

Indentationsgrößeneffekt und Verformungsverhalten von Nickel mit verschiedenen Korngrößen

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. **Iris Bernstein**

aus Weil der Stadt

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2019

Hauptreferent:

Prof. Dr. Oliver Kraft

Koreferent:

Prof. Dr. Martin Heilmaier

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorandin und wissenschaftlichen Mitarbeiterin am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- und Biomechanik (IAM-WBM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Nachfolgend möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Oliver Kraft danke ich für die Annahme als Doktorandin an seinem Institut sowie für die Übernahme des Hauptreferats. Herzlichen Dank auch für die wertvollen fachlichen Anregungen, die maßgeblich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Martin Heilmaier danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Dr. Heinz Riesch-Oppermann und Dr. Ruth Schwaiger danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und das Teilen ihrer großen Expertise in Nanoindentation und Datenauswertung. Auch ohne den, im Anschluss an meine Institutstätigkeit, weiterhin zur Verfügung gestellten, Laptop mit entsprechender Software wäre eine Fertigstellung der Arbeit nicht möglich gewesen.

Daniela Exner danke ich für die Einweisung an REM und FIB sowie für die Unterstützung bei der Präparation der TEM-Lamellen. Dr. Luis Strassberger und Dr. Dimitri Litvinov vom IAM-WBM Werkstoffmechanik II danke ich für die Durchführung der TEM-Untersuchungen.

Dr. Richard von Thelen danke ich für die Einführung in die AFM-Messtechnik und die Möglichkeit, eigenständige Messungen am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) durchführen zu können.

Gabi Rizzi und Sven Bundschuh danke ich für die engagierte und schnelle Hilfe in allen IT-technischen Anliegen sowie Karin Mäule und Jana Herzog für die unkomplizierte Unterstützung in allen administrativen Angelegenheiten. Ewald Ernst gilt mein Dank für die präzise Herstellung verschiedener Probenhalter sowie die technische Hilfestellung in den verschiedensten Belangen.

Ein großer Dank geht an alle Doktorandenkollegen für die tolle Zeit, die wir zusammen am Institut sowie bei lustigen Freizeitunternehmungen hatten. Außerdem danke ich allen Kollegen des IAM-WBM, des IAM-WBM II, des IAM-FML und des IMT für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Danke auch an die fleißigen Korrekturleser. Besonderer Dank gilt dabei Kai, der absolut unermüdlich die Fehler ausmerzte.

Meinen Eltern widme ich diese Arbeit. Danke für Eure immerwährende Unterstützung und Euer unerschütterliches Vertrauen in mich.

Kurzfassung

Über die Korngröße lassen sich viele Eigenschaften polykristalliner Werkstoffe, wie z.B. Leitfähigkeit, Korrosionsverhalten oder Bearbeitbarkeit, gezielt einstellen. Mit der Reduzierung der Korngröße hin zu nanokristallinen Dimensionen tritt eine kontinuierliche Änderung der Materialeigenschaften auf, wodurch sich für Werkstoffe eine Vielzahl neuer technologischer Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Größeneffekte sind daher seit vielen Jahren ein interessantes Forschungsgebiet in der Wissenschaft.

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis des Indentationsgrößeneffekts in kubisch flächenzentrierten Polykristallen, welcher anhand von Nickel als Modellmaterial im Kontext verschiedener Korngrößenregime, Verformungsmechanismen und Mikrostrukturänderungen diskutiert wird. Für den Erhalt vergleichbarer und aussagekräftiger Ergebnisse wurden Nickelproben mit hoher Dichte und Reinheit verwendet. Es wurde ein drei Größenordnungen umfassender Korngrößenbereich abgedeckt. Die mechanischen Eigenschaften sowie das Verformungsverhalten wurden mittels Nanoindentation untersucht. Die mikrostrukturellen Veränderungen während der Verformung wurden an mit dem Ionenstahlmikroskop präparierten Probenquerschnitten analysiert.

Mit abnehmender Korngröße wurde ein starker Anstieg der Härte gemäß dem Hall-Petch-Effekt beobachtet. Diese Härtezunahme wurde dem bei kleinen Korngrößen großen Korngrenzenanteil im Material und der daraus folgenden starken Einschränkung der Versetzungsbeziehung zugeschrieben.

Im Vergleich zum mc Nickel wurden für nc Nickel deutlich erhöhte Dehnratensensitivitäten und erniedrigte Aktivierungsvolumen ermit-

telt. Dies weist auf einen mit abnehmender Korngröße und zunehmendem Korngrenzenanteil im Material kontinuierlichen Übergang von konventioneller Versetzungsbewegung zu korngrenzenbasierter Verformung hin. Scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration wurde bei den feinkörnigen Nickelproben als der dominierende Verformungsmechanismus der plastischen Verformung angesehen, während bei mc Nickel eine dem Einkristall ähnliche, versetzungsbaasierte Verformung vorlag.

Bei allen untersuchten Korngrößen trat eine Härteabnahme mit zunehmender Eindringtiefe auf. Dieser sogenannte Indentationsgrößeneffekt (ISE) wurde von Nix und Gao im Falle des Einkristalls auf die Bildung von geometrisch notwendigen Versetzungen (GND) innerhalb der plastischen Zone zurückgeführt. Umso stärker Korngrenzenprozesse in die Verformung eingebunden sind, desto mehr verliert die Bildung von GND für eine kompatible Akkommodation an Wichtigkeit. In dieser Arbeit wird daher ein mit abnehmender Korngröße abnehmender Indentationsgrößeneffekt beobachtet.

Im Nix-Gao-Modell ist der intrinsische Längenparameter h^* ein Maß für den Hindernissabstand bzw. die mittlere freie Weglänge einer Versetzung und steht im Einkristall für den mittleren Abstand zweier Versetzungen. Im Polykristall kommen Korngrenzen als potenzielle Hindernisse für die Versetzungsmobilität hinzu. Wendet man das Nix-Gao-Modell auf Polykristalle an, so kann h^* folglich maximal so groß wie die Korngröße werden. Quantitativ wurde ein mit abnehmender Korngröße abnehmendes h^* ermittelt.

Anhand von Probenquerschnitten wurde bei feinkörnigem Nickel deutliches Kornwachstum während der Indentation festgestellt. Möglicherweise ist ein ISE in nc Nickel nur aufgrund des nachgewiesenen Kornwachstums aufgetreten, da dies eine vermehrte Versetzungsaktivität ermöglicht hat und eine Entfestigung des Materials nach sich zieht. Berücksichtigt man den Korngrenzenanteil sowie das

Kornwachstum im Nix-Gao-Modell über die Hall-Petch-Beziehung, so nimmt h^* für ufc und nc Nickel etwas zu. Dies spiegelt die durch die Mikrostrukturänderungen und das Kornwachstum ermöglichte vermehrte Versetzungsaktivität wieder.

Abstract

A number of physical properties of polycrystalline materials, such as conductivity, corrosion behavior and workability, can be specifically adjusted via the grain size. It is well known that a continuous change in material properties is observed, when the grain size is reduced to the nanocrystalline regime. This introduces a wide variety of new technological applications for these materials.

This thesis contributes to a better understanding of the indentation size effect in face centered cubic metals, which is investigated on Nickel as a model material and discussed in terms of different grain size regimes, various deformation mechanisms and changing microstructures. Thereby, high-density and high-purity Nickel samples were used to obtain comparable results and a grain size range of three magnitudes was covered. Mechanical properties as well as deformation behavior was investigated via Nanoindentation. Microstructural changes during plastic deformation were analysed on sample cross sections prepared by a focus ion beam microscope.

The observed hardness increase with decreasing grain size according to Hall-Petch behavior can be attributed to the increasing grain boundary volume and the thereby decreasing mobility of dislocations. With decreasing grain size increasing strain rate sensitivity as well as a pronounced decrease in the activation volume is observed. Both indicate a continuous transition in the dominant deformation mechanism. In literature, it is generally assumed that by a decrease in grain size classical deformation mechanisms are more and more impeded and grain size mediated plasticity plays a major role. Stress induced grain boundary migration was considered as dominant deformation mechanism in the investigated fine grained Nickel while deformation via dislocation movement is present in microcrystalline Nickel.

A hardness decrease with increasing indentation depth, the so called indentation size effect (ISE), was observed for all investigated grain sizes. Commonly the ISE in single crystals is ascribed to the formation of geometrically necessary dislocations. But with decreasing grain size the deformation is more and more ruled by the grain boundaries and less geometrically necessary dislocations are necessary to guarantee a compatible accommodation of the grains. Due to the lower strain hardening behavior the beginning of the hardness increase is shifted to smaller indentation depths and a reduction of the indentation size effect with decreasing grain size was observed. The intrinsic length parameter h^* is a measure of the free slip distance of dislocations and denotes the average dislocation distance in single crystals. Grain boundaries are added as potential obstacle for dislocation mobility by extending the Nix-Gao model to polycrystalline metals. The maximum value of h^* is then limited by the grain size.

A decreasing h^* with decreasing grain size was observed. For ufc and nc Nickel the values were just slightly below the average grain size. This means that the intrinsic lengths scale is mainly ruled by the grain size and not by the dislocation distance. Microstructural investigations provided strong stress induced grain growth during indentation. The observed ISE of nc Nickel may be just occurred, because grain growth leads to an again increased dislocation activity during deformation. By consideration of changing microstructures and grain growth via the Hall-Petch-relationship, the observed intrinsic length scales of ufc and nc Nickel are somewhat higher what implies a higher dislocation motion within the material.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Abstract	vii
Inhaltsverzeichnis	ix
Symbole und Abkürzungen	xiii
1 Motivation	1
2 Grundlagen und Literaturübersicht	5
2.1 <i>Korngrößenabhängigkeit der Festigkeit</i>	5
2.1.1 Extrinsische und intrinsische Größeneffekte	5
2.1.2 Hall-Petch-Effekt	6
2.2 <i>Verformungsmechanismen</i>	10
2.2.1 Mikrokristalline Metalle.....	10
2.2.2 Feinkristalline Metalle.....	13
2.2.3 Kriechen	17
2.3 <i>Nanoindentation</i>	20
2.3.1 Grundlagen.....	21
2.3.2 Indentationsgrößeneffekt	27
2.3.3 Dehnratenabhängige Experimente	33
2.3.4 Indentation bei erhöhten Temperaturen.....	37
2.3.5 Einflussfaktoren auf Nanoindenterdaten.....	40

3	Experimentelle Methoden	45
3.1	<i>Probenpräparation und -charakterisierung</i>	45
3.2	<i>Nanoindentationsversuche</i>	48
3.2.1	Verwendete Geräte	48
3.2.2	Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren	51
3.2.3	Dehnratenabhängige Experimente	53
3.2.4	Methodenentwicklung: Versuche bei konstanter Steifigkeit.....	56
3.2.5	Indentationsgrößeneffekt	59
4	Ergebnisse.....	61
4.1	<i>Charakterisierung der Mikrostruktur</i>	61
4.2	<i>Mikrostrukturelle Veränderungen nach der Verformung ..</i>	66
4.3	<i>Einflussfaktoren auf Härte und E-Modul.....</i>	72
4.4	<i>Zeitabhängiges Verformungsverhalten</i>	78
4.4.1	Dehnratenwechselversuche	79
4.4.2	Indentationskriechversuche	86
4.4.3	Methodenentwicklung: Anwendungsbeispiele.....	89
4.5	<i>Indentationsgrößeneffekt</i>	97
5	Diskussion.....	101
5.1	<i>Einfluss der Verformung auf die Mikrostruktur</i>	101
5.2	<i>Korngrößenabhängigkeit der Festigkeit.....</i>	103
5.3	<i>Einflussfaktoren auf Härte Daten.....</i>	107
5.3.1	Oberflächenpräparation.....	108
5.3.2	CSM-Methode und Messkopf	109
5.3.3	Pile-Up und Auswertemethode.....	110

5.4	<i>Zeitabhängiges Verhalten verschiedener Korngrößen</i>	113
5.4.1	Einfluss der Dehnrates auf die Härte	114
5.4.2	Thermische Aktivierungsparameter	117
5.4.3	Verformungsmechanismen	125
5.4.4	Kritische Betrachtung der Methode mit konstanter Steifigkeit	129
5.5	<i>Indentationsgrößeneffekt</i>	138
5.5.1	Indentationsgrößeneffekt verschiedener Korngrößen	138
5.5.2	Anwendung des Nix-Gao-Modells	147
5.5.3	Berücksichtigung des Korngrößeneffekts im Nix-Gao-Modell	154
6	Zusammenfassung	165
	Literaturverzeichnis	175

Symbole und Abkürzungen

a	Indenterradius
A	Optisch vermessene Fläche eines Indents
A_c	Kontaktfläche
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope)
Al	Aluminium
Al_2O_3	Aluminiumoxid
$A_{O\&P}$	Fitparameter
Au	Gold
b	Burgersvektor
B	Konstante
c	Zeitkonstante
c^*	Constraint-Faktor
$C1 - C8$	Korrekturfaktoren für die Kontaktflächenfunktion
C_{ges}	Gesamtnachgiebigkeit
CL	Indentationskriechversuch mit konstanter Last (engl.: constant load)
C_{Probe}	Nachgiebigkeit der Probe
C_{Rahmen}	Nachgiebigkeit des Rahmens
CRL	Indentationskriechversuch bei konstanter Lastrate (engl.: constant rate of load)
CSM	Kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit (engl.: continuous stiffness measurement)
CSR	Indentationsversuche mit konstanter Dehnrate (engl.: constant strain rate)
Cu	Kupfer

d	mittlere Korngröße
DCM	Dynamic-Contact-Mode
d_m	Median der Korngröße
$d_m(\text{nach})$	Korngröße nach der Indentation
$d_m(\text{vor})$	Korngröße vor der Indentation
E	E-Modul
E^*	Reduzierter E-Modul
E_i	E-Modul des Indenters
EK	Einkristall
ETD	Everhardt-Thornley-Detektor
f	Maß für plastische Zonengröße
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	Ionenstrahlmikroskop (engl.: focussed ion beam microscope)
G	Schubmodul
GND	Geometrisch notwendige Versetzung (engl.: geometrically necessary dislocation)
h	Eindringtiefe
H	Härte
\dot{h}	Eindringrate
h^*	Materialabhängiger Längenparameter
\bar{h}^*	Materialabhängiger Längenparameter nach Abzug des Korngrenzenbeitrags
H'	Härtebeitrag durch Korngrenzen (Feinkornhärtung)
H''	Härtebeitrag durch Korngrenzen (Feinkornhärtung) unter Berücksichtigung des Kornwachstums
H_0	Intrinsische Härte bei infiniten Eindringtiefe
\bar{H}_0	Intrinsische Härte bei infiniten Eindringtiefe nach Abzug des Korngrenzenbeitrags

H_0'	Intrinsische Härte bei infiniten Korngröße aus Hall-Petch-Modell
h_c	Kontakttiefe
HD-PE	High-Density Polyethylen
h_f	Eindringtiefe nach Entlastung
h_{max}	Eindringtiefe bei maximaler Last
H_{NG}	Härtebeitrag durch Versetzungen (SSD und GND)
h_s	Abstand der Oberfläche vom ersten Materialkontakt des Indenters
ISE	Indentationsgrößeneffekt (engl.: indentation size effect)
k	Konstante im Indentationskriechversuch
k_B	Boltzmann-Konstante
kfz	Kubisch flächenzentriert
KGP	Korngrenzenprozesse
k_{HP}	Hall-Petch-Koeffizient
l	Länge des Versetzungssegments
l_n	Gesamtmessstrecke
m	Dehnratenabhängigkeit
M	Taylor-Faktor
mc	Mikrokristallin
m_{CL}	Kriechdehnratenabhängigkeit
$m_{O\&P}$	Fitparameter
$m_{Sneddon}$	Sneddon-Exponent
m_{SRI}	Dehnratenabhängigkeit aus Dehnratenwechselversuchen

n	Kriechspannungsexponent
N_A	Avogadro-Konstante
nc	Nanokristallin
Ni	Nickel
P	Last
\dot{P}	Lastrate
\dot{P}/P	Indentationsdehnrade
P_{max}	Maximale Last
Q	Aktivierungsenergie
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_q	Quadratische Rauheit
RT	Raumtemperatur
S	Kontaktsteifigkeit
S_{CSM}	Dynamische Kontaktsteifigkeit
SPD	Schwere plastische Verformung (engl.: severe plastic deformation)
SRJ	Dehnratenwechselversuch (engl.: strain rate jump)
SSD	Statistisch gespeicherte Versetzung (engl.: statistically stored dislocation)
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_{hom}	homologe Temperatur
TLD	Through-the-lens-Detektor
T_{Smp}	Schmelztemperatur
ufc	Ultrafeinkristallin

V	Aktivierungsvolumen
V_{CL}	Aktivierungsvolumen aus Indentationskriechversuchen
V_{LR}	Aktivierungsvolumen aus Spannungsrelaxationsversuchen
V_{SRJ}	Aktivierungsvolumen aus Dehnratenwechselversuchen
x	Messlänge
$z(x)$	Amplitude als Funktion der Messlänge
α	Konstante
$\alpha_{Sneddon}$	Sneddon-Konstante
β	Geometriekonstante (für Berkovich-Indenter $\beta = 1,034$)
$\Delta\tau$	Relative Spannungsabnahme
ε	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	Kriechrate
ε_g	Geometriekonstante (für Berkovich-Indenter $\varepsilon_g = 0,75$)
$\dot{\varepsilon}_l$	Effektive Dehnrade
θ	Winkel zwischen Indenter- und Probenoberfläche
ν	Poissonzahl
ν_i	Poissonzahl des Indenters
ρ_{GND}	Dichte der geometrisch notwendigen Versetzungen
ρ_{SSD}	Dichte der statistisch gespeicherten Versetzungen
ρ_{total}	Totale Versetzungsdichte

σ	Spannung
$\sigma_{\bar{a}}$	Äquivalente Spannung
σ_f	Fließspannung
τ	Schubspannung
τ_0	kritische Schubspannung im Einkristall

1 Motivation

Viele Materialeigenschaften polykristalliner Werkstoffe, wie z.B. Leitfähigkeit, Korrosionsverhalten oder Bearbeitbarkeit, werden signifikant von der Korngröße beeinflusst. Durch Verringerung der Korngröße wird im Allgemeinen eine Festigkeitssteigerung erreicht, die zu einer Vielzahl neuer technologischer Anwendungen führt [1, 2]. So kann durch die Verwendung nanokristalliner (nc) Metalle z.B. bei gleicher Festigkeit die Bauteildimension reduziert werden. Dieser Ansatz ist besonders im Leichtbau interessant. Umgekehrt wird bei gleicher Dimensionierung eine höhere Beanspruchbarkeit der Bauteile erreicht. Zu den Anwendungen zählen beispielsweise hochfeste nanostrukturierte Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten. Des Weiteren ist bekannt, dass der Widerstand gegen Abnutzung (Tribologie) [3] höher ist oder superplastisches Verhalten bei niedrigen Temperaturen [4] auftreten kann. Neben dem wissenschaftlichen Interesse ist ein gutes Verständnis davon, wie sich Materialien in kleinen Dimensionen mechanisch verhalten für die Konstruktion von zuverlässigen Bauteilen unbedingt notwendig.

Viele Eigenschaften nanokristalliner Metalle sind schon gut verstanden. Der Indentationsgrößeneffekt (ISE, engl.: indentation size effect) [5] ist lange bekannt und sein Ursprung wurde zunächst auf unterschiedliche Präparationsmethoden zurückgeführt. Durch weitere Untersuchungen wurde festgestellt, dass reine Präparationsunterschiede als Begründung nicht ausreichen und zusätzlich ein materialbedingter Anteil besteht [6, 7].

Ziel dieser Arbeit ist es, anhand drei verschiedener Korngrößen, den Einfluss von Korngrenzen auf den Indentationsgrößeneffekt von Nickel zu untersuchen. Dies wird im Kontext des zeitabhängigen Verformungsverhaltens sowie der mikrostrukturellen Veränderungen bei

Belastung diskutiert. Die Korngrößen sind so gewählt, dass sich der untersuchte Bereich über drei Größenordnungen erstreckt.

Für die Untersuchungen wird die Methode der Nanoindentation gewählt, die mehrere Vorteile in sich vereint. Es ist eine sehr einfach durchzuführende Methode, für die nur kleine Probenvolumen bei einfacher Probenpräparation notwendig sind. Es ist möglich, die lokalen mechanischen Eigenschaften von Materialien (z.B. Härte) über weite Eindringtiefenbereiche zu ermitteln. Durch weiterentwickelte Methoden kann mit einer einzigen Messung ein kontinuierliches Tiefenprofil der Materialeigenschaften erhalten werden [8]. Bei Metallen können plastische Eigenschaften bei konstantem E-Modul experimentell ermittelt werden. Im Vergleich zu z.B. sphärischen Geometrien macht es die Verwendung selbstähnlicher Indentergeometrien, wie Berkovich-Spitzen, möglich, den großen Eindringtiefenbereich effektiv zu nutzen. Durch ihre Selbstähnlichkeit wird, unabhängig von der Eindringtiefe, eine mittlere plastische konstante Dehnung von ca. 8 % ins Material eingebracht. Dadurch wird, unter der Voraussetzung ähnlicher Dehnungen, eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Methoden erzielt.

Nickel (Ni) dient durch seine herausragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften (hart, duktil, ungiftig, sehr einfach polierbar und bei Raumtemperatur (RT) gegen Luft und Wasser chemisch sehr beständig) als Modellmaterial für kubisch flächenzentrierte (kfz) Metalle. Eine zuverlässige Herstellung möglichst porenfreier, feinkörniger Nickelproben mit einheitlicher mittlerer Korngröße wird über einen elektrolytischen Abscheidprozess realisiert, durch den die Mikrostruktur der Nickelproben sehr präzise eingestellt werden kann. Das Erreichen einer hohen Dichte und Reinheit aller Proben ist Voraussetzung für eine gute Vergleichbarkeit der verschiedenen Korngrößen.

Durch die Verwendung verschiedener Nanoindentationsmethoden wie Dehnratenwechsel- [9] und Indentationskriechversuche [10-13] können im Vergleich zur Standardindentationsmethode zusätzliche Informationen über das Material gewonnen werden. Verglichen mit Versuchen mit konstanter Dehnrade ermöglichen Dehnratenwechselversuche durch das Abfahren mehrerer Dehnraten in einem einzigen Indentationsversuch eine sehr zeitsparende Ermittlung der Dehnratenabhängigkeit von Materialien. Zudem kann die lokale Streuung, die durch Indentieren unterschiedlicher Probenstellen hervorgerufen wird, eliminiert werden. Indentationskriech- und auch Dehnratenwechselversuche geben Aufschluss sowohl über das Kriechverhalten des Materials als auch über die thermischen Aktivierungsparameter der plastischen Verformung [14].

Bei der Nanoindentation unterliegt die Messung der Verschiebung generell thermischen Einflüssen. Dies führt zu Unsicherheiten in den Verschiebungsdaten. Je länger die Messdauer ist, desto größer wird die Abweichung in den Verschiebungsdaten. Sowohl bei Indentationskriech- als auch bei Dehnratenwechselversuchen ist die durch thermische Einflüsse fehlerhafte Messung der Eindringtiefe ein großes Problem. Deshalb wird in dieser Arbeit eine Spannungsrelaxationsmethode entwickelt, bei der durch die konstantgehaltene Kontaktsteifigkeit eine plastische Zone mit konstanter Größe erzielt wird. Die Eindringtiefe geht bei bekanntem E-Modul nicht in die Auswertung der Härte oder thermisch aktivierter Parameter wie das Aktivierungsvolumen ein. Obwohl an Polymeren erarbeitet, wird schlussendlich eine Übertragbarkeit der Erkenntnisse und Methoden auf Metalle angestrebt.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

Dieses Kapitel ist in drei Unterkapitel gegliedert. Im ersten Unterkapitel wird auf die Korngrößenabhängigkeit der Festigkeit eingegangen. Im zweiten Unterkapitel werden Verformungsmechanismen verschiedener Korngrößen beschrieben und im letzten Unterkapitel wird die Nanoindentation ausführlich erläutert.

2.1 Korngrößenabhängigkeit der Festigkeit

Seit vielen Jahren sind mechanische Größeneffekte ein hochfrequentiertes Forschungsgebiet in der Wissenschaft, wobei deren Ursachen und Mechanismen diskutiert werden. In dieser Arbeit stellt die mittlere Korngröße die charakteristische Dimension dar. Im folgenden Unterkapitel werden zuerst verschiedene Größeneffekte betrachtet und anschließend der Hall-Petch-Effekt näher erläutert.

2.1.1 Extrinsische und intrinsische Größeneffekte

Größeneffekte können immer dann auftreten, wenn mindestens eine Dimension, sei es beispielsweise Probengröße oder -durchmesser, Korngröße oder Schichtdicke, reduziert wird und sich dadurch Einschränkungen auf Versetzungsbewegungen ergeben. Größeneffekte werden generell in extrinsische und intrinsische Größeneffekte unterteilt [15]. Intrinsische Größeneffekte sind jene, die auf mikrostrukturelle Eigenschaften wie z.B. die Korngröße zurückgeführt werden. Sie

hängen direkt vom Material ab, treten in polykristallinen Materialien auf und sind unabhängig von den vorliegenden Probengrößen und -geometrien.

Aber auch in Einkristallen treten Größeneffekte trotz gleicher Mikrostruktur auf [16]. Diese sog. extrinsischen Größeneffekte sind geometrisch bedingt. Hier ist die Probendimension die charakteristische Größe. Daher werden extrinsische Größeneffekte in verschiedenen dimensionierten Einkristall-Proben untersucht. Beispiele sind einachsige Druckversuche von Nickel-Mikrodrucksäulen mit unterschiedlichen Durchmessern [17]. Es wird beobachtet, dass die Festigkeit des Materials mit der Probengröße, also z.B. mit dem Draht- oder Säulendurchmesser skaliert. Bei Mikrodrucksäulentests steigt die Festigkeit mit kleiner werdendem Säulendurchmesser an und die Verformung geht einher mit der Bewegung einzelner Versetzungen, welche zur Bildung von Scherbändern auf der Mikrodrucksäulenoberfläche führt. Bei einachsigen Druckversuchen einkristalliner Gold-Nanodrucksäulen war die gemessene Festigkeit um Faktor 50 höher als im Vollmaterial [18]. Extrinsische Größeneffekte werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Ein klassisches Beispiel für intrinsische Größeneffekte ist der „Hall-Petch-Effekt“ [1, 2]. Er wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.1.2 Hall-Petch-Effekt

Bei polykristallinen Metallen wird eine Abhängigkeit der Festigkeit von der Korngröße beobachtet, die mit der sog. Hall-Petch-Gleichung empirisch beschrieben werden kann:

$$\tau = \tau_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}}. \quad (1)$$

Dabei ist τ die Schubspannung, welche zur Verformung aufgebracht werden muss, τ_0 die kritische Schubspannung im Einkristall, k_{HP} der Hall-Petch-Koeffizient und d die mittlere Korngröße. Der erste Summand steht für die Festigkeit im Einkristall. Der zweite Summand beschreibt die durch Versetzungsbewegung und -aufstauung auftretende Festigkeitssteigerung im Polykristall, die abhängig von der Korngröße und dem Korngrenzenanteil im Material ist. Der Hall-Petch-Koeffizient k_{HP} ist ein Maß für das durch Kornfeinung hervorgerufene Verfestigungsverhalten eines polykristallinen Metalls. Er ist vom Material abhängig. Wird k_{HP} größer, dann ist die Härte bei gleicher Korngröße höher und spricht für ein stärkeres Verfestigungsverhalten des untersuchten Materials. Die Abhängigkeit der Fließspannung von der mittleren Korngröße kann in drei Bereiche eingeteilt werden (siehe *Abbildung 2.1*).

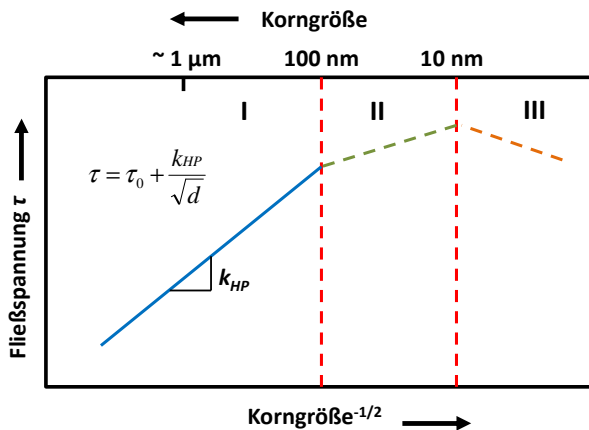


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Fließspannung in Abhängigkeit von der Korngröße für kristalline Metalle nach [3].

Mit Verkleinerung der Korngröße und der damit verbundenen Steigerung des Korngrenzenanteils eines kristallinen Metalls, tritt ein Ansteigen der Fließspannung auf (siehe Bereich I in *Abbildung 2.1*). Die

plastische Verformung wird bei großen Korngrößen durch konventionelle Versetzungsbewegung getragen. In Kristallen agieren Korngrenzen als Hindernisse für Versetzungsbewegung und begrenzen deren Reichweite. Gleichzeitig dienen sie als Versetzungsquelle und -senke, um die Versetzungsdichte im Material, angepasst an unterschiedliche Spannungszustände, zu regulieren.

Versetzungen gleiten in aktivierten Gleitsystemen bis zu einem Hindernis bzw. bis zu Korngrenzen und stauen sich vor dem Hindernis auf („Dislocation-Pile-Up Modell“). Es kommt infolge dessen zu Verfestigung. Zum Überwinden des Hindernisses ist mehr Spannung nötig, damit die Verformung und somit die Versetzungsbewegung weiter fortschreiten kann. In einem Polykristall haben die Körner unterschiedliche Orientierungen, die anliegende Spannung muss daher hoch genug sein, um im Nachbarkorn Gleitsysteme mit anderen Schmidfaktoren aktivieren zu können.

Außer dem „Dislocation-Pile-Up Modell“ [1, 19, 20] werden weitere Modelle vorgeschlagen, um die Festigkeitssteigerung bei kleinen Korngrößen zu erklären [21, 22]. Das „Grain Boundary Source Modell“ [19] zeichnet sich dadurch aus, dass Versetzungen in einer Korngrenze gebildet werden und ein sogenannter „Versetzungswald“ innerhalb der Körner entsteht. Dadurch werden weitere Versetzungen in ihrer Bewegung behindert und die Fließspannung nimmt zu. Im Gegensatz dazu schlägt das „Slip Distance Modell“ [23] vor, dass die Anwesenheit von Korngrenzen, linear abhängig von der Korngröße, den mittleren Hindernisabstand für Versetzungsbewegungen reduziert. Ein weiteres Modell ist das „Modell der geometrisch notwendigen Versetzungen“. Zuerst vorgeschlagen von Ashby [24] werden geometrisch notwendige Versetzungen (engl.: geometrically necessary dislocations, GND) bei plastischer Verformung im Material erzeugt, um eine kompatible Verformung ohne Kornüberlappungen oder Poren zu ermöglichen. Die erzeugten Versetzungen behindern die weitere Versetzungsbewegung, wodurch ein Härtungseffekt entsteht.

Im Korngrößenregime zwischen ca. 100 nm und 10 nm (Bereich II in *Abbildung 2.1*) kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang von versetzungsgesteuerten zu korngrenzenbasierten Mechanismen. Mit Beugungsversuchen am Synchrotron [25] sowie mit TEM-Untersuchungen (Transmissionselektronenmikroskop, TEM) an nanokristallinem Nickel mit einer mittleren Korngröße von 30 nm [26] wurde gezeigt, dass Versetzungsbewegungen in diesem Korngrößenbereich immer noch aktiv sein können.

Bei abnehmender Korngröße tritt in manchen Materialien, mit Unterschreitung einer kritischen Korngröße, eine Abnahme der Festigkeit des Materials auf (siehe schematisch Bereich III in *Abbildung 2.1*), was als „inverser Hall-Petch-Effekt“ [27, 28] bezeichnet wird. Diese kritische Korngröße ist materialabhängig und liegt für Aluminium im Bereich von 10-15 nm. Eine Abnahme der Festigkeit mit abnehmender mittlerer Korngröße wird für Nickel erst ab Korngrößen kleiner 20 nm diskutiert [29-32]. Typische Versetzungsquellen, wie z.B. Frank-Read-Quellen, können nicht mehr aktiviert werden, da die notwendige Spannung zum Ausbauchen einer Versetzung die Größenordnung der theoretischen Scherspannung erreicht. Versetzungsbewegungen werden durch kleinste Korngrößen so stark behindert, dass die Verformung von alternativen Mechanismen wie Kornrotation [33, 34], Korngrenzgleiten [35-38] sowie Bildung und Absorption von Partialversetzungen [39-41] übernommen werden muss. Auch kinetische Prozesse wie Kornwachstum sind leichter aktivierbar und haben Einfluss auf die Verformung des Materials [42, 43]. Die beschriebenen Prozesse laufen gleichzeitig im Material ab, jedoch wird der schneller ablaufende Prozess die Verformung dominieren. Da die Mikrostruktur wesentlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften polykristalliner Metalle hat, ist das Verständnis des Zusammenspiels von Versetzungen und verschiedenen Korngrößen von grundlegender Bedeutung. Im nächsten Abschnitt wird auf unterschiedliche Verformungsmechanismen verschiedener Korngrößenregime eingegangen.

2.2 Verformungsmechanismen

Nickel besitzt wie alle kfz Metalle eine dichtest gepackte Kugelpackung. Die Versetzungsbewegungen verlaufen auf den dichtest gepackten Ebenen und Richtungen und bilden zusammen zwölf Gleitsysteme. In Abhängigkeit von Kristallorientierung, Mikrostruktur, enthaltenen Legierungselementen sowie mechanischen Untersuchungsmethoden und -temperaturen kommen verschiedene Verformungsmechanismen zum Tragen. Ausgehend von der Korngröße werden drei Gruppen definiert [44]:

- mikrokristalline (mc) Metalle mit Korngrößen über 1 μm ,
- ultrafeinkristalline (ufc) Metalle mit Korngrößen zwischen 100 nm und 1 μm und
- nanokristalline (nc) Metalle mit Korngrößen unter 100 nm

Die Verformungsmechanismen mikro- und feinkristalliner (ufc und nc) Korngrößen sowie das Kriechen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

2.2.1 Mikrokristalline Metalle

Im grobkörnigen, polykristallinen Gefüge kann, im Unterschied zum Einkristall, die Verformung nicht auf einem, die ganze Probe durchziehendem, Gleitsystem ablaufen. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallorientierung benachbarter Körner kann die Deformation eines Korns nicht ohne weiteres im Nachbarkorn weiterlaufen. Es kommt daher bei konstanter Dehnrate durch Versetzungsaufstau zu Spannungskonzentrationen an Korngrenzen und Tripelpunkten, bis schließlich auch weniger günstige Gleitsysteme aktiviert werden. Die Verformung wird also hauptsächlich von intragranularen Versetzungsbewegungen kontrolliert.

Eine Anpassung der Körner an eine anliegende Spannung findet immer zuerst kompatibel statt. Körner können sich demnach nicht einzeln, sondern ausschließlich gemeinsam, ihren Nachbarkörnern angepasst, verformen. Für eine kompatible Verformung ohne Kornüberlappungen oder Porenbildung sind nach von Mises fünf unabhängige Gleitsysteme notwendig [45]. Aufgrund der vorhandenen zwölf Gleitsysteme ist diese Bedingung in kfz Metallen erfüllt und sie sind auch in polykristalliner Form duktil.

Die Versetzungsbewegung im kfz Gitter ist, ohne das Vorhandensein von Hindernissen, ohne thermische Aktivierung möglich. Sind Hindernisse wie z.B. Ausscheidungen, Fremdatome oder Korngrenzen vorhanden, so können Versetzungen diese und deren Spannungsfeld durch thermisch aktivierte Prozesse wie z.B. Quergleiten oder Klettern umgehen. Ein weiterer Prozess um Hindernisse zu überwinden ist der Orowan-Prozess. Hierbei baucht sich eine Versetzung zwischen zwei Hindernissen soweit aus, bis sich benachbarte Versetzungssegmente annihilieren können [46]. Dabei bleibt ein Versetzungsring um die Hindernisse zurück und die Versetzung kann ungehindert weiterwandern. Ist eine kompatible Verformung lokal nicht mehr möglich, so kommt es zur Rissbildung im Material.

Zwei wichtige Parameter, über die Rückschlüsse auf die dominierenden Verformungsmechanismen möglich sind, sind die Dehnratenabhängigkeit m und das Aktivierungsvolumen V . Diese sogenannten „thermischen Aktivierungsparameter“ werden bei Metallen üblicherweise mittels verschiedener Messmethoden wie z.B. Indentation [9, 47], Druckversuch [9] oder Zugversuch [6, 48, 49] untersucht. Zu den Indentationsmethoden gehören unter anderem der Indentationskriechversuch oder auch der Dehnratenwechselversuch. Die experimentelle Ermittlung von m und V wird später in Kapitel 2.3.3 erläutert.

Die Dehnratenabhängigkeit m beschreibt allgemein die Abhängigkeit der Festigkeitskennwerte von Materialien von der Geschwindigkeit

der Beanspruchung und der daraus im Werkstoff resultierenden Dehnrate und ist vom herrschenden Spannungszustand, der Prüfzeit sowie der Temperatur abhängig. Bei konstanter Temperatur lässt sich eine Veränderung der Spannung in Abhängigkeit der Dehnrate beobachten. Das bedeutet, dass entweder die benötigte Spannung eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Beanspruchung zeigt oder umgekehrt. Für kfz Metalle wurde sowohl in Dehnratenwechselversuchen [3, 9, 50], als auch in Zug- oder Druckversuchen [51, 52] ein Anstieg der Spannung mit zunehmender Dehnrate beobachtet. Für mc Nickel wird in der Literatur eine sehr geringe Dehnratenabhängigkeit zwischen 0,003 - 0,014 angegeben [18, 53-55].

Eine anschauliche Interpretation des Aktivierungsvolumens V geht aus der Tatsache hervor, dass Kristalldefekte Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen. Auf ein Versetzungssegment mit Länge l wirkt eine Gleitkraft, die normalerweise eine gewisse Ausbauchung der Versetzung zur Folge hätte. Verhindert ein Hindernis in der Mitte des Versetzungssegments das gesamte Ausbauchen, so bilden sich stattdessen zwei Bögen aus. Auf atomarer Ebene gesprochen müssen somit alle Atome im Aktivierungsvolumen sowie deren nächste Nachbarn das Hindernis durch eine thermisch angeregte Schwingung passieren. Das Aktivierungsvolumen ist demnach ein Maß, wie viele Atome beim Passieren des Hindernisses am Verformungsprozess beteiligt sind. Bei mikrokristallinen Korngrößen werden große Aktivierungsvolumen im Bereich von 100 - 1000 b^3 beobachtet und mit dem Schneiden von Waldversetzungen bzw. mit der Verformung über konventionelle Versetzungsbewegungen in Zusammenhang gebracht [18].

2.2.2 Feinkristalline Metalle

Das immer weiter wachsende Interesse an feinkörnigen (ufc und nc) Metallen ist in den zu grobkörnigen Metallen unterschiedlichen Eigenschaften begründet. Zum Beispiel sind die mechanischen Eigenschaften ultrafeinkristalliner und nanokristalliner Metalle denen grobkörnigerer Mikrostrukturen oftmals weit überlegen (vgl. Hall-Petch-Effekt in Kapitel 2.1.2).

Der hohe Korngrenzenanteil feinkörniger Metalle fungiert als sehr effektive Barriere für konventionelle Versetzungsbewegung. Aufgrund der, im Vergleich zu grobkörnigeren Strukturen, eingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten von Versetzungen, gewinnen korngrenzenbasierte Verformungsmechanismen, wie z.B. Korngrenzengleiten [56], Kornrotation [14], Zwillingsbildung, und thermisch aktivierte Versetzungsbildung und -annihilation an Korngrenzen [30, 57] mehr und mehr an Bedeutung [29, 58, 59]. Abhängig vom Spannungszustand können auch verschiedene versetzungs- oder diffusionsgetragene Verformungsmechanismen [60-62] wie Versetzungskriechen ($n \sim 3-8$) [63], Korngrendiffusionsprozesse (Coble-Kriechen, $n \sim 1$) oder scherspannungsgestriebene Korngrenzenmigration die Verformung dominieren. Die ablaufenden Verformungsmechanismen stehen in enger Abhängigkeit zur Korngröße. Drei wichtige Verformungsmechanismen feinkörniger Metalle, das Korngrenzengleiten [64-71], die thermisch aktivierte Annihilation von Versetzungen an den Korngrenzen [31, 53, 55, 72-77] sowie die Korngrenzenmigration, werden im Folgenden näher beschrieben.

Gleiten Körner in Metallen aneinander ab, so spricht man von Korngrenzengleiten. Hierbei werden Korngrenzen mittels Materialtransport in den Korngrenzen und durch das Kornvolumen eingeebnet, sodass die umliegenden Körner entlang der sie verbindenden Korngrenze gegeneinander abgleiten können [45, 78-80]. Der Materialtransport erfolgt dabei diffusionsgesteuert und verhält sich proportio-

nal zur angelegten Spannung. Das Beobachten herausgetretener Körner in der Nähe von Vickerseindrücken in ufc Al-Legierungen wurde als experimenteller Nachweis für die Gegenwart von Korngrenzengleitprozessen in ufc Metallen gesehen [9, 81, 82]. Der erhöhte Grad an freier Oberfläche, wie es bei Indentationsversuchen der Fall ist, begünstigt dieses Phänomen [83]. Wenn Korngrenzengleiten der einzig aktive Mechanismus wäre, würde das zu einer Materialanhäufung jeweils auf einer Seite der Korngrenze führen. Diese Inkompatibilität muss von einem anderen Mechanismus wie z.B. Versetzungsbe-
wegung, Korngrenzenmigration oder Diffusion von Atomen ausgeglichen werden. Die Verformung wird also immer von mehreren Mechanismen gleichzeitig getragen, wenn auch einer davon eine dominierende Rolle einnimmt [84].

Ein weiterer Ansatz für den geschwindigkeitsbestimmenden Verformungsmechanismus in feinkörnigen Metallen sind Versetzungsbewegung und Annihilation von Versetzungen an den Korngrenzen [17, 30, 31, 53, 57, 85-87]. Dieser Prozess läuft in nc und ufc Metallen thermisch aktiviert ab [6, 88-90]. Da Korngrenzen gestörte Gitterbereiche darstellen, ist es naheliegend, dass diffusionsgesteuerte Prozesse im Bereich einer Korngrenze einfacher ablaufen als im ungestörten Korninneren. Die im Material durch unterschiedliche Dehnraten hervorgerufenen unterschiedlichen Versetzungsdichten werden über Korngrenzen reguliert. Durch die ständige Erzeugung und Annihilation von Versetzungen kommt es bei konstanter Dehnrates zu einem dynamischen Gleichgewicht mit konstanter Versetzungsdichte und konstantem Fließspannungsniveau [57].

Feinkristalline Mikrostrukturen sind thermisch vergleichsweise instabil [72, 91], da mit dem zunehmenden Korngrenzenanteil auch die im Material gespeicherte Energie signifikant zunimmt. Eine geringe thermisch oder mechanisch eingebrachte Energie reicht aus, um Kornvergrößerungsprozesse zum Abbau der gespeicherten Energie anzustoßen. Bei vielen Prozessen wie z.B. Kornwachstum oder Rekris-

tallisation spielt Korngrenzenmigration in Metallen eine wichtige Rolle. In Simulationen freier Oberflächen bewegen sich Korngrenzen um ihre mittlere Position. Das Aufbringen von Scherkräften parallel zur Korngrenze kann zur Anregung von Korngrenzenmigration führen [92]. Spannungsinduzierte Korngrenzenbewegung wurden sowohl experimentell [37, 93-95] als auch in atomistischen Simulationen [92, 96-100] beobachtet und gilt in [37, 101, 102] als der für spannungsinduziertes Kornwachstum verantwortliche Prozess in nanokristallinen Metallen. Dieser Effekt konnte an ufc Kupfer, sowohl thermisch und mechanisch [70, 91, 103-105] als auch thermomechanisch induziert [72, 106], beobachtet werden. Von starkem spannungsinduziertem Kornwachstum bei Indentationsversuchen wurde schon häufig berichtet, z.B. bei Kupfer [107], dünnen nc Al-Schichten [39, 108] und nc Nickel [109].

Während bei mc Metallen nur eine geringe Dehnratenabhängigkeit nachweisbar ist (vgl. Kapitel 2.2.1), wurden schon in den 80er Jahren erhöhte Dehnratenabhängigkeiten für reines ufc und nc Aluminium in Nanoindentationsversuchen mit unterschiedlicher konstanter Dehnraten beobachtet [110]. Für ufc Nickel wurde von erhöhten Dehnratenabhängigkeiten zwischen 0,006 - 0,027 berichtet [18, 53, 59, 111-113]. Mit weiter abnehmender mittlerer Korngröße hin zu nanokristallinen Korngrößen wird in der Literatur ein starker Anstieg der Dehnratenabhängigkeit beobachtet. Sie liegt für nc Nickel im Bereich zwischen 0,018 - 0,052 [9, 12, 18, 49, 53, 54, 59, 89, 112-114]. Ein Anstieg der Dehnratenabhängigkeit mit abnehmender Korngröße wurde auch für weitere kfz Metalle wie Aluminium, Kupfer [115-118], elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer [119] oder Gold [120] gezeigt.

Die erhöhte Dehnratenabhängigkeit nanokristalliner kfz Metalle geht einher mit einer Abnahme des Aktivierungsvolumens V der thermisch aktivierten Versetzungsbewegung. Die mit abnehmender Korngröße zunehmenden Dehnratenabhängigkeiten und abnehmenden Aktivierungsvolumen in feinkörnigen kfz Metallen werden hauptsächlich

durch Korngrenzengleit-, -migrations- und -rotationsprozesse [81, 82] oder durch die Bildung eines Versetzungsnetzwerks sowie thermisch aktivierter Versetzungsbewegung und -annihilation an den Korngrenzen erklärt [4, 17, 31]. Konventionelle Versetzungsbewegung tritt immer mehr in den Hintergrund. Das Aktivierungsvolumen liefert einen Anhaltspunkt für den im Material vorliegenden Verformungsmechanismus.

Höhere Dehnratenabhängigkeiten wurden für nc Ni [121], nc Gold (Au) [120] und elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer (Cu) [122] gezeigt und Korngrenzenverformung wurde als der dominierende Mechanismus angenommen. Die gesteigerten Dehnratenabhängigkeiten in ufc Ni und Cu wurden in der Literatur mit der existierenden hohen Versetzungsdichte und der im Material ablaufenden dynamischen Erholung erklärt [12]. Eine andere Erklärung für die erhöhte Dehnratenabhängigkeit in nc und ufc Nickel ist die Annahme, dass es eine dehnratensensitive, von Korngrenzen beeinflusste Zone gibt [123]. Im Material vorhandene Zwillinge können ebenfalls einen Beitrag zur Dehnratenabhängigkeit leisten, da sie sowohl als zusätzliche Hindernisse für Versetzungen als auch als Versetzungsquellen, ähnlich den Korngrenzen, wirken können [115]. Mittels Modellen wurde gezeigt, dass eine erhöhte Dehnratenabhängigkeit außerdem mit der Emission von Stapelfehlern und Versetzungen an Korn- oder Zwillingsgrenzen einhergehen kann [56].

Mit Indentationskriech- und Spannungsrelaxationsversuchen an Nickel wurden in [124] Aktivierungsvolumen zwischen $5 b^3 - 20 b^3$ bei mittleren Korngrößen von 150 nm und 200 nm gemessen. Die reduzierten Aktivierungsvolumen sind die direkte Konsequenz aus der reduzierten Versetzungsaktivität in kfz Metallen. Sie treten auf, sobald der ratenkontrollierende Mechanismus der plastischen Verformung von Kaltverfestigung (Schneiden von Waldversetzungen) in mc Metallen [125] zu anderen korngrenzenbasierten Mechanismen in ufc und nc Metallen wechselt. Dies können z.B. Bewegung von Kinken (kink pair move-

ment), Peierls-Nabarro-Barrieren (Peierls-Nabarro Barriers), Wechselwirkung von Versetzungen mit Korngrenzen (thermisch aktiviertes Versetzungsgleiten oder Klettern [56, 126]) oder Abscherung an Korngrenzen (grain boundary shear) sein [126]. Kleine Aktivierungsvolumen von $10 - 100 b^3$ in nanokristallinen oder ultrafeinkristallinen Metallen werden von [49, 117, 127] mit thermischen Hindernissen für das Versetzungsgleiten, welche aus der Wechselwirkung von Versetzungen mit Korngrenzen resultieren, in Zusammenhang gebracht. Sehr kleine Aktivierungsvolumen von $1-10 b^3$ werden im Zusammenhang mit diffusionskontrollierten Korngrenzgleitprozessen gesehen, wie sie häufig bei mittleren Korngrößen kleiner 10 nm auftreten [124]. All diese Mechanismen können, sowohl einzeln als auch parallel nebeneinander ablaufend, eine Erklärung für die erhöhten Dehnratenabhängigkeiten und verringerten Aktivierungsvolumen sein, die für feinkörnige kfz Metalle beobachtet wird.

2.2.3 Kriechen

Verformungsmechanismen in Metallen sind grundsätzlich stark von der vorliegenden Korngröße und Mikrostruktur des Materials abhängig. Wird die Fließspannung eines Materials überschritten, so verformt sich das Material plastisch und es kommt zu bleibenden Formänderungen. Spannungen unterhalb der Fließspannung führen hingegen üblicherweise zu rein elastischen Verformungen. In Abhängigkeit von Spannung und Temperatur kommt es bei manchen Werkstoffen jedoch auch unterhalb der Fließspannung zu plastischen Verformungen. Dieses Phänomen hängt von der Dauer der Belastung und der angelegten Spannung ab und wird als „Kriechen“ bezeichnet.

Abhängig von Spannungszustand, Verformungsgeschwindigkeit und Temperatur kommen dabei verschiedene versetzungs- und diffusions-

kontrollierte Mechanismen zum Tragen. Kriechen beruht im Wesentlichen auf transkristallinen Vorgängen wie Versetzungsbewegungen und Leerstellendiffusion (Nabarro-Herring-Kriechen [128]). Aber auch interkristalline Vorgänge wie Korngrenzgleiten und Korngrenzendiffusion (Coble-Kriechen [129]) sind am Kriechen beteiligt. Die verschiedenen Kriechmechanismen treten nebeneinander und nacheinander gekoppelt auf, sodass der jeweils langsamste Prozess die Kriechgeschwindigkeit bestimmt.

