



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7488

Auswirkungen der Korngröße auf das Kontaktermüdungsverhalten von Nickel

J. Knyrim

Institut für Materialforschung

September 2009

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7488

**Auswirkungen der Korngröße auf das
Kontaktermüdungsverhalten von Nickel**

Jörg Knyrim

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2009

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-074883

Auswirkungen der Korngröße auf das Kontaktermüdungsverhalten von Nickel

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Jörg Knyrim

aus Schrobenhausen

Tag der mündlichen Prüfung:

16. Dezember 2008

Hauptreferent:

Prof. Dr. rer. nat. O. Kraft

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Ing. A. Wanner

Kurzzusammenfassung

Das Ermüdungsverhalten von Metallen wird stark von deren Korngröße beeinflusst. Es ist bekannt, dass Rissbildung unter zyklischer Zugbelastung umso später eintritt, je kleiner die Korngröße des Metalls ist.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Korngröße von Nickel auf das Kontaktermüdungsverhalten in zyklischen Eindruckversuchen sowie zyklischen Gleitversuchen untersucht. Es wurden ein (111)-Einkristall, mikrokristallines, ultrafeinkristallines sowie nanokristallines Nickel untersucht. Für den zyklischen Eindruckversuch wurde ein Versagenkriterium auf Basis der während des Versuchs gemessenen Kontaktsteifigkeit definiert. Die Zyklenzahl bei der ein Abfall um 10% bezogen auf den Maximalwert der Kontaktsteifigkeit auftritt stellte die Lebensdauer dar. Es zeigte sich, dass die Lebensdauer im Mittel umso länger war, je kleiner die Korngröße war. Der Abfall der Kontaktsteifigkeit konnte der Bildung von Rissen zugeordnet werden.

Zudem wurden mikrostrukturelle Änderungen mittels fokussierter Ionenstrahlmikroskopie untersucht. Durch die zyklischen Eindruckversuche fand im nanokristallinen Nickel Kornvergrößerung im belasteten Bereich statt und zwar umso stärker, je höher die angelegte Lastamplitude bzw. die Belastungsdauer war. In den zyklischen Gleitversuch zeigte sich beim nanokristallinen Nickel ebenfalls Kornvergrößerung, im ultrafeinkristallinen Nickel eine leichte Kornvergrößerung und im mikrokristallinen Nickel eine starke Kornverfeinerung. Die resultierende Kornstruktur dieser untersuchten Proben im durch die Gleitversuche belasteten Bereich war eine Kornstruktur von einigen 100 nm. Härtemessungen in den Gleitspuren zeigten eine Verhärtung bei den mikrokristallinen Proben, eine leichte Erweichung bei den ultrafeinkristallinen Proben und eine mit der Zyklenzahl zunehmende deutliche Erweichung bei den nanokristallinen Proben, was im Einklang mit der Änderung der Kornstruktur steht. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Proben fiel auf, dass sich um die Belastungsstellen Ablagerungen bildeten, welche umso stärker auftraten, je höher die Dauer sowie die Höhe der Amplitude der zyklische Belastung war. Diese Ablagerungen konnten als sich bildender Kohlenstoff identifiziert werden, der sich vermutlich aus aus der Luft adsorbiertem Kohlenmonoxid bildet.

Zum zyklischen Eindruckversuch an nanokristallinem Nickel wurde auch ein Vergleich von Modellierung mit Finite-Elemente-Methode und realem Versuch angestellt. Hier ergaben sich

mit der Zyklenzahl stärker werdende Abweichungen in den Last-Eindringtiefe Kurven. Diese konnten auf mikrostrukturelle Änderungen im realen Material zurückgeführt werden.

Zudem wurden Experimente sowie eine weitere FEM-Modellierung durchgeführt um auszuschließen, dass die Kornvergrößerung im nanokristallinen Nickel durch eine Temperaturerhöhung aufgrund der zyklischen Belastung stattfand. Diese zeigten, dass keine relevante Temperaturerhöhung stattfand und somit der Grund für die Änderungen in der Kornstruktur die mechanischen Belastung war.

Abstract

Effect of grain size on the contact fatigue behaviour of nickel

The fatigue behaviour of metals is strongly influenced by the grain size. It is known that the formation of cracks due to cyclic tensile loading occurs the later the smaller the grain size of the metal is.

In this work the influence of the grain size of Nickel on the contact fatigue behaviour in cyclic indentation and cyclic sliding is investigated. A (111)-single crystal, microcrystalline, ultra-fine-crystalline and nanocrystalline Nickel were examined. For the cyclic indentation a failure criterion on the basis of the measured contact stiffness was defined. A decrease of 10% in respect of the maximum value of the contact stiffness was defined as failure. The time to failure was the larger the smaller the grain size was. The loss in contact stiffness was identified to be related to the formation of cracks.

Microstructural changes have been examined by focused ion beam microscopy. Due to cyclic indentation grain growth occurred in the nanocrystalline Nickel. This was more pronounced with higher load amplitude and duration. In cyclic sliding, grain growth was observed for the nanocrystalline Nickel, a slight grain coarsening took place in ultra-fine-crystalline Nickel and a distinct grain fining took place in microcrystalline Nickel. The resulting grain structure of the examined samples in the area under the cyclic sliding paths exhibited a grain size of a view 100 nm. Measurement of the hardness of the sliding paths revealed a hardening of the microcrystalline samples, a slight softening of the ultra-fine-crystalline samples and a strong softening of the nanocrystalline samples, which became more pronounced with higher number of cycles. This is in agreement with the change in grain structure. During the microscopic examination, a material deposition around the cyclically loaded areas was observed. This deposition became stronger for longer duration and maximum load. The deposition has been identified as carbon, with the source of the carbon being presumably adsorbed carbon monoxide.

A comparison between a finite element simulation and a real cyclic indentation experiment was conducted for nanocrystalline Nickel. With the number of cycles the load-displacement curves differed more and more. This has been related to microstructural changes in the material.

In addition experiments and a FEM-simulation were conducted to exclude the possibility of grain growth in the nanocrystalline Nickel due to a rise in temperature because of the cyclic loading. The results of the simulation indicate that there is no relevant rise in temperature. So the change in the grain structure is related to the mechanical loading condition.

1	Einleitung	1
2	Grundlagen/Literatur	3
2.1	Einfluss der Korngröße auf die Materialeigenschaften von Metallen	3
2.1.1	E-Modul	3
2.1.2	Festigkeit und Duktilität	3
2.1.3	Zeitabhängige Eigenschaften	4
2.1.4	Zyklische Verformung	5
2.1.5	Tribologie	5
2.1.6	Thermische Stabilität	5
2.2	Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen	6
2.3	Kontaktermüdung	8
2.4	Ziel der Arbeit	16
3	Material und experimentelle Methoden	18
3.1	Untersuchte Materialien	18
3.2	Experimentelle Methoden	20
3.2.1	Indentation	20
3.2.2	Zyklische Gleitversuche	31
3.2.3	Zyklische Indentation	33
3.2.4	Temperaturmessung und Modellierung der Temperaturverteilung	35
3.2.5	Analyse der Mikrostruktur und der Zusammensetzung	36
4	Ergebnisse	38
4.1	Materialcharakterisierung	38
4.2	Zyklische Gleitversuche	43
4.2.1	Reibungskoeffizient	43
4.2.2	Mikrostruktur	46

