusabhängige Härtemessungen an Kobalt nach einer Umdrehung von 0,1 und einem hydrostatischen Druck von 8GPa (Scherung  $\gamma$ : 1,8)

Zusätzlich zu den Messungen nach isochronen Erwärmungen wurde an einer Kobaltprobe eine radiusabhängige und somit verformungsabhängige Messreihe vorgenommen. Die Auswahl der Probe erfolgte willkürlich und kann repräsentativ für alle untersuchten Proben betrachtet werden, da alle Proben mit der HPT- Maschine in gleicher Weise verformt wurden. Somit weisen alle Proben eine radiusabhängige Verformung und somit eine radiusabhängige Verfestigung auf. Die aktuelle Messreihe soll die Härteabnahme in Richtung zur Mitte der Probe veranschaulichen, aus den Gründen, die in Kapitel II Abschnitt 3.1 erläutert wurden,.

## **7. Fehlerrechnung bei den Nanohärtemessungen:**

Die Fehler der Nanohärtemessung wurden vom Gerät automatisch ermittelt nach folgendem Prinzip:

- 1) Berechnung der Nanohärte aus der maximalen Eindringtiefe unter Last nach jeder Einzelmessung
- 2) Berechnung der Standardabweichung aus den nach den Einzelmessungen gespeicherten Nanohärtewerten

Es wurden 20 Eindruckversuche pro Nanohärtemessung durchgeführt, allerdings bis zu 5 Werte zur Auswertung nicht herangezogen (Probleme mit Erschütterungen, thermische Drift etc.).

Die den Messwerten beigefügten Fehlerbalken entsprechen den unter 2) berechneten Standardabweichungen. Auch sie verringern sich nochmals um einen Faktor ( $1/\sqrt{n}$ ), wenn man den mittleren Fehler des Mittelwertes angibt, also im vorliegenden Fall um bis zu einen Faktor 4.

Die Tatsache, dass die für die Mikrohärtete ermittelten Fehler tendenziell grösser sind als die für die Nanohärte berechneten, liegt unter anderem in der Tatsache begründet, dass bei der Mikrohärtete die Mittelung der Diagonalen in die Fehlerrechnung eingeht (2 Messwerte pro Einzelhärtete) und bei der Nanohärte nur die Eindringtiefe (1 Messwert pro Einzelhärtete). Ausserdem war die Zahl der Messungen bei der Nanohärte durchwegs grösser (bessere Statistik).

## Kapitel V

### Diskussion der Ergebnisse

#### 1. Mikrohärtmessungen an Kupfer und Nickel

Die Messungen der Härte nach der HPT-Verformung bei Raumtemperatur führten zu den in Kapitel IV präsentierten Resultaten, aufgrund der dort beschriebenen Vorgänge in den Metallen während der Verformung. Nach den isochronen Erwärmungen setzten jedoch weitere Prozesse ein, die die im Folgenden beschriebenen Tendenzen zeigten:

Bei anhaltender Erwärmung erfolgt zunächst meistens eine Zunahme der Härte, dann eine starke Abnahme, gefolgt von einer abermaligen leichten Zunahme, welche schliesslich in einen allmählichen Abgang mündet. Diese Zunahme bewegt sich teilweise innerhalb der Fehlergrenzen bzw. lässt sich in ihrem Ursprung nicht leicht erklären.

Die Zunahme der Härte betrug bei Kupfer 22,5% und für Nickel sogar nahezu 46 %. In den nachfolgenden beiden Abbildungen 43, 44 sind die in Kap. IV für Kupfer und Nickel dargestellten Härtezuwächse in den Isochronen in Abhängigkeit der durch die HPT Verformung eingebrachten Scherung dargestellt. Da die in den Isochronen beobachteten Härteänderungen als Funktion der Scherung nur wenig vom angewandten hydrostatischen Druck abhängen, wurden die Auftragungen in den Abb. 43, 44 ohne Rücksicht auf den jeweils bei HPT angewandten Druck vorgenommen..

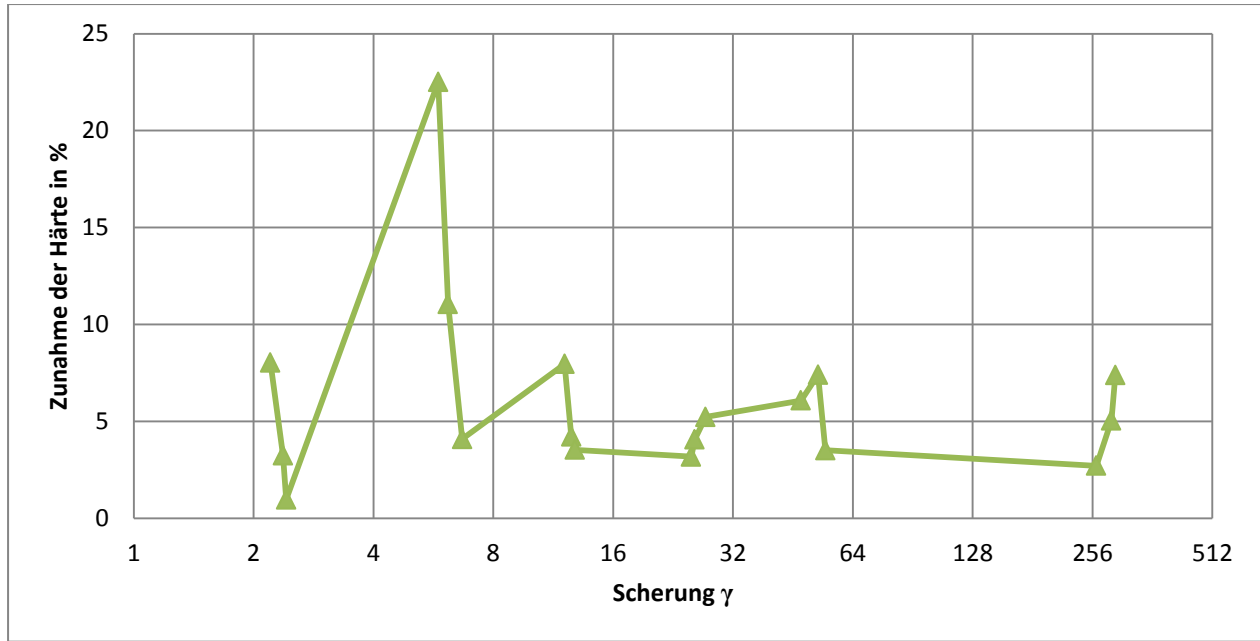


Abbildung 43: Härtezuwachs aufgrund von Leerstellenagglomeration für Kupfer in Prozent.

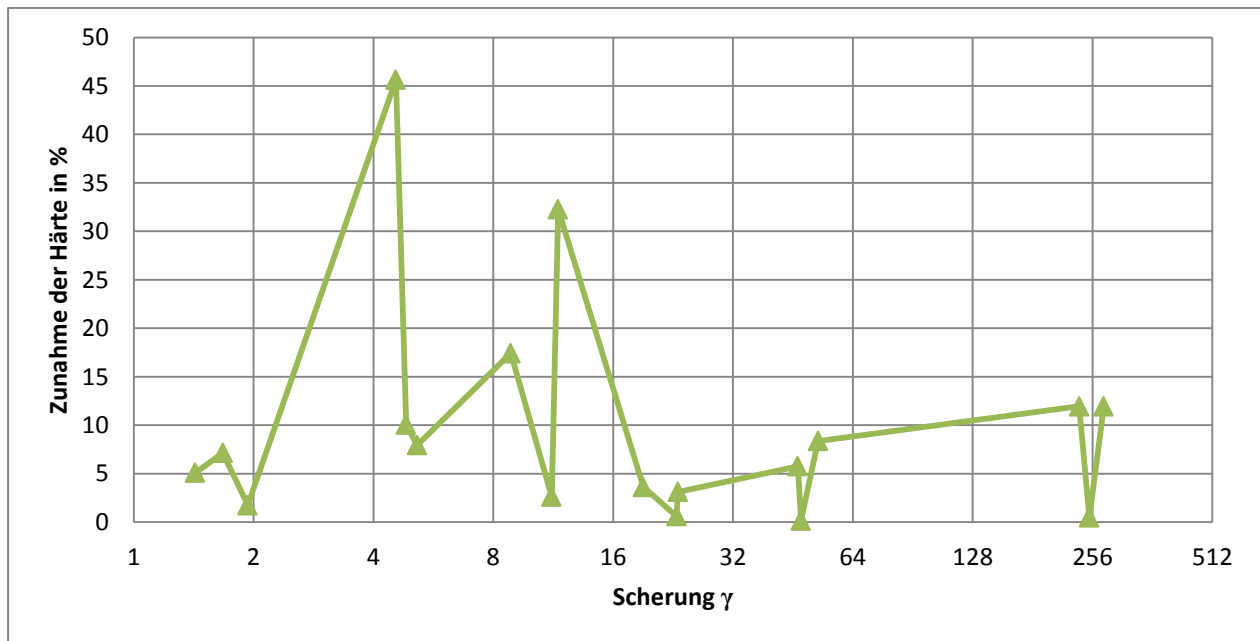


Abbildung 44: Härtezuwachs aufgrund von Leerstellenagglomeration für Nickel in Prozent.

Es ist festzustellen, dass die grössten Härtezunahmen nach Scherungen zwischen 200-700 % (Cu) bzw. 200-900 % (Ni) beobachtet wurden, bei grösseren Scherungen betragen sie nur mehr 3-7 % (Cu) bzw. 3-11 % (Ni).

Der erste Härtezuwachs wird dadurch erklärt, dass verformungsinduzierte Leerstellen durch den thermischen Einfluss zu wandern beginnen und dann agglomerieren (7) (9), sie bilden Leerstellenagglomerate. Gemäss der Literatur (8, 31, Kapitel III) beginnt die Wanderung in Ausheilstufe III bzw. bei einer homologen Temperatur von etwa  $0,2 T_m$ , dh. je nach Schmelztemperatur des Metalls bereits während der Verformung, wenn – wie z.B. im Falle von Cu, siehe Tab. 4 – die Verformungstemperatur grösser ist als die der Ausheilstufe III.

<b>Material</b>	<b>T<sub>m</sub> = Schmelztemp. in K</b>	<b>T/T<sub>m</sub> = Homologe Verformungstemp. für T=25°C</b>
	<i>Nach Kapitel III.1</i>	
Kupfer	1357,77	0,22
Nickel	1728,15	0,17
Kobalt	1768,15	0,17
Tantal	3290,15	0,09
Titan	1941,15	0,15

*Tabelle 4:* Homologe Verformungstemperaturen der untersuchten Materialien.