Um das zeitabhängige Verhalten von Materialien in Abhängigkeit von der Spannung zu untersuchen werden Kriechversuche eingesetzt. Diese können bei Metallen mittels verschiedener Messmethoden wie z.B. Druckversuch [9] oder Zugversuch [6, 48, 49] und auch Indentation [9, 47] durchgeführt werden. Beim Kriechversuch wird eine Probe einer konstanten Belastung ausgesetzt und die dabei auftretende Verformung sowie die Zeit bis zum Bruch aufgenommen. Die sich daraus ergebende Kriechkurve beschreibt die Dehnung ϵ als Funktion der Zeit t bei konstanter Temperatur T und Spannung σ .

Mit dem Norton'schen Potenzgesetz [12] kann die Abhängigkeit der Dehnung von der Spannung für Indentationskriechversuche annäherungsweise beschrieben werden durch:

$$\dot{\epsilon} = k \cdot \sigma^n \quad (2)$$

Dabei ist k eine Konstante und n der sogenannte Kriechspannungsexponent. Er kann unter Annahme einer konstanten Mikrostruktur aus einem Norton-Plot (Kriechrate aufgetragen über der Spannung) abgeleitet werden und hängt stark vom vorherrschenden Verformungsmechanismus ab. Er steht mit der Kriechdehnratenabhängigkeit m_{CL} über folgende Gleichung in Verbindung:

$$m_{CL} = \frac{1}{n}. \quad (3)$$

Der dominierende Mechanismus kann nach Ermittlung des Kriechspannungsexponenten direkt aus den Verformungsmechanismen-Karten nach Ashby [130] abgelesen werden. Für das Diffusionskriechen liegt der Kriechspannungsexponent ungefähr bei 1, für das Versetzungskriechen bei 3 - 8.

Die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Kriechrate $\dot{\epsilon}$ im Bereich des sekundären Kriechens kann mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden [12, 131]:

$$\dot{\epsilon} = B \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(-\frac{Q}{N_A k_B T} \right). \quad (4)$$

Dabei ist B eine Konstante, G der Schubmodul, Q die Aktivierungsenergie, N_A die Avogadro-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin.

Zusätzlich lässt sich aus Gleichung (4) folgern, dass das Kriechen über Diffusionsmechanismen nach dem Arrheniusansatz ein thermisch aktivierter Prozess ist. Die Temperaturabhängigkeit ist charakterisiert durch eine experimentell ermittelte Aktivierungsenergie [110]. Abhängig von der Schmelztemperatur T_{Smp} , wird eine sogenannte homologe Temperatur T_{hom} eingeführt, ab der ausgeprägtes Kriechen zu erwarten ist:

$$T_{hom} = \frac{T}{T_{Smp}} [K] \geq 0,4. \quad (5)$$

Kriecheigenschaften sind bei erhöhten Temperaturen korngrößenabhängig [49]. Der für kfz Metalle mit zunehmender Temperatur generelle Trend ist eine zunehmende Dehnratenabhängigkeit [17]. Zur Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens sind in der Litera-

tur widersprüchliche Aussagen angegeben. In Indentationsversuchen bis 250 °C wurde bei ufc Aluminium eine Zunahme des Aktivierungsvolumens mit zunehmender Temperatur beobachtet, während mit Druckversuchen sowohl für ufc als auch für grobkörniges Aluminium ein abnehmendes Aktivierungsvolumen mit zunehmender Temperatur gemessen wurde [132]. Bei Indentationsmessungen an nc Aluminium wurde ein mit zunehmender Temperatur konstantes Aktivierungsvolumen von $5,5 b^3$ gemessen, während bei ufc Aluminium mit zunehmender Temperatur ein Anstieg des Aktivierungsvolumens von $22 b^3$ auf $34 b^3$ beobachtet wurde [14]. Die unterschiedlichen Trends bei ufc Aluminium können z.B. in der Mikrostruktur begründet sein.

2.3 Nanoindentation

Die Nanoindentation ist ein experimentelles Verfahren, um anhand verschiedener Korngrößen die Mechanismen der plastischen Verformung auf einer lokalen Skala zu untersuchen. Sie zeigt sich auch zur Untersuchung mechanischer Eigenschaften und Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle als sehr vielversprechend [6]. Parameter wie E-Modul und Härte sind sehr einfach zugänglich. Aber auch Dehnratenabhängigkeit, Aktivierungsvolumen und Aktivierungsenergie, die direkt mit den jeweiligen Verformungsmechanismen verknüpft sind, können bestimmt werden.

Dieses Unterkapitel ist in fünf Abschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt werden die Grundlagen der Nanoindentation ausführlich erläutert. Der zweite Abschnitt stellt den Indentationsgrößeneffekt (engl: indentation size effect, ISE) detailliert dar. Die folgenden beiden Abschnitte behandeln dehnratenabhängige Experimente sowie die Indentation bei erhöhten Temperaturen. Der letzte Abschnitt erläutert verschiedene Einflussfaktoren auf Nanoindentermessungen.

2.3.1 Grundlagen

Zu Beginn des 20sten Jahrhunderts wurde die klassische Härtemessung erfunden [133]. Dabei wird typischerweise eine Spitze mit definierter Geometrie in eine Probe mit geeigneter Oberflächenbeschaffenheit, d.h. mit geringer Oberflächenrauheit, gedrückt. Zur Auswertung der Härte wird der proportionale Anstieg der Prüflast im Verhältnis zur Fläche des bleibenden Indents im Material genutzt. Dieser wurde sowohl für sphärische [133], als auch für pyramidale [134] Spitzengeometrien beobachtet und ermöglicht die einfache und schnelle Charakterisierung von Werkstoffen. Für die Auswertung der klassischen Härtemessung gilt

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (6)$$

wobei P_{\max} die maximale Last und A die optisch vermessene Fläche des bleibenden Indents ist. 1939 wurde ein automatisiertes Verfahren zur Vermessung der Indentfläche vorgestellt [135]. Die Messung der Kontaktfläche erfolgt direkt an der Probe. Da dies erst nach der vollständigen Entlastung durch den Indenter möglich ist, können mit der klassischen Härtemessung nur rein plastische Eigenschaften erfasst werden. Elastische Eigenschaften sind nicht zugänglich. Die Genauigkeit der Messung der Kontaktfläche ist dabei durch die Auflösung des verwendeten Mikroskops begrenzt.

1914 wurde erstmals die Abhängigkeit zwischen Last und Eindringtiefe für die Berechnung der Härte verwendet [136]. Dies legte den Grundstein für die Weiterentwicklung der klassischen Härtemessung bis zur instrumentierten Eindringprüfung. Dabei werden beim Be- und Entlasten des Materials Last und Eindringtiefe simultan aufgezeichnet (siehe *Abbildung 2.2*) und zur Ermittlung der Materialkennwerte verwendet. Die wichtigsten Parameter sind die maximale Last P_{\max} , die Eindringtiefe

fe bei maximaler Last h_{max} und die Kontaktsteifigkeit S . h_f ist die Eindringtiefe nach der Entlastung.

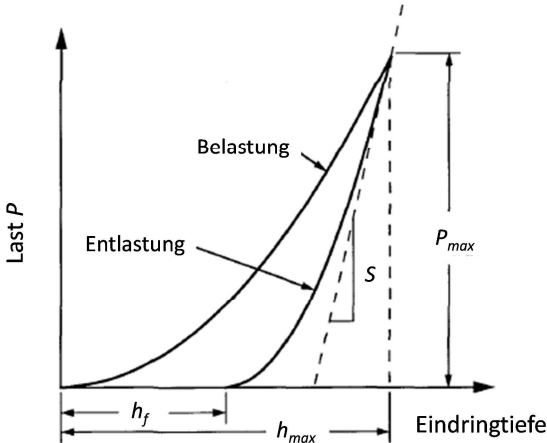


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Last-Eindringtiefekurve nach [137] mit den Parametern maximale Last P_{max} , Eindringtiefe bei maximaler Last h_{max} , Kontaktsteifigkeit S , und die Eindringtiefe nach der Entlastung h_f .

Die kontinuierliche Aufnahme der Messdaten bringt im Vergleich zur klassischen Härtemessung verschiedene Vorteile mit sich. Zum Beispiel können in einer Messung zusätzlich zu den plastischen Materialeigenschaften die elastischen Eigenschaften aus der Entlastungskurve gewonnen werden. Zudem können optisch nicht mehr auflösbare Kontaktflächen z.B. bei kleinen Eindringtiefen oder dünnen Schichten ausgewertet werden. Dies ermöglicht die, heute allgemein als Nanoindentation bezeichnete, instrumentierte Eindringprüfung in nanoskaligen Dimensionen. Sie ist in den letzten Jahren eine sehr häufig angewendete Standardmethode geworden, um Härte und E-Modul von Materialien auf kleiner Größenskala zu messen. Im Folgenden

wird die Ermittlung von E-Modul und Härtewerten aus den gemessenen Last- und Verschiebungsdaten ausführlich erklärt.

Basierend auf der Hertz'schen Kontakttheorie für sphärische Indenter [138], entwickelte Sneddon [139] die elastische Kontakttheorie unter Berücksichtigung anderer Indentergeometrien weiter. Er konnte zeigen, dass bei rotationsymmetrischen Indentern für die Abhängigkeit der Last P von der Eindringtiefe h im rein elastischen Fall gilt:

$$P = \alpha_{Sneddon} h^{m_{Sneddon}}, \quad (7)$$

wobei $\alpha_{Sneddon}$ die Sneddon-Konstante und $m_{Sneddon}$ der Sneddon-Exponent sind. Der Exponent $m_{Sneddon}$ beträgt z.B. bei kegelförmigen Indentern 2, bei Kugelindentern (Hertz'scher Kontakt) 1,5 und bei zylindrischen Prüfkörpern 1. Des Weiteren definierte er die Kontaktsteifigkeit S als Ableitung der Last nach der Eindringtiefe zu Beginn der Entlastung (siehe Gleichung (8)) [140]. Sie wird aus der Steigung einer linearen Anpassung an die oberen ca. 10 % der Entlastungskurve erhalten (siehe *Abbildung 2.2*). Aus Sneddon's Arbeiten folgt die für die Nanoindentation wichtige Sneddon-Gleichung (Gleichung (8)), mit der für alle axialsymmetrischen Indenter der reduzierte E-Modul E^* berechnet werden kann:

$$S = \left. \frac{\delta P}{\delta h} \right|_{elast.} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A_c}. \quad (8)$$

Ursprünglich für axialsymmetrische Indentergeometrien entwickelt, ist dieser Ausdruck (unter Anpassung der Flächenfunktion für die Kontaktfläche A_c) auch für jede weitere Geometrie anwendbar [125, 141]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird allerdings nur auf die Berkovich-Geometrie eingegangen. Die ideale Geometrie einer Berkovich-Spitze wird durch

$$A_c = 24,5 h_c^2 \quad (9)$$

beschrieben. Dabei ist A_c die kalibrierte Kontaktfläche und h_c die Kontakttiefe. Es lässt sich bei der Herstellung der Indenterspitzen nicht vermeiden, dass eine gewisse Abweichung zwischen idealer und realer Indentergeometrie besteht. Da die Kontaktfläche sowohl in die Auswertung der Härte als auch in die Berechnung des E-Moduls eingeht, ist eine durch gute und sorgfältige Spitzenkalibrierung angepasste Kontaktflächenfunktion für den Erhalt zuverlässiger Materialdaten unerlässlich [142]. Die Kalibrierung der Kontaktfläche erfolgt üblicherweise an einem geeigneten Material mit bekannten Eigenschaften wie z.B. Quarz. Dieses ist amorph, elastisch isotrop und zeigt keinerlei Verfestigung.

Zur Berücksichtigung der Abweichungen von der idealen Spitzengeometrie werden die Korrekturfaktoren $C1 - C8$ verwendet, um die kalibrierte Kontaktfläche A_c einer Indenterspitze mit Berkovich-Geometrie zu ermitteln [137]. Sie kann als Funktion der Kontakttiefe h_c folgendermaßen beschrieben werden:

$$A_c = 24,5 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} + C_6 h_c^{1/32} + C_7 h_c^{1/64} + C_8 h_c^{1/128} \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (9) und (10) geht hervor, dass für die Kalibrierung der Kontaktfläche nicht die gemessene Eindringtiefe h , sondern die Kontakttiefe h_c verwendet wird. Die gemessene Eindringtiefe setzt sich, wie in *Abbildung 2.3* gezeigt, additiv zusammen aus der Kontakttiefe h_c und dem Abstand der Oberfläche vom ersten Materialkontakt des Indenters h_s : $h = h_c + h_s$.

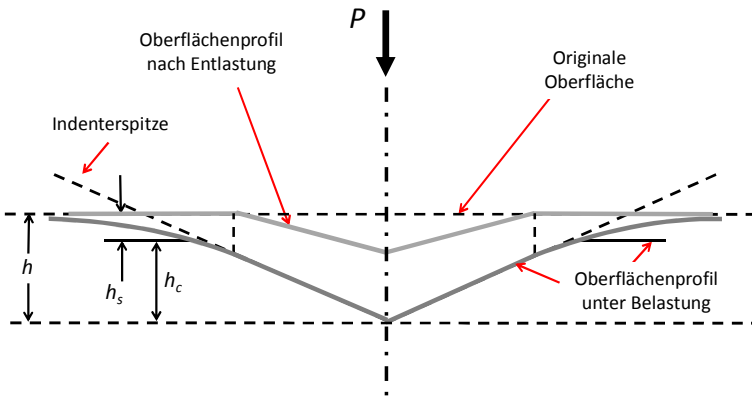


Abbildung 2.3: Schematischer Querschnitt eines Indents für eine konische Indentergeometrie nach [137].

Die Eindringtiefe h wird verwendet um, mit Hilfe der Geometriekonstanten ϵ_g , die von der Indentergeometrie abhängt und für Berkovich-Indenter einen Wert von 0,75 [143] annimmt, auf die Kontakttiefe h_c rückzurechnen:

$$h = h_c + \epsilon_g \frac{P}{S}. \quad (11)$$

Die Effekte eines nicht starren Indenters auf die Last-Verschiebungskurve können effektiv durch die Einführung eines reduzierten E-Moduls E^* berücksichtigt werden, welcher die elastischen Eigenschaften des Indenters (E-Modul E_i und Poissonzahl ν_i des Indenters) mit denen der Probe (E-Modul E und Poissonzahl ν der Probe) verbindet. Daraus ist der E-Modul E des geprüften Materials

zugänglich [54]: $\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$. Die Poissonzahl von

Nickel, die für alle in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen verwendet wurde, ist 0,31. Die Härte H eines Materials kann aus dem

Verhältnis der wirkenden Last P und der Kontaktfläche A_c folgendermaßen berechnet werden [144]:

$$H = \frac{P}{A_c} . \quad (12)$$

Die gängigste Auswertemethode für elastisch-plastische Materialien wurde von Oliver & Pharr beschrieben [125, 137]. Sie basiert auf den Arbeiten von Sneddon und beschreibt die Lastabnahme zu Beginn der Entlastung im Unterschied zu Sneddon nicht durch einen linearen, sondern durch einen Potenzansatz der Form:

$$P = A_{O\&P} (h - h_f)^{m_{O\&P}} . \quad (13)$$

Durch Differenzieren nach der Eindringtiefe wird daraus die Kontaktsteifigkeit S bestimmt. Die Parameter $A_{O\&P}$, $m_{O\&P}$ und h_f werden dabei als Fitparameter angenommen. Aus der so ermittelten Kontaktsteifigkeit ist über Gleichung (8) der E-Modul zugänglich und unter Verwendung der Last aus Gleichung (13) kann mit Gleichung (12) die Härte ermittelt werden. Das verwendete A_c ist dabei die kalibrierte Kontaktfläche (vgl. Gleichung (10)).

Zusätzlich ist bei der Nanoindentation die Verwendung der CSM-Methode (engl.: Continuous stiffness measurement, CSM) möglich, bei der dem Lastsignal ein AC Signal mit kleiner sinusförmiger Schwingung überlagert wird und dabei die Verschiebung von Amplitude und Phase gegenüber der Tiefenmessung gemessen wird. Die grundlegende Überlegung ist, dass die Amplitude der Oszillation so klein ist, dass der Verlauf des Last- und Eindringtiefensignals nicht beeinflusst wird. Üblicherweise wird daher eine Amplitude von 1-2 nm verwendet. Die Oszillation der Last führt an jedem Punkt der Kurve zu einer kurzen Entlastung des Materials, aus der die Steifigkeit berechnet werden kann. Bei der dynamischen Auswertung von CSM-Daten wird die kontinuierlich ermittelte Steifigkeit mit der zugehörigen Last während

des Belastungssegments für die Berechnungen der Materialkennwerte verwendet. Ein großer Vorteil der CSM-Methode ist die Möglichkeit, mit nur einem Indentationsversuch Informationen über die gesamte Eindringtiefe zu erhalten.

2.3.2 Indentationsgrößeneffekt

Wenn man annimmt, dass Plastizität durch klassische kontinuumsmechanische Konzepte ohne innere Längenskala beschrieben werden kann, sollte sich die Härte unabhängig von der Eindringtiefe verhalten. Bei kristallinen Metallen wird jedoch häufig ein sog. Indentationsgrößeneffekt (ISE) beobachtet, der durch eine, bis auf ein konstantes Niveau, abnehmende Härte mit zunehmender Eindringtiefe gekennzeichnet ist [83, 112, 145-150] (siehe Schemazeichnung in *Abbildung 2.4*).

Erste Beobachtungen eines ISE wurden bei Vickersmessungen mit optischer Vermessung der Kontaktfläche gemacht [151-153]. Diese experimentellen Beobachtungen führten, unter Verwendung verschiedenster Spitzengeometrien wie pyramidalen oder sphärischen Indentern, zu zahlreichen Forschungsaktivitäten, um den ISE zu erklären.

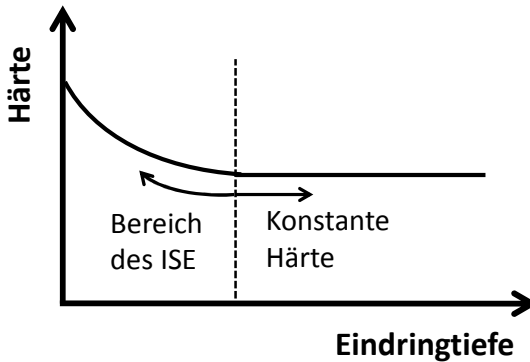


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Indentationsgrößeneffekts (ISE).

Im Gegensatz zu sphärischen Geometrien erzeugen Berkovich-Indenter, wegen ihrer Selbstähnlichkeit, unabhängig von der Kontakttiefe stets das gleiche Verzerrungsfeld im Material. Dies führt zu einer konstant eingebrachten mittleren plastischen Dehnung von ca. 8 %, die nur vom Öffnungswinkel der Pyramide abhängig ist. Daher wird für selbstähnliche Indentergeometrien kein Größeneffekt erwartet. Dennoch konnte sowohl mit sphärischen als auch mit pyramidalen, geometrisch selbstähnlichen Prüfkörpern [6, 83, 154-160] bei verschiedenen Metallen [147, 148, 161, 162], Keramiken [162-164] und Halbleiter-Materialien [165] ein ISE nachgewiesen werden. In weiteren experimentellen Studien wurde gezeigt, dass Materialien mit bestehender hoher Versetzungsdichte, wegen ihrer sehr kleinen internen Längenskala, keinen oder keinen ausgeprägten ISE aufweisen. Beispiele sind mittels schwerer plastischer Verformung (engl.: severe plastic deformation, SPD) hergestellte, ultrafeinkörnige Metalle [145] oder amorphe Materialien wie Quarz [137, 140].

Erste Erklärungen des ISE sahen die Ursachen in Probenpräparation (Rauheit der Probe, das Verbleiben von Verformungsschichten auf der

Oberfläche [112, 155]) und Oberflächenkontaminationen [166], insbesondere mit Oxiden [167]. Aber auch Reibung zwischen Indenter und Probe [168] und eine unzureichende Kalibrierung der Indenter Spitze können zum Auftreten des ISE beitragen. Diese Probleme sind keineswegs bereits gelöst, können jedoch heutzutage durch deutlich verbesserte oder neue Präparationsverfahren, wie z.B. Elektropolieren oder chemisches Ätzen der Probenoberfläche, und durch eine viel höhere Genauigkeit bei der Spitzenherstellung stark eingedämmt werden. Beim Durchführen der Experimente muss diesen möglichen Fehlerquellen mit großer Sorgfalt begegnet werden. Doch selbst bei perfekt präparierten metallischen [146] und ionischen [169] Proben kommt es vor, dass die Härte bei kleineren Eindringtiefen höhere Werte annimmt.

In der Vergangenheit wurden verschiedene mechanisch basierte (Härtungsmechanismen durch Versetzungsbewegungen) [149, 170-172] oder phänomenologisch basierte Konzepte vorgestellt, um das Verformungsverhalten von Metallen während eines Indentationsversuchs, durch die Einführung eines materialabhängigen Längenparameters in die Kontinuumsplastizität [173, 174], zu beschreiben [112].

Der Fokus lag auf kristallinen Materialien, bei denen die Verformung über Versetzungsbewegungen stattfindet und Wechselwirkungen zwischen Versetzungen die Festigkeit bestimmen. Beim Vergleich sphärischer und pyramidaler Spitzengeometrien wurde die Versetzungsdichte der geometrisch notwendigen Versetzungen (GND) genutzt, um die Geometrien über ähnlich große, im Material eingebrachte effektive plastische Dehnungen zu vergleichen [159]. Neuere Untersuchungen schreiben die hohen Härten bei kleinen Eindringtiefen der geringen Versetzungsdichte zu, während die konstante Härte bei großen Eindringtiefen mit einem Gleichgewicht aus Verfestigung und dynamischer Erholung erklärt wird [175]. Das meistbenutzte mechanistische Modell zur Beschreibung des Indentationsgrößenef-

fekts stellt jedoch das Nix-Gao-Modell [149] dar. Es ist für Einkristalle gültig und wird im Folgenden näher erläutert.

Spannungsgradienten und die damit verbundenen geometrisch notwendigen Versetzungen stellen den Ursprung des ISE dar [173]. Nix und Gao [149] nahmen an, dass eine kompatible plastische Verformung ohne Porenbildung durch die Bildung und Bewegung geometrisch notwendiger Versetzungen [24] innerhalb der plastischen Zone ermöglicht wird. Gleichzeitig liegen statistisch gespeicherte Versetzungen (engl.: statistically stored dislocations, SSD) im Material vor. Die totale Versetzungsdichte ρ_{total} setzt sich additiv aus den Dichten geometrisch notwendiger ρ_{GND} und statistisch gespeicherter ρ_{SSD} Versetzungen zusammen: $\rho_{total} = \rho_{GND} + \rho_{SSD}$.

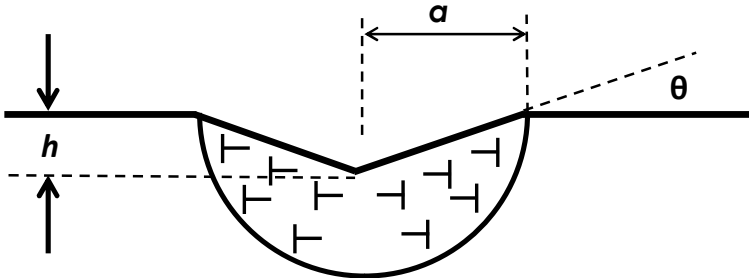


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der geometrisch notwendigen Versetzungen, die durch die plastische Verformung bei der Nano-indentation gebildet werden. Es entspricht h der Eindringtiefe, a dem Indenterradius und θ dem Winkel zwischen Indenter- und Probenoberfläche.

Mit den Annahmen einer selbstähnlichen Indentergeometrie, des Vorhandenseins von SSD im Material und, dass die GND nur in einem hemisphärischen Bereich (plastische Zone) unter dem Indenter mit dem Radius a entstehen (siehe *Abbildung 2.5*), wird die Dichte der GND ρ_{GND} beschrieben durch $\rho_{GND} = (3 \tan^2 \theta) / (2bh)$. Dabei ist b

der Burgersvektor des untersuchten Materials. Die Härte H ist mit der Spannung σ über die Taborgleichung und die Spannung mit der totalen Versetzungsdichte über die Orowan-Taylorgleichung $H/3 = \sigma = \sqrt{3\alpha G b \sqrt{\rho_{total}}}$ verbunden. Dabei ist α eine Konstante und G der Schubmodul. Die Dichte der GND ist invers proportional zur Eindringtiefe. Durch Kombination dieser Beziehungen ergibt sich die Nix-Gao-Gleichung:

$$H = H_0 \left(1 + \frac{h^*}{h_c} \right)^{1/2}. \quad (14)$$

Dabei ist H_0 die intrinsische Härte bei der infiniten, gegen unendlich gehenden, Eindringtiefe und h^* ein Längenparameter, der von der Geometrie des Indenters und vom Material selbst abhängt [149]. Er ist ein Maß für den Abstand zweier Hindernisse im Einkristall [173] und wird häufig als mittlere freie Weglänge einer Versetzung [22, 149, 176, 177] bezeichnet. Da im Einkristall keine Korngrenzen vorliegen, hängt h^* daher nur von der im Material vorhandenen Versetzungsdichte (SSD und GND) und der Fremdatomkonzentration ab.

Es wurde weiterhin beobachtet, dass der ISE stark von mikrostrukturellen Parametern wie zum Beispiel Korngröße und Versetzungsdichte des Materials abhängt [6]. Auch hat die Größe der plastischen Zone einen großen Einfluss auf den ISE. In der Literatur werden plastische Zonen beobachtet, die die im Nix-Gao-Modell angenommene Größe zum Teil deutlich übersteigen [112, 145, 146] oder von der Kristallorientierung beeinflusst [178] sind. Die Annahme des Nix-Gao-Modells für die Größe der plastischen Zone ist daher nicht immer erfüllt.

Um die Härte vom ersten elastischen Kontakt bis zur tiefenunabhängigen Härte [112] zu beschreiben, ist die Berücksichtigung des Speichervolumens der GND innerhalb der plastischen Zone [145, 179] von großer Bedeutung. In [145] wird, wie nachfolgend dargestellt, ein

Korrekturfaktor f eingeführt, der die tatsächliche Größe der plastischen Zone beschreibt. Die Nix-Gao-Gleichung mit Verwendung der Versetzungsdichten, des Taylor-Faktors $M = 3$, des Constraint-Faktors $c^* = 2,8$, der Konstante $\alpha = 0,5$, des Schubmoduls $G = 76$ GPa, und des Burgersvektors $b = 0,1762$ nm von Nickel lautet:

$$H = Mc^* \alpha G b (\rho_{SSD} + \rho_{GND})^{1/2}. \quad (15)$$

Sie führt mit der zusätzlichen Annahme, dass die Dichte der GND direkt aus der Indentergeometrie folgendermaßen bestimmt werden kann [83, 112, 145, 149]:

$$\rho_{GND} = \frac{3}{2} \frac{1}{f^3} \frac{\tan \theta}{bh}, \quad (16)$$

zu einer Aussage über die Größe der plastischen Zone unterhalb des Eindrucks. Fasst man Gleichung (15) und Gleichung (16) zusammen und vergleicht sie mit Gleichung (14), so wird für H_0 und h^* folgender Zusammenhang deutlich:

$$H_0 = Mc^* \alpha G b \rho_{SSD}^{1/2} \quad (17)$$

und

$$h^* = \frac{3}{2} \frac{1}{f^3} \frac{\tan \theta}{b} \frac{1}{\rho_{SSD}}. \quad (18)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen Indenter- und Probenoberfläche ($19,7^\circ$ für eine Berkovich-Spitze) und der Parameter f stellt ein Maß für das Volumen dar, in dem die GND bei der Verformung gebildet werden [180].

2.3.3 Dehnratenabhängige Experimente

Die Nanoindentation wird stetig zu kleineren Dimensionen, höheren Temperaturen oder fortgeschritteneren Methoden weiterentwickelt. Mit dieser Entwicklung wird eine Untersuchung komplexerer Phänomene, wie z.B. des zeitabhängigen Materialverhaltens, möglich. Als wesentlicher Unterschied zur konventionellen Methode wird bei der Messung zeitabhängiger Parameter entweder eine konstante Last auferlegt und die resultierende Verschiebung gemessen (Kriechen) [131] oder eine bestimmte Verschiebung aufgebracht und die Last als Funktion der Zeit (Relaxation) [13, 49, 124] ermittelt, um die viskoelastischen Eigenschaften des Materials zu untersuchen. Verschiedene Methoden, Parameter der zeitabhängigen Verformung und der Einfluss der Temperatur werden im Folgenden näher erläutert.

Mit Kriechexperimenten kann der Einfluss der Spannung auf die Kriechrate bei konstanter Temperatur untersucht werden (vgl. Kapitel 2.2.3). Für die Nanoindentation bedeutet das, dass die vorgegebene Last P (engl.: constant load, CL) oder Lastrate $\dot{P} = dP/dt$ (engl.: constant rate of load, CRL) vom Indenter konstant gehalten wird. In beiden Fällen wird die Eindringtiefe des Indenters h über der Zeit t gemessen. Daraus ergibt sich die Kriechrate $\dot{\epsilon}$ (siehe *Abbildung 2.6 a*).

Die ermittelte Härte wird in eine Spannung umgerechnet. Hierbei nutzt man den Zusammenhang von Härte H und Fließspannung σ_f über einen Constraint-Faktor c^* [181]:

$$H = c^* \cdot \sigma_f. \quad (19)$$

Dieser ist nur von der Spitzengeometrie abhängig. Die Spannung bei der repräsentativen Dehnung wird im Folgenden als „Äquivalente Spannung $\sigma_{\bar{\epsilon}}$ “ bezeichnet. Damit ist es möglich, erhaltene Daten

verschiedener Messmethoden und verschiedener Materialien vergleichbar zu machen.

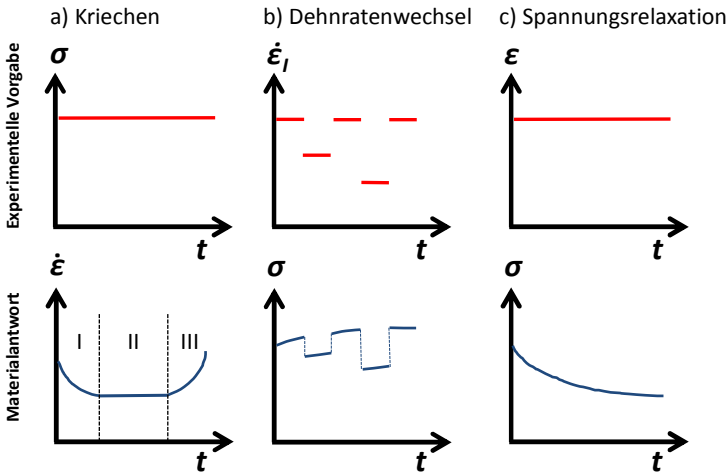


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung verschiedener Nanoindentationsversuche: a) Kriechen, b) Dehnratenwechsel, c) Spannungsrelaxation.

Da Indentationskriechversuche sehr einfach durchführbar sind, wurden sie, auch unter Anwendung der CSM-Methode mit kontinuierlicher Messung der Kontaktsteifigkeit [8], vielfach verwendet [10, 11, 148, 182]. Das Kriechverhalten ist abhängig von Material und Maximallast im Experiment. Dabei verändert sich nicht nur die maximale Eindringtiefe, sondern auch der Beginn der Entlastungskurve, sodass die Berechnung der Kontaktsteifigkeit und damit die Berechnung des E-Moduls und der Härte beeinflusst werden.

Die meisten Nanoindentationskriechexperimente an Metallen wurden bei geringen Temperaturen und mit vergleichsweise kurzen Haltezeiten durchgeführt [131, 183-185]. Im einachsigen Zugversuch können die vorherrschenden Verformungsprozesse nur auf einer makroskopi-

schen Skala, also über mehrere Körner gemittelt, verfolgt werden [118, 186]. Mit der Nanoindentation ist eine Untersuchung auf einer lokalen Skala möglich. Dadurch kann auch eine Untersuchung kleiner Probenvolumen, dünner Schichten oder des Verhaltens einzelner Körner im Polykristall erfolgen.

Wird mit der Nanoindentation der Einfluss der Dehnrates auf die Spannung bei konstanter Temperatur untersucht, so führt das zu Indentationsversuchen mit konstanter Dehnrates (CSR). Hierbei wird ein selbstähnlicher Indenter derart belastet, dass die Last rate dividiert durch die Last, die sogenannte Indentationsdehnrates, konstant gehalten wird: $\dot{P}/P = \text{konst.}$ [50]. Die effektive Dehnrates $\dot{\epsilon}_I$ kann aus dem Quotienten von Eindringrate $\dot{h} = dh/dt$ und Eindringtiefe h berechnet werden und ist im lastgeregelten Fall über folgenden proportionalen Zusammenhang mit der Indentationsdehnrates \dot{P}/P verknüpft:

$$\dot{\epsilon}_I = \frac{\dot{h}}{h} \approx \frac{1}{2} \frac{\dot{P}}{P}. \quad (20)$$

Aus Gleichung (20) geht hervor, dass durch die Vorgabe eines konstanten \dot{P}/P -Verhältnisses eine konstante effektive Dehnrates eingestellt werden kann. Bei der Verwendung der Methode mit konstanter Dehnrates müssen viele unterschiedliche Indentationsversuche mit jeweils konstanter effektiver Dehnrates durchgeführt werden, um die Dehnratesabhängigkeit eines Materials zu bestimmen [187, 188].

Durch implementierte Dehnrateswechsel während eines einzelnen Indentationsversuchs, die sogenannten Dehnrateswechselversuche (engl.: strain rate jump, SRJ), kann die Messung mit unterschiedlichen Dehnrates an derselben Stelle erfolgen. Dies reduziert die Streuung der Daten, die durch unterschiedliche Mikrostrukturen der Messstel-

len hervorgerufen werden können, erheblich [9]. Bei einem Dehnratenwechselversuch, wie er schematisch in *Abbildung 2.6 b*) dargestellt ist, wird die auferlegte Dehnrade abrupt verändert und der resultierende Härteunterschied aufgenommen. So können während eines einzelnen Indentationsversuchs Indentationsdaten bei verschiedenen Dehnraten erhalten werden.

Die Dehnratenabhängigkeit m kann entweder aus einem Dehnratenwechselversuch oder aber zeitintensiver aus vielen Versuchen mit konstanter aber unterschiedlicher Dehnrade ermittelt werden [31, 126, 189, 190]. Für Dehnratenwechselversuche wird sie in dieser Arbeit mit m_{SRJ} bezeichnet und kann über Gleichung (21):

$$m_{SRJ} = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \approx \frac{\partial \ln H}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (21)$$

berechnet werden.

Das Aktivierungsvolumen V kann, sowohl aus Dehnratenwechsel- als auch aus Kriechversuchen, über folgenden Zusammenhang bestimmt werden [111, 124, 131, 191, 192]:

$$V = \sqrt{3} k_B T \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right). \quad (22)$$

Das Aktivierungsvolumen wird über die Gleichung $mVH = 3\sqrt{3}k_B T$ und Gleichung (19) mit der Dehnratenabhängigkeit in Verbindung gebracht [56] und ein inverser Zusammenhang der beiden Größen wird deutlich. Unter Annahme einer konstanten Mikrostruktur kann das Aktivierungsvolumen berechnet werden. Dieses gibt einen Hinweis auf die im Material vorliegenden Verformungsmechanismen (vgl. Kapitel 2.2).

Die zeitabhängige Spannungsabnahme bei konstanter Verformung nennt man Spannungsrelaxation. Mit Spannungsrelaxationsversuchen

ist es möglich, Materialeigenschaften bei konstanter Mikrostruktur zu ermitteln [49]. Ziel eines Spannungsrelaxationsversuchs [193] ist es, die Spannungsentwicklung bei konstant gehaltener Dehnung ε aufzunehmen (siehe *Abbildung 2.6 c*). Diese ist sowohl von der anliegenden Spannung als auch von der Temperatur abhängig. Eine Erhöhung dieser Parameter führt zu einem beschleunigten Relaxationsverhalten im Material. Im Versuch wird eine Probe bei konstanter Temperatur zunächst einer Verformung unterworfen, üblicherweise einer Dehnung mit konstanter Geschwindigkeit. Bei einem bestimmten Dehnwert wird nicht weiter belastet. Ab diesem Zeitpunkt wird das zeitliche Abklingen der Spannung, also die Spannungsrelaxation des Materials, gemessen. In dem Maße, in dem die durch die Belastung eingebrachte elastische Verzerrung in der Probe abgebaut wird, geht auch die Spannung σ bzw. die Last P zurück. Die für Spannungsrelaxationsversuche typische exponentielle Abnahme der Spannung mit der Zeit (siehe *Abbildung 2.6 c*) ist durch folgende Gleichung beschrieben [49, 124, 131, 192, 194]:

$$\Delta\tau = \frac{k_B T}{V} \ln\left(1 + \frac{t}{c}\right). \quad (23)$$

Dabei ist $\Delta\tau$ die relative Spannungsabnahme, t die Zeit und c eine Zeitkonstante. Wie aus Indentationskriechexperimenten und Dehnratenwechselversuchen ist auch aus diesen Versuchen das Aktivierungsvolumen V zugänglich.

2.3.4 Indentation bei erhöhten Temperaturen

Bei Raumtemperatur ist das Indentationsverfahren in den letzten Jahrzehnten zu einem Standardverfahren geworden, um schnell und genau Materialien und ihre mechanischen Eigenschaften charakterisieren zu können. Wie alle mechanischen Eigenschaften sind auch

Härte und E-Modul temperaturabhängig und die Erweiterung der Nanoindentation hin zu hohen Temperaturen ist ein aktuell stark frequentiertes Forschungsgebiet.

Für erste Versuche wurde eine komplette Nanoindenteranlage in einen temperaturkontrollierten Raum gestellt, um bei 34 °C Messungen an niedrig schmelzendem Selen durchzuführen, das wegen seiner hohen homologen Temperatur ein geeignetes Probenmaterial darstellte [184]. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Hochtemperatur-Nanoindentation sehr schnell weiterentwickelt, hin zu höher schmelzenden und daher technisch wichtigen Materialien wie Eisen, Nickel und Kupfer. Die Hochtemperatur-Nanoindentation eröffnet viele neue wissenschaftliche Möglichkeiten wie z.B. die Untersuchung thermisch aktivierter Prozesse. Die Entwicklung wurde immer wieder von verschiedenen Autoren festgehalten [195-204]. Kommerziell verfügbare Systeme liefern bis Temperaturen von ca. 800 °C verlässliche Daten [146]. Allerdings werden Messungen bei höheren Temperaturen noch immer durch die technischen Möglichkeiten, wie z.B. Aufbringung der Temperatur, Temperaturkonstanz, Temperaturdifferenz von Indenter Spitze und Probe, Degradation des Spitzenmaterials und die thermische Beeinflussung der Verschiebungsmessung, limitiert.

Im Laufe der Entwicklungen haben sich zwei gängige Methoden der Hochtemperatur-Nanoindentation herauskristallisiert. Bei der ersten Methode wird die Probe auf eine beheizte Platte aufgebracht, während die Spitze mit thermisch isoliertem Schaft selbst nicht beheizt wird. Um die Spitze auf die Temperatur der Probe zu bringen, wird sie vor dem Test über einen längeren Zeitraum, mit einer geringen konstanten Last, mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht [205]. Der zweite Ansatz sieht einen vollständig isothermen Kontakt zwischen Spitze und Probe vor [198], welcher von großer Wichtigkeit ist. Probe und Spitze werden gleichermaßen aktiv geheizt [150, 189]. Heutzutage stehen Literaturdaten verschiedener Materialien und Testmethoden, darunter Mikrodruckversuche bis 700 °C, zur Verfü-

gung, bei denen z.B. E-Modul und Fließspannung von Nickel-Mikrosäulen konsistent zu bekannten Literaturwerten gemessen wurden [199, 203]. In Versuchen an Al_2O_3 konnte mittels Hochtemperatur-Nanoindentation wie erwartet eine Abnahme der Härte mit zunehmender Temperatur nachgewiesen werden. Eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik sowie zukünftige Herausforderungen gibt [202].

Das Auftreten thermisch bedingter Abweichung in der Verschiebungsmessung beeinflusst maßgeblich die Messung der korrekten Eindringtiefe. Dies könnte eine Erklärung für die große Streuung der bisher für Kriechversuche in der Literatur erfassten Daten sein [10]. Speziell bei höheren Testtemperaturen und langen Messzeiten nimmt der thermische Einfluss auf die Messdaten signifikant zu und muss durch eine sorgfältige Auswertung und Korrektur der Daten berücksichtigt werden.

Weitere Schwierigkeiten sind vor allem Probenoxidation [197], Degradation der Spitze [204], Temperaturregelung und Temperaturschädigung der Messelektronik. Die aktuell am häufigsten verwendeten Spitzen sind aus Borcarbid oder Diamant. Sie behalten auch bei hohen Temperaturen eine hohe Härte bei [132]. Jedoch kommt es bei der Indentation von Diamant in Stahl rasch zu Carbidbildung. Dies verursacht eine sehr schnelle Degradation der Spitze und damit eine deutliche Verschlechterung der Spitzeneigenschaften. Weitere Einflüsse, die zu einer deutlichen Abweichung in den Messergebnissen führen können, sind die Geschwindigkeit und Taktung der Pumpleistung des Kühlwassers, welches für eine konstante Spitzentemperatur sorgt, sowie die Konstanz der Kühlwassertemperatur selbst. Im nachfolgenden Abschnitt werden verschiedene Einflussfaktoren auf Nanoindentationsdaten behandelt.

2.3.5 Einflussfaktoren auf Nanoindenterdaten

Um nur Effekte der Probe zu ermitteln, ist eine Korrektur der Maschinensteifigkeit notwendig. Die aus den Last-Verschiebungsdaten ermittelte Kontaktsteifigkeit S ist gleich der inversen Gesamtnachgiebigkeit C_{ges} . Diese setzt sich additiv aus der Nachgiebigkeit des Rahmens C_{Rahmen} und der Nachgiebigkeit der Probe C_{Probe} zusammen. Es ist $C_{ges} = C_{Probe} + C_{Rahmen}$. Durch Einsetzen der Sneddon-Gleichung (Gleichung (8)) für die Nachgiebigkeit der Probe gilt folgender Zusammenhang [142]:

$$C_{ges} = \frac{\sqrt{\pi}}{2E^* \sqrt{A_c}} + C_{Rahmen} \quad (24)$$

Wird die Gesamtnachgiebigkeit C_{ges} über $1/\sqrt{A_c}$ aufgetragen, so entspricht der y-Achsenabschnitt der erhaltenen Geraden der Rahmensteifigkeit. Die Gesamtsteifigkeit wird anschließend mit der ermittelten Rahmensteifigkeit korrigiert um die Nachgiebigkeit der Probe zu ermitteln.

Weiterhin hat die Festlegung des Erstkontakts der Indenterspitze mit der Probenoberfläche einen Einfluss auf die Verschiebungsdaten. Sobald die Indenterspitze die Probe berührt steigt die Last mit der Zeit an. Anhand dessen wird der Nullpunkt der Verschiebungsdaten festgelegt. Dies sollte mit großer Sorgfalt geschehen.

Einen weiteren Einfluss auf die Verschiebungsdaten hat die Rauheit der Proben. Bei Oberflächenunebenheiten in der Größenordnung der Indentergeometrie kann es vorkommen, dass die Indenterspitze einmal auf einem „Berg“ und einmal in einem „Tal“ auf der Probe aufsetzt. Beides spiegelt nicht die tatsächliche Oberfläche wieder und führt zu einer Veränderung der Verschiebungsdaten. Dieser Effekt kommt vor allem bei pyramidalen Indentergeometrien und kleinen

Lasten zum Tragen. Für sphärische Indentergeometrien sind die Einflüsse eher gering. Die Rauheit einer Oberfläche kann zum Beispiel über den Parameter der quadratischen Rauheit R_q quantifiziert werden. R_q entspricht dem quadratischen Mittel:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} z^2(x) dx}. \quad (25)$$

Dabei ist l_n die Gesamtmessstrecke und $z(x)$ die Amplitude als Funktion der Messlänge x . Um die Oberflächengüte bzw. Rauheit einer Probe zu verbessern ist es üblich, die Probe einem Polierprozess zu unterziehen. Dabei werden Poliersuspensionen mit abnehmender Partikelgröße zu Hilfe genommen. Sauberes und sorgfältiges Arbeiten ist unbedingt notwendig, um ein gutes Ergebnis zu erzielen. Nanoindentationsdaten zeigen auch eine starke Abhängigkeit von der Art der Präparation. Durch mechanisches Polieren wird eine mehr oder weniger starke Defektschicht in die Probenoberfläche eingebracht [5]. Um den Einfluss dieser verfestigend wirkenden Defektschicht zu reduzieren empfiehlt es sich, einen Elektropolierschritt anzuhängen.

Einen signifikanten Einflussfaktor stellt bei allen Methoden die Messzeit und damit der Einfluss der thermisch induzierten Abweichung in der Verschiebungsmessung dar. Dies ist dem Aufbau des Nanoindentationssystems geschuldet, da die Aufnahme der Verschiebung nicht direkt an der Probe, sondern mittels kapazitiven Wegaufnehmers in der Säule des Indentationskopfes stattfindet. Die gemessene Verschiebung enthält neben der Verschiebung der Indenterspitze zusätzliche, nicht werkstoffspezifische Anteile. Dies führt eventuell zu großen, schwer zu berücksichtigenden systematischen Fehlern in den Messergebnissen [206]. Je länger die Haltezeit und damit die Dauer einer Messung sind, desto größer sind die Ungenauigkeiten in den Messergebnissen. Um dies zu quantifizieren wird in aller Regel bei Erreichen von 90 % der Entlastung ein Haltesegment mit konstanter Last in die Messung eingefügt. Mit der dabei ermittelten Driftrate

(lineare Abschätzung der Verschiebungs-Zeit-Daten aus dem Halte-segment) werden die Verschiebungsdaten anschließend korrigiert.

Um die Beeinflussung der Last- und Verschiebungsdaten durch Erschütterungen während der Messung zu reduzieren bzw. zu vermeiden, sind die verwendeten Geräte auf aktiv gedämpften Probentischen gelagert. Grundsätzlich ist die Last jedoch eine sehr zuverlässige Messgröße und deutlich weniger fehlerbehaftet als die Verschiebungsmessung. Ihr Fehler wird nur durch die Genauigkeit bestimmt, mit der die Last auf die Probe aufgebracht werden kann. Dies wird bei der Erklärung der verwendeten Geräte in Kapitel 3.2.1 näher beschrieben.

Neben einer unzureichenden Kontaktflächenkalibrierung der Indenterspitze, können zwei weitere Effekte, Pile-Up und Sink-In (vgl. *Abbildung 2.7*), die Bestimmung der Kontaktfläche beeinflussen [142] und zu einer Veränderung der ermittelten Daten führen. Unter Pile-Up versteht man einen plastischen Aufwurf um den verbleibenden Eindruck herum an der Materialoberfläche, während es beim Sink-In zu einem verstärkten Einsinken des Eindrucks gegenüber der Oberfläche kommt. Auftreten und Größe der beiden Effekte werden von zwei Dingen maßgeblich bestimmt. Zum einen vom E/H-Verhältnis und zum anderen vom Verfestigungsverhalten des zu untersuchenden Materials. Betrachtet man dasselbe kfz Metall (z.B. Nickel), so bleibt der E-Modul konstant und der auftretende Kontaktflächeneffekt ist abhängig von der Härte des Materials, die wiederum maßgeblich durch die Korngröße beeinflusst wird.

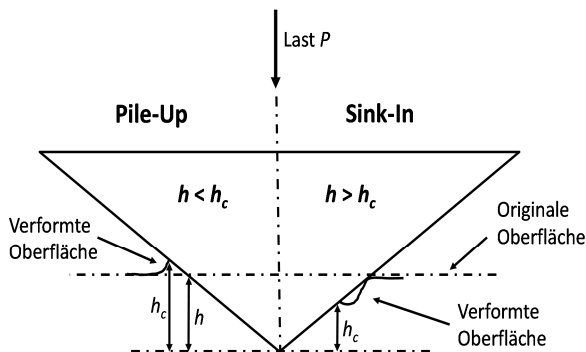


Abbildung 2.7: Schematischer Querschnitt eines Indents unter Last zur Darstellung von Pile-Up (links) und Sink-In (rechts) für eine konische Indentergeometrie zusammengeführt aus [137] und [207].

In kfz Metallen kleiner Korngrößen werden die Versetzungen durch die vielen Korngrenzen in ihrer Bewegung sehr stark eingeschränkt. Es kommt zu einer Härtesteigerung, die mit dem Hall-Petch-Effekt erklärt werden kann. Diese Materialien zeigen, im Vergleich zu grobkörnigem Material, wenig bis keine Verfestigung und besitzen ein kleines E/H -Verhältnis. Bei der Indentation kommt es zu einem starken Materialaufwurf (Pile-Up) entlang der Flanken des Indenters [207]. Dadurch ist die tatsächliche Kontakttiefe größer als die gemessene Eindringtiefe, was zu einer Unterschätzung der Kontaktfläche aus den gemessenen Last-Verschiebungsdaten um bis zu 60 % führen kann [208]. Die mechanischen Eigenschaften des untersuchten Materials werden überschätzt.

Im Gegensatz dazu weisen kfz Metalle großer Korngrößen ein starkes Verfestigungsverhalten auf und besitzen ein hohes E/H -Verhältnis. Versetzungsbewegung ist im Vergleich zu kleinen Körnern sehr einfach und ohne große Einschränkungen möglich. Die Verformung wird von einem großen Materialvolumen getragen und die plastische Zone

reicht weit ins Material hinein. Ein, im Vergleich zu kleinen Korngrößen viel geringeres Materialaufwurfverhalten an den Eindruckrändern tritt auf. Dies zieht einen geringeren Pile-Up bzw. einen negativen Materialaufwurf (sogenannter „Sink-In-Effekt“) nach sich [142, 207]. Die tatsächliche Kontakttiefe ist folglich kleiner als die gemessene Eindringtiefe. Härte und E-Modul werden unterschätzt. Eine Möglichkeit, diese Kontaktflächeneffekte zu berücksichtigen wird in [209] genannt. Darin wird ein Power-law-Ansatz für die Quantifizierung des Pile-Up bzw. des Sink-In vorgeschlagen um die Auswirkungen auf den ISE vorherzusagen. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht angewendet. Sowohl Pile-Up als auch Sink-In werden in der Oliver & Pharr-Methode nicht berücksichtigt. Da die Kontakttiefe h_c quadratisch in die Berechnung der Kontaktfläche eingeht, sollte der durch Pile-Up oder Sink-In verursachte Unterschied zwischen h und h_c bei der Interpretation von Nanoindentationsdaten sorgfältig bedacht werden.

3 Experimentelle Methoden

Diese Arbeit hat das Ziel, den Korngrenzeinfluss auf mechanische und zeitabhängige Eigenschaften kubisch flächenzentrierter Metalle, anhand des Modellmaterials Nickel, sowohl mittels bekannter Standardmethoden als auch mit einer neu entwickelten Spannungsrelaxationsmethode, ausführlich zu untersuchen. Zusätzlich werden Einflussgrößen auf Nanoindentationsdaten wie z.B. Oberflächenpräparation, Anwendung der CSM-Methode und verschiedene Auswertemethoden an denselben Nickelproben für drei verschiedene Korngrößen charakterisiert.