4.2.2.1	Analyse der Mikrostruktur mittels fokussierter Ionenstrahlmikroskopie	46
4.2.2.2	Untersuchung der Probenoberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie.....	58
4.2.3	Härtemessung in Gleitspuren	62
4.3	Zyklische Indentation	67
4.3.1	Ermüdung	67
4.3.2	Mikrostruktur nach zyklischer Indentation	77
4.3.3	Ablagerung von Kohlenstoff um zyklisch belastete Stellen der Oberfläche.....	81
4.3.4	FEM-Simulation der Last-Verschiebungskurve von zyklischen Eindruckversuchen	87
4.3.5	Messung der Temperaturentwicklung während der zyklischen Indentation.....	90
4.3.5.1	FEM-Simulation zur Temperaturverteilung.....	91
5	Diskussion	93
5.1	Abfall der Kontaktsteifigkeit bei zyklischen Eindruckversuchen.....	93
5.2	Mikrostrukturelle Änderungen	101
5.3	Simulation von zyklischen Eindruckversuchen	103
5.4	C-Ablagerung	105
5.5	Messung der Kontaktsteifigkeit mittels CSM	106
6	Zusammenfassung.....	109
7	Literaturverzeichnis.....	112

Liste der Abkürzungen und Symbole

a	Rissradius
$A(h_c)$	Kontaktfläche in Abhängigkeit der Kontakttiefe
A_I	Konstante zur Beschreibung der Entlastungskurve
A_c	Kontaktfläche zwischen Indenterspitze und Probe
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop
C	Nachgiebigkeit
C_f	Nachgiebigkeit des Lastrahmens der Härteprüfapparatur
C_s	Probennachgiebigkeit
DTA	Differentialthermoanalyse
E_C	durch Risse resultierenden E-Moduls
E_i	E-Modul der Indenterspitze
E_M	E-Modul der Matrix
E_P	E-Modul der Poren ($10^{-6} E_M$) zur Vermeidung von Singularitäten
E_r	reduzierte Modul
E_s	E-Modul der Probe
F_0	Kraftamplitude
FIB	Focused Ion Beam
F_L	Lateralkraft
F_N	Normalkraft
h	Eindringtiefe, Verschiebung
h_0	Verschiebungsamplitude
h_c	Kontakttiefe
h_f	finale Tiefe eines Eindrucks nach vollständiger Entlastung

h_{max}	maximale Eindringtiefe
h_s	Verschiebung der Oberfläche am Umriss des Kontakts
k	materialspezifische Hall-Petch Konstante
K_S	Steifigkeit der Haltefedern
m	Konstante zur Beschreibung der Entlastungskurve
m_i	Masse der Indentersäule
mk	mikrokristallin
nk	nanokristallin
N	Rissdichte
P	aufgebrachte Last
P_0	zyklische Last
P_{max}	maximal angelegte Last
P_{mean}	mittlere gehaltene Last
RCF	rolling contact fatigue
S	Kontaktsteifigkeit
SCF	standing contact fatigue
ufk	ultrafeinkristallin
α	Konstante zur Beschreibung der Entlastungskurve
α_v	mit Volumen variierender Faktor für Einfluss der Mikrostruktur
α_0	Faktor für Einfluss der Mikrostruktur
β	Geometriefaktor für Indentergeometrien
β_r	Rissdichteparameter
ε	Geometriekonstante
μ	Reibungskoeffizient
ϕ_{break}	Volumenanteil der Matrix bis zu dem Faktor α konstant ist
ϕ_M	Volumenanteil der Matrix

ϕ_M	Volumenanteil der Poren
Φ	Phasenwinkel
ν	Querkontraktionszahl (Poisson-Zahl)
ν_i	Poisson-Zahl der Indenterspitze
σ	Fließspannung
σ_0	Fließspannung des Einkristalls
ω	Frequenz

1 Einleitung

Fast jeder technologische Fortschritt wird entweder von Entwicklung neuer verbesserter Materialien begleitet, durch eine Weiterentwicklung oder Entdeckung von neuen Materialeigenschaften oder Bearbeitungsmethoden erst ermöglicht, oder führt selbst zu Möglichkeiten zur Materialweiterentwicklung. Nicht umsonst wird der zivilisatorische Entwicklungsstand der Vorgeschichte mittels der zu dieser Zeit technologisch beherrschten und verwendeten Materialien beschrieben.

Ein Fokus der letzten Jahre im Bereich der Werkstoffforschung liegt im Vordringen in immer kleinere Dimensionen, um sowohl die Eigenschaften auf Nano-Ebene zu ergründen als auch gezielt Strukturen in der Größenordnung von Nanometern herzustellen. Die verbesserte Möglichkeit der Untersuchung kleinster Strukturen und Bereiche wird u.a. durch die technologischen Fortschritte in der Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopie, der Mikroskopie mittels fokussiertem Ionenstrahl, der Rasterkraftmikroskopie und der instrumentierten Härteprüfung mit Eindringtiefen im nm-Bereich, auch Nanoindentation genannt, geboten.

Außerdem ist es heute möglich mittels verschiedenster Techniken Strukturen bis zur atomaren Größe gezielt zu beeinflussen, zum Beispiel durch Ausnutzung der Selbstorganisation atomarer Strukturen. Mit lithographischen Verfahren konnten Strukturen in der Größenordnung von 30 nm hergestellt werden, was vor allem relevant für die Produktion von Mikrochips ist. Diese werden in einem „top-down“ Verfahren hergestellt, es wird also mit einer dünnen Schicht Vollmaterial begonnen und über verschiedene Verfahrensschritte Teile des Materials abgetragen sowie dotiert und anderweitig verändert bis die Endstruktur erreicht ist. Das Entstehen von Mikrostrukturen durch molekulare oder atomare Selbstorganisation hingegen wird als „bottom-up“ Verfahren bezeichnet, da dabei sozusagen von „unten“ die Strukturen aufgebaut werden.

Ein am heutigen Forschungszentrum Karlsruhe GmbH entwickeltes Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen mit kleinsten Abmessungen aus Metall ist das so genannte LIGA Verfahren. Die Abkürzung LIGA steht für die Prozessschritte Lithographie, Galvanik und Abformung. Dabei wird in einem „top-down“ Verfahren eine Maske aus Polymer erstellt, und in dieser als Negativform Metall elektrolytisch abgeschieden, was wiederum als „bottom-up“ Verfahrensschritt bezeichnet werden könnte. So können metallische Mikrobauteile bis

hinunter zu einer lateralen Größenordnung von 200 nm hergestellt werden. Durch Steuerung der Abscheideparameter bei diesem Prozess kann z.B. bei Nickel eine nanokristalline Struktur des Materials erreicht werden. Nanokristalline Metalle sind durch eine mittlere Korngröße von weniger als 100 nm definiert.

Das Verhalten von nanokristallinen (nk) Metallen ist von großem Interesse, da diese im Vergleich mit ihren grobkörnigeren Gegenstücken besondere Eigenschaften zeigen. Dazu gehört die höhere Härte, eine stark erhöhte Streckgrenze, hohe Zugfestigkeit und hohe Abriebfestigkeit aber auch eine verringerte Duktilität und starke Abhängigkeit der Materialeigenschaften von Spannungs- und Dehnraten, also eine deutliche Zeitabhängigkeit der Verformung. Aufgrund dieses Eigenschaftsspektrums bieten sich nanokristalline Metalle vor allem für Anwendungen an bei denen die tribologische Belastung im Vordergrund steht wie z.B. bei Oberflächenbeschichtungen oder Mikromaschinen.