Auch während der HPT-Verformung werden massiv Leerstellen erzeugt, und dank dem hohen hydrostatischen Druck sogar besonders viele (27). Bei nicht hochreinen Metallen - wie den in dieser Arbeit untersuchten - lagern die Leerstellen aber bevorzugt an Fremdatomen an und werden daher erst in Ausheilstufe IV (etwa  $0,4 T_m$ ) beweglich. Die bevorzugte Anlagerung an Fremdatomen zieht automatisch die Bildung von Leerstellen-Agglomeraten nach sich, die bei fortgesetzter isochroner Erwärmung wachsen. Dieser Prozess bedeutet, dass einerseits die Zahl der Agglomerate wächst, andererseits auch der mittlere Abstand zwischen ihnen abnimmt. Damit stellen die Agglomerate eine für die Bewegung der mit der Härteprüfung verbundenen Versetzungen größere Behinderung dar, was in den im vorigen Kapitel gezeigten Isochronen zur beobachteten Zunahme der Härte führt (9). Die Beweglichkeit der Leerstellen in Stufe IV führt bei fortgesetzter Erwärmung dazu, dass die Leerstellenagglomerate vergröbern, d.h. bei gleichbleibender oder abnehmender Zahl der Leerstellen aus vielen kleinen Agglomerate wegen der Minimierung der Oberflächenenergie wenige grosse Agglomerate entstehen, und zwar mit grösser

werdenden Abständen, die das Passieren ankommender Versetzungen erleichtern und schlussendlich eine Wiederabnahme der Härte zur Folge haben.

Die größere Zunahme der Härte von Nickel im Vergleich zu Kupfer ist eine Folge der höheren Konzentration der Leerstellen. Diese höhere Konzentration kommt durch die im Vergleich zu Cu niedrigere homologe Verformungstemperatur zustande (Tabelle 4).

Ein Härtezuwachs aufgrund einer Oxidation nach den jeweiligen Erwärmungsstufen kann ausgeschlossen werden, da unter dem Mikroskop entweder keine Oxidschicht beobachtet wurde, und wenn ja, die Proben nachpoliert wurden. Weiters wurde in allen untersuchten Materialien einzelne Messungen der Härte als Funktion der Eindringtiefe mittels der QCSM Methode (Kap. II) vorgenommen, die im Fall einer Oberflächenoxidation eine starke Tiefenabhängigkeit zeigen hätten müssen, was in keinem Fall zutraf.

Der beschriebene Härtezuwachs an SPD verformten Proben von Kupfer (99,99%) und Nickel (99,98%) steht auch im Einklang mit Arbeiten, die nicht aus unserer Arbeitsgruppe stammen (28). Dass der Härtezuwachs bei Scherungen bis 900% am grössten ist, bei noch höheren aber abnimmt, könnte damit zusammenhängen, dass die Scherungen ähnlich wie die sehr hohen hydrostatischen Drucke bei der Entlastung am Ende der HPT Verformung zu Rearrangements nicht nur der Versetzungen (20) sondern auch der Leerstellenagglomerate führen deren Abstände dabei zunehmen und somit mindestens keine Festigkeitszunahme erfolgt, eher noch eine Abnahme.

Bei weiterer Erwärmung der HPT prozessierten Cu und Ni Proben kommt es zu einem starken Härteabfall (bei Temperaturen zwischen  $0,3T_m - 0,5T_m$ ), der lt. Literatur (Kap. II, 31) mit primärer Rekristallisation verbunden ist, wo die verformungsinduzierten Versetzungen massiv ausheilen, was mit einem deutlichen Kornwachstum verbunden ist und wie es bereits in der theoretischen Einführung erläutert wurde (9). Das wird auch durch die Diplomarbeit von I. Mulalic, welche DSC Untersuchungen an gleichen Proben vornahm, belegt (29) als auch durch frühere Versetzungsdichtemessungen von Schafler et al (30): Der Härteabfall im isochron erwärmten HPT Cu bei einer Temperatur von  $134^\circ\text{C}$  ist mit einer Reduktion der Versetzungsdichte um 60% (30) verbunden. Der Härteverlauf wurde bis einschließlich dieser Ausheilstufe gemessen, weil bei noch höheren Temperaturen kein weiteres Ausheilen verformungsinduzierter Defekte zu

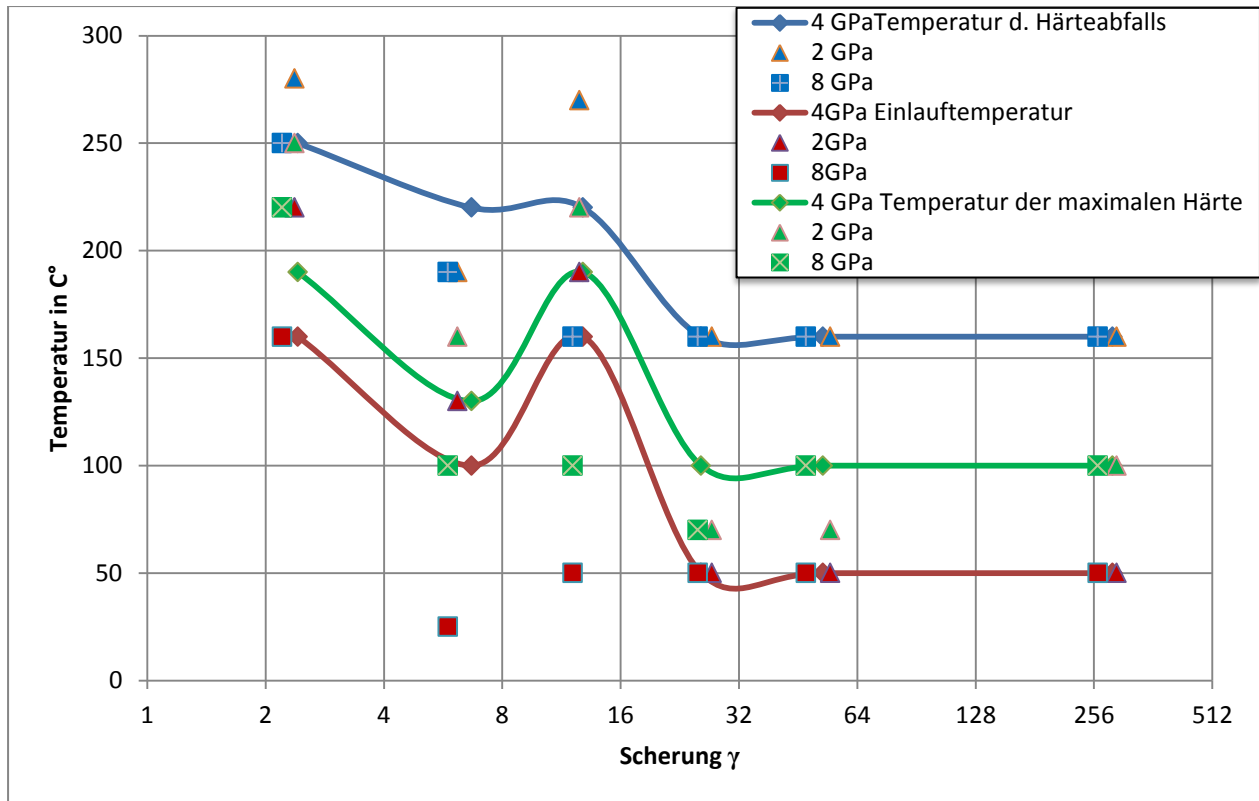


Abbildung 46: Temperaturen der Härte-Ausheilstufen in HPT Cu in Abhängigkeit der Scherung  $\gamma$ .

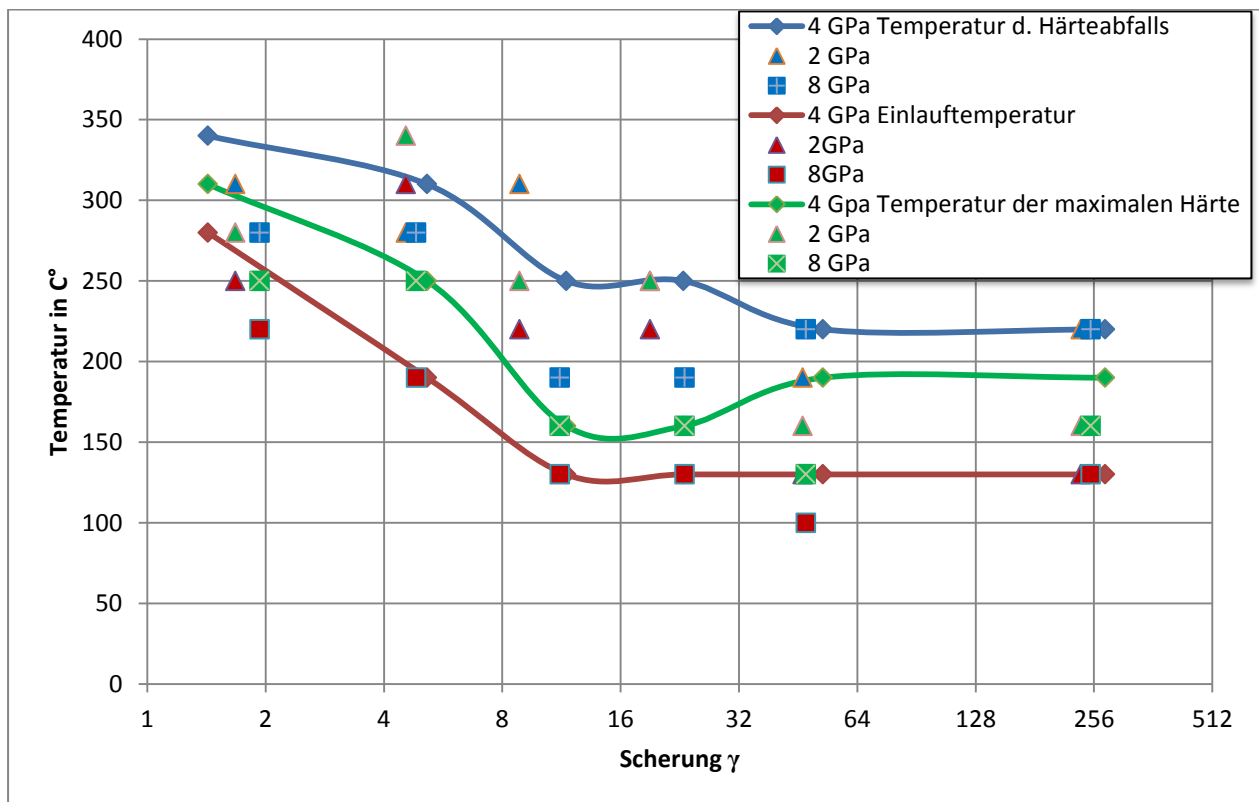


Abbildung 47: Temperaturen der Härte-Ausheilstufen in HPT-Ni in Abhängigkeit der Scherung  $\gamma$ .