In diesem Kapitel werden die experimentellen Details ausführlich beschrieben. Das Kapitel ist in zwei Unterkapitel aufgeteilt. Das erste erläutert die Präparation und Charakterisierung der Proben, während sich das zweite Kapitel den durchgeführten Nanoindentationsversuchen widmet.

3.1 Probenpräparation und -charakterisierung

Für diese Arbeit wurden nanokristalline (nc) und ultrafeinkristalline (ufc) Nickelproben mit einer Reinheit von 99,5 % bzw. 99,9 % von der Firma Integran Technologies Inc. durch elektrolytische Abscheidung hergestellt. Die mikrokristallinen (mc) gewalzten Proben mit einer Reinheit von 99,9 % stammten von der Firma Goodfellow. Die Proben mit einer Dicke von ca. 150 μm wurden auf ein Maß von ca. 1,5 cm x 1 cm beschnitten, die Ecken rundgefeilt und anschließend mit einem Cyano-Acrylat-Standardkleber auf einen Standard-Probenhalter aus Aluminium aufgeklebt. Der Probenhalter ist für den Einbau in die

beiden verwendeten Nanoindenter (Nanoindenter XP, MTS, Eden Prairie, MN, USA und Nanoindenter G200, Keysight Technologies, Chandler, AZ, USA) gleichermaßen geeignet. Die Proben wurden von Hand mit Hilfe rotierender Schleifscheiben verschiedener Körnungen geschliffen und sehr vorsichtig bis zu einem finalen Schritt von 1 μm Diamant Suspension manuell poliert. An den so präparierten Proben wurde zunächst der Einfluss der oberflächlichen Verformungsschicht auf die Nanoindentationsdaten untersucht. Anschließend wurden die Proben mit 0,05 μm Aluminiumoxid-Suspension ca. 3 h mit einer Vibrationspoliermaschine (Vibromet 2, Buehler, Uzwil, Schweiz) vibrationspoliert, um die, durch die mechanische Politur eingebrachte, Verformungsschicht auf der Probenoberfläche weitgehend abzutragen. Sie wurden danach noch einmal derselben Messprozedur wie im mechanisch polierten Zustand unterworfen und für alle weiteren Experimente verwendet.

Für die Messungen bei erhöhten Temperaturen wurde ein am Karlsruher Institut für Technologie für den Nanoindenter XP entwickelter und gebauter Heiztisch verwendet [210]. Für die Messung mit diesem Heiztisch war ein anderer Probenhalter notwendig. Dazu wurde eine weitere Probe je Korngröße auf einen selbst gefertigten Aluminiumhalter aufgeklebt und bis zum vibrationspolierten Zustand wie oben beschrieben präpariert.

Die Mikrostruktur der Proben wurde mit verschiedenen Mikroskopen untersucht. Für die Feststellung der Mikrostruktur des nc Nickels wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM; Tecnai G² F20 X-TWIN, FEI, USA) verwendet. Die TEM-Proben wurden konventionell präpariert mit den in *Tabelle 3.1* aufgelisteten Parametern.

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter für TEM-Probenherstellung.

Elektrolyt	Elektrolyttemperatur	Spannung	Strom
80 vol. % Methanol 20 vol. % Schwefelsäure	19,3 °C	10 V	80 mA

Vor dem Einbau wurden die Proben mit einem Plasma Cleaner (Plasma Prep 5, Gala Instrumente, Bad Schwalbach, Deutschland) für 2:30 min gereinigt. Die mittlere Korngröße wurde mittels des Flächenverfahrens an Hellfeld-Aufnahmen ermittelt. Dazu wurden nur Bereiche ausgewertet, in denen die Korngrenzen gut erkennbar waren. Für eine belastbare Statistik sind zur Auswertung der Korngröße ca. 300 Körner berücksichtigt worden.

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der mc und ufc Proben mit Hilfe von Elektronen- und Ionenstrahlung wurde ein Zweistrahlmikroskop (Nova 200 NanoLab, FEI, USA) verwendet. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Bilder generell mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV bei einem Strom von 0,4 nA aufgenommen. Es wurde entweder ein Everhardt-Thornley-Detektor (ETD) oder ein Inlens-Detektor (engl.: through-the-lens detector, TLD) verwendet. Die Auswertung der Korngröße erfolgte mittels Linienschnittverfahren [211, 212] ohne Berücksichtigung der im ufc Nickel vorliegenden Zwillinge.

Die quadratische Rauheit der mechanisch und vibrationspolierten Proben wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope, AFM); (Bruker Dimensions Icon, Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) ermittelt. Zur Untersuchung einer Probenoberfläche von 75 μm x 75 μm wurde der sog. tapping mode verwendet. Die gemessene quadratische Rauheit der Proben betrug für alle Proben zwischen 3 nm und 6 nm. Ihr Einfluss auf die ermittelten Nanoindentationsdaten ist damit vernachlässigbar.

3.2 Nanoindentationsversuche

Dieses Unterkapitel ist in fünf Abschnitte gegliedert. Der erste Abschnitt beginnt mit einer detaillierten Beschreibung der verwendeten Geräte. Im zweiten Abschnitt werden die Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren erläutert. Die Durchführung der dehnratenabhängigen Experimente wird im dritten Abschnitt behandelt. Im vierten Abschnitt werden die Entwicklung der Methode mit konstanter Steifigkeit und ihre Anwendung bei erhöhten Temperaturen beschrieben. Der letzte Abschnitt erläutert die durchgeführten Untersuchungen zum Indentationsgrößeneffekt. Am Ende des Kapitels gibt *Tabelle 3.3* eine Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen.

3.2.1 Verwendete Geräte

Ein Nanoindenter besteht grundsätzlich aus einem Indenterkopf, einem optischen Mikroskop und einem Präzisionsprobentisch, die über einen starren Rahmen verbunden sind (siehe schematische Darstellung in *Abbildung 3.1*). Mit dem Präzisionsprobentisch kann die Probe mit hoher Genauigkeit zwischen Indenter- und optischer Achse bewegt werden. Die Last wird über eine Magnetspule aufgebracht während die Eindringtiefe über kapazitive Wegaufnehmer gemessen wird.

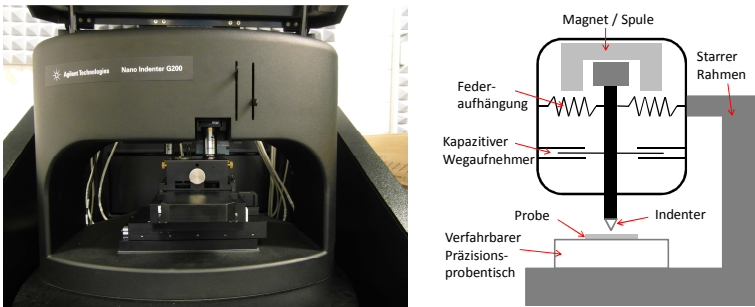


Abbildung 3.1: Abbildung des verwendeten Nanoindenters G200 mit schematischer Darstellung des Aufbaus eines Nanoindenters.

Für die Nanoindentationsversuche wurden zwei verschiedene Geräte verwendet. Zum einen der Nanoindenter G200, welcher mit einem XP-Messkopf und einem Dynamic-Contact-Mode-Messkopf (DCM) für sehr kleine Lasten ausgestattet ist. Für die Messungen bei erhöhten Temperaturen wurde der Nanoindenter XP mit einem XP-Messkopf und einem selbst gebauten Heiztisch (siehe Kapitel 3.2.4) verwendet. Mit allen Messköpfen war die CSM-Methode möglich. Sie verfügen über die in *Tabelle 3.2* angegebenen Kennwerte.

Tabelle 3.2: Herstellerangaben zu den verwendeten Messköpfen XP und DCM [213].

	XP-Messkopf	DCM-Messkopf
Maximale Last	500 mN	10 mN
Lastgenauigkeit	50 nN	1 nN
Verschiebungsgenauigkeit	< 0,01 nm	0,0002 nm

Während einer Messung wird fortlaufend die Temperatur innerhalb des geschlossenen Gehäuses aufgenommen, welches zur zusätzlichen

Reduzierung der Umwelteinflüsse auf einem passiven Dämpfungstisch gelagert ist. Die Maschinensteifigkeit und die Federkonstanten wurden regelmäßig überprüft und kalibriert, ebenso wurden die verwendeten Spitzen an amorphem Quarzglas mit bekannten mechanischen Eigenschaften ($E = 74,5 \text{ GPa}$, $\nu = 0,18$) nachkalibriert. Für die Messung, Datenerfassung und -auswertung wurde die Software TestWorks 4 bzw. Nanosuite und Origin 9.0 verwendet.

Als Prüfkörper wurden selbstähnliche Berkovich-Spitzen aus Diamant verwendet. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden jeweils zehn Eindrücke pro Methode und Probe durchgeführt, um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten. Der Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten wurde so gewählt, dass ein Überschneiden der sich ausbildenden plastischen Zonen der einzelnen Eindrücke ausgeschlossen war. Für einen Berkovich-Indenter führt diese Bedingung zu einem minimalen Abstand vom 20-fachen der maximalen Eindringtiefe zwischen den Messpunkten. Die am Nanoindenter XP verwendete Frequenz betrug 45 Hz, die Amplitude 2 nm, für das DCM wurde eine Frequenz von 75 Hz und eine Amplitude von 1 nm verwendet. Das Ausmaß der thermisch bedingten Abweichung in der Verschiebungsmessung wurde durch ein Haltesegment über 50 s bestimmt, nachdem die Probe ca. 90 % entlastet wurde. Anhand dessen wurden die Rohdaten korrigiert. Während bei der konventionellen, statischen Nanoindentierung die Auswertung nach Oliver & Pharr erfolgte, erlaubt die CSM-Technik zusätzlich eine kontinuierliche Bestimmung der Kontaktsteifigkeit und daraus folgend der Härte und des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Eindringtiefe [214]. Die Korrektur der Maschinensteifigkeit sowie die Spitzenkalibrierung erfolgten nach Oliver & Pharr [137, 215]. Am Ende dieses Kapitels zeigt *Tabelle 3.3* eine vollständige Übersicht über die durchgeführten Messungen an den verschiedenen präparierten Proben der unterschiedlichen Korngrößen. Der genaue Messablauf ist nachfolgend erläutert.

3.2.2 Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren

Die Auswertung aller in dieser Arbeit gezeigten Nanoindentationsdaten erfolgte mit einer sorgfältig kalibrierten Kontaktflächenfunktion, die einer regelmäßigen Überprüfung unterzogen wurde. Die Maschinensteifigkeit wurde korrigiert, sodass rein aus dem Probenmaterial stammende Materialeigenschaften erhalten wurden. Ebenfalls wurde der Erstkontakt der Indenterspitze mit der Probenoberfläche überprüft und ggf. entsprechend korrigiert. Für alle Daten wurde die thermische Abweichung der Verschiebungsmessung berücksichtigt. Detaillierte Informationen sind in Kapitel 2.3.5 gegeben worden. Unterschiedliche Einflussfaktoren wurden anhand Proben verschiedener Korngrößen für Nickel ausführlich untersucht.

Im ersten Schritt wurde der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Messdaten für verschiedene Korngrößen untersucht. Zuerst wurden die Proben im mechanisch polierten Zustand getestet, anschließend vibrationspoliert und noch einmal derselben Messprozedur unterworfen. Um weitere Einflüsse auszuschließen wurde hierbei dasselbe Gerät (Nanoindenter XP), derselbe Messkopf (XP-Messkopf), dieselbe Methode (Standardmethode mit CSM-Methode, Eindringtiefe 2000 nm) und dieselbe Auswertemethode (dynamische Datenauswertung) verwendet.

In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss der CSM-Methode auf die Messdaten für die verschiedenen Korngrößen untersucht. Es wurden Messungen bei verschiedenen Eindringtiefen (300 nm - 2000 nm) mit einer Standardmethode mit und ohne Verwendung der CSM-Methode durchgeführt. Hierbei wurde dasselbe Gerät (Nanoindenter XP), derselbe Messkopf (XP-Messkopf), Proben derselben Präparation (vibrationspoliert) und dieselbe Auswertemethode (Methode von Oliver & Pharr) verwendet.

Im dritten Schritt wurde der Einfluss des verwendeten Messkopfs auf die Messdaten für die verschiedenen Korngrößen untersucht. Es wurden sowohl Messungen mit dem DCM-Messkopf (Eindringtiefe 30 nm - 250 nm) als auch mit dem XP-Messkopf (Eindringtiefe 300 nm - 2000 nm) durchgeführt. Hierbei wurde dasselbe Gerät (Nanoindenter XP), dieselbe Methode (Standardmethode mit CSM-Methode), Proben derselben Präparation (vibrationspoliert) und dieselbe Auswertemethode (Methode von Oliver & Pharr) verwendet.

Zusätzlich wird die klassische Härtemessung mit der Nanoindentation verglichen. Im letzten Schritt wird daher der Einfluss der Auswertemethode auf die ermittelten mechanischen Eigenschaften an nc Nickel untersucht. Es wurde eine Messung am Nanoindenter XP mit dem XP-Messkopf unter Verwendung einer Standardmethode mit CSM-Methode an vibrationspoliertem nc Nickel durchgeführt. Die Auswertung der dabei aufgenommenen Last- und Verschiebungsdaten erfolgte sowohl dynamisch als auch mit der Methode nach Oliver & Pharr.

Im Anschluss wurde die Probe einer optischen Auswertung unterzogen. Dabei wurden die resultierenden Indents mit einem konfokalen Lichtmikroskop (VK-9710, KEYENCE, Ōsaka, Japan) vermessen, wobei Kontaktfläche und -tiefe festgestellt wurden. Die Kontaktfläche wurde mit (gelbe Linie in *Abbildung 3.2*) und ohne (rote Linie in *Abbildung 3.2*) Berücksichtigung des Pile-Up vermessen, wie es nachfolgend dargestellt ist:

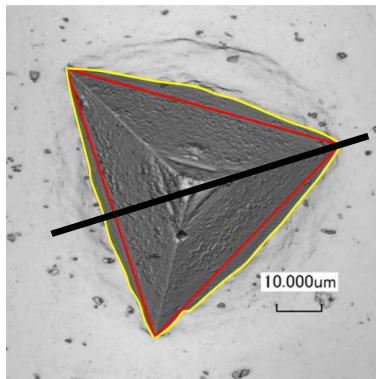


Abbildung 3.2: Darstellung der Kontaktflächenmessung mit (gelbe Linie) und ohne (rote Linie) Berücksichtigung des Pile-Up anhand eines Eindrucks in nc Nickel mittels Keyence VK-9710 aufgenommen.

Die zugehörige Kontakttiefe wurde mittels eines Tiefenprofils durch die tiefste Stelle des Eindrucks ermittelt, wie es in *Abbildung 3.2* mit der schwarzen Linie dargestellt ist. Die Härte wurde anschließend aus der optisch gemessenen Kontaktfläche A und der gemessenen maximalen Last P_{max} nach Gleichung (12) berechnet und mit den Daten aus der Nanoindentation verglichen. Der Einfluss der Dehnrates auf die Messdaten wurde für die verschiedenen Korngrößen untersucht. Die Vorgehensweise ist im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert.

3.2.3 Dehnratenabhängige Experimente

Die Durchführung der Dehnratenwechselversuche (siehe schematische Darstellung in *Abbildung 3.3*) erfolgte mit dem XP-Messkopf des Nanoindenters G200 [9] unter Verwendung der CSM-Methode. Mit einer Berkovich-Spitze wurden jeweils zehn Indents durchgeführt und die ermittelten Daten wurden mit der Methode von Oliver & Pharr ausgewertet. Im Versuch wurde während des Belastungssegments

eine Dehnrates von $\dot{p}/p = 0,1 \text{ 1/s}$ konstant gehalten, bis eine Eindringtiefe von 1000 nm erreicht war. Dies diente der Sicherstellung eines vom ISE unabhängigen Härteverlaufs. Danach wurde die Dehnrates, in Abschnitten von 250 nm, stufenweise, bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 3000 nm, geändert. Ausgehend von einer Referenzdehnrates (0,1 1/s) wurden drei weitere Dehnrates (0,02 1/s, 0,005 1/s und 0,001 1/s) angewendet. Härte H und E-Modul E wurden über einen Bereich von 100 nm in jedem konstanten Dehnratesbereich gemittelt.

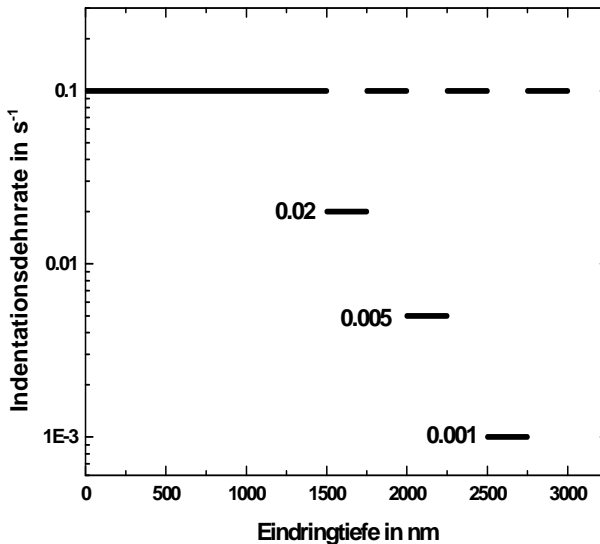


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der durchgeführten Dehnrateswechselversuche an mc, ufc und nc Nickel.

Zur Durchführung der Nanoindentationskriechversuche wurde der Nanoindenter XP mit XP-Messkopf verwendet [9, 14]. Es wurden jeweils zehn Indents mit einer Berkovich-Spitze durchgeführt. Nach dem Einbau ins Gerät wurden die Proben bei Raumtemperatur (RT) unter Verwendung der CSM-Methode bis zu einer Tiefe von 2000 nm

belastet. Im darauffolgenden Haltesegment wurde für 600 s die Last konstant gehalten. Im Anschluss an das Haltesegment wurde die Probe auf 10 % der Maximallast entlastet, woraufhin die Last für weitere 50 s, zur Ermittlung der thermisch bedingten Abweichung in der Verschiebungsmessung, konstant gehalten wurde. Abschließend erfolgte die komplette Entlastung der Probe.

Bei Nanoindentationskriechversuchen ist die Verschiebungsmessung aufgrund der längeren Haltezeit im Haltesegment oftmals stark fehlerbehaftet. Daher wurde das CSM-Signal verwendet, um die thermisch bedingt veränderten Eindringtiefe-Daten zu korrigieren. Die Auswertung erfolgte mit konstantem E-Modul und ist im Folgenden näher erläutert. Unter der Annahme, dass der reduzierte E-Modul des Materials konstant ist und als Steifigkeit die dynamische Kontaktsteifigkeit des CSM-Signals S_{CSM} verwendet wird, kann die tatsächliche Kontaktfläche direkt aus der Sneddon-Gleichung (Gleichung (8)) wie folgt berechnet werden:

$$A_c = \frac{\pi}{4\beta^2} \frac{S_{CSM}^2}{E^{*2}}. \quad (26)$$

Dabei ist β eine Geometriekonstante, die für Berkovich-Indenter einen Wert von 1,034 annimmt. Durch Einsetzen von Gleichung (26) in Gleichung (12) kann die Härte direkt in Abhängigkeit von der Steifigkeit berechnet werden. Da hierfür die tatsächliche Kontaktfläche verwendet wird, sind Effekte wie Pile-Up oder Sink-In berücksichtigt worden. Außerdem berechnet sich die Kontakttiefe h_c aus der Lösung der Gleichung für die Kontaktflächenfunktion der Indenterspitze (Gleichung (10)).

3.2.4 Methodenentwicklung: Versuche bei konstanter Steifigkeit

In einem Indentationskriechversuch mit konstanter Lastregelung wird die Last während des gesamten Haltesegments konstant geregelt und die Veränderung der Eindringtiefe untersucht. Dabei kommt es zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der plastischen Zone. Dies verursacht eine Abweichung in den Messdaten, die schwierig zu kontrollieren ist. Bei klassisch ausgewerteten Indentationskriechversuchen kommt es durch thermische Einflüsse zu einer Abweichung in den Verschiebungsdaten. Diese setzt sich additiv aus der gemessenen Eindringtiefe und dem Messfehler aufgrund von Temperaturänderungen zusammen. Die Verschiebungsänderung durch Temperaturänderungen führt, je nach Richtung, zu einer zu groß oder zu klein gemessenen Verschiebung. Der Messfehler hat erheblichen Einfluss auf die ermittelten Daten und führt zu schlecht reproduzierbaren Messergebnissen.

In dieser Arbeit wird, basierend auf den Erkenntnissen und Problemen der Nanoindentationskriechversuche, eine Methode entwickelt, die die beiden Ansätze, sowohl einer plastischen Zone mit konstanter Größe als auch einer von thermischen Einflüssen unabhängigen Auswertung, vereint. Dies sind entscheidende Vorteile der entwickelten Spannungsrelaxationsmethode. Die Idee der Methode wird im Folgenden näher erläutert.

Für die Entwicklung der Spannungsrelaxationsmethode wurde High-Density Polyethylen (HD-PE) verwendet, da bei HD-PE schon bei Raumtemperatur ausgeprägte Kriecheigenschaften aufweist. Im Vergleich zu Metallen ist daher ein sehr deutlicher Effekt zu erwarten. Durch Kombination von Gleichung (12) mit der Sneddon-Gleichung (Gleichung (8)) erhält man durch Umstellen folgenden Zusammenhang für die Härte:

$$H = \frac{4\beta^2 E^{*2}}{\pi S_{CSM}^2} P. \quad (27)$$

Wird im experimentellen Versuch, bei vorgegebenem konstantem E-Modul, eine konstante dynamische Kontaktsteifigkeit S_{CSM} erreicht, so muss zum Konstanthalten der Kontaktfläche ein Abfall der Last erfolgen, die als Messsignal aufgenommen wird (siehe *Abbildung 3.4*).

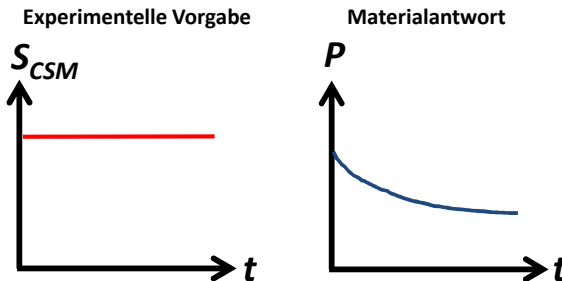


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Versuchs bei konstanter dynamischer Steifigkeit S_{CSM} (rotes Signal). Die abfallende Last P (blaues Signal) wird als Messsignal aufgenommen.

Über Gleichung (27) kann über die komplette Eindringtiefe direkt die Härte des Materials berechnet werden. Dies geschieht ohne auf die fehleranfällige Verschiebungsmessung zurückgreifen zu müssen, da die Kontaktfläche durch Kombinieren von Gleichung (12) und Gleichung (8) eliminiert wurde.

Anschließend wird die Härte über Gleichung (19) in eine Spannung transformiert, um die erhaltenen Daten verschiedener Messmethoden und verschiedener Materialien vergleichbar zu machen. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde ein Constraint-Faktor von $c^* = 2,8$ verwendet [9]. Die für Spannungsrelaxationsversuche typische exponentielle Abnahme der Spannung mit der Zeit (siehe

Abbildung 2.6 c)) kann durch Gleichung (23) beschrieben werden und das Aktivierungsvolumen V wird zugänglich.

Für die Messungen bei höheren Temperaturen kam im Nanoindenter XP ein selbst gebauter Heiztisch (schematisch dargestellt in *Abbildung 3.5*) [210] zum Einsatz. Die Proben wurden mit Hilfe von Peltierelementen auf Temperatur gebracht. Für eine zuverlässige Arbeitsweise der Peltierelemente ist eine konstante Referenztemperatur notwendig. Diese wurde mit Hilfe einer passiven Wasserkühlung gewährleistet, die durch den Probenhalter geführt wird. Damit war das Erreichen einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,1\text{ °C}$ möglich. Die Spitze wurde nicht zusätzlich beheizt. Um eine ausreichende Temperaturstabilität zu gewährleisten wurde sie mit der beheizten Probe in leichten Kontakt gebracht und dieser wurde längere Zeit gehalten, bevor der eigentliche Versuch gestartet wurde.

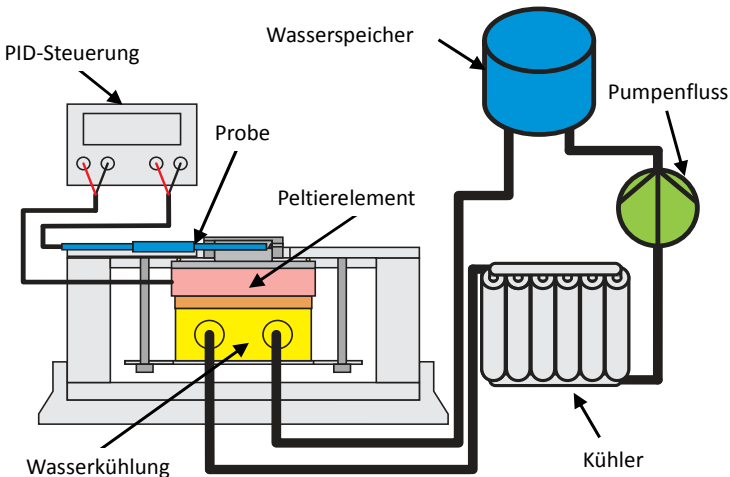


Abbildung 3.5: Heiztisch zur Verwendung im Nanoindenter XP [210].

Die Messungen wurden mit dem Nanoindenter XP mit XP-Messkopf durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Berkovich-

Diamantspitze verwendet. Um bessere Temperaturstabilität zu gewährleisten war die Spitze mit einem thermisch isolierten Schaft ausgestattet. Als Schaftmaterial wurde die Borsilikat-Glaskeramik Macor verwendet, da diese eine sehr geringe thermische Ausdehnung ($9,3 \text{ m}/(\text{m K})$) und eine niedrige thermische Leitfähigkeit ($1,46 \text{ W}/(\text{m K})$) besitzt. Dies soll den Wärmeabfluss in die Indentierungshalterung und weiter zu den kapazitiven Wegaufnehmern verhindern. Des Weiteren ermöglicht es ein sicheres Aufheizen des Diamantprüfkörpers auf Probentemperatur.

Die Messungen wurden bei $18 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $90 \text{ }^\circ\text{C}$ an allen verwendeten Korngrößen (mc, ufc, nc) durchgeführt. Es wurden zehn Indents pro Temperatur mit einer Haltezeit von 600 s gemacht. Da die Schmelztemperatur von Nickel bei ca. $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, bewegen sich die homologen Temperaturen zwischen $0,17$ und $0,21$. Damit sind sie deutlich unterhalb dem Wert von $0,4$ (siehe Gleichung (5)), ab welchem mit einem ausgeprägten Kriechverhalten gerechnet wird. Die Eindringtiefe beim Start des Haltesegments mit konstanter Steifigkeit betrug jeweils 2000 nm .

3.2.5 Indentationsgrößeneffekt

Um den Indentationsgrößeneffekt zu charakterisieren wurden verschiedene Arten von Versuchen mit dem Nanoindenter G200, ausgestattet mit einer Berkovich-Spitze, durchgeführt. Der XP-Messkopf wurde für Eindringtiefen zwischen 80 nm und 2000 nm und der DCM-Messkopf für Eindringtiefen zwischen 30 nm und 250 nm verwendet. Mit dem DCM-Messkopf wurden nur Standardmessungen im CSM-Modus durchgeführt, mit dem XP-Messkopf erfolgten zusätzlich auch Standardmessungen ohne CSM. Es wurden zehn Indents pro Eindringtiefe mit einer konstanten Dehnrates von $\dot{h}/h = 0,05 \text{ 1/s}$ durchgeführt. Die Last an der Stelle der maximalen Eindringtiefe wurde über eine

Dauer von 10 s konstant gehalten. Anschließend wurde die Probe entlastet, wobei bei 90 % Entlastung ein Haltesegment mit einer Dauer von 50 s zur Ermittlung der thermisch bedingten Abweichung in der Verschiebungsmessung durchgeführt wurde. Über die Kontaktsteifigkeit aus den oberen 10 % der Entlastungskurve sind nach der Oliver & Pharr-Methode die mechanischen Eigenschaften Härte und E-Modul berechnet worden.

Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Messungen sowie die dabei verwendeten Proben und Oberflächenpräparationen.

Tabelle 3.3: Übersicht über die durchgeführten Experimente an Nickel und high-density Polyethylen (HD-PE).

	Nickel mechanisch poliert			Nickel vibrationspoliert			HD- PE
	mc	ufc	nc	mc	ufc	nc	
Vergleich der Präparation	x	x	x	x	x	x	
Vergleich mit und ohne CSM-Methode				x	x	x	
Indentations- größeneffekt				x	x	x	
Untersuchung des Pile-Up							x
Dehnraten- wechselfersuche				x	x	x	
Indentations- kriechversuche				x	x	x	
Versuche mit kon- stanter Steifigkeit				x	x	x	x
Mikrostrukturelle Untersuchungen				x	x	x	

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel ist in fünf Unterkapitel gegliedert. Die ersten beiden Unterkapitel beschreiben die Mikrostruktur sowohl vor als auch nach der Verformung des Materials. Im dritten Unterkapitel werden verschiedene Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften verschiedener Korngrößen gezeigt. Im nachfolgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse zum zeitabhängigen Verhalten von Nickel vorgestellt. Im letzten Unterkapitel folgt die Vorstellung des Indentationsgrößeneffekts.

Für alle nachfolgend gezeigten Nanoindentationsdaten wurden Erstkontakt zwischen Indenterspitze und Probenoberfläche, Spitzenkalibrierung sowie Maschinensteifigkeit bei der Auswertung berücksichtigt und entsprechend angepasst. Wenn nicht anders beschrieben, stellen die gezeigten Werte einen Mittelwert aus mindestens acht Messungen dar. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung.

4.1 Charakterisierung der Mikrostruktur

Zuerst wurde die Mikrostruktur der Proben vor der Indentation charakterisiert. Dazu wurden von allen Proben Querschnitte in Tiefenrichtung mit dem Ionenstrahlmikroskop (engl.: Focussed Ion Beam Microscope, FIB) präpariert und anschließend zusammen mit der Oberfläche elektronenmikroskopisch untersucht. In *Abbildung 4.1 a)* und *c)* ist jeweils die Mikrostruktur der unverformten Oberfläche für die verschiedenen mittleren Korngrößen m_c Nickel und u_c Nickel zu sehen. Sie wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM)

aufgenommen. *Abbildung 4.1 e*) zeigt die Mikrostruktur der nc Nickelprobe, die mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) aufgenommen wurde. Generell sind bei allen Korngrößen die Korngrenzen frei von Ausscheidungen, Zweitphasen oder Korngrenzenfilmen. Die Mikrostruktur wurde mit dem Linienschnittverfahren [211, 216] vermessen. Die jeweils zugehörigen Histogramme der Korngrößenverteilung sind in *Abbildung 4.1 b), d) und f)* gezeigt.

Bei der Mikrostruktur von mc Nickel sind deutlich voneinander abgegrenzte Bereiche unterschiedlicher Grautöne zu beobachten (siehe *Abbildung 4.1 a)*). Dies lässt auf große Körner mit verschiedenen Kornorientierungen schließen. Es ist keine Textur der Körner erkennbar. Die Korngröße verhält sich monomodal und ist logarithmisch normalverteilt. Der Verlauf des Histogramms der Korngrößenverteilung in *Abbildung 4.1 b)* bestätigt dies. Mit Hilfe der Linienschnittanalyse der Mikrostrukturbilder der Oberfläche wurde eine mittlere Korngröße d von $24,72 \mu\text{m}$ und ein Median d_m von $20,17 \mu\text{m}$ ermittelt.

In *Abbildung 4.1 c)* ist die oberflächliche Mikrostruktur von ufc Nickel abgebildet. Es ist ein unregelmäßiger Bereich mit stark unterschiedlichen Kontrastbedingungen zu erkennen. Das Gefüge besteht aus kleinen und großen Körnern, die teilweise stark von Zwillingen durchzogen sind. Das Histogramm der Kornverteilung bestätigt das Vorhandensein einer sehr breiten Korngrößenverteilung (siehe *Abbildung 4.1 d)*). Der Fit der Korngrößenverteilung ist monomodal, einige Körner sind jedoch deutlich größer als die mittlere Korngröße von $0,96 \mu\text{m}$. Der Median beträgt $0,56 \mu\text{m}$. Diese Werte wurden ohne Berücksichtigung der Zwillinge mit dem Linienschnittverfahren bestimmt.

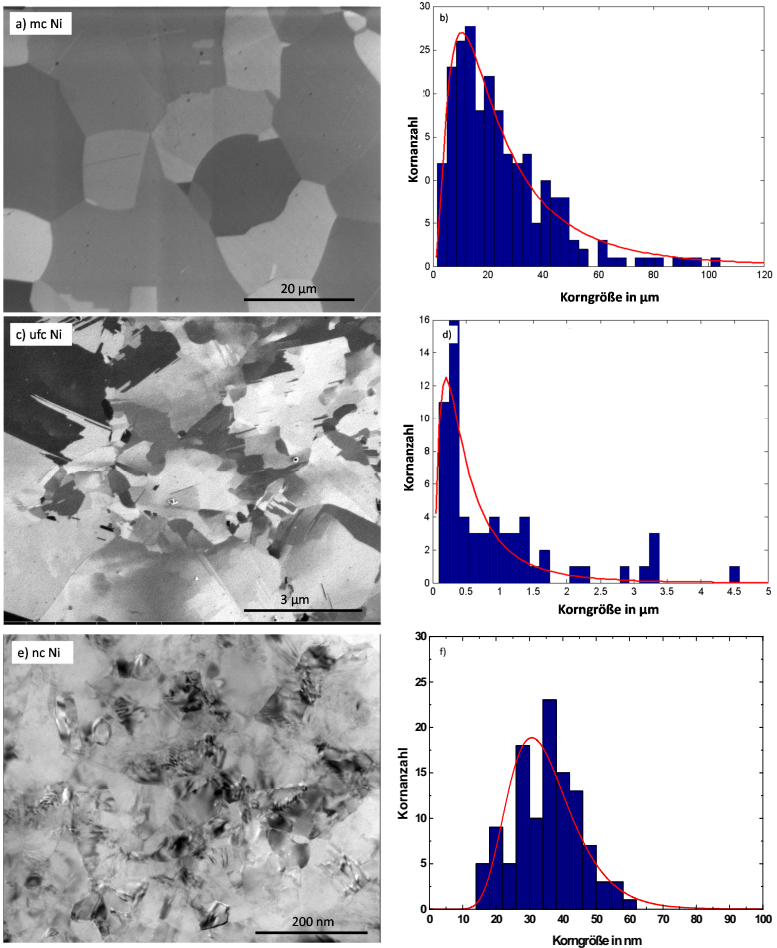


Abbildung 4.1: Mikrostruktur auf der Probenoberfläche von a) mc Nickel, c) ufc Nickel, e) nc Nickel und Histogramm der Korngrößenverteilung von b) mc Nickel, d) ufc Nickel, f) nc Nickel.

Für nc Nickel wurde die Mikrostruktur mit dem TEM bestimmt. Sie ist in *Abbildung 4.1 e)* abgebildet. Es sind viele kleine, voneinander abgegrenzte Bereiche zu beobachten. Die Schattierung innerhalb

dieser Bereiche variiert. Die Mikrostruktur besteht aus vielen sehr kleinen Körnern. Die Schattierungen stellen Gitterdefekte im Material dar. Die mit dem Flächenverfahren ermittelte mittlere Korngröße beträgt 35 nm und der Median 34 nm (siehe *Abbildung 4.1 f*). Die kumulative Verteilung bestätigt dies (siehe *Abbildung 4.2 a*). Es ist eine schmale Korngrößenverteilung zu erkennen.

In *Abbildung 4.2 a*) ist die kumulative Auftragung und in *Abbildung 4.2 b*) das Boxplot der Korngröße für alle Korngrößen gezeigt. Für die kumulative Auftragung wurde eine logarithmische x-Achse gewählt, da die mittleren Korngrößen um Faktor 600 verschieden und sonst schwer vergleichbar sind.

Aus der kumulativen Auftragung ist für mc Nickel ein Bereich mit wenigen großen Körnern zu erkennen. Ca. 90 % der Körner weisen eine Korngröße von maximal 50 μm auf. Oberhalb von ca. 90 % gibt es eine Abweichung zu höheren Werten. Die Mediane unterscheiden sich um eine Größenordnung von nc Nickel zu ufc Nickel und um zwei Größenordnungen von ufc Nickel zu mc Nickel. Für ufc Nickel zeigt sich aus der kumulativen Auftragung in *Abbildung 4.2 a*) eine Häufung von Werten in den Bereichen um ca. 0,24 μm , 0,7 μm , 2,2 μm und 3,3 μm . Die Beobachtungen unterstützen eine nicht monomodale Korngrößenverteilung. Nc Nickel zeigt von allen betrachteten Korngrößen die geringste Streuung bei den Korngrößenwerten auf.

Auch aus dem Boxplot (*Abbildung 4.2 b*) ist ersichtlich, dass nc Nickel die schmalste Verteilung aller Korngrößen aufzeigt. Die anderen beiden Korngrößen weisen eine asymmetrische Verteilung zu größeren Korngrößen auf. Das ufc Nickel zeigt eine sehr breite Verteilung, bei der die obersten 25 % der Werte sehr stark vom Median abweichen. Der gemessene Maximalwert liegt bei $d/d_m = 8$. Bei mc Nickel liegen ca. 75 % der Werte unter $d/d_m = 3$. Dies bestätigt die Folgerungen aus der kumulativen Auftragung.

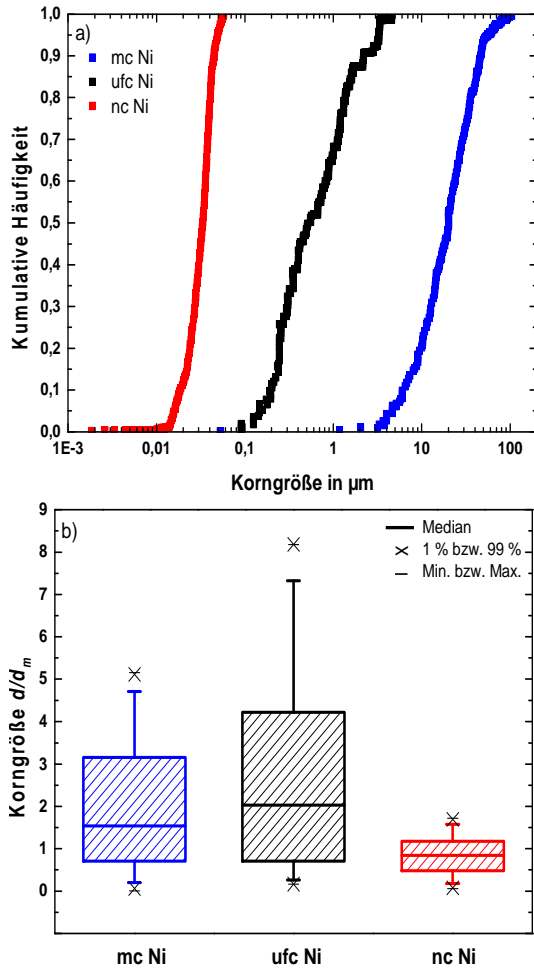


Abbildung 4.2: a) Kumulative Auftragung aller Korngrößen und b) Boxplot von d/d_m für alle Korngrößen.

4.2 Mikrostrukturelle Veränderungen nach der Verformung

Um materialbezogene Einflussgrößen auf Nanoindentationsdaten zu untersuchen wurde die Mikrostruktur nach der Verformung charakterisiert. Für Proben, die bei RT mit dem Nanoindenter getestet wurden, sind Querschnitte im Vollmaterial (linke Seite von *Abbildung 4.3*) und durch einen Berkovich-Indent (rechte Seite von *Abbildung 4.3*) angefertigt worden.

Generell wurde die Mikrostruktur der Oberfläche (siehe Kapitel 4.1) durch die Untersuchungen der unverformten Querschnitte bestätigt. In *Abbildung 4.3 a*) ist ein Querschnitt des unverformten mc Nickels zu sehen. Korngrenzen und unterschiedliche Kornorientierungen sind klar zu erkennen. Dies wurde auch schon bei der Untersuchung der Oberfläche in *Abbildung 4.1 a*) festgestellt. Nach dem Indentieren und der damit eingebrachten plastischen Verformung zeigt sich in *Abbildung 4.3 b*) ein anderes Bild. Am Rand des Eindrucks ist durch die Lasteinwirkung wenig Material aufgeworfen worden (Pile-Up). Eine Rotation der Körner an den Rändern des Eindrucks ist nicht zu erkennen. Unterhalb des Eindrucks ist ein deutlich verformter Bereich zu sehen. Die Korngrenzen sind zum Teil verschwommen dargestellt und der zu beobachtende Orientierungskontrast innerhalb der einzelnen Körner deutet auf eine stark plastisch verformte Zone mit großer Gitterverzerrung hin. Dieser Bereich ist erwartungsgemäß direkt an der Indenterspitze am größten und zeigt dort den größten Kontrast. Mit zunehmender Entfernung vom Zentrum des Eindrucks, d.h. zu den Rändern und nach unten Richtung Vollmaterial hin, nimmt der Orientierungskontrast ab, bis der unverformte Bereich erreicht wird. Dort sind die Körner wieder klar durch Korngrenzen voneinander zu unterscheiden.

Beim Querschnitt durch ufc Nickel (siehe *Abbildung 4.3 c*) ist ebenfalls wie bei der Darstellung der Oberfläche (siehe *Abbildung 4.1 c*) ein inhomogenes, stark verzwilligtes Gefüge erkennbar, welches eine sehr große Bandbreite an Korngrößen aufweist. Die vertikalen Streifen, der in der Literatur hinreichend bekannte sog. Curtainingeffekt, kommen aufgrund verschiedener Abtrageraten für unterschiedliche Kornorientierungen, Materialien oder Oberflächenbeschaffenheiten zustande [217].

Auch hier hat sich die Mikrostruktur nach dem Indentieren stark verändert (siehe *Abbildung 4.3 d*). Die Körner erscheinen nun regelmäßiger angeordnet als zuvor. Die wenigen großen Körner sind ebenso wie die vielen Zwillinge verschwunden. Dies geht mit einem Umwandeln des Gefüges während der Belastung durch den Indenter zu einer homogenen Korngrößenverteilung einher. Auch hier wird mit zunehmender Entfernung vom Eindruckzentrum immer mehr das unverformte verzwilligte Gefüge erreicht, welches im Bulkmaterial in *Abbildung 4.3 c*) erkennbar ist. Diese Beobachtung wurde an mehreren Schnitten überprüft und ist durch den ganzen Indent hinweg zu sehen. Der aufgetretene Pile-Up ist im Vergleich zum mc Nickel größer.

Der FIB-Querschnitt von nc Nickel ist in *Abbildung 4.3 e*) dargestellt. Es sind viele sehr kleine Körner unterschiedlicher Orientierung zu erkennen und bestätigt damit die Untersuchung der oberflächlichen Mikrostruktur aus Kapitel 4.1. Die mittlere Korngröße ist mit Hilfe des Flächenverfahrens an TEM-Aufnahmen (siehe *Abbildung 4.1 e*) auf 35 nm bestimmt worden. Im Querschnitt durch einen Berkovich-Indent (gezeigt in *Abbildung 4.3 f*) ist eine feine, regelmäßige Kornstruktur zu sehen. Es scheint aber, als ob es unter der Lasteinwirkung beim Indentieren zu Kornwachstum unterhalb desindrucks gekommen ist. Des Weiteren weist das nc Nickel den größten Pile-Up aller untersuchten Materialien auf.

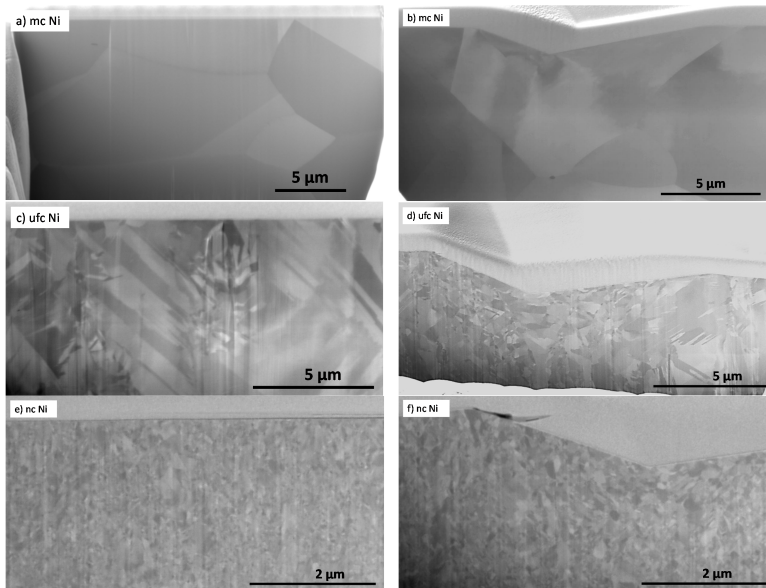


Abbildung 4.3: REM-Bilder von FIB-Querschnitten des Vollmaterials 90° zur Oberfläche von a) mc c) ufc e) nc Nickel vor, und b) mc d) ufc und f) nc Nickel nach der Verformung durch die Indentation. Die Oberfläche wurde mit einer wenige μm dicken Palladium-Schutzschicht überzogen.

Um das Kornwachstum zu quantifizieren, wurde die Korngrößenverteilung unterhalb der Eindrücke sowohl für nc Nickel, als auch für ufc Nickel mit Hilfe der Flächenmethode bestimmt. Es wurden jeweils ca. 90-100 Körner ausgewertet und nur Bereiche in Betracht gezogen, bei denen die Korngrenzen deutlich erkennbar waren.

Im Histogramm der Korngrößenverteilung für ufc Nickel (siehe *Abbildung 4.4 c*)) ist eine, im Vergleich zur Korngrößenverteilung ohne Indent (siehe *Abbildung 4.4 a*)), deutlich schmalere logarithmische Normalverteilung zu sehen. Dies geht einher mit einer Veränderung der mittleren Korngröße und des Medians. Die mittlere Korngröße der Mikrostruktur ohne Eindruck lag für ufc Ni bei 0,96 μm, der Median

bei $0,56\ \mu\text{m}$. Nach der Indentation nimmt die mittlere Korngröße unterhalb des Indents für ufc Ni einen Wert von $0,86\ \mu\text{m}$ und der Median einen Wert von $0,85\ \mu\text{m}$ an. Die Indentation führt also zu einer Annäherung von Median und mittlerer Korngröße und bestätigt somit die Beobachtung, dass die Körner unter dem Eindruck größer und homogener geworden sind. Dies kann auch mit dem Verschwinden der Zwillinge in Zusammenhang stehen. Auch in der kumulativen Verteilung zeigt sich dasselbe Bild. Während sich der Median nach der Indentation deutlich nach rechts, also zu größeren Werten hin verschoben hat kommt es nach der Indentation zu einer Häufung bei ca. $2,4\ \mu\text{m}$ anstatt bei ca. $3,4\ \mu\text{m}$, womit die nur geringe Abnahme der mittleren Korngröße von $0,96\ \mu\text{m}$ auf $0,86\ \mu\text{m}$ erklärt werden kann.

Aus dem Histogramm der Korngrößenverteilung und der kumulativen Auftragung von nc Nickel nach der Indentation (siehe *Abbildung 4.4 d*) und f)) geht im Vergleich zum unverformten Zustand (Histogramm siehe *Abbildung 4.4 b*)) eine deutlich verbreiterte logarithmische Normalverteilung hervor. Sowohl die mittlere Korngröße ($35\ \text{nm}$ vor und $121\ \text{nm}$ nach der Indentation) als auch der Median ($34\ \text{nm}$ vor und $111\ \text{nm}$ nach der Indentation) haben sich zu deutlich höheren Werten verschoben. Durch mechanische Belastung und die dadurch induzierte plastische Verformung im Material kam es zu einem sehr ausgeprägten Kornwachstum im nc Nickel.

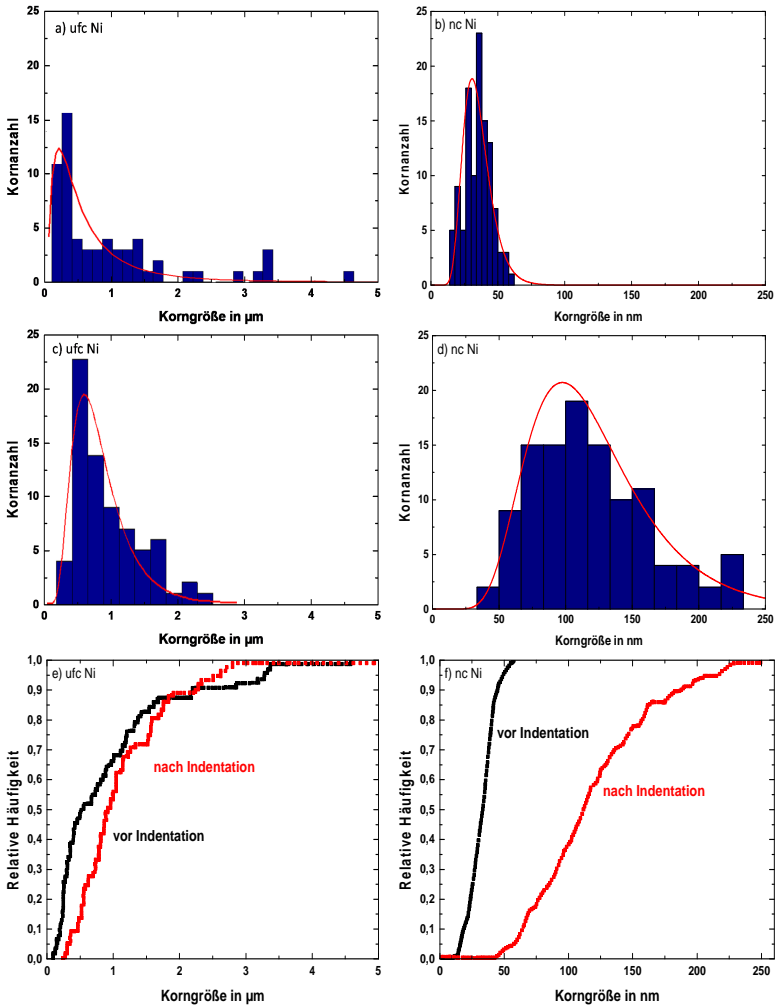


Abbildung 4.4: Histogramm der Verteilungsdichte der Korngröße unterhalb eines Eindrucks vor bzw. nach der Verformung durch die Indentation von a) bzw. c) ufc Nickel und b) bzw. d) nc Nickel sowie die kumulative Auftragung der Korngröße vor und nach der Indentation für e) ufc Nickel und f) nc Nickel.