Diese Arbeit befasst sich mit dem Ermüdungsverhalten von nk Metallen unter zyklischer Kontaktbelastung bei niedrigen Lasten in Form von zyklischen Gleitversuchen und zyklischen Indentationen. Bisher existieren zur Kontaktermüdung nk Metalle nur sehr wenige Daten. Die Ermüdungsversuchen werden mit einem Nanoindenter an nanokristallinen, ultrafeinkristallinen und mikrokristallinen sowie einkristallinen Nickelproben durchgeführt. Die Strukturuntersuchungen erfolgten mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM).

2 Grundlagen/Literatur

2.1 Einfluss der Korngröße auf die Materialeigenschaften von Metallen

Die meisten Eigenschaften von Feststoffen hängen von deren Mikrostruktur ab [1]. Entsprechend der Korngröße werden die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen folgendermaßen bezeichnet: Einkristalle haben keine Korngrenzen innerhalb des Materials, mikrokristalline (mk) Metalle haben eine mittlere Korngröße zwischen 1 μm und 1000 μm , bei ultrafeinkristalline (ufk) Metallen liegt diese zwischen 1 μm und 100 nm und von nanokristallinen (nk) Metallen spricht man wenn alle Körner kleiner als 100 nm sind.

2.1.1 E-Modul

In den anfänglichen Untersuchungen von nanokristallinen Metallen wurde oftmals eine Reduktion des E-Moduls mit abnehmender Korngröße gefunden [2-4]. Neueren Untersuchungen zufolge [5, 6] ist diese Abnahme des E-Moduls eine Folge des Herstellungsprozesses. Die Proben wurden über eine Pulverroute oder Gasphasenabscheidung hergestellt und enthielten Nanoporen [7], [8]. Bei elektrolytisch abgeschiedenen nk Metallen wird jedoch von weitestgehender Porenfreiheit ausgegangen [5]. Bei diesen ist der E-Modul nahezu unabhängig von der Korngröße [5], [6], [9, 10]. Eine leichte Abnahme des E-Moduls für Korngrößen unterhalb 20 nm wurde mittels atomistischer Simulationen prognostiziert [11].

2.1.2 Festigkeit und Duktilität

Mit Verkleinerung der Korngröße nimmt die Streckgrenze bzw. Härte von Metallen zu. Dieses Verhalten wurde erstmals von Hall (1951) [12] und Petch (1953) [13] beschrieben.

Die empirische Hall-Petch-Beziehung ist in Gleichung 2.1 zu sehen.

Gleichung 2.1
$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}}$$

Wobei σ die Fließspannung, σ_0 Fließspannung des Einkristalls, k die materialspezifische Hall-Petch Konstante und D die mittlere Korngröße des Materials ist. Die Hall-Petch-Konstante k wird üblicherweise als Maß für den Beitrag der Korngrenzen zur Festigkeit interpretiert [14]. Die Erhöhung der Fließspannung durch Verkleinerung der Korngröße ist umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Korngröße.

Die Hall-Petch-Beziehung konnte bis hinunter zu einer Korngröße von 10 - 20 nm in vielen Messungen [15], [8] bestätigt werden. Unterhalb dieser Korngröße zeigte sich dagegen kein weiterer Anstieg der Festigkeit oder sogar ein Absinken der Fließspannung [16-19], was als inverser Hall-Petch-Effekt bezeichnet wird. Es wird vermutet, dass die plastische Deformation nanokristalliner Metalle durch Gleiten der Korngrenzen vonstatten geht [20, 21], die genauen Mechanismen sind aber noch Gegenstand aktueller Forschung.

Die Bruchdehnung reduziert sich jedoch mit Kornverfeinerung bis hin zum nanokristallinen Bereich. Diese Abnahme der Duktilität des Materials resultiert nach [22-25] aus plastischen Instabilitäten. Die Größe der Bruchdehnung beträgt nach [26] 50% für Nickel mit 10 μm mittlerer Korngröße, 15% für Nickel mit 100 nm mittlerer Korngröße und nur noch 1% für Nickel mit einer mittleren Korngröße von 10 nm.

2.1.3 Zeitabhängige Eigenschaften

Nanokristalline Metalle zeigen im Vergleich zu ihren grobkörnigeren Gegenstücken eine stärkere Abhängigkeit der plastischen Eigenschaften von der Dehn- bzw. Lastrate [22, 27-29]. In [28] wird gezeigt, wie sich die durch Nanoindentation gemessene Härte von nk Ni aufgrund der Dehnrates mit der die Messung durchgeführt wird verändert. Je höher die Dehnrates, desto höher die gemessene Härte des Materials. Ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführte Messungen an fvk Ni zeigten für dieses grobkörnigere Material keinen Einfluss der Dehnrates auf die Härte. Phänomenologisch wird dies mit einem einfachen Modell einer dehnratensensitiven Zone um die Korngrenzen herum beschrieben. Die meisten nk Metalle zeigen Kriechen bei Raumtemperatur [30-32]. Auch dies zeigt den Einfluss von zeitabhängigen Prozessen bei der Deformation.

2.1.4 Zyklische Verformung

Die Rissbildung durch zyklische Zugbelastung bei konstanter Lastamplitude setzt bei feinerer Körnung später ein, jedoch läuft ein einmal initiiertes Riss schneller durch das Material [33-36]. Untersuchungen zum atomistischen Mechanismus der Rissfortpflanzung bei Ermüdungsbrüchen von Metalle mittels einer Kombination von molekular-dynamischen und –statischen Verfahren [37] ergab, dass der Hauptmechanismus in der Bildung von Poren in der Größenordnung von Nanometern vor der Riss Spitze besteht. Untersuchungen des Einflusses der Frequenz der zyklischen Belastung [38] zeigten, dass bei Nickel der Versagenszeitpunkt bei konstanter Lastamplitude umso später einsetzt, je höher die Frequenz der Belastung ist.

2.1.5 Tribologie

Der Verschleiß aufgrund tribologischer Schädigung ist ebenfalls stark von der Mikrostruktur des Materials abhängig. Mit kleinerer Korngröße steigt der Widerstand gegen Abrieb an [39, 40]. Für Nickel wurde gezeigt, dass der Reibungskoeffizient mit sinkender Korngröße abnimmt [34, 41, 42]. Hanlon et al. [34, 41] kommen zum Schluss, dass eher die Festigkeit, repräsentiert durch die Härte, als die Korngröße an sich für die Höhe des stationären Wertes des Reibungskoeffizienten verantwortlich ist. Bei tribologischer Beanspruchung treten äußerst komplexe Belastungszustände des Materials auf. Daher existieren nahezu nur empirische Daten zum Verschleiß durch Reibung. Viele Ansätze zur Modellierung von Reibverschleiß, wie in [43], die das elastische und plastische Verhalten des belasteten Materials beinhalten rechnen den Materialabtrag durch Abrieb nur unter Zuhilfenahme empirischer phänomenologischer Gleichungen mit ein.

2.1.6 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Kornstruktur nimmt mit Verkleinerung der Korngröße stark ab. Bei Nickel mit mittlerer Korngröße von 20 nm findet bereits bei Temperaturen von 80°C laut [44] bzw. 180°C laut [45] Kornwachstum statt. Die Messung erfolgte in [44] mittels Differentialthermoanalyse (DTA) bei der Kornwachstum durch einen exothermen Peak zu erkennen ist.

2.2 Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen

Polykristalline Metalle zeigen eine Zunahme der Streckgrenze und somit der Härte mit abnehmender Korngröße entsprechend der Hall-Petch-Beziehung [4, 17, 46] bei gleichzeitig abnehmender Duktilität, wie in Kap. 2.1 beschreiben. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei Metallen mit Körnern, die deutlich größer sind als einige hundert Nanometer, die plastische Verformung hauptsächlich auf Versetzungsaktivität basiert. Die Versetzungen werden aus Frank-Read Quellen gebildet, und die Korngrenzen wirken als Hindernis für die Versetzungsbewegung. Es findet somit bei Deformation ein Aufstau von Versetzungen im Korn an der Korngrenze statt, welche weiterer Deformation entgegenwirkt. Der Aufstau hemmt die weitere Bewegung der Versetzungen, was makroskopisch als Verfestigung des Werkstoffs zutage tritt.