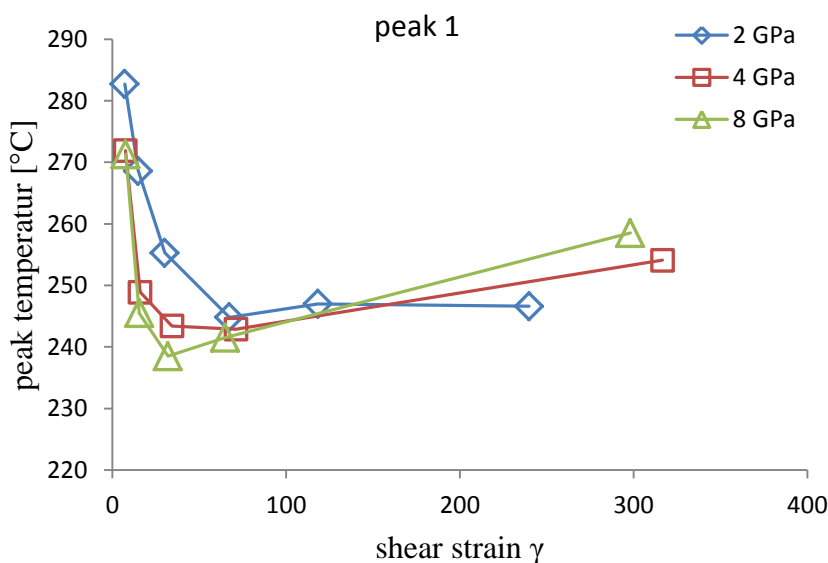
erwarten war, wie ebenfalls durch die DSC Ergebnisse von I.Mulalic (29) an gleichen Materialien bestätigt wurde.

Eine Möglichkeit, die Art der ausheilenden Defekte, die hinter den thermisch bedingten Änderungen der Härte stehen, herauszufinden, stellt die Auftragung der Temperaturen der Ausheilstufen als Funktion der angewandten Scherung dar. Am besten gelingt dies, wenn diese Temperaturen durch Differenziation der Härteisochronen ermittelt werden, somit den Temperaturen der den Ausheilstufen entsprechenden Ausheilpeaks entsprechen, wie dies bei der Differenzial-Kalorimetrie der Fall ist.

In den Abbildungen 46 und 47 sind zusätzlich zu den Temperaturen des maximalen Härteabfalls (blau) auch die Anfangstemperatur des Härtezuwachses (grün) als auch die unmittelbar darauf folgende Temperatur des Härtemaximums (rot) eingetragen. Die strichlierten Linien verbinden Messungen an Proben, die unter gleichem Druck HPT verformt wurden. Bei zahlreichen Vorarbeiten unserer Gruppe (z.B. D.Setman et al., (31)) stellte sich heraus, dass Ausheilpeaks, bei denen radialsymmetrische Defekte mit relativ geringem Spannungsfeld (Abfall mit  $1/r^2$ ,  $r$  ist der Abstand vom Defekt) ausheilen, nicht von der aufgeprägten Verformung (=Scherung) abhängen, eindimensionale Defekte aber, dh. solche mit Versetzungscharakter, die ein relativ grosses ausgedehntes Spannungsfeld aufweisen (Abfall mit  $1/r$ ), bei mit zunehmenden Verformungs(=Scher)grad kontinuierlich abnehmender Temperatur ausheilen. Überraschenderweise folgen die Kurven in den Abb. 46 und 47 beide dem letzteren Schema; man hätte aufgrund der zuvor geführten Diskussion gemeint, dass die mit dem Härteanstieg bzw. –maximum verbundenen Temperaturen nicht vom Schergrad abhängen, da es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um das Ausheilen von radialsymmetrischen Leerstellenagglomeraten handelt. Lt. Literatur (32) gibt es aber auch Leerstellenagglomerate, die eine planare (2-dimensionale) Gestalt annehmen derart, dass die Leerstellen einen intrinsischen Stapelfehler bilden, der von zwei sog. Frank-Versetzungen in Form eines Versetzungsringes begrenzt wird. Wenn diese Ringe gross genug sind, kompensieren einander die Verzerrungsfelder der einzelnen Versetzungsringteile nicht mehr, und der Defekt verhält sich hinsichtlich seiner Ausheilcharakteristik wie einzelne freie Versetzungen. Es wird daher für den Fall von HPT Cu und HPT Ni schlussgefolgert, dass es sich bei den leerstellenartigen verformungsinduzierten Defekten dieser Materialien um planare Leer-

stellenringe handelt. Erhärtet wird diese Schlussfolgerung auch dadurch, dass die Abhängigkeiten der Ausheiltemperaturen für die echten Versetzungen wesentlich monotoner mit zunehmendem Schergrad verlaufen als die Temperaturen, die für die Leerstellenagglomerate stehen, die augenscheinlich bei mittleren Schergraden stark schwanken. Die Umlösung von radialsymmetrischen in asymmetrische planare Ringe verläuft möglicherweise über ein- oder mehrere Zwischenstadien mit unterschiedlichen Morphologien und somit Verzerrungsfelder der Agglomerate.

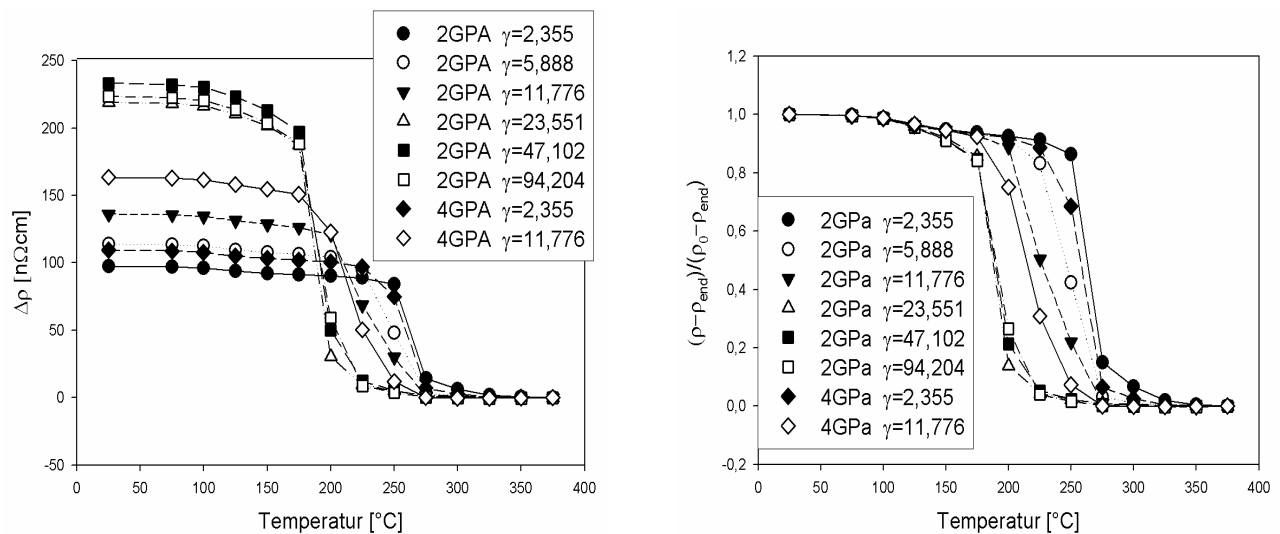
Die Messungen brachten jedoch noch einen weiteren beachtenswerten Befund: Genaue Betrachtungen Isochronen im Kap. IV sowie der Abb. 46 und 47 zeigen, dass ausgenommen bei kleinstem Schergraden bis zu einem Schergrad von 16 (Cu und Ni) die jeweiligen Ausheiltemperaturen vom angewandtem hydrostatischen Druck abhängen. Je grösser dieser Druck bei HPT war, umso kleiner ist die Ausheiltemperatur, dh. der Druck hat auf die Ausheiltemperatur etwa den gleichen Einfluss wie der Schergrad, vermutlich weil bei höheren Drucken ähnlich wie beim höheren Schergrad eine höhere Dichte an Defekten mit Verzerrungsfeld (Versetzungen, planare Leerstellenringe) produziert wird. Die dadurch erhöhte Intensität der integralen Verzerrung führt zu einer bevorzugten Defektausheilung bei niedrigeren Ausheiltemperaturen. Bei den Schergraden über 16 sind bereits ausreichend viele verzerrungsintensive Defekte vorhanden, die zu einer starken Absenkung der Ausheiltemperatur führen und durch zusätzlichen Druckaufbau nicht mehr in der Probe stabil verbleiben, wenn der Druck bei Entlastung nach HPT entfernt wird (Ablauf statischer Erhol- und Rekristallisationsvorgänge, siehe (20)). Dabei ist es unwesentlich, wieviel Druck bei der HPT Verformung angewandt wird, die Härtekurven fallen somit zusammen.



**Abbildung 48:** Lage der Temperatur der Ausheilpeaks als Funktion der HPT Scherverformung bei unterschiedlichen hydrostatischen Drucken in Ni (Daten aus DSC-Messungen (29)).

Abb. 48 zeigt, dass die Selektivität der Ausheilung bezüglich des hydrostatischen Drucks auch im DSC beobachtet wurde (Diplomarbeit Mulalic (29)), wenigstens in HPT NI. Auch hier fallen die Ausheiltemperaturen ab einem bestimmten Schergrad zusammen, wenn auch erst ab Scherung 60 im Gegensatz zu Scherung 16 wie bei der Mikrohärtemessung, was mit der Abhängigkeit der Peaktemperatur von der Messmethode zusammenhängt. Qualitativ ist das Verhalten aber sehr ähnlich. Zusätzlich sieht man in der DSC noch, dass die Ausheiltemperatur über Scherung 60 wieder leicht zunehmen, was den Ablauf der oben angesprochenen Erhol- bzw. Rekristallisationsvorgänge bei der Entlastung bzw. Entfernung des hydrostat. Drucks bestätigt (31) (33).

Wegen unterschiedlicher Reinheit nicht quantitativ, aber zumindest qualitativ ähnliche Befunde lieferten auch Restwiderstandsmessungen an HPT verformtem Nickel (Scherung  $\gamma$ ) mit einer Reinheit von 99,998% (34). Nicht nur setzt auch hier die Ausheilung der stärker gescherten Proben bei niedrigeren Temperaturen ein, sondern es kommt auch zu einer Erniedrigung der Ausheiltemperatur bei denjenigen Proben, die mit höherem Druck bis zur gleichen Scherung verformt wurden.



**Abbildung 49:** Isochrone des elektrischen Restwiderstands von verschiedenen HPT-verformten Nickelproben (34). Das Bild rechts ist die normierte Darstellung der im linken Bild gezeigten Messungen.