In *Abbildung 4.5* ist die Mikrostruktur des *nc* Nickels unterhalb eines Eindrucks mit Hilfe von TEM Untersuchungen dargestellt. Sie untermauern die Kornvergrößerung, die schon an FIB-Bildern nachgewiesen wurde.

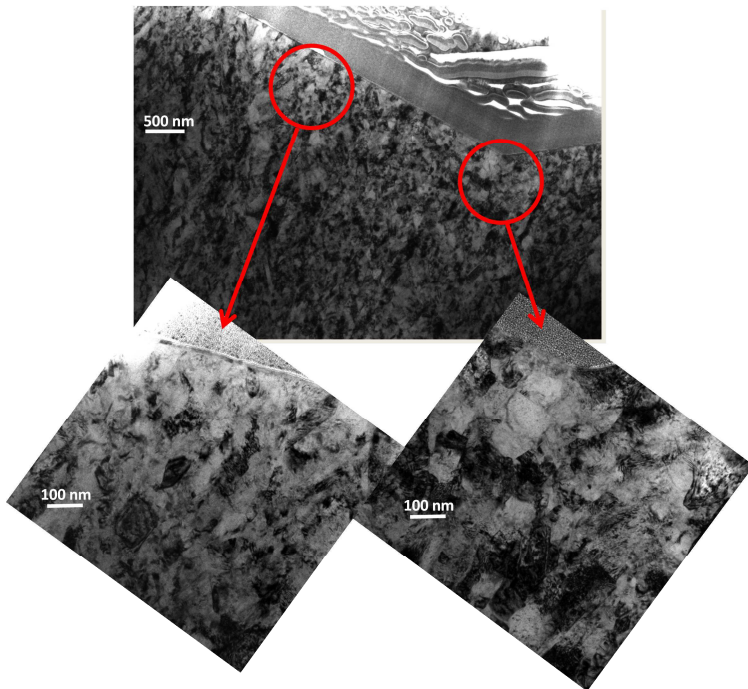


Abbildung 4.5: TEM-Bild eines Eindrucks mit Detailaufnahmen direkt unter der Indentspitze (rechts) und an der Indentflanke (links) in nc Nickel.

4.3 Einflussfaktoren auf Härte und E-Modul

Mit Nanoindentation ermittelte mechanische Eigenschaften von Metallen zeigen oftmals eine Abhängigkeit von der Oberflächenpräparation, der Messmethode (Standardmethode mit/ohne CSM-Methode), dem verwendeten Gerät (Nanoindenter XP oder Nanoindenter G200), dem verwendeten Messkopf (XP- oder DCM-Messkopf), und der Auswertemethode (optisch, dynamisch oder nach O&P). Die genannten Einflüsse werden im folgenden Abschnitt für Nickel in Abhängigkeit der Korngröße ausführlich charakterisiert.

Im ersten Schritt wurde der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Messdaten für verschiedene Korngrößen untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). In *Abbildung 4.6* sind für alle untersuchten Korngrößen jeweils links E-Modul- und rechts Härteverläufe mechanisch polierter (schwarze Datenpunkte) und vibrationspolierter Proben (rote Datenpunkte) gegen die Eindringtiefe aufgetragen.

Der E-Modul der verschieden präparierten Proben zeigt für alle untersuchten Korngrößen ab einer Eindringtiefe von ca. 100 nm konstante Werte um 225 GPa. Dies bestätigt vorliegende Nanoindentationswerte für Nickel [9, 123]. Im Zugversuch gemessene Werte liegen für polykristallines Nickel im Bereich von 195 GPa - 205 GPa [218]. Die Härte zeigt für alle Korngrößen einen zunehmenden Verlauf mit abnehmender Eindringtiefe, der im folgenden Abschnitt (Kapitel 4.5) behandelt wird. Zudem wird beobachtet, dass die Härte der ausschließlich mechanisch polierten Proben bei allen Korngrößen etwas höher liegt. Dieser Härteunterschied zwischen Proben unterschiedlicher Präparation nimmt mit zunehmender Korngröße deutlich zu.

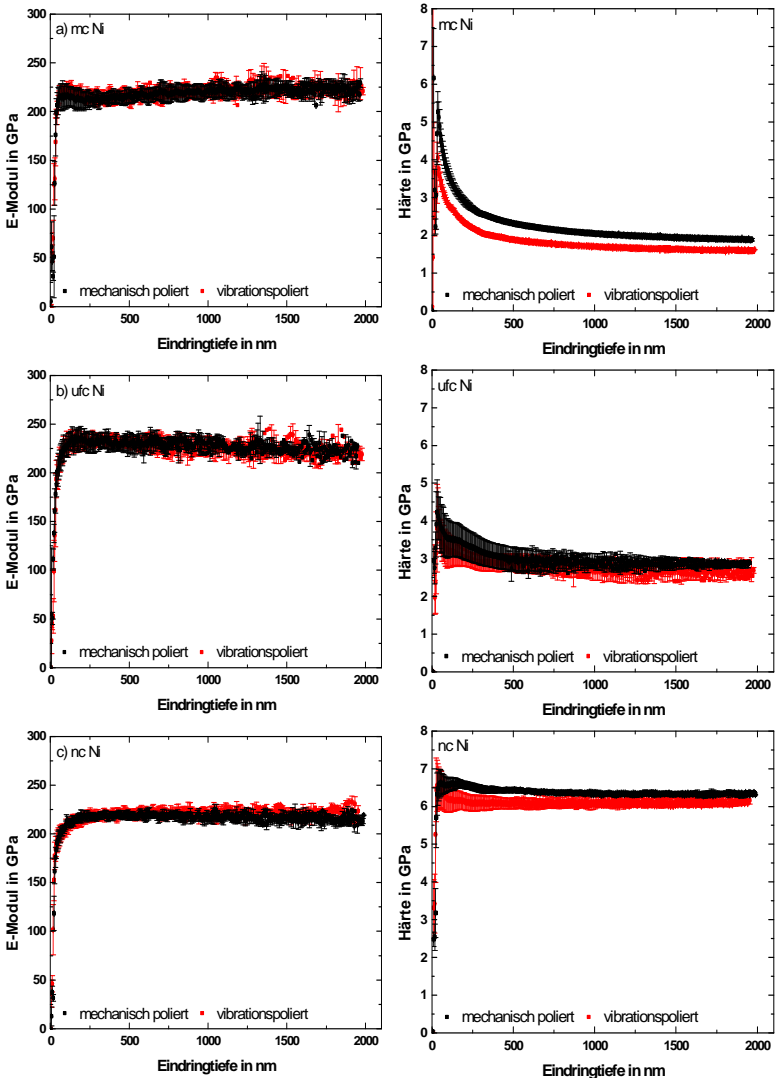


Abbildung 4.6: Gemittelte E-Modul- und Härtewerte mechanisch- (schwarz) und vibrationspolierter (rot) Proben aufgetragen gegen die Eindringtiefe für a) mc Ni, b) ufc Ni und c) nc Ni.

Im zweiten Schritt wurde sowohl der Einfluss der CSM-Methode als auch der Einfluss verschiedener Messköpfe auf die Messdaten für verschiedene Korngrößen untersucht. In dieser Arbeit werden nur die beiden Extremfälle der Korngröße mc Nickel und nc Nickel gezeigt. Die mit dem XP-Messkopf mit und ohne Verwendung der CSM-Methode gemessenen Ergebnisse für E-Modul und Härte über der Eindringtiefe (300 nm - 2000 nm) sind in *Abbildung 4.7* bzw. *Abbildung 4.8* dargestellt. Die Messungen mit dem XP-Messkopf unter Verwendung der CSM-Methode sind mit schwarzen Quadraten und jene ohne Verwendung der CSM-Methode mit roten Kreisen dargestellt. Die blauen Dreiecke geben die Ergebnisse der Messungen mit dem DCM-Kopf (Standardmethode mit CSM-Methode, $h = 30 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$) wieder. Ausgewertet wurden alle Messungen nach Oliver & Pharr.

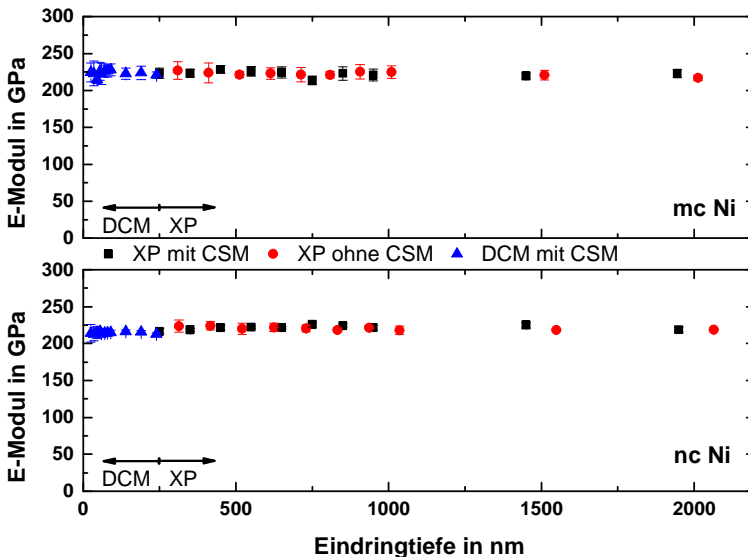


Abbildung 4.7: Vergleich des E-Moduls mit (schwarz) und ohne (rot) Verwendung der CSM-Methode sowie CSM-Messungen mit dem DCM-Kopf (blau) von mc und nc Nickel. Die Daten wurden gemittelt über Bereiche von 100 nm bei XP Messungen und über 10 nm bei DCM-Messungen.

Die mit dem XP-Messkopf ermittelten E-Moduln beider Korngrößen liegen sowohl bei Messungen mit als auch ohne CSM-Methode bei konstanten Werten von ca. 225 GPa. Sie stimmen mit veröffentlichten Nanoindentationsdaten [9, 123] sowie mit den Ergebnissen aus weiteren Messungen in dieser Arbeit überein (vgl. *Abbildung 4.7*).

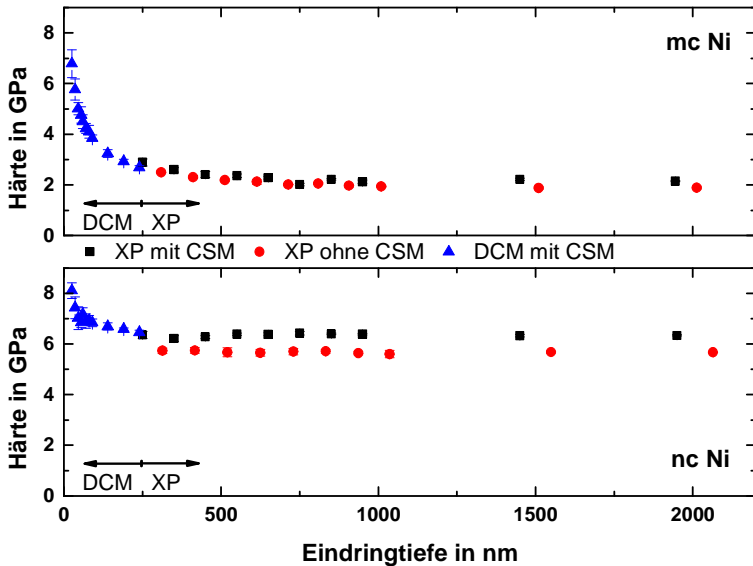


Abbildung 4.8: Vergleich der Härte mit (schwarz) und ohne (rot) Verwendung der CSM-Methode sowie CSM-Messungen mit dem DCM-Kopf (blau) von mc und nc Nickel. Die Daten wurden gemittelt über Bereiche von 100 nm bei XP Messungen und über 10 nm bei DCM Messungen.

Die mit dem XP-Messkopf bei Messungen ermittelten Härtewerte sowohl mit als auch ohne Verwendung der CSM-Methode zeigen für beide Korngrößen keinen generell unterschiedlichen Verlauf (siehe *Abbildung 4.8*). Allerdings liegt die ohne Verwendung der CSM-

Methode ermittelte Härte für mc Nickel geringfügig unterhalb der Werte, die mit CSM-Methode ermittelt wurden. Dieser Unterschied in den Härtewerten ist bei nc Nickel deutlich verstärkt. Die ohne CSM-Methode ermittelten Härten liegen ca. 1 GPa tiefer als die Werte, die mit Verwendung der CSM-Methode ermittelt wurden (vgl. *Abbildung 4.8*).

Um den Einfluss der verschiedenen Messköpfe zu charakterisieren wurden an vibrationspoliertem mc und nc Nickel zusätzlich Messungen mit dem DCM-Messkopf mit Eindringtiefen zwischen 30 – 250 nm durchgeführt und nach Oliver & Pharr ausgewertet. Für die Messungen mit dem DCM-Messkopf zeigt der E-Modul beider Korngrößen einen, von der Eindringtiefe unabhängigen, konstanten Verlauf (siehe blaue Dreiecke in *Abbildung 4.7*). Im Wertebereich der mit unterschiedlichen Messköpfen gemessenen Daten kann kein Unterschied beobachtet werden. Die mit unterschiedlichen Messköpfen ermittelten Härteverläufe beider Korngrößen zeigen einen harmonisch ineinander übergehenden Verlauf der verschiedenen Eindringtiefebereiche (siehe blaue Dreiecke in *Abbildung 4.8*).

Im letzten Schritt wurde an vibrationspoliertem nc Nickel der Einfluss der Auswertemethode auf die ermittelten Messdaten untersucht. Die in *Abbildung 4.9* gezeigten Messungen wurden alle mit dem XP-Messkopf unter Verwendung der CSM-Methode für eine Eindringtiefe von 2000 nm durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte sowohl dynamisch, d.h. aus Messungen mit CSM-Methode, als auch mit der Methode von Oliver & Pharr. Die Härte wurde über Gleichung (12) berechnet. Zusätzlich wurde die Kontaktfläche der im Material erzeugten Indents mit und ohne die Berücksichtigung des Pile-Up optisch ausgewertet (klassische Härtemessung). Die Härte wurde über Gleichung (6) mit der maximalen Last berechnet. Diese ist für beide Fälle dieselbe. Bedingt durch die Auflösung des verwendeten Mikroskops war hier nur die Kontaktflächenmessung bis zu einer Eindringtiefe von 400 nm möglich.

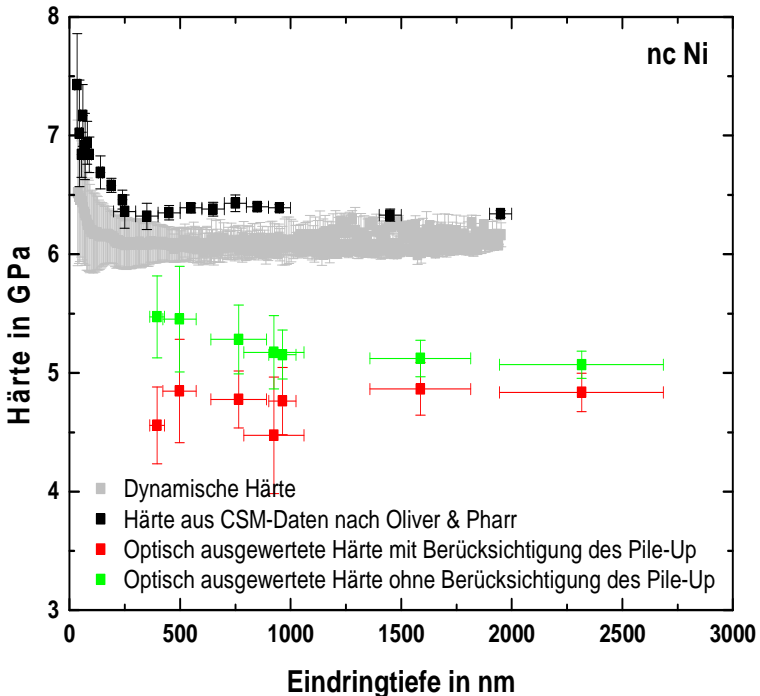


Abbildung 4.9: Vergleich der klassischen Härtemessung mit (rote Datenpunkte) und ohne (grüne Datenpunkte) Berücksichtigung des Pile-Up mit dynamisch (graue Datenpunkte) und nach Oliver & Pharr (schwarze Datenpunkte) ausgewerteten Nanoindentationsdaten von nc Nickel.

Aus Abbildung 4.9 ist ersichtlich, dass die ermittelten Härte­werte stark von der verwendeten Auswertemethode abhängig sind. Bei der klassischen Härtemessung beträgt die mittlere Härte für große Eindring­tiefen mit Berücksichtigung des Pile-Up $4,7 \pm 0,3$ GPa und ohne Berücksichtigung des Pile-Up $5,2 \pm 0,3$ GPa. Für die dynamisch ausge­werteten Nanoindentationsdaten aus Messungen mit der CSM-Methode ist die Härte niedriger, als es mit der Methode nach Oliver & Pharr aus demselben Datensatz ermittelt wurde. Für große

Eindringtiefe wurde eine dynamische Härte von $6,1 \pm 0,07$ GPa und für die Oliver & Pharr-Härte ein Wert von $6,3 \pm 0,03$ GPa ermittelt.

Mit abnehmender Eindringtiefe zeigt sich bei der klassischen Härtemessung unter Berücksichtigung des Pile-Up eine, ab einer Eindringtiefe von ca. 700 nm, zunehmende Härte, während die ohne Pile-Up ermittelte Härte einen konstanten Verlauf aufweist. Sowohl für die dynamischen als auch für die nach Oliver & Pharr ausgewerteten Nanoindentationsdaten wird eine zunehmende Härte mit abnehmender Eindringtiefe beobachtet. Der Anstieg der Oliver & Pharr-Härte beginnt ab einer Eindringtiefe von ca. 250 nm, während die Härte der dynamisch ausgewerteten Daten erst ab einer Eindringtiefe von ca. 200 nm ansteigt. Der beobachtete ISE zeigt somit eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Auswertemethode. Sowohl bei der klassischen Härtemessung als auch bei der Nanoindentation verschiebt sich der Beginn des Härteanstiegs unter Berücksichtigung der tatsächlichen Kontaktfläche (klassische Härtemessung mit Berücksichtigung des Pile-Up und dynamisch ausgewertete Nanoindentationsdaten) zu kleineren Eindringtiefen und der ISE nimmt ab.

4.4 Zeitabhängiges Verformungsverhalten

Das folgende Unterkapitel ist in drei Abschnitte gegliedert. Zu Beginn sind Ergebnisse der Dehnratenwechselversuche und im Anschluss die Ergebnisse der Indentationskriechversuche dargestellt, mit deren Hilfe das zeitabhängige Verhalten von Nickel untersucht wurde. Im letzten Abschnitt werden Anwendungsbeispiele der Methode mit konstanter Steifigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen vorgestellt.

4.4.1 Dehnratenwechselversuche

Um das zeitabhängige Verhalten verschiedener Korngrößen in Abhängigkeit der Dehnrates zu ermitteln wurden Dehnratenwechselversuche durchgeführt. In *Abbildung 4.10* ist die vorgegebene Indentationsdehnrates \dot{P}/P (schwarz) und die effektive Dehnrates $\dot{\epsilon}_i = \dot{h}/h$ (rot) über der Eindringtiefe bei der Indentation von mc Nickel aufgetragen. Sie sind über Gleichung (20) miteinander verknüpft. Die effektive Dehnrates wurde als Messsignal aufgenommen. Nach einem anfänglichen Belastungssegment bis zu einer Eindringtiefe von 1000 nm, mit der Referenzdehnrates von $0,1 \text{ s}^{-1}$, folgt ein abrupter Wechsel zu einer niedrigeren Indentationsdehnrates, in diesem Fall $0,02 \text{ s}^{-1}$. Die effektive Dehnrates benötigt anschließend eine kurze Einlaufphase, bis sie wieder einen konstanten Wert erreicht. In der kurzen Einlaufphase stellt sich das Material auf den neuen Spannungszustand ein, sodass im Anschluss wieder ein stationärer Kriechvorgang in der Probe vorliegt. Nach weiteren 250 nm findet ein Wechsel zurück zur Referenzdehnrates ($0,1 \text{ s}^{-1}$) statt. Dadurch kann die Reproduzierbarkeit der Messung kontrolliert werden. Dieser Ablauf wiederholt sich noch zwei weitere Male mit Dehnrateswechseln zu $0,005 \text{ s}^{-1}$ und $0,001 \text{ s}^{-1}$.

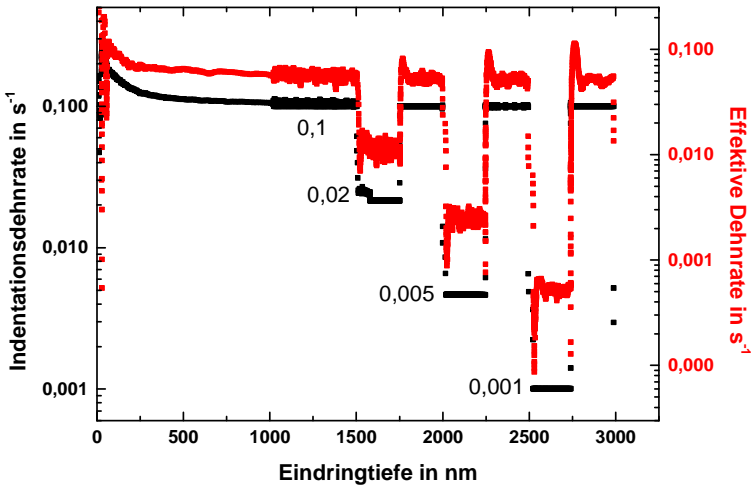


Abbildung 4.10: Darstellung der Indentationsdehnrates (schwarz) und der effektiven Dehnrates (rot) über der Eindringtiefe eines Dehnratenwechselfersuchs für mc Nickel.

Das gegebene Dehnratenprofil hat die in *Abbildung 4.11* dargestellte Last-Eindringtiefekurve zur Folge. Es kommt direkt nach einem Dehnratenwechsel zu einem Übergangsbereich in den Lastwerten. Nach ca. 40 nm nimmt die Last-Eindringtiefe-Kurve wieder ihren ursprünglichen Verlauf an. Dieser Übergangsbereich wird maßgeblich von den zeitabhängigen Eigenschaften des untersuchten Werkstoffs beeinflusst. Ein Sprung zu einer höheren Indentationsdehnrates bewirkt eine Abweichung der Lastkurve nach oben und ein Sprung zu einer geringeren Indentationsdehnrates führt zu einer Abweichung nach unten in der jeweiligen Last-Eindringtiefe-Kurve (siehe *Abbildung 4.11*) [9].

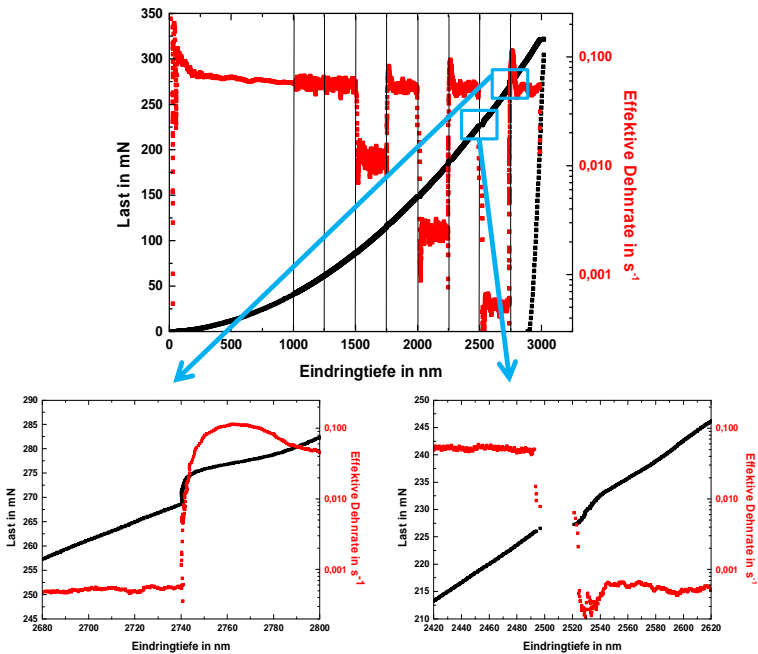


Abbildung 4.11: Darstellung der effektiven Dehnrates (rot) und der Last (schwarz) über der Eindringtiefe eines Dehnratenwechselfersuchs für mc Nickel.

Die Dehnratenwechselfersuche wurden für alle drei Korngrößen durchgeführt. In *Abbildung 4.12* sind die ermittelten E-Modul- und Härtekurven aller Korngrößen aufgetragen. Die gemessenen Härte-
werte zeigen sowohl einen ähnlichen Verlauf als auch ähnliche Werte zu in dieser Arbeit mit anderen Indentationsmethoden gemessenen Daten (siehe z.B. Kapitel 4.3).

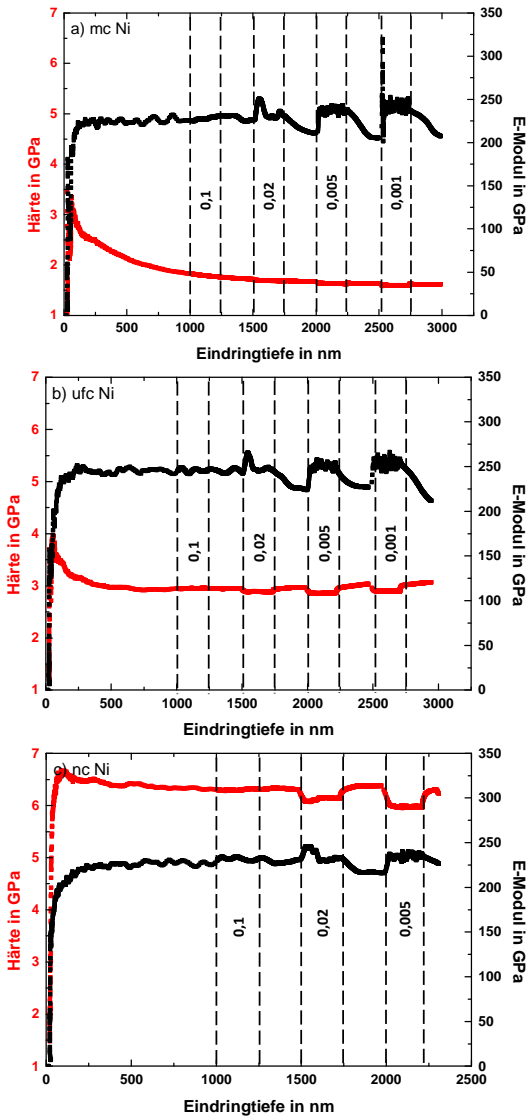


Abbildung 4.12: E-Modul (schwarz) und Härte (rot) aufgetragen über der Eindringtiefe für a) mc, b) ufc und c) nc Nickel.

Bei mc Nickel (siehe *Abbildung 4.12 a*) nimmt die Härte mit zunehmender Eindringtiefe ab und es wird noch kein konstanter Härteverlauf erreicht. Wird nun zu einer tieferen Dehnrates gesprungen, so zeigt die Härte denselben leicht abnehmenden Verlauf, liegt jedoch geringfügig tiefer als zuvor. Dies lässt auf eine nur sehr gering ausgeprägte Dehnratenabhängigkeit schließen. Springt die Dehnrates wieder zurück zur Referenzdehnrates, so folgt die Härte nach kurzer Einlaufphase wieder dem ursprünglichen Verlauf.

Die Härte von ufc Nickel ist in *Abbildung 4.12 b*) dargestellt. Sie nimmt mit zunehmender Eindringtiefe ab und erreicht ab ca. 500 nm einen Plateauwert von ca. 3 GPa. Wird nun zu einer geringeren Dehnrates gesprungen, so verläuft die Härte, wiederum nach einer kurzen Einlaufphase, nun schon sichtbar tiefer bei einem Wert von ca. 2,8 GPa. Nach jedem Wechsel zurück zur Referenzdehnrates verläuft die Härte wieder wie ursprünglich. Die Abweichung während des Dehnratesprungs ist also etwas größer als bei mc Nickel. Dies deutet auf eine erhöhte Dehnratenabhängigkeit mit abnehmender mittlerer Korngröße hin.

Bei nc Nickel (siehe *Abbildung 4.12 c*) wird schon ab ca. 400 nm eine konstante Härte beobachtet. Nach einem Dehnrateswechsel zeigt sich im Härteverlauf die größte Abweichung aller Korngrößen. Von einem anfänglichen Plateauwert von 6,4 GPa bei der Referenzdehnrates springt die Härte bei einer Dehnrates von $0,005 \text{ s}^{-1}$ auf einen Wert von 6,1 GPa und bei einer Dehnrates von $0,001 \text{ s}^{-1}$ auf einen Wert von 5,8 GPa. Für nc Nickel wird folglich die größte Dehnratenabhängigkeit aller untersuchter Korngrößen erwartet.

Der E-Modul weist bei allen Korngrößen starke Schwankungen auf, deren Ursache nicht genau bestimmt werden konnte. Dieser Effekt ist bei Wiederholungsmessungen und Messungen anderer Materialien erneut aufgetreten. Es wird daher angenommen, dass der Effekt nicht materialbedingt auftritt, sondern eine andere Ursache haben muss.

Um die Daten dennoch verwenden zu können erfolgte die Auswertung der Härte nur in Bereichen, in denen der E-Modul im Mittel konstant war. Dies ist beispielhaft für nc Nickel in *Abbildung 4.13* gezeigt.

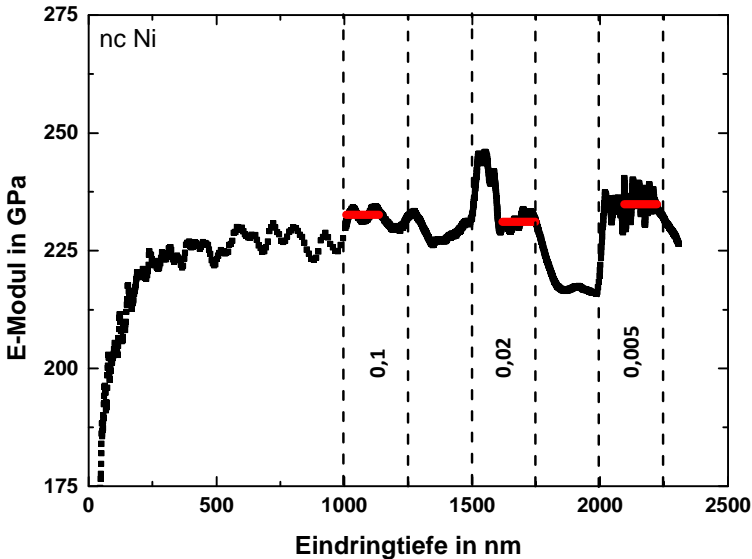


Abbildung 4.13: Auftragung von E-Modul über der Eindringtiefe zur Erläuterung der verwendeten Daten für die weitere Auswertung der Dehnratenwechselversuche beispielhaft an nc Nickel gezeigt.

Die in Bereichen konstanten E-Moduls ausgewertete Härte ist in *Abbildung 4.14* für alle Korngrößen über der effektiven Dehnratenrate aufgetragen. Für alle Korngrößen zeigt die Härte einen Anstieg mit zunehmender Dehnratenrate. Aus dem Härteverlauf kann eine Aussage über die Dehnratenabhängigkeit der untersuchten Korngrößen getroffen werden.

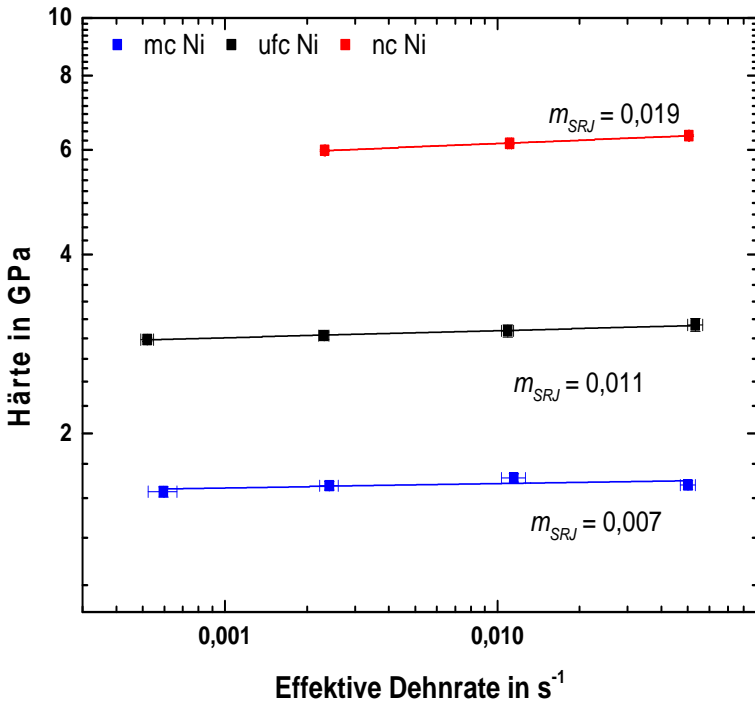


Abbildung 4.14: Aus zehn Messungen gemittelte Härte aufgetragen über der effektiven Dehnrade für mc Nickel (blau), ufc Nickel (schwarz) und nc Nickel (rot).

Die Dehnratenabhängigkeit m_{SRJ} wird nach Gleichung (21) berechnet. Es ist bei ufc Nickel mit einem Wert von 0,011 eine erhöhte und bei nc Nickel mit einem Wert von 0,019 eine deutlich erhöhte Dehnratenabhängigkeit zu erkennen, während mc Nickel mit einem Wert von 0,007 nur eine geringe Dehnratenabhängigkeit aufzeigt. Die Dehnratenabhängigkeit nimmt mit abnehmender mittlerer Korngröße deutlich zu. Mikrostruktur und Korngröße sowie die verringerte interne Längenskala des Materials mit abnehmender mittlerer Korngröße tragen wesentlich zum Anstieg der Dehnrade bei.

Der Pile-Up-Anteil steigt vom mc zum nc Nickel hin immer weiter an. Die in diesem Kapitel gezeigten Daten wurden ohne Berücksichtigung des Pile-Up-Verhaltens erstellt. Da die Kontaktfläche ohne Berücksichtigung des Pile-Up unterschätzt wird, bedeutet das für die Härte, dass sie mit fallender mittlerer Korngröße und zunehmendem Pile-Up-Verhalten immer mehr überschätzt wird. Würde sich durch die Dehnratenwechsel der Pile-Up verändern, so wäre eine Änderung in den Härtewerten sichtbar. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Bekräftigt wird diese Aussage durch das wiederholte Erreichen des gleichen Härteniveaus bei der Referenzdehnrade. Verhält sich der Pile-Up also unabhängig von der Dehnrade, so ist dieser Effekt für die Ermittlung der Dehnratenabhängigkeit aller Korngrößen vernachlässigbar.

4.4.2 Indentationskriechversuche

Um das zeitabhängige Verhalten verschiedener Korngrößen in Abhängigkeit von der Spannung zu charakterisieren wurden Nanoindentationskriechversuche durchgeführt. In *Abbildung 4.15* ist die gemessene Last (rot) über der Versuchszeit, beispielhaft für mc Nickel, aufgetragen. Parallel dazu werden während des Versuchs die Eindringtiefe (blau) und die dynamische Steifigkeit kontinuierlich aufgenommen. Bei längeren Haltezeiten haben thermische Fluktuationen einen signifikanten Einfluss auf die Verschiebungsmessung. Daher wird die dynamische Steifigkeit verwendet, um die Eindringtiefe zu korrigieren (schwarz). Daraus wird anschließend die korrigierte Härte (grau) berechnet.

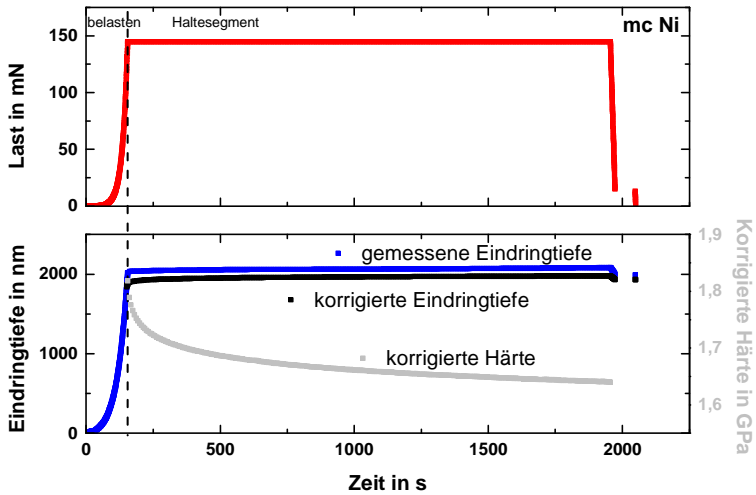


Abbildung 4.15: Auftragung der Last (rot), der gemessenen Eindringtiefe (blau), der korrigierten Eindringtiefe (schwarz) und der aus der korrigierten Eindringtiefe berechneten Härte (grau) über der Zeit für einen einzelnen Test in mc Nickel.

Es fällt auf, dass die korrigierte Eindringtiefe bei deutlich niedrigeren Werten verläuft. Die thermisch bedingte Abweichung in der Verschiebungsmessung führt zur beobachteten Differenz aus gemessener und korrigierter Eindringtiefe. Die korrigierte Härte fällt im Laufe des Haltesegments deutlich ab. Dies wird mit einer Zunahme der Kontaktfläche über den Zusammenhang in Gleichung (12) verständlich. Sowohl die Härtewerte als auch der Kurvenverlauf ist ähnlich zu in dieser Arbeit bereits vorgestellten Ergebnissen von mc Nickel.

Die Kriechrate über der äquivalenten Spannung ist in *Abbildung 4.16* für alle drei Korngrößen in einem sog. Norton-Plot (doppelt-logarithmische Auftragung von Kriechrate über Spannung) aufgetragen [12].

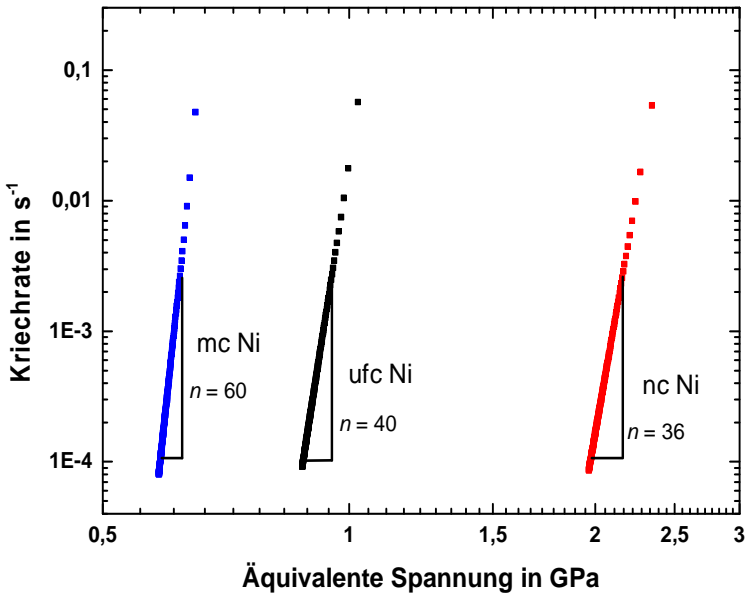


Abbildung 4.16: Auftragung der Kriechrate über der äquivalenten Spannung (Norton-Plot) für mc Nickel (blau), ufc Nickel (schwarz) und nc Nickel (rot).

Die äquivalente Spannung bzw. Härte nimmt mit abnehmender Korngröße zu. Dies kann in einem Hall-Petch-Effekt [1, 28] des Materials begründet sein. Bei konstant gehaltener Last wurde eine Abnahme der Dehnraten im Haltesegment gezeigt [219] und im vorigen Kapitel wurden bei geringeren Dehnraten geringere Härten beobachtet. Beides zusammen erklärt die Abnahme sowohl der Kriechraten als auch der äquivalenten Spannungen aller Korngrößen, deren Verläufe jedoch eine Korngrößenabhängigkeit zeigen. Ein Maß dafür ist der Kriechspannungsexponent n , der für mc Nickel ca. 60, für ufc Nickel ca. 40 und für nc Nickel ca. 36 beträgt. Er nimmt bei Verringerung der Korngröße ab und kann über Gleichung (3) in die Dehnratenabhängigkeit umgerechnet werden.

4.4.3 Methodenentwicklung: Anwendungsbeispiele

Die Spannungsrelaxationsmethode wurde an Polymeren entwickelt, da den meisten Polymeren ausgeprägte Kriecheigenschaften zugesprochen werden. Im Vergleich zu Metallen ist daher ein sehr deutlicher Effekt zu erwarten. In dieser Arbeit wurde High-Density Polyethylen (HD-PE) verwendet. Es wird erwartet, dass schon bei relativ kurzen Haltezeiten ein Lastplateau erreicht wird, an dem das Material das Gleichgewicht zwischen Last und Widerstand erreicht hat. Anschließend erfolgte die Übertragung auf Metalle, in diesem Fall Nickel. Wenn nicht anders vermerkt, ist im Folgenden immer ein einzelner repräsentativer Eindruck-Test stellvertretend für die gesamte Messreihe in den Diagrammen dargestellt.

In *Abbildung 4.17* sind die Rohdaten von Kontaktsteifigkeit (schwarze Datenpunkte) und Last (blaue Datenpunkte) einer Messung an HD-PE über der Zeit aufgetragen. Zusätzlich ist in roter Farbe ein gleitender Durchschnitt der Daten gezeigt. Für alle nachfolgend gezeigten Daten wurden die bei den Messungen aufgenommenen Rohdaten mit einem gleitenden Durchschnitt geglättet. Die Kontaktsteifigkeit steigt während des Belastungssegments kontinuierlich an. Bei Erreichen der maximalen Last bei einer festgelegten Eindringtiefe von 2500 nm folgt ein kurzes Haltesegment von 3 s bei konstanter Last, um die harmonische Kontaktsteifigkeit in diesem Bereich zu mitteln. Der gemittelte Wert für die Kontaktsteifigkeit wird nun über eine Haltezeit von 600 s konstant gehalten. Dies gelingt sehr gut über den gesamten Haltezeitbereich.

Während die Steifigkeit und somit die Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe konstant gehalten werden, verformt sich das Probenmaterial unter der Last kontinuierlich und es kommt zu Kriechprozessen im Material. Um die Steifigkeit bzw. die Kontaktfläche weiterhin konstant zu halten muss daher die Last verringert werden. Dieser Vorgang ist sehr gut in *Abbildung 4.17* (blaue Datenpunkte) erkenn-

bar. Die Last fällt während des Haltesegments exponentiell ab, wie es bei verschiedenen Last-Relaxations-Versuchen schon beobachtet wurde [124, 192].

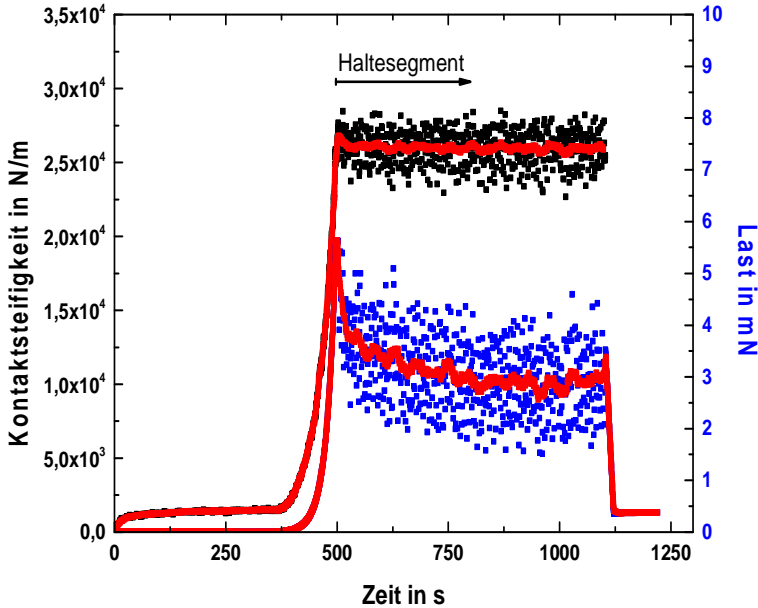


Abbildung 4.17: Rohdaten aus Kontaktsteifigkeit (schwarz) und Last (blau) eines Spannungsrelaxationsversuchs mit konstanter Steifigkeit an einem Polymer (HD-PE) bei RT mit geglätteten Kurven (jeweils rot).

Aus der gemittelten Kontaktsteifigkeit und den gemessenen Lastdaten wird über Gleichung (27) direkt die Härte berechnet. Der große Vorteil dieser Methode gegenüber Versuchen bei konstanter Last oder konstanter Eindringtiefe wird nun deutlich. Die durch die thermisch bedingte Abweichung in der Verschiebungsmessung beeinflusste Eindringtiefe bzw. Kontaktfläche wird bei der Berechnung der Härte nicht in die Auswertung einbezogen. Für die Geometriekonstante β wurde dabei ein Wert von 1,034, für den reduzierten E-Modul E^* ein

Wert von 203 GPa und für den E-Modul von Nickel ein Wert von 225 GPa angenommen. Die Härte wurde anschließend durch Umstellen von Gleichung (3) in eine Spannung umgerechnet, damit sie mit anderen Messmethoden vergleichbar ist. Es wurde ein Wert von $c^* = 2,8$ angenommen [9, 54]. Die relative Spannungsabnahme $\Delta\tau$ während des Haltesegments kann mit Hilfe von Gleichung (23) dargestellt und das Aktivierungsvolumen V gewonnen werden. Die zugehörige Last-Eindringtiefe-Kurve ist in *Abbildung 4.18* dargestellt.

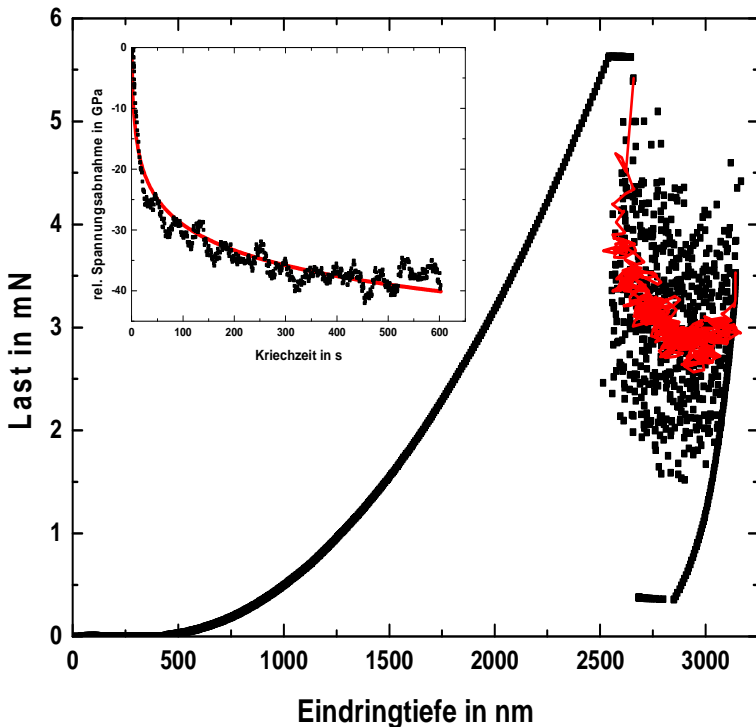


Abbildung 4.18: Last-Eindringtiefe-Kurve (schwarz) eines Spannungsrelaxationsversuchs mit konstanter Steifigkeit an einem Polymer (HD-PE) mit geglätteten Daten im Haltesegment (rot). Inlet: Geglättete relative Spannungsabnahme im Haltesegment (schwarz) mit dem FIT (rote Linie) nach Gleichung (23).

Nach der erfolgreichen Anwendung an Polymeren wurde die Spannungsrelaxationsmethode auf das Metall Nickel übertragen. Aufgrund der deutlich geringeren Kriechneigung stellt dies hohe Anforderungen an die Regelungstechnik und die Messgenauigkeit. In *Abbildung 4.19* ist die Kontaktsteifigkeit und die relative Spannungsabnahme gegen die Kriechzeit für mc Nickel bei Raumtemperatur aufgetragen. Aufgrund der trotz Glättung vorhandenen Streuung der Kurven sind in *Abbildung 4.19* zur besseren Übersicht stellvertretend drei von zehn Tests dargestellt.

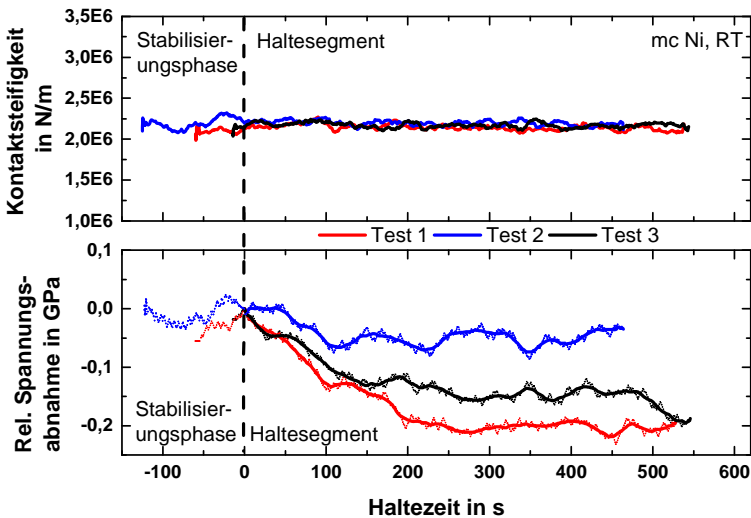


Abbildung 4.19: Kontaktsteifigkeit und geglättete relative Spannungsabnahme über der Haltezeit bei RT für drei verschiedene Tests in mc Nickel.

Im Haltesegment war das Ziel, die Kontaktsteifigkeit konstant zu halten. Eine konstante Steifigkeit ist die wichtigste Bedingung für das Gelingen des Versuchs. Dies gelingt im Falle des Nickels im Gegensatz zum verwendeten Polymer HD-PE meist erst nach einer gewissen Stabilisierungsphase. Es ist deutlich zu sehen, dass das Erreichen einer

konstanten Steifigkeit unterschiedlich lange dauert (vgl. *Abbildung 4.19*). Die Steifigkeit bei Test 3 war nach kurzer Zeit konstant, während es für Test 1 und Test 2 bis zu 120 s dauerte, bis eine konstante Steifigkeit eingeregelt werden konnte. Wird eine konstante Steifigkeit erreicht, so zeigt sich bei allen Kurven ein exponentieller Abfall der Last bzw. der relativen Spannung.