Nach Dao et al. [47] sind die berechneten kristallographischen Schubspannungen, die benötigt werden um Versetzungen im Korn zu erzeugen und zu bewegen, bei Korngrößen im Nanometerbereich unrealistisch groß. Dies deutet daraufhin, dass die Bildung von Versetzungen in Körnern in der Größenordnung von Nanometern durch Quellen an/in der Korngrenze unterstützt werden muss. Es existieren keine Frank-Read-Quellen in Körnern dieser Größenordnung, wie z.B. anhand von Cu für 50 nm Körner in [48] und von Ni für Körner kleiner als 38 nm in [49] gezeigt wird. Zudem werden die üblichen intragranularen Multiplikationsmechanismen für Versetzungen durch den begrenzten Raum in den Körnern der nanokristallinen Metalle eingeschränkt [50, 51].

Interessante Fragen sind nun (i) ob die Fließspannung von Metallen mit abnehmender Korngröße immer weiter ansteigt, (ii) ob es eine wohldefinierte Korngröße gibt, ab welcher ein Anstieg der Fließspannung nicht mehr beobachtet wird und (iii) welche Verformungsmechanismen für so ein Verhalten verantwortlich sein könnten. Es wurde tatsächlich gezeigt, dass bei einer Unterschreitung einer bestimmten Korngröße (im Bereich von 3 nm bis 30 nm), das Metall wieder weicher wird [8, 52, 53]. In [8] wurden nk Cu und Pd untersucht, welche durch Gasphasenabscheidung hergestellt wurde. Es wurde eine Abnahme der Härte unterhalb einer Korngröße von 16 nm für die Cu-Proben gefunden. Die höheren Korngrößen folgten der Hall-Petch-Beziehung. Die Abnahme der Härte unterhalb 16 nm Korngröße wird mit einer erhöhten Porosität erklärt. Die Dichte des Materials im Bezug auf ein reines und porenfreies Material nimmt von 99% bei 100 nm Korngröße auf 96% bei

einer Korngröße von 10 nm ab. Nach [54] und [55] gibt es aber auch bei Proben vollständiger Dichte eine inverse Hall-Petch-Beziehung. Die Begründung von [54] und [55] ist, dass unterhalb einer Korngröße in der Größenordnung von 20 nm Korngrenzgleiten ein bestimmender Deformationsmechanismus wird und dadurch die Fließspannung sinkt.

Da Plastizität durch Versetzungsbewegung nicht mehr vorhanden bzw. stark behindert ist, können Prozesse an den Korngrenzen, wie Korngrenzgleiten oder Coble-Kriechen die plastische Deformation tragen. Verformung aufgrund dieser Mechanismen wurde in Polykristallen mit Korngrößen oberhalb des nk Bereichs bisher nur bei erhöhten Temperaturen beobachtet. Die Möglichkeit höherer effektiver Korngrenzen-Diffusionskoeffizienten in nk Metallen und der hohe Anteil von Atomen die von Korngrenzen beeinflusst werden (5-10% der Atome in einem Gefüge mit 20 nm Korngröße [56]) kann jedoch dazu führen, dass diese Mechanismen bereits bei Raumtemperatur aktiv werden. Umfangreiche atomistische Simulationen mittels Molekulardynamik von Van Swygenhoven und Weertman [56] zeigten, dass Korngrenzgleiten einen Teil zur beobachteten plastischen Deformation beiträgt. Die Versetzungsaktivität in diesen Simulationen waren einzelne Partialversetzungen die einzeln nacheinander von den Korngrenzen ausgehen. Dieser Prozess wird oft von spannungsgetriebener Wanderung von freiem Volumen begleitet.

Die meisten Untersuchungen deuten daraufhin, dass es mehrere gleichzeitig wirkenden Verformungsmechanismen gibt [57]. Verschiedene Mechanismen wie Korngrenzgleiten, Coble-Kriechen, Kornrotation, Kornkoaleszenz sowie strukturelle Eigenschaften des Materials, wie Korngrenztripelpunkte, Poren und Verunreinigungen können zum inversen Hall-Petch Effekt beitragen. Somit hängt die wieder abnehmende Härte auch stark von der Herstellung des Materials ab.

2.3 Kontaktermüdung

Die meisten und frühesten Untersuchungen zur Kontaktermüdung von Metallen wurden zur Kontaktermüdung durch rollende Belastung durchgeführt, in der Literatur meist als RCF (rolling contact fatigue) bezeichnet. Die erste Untersuchung dieser Art wurde 1935 von Way [58] durchgeführt. Typische Anwendungen bei denen RCF auftritt sind Getriebe, Lager und Schienenkontakt [59]. Der Versuchsaufbau in Abb. 1 besteht aus zwei Walzen oder Scheiben, welche mit einer definierten Anpresskraft auf den Stirnflächen bzw. Laufflächen aufeinander gepresst werden und ohne Schlupf gegeneinander rotieren. In Abb. 1 ist in der größeren Walze bereits ein Riss durch Kontaktermüdung entstanden. Es sind auch andere Versuchsaufbauten möglich, in denen mindestens zwei Körper gegeneinander gepresst werden und gegeneinander rotieren wie z.B. in Abb. 2 bei dem sich eine Stange gegen mehrere Kugeln dreht.

Das Versagen bei RCF zeigt sich in Form von Rissbildung und letztendlich Absplitterung an der Oberfläche.

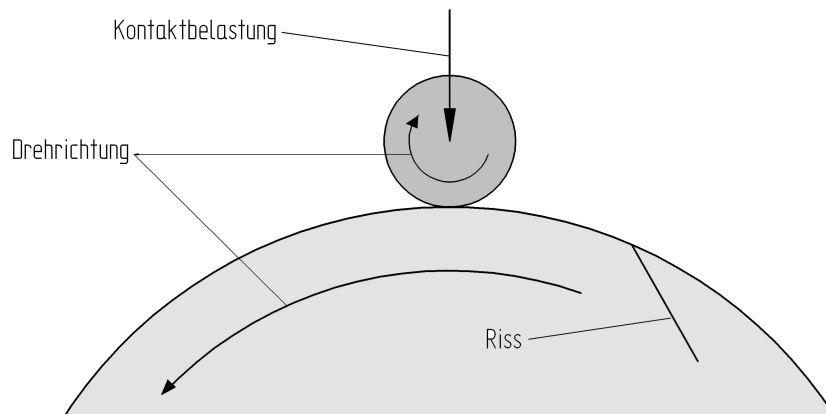


Abbildung 1: Versuchsaufbau zur rollenden Kontaktermüdung: Zwei Walzen rotieren mit einer definierten Kontaktbelastung ohne Schlupf gegeneinander.