## 2. Mikrohärtmessungen an Titan

An Titan wurden zusätzlich zu den isochronen Härtmessungen auch isotherme durchgeführt. Beide Untersuchungen zeigten eine Zunahme der Härte bei fortgesetzter Wärmebehandlung, was auf Leerstellenagglomeration hinweist. Ab einer Temperatur von 100°C, was einer homologen Temperatur von 0,2  $T_m$  entspricht, beginnt die Härte abzunehmen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei der Härtezu- wie auch der Abnahme um Effekte der Leerstellenagglomeration handelt. Im Anschluss daran kommt es zu den erwarteten Versetzungsausheilungen. Im Gegensatz zu Kupfer und Nickel war aber auch an diesem Material – ausgenommen kleinste Schergrade - keine Verschiebung des entsprechenden Ausheilpeaks zu niedrigeren Ausheiltemperaturen bei höheren Verformungsgraden zu beobachten. Das lässt wieder darauf schließen, dass im Ti zum Unterschied von Cu und Ni keine planaren Leerstellenringe, sondern 3-dimensionale Cluster gebildet werden und danach ausheilen.

Effekte aufgrund von Phasenumwandlungen hatten auf diese Messungen keinen Einfluss, da solche bei Ti lt. Phasendiagramm erst ab Temperaturen über 882°C zu erwarten sind, welche bei den gegenständlichen Untersuchungen nicht erreicht wurden.

## 3. Nanohärtmessungen an Tantal

Im Vergleich zu Kupfer und Nickel ist die Schmelztemperatur von Tantal fast um einen Faktor 2 erhöht. Dies veranlasste den Verfasser, die Härteänderungen nur bis zu einer Temperatur von 610° C zu untersuchen, nicht zuletzt weil dies auch eine experimentelle Grenze für die parallel durchgeführten DSC Messungen (29) darstellte. In dieser Arbeit hat sich daher der Autor auf die Messung möglicher Härteänderungen aufgrund der Dynamik der Leerstellenagglomerate konzentriert. Die Ausheilung der Versetzungen in dem Material Tantal sollte nach der oben genannten Regel bei etwa 713,9°C einsetzen.

Die Härtezu- bzw. abnahme von Tantal geschieht bei und nach 450°C, was einer homologen Temperatur von 0,22  $T_m$  entspricht und somit tatsächlich ein Indiz dafür ist, dass auch im krz System von Tantal Leerstellenagglomeration mit einem damit verbundenen Härtungseffekt stattfindet. Dass dies bereits nahe der Ausheilstufe III geschieht, mag mit dem im Vergleich zum kfz

Gitter locker gepackten krz Gitter von Ta zusammenhängen. Eine Abhängigkeit der Peaktemperatur vom Schergrad trat nicht auf, was auf das Ausheilen radialsymmetrischer 3-dimensionaler Leerstellencluster schliessen lässt. Der Selektionseffekt hinsichtlich des Druckes konnte nicht untersucht werden, weil – wie bereits in Kapitel III berichtet - nur Proben mit einem hydrostatischen Druck von 8GPa effizient HPT verformt werden konnten.

#### **4. Nanohärtemessungen an Kobalt**

**W**ie bei Tantal lagen auch hier nur Proben vor, die unter einem hydrostatischen Druck von 8GPa verformt wurden, und daher konnten auch in diesem Fall keine Untersuchungen bezüglich des Druckeffekts bei einem Teil der Härte-Isochronen durchgeführt werden.

An Kobalt trat keine Zunahme der Härte auf, und somit ergab sich kein direkter Hinweis auf eine Agglomeration verformungsinduzierter Leerstellen (Abbildung 42); auch bei den DSC-Scans in der Diplomarbeit von Mulalic (29) fand sich, zumindest im fraglichen Temperaturbereich - kein Peak. Die hexagonale Kristallstruktur selbst kann nicht die Ursache dafür sein, weil im Titan (Abschnitt 2) ein solcher Peak beobachtet wurde; bleibt nur mehr der Unterschied im spezifischen  $c/a$  Verhältnis der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ . Das  $c/a$  Verhältnis von Co (1,62) ist deutlich näher zum Idealverhältnis  $c/a=1.633$  der dichten Packung als das von Ti (1,58), was die Bildung von Leerstellen in Ti gegenüber Co begünstigen könnte. Eine genauere Analyse möglicher Erklärungen dieses Effekts steht noch aus.

Beim ersten Abfall der Härte in Co handelt es sich - auch nach Vergleich mit den DSC Messungen von (29) – vermutlich um das Ausheilen von Versetzungen. Der Peak bei 400°C ist allerdings eindeutig dem Phasenübergang von Kobalt von einer hdp zu einer kfz Kristallstruktur zuzuordnen.

Zwischen 400 und 500°C ist noch ein weiterer Härteabfall zu beobachten. Mindestens dieser ist zum jetzigen Zeitpunkt unklar und bedarf weiterer Analysen, insbesondere wären elektronenmikroskopische Untersuchungen hilfreich.

## Kapitel VI: Zusammenfassung

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Härtezunahme der Metalle Kupfer, Nickel, Tantal, Kobalt und Titan nach HPT-Verformung und anschließender Wärmebehandlung untersucht. Als Untersuchungsmethode dienten Mikrohärtmessungen und Messungen mithilfe des Nanoindenters. Ein besonderes Interesse galt der Beobachtung der Zunahme der Härte aufgrund von Agglomerationsvorgängen verformungsinduzierter Leerstellen und der nachfolgenden Entwicklung der Härte bei weiterer Temperaturerhöhung. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Ausgenommen in Kobalt konnte in allen untersuchten Metallen (Cu, Ni, Ti, Ta) Härtezunahmen aufgrund von Agglomeration verformungsinduzierter Leerstellen beobachtet werden. Diese Härtezunahme ist bei Tantal am stärksten ausgeprägt, wo es zu einer Zunahme von über 200 % kommt.
- Als Ursache für die Härtezunahme infolge von Leerstellenagglomeraten in Kupfer und Nickel werden aufgrund der spezifischen Abhängigkeit der Ausheiltemperatur vom Schergrad planare Leerstellen- bzw. Frank-Versetzungs-Ringe angenommen, für Titan und Tantal aber dreidimensionale Leerstellencluster.
- Für Kupfer und Nickel wurde bis zu Schergraden von  $\gamma \approx 16$  eine Abhängigkeit der Ausheiltemperatur des Härteabfalls vom bei der HPT Verformung angewandten Druck festgestellt. Grund ist der bei höherem Druck erhöhte Level der inneren Spannungen bzw. Verzerrungen. Bei noch größeren Scherungen führt die mit der HPT Verformung untrennbar verbundene Entlastung zur Relaxation und Ausheilung neuer verformungsinduzierter Defekte, wodurch die Härtekurven für hohe Schergrade zusammenfallen.
- Die Vorgänge in Kobalt konnten nur teilweise gedeutet werden; sie sind daher Gegenstand weiterer Untersuchungen.

## **Kapitel VII**

### **Anhang: Härteprofile an bestrahlten Oberflächen von Fe-Al Blechen**

#### **Inhaltsangabe:**

*Im Folgenden sollen weitere Messungen vorgestellt werden, welche im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt worden sind. Diese Messungen waren nicht eigentlicher Gegenstand der Arbeit, stellen aber weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten der Nanoindentation vor.*

#### **Aufgabenstellung**

**Z**iel dieser Messungen war es zu prüfen, ob Defekte aus Ionenbestrahlung in nanokristallinen Strukturen ähnliche Verschlechterungen der Materialeigenschaften bewirken wie in grobkörnigen Materialien. Dazu wurden zwei Sorten von FeAl Proben einseitig bestrahlt und mit der jeweils unbestrahlten Probenseite verglichen. Die eine Gruppe besaß eine nanokristalline Struktur mit einer Korngröße von etwa 35nm, die durch HPT Verformung hervorgerufen wurde. Die andere hingegen hatte eine polykristallähnliche Struktur mit relativ grossen Kristalliten.

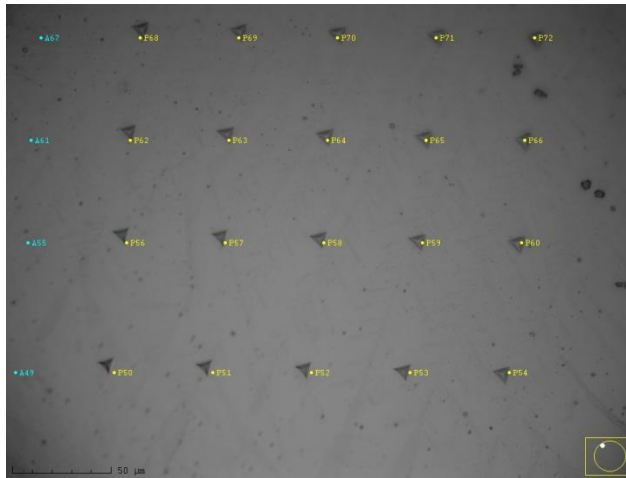
Die nanokristallinen Proben X01, L12, L14, L13, L16 und die grobkristallinen Proben CG 01, CG02, CG04, CG03, CG05 wurden auf je einer Seite entsprechend mit 0,01; 0,1; 0,5; 1; 5 dpa bestrahlt.

Daher wurde die Härte und der E-Modul an allen Proben auf beiden Seiten tiefenabhängig gemessen, um einerseits eine Aussage über die tiefenabhängige Schädigung des Materials durch die Strahlung zu erhalten, andererseits einen Vergleich der Härten bzw. Strukturen zwischen der bestrahlten und der unbestrahlten Seite ziehen zu können.

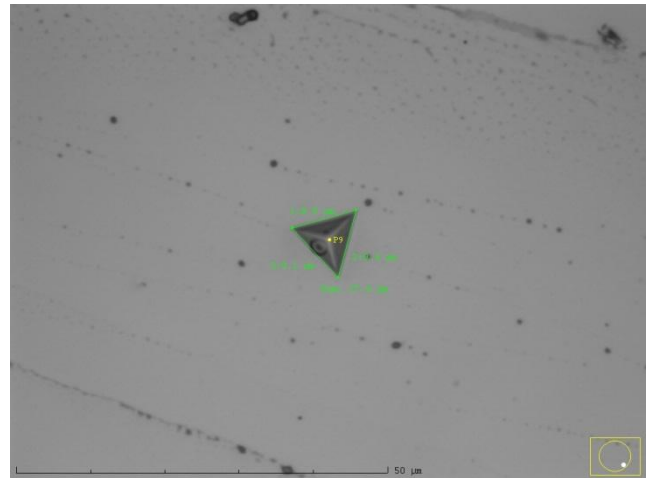
Bei allen Proben wurde ein Satz von zwanzig Eindrücken vorgenommen. Es wurde Augenmerk darauf gerichtet, dass die Eindrücke auf ebenen Flächenstücken vorgenommen wurden. Die Messungen wurden über Nacht bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden mit UHU-hart auf die Probenhalter aufgeklebt, da die Elastizität des Klebstoffes als vernachlässigbar betrachtet werden kann.