Die unterschiedliche Zeit, die zum Erreichen einer konstanten Steifigkeit notwendig ist, führt dazu, dass im Material schon mehr oder weniger Kriechvorgänge abgelaufen sind. Die relativen Verläufe der Kurve könnten durch die Dauer der Stabilisierungsphase beeinflusst werden, wobei kein exponentieller Abfall beobachtet wird, bevor eine konstante Steifigkeit erreicht wurde (vgl. *Abbildung 4.19* unten). Über Gleichung (23) kann nur ein exponentieller Abfall ausgewertet werden. Es ist daher ersichtlich, dass zum jetzigen Zeitpunkt keine zufriedenstellende Wiederholbarkeit der Messungen mit konstanter Steifigkeit erreicht wird.

Im Folgenden ist daher, für alle Korngrößen und Temperaturen, jeweils der Versuch mit der kürzesten Stabilisierungsphase dargestellt und weiter ausgewertet, sodass die Effekte bis zur Erreichung einer konstanten Steifigkeit möglichst gering und die Daten vergleichbar sind. Die ausgewerteten Versuche zeichnen sich folglich durch eine frühzeitige konstante Steifigkeit aus, worauf ein exponentieller Lastabfall folgte.

In den durchgeführten Spannungsrelaxationsversuchen wird eine Abhängigkeit der relativen Spannungsabnahme sowohl von der mittleren Korngröße, als auch von der Temperatur beobachtet. Die Spannungsabnahme für verschiedene Temperaturen und Korngrößen ist in *Abbildung 4.20* gezeigt.

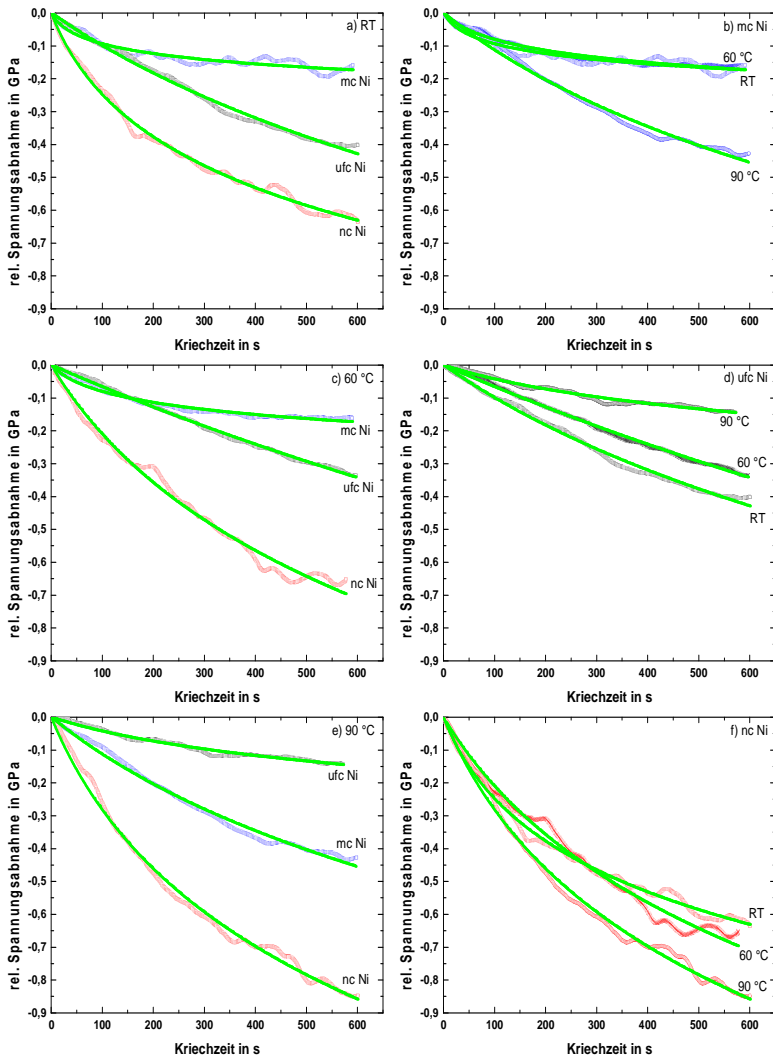


Abbildung 4.20: Auf der linken Seite ist die relative Spannungsabnahme für alle Korngrößen über der Kriechzeit für Temperaturen von a) RT, c) 60 °C und e) 90 °C dargestellt. Auf der rechten Seite ist die relative Spannungsabnahme über der Kriechzeit von b) mc, d) ufc und f) nc Nickel für alle Temperaturen gezeigt.

Generell steigt die Tendenz der untersuchten Proben zu ausgeprägtem Kriechen mit abnehmender mittlerer Korngröße an. *Abbildung 4.20 a)* zeigt eine bei Raumtemperatur um ca. Faktor 3-4 zunehmende Spannungsabnahme, wenn die mittlere Korngröße von m_c auf n_c verringert wird. Mit abnehmender Korngröße steigt mit dem Anteil der Korngrenzen auch die Möglichkeit des Korngrenzenkriechens und von Mechanismen wie Kornrotation an. Die verwendeten Temperaturen (RT, 60 °C und 90 °C) liegen weit unter der homologen Temperatur von 0,4, ab der ausgeprägtes Kriechen im Material zu erwarten ist. Dennoch wurde ein Einfluss der Temperatur auf die Kriecheigenschaften ausgemacht.

Für alle Temperaturen (RT, 60 °C und 90 °C) nimmt die Spannungsabnahme des Materials mit abnehmender mittlerer Korngröße zu (siehe *Abbildung 4.20*). Einzige Ausnahme ist, dass ufc Nickel bei 90 °C erstaunlicherweise eine niedrigere relative Spannungsabnahme zeigt als m_c Nickel (siehe *Abbildung 4.20 e)*). Es konnte während der Messungen kein Fehler in der Methode festgestellt werden. Möglicherweise war die Temperatur oder Temperaturkonstanz bei den Versuchen bei 90 °C nicht gegeben. Wie aus *Abbildung 4.20 a), c) und e)* ersichtlich ist, wird bei allen Temperaturen für n_c Nickel die größte relative Spannungsabnahme beobachtet. Sie ist im Vergleich zu m_c Nickel bei allen Temperaturen um Faktor 2-3 erhöht. Bei m_c Nickel scheint die relative Spannungsabnahme bei RT und bei 60 °C noch nicht wesentlich durch die Temperatur beeinflusst zu sein. Es wird am Ende der Haltezeit eine gleich hohe Abnahme der Spannung für beide Temperaturen ermittelt (siehe *Abbildung 4.20 b)*). Erst bei 90 °C wurde für m_c Nickel eine deutlich erhöhte relative Spannungsabnahme beobachtet. Durch die sehr niedrigen homologen Temperaturen fällt diese im selben Rahmen aus, wie sie ufc Nickel schon bei RT zeigt (vergleiche *Abbildung 4.20 a) und b)*). n_c Nickel zeigt schon bei RT eine, im Vergleich zu ufc und m_c Nickel, sehr hohe relative Spannungsabnahme (siehe *Abbildung 4.20 a)*), die mit steigender

Temperatur noch weiter zunimmt (siehe *Abbildung 4.20 f*)). Bei ufc Nickel (*Abbildung 4.20 d*)) wird ein gegensätzlicher Verlauf beobachtet. Die relative Spannungsabnahme ist für RT am größten, während sie bei 90 °C am geringsten ausfällt. Alle berechneten Aktivierungsvolumen sind für die verschiedenen Korngrößen und gemessenen Temperaturen in *Tabelle 4.1* zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Aktivierungsvolumen V für alle Korngrößen bei RT, 60 °C und 90 °C.

$V (b^3)$	mc Ni	ufc Ni	nc Ni
RT	5,40	0,49	0,95
60 °C	1,22	0,27	0,52
90 °C	0,56	2,37	0,52

Für RT wurde bei mc Nickel mit einem Wert von $5,4 b^3$ erwartungsgemäß das größte Aktivierungsvolumen ermittelt. Für nc Nickel liegt es mit einem Wert von $0,95 b^3$ deutlich niedriger. Ein unerwartet niedriges Aktivierungsvolumen ergab sich mit einem Wert von $0,49 b^3$ für ufc Nickel. Das Aktivierungsvolumen nimmt im Falle des mc Nickels für Messungen bei 60 °C und 90 °C von $1,22 b^3$ auf $0,56 b^3$ ab. Obwohl das nc Nickel von 60 °C auf 90 °C eine deutlich gesteigerte relative Spannungsabnahme zeigt, bleibt das Aktivierungsvolumen für beide Temperaturen bei einem Wert von $0,52 b^3$. Für beide Temperaturen stellt das ufc Nickel eine Ausnahme dar. Bei 60 °C hat es mit $0,27 b^3$ den geringsten und bei 90 °C mit $2,37 b^3$ den höchsten Wert aller Korngrößen.

4.5 Indentationsgrößeneffekt

Für die Auswertung des ISE werden ausschließlich Daten verwendet, die für verschiedene Eindringgrößen zwischen 30 nm und 2000 nm unter Verwendung der CSM-Methode gemessen und nach der Oliver & Pharr-Methode ausgewertet wurden. Die Daten aus den Messungen ohne CSM-Methode werden nicht weiter verwendet, da in Kapitel 4.3 eine mit abnehmender Korngröße zunehmende Abweichung der Härte im Vergleich zu Messungen mit CSM-Methode festgestellt wurde. Würden nur Daten aus Messungen ohne CSM-Methode verwendet, so verschiebt sich die komplette Härtekurve zu tieferen Werten, auf den Verlauf der Kurven und auf die Größe des ISE hätte das jedoch keinen Einfluss.

Im weiteren Verlauf wird der Farbcode in Diagrammen, in denen alle unterschiedlichen Korngrößen gleichzeitig dargestellt sind, beibehalten: mc Nickel ist blau, ufc Nickel schwarz und nc Nickel rot dargestellt. Die gemessenen Härten aller Korngrößen sind über den gesamten Eindringtiefenbereich in *Abbildung 4.21* zusammengefasst.

Für alle Korngrößen wird eine Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe beobachtet. Für große Eindringtiefen werden konstante Härtewerte von $2,2 \pm 0,05$ GPa (mc Ni), $2,8 \pm 0,15$ GPa (ufc Ni) und $6,4 \pm 0,04$ GPa (nc Ni) ermittelt. Die Abhängigkeit der Härte von der Korngröße wird in Kapitel 5.1 ausführlich diskutiert. Die Härteverläufe aller mittleren Korngrößen zeigen mit abnehmender Eindringtiefe einen kontinuierlichen Anstieg der Härte. Bei allen Korngrößen kann ein ISE beobachtet werden. Allerdings weisen die verschiedenen Korngrößen ein unterschiedliches Verhalten bezüglich des auftretenden ISE auf. Der Beginn des Härteanstiegs ist von der Korngröße anhängig.

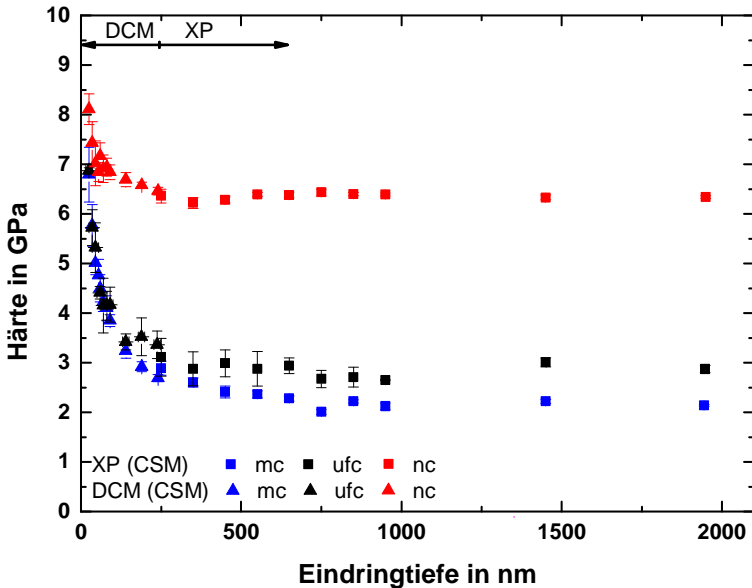


Abbildung 4.21: Härte aufgetragen gegen die Eindringtiefe für mc (blau), ufc (schwarz) und nc (rot) Nickel. Die Daten wurden gemittelt über Bereiche von 100 nm bei XP Messungen und über 10 nm bei DCM Messungen.

Mc Nickel zeigt mit abnehmender Eindringtiefe einen flachen Härteanstieg ab einer Eindringtiefe von ca. 1100 nm, während bei nc Nickel erst ab ca. 400 nm eine vergleichsweise steil zunehmende Härte zu beobachten ist. Bei ufc Nickel beginnt der Härteanstieg mit abnehmender Eindringtiefe etwa bei 750 nm. Bei mc Nickel wird ein sehr ausgeprägter ISE beobachtet, während bei nc Nickel nur ein geringer ISE auftritt. Der ISE nimmt mit abnehmender mittlerer Korngröße ab.

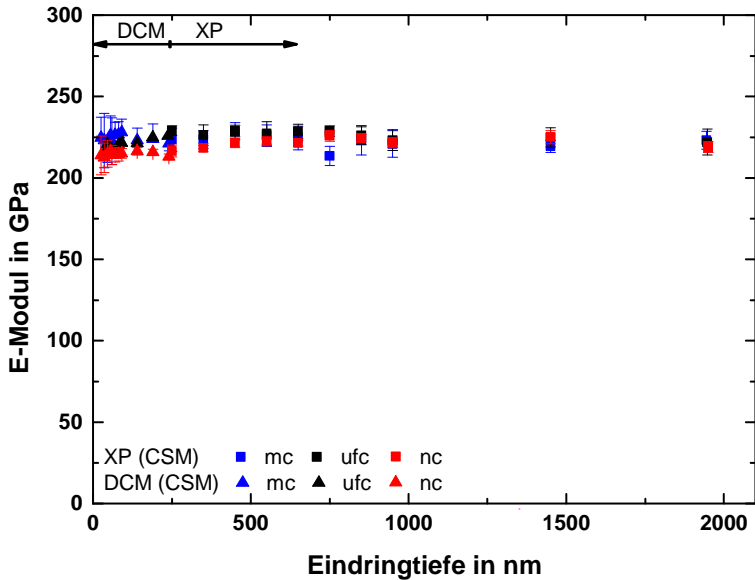


Abbildung 4.22: E-Modul aufgetragen gegen die Eindringtiefe für mc, ufc und nc Nickel. Die Daten wurden gemittelt über Bereiche von 100 nm bei XP Messungen und über 10 nm bei DCM Messungen.

Abbildung 4.22 zeigt den E-Modul gegen die Eindringtiefe für alle Korngrößen und Messmethoden. Der E-Modul ist bei allen Proben über die gesamte Eindringtiefe konstant und der mittlere Wert für mc, ufc bzw. nc Nickel liegt bei $221,5 \pm 6,6$ GPa, $225,8 \pm 5,8$ GPa bzw. $222,8 \pm 2,8$ GPa. Dies stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein [9, 56, 112].

In *Tabelle 4.2* sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungen und Messmethoden zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Ergebnisse aller Korngrößen.

	mc Ni	ufc Ni	nc Ni
d vor Indentation (μm)	24,721	0,959	0,035
d_m vor Indentation (μm)	20,168	0,556	0,034
d nach Indentation (μm)	-	0,862	0,121
d_m nach Indentation (μm)	-	0,848	0,111
Dynamischer E-Modul (GPa)	221,5 $\pm 6,6$	225,8 $\pm 5,8$	222,8 $\pm 2,8$
Dynamische Härte (GPa)	$2,2 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,15$	$6,4 \pm 0,04$
E-Modul mit CSM nach O&P (GPa)	221,7 $\pm 4,6$	-	221,7 $\pm 3,1$
Härte mit CSM nach O&P (GPa)	$2,2 \pm 0,04$	-	$6,4 \pm 0,03$
E-Modul ohne CSM nach O&P (GPa)	224,2 $\pm 7,2$	-	221,6 $\pm 2,9$
Härte ohne CSM nach O&P (GPa)	$1,9 \pm 0,05$	-	$5,6 \pm 0,15$
Klassische Härte mit Pile-Up (GPa)	-	-	$4,7 \pm 0,3$
Klassische Härte ohne Pile-Up (GPa)	-	-	$5,2 \pm 0,3$
m_{SRJ}	0,007	0,011	0,019
m_{CL}	0,017	0,025	0,028

5 Diskussion

In dieser Arbeit wurden Nickelproben unterschiedlicher Korngrößen untersucht. Dafür wurden an denselben Proben unterschiedlicher Oberflächenpräparation Messungen an verschiedenen Geräten, mit verschiedenen Messköpfen und verschiedenen Nanoindentationsmethoden durchgeführt. Durch die Verwendung eines DCM-Messkopfs mit CSM-Methode und einer sehr sorgfältig durchgeführten Spitzenkalibrierung konnten zuverlässige Daten bis hin zu kleinsten Eindringtiefen erhalten werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen für jede untersuchte Korngröße durchgängig eine hohe Konsistenz der Daten, die in dieser Gesamtheit nicht in der Literatur zu finden sind.

Dieses Kapitel ist in fünf Unterkapitel untergliedert. Im ersten Unterkapitel wird der Einfluss der Verformung auf die Mikrostruktur verschiedener Korngrößen diskutiert. Im folgenden Unterkapitel wird die Abhängigkeit der Festigkeit von der Korngröße behandelt. Das dritte Unterkapitel diskutiert verschiedene Einflussfaktoren auf Härte Daten. Das vierte Unterkapitel handelt vom unterschiedlichen zeitabhängigen Verhalten verschiedener Korngrößen. Zuletzt erfolgt eine ausführliche Diskussion des Indentationsgrößeneffekts verschiedener Korngrößen.

5.1 Einfluss der Verformung auf die Mikrostruktur

Die Mikrostruktur sowohl vor als auch nach der Indentation wurde mit mikroskopischen Methoden untersucht. Bei mc Nickel wurde unterhalb des Indenters ein deutlich verformter Bereich mit starkem Orientierungskontrast beobachtet, welcher mit zunehmendem Abstand zur Indenterspitze abnimmt (vgl. *Abbildung 4.3*). Es wurde ein

im Vergleich zu nc Nickel sehr geringer Pile-Up beobachtet. Nc Nickel wies den größten Pile-Up aller Korngrößen auf.

Bei ufc Nickel zeigte sich unter dem Indent eine feine, regelmäßige Kornstruktur. Die Korngrößenverteilung war schmäler als vor der Indentation (siehe *Abbildung 4.4*), die wenigen sehr großen Körner sowie die vielen Zwillinge waren verschwunden (vgl. *Abbildung 4.3*). Die wenigen großen Körner rekristallisieren auf Kosten der Zwillinge und gleichzeitig tritt bei den vielen kleinen Körnern spannungsinduziertes Kornwachstum auf. Diese beiden Prozesse führen zu der deutlich schmaleren, jedoch nur minimal zu höheren Werten verschobenen, logarithmischen Normalverteilung der Korngröße. Damit kann der Anstieg des Medians und die sogar leicht verringerte mittlere Korngröße erklärt werden. Bei nc Nickel kam es unterhalb des Eindrucks zu Kornwachstum. Eine stark verbreiterte und zu höheren Werten verschobene logarithmische Normalverteilung sowie eine verdreifachte mittlere Korngröße bestätigen dies.

Nc Metalle sind metastabile Festkörper, die im Vergleich zu grobkristallinen Metallen, bedingt durch die vielen Korngrenzen, eine deutlich höhere gespeicherte Energie aufweisen. Neben erhöhten Temperaturen können auch hohe Spannungen zu Kornwachstum führen [107], wie sie z.B. beim Walzen oder auch bei Indentationsversuchen auftreten. Von starkem spannungsinduziertem Kornwachstum bei Indentationsversuchen wurde schon häufig berichtet, z.B. bei Kupfer [107], dünnen nc Al-Schichten [39, 108] und nc Nickel [109].

Es wird daher angenommen, dass das in dieser Arbeit bei ufc und vor allem bei nc Nickel beobachtete deutliche Kornwachstum unterhalb der resultierenden Indents spannungsinduziert abgelaufen ist. Bei ufc Nickel scheinen auch Rekristallisationsprozesse an der Änderung des Gefüges beteiligt gewesen zu sein. Bei einem Indentationsversuch kommt es während des Eindringens des Indenters ins Material zu hohen lokalen Scherspannungszuständen rund um die Indenterspitze.

Dies kann als Erklärung sowohl für das beobachtete spannungsinduzierte Kornwachstum als auch für die rekristallisierten Körner gesehen werden. Die im Vergleich zum unverformten Zustand deutlich verschmälerte Korngrößenverteilung des ufc Nickels bei nur geringfügig verringertem mittlerem Korndurchmesser hängt mit dem Verschwinden der Zwillinge zusammen. Die vielen Zwillinge in großen Körnern können eine Neubildung kleinerer Körner begünstigen, womit die geringe Verringerung der mittleren Korngröße erklärt werden kann. Ufc Nickel besteht aus einer sehr inhomogenen Mikrostruktur. Die vielen kleinen Körner sind thermisch instabil und neigen dadurch unter Belastung zu spannungsinduziertem Kornwachstum. Damit kann die deutliche Zunahme des Medians von ufc Nickel erklärt werden. Hinweise auf Korngrenzgleiten an den Rändern der Eindrücke wurden nicht festgestellt. Daher wird angenommen, dass die Verformung nicht von diesem Mechanismus dominiert ist.

5.2 Korngrößenabhängigkeit der Festigkeit

Durch die Verwendung von drei verschiedenen Korngrößen wird eine Untersuchung des Größeneffekts der Festigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße möglich. In *Abbildung 5.1* sind sowohl die in dieser Arbeit gemessenen Härte­daten (schwarze Quadrate), als auch Literaturdaten [6, 110, 112, 220-225] von gewalztem, elektrolytisch abge­schiedenem oder durch Pulverkonsolidierung und Kondensation hergestelltem Nickel (blaue Sterne) gegen die inverse Quadratwurzel der mittleren Korngröße gemäß der Hall-Petch-Gleichung (Gleichung (1)) aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit weiteren Methoden wurde nicht die Fließspannung, sondern die Härte für die Hall-Petch-Auftragung verwendet. Die intrinsische Härte bei unendlich großer Korngröße (y -Achsenabschnitt) wird als H_0' bezeichnet.

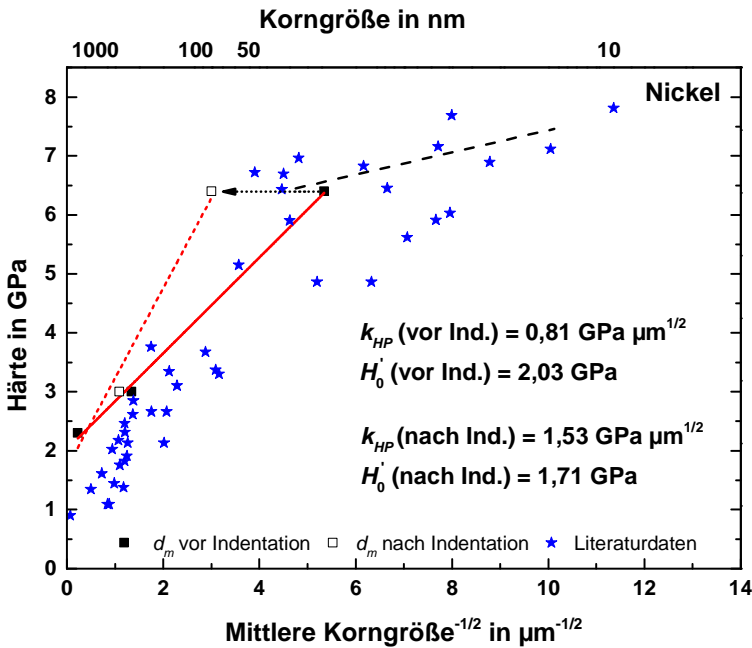


Abbildung 5.1: Variation der Härte als Funktion der inversen Quadratwurzel der mittleren Korngröße für polykristallines Nickel mit mittleren Korngrößen im nc, ufc und mc Bereich verschiedener Literaturquellen (blaue Sterne) [6, 110, 112, 146, 220-226] und Werte aus dieser Arbeit vor (ausgefüllte Quadrate) und nach (leere Quadrate) der Indentation nach der Hall-Petch-Gleichung (Gleichung (1)).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten mittleren Korngrößen wurde eine starke Abhängigkeit der Härte von der mittleren Korngröße gezeigt. Die Härte stieg mit abnehmender mittlerer Korngröße deutlich von 2,3 GPa (mc Nickel) auf 6,4 GPa (nc Nickel) an. Dieser Anstieg weist einen linearen Zusammenhang entsprechend dem Hall-Petch-Verhalten (Gleichung (4)) mit $k_{HP}(\text{vor Ind.}) = 0,81 \text{ GPa}\mu\text{m}^{1/2}$ und $H_0'(\text{vor Ind.}) = 2,03 \text{ GPa}$ auf. Der Parameter k_{HP} ist ein Maß für das durch Kornfeinung hervorgerufene Verfestigungsverhalten eines polykristallinen Metalls.

Die in der Literatur verfügbaren Nickel-Daten weisen eine große Bandbreite an untersuchten Korngrößen auf (siehe *Abbildung 5.1*). Es wird ein kontinuierlicher Anstieg der Härte mit abnehmender Korngröße beobachtet [21, 22] (vgl. Kapitel 2.1.2). Auch von Nickel-Wolfram Legierungen ist dies bekannt [32]. Die Streuung der Daten hängt mit der Reinheit, dem Herstellungsverfahren und der daraus folgenden Versetzungsdichte der Proben, sowie mit dem Mess- und Auswerteverfahren von Korngröße und Härte zusammen. Aus den gezeigten Literaturdaten werden im Korngrößenbereich zwischen 10 μm und 50 nm ein Hall-Petch-Koeffizient von $0,94 \text{ GPa}\mu\text{m}^{1/2}$ und eine intrinsische Härte bei infiniten Eindringtiefe von 0,97 GPa erhalten.

Verantwortlich für die zunehmende Festigkeit sind der mit abnehmender mittlerer Korngröße zunehmende Korngrenzenanteil im Material und die dadurch zunehmend eingeschränkte Versetzungsbeweglichkeit. Es werden immer höhere Spannungen benötigt, um das Material weiter plastisch zu verformen. Es ist bekannt, dass niedrige Härten bei großen Korngrößen von konventioneller Versetzungsbewegung [19, 23, 112, 146] und Versetzungsaufstauen an den Korngrenzen [1, 19, 20] verursacht werden. Mit abnehmender Korngröße wird die Verformung immer mehr durch korngrenzenbasierte Mechanismen wie Kornrotation [34, 38, 40], Korngrenzengleiten [37, 38], Emission und Absorption von Partialversetzungen an den Korngrenzen [33, 227], Diffusionskriechen [228, 229], Korngrenzenmigration und Kornwachstum [38, 39, 230] übernommen. Diese Mechanismen sind für den „Knick“ der Hall-Petch-Geraden bei kleinen Korngrößen verantwortlich. Mit der Abnahme der Korngröße geht ein kontinuierlicher Wechsel des dominierenden Verformungsmechanismus von versetzungsgetragenen hin zu korngrenzenbasierten Mechanismen einher.

Die Härte des untersuchten mc Nickels lag mit einem Wert von 2,1 GPa im Vergleich zum Verlauf der Literaturwerte und zu Nickel-

Einkristallen (ca. 1 GPa [146]) deutlich höher. Dies ist vermutlich in der beim Walzprozess eingebrachten Kaltverfestigung und der somit höheren Versetzungsdichte im Material begründet, da die Proben der gezeigten Literaturwerte durch andere Verfahren hergestellt wurden. Wenn die mc Probe, z.B. durch ein anderes Verfahren, mit gleicher Korngröße aber geringerer Versetzungsdichte hergestellt worden wäre, hätte dies möglicherweise zu einer geringeren Härte des mc Nickels geführt.

Der Härtewert von nc Nickel fügt sich sehr gut in den Verlauf der Literaturdaten ein. In *Abbildung 5.1* nimmt die Festigkeitssteigerung zwischen ca. 50 nm und 10 nm mit kleiner werdender mittlerer Korngröße ab und es wird ein Übergangsbereich festgestellt. Die untersuchte nc Probe liegt mitten in diesem Übergangsbereich. Dies deutet darauf hin, dass die plastische Verformung sowohl von versetzungs- als auch von korngrenzenbasierten Mechanismen getragen wird. Berücksichtigt man das während der Indentation von nc Nickel aufgetretene Kornwachstum (vgl. Kapitel 5.1) in der Hall-Petch-Auftragung, so verschiebt sich der Messpunkt des nc Nickels bei gleicher Härte ausgehend von 34 nm zu einer Korngröße von 111 nm (vgl. offene Quadrate in *Abbildung 5.1*). Die neue Lage würde dann für ein vermehrtes Auftreten versetzungsbasierter Verformung sprechen, wenngleich es vermutlich nicht der dominierende Mechanismus ist.

Die Härte des ufc Nickels liegt an der oberen Grenze der Literaturwerte. Die Ursache dafür ist vermutlich die unterschiedliche Messung der Korngröße, welche in dieser Arbeit ohne Berücksichtigung der im Material vorliegenden Zwillinge erfolgte. Würde man die Zwillinge berücksichtigen, so wäre die mittlere Korngröße kleiner und der Wert würde bei gleicher Härte aber kleineren Korngrößen liegen. Berücksichtigt man hier die aufgetretenen mikrostrukturellen Veränderungen (vgl. Kapitel 5.1), so verschiebt sich der Messpunkt für ufc Nickel zu leicht größeren Korngrößen hin (vgl. offene Quadrate in *Abbildung 5.1*).

Das Korngrößenabhängige Verhalten der Festigkeit von Nickel zeigt ein klassisches Verhalten nach dem Hall-Petch-Modell. Der in dieser Arbeit ermittelte, flachere Anstieg der Hall-Petch-Geraden ($k_{HP} = 0,81 \text{ GPa}\mu\text{m}^{1/2}$) im Vergleich zur Literatur ($k_{HP} = 0,94 \text{ GPa}\mu\text{m}^{1/2}$) ergibt sich aus den oben genannten Abweichungen in Ausgangs- und Endmikrostruktur der untersuchten Proben. Berücksichtigt man bei fcc und nc Nickel die Endkorngröße nach der Indentation, so ergibt sich ein steilerer Verlauf der Hall-Petch-Geraden. Die dann ermittelte Hall-Petch-Konstante beträgt $k_{HP} \text{ (nach Ind.)} = 1,53 \text{ GPa}\mu\text{m}^{1/2}$. Möglicherweise trat durch das Kornwachstum auch eine Härteabnahme auf und die Härten bei der Ausgangskorngröße waren höher. Dies würde ebenfalls zu einem steileren Verlauf der Hall-Petch-Geraden führen, wird jedoch nicht qualifiziert. Da angenommen wird, dass die Abweichungen im Hall-Petch-Koeffizienten mit der Herstellung der Proben und der Datenauswertung zu tun haben, wird in der späteren Auswertung (Kapitel 5.5.3) der Literaturwert für den Hall-Petch-Koeffizienten von $0,94 \text{ GPa}\mu\text{m}^{1/2}$ verwendet.

5.3 Einflussfaktoren auf Härte­daten

Mit Nanoindentation ermittelte mechanische Eigenschaften von Metallen zeigen oftmals eine Abhängigkeit von der Oberflächenpräparation, der Messmethode (Standardmethode mit/ohne CSM-Methode), dem verwendeten Gerät (Nanoindenter XP oder Nanoindenter G200), dem verwendeten Messkopf (XP- oder DCM-Messkopf) und der Auswertemethode (optisch, dynamisch aus CSM-Messungen oder nach O&P). Die beobachteten Einflüsse auf die Messdaten werden in den folgenden drei Abschnitten ausführlich diskutiert.

5.3.1 Oberflächenpräparation

Jeweils eine Probe je Korngröße wurde nur mechanisch poliert und eine weitere je Korngröße zusätzlich vibrationspoliert. Es wurde für die Proben nach der mechanischen Bearbeitung eine höhere Härte als nach dem Vibrationspolieren ermittelt. Dies wurde auch bei hochreinem Kupfer in [231] beobachtet und mit der beim mechanischen Polieren eingebrachten Verformungsschicht an der Probenoberfläche, die bei der Verformung durch Indentation verfestigend wirkt, begründet. Dieselbe Begründung hat vermutlich auch zur höheren Härte der in dieser Arbeit untersuchten mechanisch polierten Proben geführt.

Der Härteunterschied war bei mc Nickel am deutlichsten ausgeprägt und zeigt eine Zunahme mit zunehmender Korngröße (vgl. *Abbildung 4.6*). Vermutlich ist gerade bei großen Korngrößen der Unterschied zwischen der oberflächlichen Defektdichte vor und nach den Schleif- und Polierschritten am größten, womit die Beobachtung erklärt werden kann. Das Ziel des Vibrationspolierschrittes ist es, diese mechanisch eingebrachte Verformungsschicht abzutragen, ohne zeitgleich weitere Schädigungen ins Material einzubringen, wie es auch von [231] empfohlen wurde. Die im Vergleich zu den mechanisch polierten Proben geringere Härte der vibrationspolierten Proben bestätigt diese Annahme. Um im weiteren Verlauf der Arbeit vergleichbare Daten zu erhalten, wurden alle weiteren Messungen ausschließlich an vibrationspolierten Proben durchgeführt.

Die Rauheit aller untersuchten Proben lag mit Werten zwischen 3 - 6 nm sowohl nach der mechanischen Politur als auch nach dem Vibrationspolierschritt im selben, sehr niedrigen Bereich. Eine Beeinflussung der Daten durch hohe oder unterschiedliche Rauheit wird daher ausgeschlossen. Die präparierten Oberflächen waren sehr gut für Nanoindentationsmessungen geeignet.

5.3.2 CSM-Methode und Messkopf

Der Vergleich verschiedener Messköpfe ergab, dass der verwendete Messkopf keinen Einfluss auf die ermittelten Daten hat. Mit den unterschiedlichen Messköpfen wurden sowohl für den E-Modul, als auch für den Verlauf der Härte über den untersuchten Eindringtiefebereich (30 nm – 2000 nm) Daten von sehr hoher Konsistenz ermittelt. Sowohl bei Standardmessungen mit als auch ohne Verwendung der CSM-Methode zeigt der E-Modul konstante Werte im selben Wertebereich (vgl. *Abbildung 4.7*). Es wird bei Messungen mit Verwendung der CSM-Methode eine höhere Härte gemessen, als sie ohne Verwendung der CSM-Methode ermittelt wurde (siehe *Abbildung 4.8*). Diese Abweichung, die mit abnehmender Korngröße zunimmt, kann durch die genaue Analyse der Auswertung wie folgt erklärt werden. Der generelle Unterschied liegt in den unterschiedlichen Daten, die für die Auswertung herangezogen werden. Bei Messungen mit der CSM-Methode erfolgt die Aufnahme der Kontaktsteifigkeit kontinuierlich während des Belastungssegments. Für die Datenauswertung wird daher der Bereich vor dem Haltesegment herangezogen. Die Methode von Oliver & Pharr nutzt hingegen die Kontaktsteifigkeit, die aus dem elastischen Bereich der Entlastung, also im Anschluss an das Haltesegment, abgeleitet werden kann. Es wird in [219] gezeigt, dass die Dehnrates während des Konstanthaltens der Last im Haltesegment abfällt. Für ein infinitesimal kurzes Haltesegment wie im Falle der CSM-Methode ist der Abfall der Dehnrates vernachlässigbar und es wird, unabhängig von der Korngröße, kein Effekt auf die Härte beobachtet. Werden jedoch die Daten im Anschluss an das Haltesegment für die Auswertung herangezogen, so spielt die Dehnratesabhängigkeit der unterschiedlichen Korngrößen eine entscheidende Rolle. Im Falle des mc Nickels waren die Härteunterschiede bei Messungen mit und ohne Verwendung der CSM-Methode wegen der schwachen Dehnratesabhängigkeit nur gering (vgl. *Abbildung 4.8*). Für nc Nickel war ein deutlicher Härteunterschied

zu beobachten. Mit abnehmender Korngröße zeigten die untersuchten Nickelproben eine Zunahme der Dehnratenabhängigkeit. Der Abfall der Dehnrates im Haltesegment wirkte sich bei nc Nickel stärker auf die Auswertung der Härte aus und erklärt die abweichende Härte der Messungen mit und ohne Verwendung der CSM-Methode. Der Einfluss der Dehnrates auf die Härtewerte und den Kurvenverlauf wird in Kapitel 5.4.1 ausführlich diskutiert.

5.3.3 Pile-Up und Auswertemethode

Der Pile-Up spielt eine entscheidende Rolle bei der Ermittlung der tatsächlichen Kontaktfläche und damit für die Auswertung von Nanoindentationsdaten. Daher werden nachfolgend der Einfluss der Korngröße auf das Auftreten des Pile-Up, die Ermittlung der Kontaktfläche sowie der Einfluss verschiedener Auswertemethoden diskutiert.

Das Verhalten unter der Indenterspitze ist stark geprägt von den Kaltverfestigungseigenschaften und dem Verhältnis von E-Modul zu Härte des Materials. Wird in stark anisotropes Material indentiert, so kann dies zu unterschiedlichem Verhalten führen [231]. Anisotropie spielt für die Untersuchungen in dieser Arbeit jedoch keine Rolle. Für polykristalline kfz Metalle gilt: Je kleiner das E/H -Verhältnis ist, desto mehr Pile-Up bildet sich bei gleicher Eindringtiefe und desto stärker ist die Unterschätzung von Kontaktfläche und berechneter Härte (vgl. Kapitel 2.3.5).

Für die untersuchten Korngrößen von Nickel wurde bei annähernd gleichem E-Modul sowohl ein deutlicher Anstieg der Härte mit abnehmender mittlerer Korngröße verzeichnet (vgl. Kapitel 5.2) als auch ein mit abnehmender mittlerer Korngröße zunehmender Pile-Up beobachtet. Dieser wurde jedoch nur an nc Nickel quantitativ ausgewertet. Das abnehmende E/H -Verhältnis führt zu vermehrt lokal

stattfindender Verformung im Material und damit zur beobachteten, vermehrten Pile-Up Bildung bei kleineren Korngrößen (n_c und u_c Nickel). Ein verstärkter Pile-Up bedeutet, dass die Kontaktfläche stärker unter- und die daraus ermittelte Härte bei kleineren Korngrößen stärker überschätzt wird als bei größeren, sofern nicht die z.B. optisch vermessene tatsächliche, sondern die kalibrierte Kontaktfläche in der Auswertung verwendet wird. Bei allen verwendeten Auswertemethoden wird die Härte letztlich über Gleichung (6) bzw. Gleichung (12) berechnet. Für verschiedene Auswertemethoden wurden sowohl unterschiedliche Härte­werte als auch ein unterschiedlich ausgeprägter ISE beobachtet (vgl. *Abbildung 4.9*). Die Ursache liegt in den sich unterscheidenden Kontaktflächen und Lasten, die für die Berechnung der Härte herangezogen werden. Dies wird im Folgenden ausführlich diskutiert.

Die Werte aus der klassischen Härtemessung (optische Vermessung) sind generell niedriger als die Werte, die aus den kontinuierlich aufgenommenen Nanoindentationsdaten erhalten wurden (siehe *Abbildung 4.9*). Bei der klassischen Härtemessung wird die für die Berechnung der Härte in Gleichung (6) verwendete Kontaktfläche erst nach vollständiger Entlastung der Probe aufgenommen. Da die Kontaktfläche ohne Last um den elastischen Anteil reduziert ist, müsste die Härte bei gleichem P_{max} geringfügig größer als die der Nanoindentationsdaten sein. Der durch den elastischen Anteil verursachte Effekt auf die Kontaktfläche ist allerdings, bedingt durch den hohen E-Modul, bei Metallen vernachlässigbar und eine höhere Härte wird nicht beobachtet.

Weitere Ursachen für die unterschiedlichen Härteniveaus aus klassischer Härtemessung und Nanoindentationsdaten könnten z.B. sowohl in der starken Dehnratenabhängigkeit des n_c Nickel als auch in der fehlerhaften dynamischen Messung der Last [232] liegen. Die starke Dehnratenabhängigkeit führt bei der O&P-Last zu geringeren Werten am Ende des Haltesegments und die Verwendung der CSM-Methode

zu einer geringeren Last der CSM-Daten. Es wird jedoch angenommen, dass die Hauptursache für die höhere Härte von Nanoindentationsdaten in der Verwendung einer kalibrierten Kontaktfläche bei der Auswertung sowohl nach der O&P-Methode als auch von CSM-Daten liegt. Die Messung wurde an nc Nickel durchgeführt, wobei starker Pile-Up aufgetreten ist. Dieser wurde in der Auswertung der Nanoindentationsdaten nicht berücksichtigt, die Härte wird daher stark überschätzt (vgl. Kapitel 5.3.3 und *Abbildung 4.9*).

Mit der klassischen Härtemessung, d.h. mit einer optischen Vermessung der Kontaktfläche, wurde für große Eindringtiefen mit Berücksichtigung des Pile-Up eine geringere Härte ermittelt als ohne Berücksichtigung des Pile-Up (vgl. *Abbildung 4.9*). Die direkt am resultierenden Indent optisch vermessene Kontaktfläche mit Pile-Up war größer als die Kontaktfläche ohne Pile-Up. Für die Berechnung der Härte nach Gleichung (6) wird in beiden Fällen dasselbe P_{max} verwendet. Dadurch erklärt sich die ermittelte geringere Härte der klassischen Härtemessung mit Pile-Up.

Die dynamisch ausgewertete Härte, d.h. die unter Verwendung der CSM-Methode ermittelte Härte, war geringer als die Oliver & Pharr-Härte (siehe *Abbildung 4.9*). Bei beiden Methoden wird die kalibrierte Kontaktfläche zur Berechnung der Härte herangezogen. Diese berücksichtigt den aufgetretenen Pile-Up nicht. Es wird von Pharr et. al. [232] gezeigt, dass die Verwendung der CSM-Methode vor allem bei Materialien mit hohem E/H-Verhältnis einen signifikanten Einfluss auf den E-Modul und insbesondere auf die Härte haben kann. Die dynamische Entlastung führt zu Fehlern in den gemessenen Kräften, Eindringtiefen und Steifigkeiten, wodurch die abweichende Härte der CSM-Methode zur O&P-Methode erklärt werden kann.

Für alle Auswertemethoden wurde ein Härteanstieg mit abnehmender Korngröße festgestellt (vgl. *Abbildung 4.9*). Der ISE hat für verschiedene Auswertemethoden jedoch eine unterschiedlich starke Ausprä-

gung. Dass der ISE bei der klassischen Härtemessung deutlich ausgeprägter auftritt als bei Nanoindentationsdaten, hängt mit dem fehlenden elastischen Anteil zusammen, da die Kontaktflächenvermessung bei der klassischen Härtemessung ohne Last stattfindet. Bei der klassischen Härtemessung verschiebt sich der Beginn des Härteanstiegs unter Berücksichtigung der tatsächlichen Kontaktfläche, d.h. optische Vermessung der Kontaktfläche unter Berücksichtigung des Pile-Up verglichen zur optischen Messung ohne Berücksichtigung des Pile-Up, zu kleineren Eindringtiefen und der ISE nimmt daher ab. Bei Messungen mit und ohne Verwendung der CSM-Methode wurde kein signifikanter Unterschied in der Ausprägung des ISE aller untersuchter Korngrößen beobachtet.

5.4 Zeitabhängiges Verhalten verschiedener Korngrößen

Der Einfluss der Korngröße auf das zeitabhängige Verhalten von Nickel wurde in dieser Arbeit mit verschiedenen Nanoindentationsmethoden systematisch untersucht. Dieses Unterkapitel ist in vier Abschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt wird der Einfluss der Dehnrates auf die Härte diskutiert. Der zweite und dritte Abschnitt behandelt die ermittelten thermischen Aktivierungsparameter und Verformungsmechanismen. Im vierten Abschnitt wird die Methode mit konstanter Steifigkeit kritisch betrachtet.

5.4.1 Einfluss der Dehnrates auf die Härte

Um das zeitabhängige Verformungsverhalten verschiedener Korngrößen in Abhängigkeit von Dehnrates und Spannung zu charakterisieren wurden sowohl Dehnrateswechsel- als auch Indentationskriechversuche durchgeführt. Bei den Indentationskriechversuchen wurden Dehnrates ähnlich zu denen erreicht, die mit den Dehnrateswechselversuchen untersucht wurden. Die gezeigten Literaturwerte stammen aus einem vergleichbaren Dehnratesbereich. *Abbildung 5.2* zeigt die ermittelten Dehn- bzw. Kriechrates verschiedener Korngrößen über der Härte aus dieser Arbeit zusammen mit Literaturdaten aus Indentationskriechversuchen (CL), Dehnrateswechselversuchen (SRJ) und Versuchen mit konstanter Dehnrates (CSR) [9, 14, 53].

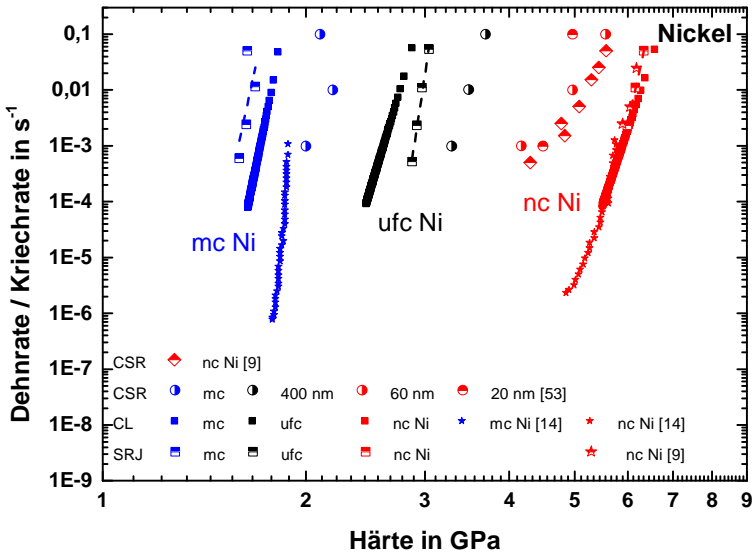


Abbildung 5.2: Auftragung der Kriech- bzw. Dehnrates über der Härte für mc Nickel (blau), ufc Nickel (schwarz) und nc Nickel (rot) aus Indentationskriech- (CL) und Dehnrateswechselversuchen (SRJ) zusammen mit Literaturdaten [9, 14, 53], die zusätzlich auch bei konstanter Dehnrates (CSR) ermittelt wurden.

Mit Dehnratenwechsel- bzw. Kriechversuchen wurde das zeitabhängige Verformungsverhalten in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit bzw. von der Spannung charakterisiert. Bei geringerer Dehn- bzw. Kriechrate wurde in den durchgeführten Versuchen bei allen untersuchten Korngrößen eine niedrigere Härte ermittelt (vgl. *Abbildung 5.2*).

Eine Härteabnahme mit abnehmender Kriech- bzw. Dehnrate ist aus der Literatur für kfz Metalle sowohl aus Indentationskriech- [13, 14, 50, 182] bzw. Dehnratenwechselfersuchen [3, 9, 50], als auch aus Zug- und Druckversuchen [51, 52] bekannt. Sie wird von [233] zurückgeführt auf einen inversen Zusammenhang zwischen der Härte des Materials und der mittleren Länge von mobilen Versetzungen. Bei den Indentationskriechversuchen wird die Last im Haltesegment konstant gehalten. Dabei relaxiert das Material, die Kriechrate nimmt mit zunehmender Haltezeit ab und es kommt zu einer Härteabnahme während des Haltesegments [219]. Bei ähnlichen Dehn- bzw. Kriechraten werden ähnliche Härtewerte erwartet, sofern wichtige Einflussgrößen auf die Nanoindentationsdaten wie z.B. Korngröße, Mikrostruktur, verwendetes Gerät, Messmethode etc. ähnlich oder gleich sind. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zum zeitabhängigen Verhalten von Nickel waren alle äußeren Parameter (Gerät, Messkopf, Indenterspitze, Proben und Probenpräparation) in den Dehnratenwechsel- und Kriechversuchen dieselben. Die ermittelten Werte sollten daher vergleichbare Ergebnisse liefern.

Für nc Nickel wurde in dieser Arbeit eine sehr gute Übereinstimmung der Kurven aus durchgeführten Dehnratenwechsel- und Kriechversuchen beobachtet (siehe *Abbildung 5.2*). Bei mc bzw. ufc Nickel hingegen wich die bei ähnlichen Dehnraten ermittelte Härte aus Dehnratenwechselfersuchen nach unten bzw. nach oben von den Werten aus den Indentationskriechversuchen ab. Die in dieser Arbeit ermittelten, unterschiedlichen Härtewerte aus Dehnratenwechsel- und Kriechversuchen hängen möglicherweise mit den Schwankungen des

E-Moduls in den Dehnratenwechselfersuchen zusammen, welche eine präzise Ermittlung der Härtewerte erschwerten. Da dies jedoch ein systematischer Fehler in der Messung war, kann nicht erklärt werden, warum die Härte aus Kriechversuchen bei *ufc* Nickel niedriger und bei *mc* Nickel höher als die Härte aus den Dehnratenwechselfersuchen ist. Wie aus *Abbildung 5.2* ersichtlich ist, liegen die in dieser Arbeit gemessenen Härtewerte grundsätzlich in ähnlichen Bereichen wie die Nanoindentationsdaten aus [9, 14, 53]. Die beobachteten Abweichungen eigener Daten zur Literatur werden im Folgenden diskutiert.

Bei allen gezeigten Dehnratenwechselfersuchen aus dieser Arbeit und der Literatur wurden vergleichbare Dehnraten verwendet (vgl. *Abbildung 5.2*). Die geringeren Kriechraten von *mc* und *nc* Nickel aus [14] hängen möglicherweise mit der geringeren Eindringtiefe zu Beginn des Haltesegments (500 nm im Vergleich zu 1000 nm in dieser Arbeit) zusammen. Bei geringeren Eindringtiefen ist die Materialrelaxation schwächer, was in einer geringeren Kriechrate resultiert. Vergleicht man die ermittelten bzw. die aus der äquivalenten Spannung berechneten Härten für ähnliche nanokristalline mittlere Korngrößen (35 nm in dieser Arbeit und 20-40 nm in [14]), so erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Dies gilt sowohl für Indentationskriech- als auch für Dehnratenwechselfersuche.

Für *mc* Nickel aus [14] wird bei ähnlichen Dehnraten eine leicht höhere Härte gemessen. Eine Erklärung dafür könnten unterschiedliche mittlere Korngrößen der Proben sein. Dazu liegt in [14] allerdings keine Information vor. Der leicht gekurzte Verlauf des *mc* Nickels aus [14] deutet auf einen sich während der Messung ändernden Parameter hin, das Material wird während der Verformung weicher. Da *mc* Nickel einen ausgeprägten ISE aufweist könnte bei der Eindringtiefe von 500 nm zu Beginn des Haltesegments noch kein mit zunehmender Eindringtiefe konstanter Härteverlauf erreicht worden sein. Dies würde eine Erklärung für die leichte Kurve im Härteverlauf von [14] liefern.