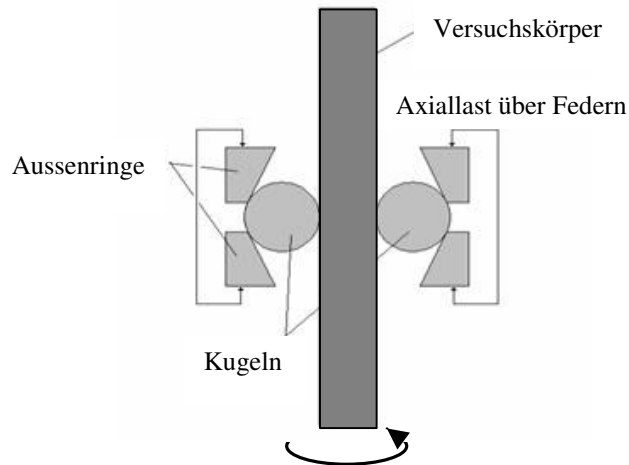


Abbildung 2: Alternativer Versuchsaufbau zur rollenden Kontakttermüdung. Ein stabförmiger Versuchskörper rotiert eingespannt zwischen Kugeln.

Olsson et al. [60] schlugen einen Mechanismus für das an der Oberfläche initiierte Abplatzen vor. Das Versagen entsteht danach durch Belastung von Rauigkeiten bzw. Unebenheiten der Oberflächen. Demzufolge sind Risse, die an der Oberfläche beginnen, das Ergebnis von wiederholter Belastung von Unebenheiten oder von Mikroindentationen durch Partikel. Wird eine einzelne dreidimensionale Unebenheit der Oberfläche belastet, bewirkt dies Zugspannungen in der Oberfläche in radialer Richtung ausgehend von dieser Unebenheit. Dadurch können Risse in der Oberfläche aufgrund dieser Zugspannungen entstehen.

Um den Kontakt einer einzelnen Unebenheit zu simulieren und Aussagen über die Rissinitiation tätigen zu können, können zyklische Kontakttermüdungsversuche in einem festen Punkt, bei der eine Kugel wiederholt auf eine plane Probenoberfläche gepresst wird durchgeführt werden. In den 50er und 60er Jahren wurden solche Versuche erstmals von verschiedenen Gruppen durchgeführt [61-63]. Die Bezeichnung standing contact fatigue, abgekürzt SCF, wurde von Alfredsson und Olsson eingeführt [64]. In Abb. 3 sind Rissmuster gezeigt, die üblicherweise in einem SCF Versuch auftreten. In Abb. 3a sind so genannte ringförmige oder konische Risse abgebildet und in Abb. 3b laterale Risse. Beide Rissarten können im selben Versuch auftreten. Zuerst bilden sich ringförmige oder konische Risse. Wird der Versuch weitergeführt, treten laterale Risse in etwa nach der zehnfachen Zyklenzahl auf. Die Risse werden nach Durchführung des Ermüdungsexperiments mikroskopisch an Schnitten detektiert.

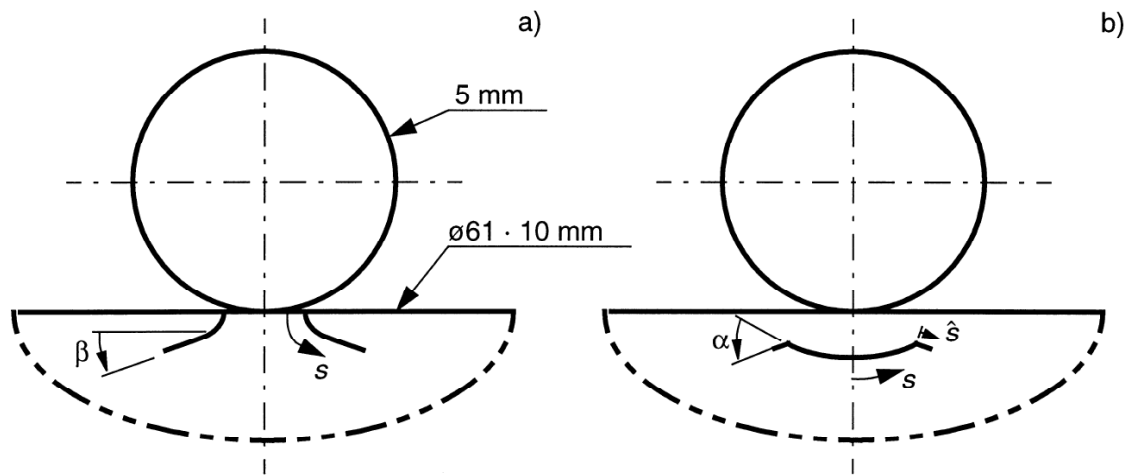


Abbildung 3: Testgeometrie für Kontakttermüdungsversuch durch zyklische Belastung der Oberfläche mit einer Kugel (SCF) und typische Rissmuster: a) ringförmige/konische und b) laterale Risse [65]

Es gibt auch SCF-Versuche, in denen ein liegender zylindrischer Indenter benutzt wird [66]. Eine schematische Versuchsdarstellung mit typischen Rissen ist in Abb. 4 zu sehen.

Die oben beschriebenen Versuche wurden alle bei hohen Lasten durchgeführt, z.B. bei [66] in einem Bereich von 12,2 bis 20,2 kN mit einem 6 mm durchmessenden und 6 mm langen zylindrischen Indenter. Diese hohen Lasten wurden verwendet, da die Untersuchungen hauptsächlich zur Erforschung des Versagens von Eisenbahnschienen dienten, bei welchen in der Realität sehr hohe Beanspruchungskräfte angreifen.

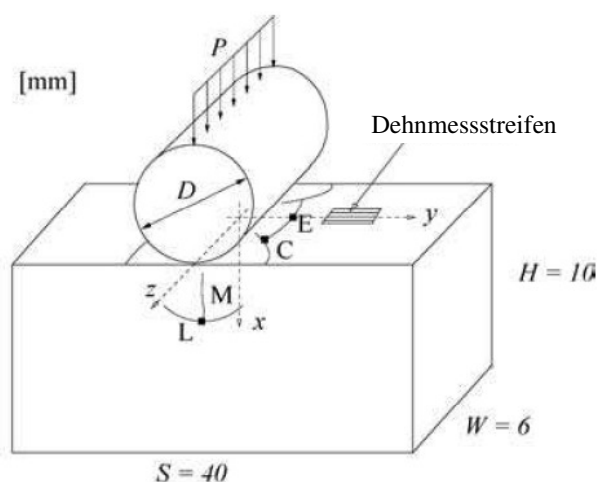


Abbildung 4: SCF Versuch mit zylindrischem Indenter mit typischen Rissmustern: L = lateral, M = median, C = am Ende des Kontakts, E = an der Flanke [66]

Li et al. [67] führten zyklische Belastungsversuche an β -Zinn Einkristallen mit einem stehenden Zylinder bei Raumtemperatur durch. Die Eindringrate des Zylinders wurde dabei mit den Ergebnissen statischer Kriechversuche verglichen. Bei statischen Kriechversuchen wurde ein Eindringen bis zu einer bestimmten maximalen Tiefe beobachtet. Bei den zyklischen Eindruckversuchen sinkt der Zylinder tiefer als bei den statischen Kriechversuchen ins Material ein. Es kommt bei konstanter zyklischer Belastung zu einer stationären Eindringrate pro Zyklus solange die gesamte Eindringtiefe nicht zu groß ist. In Abb. 5a ist die absolute Eindringtiefe des zylindrischen Indenters über der Zyklenzahl aufgetragen sowie der Verlauf der zyklischen Belastung. In Abb. 5b ist der dazugehörige Verlauf der Eindringrate über der Zyklenzahl gezeigt. Die Eindringrate ist zu Beginn sehr hoch und sinkt dann auf einen stationären Wert ab. Bei 2000 Zyklen wird die Amplitude der Belastung von 11 MPa auf 22 MPa erhöht. Dadurch erhöht sich zunächst sprunghaft die Eindringrate, welche nach einiger Zeit wieder auf ein stationäres Niveau, welches höher ist als das stationäre Niveau bei der niedrigeren Belastung, sinkt. Dies ist auch in Abb. 5a an dem starken Eindringen bei 2000 Zyklen und der danach höheren Steigung der Eindringtiefeurve zu erkennen.