Als Prüfkörper gelangte wieder eine Diamant Berkovich Pyramide zum Einsatz. Die maximal angewandte Kraft betrug 200mN und die Kriechzeit 20s. Die Kontaktkraft betrug 30 $\mu$ N und die Messungen wurden mit der QCSM-Methode durchgeführt.

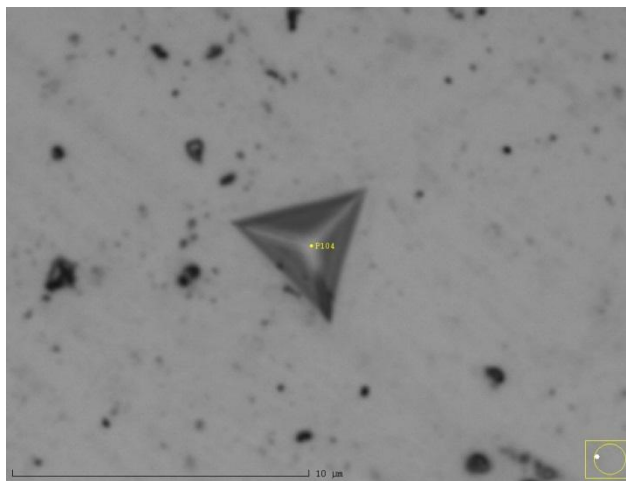
Die Auswertung der Messungen wurde mit dem Programm InspectorX Version 2.7.00 der Firma ASMEC GmbH durchgeführt (24). Die Vorgehensweise entsprach der in Kapitel III, Abschnitt 3.2 beschriebenen Methodik. Die Poissonzahl wurde auch hier mit 0,31 angenommen.



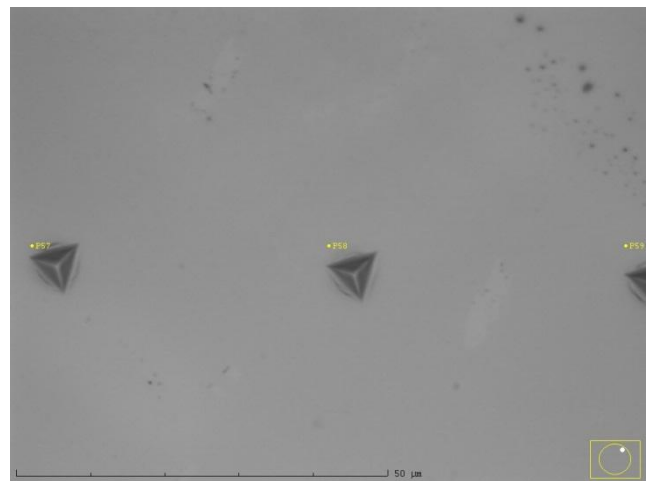
**Abbildung 44:** Photographische Aufnahme eines Satzes von 20 Eindrücken in einer FeAl Probe



**Abbildung 45:** Fotografische Aufnahme eines einzelnen Eindruckes. Die Länge des Balkens ist 50 μm.



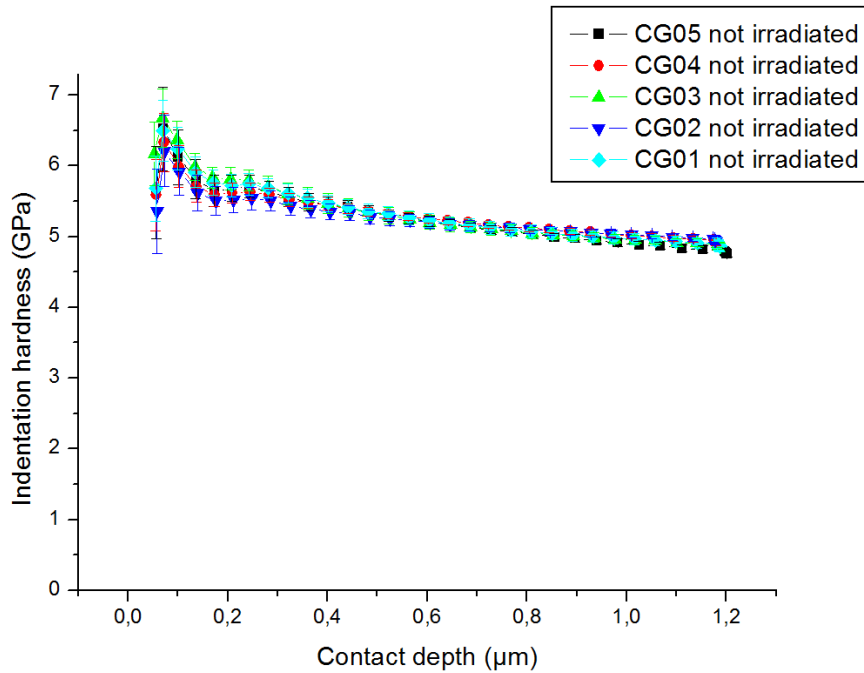
**Abbildung 46:** Vergrößerte Aufnahme eines Nano-härteeindrucks



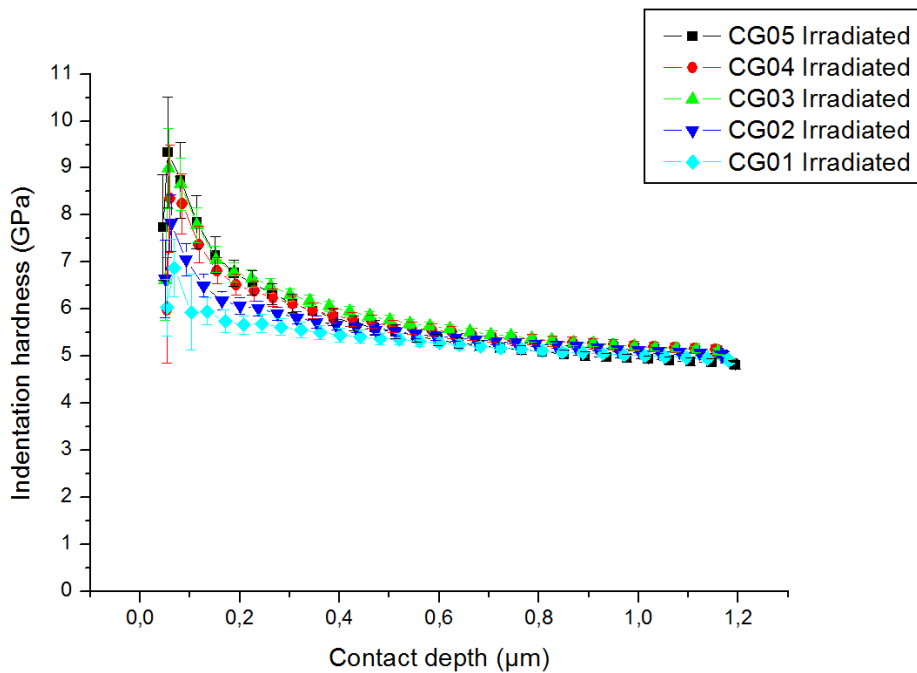
**Abbildung 47:** Aufnahmen von Eindrücken

## Ergebnisse

Die Ergebnisse in der Härte von bestrahlten und nicht bestrahlten, grobkörnigen FeAl Proben (CG1-CG5) gestalten sich wie folgt:



**Abbildung 48:** Tiefenabhängige Härtemessungen von nichtbestrahlten grobkörnigen FeAl Proben.



**Abbildung 49:** Tiefenabhängige Härtemessungen von bestrahlten grobkörnigen FeAl Proben

Die Differenzen der Härteprofile zwischen bestrahlter und nichtbestrahlter Seite der grobkörnigen FeAl Proben (CG1-CG5) stellen sich wie folgt dar:

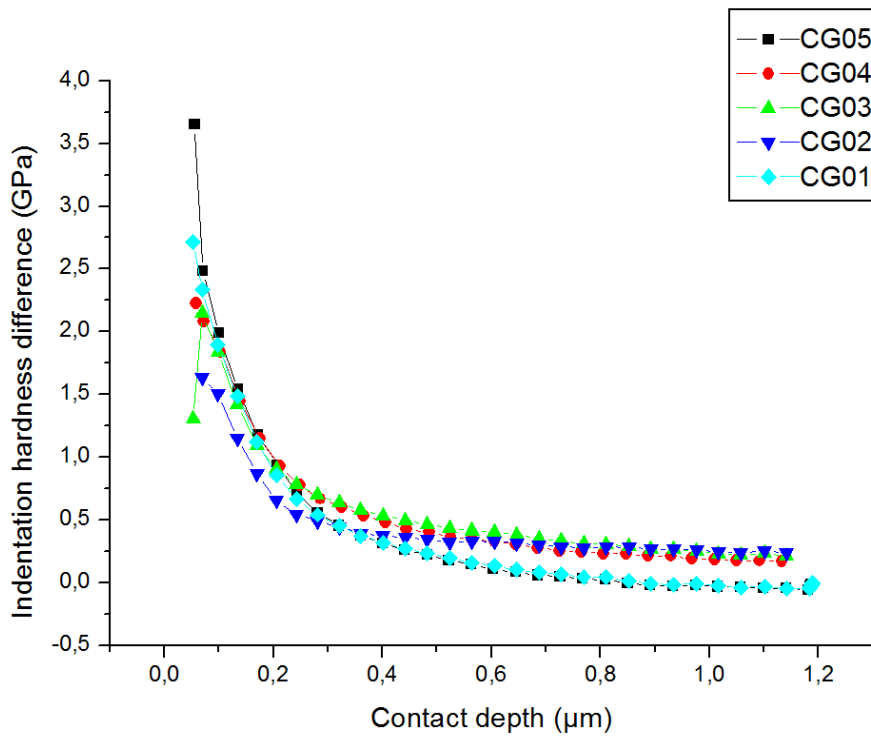


Abbildung 50: Tiefenabhängige Differenzen zwischen bestrahlter und nichtbestrahlter Seite der grobkörnigen FeAl Proben.