Die an n_c Proben vergleichbarer Korngröße und Mikrostruktur ermittelten Härtewerte aus Versuchen bei konstanter Dehnrates in [9] liegen deutlich niedriger als es mit Dehnrateswechselversuchen beobachtet wurde. Die mit Versuchen bei konstanter Dehnrates gemessenen Daten aus [53] weisen bei vergleichbaren Dehnrates im mc als auch im ufc Korngrößenbereich höhere Härtewerte als mittels Dehnrateswechselversuchen ermittelt auf. Da in CSR-Versuchen eine niedrigere Härte im Vergleich zu SRJ erwartet wird, könnten die in beiden Fällen geringeren Korngrößen der verwendeten Proben eine Erklärung sein.

Die in [53] an einer mittleren Korngröße von 20 nm ermittelten Härtewerte liegen im vergleichbaren Bereich wie die Messungen in [53] an einer mittleren Korngröße von 60 nm. Die unerwartet niedrige Härte kann möglicherweise mit Kornwachstum während der Messungen erklärt werden. Dazu liegen keine Informationen vor. Aus *Abbildung 5.2* wird auch ersichtlich, dass eine höhere oder niedrigere Dehnrates die Härtekurve zu höheren oder niedrigeren Werten verschiebt. Die Änderung der Dehnrates hat jedoch keinen Einfluss auf den generellen Verlauf, wie es an n_c und ufc Nickel gezeigt wurde [14, 123].

5.4.2 Thermische Aktivierungsparameter

Kriechprozesse in Metallen sind thermisch aktiviert und werden entscheidend von Spannung, Belastungsgeschwindigkeit und Temperatur beeinflusst. Ein Maß dafür sind die thermischen Aktivierungsparameter Dehnratesabhängigkeit m und Aktivierungsvolumen V . Mit deren Hilfe kann eine Aussage über die möglichen dominierenden Verformungsmechanismen getroffen werden (siehe Kapitel 5.4.3).

Die mit verschiedenen Messmethoden ermittelten Dehn- bzw. Kriechdehnratesabhängigkeiten aus Kapitel 4.4.1 und Kapitel 4.4.2

sind in *Abbildung 5.3* zusammen mit Literaturwerten [6, 9, 12, 18, 48, 53-55, 59, 89, 112, 116] von reinem Nickel über der mittleren Korngröße aufgetragen. Gleichung (3) beschreibt den Zusammenhang von Kriechspannungsexponent n und der daraus ableitbaren Kriechdehnratenabhängigkeit m_{CL} für Kriechversuche.

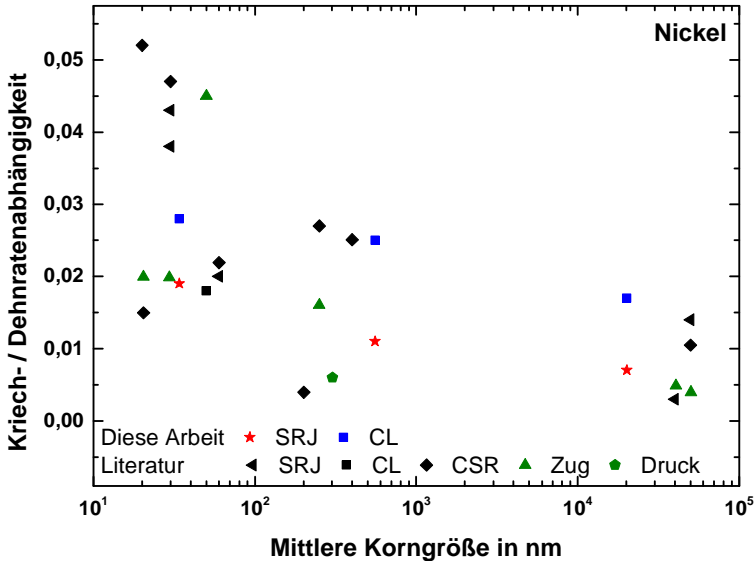


Abbildung 5.3: Auftragung der Dehnraten- bzw. Kriechdehnratenabhängigkeit von Nickel gegen die mittlere Korngröße für alle durchgeführten Indentationskriech- (CL) und Dehnratenwechselversuche (SRJ) und Literaturdaten, die mit Indentationsversuchen bei konstanter Dehnrate (CSR) sowie Zug- (Zug) und Druckversuchen (Druck) ergänzt wurden [6, 9, 12, 18, 48, 53-55, 59, 89, 112, 116, 234].

Aus den in dieser Arbeit durchgeführten Dehnratenwechsel- bzw. Indentationskriechversuchen geht eine Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit bzw. Kriechdehnratenabhängigkeit von der mittleren Korngröße hervor.

Für mc Nickel wurde verglichen mit ufc oder nc Nickel eine nur geringe Dehnratenabhängigkeit bzw. Kriechdehnratenabhängigkeit von $m_{SRJ} = 0,007$ bzw. von $m_{CL} = 0,017$ ermittelt, wohingegen für ufc und nc Nickel erhöhte Dehnraten- bzw. Kriechdehnratenabhängigkeiten von $m_{SRJ} = 0,011$ bzw. $m_{CL} = 0,025$ und $m_{SRJ} = 0,019$ bzw. $m_{CL} = 0,028$ bestimmt wurden (vgl. rote bzw. blaue Datenpunkte in *Abbildung 5.3*). Sowohl Dehnraten- als auch Kriechdehnratenabhängigkeit zeigen einen Anstieg mit abnehmender Korngröße auf.

In der Literatur werden für grobkörniges Nickel sehr geringe Dehnratenabhängigkeiten zwischen 0,003 - 0,014 angegeben [18, 53-55], wohingegen für ufc Nickel von erhöhten Dehnratenabhängigkeiten zwischen 0,006 – 0,027 berichtet wird [18, 53, 59, 111-113]. Mit weiter abnehmender mittlerer Korngröße hin zu nanokristallinen Korngrößen wird ein starker Anstieg der Dehnratenabhängigkeit im Bereich zwischen 0,018 - 0,052 [9, 12, 18, 49, 53, 54, 59, 89, 112-114] angegeben (vgl. Kapitel 2.2.2).

Die in dieser Arbeit an verschiedenen Korngrößen gemessenen Dehnratenabhängigkeiten passen für die jeweilige Korngröße sehr gut in den Bereich der Literaturwerte. Die Dehnratenabhängigkeit ist ein Maß für die Verfestigung des Materials in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit. Eine erhöhte Dehnratenabhängigkeit bedeutet, dass das Material eine Härtesteigerung in Abhängigkeit der Belastungsgeschwindigkeit zeigt.

Beim untersuchten mc Nickel dominiert die Verformung durch klassische Versetzungsbewegung. Wengleich das mc Nickel durch die Herstellung über einen Walzprozess eine, verglichen zu anderen Herstellungsarten ähnlicher Korngrößen, hohe Versetzungsdichte aufweist, und daher eine am oberen Rand befindliche Dehnratenabhängigkeit aufweist (vgl. *Abbildung 5.3*), so besitzt es im Verhältnis zum untersuchten nc Nickel dennoch eine geringe Defektdichte. Durch die wenigen Hindernisse und die dadurch nur geringe Ein-

schränkung der Versetzungsbewegung ist die erreichbare Härtesteigerung moderat und folglich zeigt das mc Nickel nur eine geringe Dehnratenabhängigkeit im Vergleich zu nc Nickel.

Bei nc Nickel wird die Versetzungsbewegung durch den im Verhältnis zum mc Nickel hohen Korngrenzenanteil sehr stark eingeschränkt. Die Härtesteigerung bei zunehmender Belastungsgeschwindigkeit ist deutlich größer und daraus resultiert die verglichen zum mc Nickel signifikant erhöhte Dehnratenabhängigkeit des nc Nickels. Die gesteigerten Dehnratenabhängigkeiten in ufc Nickel werden daher durch die existierende hohe Versetzungsdichte und die im Material ablaufende dynamische Erholung erklärt [12].

Das Aktivierungsvolumen ist eine weitere wichtige Größe im Zuge der thermischen Aktivierung und im Hinblick auf die dominierenden Verformungsmechanismen. In *Abbildung 5.4* ist das Aktivierungsvolumen für Nickel über der mittleren Korngröße für alle in dieser Arbeit verwendeten Indentationsmethoden zusammen mit Literaturwerten [6, 9, 49, 54, 59, 116, 117, 121, 124, 131, 191, 235] aus verschiedenen Messmethoden gezeigt.

Das Aktivierungsvolumen, welches in dieser Arbeit sowohl aus Dehnratenwechselversuchen V_{SRJ} als auch aus Indentationskriechversuchen V_{CL} bestimmt wurde, zeigt eine ausgeprägte Korngrößenabhängigkeit auf. V_{SRJ} bzw. V_{CL} verringern sich deutlich von $276 b^3$ auf $32 b^3$ bzw. $113 b^3$ auf $22 b^3$, wenn die mittlere Korngröße von ca. $20 \mu\text{m}$ auf 35nm reduziert wird. Für ufc Nickel wird ein Wert von $V_{SRJ} = 117 b^3$ bzw. $V_{CL} = 51 b^3$ gemessen (siehe *Abbildung 5.4*).

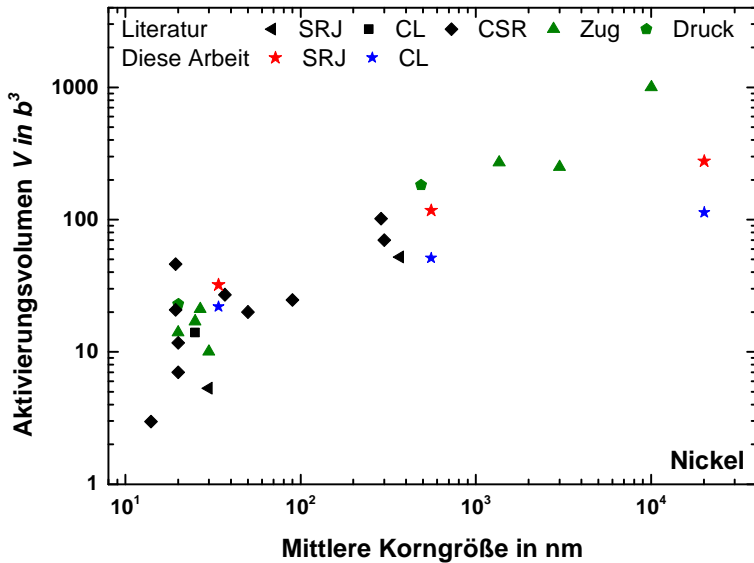


Abbildung 5.4: Auftragung des Aktivierungsvolumens von Nickel gegen die mittlere Korngröße für alle bei RT durchgeführten Indentationskriech- (CL) und Dehnratenwechselfersuche (SRJ) und Literaturdaten, die mit Indentationsversuchen bei konstanter Dehnrates (CSR) sowie Zug- (Zug) und Druckversuchen (Druck) ergänzt wurden [6, 9, 49, 54, 59, 116, 117, 121, 124, 131, 191, 235].

Eine Abnahme des Aktivierungsvolumens mit abnehmender mittlerer Korngröße ist in der Literatur für kfz Metalle schon vielfach belegt worden [6, 59, 117]. Es werden für grobkörniges Nickel Aktivierungsvolumen zwischen $100 b^3$ und $1000 b^3$, für ufc Nickel zwischen $45 b^3$ und $100 b^3$ und für nanokristallines Nickel Aktivierungsvolumen im Bereich von $4 b^3$ bis $45 b^3$ angegeben [56, 117, 126, 131, 236].

Die in dieser Arbeit mittels Dehnratenwechsel- und Indentationskriechversuchen gemessenen Aktivierungsvolumen von mc Nickel liegen für Dehnratenwechsel- und Kriechversuche deutlich unterhalb des in der Literatur angegebenen Wertes (ca. $1000 b^3$). Dass ein im

Vergleich zur Literatur kleiner Wert gemessen wurde, kann möglicherweise mit der durch den Walzprozess eingebrachten, höheren Versetzungsdichte und der damit eingeschränkten Versetzungsbewegung und reduzierten inneren Längenskala des verwendeten mc Nickels zusammenhängen. Die Aktivierungsvolumen von nc und ufc Nickel stimmen gut mit den Literaturdaten überein. Mit abnehmender Korngröße wird der Abstand der Korngrenzen zueinander und daher die Korngröße selbst immer mehr zum bestimmenden Faktor der internen Längenskala.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Korngrößen zeigt sich sowohl in den ermittelten Dehnratenabhängigkeiten (vgl. *Abbildung 5.3*) als auch in den Aktivierungsvolumen (siehe *Abbildung 5.4*) eine Abhängigkeit von der verwendeten Messmethode. Die Kriechdehnratenabhängigkeit aus Indentationskriechversuchen ist um Faktor 2,4 (mc Nickel), 2,2 (ufc Nickel) bzw. 1,5 (nc Nickel) größer, als die Dehnratenabhängigkeit aus Dehnratenwechselversuchen (vgl. *Abbildung 5.3*). Gleichzeitig liegen die Aktivierungsvolumen, die mit Hilfe der Indentationskriechversuche gemessen wurden, generell zwischen 40-60 % niedriger als die Werte, die mittels Dehnratenwechselversuchen ermittelt wurden (siehe *Abbildung 5.4*).

Auch in den Literaturdaten werden teils deutliche Unterschiede in den Dehnratenabhängigkeiten und Aktivierungsvolumen ersichtlich, die bei ähnlichen Korngrößen aber mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelt wurden (vgl. *Abbildung 5.3* und *Abbildung 5.4*). Für mc Korngrößen wurden in der Literatur sowohl mit Indentationsmethoden als auch mit Zugversuchen generell geringe Dehnratenabhängigkeiten gemessen. Die Ergebnisse aus Zug- und Druckversuchen zeigen, für alle mittleren Korngrößen um Faktor 2 niedrigere Werte, im Vergleich zu mit Indentation gemessenen Werten auf. Im nc Bereich ist die Streuung der mit verschiedenen Methoden gemessenen Literaturdaten deutlich größer. Die höchsten Dehnratenabhängigkeiten werden für Indentationsversuche mit konstanter Dehnrate beobachtet.

Dehnratenabhängigkeiten, die mit Dehnratenwechselversuchen gemessen wurden, liegen unterhalb der Versuche mit konstanter Dehnrade, jedoch noch deutlich über den Werten aus Zugversuchen. Auch für ufc Korngrößen werden die höchsten Dehnratenabhängigkeiten bei Versuchen mit konstanter Dehnrade beobachtet.

Für Nickel wurde in [124] angegeben, dass das Aktivierungsvolumen aus Indentationskriechversuchen geringer ausfällt als bei Spannungsrelaxationsversuchen mit dem Nanoindenter. Diese Beobachtung wurde sowohl bei nc ($d = 20 \text{ nm}$) als auch bei ufc ($d = 200 \text{ nm}$) Nickel gemacht, wobei sie bei kleinen mittleren Korngrößen deutlich stärker auftrat. Sie wurde begründet mit dem homogenen Spannungsfeld, welches unterhalb des Indenters bei Spannungsrelaxationsversuchen im Vergleich zu Indentationskriechversuchen mit sich verändernder Eindringtiefe herrscht [124]. Von geringeren Aktivierungsvolumen bei Spannungsrelaxationsversuchen als bei Dehnratenwechselversuchen wurde in [6] ebenfalls schon berichtet.

Im Vergleich zu den sehr lokalen Nanoindentationsmethoden ist mit Zugversuchen nur eine Untersuchung auf der Mikroskala möglich. Die gleichzeitige Beteiligung vieler Körner am Verformungsprozess ist ein wesentlicher Unterschied zur Nanoindentation. Außerdem bestehen Unterschiede in der Belastung, dem herrschenden Spannungszustand, der Probengeometrie usw. [235] und dennoch wurden in der Literatur mit unterschiedlichen Messmethoden vergleichbare Werte ermittelt.

Generell lassen sich unterschiedliche Werte aus Indentationskriech- oder Versuchen mit konstanter Dehnrade verglichen mit Dehnratenwechselversuchen zum einen mit den verschiedenen Teststellen in Indentationskriechversuchen erklären. Somit kann es zu materialbedingten lokalen Unterschieden und einer größeren Streuung der Messwerte kommen, während die Dehnratenabhängigkeit mit Dehnratenwechselversuchen an derselben Stelle, d.h. mit derselben Mikrostruktur, gemessen wird. In der vorliegenden Arbeit ist dieser Effekt

vor allem bei ufc Nickel sichtbar, welches verglichen mit mc oder nc Nickel eine deutlich inhomogenere Mikrostruktur aufweist (vgl. Kapitel 4.1). Dies wird in den größeren Fehlerbalken der Messungen an ufc Nickel z.B. in *Abbildung 4.6* oder *Abbildung 4.21* erkennbar. Bei mc bzw. nc Nickel ist der Effekt vernachlässigbar, da entweder nur in ein einziges Korn bzw. in sehr viele kleine Körner gleichzeitig indentiert wurde und die Mikrostruktur dadurch sehr homogen bzw. über viele Körner gemittelt ist.

Weiterhin gilt generell für Indentationskriechversuche: je länger die Prüfdauer, desto größer wird die durch thermische Fluktuation verursachte Veränderung der Eindringtiefe. Dies hat direkten Einfluss auf mechanische Kennwerte und thermische Aktivierungsparameter. Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten Indentationskriechversuchen die Kontaktsteifigkeit aus der CSM-Methode zur Korrektur der Verschiebungsdaten verwendet wurde, ist der thermische Einfluss hier vernachlässigbar.

Während der durchgeführten Dehnratenwechselversuche kam es zu einem systematischen Fehler in der Messung, der zu einem inkonstanten E-Modul geführt hat (vgl. Kapitel 4.4.1). Dies hat möglicherweise bei allen untersuchten Korngrößen das Härteniveau etwas verschoben, nicht aber den Härteverlauf beeinflusst und könnte eine Erklärung für die leicht unterschiedlichen Dehnratenabhängigkeiten und Aktivierungsvolumen aus Dehnratenwechsel- und Kriechversuchen sein.

Daten aus Indentationskriechversuchen werden im Allgemeinen mit der Annahme einer konstanten Mikrostruktur analysiert [237]. Diese Annahme stellt eine gute Näherung dar und vereinfacht die Datenanalyse deutlich. Sie ist jedoch nicht immer erfüllt [189], da es vor allem bei kleinen Körnern und erhöhten Temperaturen zu Kornwachstum kommen kann.

Bei allen durchgeführten Indentationsversuchen wurde ein Berkovich-Indenter verwendet, der im Material hohe Spannungsgradienten hervorgerufen hat, mit denen die plastische Verformung vonstatten ging. Während der Indentationskriechversuche sank der Indenter immer weiter ins Material ein. Dabei nahm bei konstanter Last die Kontaktfläche zu. Durch die dabei abgelaufenen Kriechprozesse wurde der Druck auf das Material im Laufe des Versuchs verringert.

Eine mögliche Erklärung für den Unterschied in den hier beobachteten Werten verschiedener Messmethoden ist, dass es bei Indentationskriechversuchen während des Versuchs zu lokalen Relaxationsprozessen im Material kommt, die mit einer Umlagerung oder Auslöschung der Versetzungen an den Korngrenzen innerhalb der plastisch verformten Zone einhergehen. Desweiteren kam es zu spannungsinduziertem Kornwachstum, die Mikrostruktur verändert sich während der Versuche (vgl. Kapitel 4.2). Dies kann ebenfalls eine Ursache für die leicht unterschiedlichen Werte aus Indentationskriechversuchen und Dehnratenwechselversuchen sein.

5.4.3 Verformungsmechanismen

Die ermittelte geringe Dehnratenabhängigkeit von mc Nickel (0,007) ist typisch für kfz Metalle und deutet auf eine Verformung hin, die von konventioneller Versetzungsbewegung dominiert ist (vgl. Kapitel 2.2.1). Das bedeutet, die Verformung des in dieser Arbeit untersuchten mc Nickels wird dem thermisch aktivierten Gleiten von Versetzungen durch einen Versetzungswald zugeschrieben und steht in direktem Zusammenhang mit dessen großer interner Längenskala. Die während der Indentation wirkenden Spannungen waren hoch, während die Temperatur weit unterhalb der homologen Temperatur lag. Dadurch wird die Verformung nur in vernachlässigbarem Maße

durch Kriechprozesse unterstützt. Diese Vermutung untermauert der in Indentationskriechversuchen ermittelte hohe Kriechspannungsexponent. Das im Vergleich zu u_{fc} und n_c Nickel große Aktivierungsvolumen bedeutet, dass bei m_c Nickel deutlich mehr Atome an der lokalen Versetzungsbewegung beteiligt sind. Der tragende Mechanismus muss folglich mit Versetzungen zu tun haben und das ermittelte hohe Aktivierungsvolumen bekräftigt abermals den Mechanismus konventioneller Versetzungsbewegungen bei m_c Nickel als dominierenden Verformungsmechanismus.

Die Mechanismen der plastischen Verformung in fein- und feinstkörnigen Metallen sind noch nicht gänzlich verstanden. Einigkeit herrscht darüber, dass es mit abnehmender Korngröße zu einem kontinuierlichen Übergang des dominierenden Verformungsmechanismus hin zu korngrenzenbasiertem Verformungsverhalten [238] kommt. In der Literatur weisen feinkörnige verglichen mit grobkörnigen Metallen üblicherweise sowohl eine deutlich erhöhte Dehnratenabhängigkeit als auch ein geringeres Aktivierungsvolumen auf (vgl. Kapitel 2.2.2).

Die in dieser Arbeit an n_c Nickel ermittelte, und im Vergleich zu m_c Nickel, erhöhte Dehnratenabhängigkeit und das verringerte Aktivierungsvolumen passen somit ins Bild einer verstärkt auf Korngrenzenprozessen basierenden Verformung des n_c Nickels. Jedoch liegt die ermittelte Dehnratenabhängigkeit am unteren Ende und das Aktivierungsvolumen am oberen Ende der Spanne der Literaturwerte ähnlicher Korngrößen (vgl. *Abbildung 5.3* und *Abbildung 5.4*).

Das während der Indentation von n_c Nickel aufgetretene, starke Kornwachstum könnte aufgrund der dabei ebenfalls größer werden inneren Längenskala wieder vermehrt konventionelle Versetzungsbewegung innerhalb der Körner ermöglicht haben. Die Lage des n_c Nickels in der Hall-Petch-Auftragung spricht ebenfalls für das gleichzeitige Vorhandensein versetzungs- und korngrenzenbasierter Mechanismen.

Wenn die Korngröße während der Messung zunimmt, müssten sich zeitgleich auch von der Korngröße abhängige Parameter wie Dehnratenabhängigkeit und Aktivierungsvolumen verändern. Ebenfalls könnte es in Indentationskriechversuchen dann zu einem vom linearen Kurvenverlauf abweichenden Verlauf der Härte über der Dehnraten kommen. Da das Material mit zunehmender Korngröße weicher wird, müsste die Härte im Verlauf des Haltesegments abnehmen. Ein leicht gekurvter Härteverlauf und eine abnehmende Kriechdehnratenabhängigkeit wäre eine mögliche Folge. Dies wurde in dieser Arbeit trotz des beobachteten Kornwachstums während der Indentation weder für ufc noch für nc Nickel beobachtet (vgl. *Abbildung 4.16*). Möglicherweise wäre die ermittelte Dehnratenabhängigkeit insgesamt noch deutlich höher und das ermittelte Aktivierungsvolumen deutlich geringer, wenn die Korngröße während der Messungen konstant geblieben wäre. Die Datenpunkte in *Abbildung 5.3* und *Abbildung 5.4* würden dann zentrierter innerhalb der Literaturwerte zu finden sein.

Spannungsinduziertes Kornwachstum in nc Metallen wird in [239-241] mit spannungsgekoppelten Korngrenzenmigrationsprozessen erklärt oder aber von [37, 242, 243] Kornrotationsprozessen zugeschrieben, die mit der Entstehung von Versetzungen an Korngrenzen und Tripelpunkten einhergehen. Dabei kann es auch zu einer Änderung der Textur kommen [244]. Ein theoretisches Modell schlägt vor, dass Korngrenzen ausbauchen und Partialversetzungen an Stellen hoher Scherspannungen emittieren und es zu korngrenzenmigrationsgesteuertem Kornwachstum kommt [242]. Es gibt aber auch Berichte über Indentationskriechversuche an nc Nickel, bei denen kein Kornwachstum beobachtet wurde [14] und Korngrenzengleiten als dominierender Verformungsmechanismus ermittelt wurde. Von [26, 245] wurde versetzungsbasierte Verformung als dominierender Mechanismus in nc Nickel mit einer Korngröße von 10 nm nachgewiesen.

Untersuchungen der Mikrostruktur nach der Indentation ergaben bei den untersuchten Proben keinerlei Hinweise auf Korngrenzengleiten

oder Kornrotation nahe der freien Oberfläche neben dem Indenter (vgl. Kapitel 4.2). Es wird daher angenommen, dass im untersuchten nc Nickel weder Korngrenzgleiten noch Kornrotation der dominierende Verformungsmechanismus ist. Die Indentationskriech- und Dehnratenwechselversuche wurden in dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Die homologe Temperatur lag weit unterhalb der Temperatur, ab der ein ausgeprägtes Kriechverhalten zu erwarten wäre. Mit einem Wert von 36 liegt der Kriechspannungsexponent des nc Nickels noch weit oberhalb der Werte, ab denen Prozessen wie Versetzungs- oder Diffusionskriechen (Coble-Kriechen) eine dominierende Rolle zugeschrieben werden. Kriechprozesse werden daher als dominierender Prozess in der Verformung des untersuchten nc Nickels ausgeschlossen. Weitere thermisch aktivierte Prozesse wie Versetzungsgleiten und -klettern sowie Emission und Annihilation von Versetzungen an Korn- und Zwillingsgrenzen können erst z.B. durch eine Erhöhung der Temperatur begünstigt werden und sind daher als dominierende Prozesse für die Verformung im untersuchten nc Nickel vernachlässigbar. Durch die hohe Reinheit der Proben ist ein Versetzungspinning wie z.B. an nc Legierungen in [246] gezeigt, nicht möglich und Korngrenzenbewegung vergleichsweise einfach umsetzbar.

Der die plastische Verformung im, in dieser Arbeit untersuchten, nc Nickel dominierende Mechanismus wird Korngrenzenbewegungen wie der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration zugeschrieben werden, wie es auch in in-situ-TEM Versuchen an nc Gold [247] beobachtet wurde. Dieser Mechanismus zeichnet sich hauptverantwortlich für die kompatible Akkommodation während des Indentationsprozesses im untersuchten nc Nickel.

Das ufc Korngrößenregime stellt mit einer mittleren Korngröße von 0,5 μm und der stark inhomogenen Mikrostruktur einen Übergangsbereich von grob- zu feinkörnigem Material dar. Die für ufc Nickel ermittelten Dehnratenabhängigkeiten und Aktivierungsvolumen liegen jeweils zwischen den Werten von mc und nc Nickel. Durch den

ermittelten Kriechspannungsexponent von 40 können Kriechprozesse für ufc Nickel ausgeschlossen werden. Es laufen sowohl korngrenzenbasierte Mechanismen, die vom nc Nickel bekannt sind, als auch versetzungsbasierte Mechanismen, die in mc Nickel aufgetreten sind, ab. Die Verformung von ufc Nickel wird daher hauptsächlich von scherspannungsgetriebener Korngrenzenmigration sowie von konventioneller Verwetzungsbewegung dominiert.

5.4.4 Kritische Betrachtung der Methode mit konstanter Steifigkeit

Die Methode mit konstanter Steifigkeit wurde auf Polymeren (HD-PE) entwickelt. Durch die hohe Kriechneigung von Polymeren ergibt sich bei der Indentation eine große Kontaktfläche. Die Regelung, um eine konstante Steifigkeit beizubehalten, ist daher vergleichsweise einfach. Es wurde in dieser Arbeit bei allen Indents auf HD-PE eine sehr schnelle Einregelung einer konstanten Steifigkeit erreicht. Dadurch blieb der Informationsverlust durch die ab dem Indentationsstart ablaufenden Materialveränderungen sehr gering. Das weitere Konstanthalten während des Haltesegments gelang sehr gut und führte zu einer sehr harmonisch verlaufenden exponentiellen Lastabnahme (vgl. Kapitel 4.4.3). Bei HD-PE wurden mit der Spannungsrelaxationsmethode mit konstant gehaltener Steifigkeit sehr zuverlässig reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Die Methode wurde anschließend auf mc, ufc und nc Nickel angewendet und die Abhängigkeit von Korngröße und Temperatur untersucht.

Es ist in [79, 110] gezeigt worden, dass die Kriechneigung eines Metalls mit abnehmender mittlerer Korngröße deutlich zunimmt und Kriechen bei kleinen mittleren Korngrößen häufig schon bei RT beobachtet wird. In [124, 131] wurde für Nickel von einem mit abneh-

mender mittlerer Korngröße abnehmenden Aktivierungsvolumen berichtet, wie es auch schon bei Dehnratenwechsel- und Indentationskriechversuchen in dieser Arbeit und in der Literatur beobachtet wurde (vgl. Kapitel 5.4.2). Demnach werden eine mit abnehmender Korngröße zunehmende relative Spannungsabnahme und ein abnehmendes Aktivierungsvolumen erwartet. Die resultierenden Spannungsabnahmen verschiedener Korngrößen bei verschiedenen Temperaturen sind in *Abbildung 4.20* gezeigt.

In *Abbildung 5.5* wurden die in *Abbildung 5.4* gezeigten Aktivierungsvolumen von Nickel aus den durchgeführten Indentationskriech- (CL) und Dehnratenwechselversuchen (SRJ) und Literaturdaten [6, 9, 49, 54, 59, 116, 117, 121, 124, 131, 191, 235] um die bei RT ermittelten Werte aus den Spannungsrelaxationsversuchen (CS) ergänzt. Im Folgenden werden die ermittelten Spannungsabnahmen und Aktivierungsvolumen in Bezug auf ihre Korngrößen- und Temperaturabhängigkeit diskutiert.

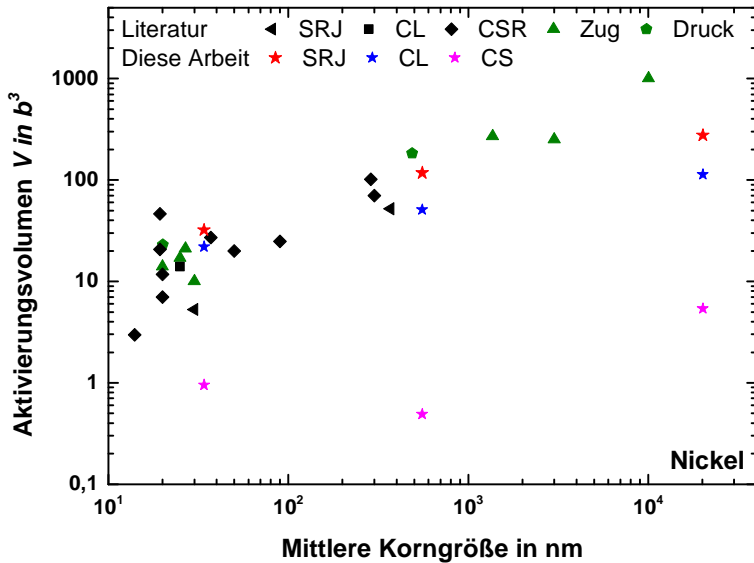


Abbildung 5.5: Auftragung des Aktivierungsvolumens von Nickel gegen die mittlere Korngröße für alle bei RT durchgeführten Indentationskriech- (CL) und Dehnratenwechsel- (SRJ) und Spannungsrelaxationsversuche (CS) sowie Literaturdaten, die mit Indentationsversuchen bei konstanter Dehnrates (CSR) sowie Zug- (Zug) und Druckversuchen (Druck) ergänzt wurden [6, 9, 49, 54, 59, 116, 117, 121, 124, 131, 191, 235].

Das untersuchte mc und ufc Nickel zeigt vergleichbare Spannungsabnahmen, jedoch wird bei nc Nickel verglichen mit ufc und mc Nickel bei konstanter Temperatur eine Zunahme der Spannungsabnahme mit abnehmender Korngröße beobachtet (vgl. *Abbildung 4.19 a), c) und e)*). Das Aktivierungsvolumen der bei RT untersuchten Proben betrug $5,4 b^3$ für mc Nickel, $0,49 b^3$ bei ufc Nickel und $0,95 b^3$ für nc Nickel. Betrachtet man nur nc und mc Nickel, so stimmt der abnehmende Trend des Aktivierungsvolumens mit abnehmender Korngröße mit den Erwartungen überein. Dies spricht für eine verglichen zu mc Nickel höhere Kriechneigung des nc Nickels, die auf den höheren Korngren-

zenanteil zurückzuführen ist, auch wenn Kriechen nicht der dominierende Verformungsmechanismus ist (vgl. Kapitel 5.4.3). Allerdings liegen die mit Spannungsrelaxationsversuchen ermittelten Aktivierungsvolumen im Vergleich zu Literaturdaten und mit weiteren Methoden in dieser Arbeit ermittelten Daten generell deutlich zu tief (vgl. *Abbildung 5.5*). Mögliche Ursachen werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Es ist bekannt, dass die Kriechrate von Metallen eine exponentielle Temperaturabhängigkeit aufweist (vgl. Gleichung (4)). Da Kriechen ein thermisch aktivierter Prozess ist wird erwartet, dass die relative Spannungsabnahme unabhängig von der Korngröße mit zunehmender Temperatur zu- und das Aktivierungsvolumen abnimmt und thermisch aktivierte Prozesse wie z.B. Korngrenzendiffusion und Versetzungsklettern dann vermehrt zur plastischen Verformung beitragen.

Das Aktivierungsvolumen V_{LR} aus den durchgeführten Spannungsrelaxationsversuchen ist für verschiedene Korngrößen in *Abbildung 5.6* über der Temperatur gezeigt.

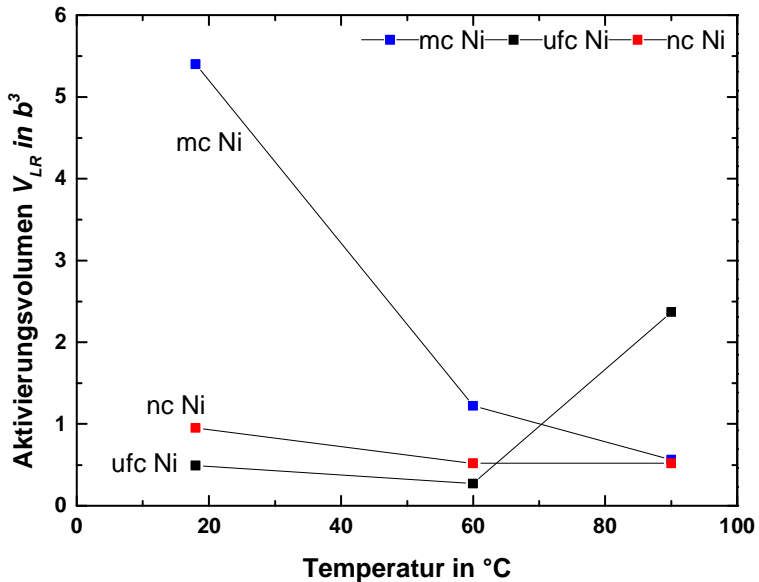


Abbildung 5.6: Auftragung von Aktivierungsvolumen gegen Temperatur für alle ausgewerteten Spannungsrelaxationsversuche.

In den durchgeführten Spannungsrelaxationsversuchen wird eine Abhängigkeit der Spannungsabnahme (vgl. *Abbildung 4.20*) und des Aktivierungsvolumens (vgl. *Abbildung 5.6*) von der Temperatur beobachtet. Bei nc Nickel ist eine leicht zunehmende Spannungsabnahme und ein leicht abnehmendes Aktivierungsvolumen mit zunehmender Temperatur erkennbar (vgl. *Abbildung 4.20 b, d*) und *f*) und *Abbildung 5.6*). Bei RT wird ein Aktivierungsvolumen von $0,95 b^3$ ermittelt. Dieses nimmt mit zunehmender Temperatur auf $0,52 b^3$ bei 60°C ab und bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung auf 90°C konstant. Möglicherweise kann dies auf die Temperaturabhängigkeit des Kriechverhaltens zurückgeführt werden.

Die bei 90°C überraschend niedrige relative Spannungsabnahme bei ufc Nickel kann, ebenso wie die gegenläufige Abhängigkeit der relati-

ven Spannungsabnahme von der Temperatur, aktuell nicht genau erklärt werden. Im Falle des ufc Nickels nimmt das Aktivierungsvolumen mit zunehmender Temperatur auf einen Wert von $0,27 b^3$ bei 60 °C ab und steigt bei 90 °C wieder auf einen Wert von $2,37 b^3$ an. Es ist mit zunehmender Temperatur kein eindeutiger Trend auszumachen. Die Ursache könnte entweder mikrostrukturell bedingt sein oder in Unsicherheiten der verwendeten Spannungsrelaxationsmethode begründet liegen.

Für mc Nickel wird sowohl für RT als auch für 60 °C eine vergleichbar geringe relative Spannungsabnahme gemessen wohingegen V_{LR} kontinuierlich mit zunehmender Temperatur abnimmt. Grundsätzlich fällt das Aktivierungsvolumen mit Ausnahme des ufc Nickels bei 90 °C wie erwartet mit zunehmender Temperatur ab. Die genauen Mechanismen sind noch nicht vollständig verstanden. Wenn die Temperatur zunimmt, so erhöht sich die Leerstellenkonzentration im Material, wodurch Diffusionsprozesse erleichtert werden. Mit zunehmender Temperatur können sich auch neue Gleitsysteme durch Quergleiten oder thermisch aktiviertes Klettern bilden, die die Verformung unterstützen. Auch eine, infolge der erhöhten Temperatur, höhere thermische Relaxation des Materials kann dafür verantwortlich sein [131]. Das Aktivierungsvolumen ist ein Maß für die Anzahl der an der Verformung beteiligten Atome. Da die plastische Verformung mit zunehmender Temperatur erleichtert wird, sind weniger Atome an den einzelnen Verformungsschritten beteiligt und das Aktivierungsvolumen wird kleiner.

Die festgestellten unterschiedlichen Verläufe und teilweise unstimmgigen Ergebnisse sowohl in der Korngrößen- als auch in der Temperaturabhängigkeit der ermittelten Spannungsabnahmen und Aktivierungsvolumen können verschiedene Ursachen haben, die im Folgenden näher erläutert werden.

Temperatureinflüsse können zu Schwankungen in den Verschiebungsdaten führen, die eine Abweichung der Kontaktfläche verursachen, welche bei konventioneller Datenauswertung direkt zu einem Fehler in den mechanischen Materialparametern E-Modul und Härte (vergleiche Gleichung (12) und (8)) führt. Bei der Spannungsrelaxationsmethode ist der Fehler vernachlässigbar, da die Verschiebungsdaten nicht in die Auswertung eingehen. Dies ist ein sehr großer Vorteil der Spannungsrelaxationsmethode, der insbesondere bei höheren Temperaturen zum Tragen kommt.

In der Datenauswertung wurde eine über der Haltezeit gemittelte, konstante Kontaktsteifigkeit verwendet. Aus dem Mittelwert der Steifigkeit wird ein konstanter Wert für die Kontaktfläche berechnet, der für die weitere Auswertung der Aktivierungsvolumen herangezogen wird. Eine Abweichung des Mittelwerts vom tatsächlichen Wert führt zu einem Fehler in der Härte, da mit der berechneten Kontaktfläche und der gemessenen Last P über Gleichung (12) die Härte des Materials im Haltesegment berechnet wird. Die Genauigkeit der Kraftmessung wird vom Hersteller mit ± 50 nN angegeben. Je nach Streuung der Daten weicht die reale, tatsächlich vorliegende Kontaktfläche während der Messung leicht von diesem in der Auswertung angenommenen Wert ab und könnte einen Effekt auf die ermittelten Daten haben, der allerdings als vernachlässigbar klein eingeschätzt wird.

Die Härte wird über Gleichung (19) mit Hilfe eines Constraint-Faktors in eine äquivalente Spannung transferiert. Dieser Faktor hängt von der Spitzegeometrie bzw. vom Öffnungswinkel des Indenters ab. Weiterhin wurde vorgeschlagen, dass der Faktor auch von der Dehnrates abhängt [248]. FEM-Simulationen (Finite-Elemente-Methode) konnten aber für nc Nickel keine Abhängigkeit von der Dehnrates nachweisen [9]. Beide Aussagen wurden in dieser Arbeit nicht überprüft, die dadurch möglicherweise verursachten Abweichungen werden als gering eingeschätzt. Der berechnete Spannungsabfall wird über ein

exponentielles Modell beschrieben (siehe Gleichung (23)). Die Fitqualität ist ausschlaggebend für die Berechnung zuverlässiger Materialdaten. Sie ist direkt abhängig von der Qualität der Messdaten.

Die Messungen wurden bei 18 °C, 60 °C und 90 °C an mc, ufc und nc Nickel ausgeführt. Die homologe Temperatur lag zwischen 0,17 und 0,21 und die Prüftemperaturen lagen damit weit unterhalb dem Wert von 0,4 (siehe Gleichung (5)), ab welchem mit einem ausgeprägten Kriechverhalten gerechnet wird. Auch durch weitere zeitabhängige Messungen (vgl. Kapitel 4.4.1 und Kapitel 4.4.2) wurde Kriechen bei RT als dominierender Verformungsmechanismus bei allen untersuchten Korngrößen von Nickel ausgeschlossen (siehe Kapitel 5.4.3). Die, aufgrund der verglichen mit HD-PE wenig ausgeprägte Kriechneigung von Nickel, deutlich kleinere Kontaktfläche während der Indentation erschwerte die Einregelung einer konstanten Steifigkeit während des Haltesegments signifikant. Als Folge davor war die benötigte Einregelzeit bei jedem Indentationsversuch unterschiedlich lang (vgl. *Abbildung 4.19*).

Die Auswertung der Daten im Haltesegment konnte erst erfolgen, wenn eine konstante Steifigkeit eingestellt und eine Lastabnahme ermittelt werden konnte. Der Startpunkt der Datenauswertung war folglich für jede Messung unterschiedlich. Die Materialvorgänge starten jedoch zu Beginn der Indentation. Bei kurzen Einregelzeiten war der Unterschied zwischen Haltezeitbeginn und Beginn der Datenauswertung vernachlässigbar klein. Bei längeren Einregelzeiten könnten jedoch schon ein Großteil der Materialvorgänge abgelaufen sein und die ausgewerteten Daten spiegeln nicht die Realität wieder. Diese unregelmäßige zeitliche Festlegung des Erhalts einer konstanten Steifigkeit und des Starts der Datenauswertung stellt vermutlich die größte Fehlerquelle in der Anwendung der Spannungsrelaxationsmethode dar. Bei Nickel ist die Spannungsrelaxation im Vergleich zu Polymeren so gering, dass möglicherweise alle gemessenen Daten innerhalb der Streubreite der Messung sind, die Messungen stark

schwanken und daher keine zuverlässigen Daten generiert werden können.

Um dem zu begegnen, muss die Regelung deutlich verbessert werden, sodass schneller eine konstante Steifigkeit erreicht ist und in der Auswertung möglichst wenige der Materialreaktion verloren gehen. Kann dies erreicht werden, so könnte man die Auswertung immer nach derselben Zeitspanne beginnen, sodass die ermittelten Werte vergleichbar werden. Da die Kontaktsteifigkeit eine berechnete Größe ist, kann sie dem Nanoindenter nicht einfach als Konstante vorgegeben werden, wie es z.B. beim Indentationskriechversuch mit der Last möglich ist. Die Regelung der Maschine spielt hierbei eine große Rolle. Sie ist durch die Dynamik der Maschine beschränkt. Der verwendete XP-Messkopf ist relativ schwer und dadurch träge. Eventuell könnten mit dem DCM-Messkopf bessere Ergebnisse erzielt werden. Durch Messungen bei Temperaturen oberhalb der homologen Temperatur treten Kriecheffekte um ein vielfaches deutlicher auf und würden zu einer besseren Messdatenqualität beitragen. Mit der verwendeten Apparatur waren Messungen über 100 °C nicht möglich. Auch die Anwendung längerer Haltezeiten könnte zu deutlich verbesserten Ergebnissen führen.

Die vorliegenden Spannungsabnahmen in den untersuchten Nickelproben sind im Vergleich zum bei der Entwicklung der Methode verwendeten HD-PE so gering, dass sie vermutlich im Bereich der Messungenauigkeit der Methode liegen. Um die geringen Änderungen bei Metallen zuverlässig auflösen zu können wird eine sehr hohe Genauigkeit der Methode benötigt. Zum jetzigen Zeitpunkt ist die Methode dafür noch zu fehlerbehaftet, als dass sie zuverlässige Daten für Metalle liefern kann.

5.5 Indentationsgrößeneffekt

Dieses Unterkapitel besteht aus drei Abschnitten. Zu Beginn geht es um den Indentationsgrößeneffekt verschiedener Korngrößen. Der zweite Abschnitt diskutiert die Anwendung des Nix-Gao-Modells auf die untersuchten Korngrößen. Im letzten Abschnitt wird eine Möglichkeit diskutiert, den Korngrößeneffekt im Nix-Gao-Modell zu berücksichtigen. Alle in diesem Kapitel gezeigten Daten verschiedener Eindringtiefen wurden unter Verwendung der CSM-Methode gemessen und anschließend nach der Oliver & Pharr-Methode ausgewertet. Jeder Messpunkt stellt den Mittelwert aus mindestens acht Messungen je Eindringtiefe dar.

5.5.1 Indentationsgrößeneffekt verschiedener Korngrößen

Anhand verschiedener Korngrößen von Nickel wurde der Einfluss der Korngröße auf den Indentationsgrößeneffekt untersucht. Die Härte aller untersuchten mittleren Korngrößen ist in *Abbildung 5.7* gemeinsam mit Literaturdaten von Nanoindentermessungen an Nickelproben ähnlicher Korngrößen dargestellt.

Sowohl für alle untersuchten Korngrößen (vgl. Kapitel 4.5) als auch für Literaturwerte ähnlicher Korngrößen wurde bei Nickel ein ISE beobachtet. Dieser nimmt mit abnehmender Korngröße ab, d.h. bei kleineren Korngrößen wird schon bei geringeren Eindringtiefen ein konstantes Härteniveau erreicht (siehe *Abbildung 5.7*).

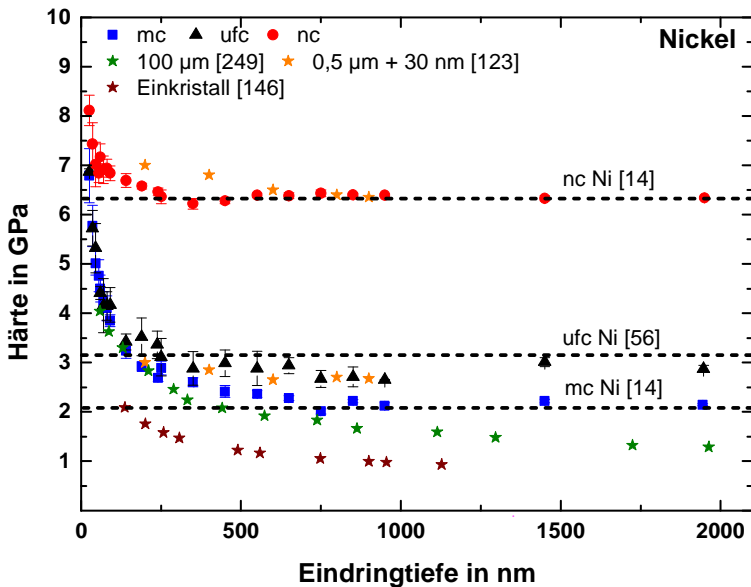


Abbildung 5.7: Vergleich der Härteverläufe bzgl. des ISE von mc, ufc und nc Nickel mit Literaturdaten [14, 56, 123, 146, 249].

In der Literatur sahen erste Erklärungen die Ursachen des ISE in der Probenpräparation (Rauheit und oberflächliche Defektschicht), in Oberflächenkontaminationen (insbesondere mit Oxiden) oder aber in einer unzureichenden Kalibrierung der Indenterspitze. In Studien mit polykristallinem Silber, Nickel, Kupfer und Aluminium wurde der Härteanstieg dem Versetzungspinning durch gelöste oder interstitielle Atome zugeschrieben [250]. In [251] wird ein Größeneffekt in Bezug auf den Abstand der Indents zu Korngrenzen beschrieben. Generell liefern verschiedene Härtungsmechanismen wie z.B. Feinkornhärtung, Mischkristallhärtung oder Ausscheidungshärtung einen Beitrag zur Gesamthärte (vgl. Kapitel 2.3.2). Die möglichen Ursachen für den beobachteten ISE von in dieser Arbeit untersuchten Nickelproben werden nachfolgend diskutiert.

Die Rauheit aller in dieser Arbeit verwendeten Proben war mit 3-6 nm sehr gering (vgl. Kapitel 3.1). Ein maßgeblicher Einfluss auf die Nano-indentationsdaten und den gemessenen ISE kann daher ausgeschlossen werden. Es wurde jedoch ein geringer Härteunterschied zwischen mechanisch polierten und vibrationspolierten Proben festgestellt. Weiterhin wiesen die vibrationspolierten Proben für alle Korngrößen einen geringer ausgeprägten ISE auf (vgl. Kapitel 4.3). Um den Einfluss einer beim mechanischen Polieren eingebrachten, oberflächlichen Defektschicht auf die Härtewerte bzw. auf den ISE zu minimieren und vergleichbare Messungen zu erhalten, wurden anschließend alle weiteren Messungen nur an vibrationspolierten Proben durchgeführt.

Zur Vermeidung von Oberflächenkontaminationen wurden die Proben jeweils vor den Messungen im Ultraschallbad gereinigt, mit Aceton und Ethanol abgespült und anschließend trockengeblasen. Um Oberflächenoxidationen zu vermeiden wurden die Proben zwischen den Messungen unter Vakuum im Exsikkator aufbewahrt. Nickel ist an Luft sehr beständig. Eine Beeinflussung der Messdaten durch die genannten Oberflächeneffekte wird daher ausgeschlossen.

Die Spitzenkalibrierung erfolgte nach der O&P-Methode und sowohl der Erstkontakt von Spitze und Oberfläche als auch die Maschinensteifigkeit wurden sehr sorgfältig korrigiert (vgl. Kapitel 2.3.5). Hieraus geht, wenn überhaupt, nur ein geringer systematischer Fehler hervor, der auf den Verlauf der ermittelten Härte Daten keinen Einfluss hat.