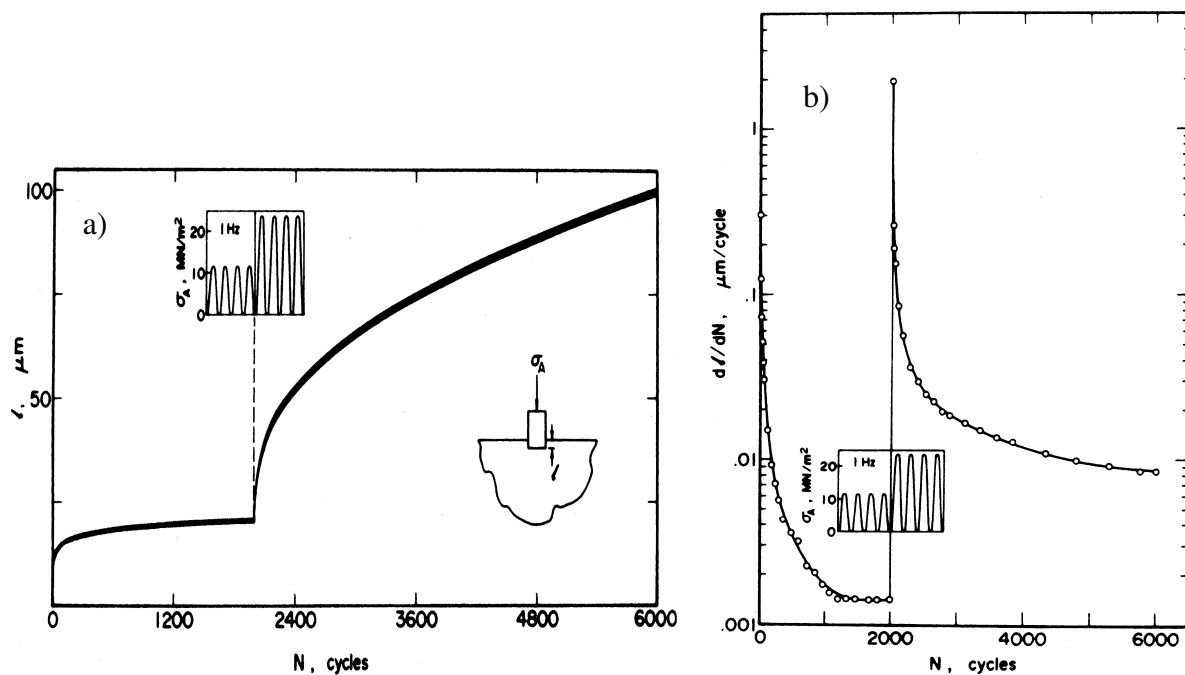


Abbildung 5: a) Eindringtiefe über der Zyklenzahl eines zyklischen Belastungsversuchs an einem β -Zinn Einkristall mit einem zylindrischen Indenter mit Wechsel in der Belastungsamplitude. b) Dazugehörige Eindringrate über Zyklenzahl [67]

Aufgrund der bei der zyklischen Belastung stark erhöhten Eindringrate im Vergleich zur statischen Belastung schließen Li und Chu [67], dass durch die zyklische Kontaktbelastung die Vergrößerung der plastischen Zone vorangetrieben wird.

Auch Kaszynski et al. [68] zeigten, dass die Entlastung für das Fortschreiten der plastischen Zone unter dem Indenter eine wichtige Rolle spielt. Sie führten zyklische Belastungsversuche an Edelstahl mit einer Korngröße von 40 μm durch. Die Kontaktbelastung erfolgte mit einem diamantenen Vickersindenter und verschiedenen Belastungsfrequenzen. Es wurde beobachtet, dass die Eindringrate mit der Zyklenzahl abnahm, die Frequenz jedoch keinen Einfluss hatte.

Das Ermüdungsverhalten von Zahnfüllungen wurde durch zyklische Kontaktbelastung mit einem Kugelindenter bei niedrigeren Lasten von Xu et al. untersucht [69]. Sie benutzten eine WC-Kugel mit einem Radius von 3,2 mm und eine Maximallast von 50 N bei einer Belastungsfrequenz von 10 Hz bis zu einer Zyklenzahl von 1, 10^2 , 10^4 , 10^5 und 5×10^5 Zyklen. Bei einem der untersuchten Füllmaterialien wurden Mikrorisse unterhalb der Oberfläche ähnlich den lateralen Rissen in [65] gefunden. Diese Risse wurden dadurch detektiert, dass nach Ende der jeweiligen zyklischen Belastung licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt des Materials unterhalb der belasteten Stelle angefertigt wurden. Hierzu werden zwei polierte Proben des selben Materials mittels Sekundenkleber zusammengefügt und dann der Ermüdungsversuch genau über dieser Naht durchgeführt. Nach dem Versuch werden die beiden Hälften mittels Lösungsmittel wieder getrennt. Somit kann der Querschnitt des Materials untersucht werden, ohne dass durch Präparation weitere Schädigung eingebracht wird.

Kontaktermüdungsversuche auf der Nanoskala wurden von Li und Bhushan beschrieben [70]. In diesen Versuche wurde das Verhalten von DLC Beschichtungen (DLC: diamond like carbon) unter zyklischer Kontaktbelastung mit einem Nanoindenter (Nano Indenter II mit CSM¹-Option, MTS Systems Corp.) untersucht. Das Messen der Kontaktsteifigkeit während der Belastung macht es möglich das Auftreten von Schädigung in-situ zu detektieren, während die Schädigung in den weiter oben beschriebenen Studien erst nach der zyklischen Belastung durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt wurde. In Abb. 6 ist der Versuch schematisch dargestellt. Die Probe wird mit einem konischen Indenter bis zur gewünschten Last P_{mean} belastet. Diese Last wird dann als mittlere Last konstant gehalten und mittels der CSM-Option wird eine zyklische Last P_0 mit der Frequenz ω überlagert. Mit der CSM-Option wird während der gesamten Versuchsdauer die Kontaktsteifigkeit bestimmt. Delamination der Schicht oder Rissbildung in der Schicht führt zu einer Abnahme der Kontaktsteifigkeit (Abbildung 7). Diese Methode wird in dieser Arbeit für die Untersuchung

¹ CSM: continous stiffness measurement, siehe Kap. 3.2.1

von Metallproben unter zyklischer Kontaktbelastung angewendet und in Kap. 3.2.3 näher beschrieben.