Die Ergebnisse der E-Moduln der nicht bestrahlten und bestrahlten, grobkörnigen FeAl Proben (CG1-CG5) sind hier:

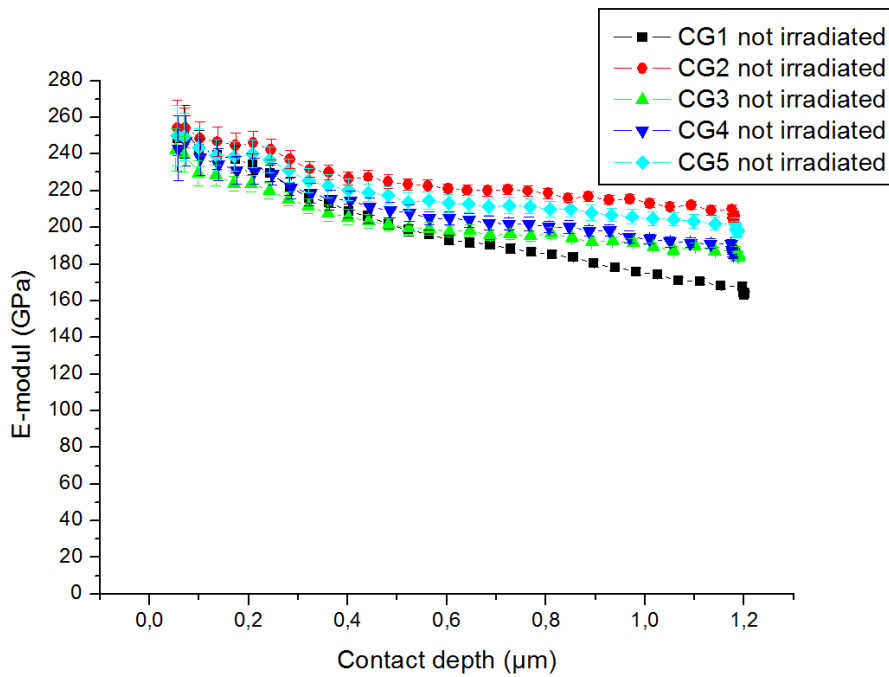


Abbildung 51: Tiefenabhängige E-Moduln von nicht bestrahlten grobkörnigen FeAl Proben.

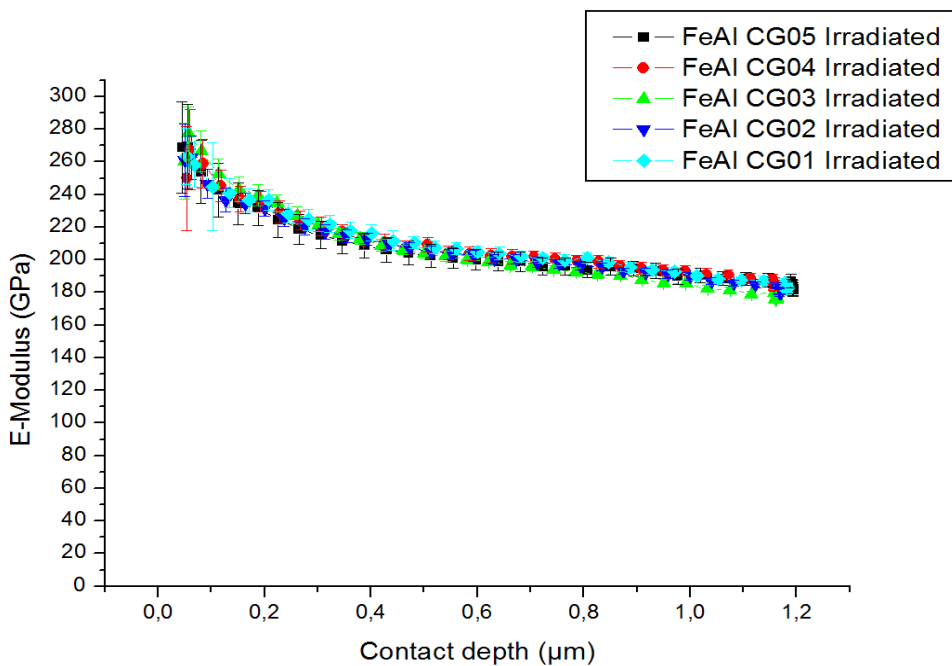


Abbildung 52: Tiefenabhängige E-Moduli von bestrahlten grobkörnigen FeAl Proben.

Die Ergebnisse in der Härte von bestrahlten und nicht bestrahlten, nanokristallinen FeAl Proben gestalten sich wie folgt:

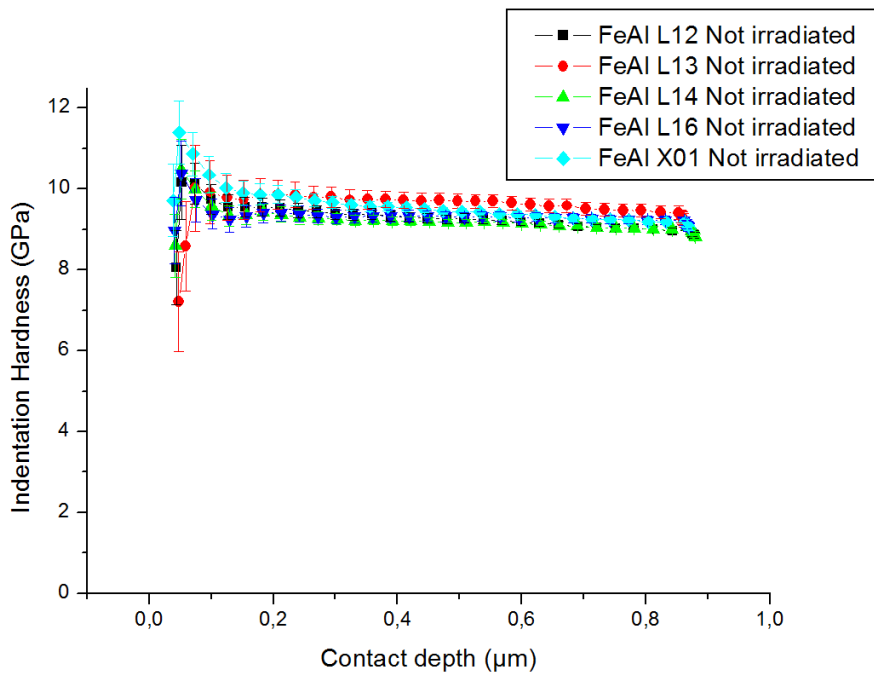


Abbildung 53: Tiefenabhängige Härtemessungen der nicht bestrahlten nanokristallinen FeAl Proben.

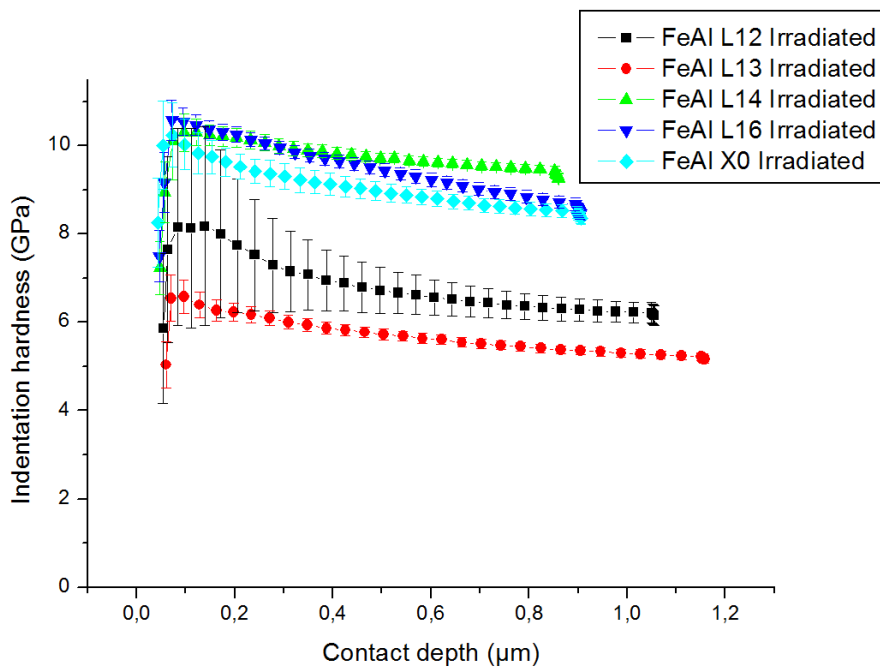


Abbildung 54: Tiefenabhängige Härtemessungen von bestrahlten nanokristallinen FeAl Proben.

Die Differenzen der Härteprofile zwischen bestrahlter und nichtbestrahlter Seite der nanokristallinen FeAl Proben stellen sich wie folgt dar:

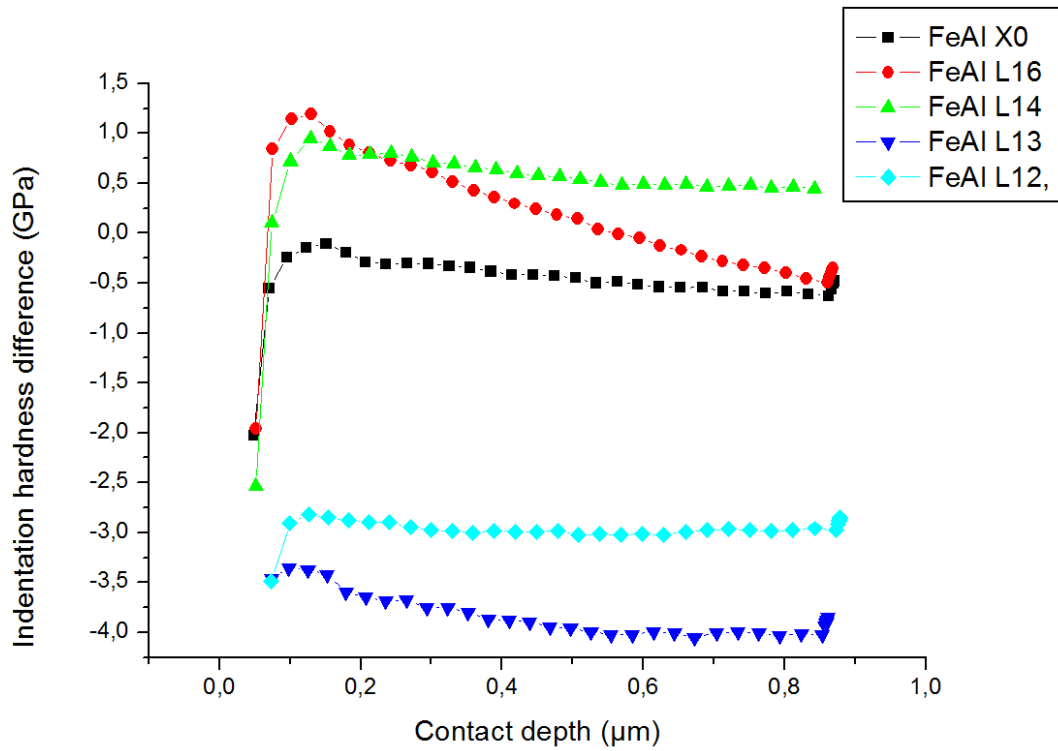


Abbildung 55: Tiefenabhängige Differenzen in der Härte zwischen bestrahlter und nichtbestrahlter Seite von nanokristallinen FeAl Proben.