Aufgrund der hohen Reinheit der verwendeten Proben (vgl. Kapitel 3.1) werden sowohl Mischkristallverfestigung über Substitutions- oder interstitielle Fremdatome als auch Ausscheidungshärtung im folgenden Verlauf dieser Arbeit als vernachlässigbare Größe nicht weiter betrachtet.

Im vergangenen Abschnitt wurden mögliche Ursachen des ISE diskutiert und es wird gefolgert, dass in den durchgeführten Versuchen

ausschließlich das unterschiedliche Verformungsverhalten verschiedener Korngrößenregime entscheidenden Einfluss auf die Ausprägung des ISE der untersuchten Proben hat.

Um den ISE zu erklären nahmen Nix und Gao [149] an, dass im Einkristall eine kompatible plastische Verformung ohne Kornüberlappung oder Porenbildung durch die Bildung und Bewegung geometrisch notwendiger Versetzungen [24] innerhalb der plastischen Zone ermöglicht wird (siehe Kapitel 2.3.2). Die gebildeten GND wechselwirken mit den im Material vorliegenden SSD und führen so zu einer Härtesteigerung bzw. zu einem ISE. Diese Materialverfestigung fällt generell umso stärker aus, je mehr Hindernisse insgesamt (SSD, GND und Fremdatome) im Einkristall vorhanden sind, die sich gegenseitig an der Bewegung hindern können (vgl. Kapitel 2.3.2).

Übertragungen auf einen Polykristall bedeutet das: Je mehr Hindernisse (SSD, GND, Fremdatome und Korngrenzen) im Material vorhanden sind, desto größer fällt die Härtesteigerung aus und desto ausgeprägter ist der ISE, vorausgesetzt, die plastische Verformung findet rein über versetzungsbasierte Prozesse statt. Würde die Verformung gänzlich von Korngrenzenprozessen übernommen, so wären für eine kompatible Akkommodation der plastischen Verformung keine GND notwendig. Eine Zunahme der Härte basierend auf GND während der plastischen Verformung würde dann nicht erwartet werden und ein ISE folglich ausbleiben.

Bei grobkörnigen Metallen wird die Verformung hauptsächlich von konventioneller Versetzungsbewegung, bei feinkristallinen hauptsächlich von Korngrenzenprozessen getragen (vgl. Kapitel 2.2.1). Grobkörnige Metalle zeigen daher einen sehr ausgeprägten ISE, während für feinkristalline Metalle kein oder nur ein geringer ISE erwartet wird. Die möglichen Mechanismen für den in dieser Arbeit beobachteten ISE verschiedener Korngrößen von Nickel werden, angelehnt an die Überlegungen von Nix und Gao, im Folgenden diskutiert.

Beim untersuchten mc Nickel mit einer mittleren Korngröße von $20\ \mu\text{m}$ kann die Annahme getroffen werden, dass in der Regel bei allen Eindringtiefen nur in ein einziges Korn indentiert wurde. Die plastische Zone konnte sich ohne Korngrenzeneinfluss ausbilden und die plastische Verformung wurde hauptsächlich durch Versetzungsbewegungen getragen. Dies bestätigt die Lage der Härte des mc Nickels in der Hall-Petch-Auftragung (siehe *Abbildung 5.1*) und durch Messungen zum zeitabhängigen Verhalten von Nickel wurde gezeigt, dass beim untersuchten mc Nickel konventionelle Versetzungsbewegungen der dominierende Verformungsmechanismus sind (vgl. Kapitel 5.4.3).

Da die nötige Anpassung des Materials an die Spannung beim untersuchten mc Nickel wenig bis gar nicht von Korngrenzen mitgetragen wird, wird für eine kompatible Akkommodation die Notwendigkeit der Bildung von GND deutlich. Diese werden durch Dehnungsgradienten im Material hervorgerufen und unter der Indenterspitze gebildet. Sie rufen einen Anstieg des Verformungswiderstandes hervor, da sie als Gitterdefekte zusätzliche Hindernisse für die SSD darstellen. Damit kann der ausgeprägte ISE des untersuchten mc Nickels erklärt werden. Mit zunehmender Eindringtiefe nimmt der Einfluss der GND stetig ab, bis für große Eindringtiefen kein zusätzlicher Härtungseffekt, sondern anstatt dessen ein konstantes Härteniveau beobachtet wird (vgl. Kapitel 4.5).

Je größer folglich die Korngröße kristalliner Metalle bei versetzungsbasierter Verformung ist, desto stärker ist das Verfestigungsverhalten und desto prägnanter ist der ISE des untersuchten Materials. Dies erklärt, warum bei den gezeigten Literaturdaten für reines Nickel mit einer Korngröße von $100\ \mu\text{m}$ [249] bzw für einen Einkristall [146] ein deutlich stärker ausgeprägter ISE als beim untersuchten mc Nickel beobachtet wurde (vgl. *Abbildung 5.7*).

Die mittlere Korngröße des in dieser Arbeit untersuchten ufc Nickels liegt zwischen der Korngröße des mc und des nc Nickels. Es sind sowohl versetzungs- als auch korngrenzenbasierte Mechanismen gleichzeitig aktiv (vgl. Kapitel 5.4.3). Dies zeigt sowohl die Lage des ufc Nickels in der Hall-Petch-Auftragung (vgl. Kapitel 5.2) als auch die ermittelten Dehnratenabhängigkeiten und Aktivierungsvolumen (siehe Kapitel 5.4.2). Daher kommt es bei ufc Nickel auf jeden Fall zur Bildung von GND unter der Indenterspitze, um die geometrische Anpassung zu ermöglichen und der beobachtete ISE erklärt sich.

Bedingt durch die stark inhomogene Mikrostruktur wurde bei ufc Nickel sowohl spannungsinduziertes Kornwachstum der kleinen Körner als auch Rekristallisation der großen Körner durch die im Material vorhandenen Zwillinge beobachtet. Beides spricht für das Auftreten korngrenzenbasierter Prozesse bei der Verformung des ufc Nickels. Möglicherweise könnte die Korngrenzenmigration zur Annäherung von aneinander angrenzenden Gleitsystemen führen und ein Wandern der GND über die Korngrenzen hinweg ermöglichen, wie es in [252] an einem Aluminium-Bikristall beobachtet wurde. Korngrenzenprozesse sind jedoch bei ufc Nickel im Vergleich zum nc Nickel deutlich weniger dominant. Der etwas geringere ISE als bei mc Nickel, jedoch deutlicher stärker ausgeprägte ISE als bei nc Nickel ist damit verständlich.

Der in [123] bei ufc Nickel beobachtete ISE weist einen ähnlichen Verlauf auf, wie er an ufc Nickel in dieser Arbeit ermittelt wurde (siehe *Abbildung 5.7*). Dies spricht für eine der in dieser Arbeit untersuchten ufc Nickelprobe ähnlichen Verteilung sowohl von korngrenzen- als auch von versetzungs-basierten Verformungsmechanismen der ufc Literaturproben.

Beim untersuchten nc Nickel übersteigt die Größe des Eindrucks und der plastischen Zone die mittlere Korngröße von 34 nm um ein Vielfaches. Es wurde immer in sehr viele Körner indentiert, sodass die

Korngrenzen einen maßgeblichen Einfluss auf das Verformungsverhalten hatten. Der dominierende Verformungsmechanismus im nc Nickel wurde in Kapitel 5.4.3 ausführlich diskutiert. Korngrenzenbewegungen wie scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration sind dabei hauptverantwortlich für die kompatible geometrische Anpassung während des Indentationsprozesses.

Beim untersuchten nc Nickel wurde ein, wenn auch im Vergleich zum mc Nickel stark reduzierter, ISE beobachtet (vgl. Kapitel 5.5.1). Dieser spricht dafür, dass neben der sicherlich dominierenden scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration (vgl. Kapitel 5.4.3) eine gewisse Anzahl an GND zur Verformung beigetragen haben. Wäre die Akkommodation komplett von Korngrenzen getragen gewesen, wäre ein ISE ausgeblieben. Der Messpunkt des nc Nickels in der Hall-Petch-Auftragung ist noch vor dem „Knick“, der durch den Übergang zu korngrenzenbasierter Verformung zustande kommt. Dies deutet ebenfalls auf das gleichzeitige Vorhandensein versetzungs- und korngrenzenbasierter Mechanismen (vgl. Kapitel 5.2) hin und auch in der Literatur wird ein inverser Hall-Petch-Effekt durch rein korngrenzenbasierte Verformung für Nickel erst ab Korngrößen kleiner 20 nm diskutiert (vgl. Kapitel 2.1.2). Vergleicht man die mittlere Korngröße von 34 nm mit der kritischen Korngröße, ab der in der Literatur ein inverser Hall-Petch-Effekt aufgetreten ist, so ist die Ausgangskorngröße des untersuchten nc Nickels nur geringfügig größer. Das spricht für eine sehr stark eingeschränkte, aber vorhandene Versetzungsaktivität. Es wäre daher vermutlich auch bei während der Messung konstanter Mikrostruktur ein sehr geringer ISE zu erwarten.

Weiterhin wurde bei nc Nickel nach der Indentation starkes, scherspannungsgetriebenes Kornwachstum festgestellt (vgl. Kapitel 4.2). Zum einen wird durch die wachsenden Körner wieder mehr Versetzungsaktivität innerhalb der Körner ermöglicht, was einen stärker ausgeprägten ISE zur Folge hat als er mit konstanter Korngröße gewesen wäre. Gleichzeitig wird die Verformung im untersuchten nc

Nickel, und damit auch das Kornwachstum, hauptsächlich durch Korngrenzenmigration ermöglicht (vgl. Kapitel 5.4.3) und jede Korngrenze innerhalb der plastischen Zone trägt einen Anteil an der Gesamtverformung. Die Bildung von GND zur kompatiblen Akkommodation ist dann nicht zwingend notwendig oder möglicherweise sogar ganz überflüssig. Da jedoch ein ISE beobachtet wurde, muss ein gewisser Anteil an GND während der Verformung gebildet worden sein.

Insgesamt ist der bei nc Nickel aufgetretene ISE sowohl auf die schon in der Ausgangskorngröße (34 nm) mögliche Bildung von GND und Versetzungsaktivität als auch auf die, die erst durch das Kornwachstum während der Indentation innerhalb der Körner ermöglicht wurden, zurückzuführen. Da versetzungs- und korngrenzenbasierte Verformungsmechanismen fließend ineinander übergehen hängt die Anzahl der gebildeten GND im nc Nickel schlussendlich davon ab, in wie weit die Menge der bei der jeweiligen Korngröße ablaufenden Korngrenzenprozesse eine kompatible Verformung des Materials unterhalb des Indenters ermöglichen. Reichen Korngrenzenprozesse nicht aus, werden zusätzlich GND im Material gebildet, die dann wie beim untersuchten nc Nickel in einem ISE des Materials sichtbar werden.

Vergleicht man die Werte des nc Nickels aus dieser Arbeit und aus der Literatur, so wird bei nc Nickel aus [123] für große Eindringtiefen ein mit dieser Arbeit vergleichbares Härteniveau erreicht. Bei kleineren Eindringtiefen zeigt die Härtekurve allerdings einen von dem in dieser Arbeit beobachteten leicht abweichenden Härteverlauf auf (vgl. *Abbildung 5.7*). Die Härte des nc Nickels aus [123] zeigt mit zunehmender Eindringtiefe erst ab einer Eindringtiefe von ca. 800 nm (nc Nickel in dieser Arbeit: 200 nm), die des ufc Nickels ab ca. 650 nm (ufc Nickel in dieser Arbeit: 750 nm), einen konstanten Verlauf (vgl. Kapitel 4.5). D.h. nc Nickel aus [123] zeigt einen deutlich stärker

ausgeprägten ISE als die nc Nickelprobe aus dieser Arbeit. Im Folgenden werden mögliche Ursachen diskutiert.

Die Daten aus [123] wurden ebenfalls am Nanoindenter XP mit dem XP-Messkopf bei Versuchen mit konstanter Dehnrates unter Verwendung der CSM-Methode ermittelt. Für die Messungen wurden auch vibrationspolierte Proben ähnlicher Mikrostruktur verwendet und die Ausgangskorngröße der Proben war vergleichbar. Diese Einflussfaktoren können folglich nicht Ursache für den unterschiedlichen ISE der in dieser Arbeit und in [123] untersuchten Proben sein.

In [123] war jedoch die verwendete Dehnrates (0,1 1/s) doppelt so hoch wie in dieser Arbeit (0,05 1/s) und die Messungen erfolgten unter Verwendung der CSM-Methode. Es wurden aus [123] allerdings nur Daten einiger Eindringtiefen in *Abbildung 5.7* übertragen, weshalb keine durchgehende Kurve dargestellt ist. In Kapitel 5.3 wurde gezeigt, dass bei nc Nickel weder die höhere Dehnrates noch die Verwendung der CSM-Methode einen Einfluss auf den generellen Verlauf der Härtekurve und damit auf den ISE des Materials hat.

Die Ursache liegt vermutlich in den unterschiedlichen Anteilen von korngrenzen- und versetzungsbasierten Verformungsmechanismen. Eine weitere mögliche Erklärung könnte eine unterschiedliche Entwicklung der Mikrostruktur während der Indentation sein. Da es über die Korngröße des nc Nickels nach der Indentation in [123] jedoch keine Informationen gibt, kann die Ursache der unterschiedlichen Ausprägung vom in dieser Arbeit beobachteten ISE des nc Nickels nicht abschließend geklärt werden.

5.5.2 Anwendung des Nix-Gao-Modells

Um den ISE zu erklären wurden verschiedene Theorien vorgeschlagen [170, 171, 177], die die Gradientenplastizität und eine interne Längenskala beinhalten, um konventionelle Modelle der Plastizität zu ersetzen. Im folgenden Abschnitt wird das von Nix und Gao [149, 170] vorgeschlagene Modell diskutiert.

Das Nix-Gao-Modell gilt für Einkristalle und bringt die Härte mit der Dichte von SSD und GND in Verbindung. Die Nix-Gao-Gleichung (Gleichung (14)) gibt einen linearen Zusammenhang wieder, wenn die Annahmen des Modells auf das Material zutreffen. Diese sind, dass SSD im Material vorliegen und GND im hemisphärischen Bereich unterhalb des Indenters mit Radius a gebildet werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Da die Verformung in mc Metallen hauptsächlich auf Versetzungsmechanismen basiert, sind die Annahmen des Nix-Gao-Modells oft ausreichend gut erfüllt und es wird in der Literatur ein linearer Verlauf der Nix-Gao-Geraden beobachtet. Durch die mit abnehmender Korngröße auftretende kontinuierliche Verschiebung der dominierenden Verformungsmechanismen hin zu korngrenzenbasierten Prozessen, beschreibt das Nix-Gao-Modell die Verformung möglicherweise nur noch unzulänglich und für kleine Korngrößen wird daher, z.B. in [145, 253], oftmals eine stärkere Abweichung vom linearen Verlauf der Nix-Gao-Geraden beobachtet.

In *Abbildung 5.8* sind sowohl Literaturdaten [112, 145, 249] als auch Daten aus dieser Arbeit für Nickel mit mittleren Korngrößen vom Einkristall bis hin zum nc Bereich gezeigt. Das klassische Nix-Gao-Diagramm, welches die quadratische Härte über der inversen Eindringtiefe zeigt, wurde zusätzlich auf die quadratische intrinsische Härte normiert (vgl. *Abbildung 5.8*), um die unterschiedlichen Längenskalen der mittleren Korngrößen besser vergleichbar zu machen.

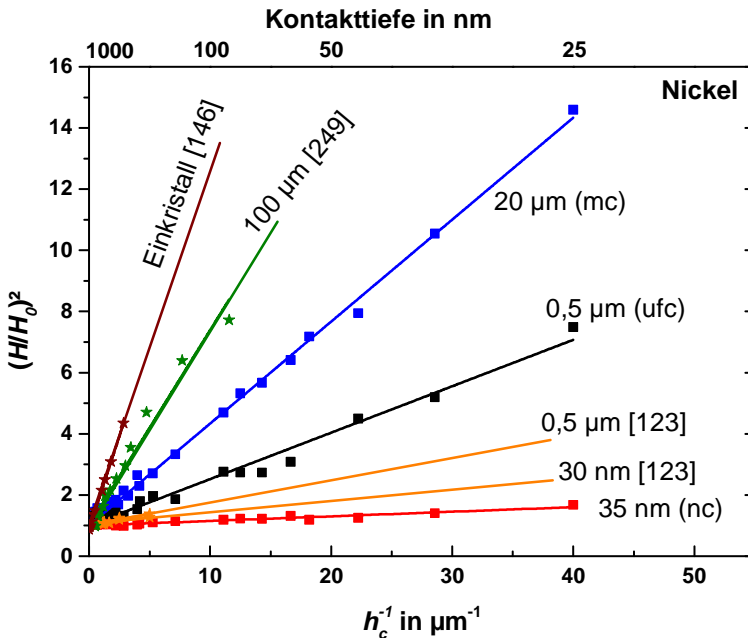


Abbildung 5.8: Nix-Gao-Diagramm für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249]. Die Härte wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Daten auf die quadratische intrinsische Härte normiert.

Die Daten des Einkristalls aus [146] liegen wie erwartet sehr gut auf einer Geraden (vgl. *Abbildung 5.8*). Die Daten aller anderen gezeigten mittleren Korngrößen folgen unterschiedlich gut einem linearen Verlauf. Die 100 μm großen Körner aus [249] weisen einen leicht gekurvten Verlauf auf. Die Werte des in dieser Arbeit untersuchten mc Nickels verlaufen ähnlich dem Einkristall sehr linear während bei ufc und nc Nickel geringe Abweichungen vom linearen Verlauf beobachtbar sind. Das gleiche gilt jeweils für die Literaturwerte des ufc und nc Nickels aus [123].

Die Daten aus dem Nix-Gao-Diagramm wurden nach Gleichung (14) angefitet und die Fit-Parameter für die intrinsische Härte H_0 , den materialabhängigen Längenparameter h^* sowie für den Parameter f als Maß für die plastische Zone bzw. das Volumen, in dem die GND entstehen, sind in *Tabelle 5.1* angegeben.

Tabelle 5.1: Übersicht über die ermittelten Werte mit der Nix-Gao-Gleichung (Gleichung (14)) sowie der Parameter f als Maß für die plastische Zone für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249].

d [μm]	H_0 [GPa]	h^* [μm]	f
EK (100) [146]	0,94	1,22	-
100 [249]	1,30	0,64	-
20 (mc)	$1,78 \pm 0,35$	$0,33 \pm 0,003$	14,26
0,5 (ufc)	$2,51 \pm 0,30$	$0,15 \pm 0,005$	12,33
0,5 [123]	2,56	0,08	-
0,035 (nc)	$6,19 \pm 0,69$	$0,02 \pm 0,001$	7,45
0,030 [123]	6,21	0,01	-

Mit abnehmender Korngröße vom Einkristall hin zu nc Korngrößen wird ein deutlicher Anstieg des H_0 entsprechend dem Hall-Petch-Verhalten (ausführlich diskutiert in Kapitel 5.2) beobachtet. Ein Maß für die plastische Zone bzw. das Volumen, in dem die GND gebildet werden ist der Parameter f . Im Gegensatz zu mc Nickel zeigt das untersuchte nc Nickel einen ausgeprägten Pile-Up und einen signifikant reduzierten ISE (vgl. Kapitel 5.5.1). Diese sehr lokal stattfindende

Verformung, die sich in dem großen Materialaufwurf rund um den Indent äußert, spricht für eine, verglichen mit mc Nickel, deutlich kleinere plastische Zone. Die Verformung reicht aufgrund der durch Korngrenzen deutlich verringerten inneren Längenskala nicht so weit ins Material hinein wie bei mc Nickel. Quantitativ zeigt sich das in der in dieser Arbeit mit abnehmender Korngröße ermittelten Abnahme von f (siehe *Tabelle 5.1*).

Der materialabhängige Längenparameter h^* nimmt mit abnehmender Korngröße ab. Die Beobachtungen im Nix-Gao-Diagramm (siehe *Abbildung 5.8*) und die erhaltenen Werte aus *Tabelle 5.1* werden im Folgenden in Bezug auf das Nix-Gao-Modell und interne Längenskalen diskutiert. Allerdings wurde in [123] nur der XP-Messkopf verwendet und es sind keine Daten bei Eindringtiefen kleiner 200 nm zugänglich (siehe *Abbildung 5.8*). Da jedoch gerade die Werte bei kleinen Eindringtiefen den Verlauf der Nix-Gao-Geraden maßgeblich beeinflussen, ist die Auswertung nach Nix-Gao für das ufc und nc Nickel aus [123] mit großen Unsicherheiten behaftet und die ermittelten Parameter werden daher im Folgenden nicht weiter diskutiert.

Im gezeigten hochreinen Einkristall aus [146] findet die plastische Verformung rein über konventionelle Versetzungsprozesse und Behinderung der Versetzungsbewegung durch SSD und GND statt. Das Verhalten wird daher durch die Annahmen des Nix-Gao-Modells sehr gut beschrieben. Dies wird durch den äußerst linearen Verlauf im Nix-Gao-Diagramm (vgl. *Abbildung 5.8*) bestätigt. Ein Maß für die interne Längenskala des Materials ist der Parameter h^* , der den Abstand zwischen zwei Hindernissen, das bedeutet im Falle eines hochreinen Einkristalls den Abstand zwischen SSD und GND, beschreibt. Das h^* gibt mit einem Wert von 1,22 μm folglich den mittleren Abstand zweier Versetzungen für den gezeigten Einkristall aus [146] an.

Für Polykristalle muss die für den Einkristall geltende Betrachtung von h^* als Abstand zweier Versetzungen um Korngrenzen als potentielle

Hindernisse erweitert werden. Betrachtet man h^* in einem Polykristall folglich als Hindernisabstand zwischen SSD, GND oder Korngrenzen, so kann dessen Wert theoretisch maximal so groß wie der Abstand der Korngrenzen bzw. die Korngröße werden, sofern der Polykristall versetzungsfrei ist (vgl. gestrichelte Linie in *Abbildung 5.9*). Liegen Versetzungen vor, muss sich der Wert von h^* entsprechend verkleinern und in *Abbildung 5.9* rechts von der gestrichelten Linie liegen. Durch die Wechselwirkung der gebildeten GND mit Korngrenzen zeigt die Größe des ISE eine Abhängigkeit von h^* und somit über die Korrelation mit dem Hindernisabstand eine Abhängigkeit von der Korngröße.

In *Abbildung 5.9* ist der materialabhängige Längenparameter h^* für alle Korngrößen über der Korngröße aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt an, wo Korngröße und h^* denselben Wert annehmen. Auf der gestrichelten Linie wird h^* maßgeblich durch die Korngröße beeinflusst, während mit nach rechts zunehmendem Abstand zur gestrichelten Linie der Einfluss des Versetzungsabstandes bestimmend wird.

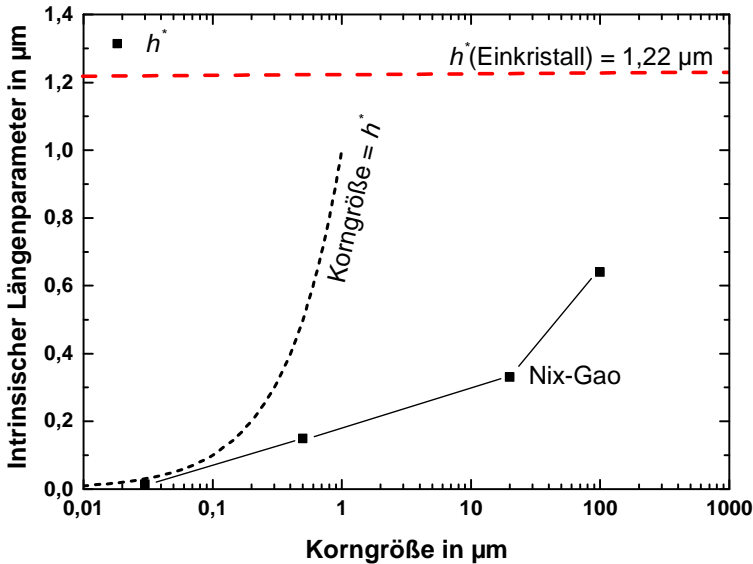


Abbildung 5.9: Vergleich der intrinsischen Längenparameter über der Korngröße aufgetragen für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [146].

Für große Körner nimmt h^* die größten Werte an (vgl. Tabelle 5.1). In großen Körnern, wie z.B. dem untersuchten mc Nickel, stellt konventionelle Versetzungsbewegung mit starker Materialverfestigung den dominierenden Verformungsmechanismus dar. Dies wurde durch dehnratenabhängige Experimente (vgl. Kapitel 5.4) bestätigt und spiegelt sich in einem maximalen ISE (vgl. Kapitel 5.5.1) wieder. Durch die große mittlere Korngröße wurde bei mc Nickel pro Indent nur in ein Korn indentiert. Eine kompatible Akkommodation wurde daher nicht von Korngrenzenprozessen unterstützt und es mussten unterhalb der Indenterspitze zwingend GND generiert werden, um die geometrische Anpassung umzusetzen. Die Werte für h^* liegen für 100 μm aus [146] und mc Nickel deutlich rechts von der gestrichelten Linie in Abbildung 5.9. Der Parameter h^* wird daher nicht durch die

Korngröße sondern durch den mittleren Versetzungsabstand bestimmt. Dies wird durch das an mc Nickel ermittelte h^* bestätigt, dessen Wert von $0,33 \mu\text{m}$ noch weit unterhalb der ermittelten mittleren Korngröße von $20 \mu\text{m}$ liegt. Die Annahmen des Nix-Gao-Modells sind folglich noch ausreichend erfüllt und das Nix-Gao-Modell beschreibt das untersuchte mc Nickel hinreichend gut. Der lineare Verlauf der Härte von mc Nickel über den gesamten Eindringtiefebereich von $25 - 2000 \text{ nm}$ hinweg (siehe blaue Datenpunkte in *Abbildung 5.8*) unterstützt diese These.

Im Falle des untersuchten nc Nickels muss man annehmen, dass die Annahmen von Nix und Gao aufgrund der kleinen Korngröße nicht mehr ausreichend zutreffen. Die Verformung ist hauptsächlich korngrenzenbasiert abgelaufen (vgl. Kapitel 5.4.3). Die Anzahl gebildeter GND ist deutlich geringer als bei mc Nickel, was aus dem deutlich geringeren ISE des nc Nickels gefolgert wurde (siehe Kapitel 5.5.1). Dennoch ergibt sich auch für nc Nickel im Nix-Gao-Plot ein linearer Verlauf, wenngleich die Datenpunkte etwas mehr streuen als es beim mc Nickel beobachtet wurde. Das h^* des untersuchten nc Nickels ist mit einem Wert von $0,02 \mu\text{m}$ kleiner als die Korngröße vor ($0,03 \mu\text{m}$) und auch nach der Indentation ($0,11 \mu\text{m}$). Durch die Verformung kam es zur Bildung von GND, was durch das Auftreten eines wenn auch geringen ISE nachvollziehbar ist.

Beim untersuchten ufc Nickel findet die Verformung sowohl über versetzungs- als auch über korngrenzenbasierte Mechanismen statt (vgl. Kapitel 5.4.3). Tritt Verformung über Korngrenzenprozesse auf, so entspricht das theoretisch nicht mehr den Annahmen im Nix-Gao-Modell. Die ermittelten Härtewerte zeigen im Vergleich zu mc Nickel zwar geringe Abweichungen vom linearen Verlauf (vgl. *Abbildung 5.8*) der Nix-Gao-Geraden auf. Dies ist am wellenförmigen Pendeln der Daten um die Fitgerade erkennbar. Der Parameter h^* liegt mit einem Wert von $0,15 \mu\text{m}$ jedoch unter der ermittelten Korngröße und die

Annahmen des Modells scheinen auch bei ufc Nickel noch ausreichend erfüllt zu sein.

Für die in dieser Arbeit untersuchten kleinen Korngrößen ergibt sich im Nix-Gao-Modell daher kein Widerspruch. Dennoch kommt bei Polykristallen im Vergleich zum Einkristall ein zusätzlicher Härtebeitrag durch Kornfeinung hinzu (vgl. Kapitel 5.2), der den signifikanten Anstieg der ermittelten intrinsischen Härte H_0 (siehe *Tabelle 5.1*) mit abnehmender Korngröße erklärt. Im nachfolgenden Kapitel (Kapitel 5.5.3) wird daher an verschiedenen Korngrößen der Einfluss des Feinkornhärungsbeitrags im Nix-Gao-Modell mit Hilfe des Hall-Petch-Ansatzes untersucht.

5.5.3 Berücksichtigung des Korngrößeneffekts im Nix-Gao-Modell

Das klassische Nix-Gao-Modell gilt nur für den Fall eines Einkristalls (EK). Die Härte eines hochreinen Einkristalls rührt ausschließlich von Versetzungen her. Durch die Verwendung von hochreinen polykristallinen Proben ist jedoch in den Nix-Gao-Parametern H_0 und h^* der Härtebeitrag durch Feinkorn enthalten. Nimmt man die Gesamthärte vereinfacht als additive Zusammensetzung aus dem von Versetzungen (SSD und GND) abhängigen Härtebeitrag im Einkristall (H_{NG}) sowie aus dem durch Korngrenzen verursachten Feinkornhärungsbeitrag H' an, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$H = H_{NG} + H' . \quad (28)$$

Der Härtebeitrag der Feinkornhärtung H' an der Gesamthärte H entspricht dabei dem zweiten Summanden aus der Hall-Petch-Gleichung, der die korngößenabhängige Härte beschreibt:

$$H' = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_m(vor)}}. \quad (29)$$

Für d aus Gleichung (1) wurde für das untersuchte ufc und nc Nickel im ersten Schritt jeweils die Korngröße vor der Indentation $d_m(vor)$ eingesetzt.

Um das in dieser Arbeit beobachtete Kornwachstum zu berücksichtigen wurde im zweiten Schritt für ufc und nc Nickel die Korngröße nach der Indentation $d_m(nach)$ zur Berechnung des Beitrags der Feinkornhärtung H'' an der Gesamthärte H herangezogen:

$$H'' = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_m(nach)}}. \quad (30)$$

Die ermittelten Werte für den Härteungsanteil durch Feinkorn vor (H') und nach (H'') der Indentation für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249] sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Aus Tabelle 5.2 ist ersichtlich, dass der Härtebeitrag durch Kornfeinung H' wie erwartet aufgrund des mit abnehmender Korngröße zunehmenden Korngrenzenanteils im Material deutlich zunimmt. Dies spiegelt das in Kapitel 5.1 diskutierte Hall-Petch-Verhalten verschiedener Korngrößen wieder.

Tabelle 5.2: Übersicht über die ermittelten Werte für den Härtungsanteil durch Feinkorn vor (H') und nach (H'') der Indentation für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249].

d vor Indentation [μm]	H' [GPa]	d nach Indentation [μm]	H'' [GPa]
EK (100) [146]	0,00	-	-
100 [249]	0,09	-	-
20 (mc)	0,21	-	-
0,5 (ufc)	1,33	0,84 (ufc)	1,01
0,5 [123]	1,33	-	-
0,035 (nc)	5,02	0,11 (nc)	2,82
0,03 [123]	5,43	-	-

Durch Einsetzen von Gleichung (29) in die Nix-Gao-Gleichung (Gleichung (14)) und Umstellen kommt man dann zu einer, um den Beitrag der Feinkornhärtung erweiterten, Nix-Gao-Gleichung:

$$H - H' = \bar{H}_0 \left(1 + \frac{\bar{h}^*}{h_c} \right)^{1/2}. \quad (31)$$

Dabei ist \bar{H}_0 die intrinsische Härte bei infiniter Eindringtiefe nach Abzug des Korngrenzenbeitrags und \bar{h}^* der materialabhängige Längenparameter nach Abzug des Korngrenzenbeitrags.

Berücksichtigt man zusätzlich das beobachtete Kornwachstum über Gleichung (30), so ergibt sich:

$$H - H'' = \hat{H}_0 \left(1 + \frac{\hat{h}^*}{h_c} \right)^{1/2} . \quad (32)$$

Dabei ist \hat{H}_0 die intrinsische Härte bei infiniter Eindringtiefe nach Abzug des Korngrenzenbeitrags und Berücksichtigung des Kornwachstums und \hat{h}^* der materialabhängige Längenparameter nach Abzug des Korngrenzenbeitrags und Berücksichtigung des Kornwachstums.

Nach der Berücksichtigung des Beitrags der Feinkornhärtung im Nix-Gao-Modell enthalten sowohl \bar{H}_0 und \bar{h}^* als auch \hat{H}_0 und \hat{h}^* nur noch durch Versetzungen (SSD und GND) verursachte Härtebeiträge.

Abbildung 5.10 zeigt eine Auftragung von $(H-H')^2$ bzw. $(H-H'')^2$ über der inversen Kontakttiefe nach Gleichung (31) bzw. Gleichung (32) sowohl für Literaturdaten [112, 145, 249] als auch für Daten aus dieser Arbeit für Nickel mit mittleren Korngrößen vom Einkristall bis hin zum nc Bereich. Es wurde auf eine Normierung der y-Achse auf \bar{H}_0^2 bzw. \hat{H}_0^2 verzichtet.

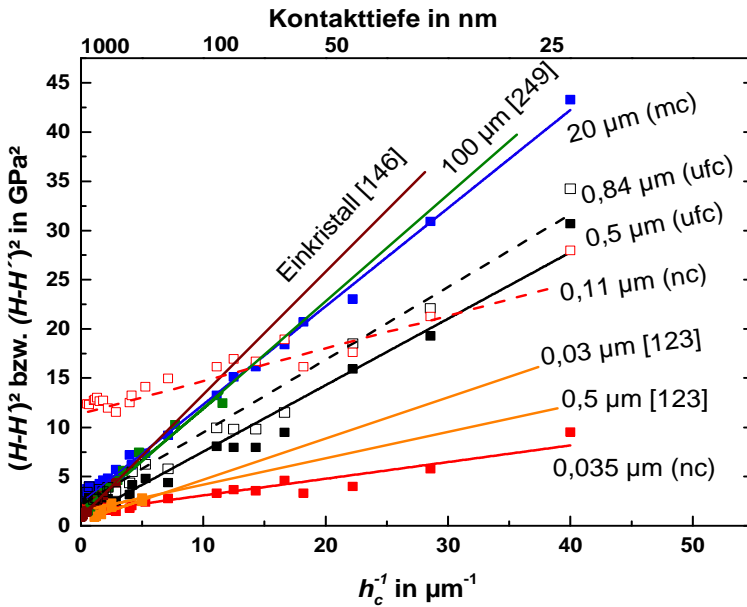


Abbildung 5.10: Nix-Gao-Diagramm mit Berücksichtigung des Hall-Petch-Effekts (ausgefüllte Quadrate) und des Kornwachstums (leere Quadrate) für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249].

Im Vergleich zum Nix-Gao-Diagramm ohne Berücksichtigung der Feinkornhärte (vgl. *Abbildung 5.8*) erkennt man aus *Abbildung 5.10*, dass sich \bar{H}_0 auch ohne Normierung signifikant vereinheitlicht. Die Nix-Gao-Gerade des Einkristalls verändert sich nicht, da Korngrenzen noch nie eine Rolle gespielt haben. Jedoch wird bei allen Polykristallen eine veränderte Steigung und ein veränderter y-Achsenabschnitt der Nix-Gao-Geraden beobachtet (vgl. *Abbildung 5.10*).

Um diese Veränderungen zu quantifizieren sind die ermittelten Parameter \bar{H}_0 und \bar{h}^* aus den erweiterten Nix-Gao-Gleichung mit Berücksichtigung der Feinkornhärting (Gleichung (31)) und \hat{H}_0 und \hat{h}^*

nach zusätzlicher Berücksichtigung des Kornwachstums (Gleichung (32)) für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249] in *Tabelle 5.3* zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Übersicht über die ermittelten Parameter \bar{H}_0 und \bar{h}^ aus der erweiterten Nix-Gao-Gleichung mit Berücksichtigung der Feinkornhärtung (Gleichung (31)) und \hat{H}_0 und \hat{h}^* nach Berücksichtigung des Kornwachstums (Gleichung (32)) für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [123, 146, 249].*

<i>d</i> vor Indentation [μm]	\bar{H}_0 [GPa]	\bar{h}^* [μm]	<i>d</i> nach Indentation [μm]	\hat{H}_0 [GPa]	\hat{h}^* [μm]
EK (100) [146]	0,94	1,22	-	-	-
100 [249]	1,19	0,73	-	-	-
20 (mc)	1,53	0,43	-	-	-
0,5 (ufc)	0,89	0,86	0,84 (ufc)	1,32	0,42
0,5 [123]	1,22	0,18	-	-	-
0,035 (nc)	1,18	0,12	0,11 (nc)	3,44	0,03
0,03 [123]	0,71	0,84	-	-	-

In *Abbildung 5.11* sind die intrinsischen Härten bei infiniter Eindringtiefe ohne (H_0 , ausgefüllte Quadrate) und mit Berücksichtigung der Feinkornhärtung (\bar{H}_0 , ausgefüllte Sterne) und des bei ufc und nc Nickel aufgetretenen Kornwachstums (\hat{H}_0 , leere Sterne) über der Korngröße

aufgetragen. Der Wert für einen (100)-Einkristall ist mit einer rot gestrichelten Linie markiert.

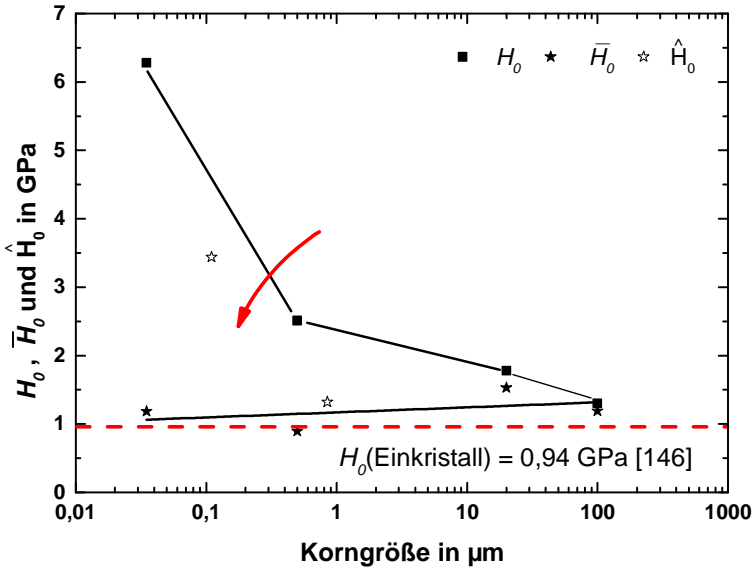


Abbildung 5.11: Vergleich der intrinsischen Härten ohne (schwarze Quadrate) und mit (schwarze Sterne) Berücksichtigung der Feinkornhärtung sowie mit Berücksichtigung des Kornwachstums (leere Sterne) über der Korngröße aufgetragen für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [146].

Durch den abgezogenen Feinkornhärtingsbeitrag muss \bar{H}_0 für alle gezeigten Polykristalle kleiner sein als H_0 und sich dem Wert des Einkristalls annähern, da \bar{H}_0 nur noch die im Einkristall aktiven Härtingsmechanismen berücksichtigt. Dies wird durch die ermittelten Werte (vgl. *Abbildung 5.11* und *Tabelle 5.3*) bestätigt. Bildet man für \bar{H}_0 den Mittelwert aller gezeigten Korngrößen, so liegt er bei einem Wert von 1,04 GPa. Die Übereinstimmung mit dem Wert des (100)-Einkristalls aus [146] $H_0(\text{Einkristall}) = 0,94 \text{ GPa}$ ist sehr gut und

zeigt, dass die Berücksichtigung des Feinkornhärtingsbeitrags über den Hall-Petch-Ansatz im Nix-Gao-Modell erfolgreich war.

Nach Berücksichtigung der Feinkornhärtung im Nix-Gao-Modell müsste nun auch die intrinsische Härte unendlich großer Korngrößen aus dem Hall-Petch-Modell H_0' vergleichbar mit dem \bar{H}_0 aus dem Nix-Gao-Modell sein, für den Fall, dass in der verwendeten Härte alle beitragenden Beträge abgezogen sind und ausschließlich die durch SSD und GND verursachte Härte berechnet werden konnte. Vergleicht man den an Literaturwerten ermittelten Wert $H_0' = 0,97$ GPa aus dem Hall-Petch-Modell (vgl. Kapitel 5.2) mit dem Wert $\bar{H}_0 = 1,04$ GPa aus dem Nix-Gao-Modell nach Abzug des Korngrenzenbeitrags, so wird ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet. Die sehr geringe Differenz zwischen H_0' , \bar{H}_0 und $H_0(EK)$ ist möglicherweise auf eine Variation von Messung zu Messung zurückzuführen. Die Abweichungen sind nicht signifikant und bestätigen auch, dass ein Härtebeitrag durch Mischkristallverfestigung bei den in dieser Arbeit untersuchten Nickelproben wie erwartet keinen bzw. einen absolut vernachlässigbaren Beitrag liefert.

In *Abbildung 5.12* sind die intrinsischen Längenparameter ohne (ausgefüllte Quadrate) und mit Berücksichtigung der Feinkornhärtung (ausgefüllte Sterne) und des bei ufc und nc Nickel aufgetretenen Kornwachstums (leere Sterne) über der Korngröße aufgetragen.

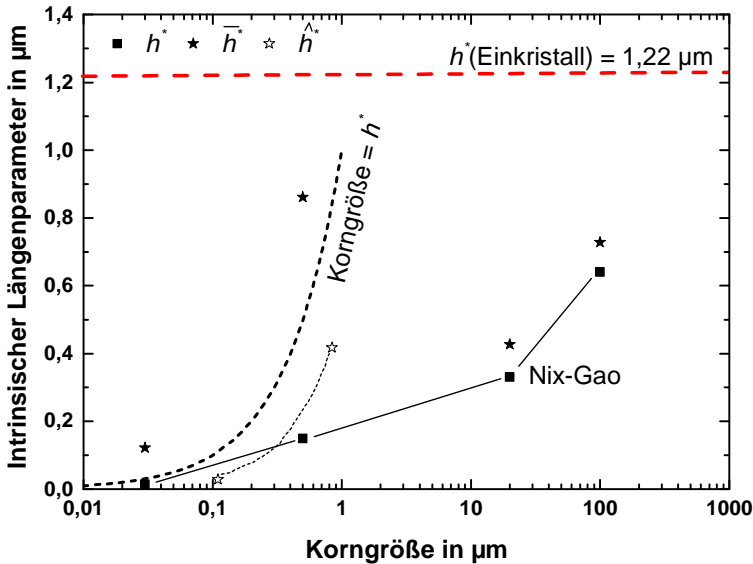


Abbildung 5.12: Vergleich der intrinsischen Längenparameter ohne (ausgefüllte Quadrate) und mit Berücksichtigung der Feinkornhärtung mit Korngrößen vor (ausgefüllte Sterne) und nach (leere Sterne) der Indentation über der Korngröße aufgetragen für mc, ufc und nc Nickel und Literaturdaten [146].

Für sehr kleine Körner wird der materialabhängige Längenparameter h^* Null. Die geometrische Anpassung findet ohne Härtung und ausschließlich durch korngrenzenbasierte Mechanismen statt. Ein ISE tritt nicht mehr auf wie es auch für amorphe Materialien wie Quarz [137, 140] gezeigt wurde. Für unendlich große Körner nähert sich h^* dem Wert des Einkristalls an. Der Wert des Einkristalls hängt dabei mit der Dichte der vorhandenen SSD zusammen. Liegt eine höhere SSD-Dichte vor, so verringert sich die innere Längenskala und h^* (Einkristall) nimmt ab.

Der Parameter h^* zeigt nach Abzug des Korngrenzenhärtungsbeitrags ausschließlich den mittleren Versetzungsabstand, der die mittlere

freie Weglänge eines theoretisch korngrenzenfreien Kristalls gleicher Versetzungsdichte widerspiegelt. Daraus erklärt sich, dass h^* für alle Korngrößen oberhalb der Werte, die ohne Berücksichtigung der Feinkornhärtung ermittelt wurden, liegen muss (vgl. *Abbildung 5.12*).

Die innere Längenskala kann bei Polykristallen maximal so groß wie die Korngröße werden, da Korngrenzen Hindernisse für Versetzungsbewegung darstellen. Dies ist mit der gestrichelten Linie in *Abbildung 5.12* gezeigt. Bei großen Korngrößen (mc Nickel und 100 μm) liegen die Datenpunkte weit rechts vom Bereich, in dem die Korngröße bestimmend für die innere Längenskala des Materials ist (gestrichelte Linie in *Abbildung 5.12*). Der Härtebeitrag durch Korngrenzen H' in mc Nickel ist verglichen mit nc Nickel nur sehr gering und die Verformung wird hauptsächlich von konventioneller Versetzungsbewegung getragen. Das ermittelte \bar{h}^* ist daher quasi ausschließlich durch den Versetzungsabstand im Material beeinflusst und liegt in *Abbildung 5.12* sehr weit rechts von der gestrichelten Linie. Bei kleinen Korngrößen kommt der größte Härtebeitrag durch Kornfeinung zustande (vgl. Tabelle 5.2). Dieser wurde entsprechend dem Hall-Petch-Ansatz herausgerechnet. Im nc Nickel erhöhte sich der materialabhängige Längenparameter um Faktor 8, beim ufc Nickel um einen Faktor von knapp 6. Die Werte für den intrinsischen Längenparameter nach Berücksichtigung der Feinkornhärtung liegen für ufc und nc Nickel nun links von der gestrichelten Linie. Sie sind damit scheinbar größer als die Korngröße, da die Korngrenzen künstlich herausgerechnet wurden und die Werte einen korngrenzenfreien Kristall bei gleicher Versetzungsdichte widerspiegeln.

Nach der Verformung wurde bei ufc und nc Nickel eine veränderte Mikrostruktur sowie Kornwachstum festgestellt (vgl. Kapitel 4.2). Berücksichtigt man dies wie weiter oben beschrieben, so verschieben sich die Datenpunkte von ufc und nc Nickel in *Abbildung 5.12* zum einen zu größeren Korngrößen, zum anderen zu kleineren Werten der intrinsischen Längenparameter. Sie liegen nun rechts von der getri-

chelten Linie und verlaufen parallel dazu. Die Abnahme des intrinsischen Längenparameters kann durch die durch die Verformung hervorgerufene und durch das Kornwachstum wieder vermehrt zugelassene vermehrt stattfindende Versetzungsbewegung erklärt werden. Mehr Versetzungsbewegung im Material führt zu einer höheren Versetzungsdichte und die mittlere freie Weglänge einer Versetzung wird reduziert. Genau wie im Einkristall verringert sich mit zunehmender Versetzungsdichte damit der Parameter h^* . Insgesamt passen die mit dem um den Feinkornhärtingsbeitrag erweiterten Nix-Gao-Modell ermittelten Werte damit sehr gut zu den Beobachtungen aus vorherigen Kapiteln.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, den Einfluss von Korngrenzen auf den Indentationsgrößeneffekt und das zeitabhängige Verformungsverhalten für drei verschiedene Korngrößen von Nickel zu untersuchen sowie zu einem besseren Verständnis des ISE in Polykristallen beizutragen.

Der Indentationsgrößeneffekt, d.h. die Härteabnahme mit zunehmender Eindringtiefe, wurde lange ausschließlich auf die Präparationsmethoden zurückgeführt. In dieser Arbeit werden verschiedene Einflussfaktoren auf Nanoindentationsdaten und den Indentationsgrößeneffekt beleuchtet. Nickel dient dabei durch seine herausragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften (hart, duktil, ungiftig, sehr einfach polierbar und bei Raumtemperatur gegen Luft und Wasser chemisch sehr beständig) als Modellmaterial für kubisch flächenzentrierte Metalle. Mit den untersuchten Proben wurde ein drei Größenordnungen umfassender Korngrößenbereich abgedeckt. Für den Erhalt vergleichbarer Ergebnisse wurden Proben mit hoher Dichte und Reinheit verwendet.

Für die Untersuchung von Einflussparametern auf Nanoindentationsdaten wie z.B. Oberflächenpräparation oder verwendeter Messkopf sowie für die Untersuchung des Indentationsgrößeneffekts wurden Standardindentationsmethoden verwendet. Über Dehnratenwechsel [9] und Indentationskriechversuche [10-13] war eine Bestimmung des zeitabhängigen Verhaltens und der thermischen Aktivierungsparameter möglich, welche Aufschluss über die dominierenden Verformungsmechanismen gaben. Die Mikrostruktur aller untersuchten Korngrößen wurde sowohl vor als auch nach der Indentation ausführlich charakterisiert und ergänzte das erhaltene Bild über die vorliegenden Verformungsmechanismen. Es wurde zudem eine Spannungs-

relaxationsmethode entwickelt, welche zwei Besonderheiten aufweist. Zum einen wird durch eine konstantgehaltene Steifigkeit im Halte-segment eine konstante Größe der plastischen Zone erreicht. Zum anderen wird die durch thermische Einflüsse beeinflusste Verschiebungsmessung für die Auswertung der Versuche nicht benötigt.

Es wurde gezeigt, dass mit der vorgestellten Spannungsrelaxationsmethode, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen, mechanische Eigenschaften und thermische Aktivierungsparameter bei konstanter plastischer Zone und ohne Einfluss der thermisch veränderten Verschiebungsdaten gemessen werden können. Es zeigte sich bei den Messungen eine starke Abhängigkeit vom getesteten Material. Bei Polymeren konnte eine konstante Steifigkeit sehr gut umgesetzt werden. Bei Nickel war dies deutlich komplizierter und führte bei allen Nickelproben zu unerwartet niedrigen ermittelten Aktivierungsvolumen. Aufgrund der im Vergleich zu Polymeren deutlich geringeren Kriechneigung wäre es auch denkbar, dass alle gemessenen Daten verschiedener Korngrößen innerhalb der Streubreite der Messungenauigkeit liegen. Zum jetzigen Zeitpunkt können mit der Spannungsrelaxationsmethode für Metalle noch keine zuverlässig wiederholbaren Daten gewonnen werden. Es sind weitere Arbeiten sowohl in Bezug auf die Regelparameter als auch in Bezug auf die Auswertemethode nötig, um die Zuverlässigkeit der Spannungsrelaxationsmethode zu steigern.