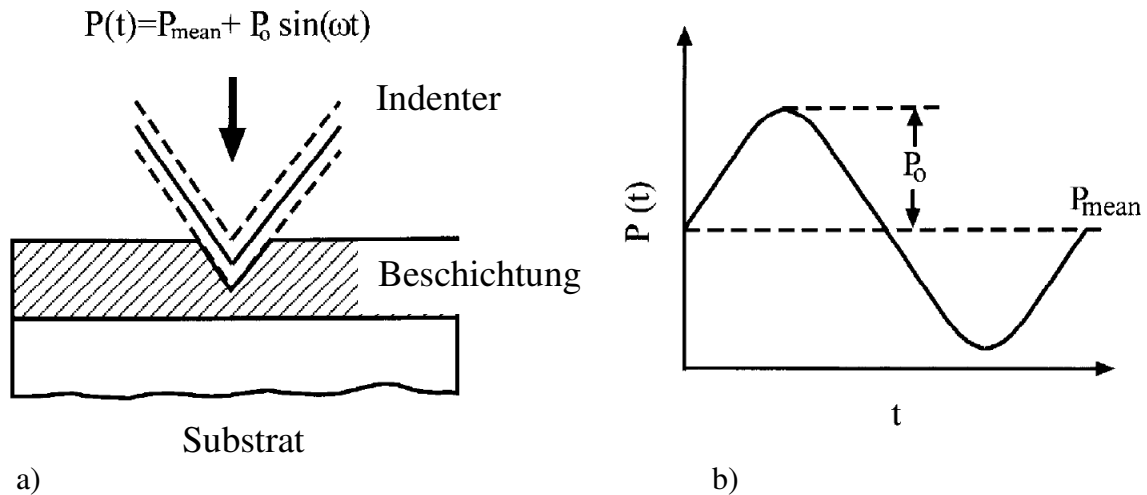


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Ermüdungsversuchs an einem Schicht/Substrat-Verbund mittels der CSM-Option. Der zeitliche Verlauf der Gesamtlast $P(t)$ setzt sich aus der mittleren gehaltenen Last P_{mean} und der mit der Frequenz ω aufgebrauchten zyklischen Last P_0 zusammen [70]:

- a) Das beschichtete Material wird mit einem konischen Indenter zyklisch belastet
- b) Zeitlicher Verlauf der Gesamtlast $P(t)$

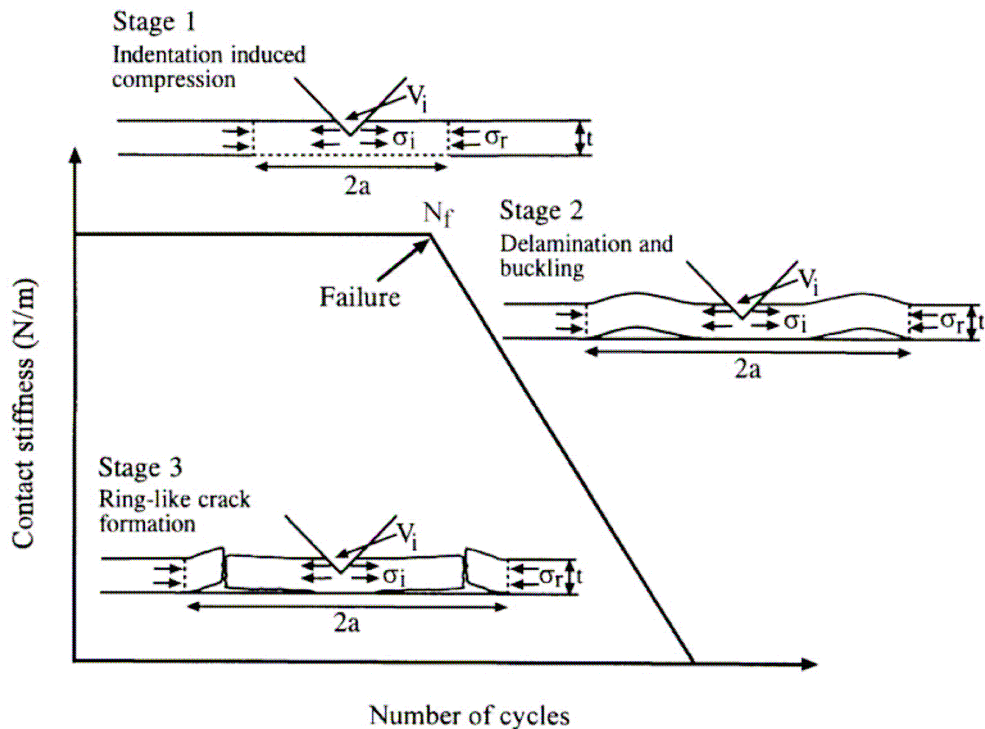


Abbildung 7: Prinzipieller Verlauf der Kontaktsteifigkeit über der Zyklenzahl mit verschiedenen Stadien der Ermüdungsschädigung des Beschichtung/Substratverbundes [70]

Der Schädigungsprozess, der zu diesem Steifigkeitsabfall führt, wird folgendermaßen beschrieben: die Schicht löst sich vom Substrat, und diese aufgewölbte Schicht wirkt nun wie ein Biegebalken, der indentiert wird. Dieser hat im Vergleich zum Schicht/Substrat-Verbund eine viel größere Nachgiebigkeit, woraus eine niedrigere gemessene Kontaktsteifigkeit resultiert. Bei weiterer zyklischer Belastung vergrößert sich die Indentationstiefe und der delaminierte Bereich breitet sich aus, der Biegebalken wird praktisch länger, und die Kontaktsteifigkeit fällt weiter ab. Je größer die aufgewölbte Zone ist, umso größer ist die Biegespannung in der abgelösten Schicht. Letztendlich bildet sich ein ringförmiger Riss am Ende der aufgewölbten Schicht.

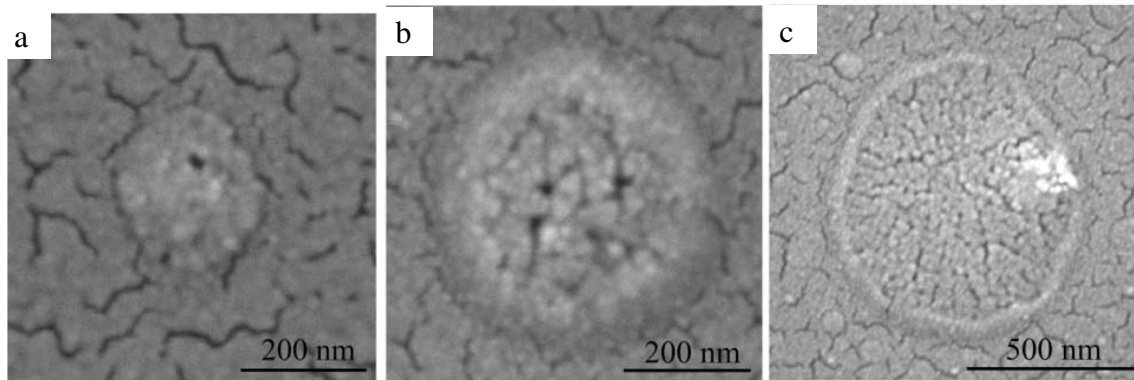


Abbildung 8: Hochaufgelöste Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) von DLC Schichten a) vor, b) zu Beginn des Abfalls der Steifigkeit und c) nach weiterem Abfall der Steifigkeit aufgrund von zyklischer Kontaktbelastung [70]

In Abb. 8 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Beschichtungen zu sehen. Die netzartige Struktur ist eine Goldbeschichtung auf der eigentlich zu untersuchenden DLC-Schicht und wird bei der Analyse der Schädigung ignoriert. In Abb. 8a ist der Zustand der Schicht vor dem Zeitpunkt des Versagens zu sehen. Die Beschichtung haftet noch vollständig auf dem Substrat und es sind noch keine Risse durch die Kontaktbelastung entstanden. Es ist lediglich die verbleibende Deformation durch den zyklischen Eindrucksversuch zu erkennen. In Abb. 8b ist die Schicht beim ersten Auftreten des Versagens, also dem Beginn des Abfalls der Steifigkeit, zu sehen. Am Rand der kreisförmigen Belastungsstelle ist die Beschichtung aufgewölbt. Es hat Delamination stattgefunden. In Abb. 8c einer Aufnahme nach dem Versagen hat sich ein ringförmiger Riss um die belastete Stelle gebildet. Die Größe des Eindrucks nimmt über die Zeit bzw. die Zahl der Belastungszyklen zu.