Die Ergebnisse der Profile von E-Modul der nicht bestrahlten, nanokristallinen FeAl Proben sind wie folgt:

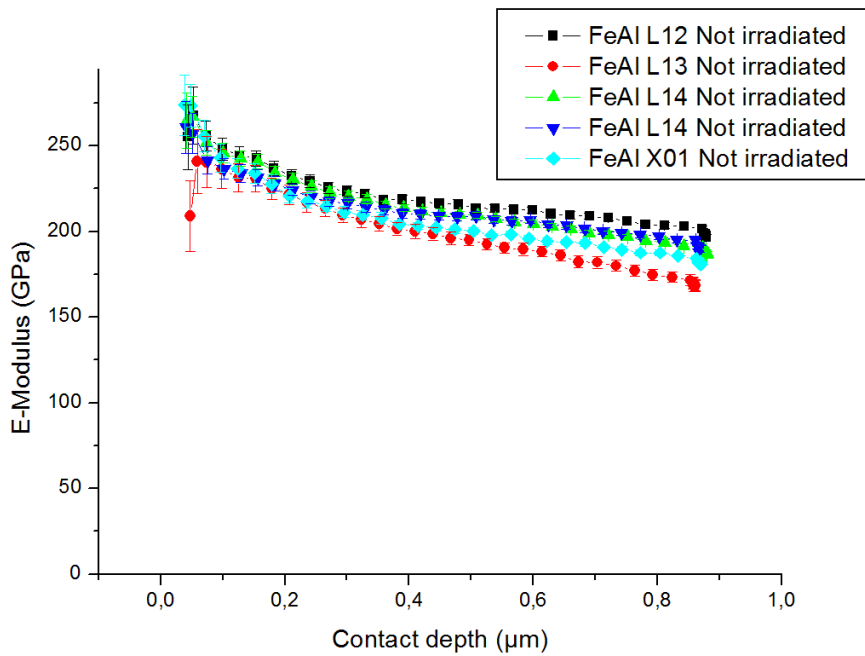


Abbildung 56: Tiefenabhängige E-Moduli von nicht bestrahlten Nanokristallinen FeAl Proben.

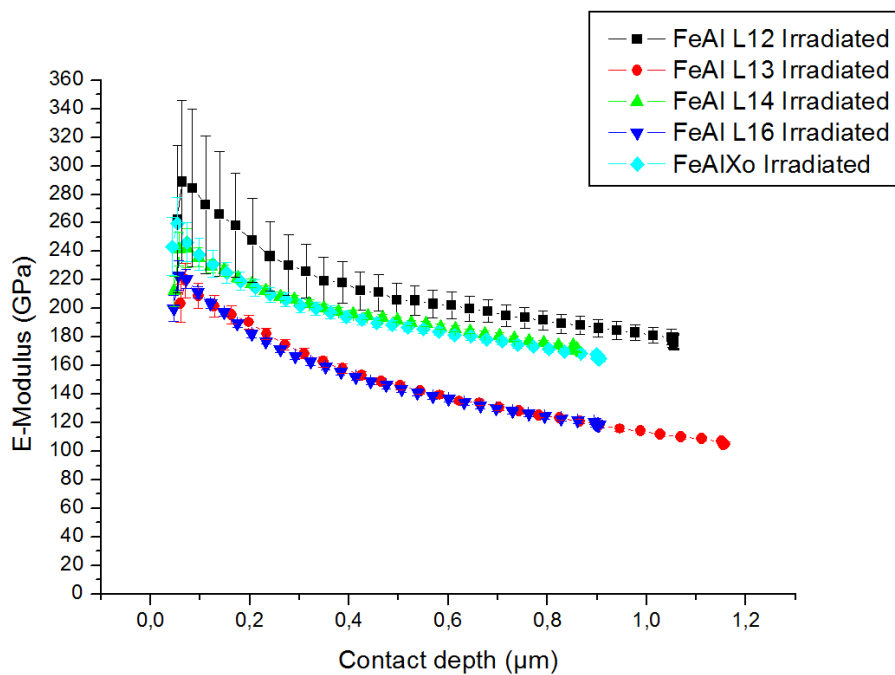


Abbildung 57: Tiefenabhängige E-Moduli von bestrahlten nanokristallinen FeAl Proben.

## Schlußfolgerungen

Die Resultate dieser Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Die Härte der grobkörnigen Materialien in der Nähe der Oberfläche nimmt durch Ionenbestrahlung deutlich zu, bei den nanokristallinen Proben bleibt sie nahezu unverändert bzw. nimmt sogar ab. Die Differenzen sind für grobkörnige Proben bis zu einer Tiefe von  $0,6\ \mu\text{m}$  stärker ausgeprägt, während sie danach nahezu unverändert sind.
- 2) Die Tiefenprofile der E-Moduln sind für die unbestrahlten und bestrahlten grobkörnigen Fe-Al Probenseiten sowohl von der absoluten Grösse als auch vom Gradienten her nahezu identisch. Ähnliche E-Modul Werte und –gradienten zeigt auch die unbestrahlte, nanokristalline Probe. Im bestrahlten Zustand aber ist der E-Modul an der Oberfläche und sein Tiefengradient deutlich vergrößert.

Die bereits in der Literatur gefundene Tatsache, dass nanokristalline Material bei gleicher Bestrahlungsintensität deutlich weniger Defekte aufweisen, wird also durch diese Resultate bestätigt, sofern man annimmt, dass eine erhöhte Defektzahl die Festigkeit steigert, was aber ebenfalls durch die einschlägige Literatur (9) als erwiesen gelten kann.

Interessant ist hingegen die höhere Empfindlichkeit des E-Moduls von Nanomaterialien auf Bestrahlung, was den Vorteil der geringeren Defektdichte zu relativieren scheint. Auch Literaturdaten dazu sind nur wenige erhältlich. Hier sollten jedenfalls weitergehende und umfassende Untersuchungen initiiert werden.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Punktdefekte.....	12
Abbildung 2: Stufenversetzung.....	12
Abbildung 3: Schraubenversetzung .....	13
Abbildung 4: gemischte Versetzung .....	14
Abbildung 5: Korngrenzen.....	15
Abbildung 6: Defektproduktion nach dem Model von Saada.....	17
Abbildung 7: Zur Illustration der Frank-Read-Quelle .....	18
Abbildung 8: Härteverlauf nach thermischen Behandlungen. ....	21
Abbildung 9: Das Gleiten einer Stufenversetzung.....	21
Abbildung 10: Erholungskurven .....	24
Abbildung 11: Rekristallisation-Verformung .....	25
Abbildung 12: Rekristallisation-Glühzeit .....	26
Abbildung 13: Zur Definition der Poissonzahl: .....	28
Abbildung 14: Spannungs-Dehnungsdiagramm: .....	29
Abbildung 15: Schematische Darstellung einer HPT Maschine. ....	31
Abbildung 16: Vickers Prüfkopf.....	34
Abbildung 17: Berkovich Prüfkopf.....	35
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Härteprüfung nach Vickers. (4).....	36
Abbildung 19: Kraft gegen Eindringtiefe bei der Nanoindentierung.....	37
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Verformungen im Probenkörper. ....	38
Abbildung 21: Schematische Darstellung des Stanzens mittels Funkenerosion. ....	43
Abbildung 22: Schematische Darstellung des Sägevorganges mit Funkenerosion. ....	44
Abbildung 23: Mikrohärteneindruck in einer Nickelprobe.....	51
Abbildung 24: Schematischer Ablauf einer Nanohärtemessung.....	53
Abbildung 25: Photographische Aufnahme eines Sets von 20 Eindrücken in einer Tantalprobe. ....	54
Abbildung 26: Fotografische Aufnahme eines einzelnen Eindruckes in einer Kobaltprobe. ....	55
Abbildung <b>27</b> : Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer bei einer Umdrehung von 0,1 (Scherung zwischen 2,2 und 2,4). ....	57

Abbildung 28: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer bei einer Umdrehung von 0,25 (Scherung zwischen 5,8 und 6,7). .....	57
Abbildung 29: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer bei einer Umdrehung von 0,5 (Scherung zwischen 12,1 und 12,8). .....	58
Abbildung 30: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer bei einer Umdrehung von 1 (Scherung zwischen 25,1 und 27,3). .....	58
Abbildung 31: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer nach einer Umdrehung von 2 (Scherung zwischen 47,4 und 54,6). .....	59
Abbildung 32: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Kupfer nach einer Umdrehung von 10 (Scherung zwischen 261,8 und 292,2). .....	59
Abbildung 33: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 0,1 (Scherung zwischen 1,4 und 1,9). .....	61
Abbildung 34: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 0,25 (Scherung zwischen 4,6 und 5,2). .....	62
Abbildung 35: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 0,5 (Scherung zwischen 8,8 und 11,6). .....	62
Abbildung 36: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 1 (Scherung zwischen 19 und 23,3). .....	63
Abbildung 37: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 2 (Scherung zwischen 46,5 und 52,4). .....	63
Abbildung 38: Isochrone Messungen der Mikrohärtigkeit von Nickel nach einer Umdrehung von 10 (Scherung zwischen 237,1 und 273,2). .....	64
Abbildung 42: Isochrone Messungen der Härte von Titan bei unterschiedlichen Verformungen und einem Druck von 8GPa (25) .....	65
Abbildung 43: Härtemessungen nach isothermer Wärmebehandlung von 90°C an Titan nach einer Verformung von 1 (Scherung in etwa 25) und 8 GPa. ....	66
Abbildung 39: Isochrone Messungen der Härte von Tantal nach einer Scherung zwischen 2,8 und 301,4. ....	68
Abbildung 40: Isochrone Messungen der Härte von Kobalt nach einer Scherung zwischen 1,8 und 206. ....	69
Abbildung 41: Radiusabhängige Härtemessungen an Kobalt nach einer Umdrehung von 0,1 und einem hydrostatischen Druck von 8GPa (Scherung $\gamma$ : 1,8) .....	70

Abbildung 50: Photographische Aufnahme eines Satzes von 20 Eindrücken in einer FeAl Probe .....	85
Abbildung 51: Fotografische Aufnahme eines einzelnen Eindruckes. In grün sind die jeweiligen Abmessungen angezeigt.....	85
Abbildung 52: Vergrößerte Aufnahme eines Nanohärteeindruckes .....	85
Abbildung 53: Aufnahmen von Eindrücken mit Pile up.....	85
Abbildung 54: Tiefenabhängige Härtemessungen von Bestrahlten Kornvergrößerten FeAl Proben .....	86
Abbildung 55: Tiefenabhängige E-Moduli von bestrahlten Kornvergrößerten FeAl Proben.....	88
Abbildung 56: Tiefenabhängige E-Moduli von nicht bestrahlten kornvergrößerten FeAl Proben. .....	88
Abbildung 57: Tiefenabhängige Härtemessungen von nichtbestrahlten Korvergrößerten Proben. .....	86
Abbildung 58: Tiefenabhängige Differenzen zwischen bestrahlter und nichtbestrahlter Seite der Kornvergrößerten FeAl Proben.....	87
Abbildung 59: Tiefenabhängige E-Moduli von bestrahlten Nanokristallinen FeAl Proben.....	91
Abbildung 60: Tiefenabhängige Härtemessungen von bestrahlten Nanokristallinen FeAl Proben. .....	89
Abbildung 61: Tiefenabhängige E-Moduli von nicht bestrahlten Nanokristallinen FeAl Proben..	91
Abbildung 62: Tiefenabhängige Härtemessungen von nicht bestrahlten Nanokristallinen FeAl Probe.....	89
Abbildung 63: Tiefenabhängige Differenzen in der Härte zwischen bestrahlter und nichtbestrahlter Seite von Nanokristallinen FeAl Proben.....	90