In *Tabelle 6.1* sind die ermittelten Werte bezüglich der Mikrostrukturveränderung während der Indentation, des zeitabhängigen Verhaltens und des Indentationsgrößeneffekts aller untersuchten Korngrößen und des Einkristalls aus [146] noch einmal gemeinsam dargestellt.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aller untersuchten Korngrößen und des Einkristalls aus [146].

	mc Ni	ufc Ni	nc Ni	EK [146]
d_m vor Ind. (μm)	20,168	0,556	0,034	-
d_m nach Ind. (μm)	-	0,848	0,111	-
m_{SRJ}	0,007	0,011	0,019	-
m_{CL}	0,017	0,025	0,028	-
V_{SRJ} (b^3)	276	117	32	-
V_{CL} (b^3)	113	51	22	-
H_0 (GPa)	1,78	2,51	6,19	0,94
\bar{H}_0 (GPa)	1,53	0,89	1,18	0,94
\hat{H}_0 (GPa)	-	1,32	3,44	-
h^* (μm)	0,33	0,15	0,02	1,22
\bar{h}^* (μm)	0,43	0,86	0,12	1,22
\hat{h}^* (μm)	-	0,42	0,03	-

Der Median der Korngröße von mc Nickel betrug 20 μm . Die Korngrößenverteilung von mc Nickel war logarithmisch normalverteilt. Durch die große Korngröße wurde pro Indent nur in ein Korn indentiert der Einfluss von Korngrenzen auf die plastische Verformung kann vernachlässigt werden. Für eine plastische Verformung über konventionelle

Versetzungsbewegung, d.h. dem thermisch aktivierten Gleiten von Versetzungen durch einen Versetzungswald, sprechen die kleinen Dehnratenabhängigkeiten sowie die großen Aktivierungsvolumina. Mc Nickel zeigte den am stärksten ausgeprägten ISE aller untersuchten Korngrößen, welcher in direktem Zusammenhang mit einer großen inneren Längenskala des untersuchten Materials steht. Durch die Auswertung mit dem Nix-Gao-Modell wurde der materialabhängige Längenparameter h^* quantifiziert. Das Nix-Gao-Modell führt die Härtesteigerung im Einkristall auf die Bildung von GND zurück, die die vorhandenen SSD und GND in ihrer Mobilität einschränken. Der Parameter h^* stellt dann den mittleren Abstand zweier Versetzungen dar. Bei Polykristallen kommen Korngrenzen als potenzielle Hindernisse hinzu. Betrachtet man den mittels Nix-Gao-Modell ermittelten Wert von h^* für mc Nickel, so liegt er mit $0,33\ \mu\text{m}$ deutlich unterhalb der mittleren Korngröße von $20\ \mu\text{m}$. Die Berücksichtigung des Feinkornhärtungsbeitrags im Nix-Gao-Modell führt lediglich zu einer Erhöhung von h^* um Faktor 1,3. Das bedeutet, dass der Hindernisabstand im mc Nickel generell maßgeblich von den im Material vorhandenen Versetzungen beeinflusst ist und bestätigt, dass der Korngreneinfluss beim untersuchten mc Nickel eine vernachlässigbare Rolle spielt.

Bei nc Nickel betrug der Median der Korngröße vor der Indentation $0,034\ \mu\text{m}$. Durch die kleine Korngröße war immer eine Vielzahl von Körnern an der Akkommodation des Indents beteiligt und Korngrenzen hatten einen maßgeblichen Einfluss auf die plastische Verformung. Die bei nc Nickel im Vergleich zu mc Nickel ermittelten deutlich erhöhten Dehnratenabhängigkeiten und kleineren Aktivierungsvolumen werden plastischer Verformung über korngrenzenbasierte Prozesse wie z.B. Kornrotation, Korngrenzengleiten [56] und thermisch aktivierter Versetzungsbildung und -annihilation an Korngrenzen [30, 57] (vgl. Kapitel 2.2.2) zugeschrieben. Die homologe Temperatur während der Messungen lag weit unterhalb der Temperatur, ab

der ein ausgeprägtes Kriechverhalten zu erwarten wäre und der in Indentationskriechversuchen ermittelte hohe Kriechspannungsexponent aller Korngrößen untermauert, dass die Verformung nur in vernachlässigbarem Maße durch Kriechprozesse unterstützt wurde.

Nach der Indentation wurde unterhalb des verbleibenden Eindrucks bei nc Nickel spannungsinduziertes Kornwachstum beobachtet und ein Median von 0,111 μm ermittelt. Spannungsinduziertes Kornwachstum in feinkörnigen Metallen wird in [239-241] mit spannungsgekoppelten Korngrenzenmigrationsprozessen erklärt oder aber von [37, 242, 243] Kornrotations- und Korngrenzengleitprozessen zugeschrieben, die mit der Entstehung von Versetzungen an Korngrenzen und Tripelpunkten einhergehen. Untersuchungen der Mikrostruktur nach der Indentation ergaben bei den untersuchten Proben keinerlei Hinweise auf Korngrenzengleiten oder Kornrotation nahe der freien Oberfläche neben dem Indenter (vgl. Kapitel 4.2). Der die plastische Verformung im, in dieser Arbeit untersuchten, nc Nickel dominierende Mechanismus wird Korngrenzenbewegungen wie der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration zugeschrieben, wie es auch in in-situ-TEM Versuchen an nc Gold [247] beobachtet wurde. Dieser Mechanismus ist hauptverantwortlich für die kompatible Akkommodation während des Indentationsprozesses im untersuchten nc Nickel.

Findet die geometrische Anpassung ausschließlich durch korngrenzenbasierte Mechanismen und ohne Härtung statt, so tritt kein ISE auf, wie es auch für amorphe Materialien wie Quarz [137, 140] gezeigt wurde. Der beobachtete ISE zeigte eine Abnahme mit abnehmender Korngröße und wies bei nc Nickel die kleinste Ausprägung auf. Das Vorhandensein eines, wenn auch geringen, ISE bei nc Nickel sowie die Lage in der Hall-Petch-Auftragung mitten im Übergangsbereich zwischen versetzungsbasierter und korngrenzenbasierter Verformung deutet auf einen gewissen Anteil an versetzungstragender Verformung hin. Der ISE in nc Nickel ist daher durch das Kornwachstum und die dadurch mögliche vermehrte Versetzungsaktivität verstärkt

worden. Betrachtet man den materialabhängigen Längenparameter aus dem Nix-Gao-Modell als Abstand zweier Hindernisse (Versetzungen oder Korngrenzen), so dürfte er im Polykristall maximal so groß wie die Korngröße werden. Der materialabhängige Längenparameter ohne Berücksichtigung des Korngrenzenanteils lag etwas niedriger als die Korngröße vor der Verformung und es ergab sich im Nix-Gao-Modell kein Widerspruch. Um anhand verschiedener Korngrößen den Einfluss des Feinkornhärtingsbeitrags zu untersuchen wurde das Nix-Gao-Modell mit Hilfe des Hall-Petch-Ansatzes erweitert.

Nach der Verformung und Berücksichtigung der Kornfeinung wurde ein materialabhängiger Längenparameter bestimmt, der die mittlere freie Weglänge einem theoretisch korngrenzenfreien Kristall gleicher Versetzungsdichte widerspiegelt. Dieser war um Faktor 8 erhöht, lag höher als die Korngröße selbst und zeigt, dass die Korngrenzen einen erheblichen Einfluss auf die innere Längenskala des nc Nickels haben. Durch das aufgetretene Kornwachstum, die dadurch ermöglichte Versetzungsaktivität und somit verringerte innere Längenskala versteht man die Abnahme des intrinsischen Längenparameters auf einen Wert von $0,03 \mu\text{m}$ nach der Berücksichtigung des Kornwachstums im erweiterten Nix-Gao-Modell.

Der Median der Korngröße betrug für ufc Nickel vor der Indentation $0,5 \mu\text{m}$. Es wies eine sehr breite Korngrößenverteilung mit vielen kleinen und wenigen großen Körnern auf, die mit Zwillingen durchzogen waren. Bei ufc Nickel waren die wenigen großen Körner und die im Gefüge enthaltenen Zwillinge im Bereich unterhalb des Eindrucks nach der Indentation verschwunden, während außerhalb der plastischen Zone die ursprüngliche Mikrostruktur zu beobachten war. Der Median nach der Indentation betrug $0,85 \mu\text{m}$. Die Mikrostrukturveränderung wurde sowohl auf spannungsinduziertes Kornwachstum als auch auf Rekristallisation der großen Körner und Zwillinge zurückgeführt. Das ufc Korngrößenregime stellt mit einer mittleren Korngröße von $0,5 \mu\text{m}$ und der stark inhomogenen Mikrostruktur einen Über-

gangsbereich von grob- zu feinkörnigem Material dar. Die für ufc Nickel ermittelten Dehnratenabhängigkeiten, Aktivierungsvolumen sowie intrinsischen Längenparameter ohne Berücksichtigung des Korngrenzenanteils lagen jeweils zwischen den Werten von m_c und n_c Nickel. Das bedeutet es laufen sowohl korngrenzenbasierte Mechanismen, die vom n_c Nickel bekannt sind, als auch versetzungs-basierte Mechanismen, die in m_c Nickel aufgetreten sind, ab und die Verformung im ufc Nickel wird hauptsächlich von scherspannungsgetriebener Korngrenzenmigration als auch von konventioneller Versetzungsbewegung dominiert.

Durch das Herausrechnen des Korngrenzenbeitrags im Nix-Gao-Modell stieg der materialabhängige Längenparameter um das knapp 6-fache auf einen Wert von $0,86 \mu\text{m}$ an und deutet ebenso wie beim n_c Nickel auf eine starke Abhängigkeit der internen Längenskala von der Korngröße hin. Die durch die Verformung hervorgerufene Mikrostrukturänderung sowie das Kornwachstum lassen vermehrt Versetzungsbewegung zu. Dies führt zu einer höheren Versetzungsdichte und reduziert die mittlere freie Weglänge einer Versetzung. Genau wie im Einkristall verringert sich mit zunehmender Versetzungsdichte der materialabhängige Längenparameter und erklärt die Abnahme dessen auf einen Wert von $0,42 \mu\text{m}$ nach Berücksichtigung der Mikrostrukturänderung. Insgesamt passen die mit dem um den Feinkornhärtungsbeitrag erweiterten Nix-Gao-Modell ermittelten Werte damit sehr gut zu den Beobachtungen aus vorherigen Kapiteln.

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels Nanoindentation zuverlässige Daten bis hin zu kleinsten Eindringtiefen erhalten. Die dabei ermittelten Ergebnisse zeigen für alle untersuchten Korngrößen durchgängig eine hohe Konsistenz der Daten, die in dieser Gesamtheit bisher nicht in der Literatur zu finden sind. Der ISE wurde für drei verschiedene Korngrößen ausführlich beleuchtet. Verformungsmechanismen wurden sowohl mit thermischen Aktivierungsparametern als auch mit intrinsischen Längenparametern aus dem Nix-Gao-Modell

in Zusammenhang gebracht und im Kontext der beobachteten Mikrostrukturveränderungen diskutiert. Es wurde zudem eine Möglichkeit präsentiert, den Korngrenzenanteil im Nix-Gao-Modell über den Hall-Petch-Ansatz zu berücksichtigen, welche insgesamt sehr schlüssige Ergebnisse geliefert hat. Durch die gewonnenen Erkenntnisse trägt diese Arbeit maßgeblich zu einem besseren Verständnis des ISE kubisch flächenzentrierter Polykristalle verschiedener Korngrößen bei.

Literaturverzeichnis

1. Hall, E.O., The deformation and ageing of mild steel III. Discussion of results, *Proceedings of the Physical Society of London Section B*, **64**, (1951), 747-753.
2. Petch, N.J., The cleavage strength of polycrystals, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **174**, (1953), 25-28.
3. Kumar, K.S., H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, *Acta Materialia*, **51**, (2003), 5743-5774.
4. McFadden, S.X., et al., Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys, *Nature*, **398**, (1999), 684-686.
5. Pharr, G.M., E.G. Herbert, and Y.F. Gao, The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations, *Annual Review of Materials Research*, **40**, (2010), 271-292.
6. Yang, B. and H. Vehoff, Dependence of nanohardness upon indentation size and grain size - A local examination of the interaction between dislocations and grain boundaries, *Acta Materialia*, **55**, (2007), 849-856.
7. Zong, Z., et al., Indentation size effects in the nano and microhardness of fcc single crystal metals, *Materials and Manufacturing Processes*, **22**, (2007), 228-237.
8. Weihs, T.P. and J.B. Pethica, Monitoring time-dependent deformation in small volumes, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **239**, (1992), 325-330.
9. Maier, V., et al., Nanoindentation strain-rate jump tests for determining the local strain-rate sensitivity in nanocrystalline Ni and ultrafine-grained Al, *Journal of Materials Research*, **26**, (2011), 1421-1430.
10. Mayo, M.J., et al., Nanoindentation of nanocrystalline ZnO, *Journal of Materials Research*, **7**, (1992), 973-979.

11. Mayo, M.J., et al., Mechanical properties of nanophase TiO₂ as determined by nanoindentation, *Journal of Materials Research*, **5**, (1990), 1073-1082.
12. Norton, F.H., The creep of steel at high temperatures, *McGraw-Hill Book Company, Inc.*, New York, (1929).
13. Wang, C.L., M. Zhang, and T.G. Nieh, Nanoindentation creep of nanocrystalline nickel at elevated temperatures, *Journal of Physics*, **42**, (2009), 115405.
14. Maier, V., et al., An improved long-term nanoindentation creep testing approach for studying the local deformation processes in nanocrystalline metals at room and elevated temperatures, *Journal of Materials Research*, **28**, (2013), 1177-1188.
15. Arzt, E., Overview no. 130 - Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review, *Acta Materialia*, **46**, (1998), 5611-5626.
16. Kraft, O., et al., Plasticity in Confined Dimensions, *Annual Review of Materials Research*, **40**, (2010), 293-317.
17. Uchic, M.D. and D.A. Dimiduk, A methodology to investigate size scale effects in crystalline plasticity using uniaxial compression testing, *Materials Science and Engineering*, **400**, (2005), 268-278.
18. Greer, J.R., W.C. Oliver, and W.D. Nix, Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients, *Acta Materialia*, **53**, (2005), 1821-1830.
19. Li, J.C.M., Petch relation and grain boundary sources, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, **227**, (1963), 239--247.
20. Li, J.C.M. and Y.T. Chou, Role of dislocations in flow stress grain size relationships, *Metallurgical Transactions*, **1**, (1970), 1145-1159.
21. Kato, M., Hall-Petch Relationship and Dislocation Model for Deformation of Ultrafine-Grained and Nanocrystalline Metals, *Materials Transactions*, **55**, (2014), 19-24.
22. Zhu, T.T., A.J. Bushby, and D.J. Dunstan, Materials mechanical size effects: a review, *Materials Technology*, **23**, (2008), 193-209.

23. Washburn, J. and G. Thames, Electron Microscopy and Strength of Crystals, *Interscience Publishers*, New York, (1963), 299-300.
24. Ashby, M.F., Deformation of plastically non-homogeneous materials, *Philosophical Magazine*, **21**, (1970), 399-424.
25. Budrovic, Z., et al., Plastic deformation with reversible peak broadening in nanocrystalline nickel, *Science*, **304**, (2004), 273-276.
26. Kumar, K.S., et al., Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel, *Acta Materialia*, **51**, (2003), 387-405.
27. Takeuchi, S., The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals, *Scripta Materialia*, **44**, (2001), 1483-1487.
28. Dunstan, D.J. and A.J. Bushby, The scaling exponent in the size effect of small scale plastic deformation, *International Journal of Plasticity*, **40**, (2013), 152-162.
29. Hahn, H., P. Mondal, and K.A. Padmanabhan, Plastic deformation of nanocrystalline materials, *Nanostructured Materials*, **9**, (1997), 603-606.
30. Höppel, H.W., J. May, and M. Göken, Enhanced strength and ductility in ultrafine-grained aluminium produced by accumulative roll bonding, *Advanced Engineering Materials*, **6**, (2004), 781-784.
31. Moser, B., et al., Strength and fracture of Si micropillars: A new scanning electron microscopy-based micro-compression test, *Journal of Materials Research*, **22**, (2007), 1004-1011.
32. Trelewicz, J.R. and C.A. Schuh, The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation, *Acta Materialia*, **55**, (2007), 5948-5958.
33. Ke, M., et al., Observation and measurement of grain rotation and plastic strain in nanostructured metal thin-films, *Nanostructured Materials*, **5**, (1995), 689-697.
34. Wang, Y.B., et al., Deformation-induced grain rotation and growth in nanocrystalline Ni, *Applied Physics Letters*, **92**, (2008), 11-23.
35. Farkas, D., S. Mohanty, and J. Monk, Strain-driven grain boundary motion in nanocrystalline materials, *Materials Science and Engineering*, **493**, (2008), 33-40.

36. James, J.D., et al., A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures, *Measurement Science & Technology*, **12**, (2001), R1-R15.
37. Legros, M., D.S. Gianola, and K.J. Hemker, In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films, *Acta Materialia*, **56**, (2008), 3380-3393.
38. Van Swygenhoven, H. and P.A. Derlet, Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals, *Physical Review*, **64**, (2001), 224105-1 - 224105-9.
39. Gianola, D.S., et al., Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 2253-2263.
40. Van Swygenhoven, H., P.M. Derlet, and A. Hasnaoui, Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries, *Physical Review B*, **66**, (2002), 024101-1 - 024101-8.
41. Yin, W.M. and S.H. Whang, The creep and fracture in nanostructured metals and alloys, *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, **57**, (2005), 63-70.
42. Dunstan, D.J. and A.J. Bushby, Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size, *International Journal of Plasticity*, **53**, (2014), 56-65.
43. Fan, G.J., et al., A model for the inverse Hall-Petch relation of nanocrystalline materials, *Materials Science and Engineering*, **409**, (2005), 243-248.
44. Padilla, H.A. and B.L. Boyce, A Review of Fatigue Behavior in Nanocrystalline Metals, *Experimental Mechanics*, **50**, (2010), 5-23.
45. Haasen, P., *Physikalische Metallkunde*, Springer Verlag Berlin, (1994).
46. Bargel, H.-J. and G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer Verlag, Berlin, (2005), 17, 54.
47. Xu, B.X., Z.F. Yue, and X. Chen, Characterization of strain rate sensitivity and activation volume using the indentation relaxation test, *Journal of Physics*, **43**, (2010), 245401 (5pp).

48. Shen, X.X., et al., High strength and high ductility of electrodeposited nanocrystalline Ni with a broad grain size distribution, *Materials Science and Engineering*, **487**, (2008), 410-416.
49. Wang, Y.M., A.V. Hamza, and E. Ma, Temperature-dependent strain rate sensitivity and activation volume of nanocrystalline Ni, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 2715-2726.
50. Lucas, B.N. and W.C. Oliver, Indentation power-law creep of high-purity indium, *Metallurgical and Materials Transactions*, **30**, (1999), 601-610.
51. Gray, G.T., et al., Influence of strain rate & temperature on the mechanical response of ultrafine-grained Cu, Ni and Al-4Cu-0.5Zr, *Nanostructured Materials*, **9**, (1997), 477-480.
52. Wheeler, J.M., et al., Activation parameters for deformation of ultrafine-grained aluminium as determined by indentation strain rate jumps at elevated temperature, *Materials Science and Engineering*, **585**, (2013), 108-113.
53. Höppel, H.W., et al., Strain-rate sensitivity of ultrafine-grained materials, *Zeitschrift für Metallkunde*, **96**, (2005), 566-571.
54. Tabor, D., A simple theory of static and dynamic hardness, *Proceedings of the Royal Society of London Series*, **192**, (1948), 247-274.
55. Vehoff, H., et al., The effect of grain size on strain rate sensitivity and activation volume - from nano to ufg nickel, *International Journal of Materials Research*, **98**, (2007), 259-268.
56. Asaro, R.J. and S. Suresh, Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins, *Acta Materialia*, **53**, (2005), 3369-3382.
57. Li, Y.J., X.H. Zeng, and W. Blum, Transition from strengthening to softening by grain boundaries in ultrafine-grained Cu, *Acta Materialia*, **52**, (2004), 5009-5018.
58. Pande, C.S. and R.A. Masumura, Grain growth and deformation in nanocrystalline materials, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **409**, (2005), 125-130.

59. Sharma, G., et al., Grain growth characteristics and its effect on deformation behavior in nanocrystalline Ni, *Materials Science and Engineering*, **539**, (2012), 324-329.
60. Furukawa, M., et al., The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering*, **257**, (1998), 328-332.
61. Kozlov, E.V., et al., Subgrain structure and internal stress fields in UFG materials: problem of Hall-Petch relation, *Materials Science and Engineering*, **387**, (2004), 789-794.
62. Valiev, R.Z., et al., Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation, *Journal of Materials Research*, **17**, (2002), 5-8.
63. Van Swygenhoven, H., P.M. Derlet, and A.G. Froseth, Nucleation and propagation of dislocations in nanocrystalline fcc metals, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 1975-1983.
64. Bai, B.Z., et al., Superplastic behaviors of a Ti-alloy with ultrafine grain size, in: Superplasticity in Advanced Materials, Icsam-2000, *Trans Tech Publications Ltd*, St. Petersburg, (2001), 105-110.
65. Isaev, N.V., T.V. Grigorova, and P.A. Zabrodin, Strain-rate sensitivity of the flow stress of ultrafine-grain aluminum at temperatures 4.2-295 K, *Low Temperature Physics*, **35**, (2009), 898-904.
66. Li, Y.J., R. Valiev, and W. Blum, Deformation kinetics of ultrafine-grained Cu and Ti, *Materials Science and Engineering*, **410**, (2005), 451-456.
67. Lukas, P., L. Kunz, and M. Svoboda, Effect of low temperature on fatigue life and cyclic stress-strain response of ultrafine-grained copper, *Metallurgical and Materials Transactions*, **38A**, (2007), 1910-1915.
68. Ma, Z.Y., F.C. Liu, and R.S. Mishra, Superplastic deformation mechanism of an ultrafine-grained aluminum alloy produced by friction stir processing, *Acta Materialia*, **58**, (2010), 4693-4704.
69. Park, K.T., et al., Superplastic deformation of ultrafine grained Al alloy processed by ECAP and post-rolling, in: Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, *Trans Tech Publications Ltd*, Weinheim, (2006), 119-124.

70. Vinogradov, A., et al., Fatigue properties of 5056 Al-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing, *Nanostructured Materials*, **11**, (1999), 925-934.
71. Wang, M.L. and A.D. Shan, Effect of strain rate on the tensile behavior of ultra-fine grained pure aluminum, *Journal of Alloys and Compounds*, **455**, (2008), L10-L14.
72. Blum, W., Y.J. Li, and K. Durst, Stability of ultrafine-grained Cu to subgrain coarsening and recrystallization in annealing and deformation at elevated temperatures, *Acta Materialia*, **57**, (2009), 5207-5217.
73. Bohner, A., et al., Macro- and Nanomechanical Properties and Strain Rate Sensitivity of Accumulative Roll Bonded and Equal Channel Angular Pressed Ultrafine-Grained Materials, *Advanced Engineering Materials*, **13**, (2011), 251-255.
74. Hockauf, M. and L.W. Meyer, Work-hardening stages of AA1070 and AA6060 after severe plastic deformation, *Journal of Materials Science*, **45**, (2010), 4778-4789.
75. Höppel, H.W., et al., An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys, *International Journal of Fatigue*, **28**, (2006), 1001-1010.
76. May, J., et al., Monotonic and cyclic deformation behaviour of ultrafine-grained aluminium, *Materials Science and Engineering*, **483-84**, (2008), 481-484.
77. Saitova, L.R., et al., Cyclic deformation behavior and fatigue lives of ultrafine-grained Ti-6Al-4V ELI alloy for medical use, *International Journal of Fatigue*, **31**, (2009), 322-331.
78. Padmanabhan, K.A., Theory of structural superplasticity, *Materials Science and Engineering*, **29**, (1977), 1-18.
79. Raj, R. and M.F. Ashby, Grain boundary sliding and diffusional creep, *Metallurgical Transactions*, **2**, (1971), 1113-1127.
80. Raj, R. and M.F. Ashby, Grain-boundary sliding, and effects of particles on its rate, *Metallurgical Transactions*, **3**, (1972), 1937-1942.
81. Chinh, N.Q., et al., Experimental evidence for grain-boundary sliding in ultrafine-grained aluminum processed by severe plastic deformation, *Advanced Materials*, **18**, (2006), 34-39.

82. Chinh, N.Q., et al., Grain boundary sliding as a significant mechanism of low temperature plastic deformation in ECAP aluminum, in: *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, Trans Tech Publications Ltd, Weinheim, (2006), 1001-1006.*
83. Backes, B., K. Durst, and M. Goken, Determination of plastic properties of polycrystalline metallic materials by nanoindentation: experiments and finite element simulations, *Philosophical Magazine*, **86**, (2006), 5541-5551.
84. Hosford, Mechanical behavior of materials, *Cambridge University Press, Michigan, (2010), 97-98.*
85. Blum, W. and Y.J. Li, Flow stress and creep rate of nanocrystalline Ni, *Scripta Materialia*, **57**, (2007), 429-431.
86. Blum, W. and X.H. Zeng, A simple dislocation model of deformation resistance of ultrafine-grained materials explaining Hall-Petch strengthening and enhanced strain rate sensitivity, *Acta Materialia*, **57**, (2009), 1966-1974.
87. May, J., H.W. Höppel, and M. Göken, Strain rate sensitivity of ultrafine grained fcc- and bcc-type metals, in: *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, Trans Tech Publications Ltd, Weinheim, (2006), 781-786.*
88. Dalla Torre, F., et al., Mechanical behaviour of nanocrystalline electrodeposited Ni above room temperature, *Scripta Materialia*, **53**, (2005), 23-27.
89. Wang, Y.M. and E. Ma, Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper, *Applied Physics Letters*, **83**, (2003), 3165-3167.
90. Wang, Y.M. and E. Ma, Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal, *Acta Materialia*, **52**, (2004), 1699-1709.
91. Korn, M., et al., Bimodal grain size distributions in UFG materials produced by SPD - their evolution and effect on the fatigue and monotonic strength properties, *Kovove Materialy-Metallic Materials*, **49**, (2011), 51-63.
92. Suzuki, A. and Y. Mishin, Atomic mechanisms of grain boundary motion, in: *New Frontiers of Processing and Engineering in Advanced Materials, Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, (2005), 157-162.*

-
93. Gorkaya, T., et al., Concurrent grain boundary motion and grain rotation under an applied stress, *Acta Materialia*, **59**, (2011), 5674-5680.
 94. Winning, M., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, Stress induced grain boundary motion, *Acta Materialia*, **49**, (2001), 211-219.
 95. Winning, M., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, On the mechanisms of grain boundary migration, *Acta Materialia*, **50**, (2002), 353-363.
 96. Cahn, J.W., Y. Mishin, and A. Suzuki, Coupling grain boundary motion to shear deformation, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 4953-4975.
 97. Cahn, J.W., Y. Mishin, and A. Suzuki, Duality of dislocation content of grain boundaries, *Philosophical Magazine*, **86**, (2006), 3965-3980.
 98. Ivanov, V.A. and Y. Mishin, Dynamics of grain boundary motion coupled to shear deformation: An analytical model and its verification by molecular dynamics, *Physical Review B*, **78**, (2008),
 99. Mishin, Y., et al., Stick-slip behavior of grain boundaries studied by accelerated molecular dynamics, *Physical Review B*, **75**, (2007),
 100. Srinivasan, S.G., et al., Excess energy of grain-boundary triple junctions: An atomistic simulation study, *Acta Materialia*, **47**, (1999), 2821-2829.
 101. Gianola, D.S., et al., Grain-size stabilization by impurities and effect on stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al thin films, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **483-84**, (2008), 637-640.
 102. Hemker, K.J. and W.N. Sharpe, Microscale characterization of mechanical properties, *Annual Review of Materials Research*, (2007), 93-126.
 103. Agnew, S.R. and J.R. Weertman, Cyclic softening of ultrafine grain copper, *Materials Science and Engineering*, **244**, (1998), 145-153.

104. Höppel, H.W., et al., Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigued ultrafine-grained copper, *Philosophical Magazine*, **82**, (2002), 1781-1794.
105. Mughrabi, H., H.W. Höppel, and M. Kautz, Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation, *Scripta Materialia*, **51**, (2004), 807-812.
106. Mughrabi, H., et al., Annealing treatments to enhance thermal and mechanical stability of ultrafine-grained metal's produced by severe plastic deformation, *Zeitschrift Für Metallkunde*, **94**, (2003), 1079-1083.
107. Zhang, K., J.R. Weertman, and J.A. Eastman, The influence of time, temperature, and grain size on indentation creep in high-purity nanocrystalline and ultrafine grain copper, *Applied Physics Letters*, **85**, (2004), 5197-5199.
108. Jin, M., et al., Direct observation of deformation-induced grain growth during the nanoindentation of ultrafine-grained Al at room temperature, *Acta Materialia*, **52**, (2004), 5381-5387.
109. Pan, D., T.G. Nieh, and M.W. Chen, Strengthening and softening of nanocrystalline nickel during multistep nanoindentation, *Applied Physics Letters*, **88**, (2006), 161922-161923.
110. Caillard, D. and J.L. Martin, New trends in creep microstructural models for pure metals, *Revue De Physique Appliquee*, **22**, (1987), 169-183.
111. Gibbs, G.B., The Thermodynamic of Thermally Activated Dislocation Glide, *Physia Status Solidi*, **10**, (1965), 507-512.
112. Durst, K., et al., Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 2547-2555.
113. Shen, L., et al., Nanoindentation creep of tin and aluminium: A comparative study between constant load and constant strain rate methods, *Materials Science and Engineering*, **532**, (2012), 505-510.

114. Harris, T.K., E.J. Brookes, and C.J. Taylor, The effect of temperature on the hardness of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool materials, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **22**, (2004), 105-110.
115. Conrad, H., Grain size dependence of the plastic deformation kinetics in Cu, *Materials Science and Engineering*, **341**, (2003), 216-228.
116. Dalla Torre, F., H. Van Swygenhoven, and M. Victoria, Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties, *Acta Materialia*, **50**, (2002), 3957-3970.
117. Wang, Y.M., A.V. Hamza, and E. Ma, Activation volume and density of mobile dislocations in plastically deforming nanocrystalline Ni, *Applied Physics Letters*, **86**, (2005), 241917.
118. Wei, Q., et al., Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals, *Materials Science and Engineering*, **381**, (2004), 71-79.
119. Kong, Q.P., et al., The creep of nanocrystalline metals and its connection with grain boundary diffusion, *Defects and Diffusion in Metals III*, **188-1**, (2001), 45-58.
120. Tanimoto, H., S. Sakai, and H. Mizubayashi, Mechanical property of high density nanocrystalline gold prepared by gas deposition method, *Nanostructured Materials*, **12**, (1999), 751-756.
121. Wang, N., et al., Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique, *Materials Science and Engineering*, **237**, (1997), 150-158.
122. Cai, B., et al., Creep behavior of cold-rolled nanocrystalline pure copper, *Scripta Materialia*, **45**, (2001), 1407-1413.
123. Schwaiger, R., et al., Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel, *Acta Materialia*, **51**, (2003), 5159-5172.
124. Cao, Z.H., et al., Microstructural evolution and its influence on creep and stress relaxation in nanocrystalline Ni, *Acta Materialia*, **60**, (2012), 6742-6754.

125. Pharr, G.M., W.C. Oliver, and F.R. Brotzen, On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation, *Journal of Materials Research*, **7**, (1992), 613-617.
126. Meyers, M.A., A. Mishra, and D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science*, **51**, (2006), 427-556.
127. Dalla Torre, F., et al., Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel, *Acta Materialia*, **53**, (2005), 2337-2349.
128. Rösler, J., H. Harders, and M. Bäker, Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, *Teubner*, Wiesbaden, (2006), 272, 384.
129. Gottstein, G., Physikalische Grundlagen der Materialkunde, *Springer-Verlag*, Berlin, (2001), 294.
130. Frost, H.J., Deformation mechanism and fracture mechanism maps, *CIM Bulletin*, **75**, (1982), 110.
131. Stegall, D.E., et al., Repeated load relaxation testing of pure polycrystalline nickel at room temperature using nanoindentation, *Applied Physics Letters*, **104**, (2014),
132. Wheeler, J.M. and J. Michler, Indenter materials for high temperature nanoindentation, *Review of Scientific Instruments*, **84**, (2013), 101301.
133. Wahlberg, A., Brinell's method of determining hardness and other properties of iron and steel, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **1**, (1901), 243-298.
134. Smith, R.L., An accurate method of determining hardness of metals., *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, **102**, (1922), 623-630.
135. Knoop, F., A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **23**, (1939), 39-61.
136. Rockwell, S.P., The testing of metals for hardness, *Transactions for american society for steel trading*, **2**, (1922), 1013-1033.
137. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, **7**, (1992), 1564-1583.

138. Hertz, H., Über die Berührung fester elastischer Körper., *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **92**, (1881), 156-171.
139. Sneddon, I.N., The relation between load and penetration in the axisymmetric business problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science*, **3**, (1965), 47-57.
140. Doerner, M.F. and W.D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *Journal of Materials Research*, **1**, (1986), 601-609.
141. Bulychev, S.I., et al., Determination of youngs modulus according to indentation diagram, *Zavodskaya Laboratoriya*, **41**, (1975), 1137-1140.
142. McElhane, K.W., J.J. Vlassak, and W.D. Nix, Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, **13**, (1998), 1300-1306.
143. Merle, B., et al., Experimental determination of the effective indenter shape and epsilon-factor for nanoindentation by continuously measuring the unloading stiffness, *Journal of Materials Research*, **27**, (2012), 214-221.
144. Meyer, E., Untersuchungen über Härteprüfungen und Härte, *Verein Deutscher Ingenieure*, Berlin, (1908), 645-654.
145. Durst, K., B. Backes, and M. Göken, Indentation size effect in metallic materials: Correcting for the size of the plastic zone, *Scripta Materialia*, **52**, (2005), 1093-1097.
146. Durst, K., et al., Indentation size effect in Ni-Fe solid solutions, *Acta Materialia*, **55**, (2007), 6825-6833.
147. Elmustafa, A.A., et al., Indentation size effect: Large grained aluminum versus nanocrystalline aluminum-zirconium alloys, *Scripta Materialia*, **43**, (2000), 951-955.
148. Elmustafa, A.A. and D.S. Stone, Indentation size effect in polycrystalline FCC metals, *Acta Materialia*, **50**, (2002), 3641-3650.
149. Nix, W.D. and H.J. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **46**, (1998), 411-425.

150. Rester, M., C. Motz, and R. Pippin, Indentation across size scales - A survey of indentation-induced plastic zones in copper {111} single crystals, *Scripta Materialia*, **59**, (2008), 742-745.
151. Mott, B.W., Microindentation Hardness Testing, *Butterworths*, London, (1957).
152. Bückle, H., Progress in microindentation hardness testing, *Metall Review*, **4**, (1959), 49-100.
153. Tabor, D., Indentation hardness and its measurement: Some cautionary comments, in: Microindentation techniques in material science and engineering, *Oxford University Press*, West Conshohocken, (1986), 105-107.
154. Lim, Y.Y. and M.M. Chaudhri, The effect of the indenter load on the nanohardness of ductile metals: an experimental study on polycrystalline work-hardened and annealed oxygen-free copper, *Philosophical Magazine*, **79**, (1999), 2979-3000.
155. Liu, Y. and A.H.W. Ngan, Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation, *Scripta Materialia*, **44**, (2001), 237-241.
156. Spary, I.J., A.J. Bushby, and N.M. Jennett, On the indentation size effect in spherical indentation, *Philosophical Magazine*, **86**, (2006), 5581-5593.
157. Zaafarani, N., et al., Three-dimensional investigation of the texture and microstructure below a nanoindent in a Cu single crystal using 3D EBSD and crystal plasticity finite element simulations, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 1863-1876.
158. Kiener, D., et al., Microstructural evolution of the deformed volume beneath microindents in tungsten and copper, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 2801-2811.
159. Swadener, J.G., E.P. George, and G.M. Pharr, The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **50**, (2002), 681-694.
160. Lim, Y.Y., A. Bushby, and M. Chaudhri, Nano and Macro Indentation Studies of Polycrystalline Copper Using Spherical Indenters, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **522**, (1998), 145-150.

161. Maier, V., et al., Microstructure-dependent deformation behaviour of bcc-metals – indentation size effect and strain rate sensitivity, *Philosophical Magazine*, (2014), 1-14.
162. Zhu, T.T., et al., Indentation size effect at the initiation of plasticity for ceramics and metals, *Journal of Physics*, **41**, (2008), 074044.
163. Zhu, T.T., A.J. Bushby, and D.J. Dunstan, Size effect in the initiation of plasticity for ceramics in nanoindentation, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **56**, (2008), 1170-1185.
164. Bushby, A.J., T.T. Zhu, and D.J. Dunstan, Slip distance model for the indentation size effect at the initiation of plasticity in ceramics and metals, *Journal of Materials Research*, **24**, (2009), 966-972.
165. Jayaweera, N.B., et al., The onset of plasticity in nanoscale contact loading, *Proceedings of the Royal Society*, **459**, (2003), 2049-2068.
166. Pethica, J.B. and D. Tabor, Contact of characterized metal-surfaces at very low loads - deformation and adhesion, *Surface Science*, **89**, (1979), 182-190.
167. Turley, D.M. and L.E. Samuels, The nature of mechanically polished surfaces of copper (Reprinted from Metallography, vol 14, pg 275-294, 1981), *Materials Characterization*, **39**, (1997), 399-418.
168. Li, H., et al., The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing, *Journal of Materials Research*, **8**, (1993), 1028-1032.
169. Sadrabadi, P., K. Durst, and M. Göken, Study on the indentation size effect in CaF₂: Dislocation structure and hardness, *Acta Materialia*, **57**, (2009), 1281-1289.
170. Gao, H., et al., Mechanism-based strain gradient plasticity - I. Theory, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **47**, (1999), 1239-1263.
171. Huang, Y., et al., Mechanism-based strain gradient plasticity - II. Analysis, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **48**, (2000), 99-128.

172. Huang, Y., et al., A conventional theory of mechanism-based strain gradient plasticity, *International Journal of Plasticity*, **20**, (2004), 753-782.
173. Fleck, N.A. and J.W. Hutchinson, A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **41**, (1993), 1825-1857.
174. Fleck, N.A. and J.W. Hutchinson, Strain gradient plasticity, in: *Advances in Applied Mechanics, Elsevier Academic Press Inc.*, San Diego, (1997), 295-361.
175. Maughan, M.R., et al., The effects of intrinsic properties and defect structures on the indentation size effect in metals, *Philosophical Magazine*, **97**, (2017), 1902-1920.
176. Fleck, N.A. and J.W. Hutchinson, A reformulation of strain gradient plasticity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **49**, (2001), 2245-2271.
177. Fleck, N.A., et al., Strain gradient plasticity - theory and experiment, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**, (1994), 475-487.
178. Wang, Y., et al., Orientation dependence of nanoindentation pile-up patterns and of nanoindentation microtextures in copper single crystals, *Acta Materialia*, **52**, (2004), 2229-2238.
179. Feng, G. and W.D. Nix, Indentation size effect in MgO, *Scripta Materialia*, **51**, (2004), 599-603.
180. Franke, O., J.C. Trenkle, and C.A. Schuh, Temperature dependence of the indentation size effect, *Journal of Materials Research*, **25**, (2010), 1225-1229.
181. Atkins, A.G. and D. Tabor, Plastic indentation in metals with cones, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **13**, (1965), 149-164.
182. Li, H. and A.H.W. Ngan, Size effects of nanoindentation creep, *Journal of Materials Research*, **19**, (2004), 513-522.
183. Asif, S.A.S. and J.B. Pethica, Nano-scale indentation creep-testing at non-ambient temperature, *Journal of Adhesion*, **67**, (1998), 153-165.

184. Lucas, B.N., Time dependent indentation testing at non-ambient temperatures utilizing the high temperature mechanical properties microprobe, *Materials Research Society Symposium*, **356**, (1994), 137.
185. Sawant, A. and S. Tin, High temperature nanoindentation of a Re-bearing single crystal Ni-base superalloy, *Scripta Materialia*, **58**, (2008), 275-278.
186. May, J., H.W. Höppel, and M. Göken, Strain rate sensitivity of ultrafine-grained aluminium processed by severe plastic deformation, *Scripta Materialia*, **53**, (2005), 189-194.
187. Maier, V., H.W. Höppel, and M. Göken, Nanomechanical behaviour of Al-Ti layered composites produced by accumulative roll bonding, *Journal of Physics: Conference Series*, **240**, (2010), 012108.
188. Mayo, M.J. and W.D. Nix, A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38 wt-percent Pb, *Acta Metallurgica*, **36**, (1988), 2183-2192.
189. Li, Y.J., et al., Deformation kinetics of nanocrystalline nickel, *Acta Materialia*, **55**, (2007), 5708-5717.
190. Wei, Q., Strain rate effects in the ultrafine grain and nanocrystalline regimes-influence on some constitutive responses, *Journal of Materials Science*, **42**, (2007), 1709-1727.
191. Chen, J., L. Lu, and K. Lu, Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu, *Scripta Materialia*, **54**, (2006), 1913-1918.
192. Champion, Y. and S. Nowak, Activation volume in fine grained metals from stress relaxation and nano-indentation, in: *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation IV*, *Trans Tech Publications Ltd*, Weinheim, (2008), 399-404.
193. Caillard, D. and J.L. Martin, Thermally activated mechanisms in crystal plasticity, *Pergamon Press*, Amsterdam, (2003), 15-20.
194. Huang, P., et al., Dependence of strain rate sensitivity upon deformed microstructures in nanocrystalline Cu, *Acta Materialia*, **58**, (2010), 5196-5205.
195. Beake, B.D., S.R. Goodes, and J.F. Smith, Nanoscale materials testing under industrially relevant conditions: high-temperature nanoindentation testing, *Zeitschrift für Metallkunde*, **94**, (2003), 798-801.

196. Beake, B.D. and J.F. Smith, High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials, *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, **82**, (2002), 2179-2186.
197. Duan, Z.C. and A.M. Hodge, High-temperature Nanoindentation: New Developments and Ongoing Challenges, *Journal of the minerals, metals and materials*, **61**, (2009), 32-36.
198. Everitt, N.M., M.I. Davies, and J.F. Smith, High temperature nanoindentation - the importance of isothermal contact, *Philosophical Magazine*, **91**, (2011), 1221-1244.
199. Korte, S., et al., High temperature microcompression and nanoindentation in vacuum, *Journal of Materials Research*, **27**, (2012), 167-176.
200. Schuh, C.A., J.K. Mason, and A.C. Lund, Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments, *Nature Materials*, **4**, (2005), 617-621.
201. Trenkle, J.C., C.E. Packard, and C.A. Schuh, Hot nanoindentation in inert environments, *Review of Scientific Instruments*, **81**, (2010), 073901-13.
202. Wheeler, J.M., et al., High temperature nanoindentation: The state of the art and future challenges, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **19**, (2015), 354-366.
203. Wheeler, J.M., P. Brodard, and J. Michler, Elevated temperature, in situ indentation with calibrated contact temperatures, *Philosophical Magazine*, **92**, (2012), 3128-3141.
204. Wheeler, J.M., R.A. Oliver, and T.W. Clyne, AFM observation of diamond indenters after oxidation at elevated temperatures, *Diamond and Related Materials*, **19**, (2010), 1348-1353.
205. Schuh, C.A., A.C. Lund, and T.G. Nieh, New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling, *Acta Materialia*, **52**, (2004), 5879-5891.

206. Goodall, R. and T.W. Clyne, A critical appraisal of the extraction of creep parameters from nanoindentation data obtained at room temperature, *Acta Materialia*, **54**, (2006), 5489-5499.
207. Elmustafa, A.A., Pile-up/sink-in of rate-sensitive nanoindentation creeping solids, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **15**, (2007), 823-834.
208. Bolshakov, A. and G.M. Pharr, Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, *Journal of Materials Research*, **13**, (1998), 1049-1058.
209. Chen, X., et al., A combined inverse finite element – elastoplastic modelling method to simulate the size-effect in nanoindentation and characterise materials from the nano to micro-scale, *International Journal of Solids and Structures*, **104-105**, (2017), 25-34.
210. Neithard, T., Dissertation: Einfluss des Legierungsgehaltes und der Temperatur auf das Verformungsverhalten von nanokristallinen PdAu-Legierungen, *Karlsruher Institut für Technologie*, Karlsruhe, (2017), 26-31.
211. Macherau, E., Praktikum in Werkstoffkunde: Skriptum für Ingenieure, Metall und Werkstoffkundler, Werkstoffwissenschaftler, Eisenhüttenleute, Fertigungs- und Umformtechniker, *Vieweg + Teubner Verlag*, Wiesbaden, (1992), 61-64.
212. Guianuzzi, L.A.a.F.A.S., A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation, *Micron*, Orlando, (1999), 197-204.
213. AgilentTechnologies, User Manual Nanoindenter G200 and Nanoindenter XP, *AgilentTechnologies*, Karlsruhe, (2013), 278.
214. Pethica, J.B., R. Hutchings, and W.C. Oliver, Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm, *Philosophical Magazine*, **48**, (1983), 593-606.
215. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, **19**, (2004), 3-20.

216. Exner, H.E., Quantitative Gefügeanalyse, *Deutsche Gesellschaft für Metallkunde*, Berlin, (1993), 216.
217. Giannuzzi, L.A., Introduction to focused ion beams, *Springer Verlag*, Berlin, (2005), 161.
218. Kuchling, H., Taschenbuch der Physik, *Carl Hanser Verlag*, München, (2011), S. 624 f.
219. Leitner, A., V. Maier-Kiener, and D. Kiener, Dynamic nanoindentation testing: is there an influence on a material's hardness?, *Materials Research Letters*, **5**, (2017), 486-493.
220. Ebrahimi, F., et al., Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition, *Nanostructured Materials*, **11**, (1999), 343-350.
221. Elsharik, A.M., et al., Deviations from Hall-Petch behaviour in as-prepared nanocrystalline Nickel, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **27**, (1992), 1185-1188.
222. Hughes, G.D., et al., Hall-Petch strengthening for the microhardness of 12 nanometer grain diameter electrodeposited Nickel, *Scripta Metallurgica*, **20**, (1986), 93-97.
223. Legros, M., et al., Microsample tensile testing of nanocrystalline metals, *Philosophical Magazine*, **80**, (2000), 1017-1026.
224. Mitra, R., et al., Effect of process variables on the structure, residual stress, and hardness of sputtered nanocrystalline nickel films, *Journal of Materials Research*, **16**, (2001), 1010-1027.
225. Schuh, C.A., T.G. Nieh, and T. Yamasaki, Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel, *Scripta Materialia*, **46**, (2002), 735-740.
226. Torrents, A., H. Yang, and F.A. Mohamed, Effect of Annealing on Hardness and the Modulus of Elasticity in Bulk Nanocrystalline Nickel, *Metallurgical and Materials Transactions*, **41**, (2010), 621-630.
227. Yamakov, V., et al., Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation, *Nature Materials*, **1**, (2002), 45-48.

228. Yamakov, V., et al., Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation, *Acta Materialia*, **50**, (2002), 61-73.
229. Gianola, D.S., et al., Increased strain rate sensitivity due to stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al, *Scripta Materialia*, **55**, (2006), 649-652.
230. Lu, G.X., et al., Surface nano-hardness and microstructure of a single crystal nickel base superalloy after laser shock peening, *Optics & Laser Technology*, **91**, (2017), 116-119.
231. Iracheta, O., C.J. Bennett, and W. Sun, The influence of the indentation size in relation to the size of the microstructure of three polycrystalline materials indented with a Berkovich indenter, *Materials Science and Engineering: A*, **706**, (2017), 330-341.
232. Pharr, G.M., J.H. Strader, and W.C. Oliver, Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement, *Journal of Materials Research*, **24**, (2009), 653-666.
233. Yaghoobi, M. and G.Z. Voyiadjis, Microstructural investigation of the hardening mechanism in fcc crystals during high rate deformations, *Computational Materials Science*, **138**, (2017), 10-15.
234. Alao, A.R. and L. Yin, Loading rate effect on the mechanical behavior of zirconia in nanoindentation, *Materials Science and Engineering*, **619**, (2014), 247-255.
235. Gu, C.D., et al., Experimental and modelling investigations on strain rate sensitivity of an electrodeposited 20nm grain sized Ni, *Journal of Physics D-Applied Physics*, **40**, (2007), 7440-7446.
236. Kocks, U.F. and H. Mecking, Physics and phenomenology of strain hardening: the fcc case, *Progress in Materials Science*, **48**, (2003), 171-273.
237. Li, W.B., et al., The mechanisms of indentation creep, *Acta Metallurgica et Materialia*, **39**, (1991), 3099-3110.
238. Dao, M., et al., Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals, *Acta Materialia*, **55**, (2007), 4041-4065.

239. Liao, X.Z., et al., Grain-size effect on the deformation mechanisms of nanostructured copper processed by high-pressure torsion, *Journal of Applied Physics*, **96**, (2004), 636-640.
240. Pan, D., et al., Ultra-large room-temperature compressive plasticity of a nanocrystalline metal, *Nano Letters*, **7**, (2007), 2108-2111.
241. Rupert, T.J., et al., Experimental Observations of Stress-Driven Grain Boundary Migration, *Science*, **326**, (2009), 1686-1690.
242. Bobylev, S.V., N.F. Morozov, and I.A. Ovid'ko, Cooperative Grain Boundary Sliding and Migration Process in Nanocrystalline Solids, *Physical Review Letters*, **105**, (2010), 055504.
243. Wang, Y.B., et al., Mechanism of grain growth during severe plastic deformation of a nanocrystalline Ni-Fe alloy, *Applied Physics Letters*, **94**, (2009), 011908.
244. Wang, Y.B., et al., Dislocation density evolution during high pressure torsion of a nanocrystalline Ni-Fe alloy, *Applied Physics Letters*, **94**, (2009), 091911.
245. Hugo, R.C., et al., In-situ TEM tensile testing of DC magnetron sputtered and pulsed laser deposited Ni thin films, *Acta Materialia*, **51**, (2003), 1937-1943.
246. Abdeljawad, F., et al., Grain boundary segregation in immiscible nanocrystalline alloys, *Acta Materialia*, **126**, (2017), 528-539.
247. Wang, L., et al., In situ observation of stress induced grain boundary migration in nanocrystalline gold, *Scripta Materialia*, **134**, (2017), 95-99.
248. Su, C.J., et al., Plastic instability in amorphous selenium near its glass transition temperature, *Journal of Materials Research*, **25**, (2010), 1015-1019.
249. Stegall, D.E., et al., Indentation size effect in fcc metals: An examination of experimental techniques and the bilinear behavior, *Journal of Materials Research*, **27**, (2012), 1543-1552.
250. Almasri, A.H. and G.Z. Voyiadjis, Nano-indentation in fcc metals: experimental study, *Acta Mechanica*, **209**, (2010), 1-9.

251. Zhang, C. and G.Z. Voyiadjis, Rate-dependent size effects and material length scales in nanoindentation near the grain boundary for a bicrystal FCC metal, *Materials Science and Engineering: A*, **659**, (2016), 55-62.
252. Dahlberg, C.F.O., et al., Geometrically necessary dislocation density measurements at a grain boundary due to wedge indentation into an aluminum bicrystal, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **105**, (2017), 131-149.
253. Kim, J.Y., et al., Evaluating plastic flow properties by characterizing indentation size effect using a sharp indenter, *Acta Materialia*, **56**, (2008), 3338-3343.