### **Tabellenverzeichnis**

<i>Tabelle 1:</i> Die untersuchten Proben und ihre Vorbehandlung.....	47
<i>Tabelle 2:</i> Isochrone für Kupfer, Nickel, Tantal und Kobalt .....	48
<i>Tabelle 3:</i> Technische Daten der verwendeten Prüfkörper .....	55
<i>Tabelle 4:</i> Homologe Verformungstemperaturen der untersuchten Materialien. ....	74

## Literaturverzeichnis

1. **Gottstein, G.** *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. s.l. : Springer, 1998 ff.
2. **Weißmantel, CH., Hamann, C.** *Grundlagen der Festkörperphysik*. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1979.
3. **Stöcker, H.** *Taschenbuch der Physik*. Thun und Frankfurt am Main : Harri Deutsch, 2000.
4. **Weißbach, W.** *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. s.l. : Vieweg, 2001 ff.
5. **Bueren, H. G.** Theory of the formation of lattice defects during plastic strain. *Acta Metallurgica*. 3, 1955, S. 519-524.
6. **Saada, G.** Sur la nature des défauts ponctuels créés par le croisement des dislocations. *Acta Metallurgica*. 9, 1961, S. 965-966.
7. **Marczewska-Lasa, B., Zehetbauer, M. J., Pfeiler, W., Wielke, B.** Analysis of isothermal and isochronal annealing in deformed Zn and Zn-Ag. *Journal of materials science*. 26, 1991, S. 4499-1510.
8. **Saada, G.** Interaction de dislocations, écrouissage et production de défauts ponctuels dans les métaux c.f.c. *Acta Metallurgica*. 9, 1961, S. 166-168.
9. **Zehetbauer, M.** Effects of non-equilibrium vacancies on strengthening. *Key Engineering Materials 97-98*. 1994, S. 287-306.
10. **Bargel, H. J., Hilbrans, H., Krüger, O., Schulze, G.** *Werkstoffkunde*. 9. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heideberg, 2005, S. 17.
11. **Böhm, H.** *Einführung in die Metallkunde*. s.l. : Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zürich Hochschultaschenbücher-Verlag, 1968 ff.
12. **Bergmann, W.** *Werkstofftechnik 1 Grundlagen, Band 1*. s.l. : Carl Hansen Verlag München, 2008. Bd. 6., aktualisierte Auflage.

13. **Hunklinger, S.** *Festkörperphysik*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2009.
14. **Kirchner, H. O. K.** Loop hardening of hexagonal metals,. *Zeitschrift für Metallkunde* . 67, 1976, 525-532
15. **Tipler, P. A.** *Physik*. s.l. : Spektrum Akademischer Verlag, 1994.
16. **Demtröder, W.** *Experimentalphysik 1*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelber New York, 1998. Bd. 1.
17. **Vorhauer, A., Pippan, R.** On the homogeneity of deformation by high pressure torsion. *Scripta Materialia*. 2004, Bd. 51, S. 921-925.
18. **Hebesberger, T., Stüwe, H. P., Vorhauer, A., Wetscher, F., Pippan, R.** Structure of Cu deformed by high pressure torsion. *Acta Materialia*. 53, 2005, S. 393–402.
19. **Zehetbauer, M. J. Kohout, J.Schafler, E. Sachslehner, F. Dubravina, A.** Plastic deformation of nickel under high hydrostatic pressure. *Journal of Alloys and Compounds*. 378, 2004, S. 329–334.
20. **Schafler, E.** Strength response upon pressure release after high pressure torsion deformation. *Scripta Materialia*. 64, 2011, S. 130-132.
21. —. Effect of Hydrostatic Pressure on the Mikrostruktur and Mechanical Properties during and after High Pressure Torsion. *Materials Science Forum*. 667-669, 2011, S. 657-664.
22. **Berkovich, E.S.** Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing. *Industrial Diamond Review*. 1951, Bd. 11, S. 129-133.
23. **Oliver, W.C., Pharr, G. M.** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 19, 2004, S. 3-20.
24. **ASMEC.** *ASMEC InspectorX Bedienungsanleitung*. 30.4.2009.
25. **www.periodictable.com.** 11.2012.
26. **Sulkowski, B.** *University of Science and Technology UST-AGH Krakow*. Poland : s.n., 2012.

27. **Zehetbauer, M. J., Stüwe, H. P., Vorhauer, A., Schafner, E., Kohout, J.** The Role of Hydrostatic Pressure in Severe Plastic Deformation. *Adv.Eng.Mater.* 5, 2003, S. 330-337.
28. **Islamgaliev, R. K., Chemlik, F., Kuzel, R.** Thermal stability of submicron grained copper and nickel. *Materials Science and Engineering.* A 23, 1997, S. 43-51.
29. **Mulalic, I.** *Defektanalyse von hochverformten Nanometallen verschiedener Kristallsysteme mittels Kalorimetrie.* Diplomarbeit, Universität Wien, 2013.
30. **Schafner, E., Kerber, M. B.** Microstructural investigation of the annealing behaviour of high-pressure torsion (HPT) deformed copper. *Materials Science and Engineering.* A 462, 2007, S. 139-143.
31. **Setman, D., Kerber, M. B., Schafner, E., Zehetbauer, M. J.** Activation Enthalpies of Deformation-Induced Lattice Defects in Severe Plastic Deformation Nanometals Measured by Differential Scanning Calorimetry. *Metallurgical and Materials Transactions A41*, 2010, S. 810-815.
32. **Bacon, D. Hull D. J.** *Introduction to dislocations.* Oxford : Pergamon Pres, 1965 ff.
33. **Zehetbauer, M. J., Trattner, D.** Effects of Stress-aided Static Recovery in Iteratively Cold-worked Aluminium and Copper. *Materials Science and Engineering.* 89, 1987, S. 93-101.
34. **Steiner, G.** *Untersuchung von Leerstellen in SPD-Nanometallen mittels resistometrischer und kalorimetrischer Methoden.* s.l. : Diplomarbeit Universität Wien, 2006.
35. **Diehl, J.** *Moderne Probleme der Metallphysik.* [Hrsg.] A. Seeger. s.l. : Springer, Berlin, 1965. S. 227. Bd. 1.
36. **Demtröder, W.** *Experimentalphysik 3.* s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000. Bd. 3.
37. **Smith, R. L. Sandland, G. E.** An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers.* 1922, Bd. 1, S. 623–641.
38. **Haasen, P.** *Physikalische Metallkunde.* s.l. : Springer, Berlin, 1984 ff.

## Index

- Berkovich-Indenter, 34, 35, 53, 54  
Burgersvektor, 11, 12  
eindimensionale Fehlernngen, 10, 20  
Eindringkörper, 33, 34, 35  
Einkristall, 9  
Elastizitätsmodul, 27, 28, 39, 40, 54  
Entlastungskurve, 37, 38, 40, 55  
Erholung, 8, 22, 23  
Festigkeit, 18, 21, 22, 23, 27, 77  
Frank-Read-Quelle, 16, 32  
Fremdatome, 10, 13, 16, 18  
Funkenerodiermaschine, 43  
Funkenerosionssäge, 44  
Gitterfehler, 9  
Härte, 6, 19, 21, 22, 23, 32, 33, 39, 40, 41, 46, 49, 52, 60, 61, 65, 67, 70, 71, 74, 85, 87, 91, 94  
High Pressure Torsion, 30  
hookesche Gesetz, 26  
Indenter, 33, 34, 40  
*Isochrone*, 47  
isochronen, 48, 55, 67, 68, 72, 74, 83, 84  
isothermen, 55, 68, 84  
Kobalt, 6, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 52, 53, 54, 57, 71, 77, 83, 85  
Kontaktfläche, 39  
Kontaktkraft, 55, 87  
Kontaktsteifigkeit, 38, 40  
Korngrenzen, 13, 15, 17, 21, 32  
Korngrenzverfestigung, 21  
Kornvergrößerung, 24, 25  
Kupfer, 6, 32, 33, 41, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 57, 58, 59, 60, 65, 74, 77, 82, 85  
Leerstellen, 6, 9, 14, 15, 18, 19, 32, 84  
Leerstellenagglomeration, 19, 83, 85  
Mikrohärte, 33, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65  
Moving-jog Modell, 14  
Nanohärte, 33  
Nanoindenter, 33, 52  
Nickel, 6, 33, 41, 42, 44, 45, 47, 48, 49, 50, 57, 62, 63, 64, 65, 74, 77, 81, 82, 85  
nulldimensionale Fehlernngen, 9, 18  
Nullpunktkorrektur, 54  
Poissonzahl, 26, 29, 54, 87  
Poliermaschine, 49  
Punktdefekte, 9, 18  
QCSM-Methode, 40, 54  
Querkontraktionszahl, 27, 29  
Rekristallisation, 8, 22, 23, 24, 25  
Saada, 14  
Scherung, 31  
Tantal, 6, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 52, 54, 57, 70, 71, 82, 83, 85  
thermische Driftkorrektur, 54, 55  
Titan, 6, 42, 57, 67, 68, 83, 84, 85  
Versetzungen, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 32, 77, 82, 83  
Vickershärte, 36, 41, 42, 56  
Vickers-Indenter, 34, 35, 53, 54  
zweidimensionale Fehlernngen, 13, 21  
Zwischengitteratome, 14, 22

## **Lebenslauf**

### **Peter Cengeri**

Geboren am 02.11.1979  
in Wien  
Familienstand ledig  
Staatsbürgerschaft Österreich

### **Ausbildung**

1986-1990 Volksschule Keplergasse, 1100 Wien  
1990-1999 Bundesrealgymnasium Unterberggasse, 1200 Wien  
Ab 1999 Studium der Physik (Diplom), Universität Wien

### **Beschäftigungen**

01.12.1999-30.06.2000 Julius Meinl AG (Teilzeit)  
30.06.2000-18.09.2010 Spar Österreichische Warenhandels-AG (Teilzeit)  
01.08.2012-31.12.2012 Forschungs-Stipendiat im FWF Projekt T00512-N20 „Strength By Deformation Induced Vacancies In SPD Nanometals“  
01.01.2013-31.01.2013 Forscher im EU Marie Curie Initial Training Network (ITN) "BioTiNet" (geringfügig beschäftigt)