2.4 Ziel der Arbeit

Das Eigenschaftsspektrum von nk Metallen macht diese hochinteressant für Anwendungen wie Oberflächenbeschichtungen und Mikrosysteme. Für diese Anwendungen ist es wichtig das Verhalten unter zyklischer Kontaktbelastung zu verstehen. Bei Mikrosystemen spielt die Kontaktermüdung deshalb eine so wichtige Rolle, da mit Verkleinerung der Bauteile das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark zunimmt. Bisher existieren jedoch kaum Untersuchungen dazu. Die wenigen Daten zu Ermüdung und zyklischen Verformung von nk Metallen beziehen sich hauptsächlich auf zyklische Zugversuche (z.B. [71], [72]) oder Gleitversuche mit Lasten im N-Bereich (z.B. [34]). Bei den existierenden Ermüdungsversuchen in Zugbelastung wurde primär der Einfluss der Korngröße auf Rissinitiierung und Risswachstum untersucht ([33]). Durch den in dieser Arbeit verwendeten Nanoindenter NanoXP (MTS Systems Corp., Eden Prairie, MN, USA) als Prüfgerät ist es möglich Kontaktbelastungen mit kleinsten Kräften im Bereich von mN oder sogar nN an kleinsten Probenvolumina durchzuführen. Interessante und bisher kaum beantwortete Fragen sind unter anderem, wie sich die Korngröße auf die Lebensdauer unter Kontaktermüdung auswirkt, wie die zyklische Kontaktbelastung die Mikrostruktur der Proben verändert und ob es einen stabilen, stationären Wert der Korngröße in Abhängigkeit der zyklischen Belastung gibt.

Das Ziel der Arbeit ist daher zuerst Versuchsmethoden zur zyklischen Kontaktbelastung in einem Punkt sowie zur zyklischen Gleitbelastung mittels eines Nanoindenters NanoXP zu entwickeln. Hierzu gehört vor allem die Programmierung der Versuchsabläufe und die Ermittlung und Festlegung eines für die Messungen geeigneten Parameterraums, in dem die Versuche möglich und sinnvoll sind. Die zyklische Kontaktbelastung mittels der CSM-Option des Nanoindenters NanoXP ermöglicht eine Detektion von Schädigung in situ. Eine Analyse der Mikrostruktur erfolgt im Anschluss an die Ermüdungsversuche mittels fokussierter Ionenstrahlmikroskopie.

Mit diesen Versuchsmethoden werden Nickelproben unterschiedlicher Korngrößen untersucht, um Erkenntnisse über das Ermüdungsverhalten in Abhängigkeit der Korngröße sowie Höhe und Art der Belastung zu erhalten. Hierzu werden die Proben bei der zyklischen Kontaktbelastung in einem Punkt mit verschiedenen Belastungsamplituden beaufschlagt und die Lebensdauer sowohl hinsichtlich der Höhe der Belastung wie auch der Korngrößen der Proben verglichen. Somit wird untersucht, ob die Belastungszeit oder die

Belastungsamplitude relevanter für das Auftreten einer Schädigung ist. Bei den zyklischen Gleitversuchen wird die Struktur sowie die Härte der belasteten Proben mit verschiedenen Korngrößen nach unterschiedlichen Zyklenzahlen untersucht, sowie die Entwicklung des Reibungskoeffizienten während der Versuche betrachtet. Es wird durch Analysen der Kornstruktur geklärt werden, ob es unter den jeweiligen Belastungen eine stabile Kornstruktur bezüglich der sich entwickelnden Korngröße gibt.

3 Material und experimentelle Methoden

3.1 Untersuchte Materialien

In dieser Arbeit werden elektrolytisch abgeschiedenes nk und ufk Nickel (Ni) (Integran Technologies Inc., Toronto Kanada) sowie gewalztes mk Ni und ein Ni Einkristall (Goodfellow Cambridge Limited) mit (111)-Ebene parallel zur Oberfläche untersucht.

Das in dieser Arbeit verwendete nk Ni ist vom selben Hersteller wie das von Hanlon [41] und Schwaiger et al. [28] untersuchte nk Ni. In Abb. 9 ist die Verteilungsfunktion der Korngröße aus [41] gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass alle Körner eine Größe unterhalb 100 nm aufweisen. Die Verteilungsfunktion wurde durch Auswertung von transmissionselektronenmikroskopisch aufgenommenen Bildern erstellt. Die mittlere Korngröße beträgt 24 nm.

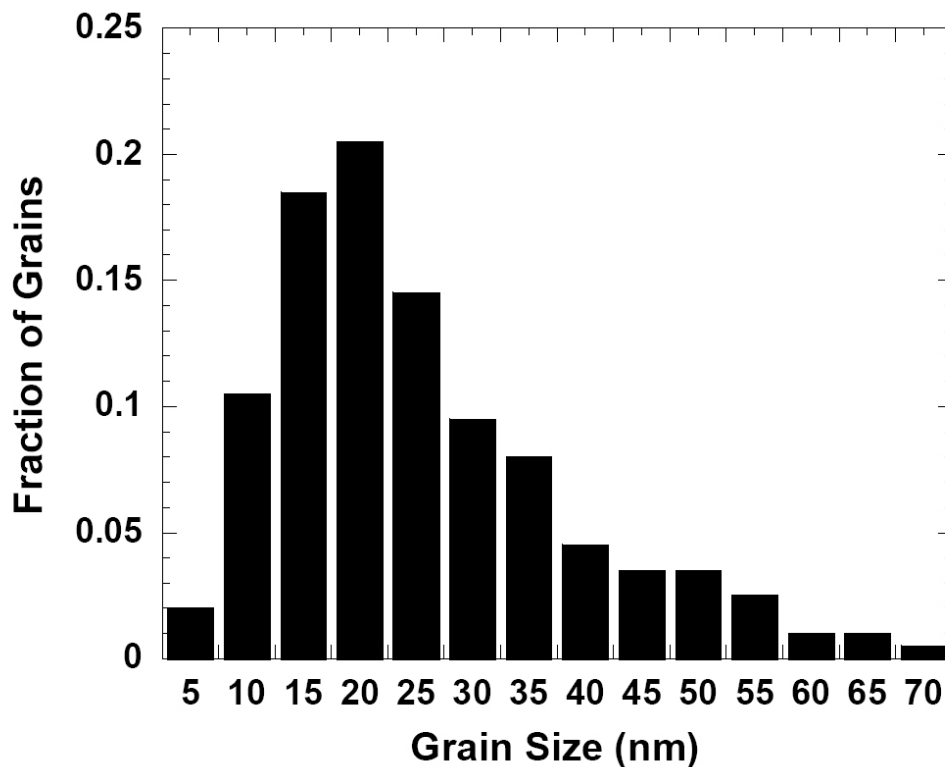


Abbildung 9: Verteilungsfunktion der Korngröße von nk Ni, relativer Anteil der Körner einer gewissen Größenklasse über der Korngröße [41]

Das verwendete elektrolytisch abgeschiedene nk Ni hat die Vorteile, dass es mittlerweile in großen Mengen hergestellt werden kann, eine Reinheit von 99,9% aufweist und porenfrei ist.

Für das ufk Ni ergab sich aus der Vermessungen von mittels FIB aufgenommener Bilder der Oberfläche eine mittlere Korngröße von 324 nm [45], in Abb. 10 ist die Verteilungsfunktion gezeigt.

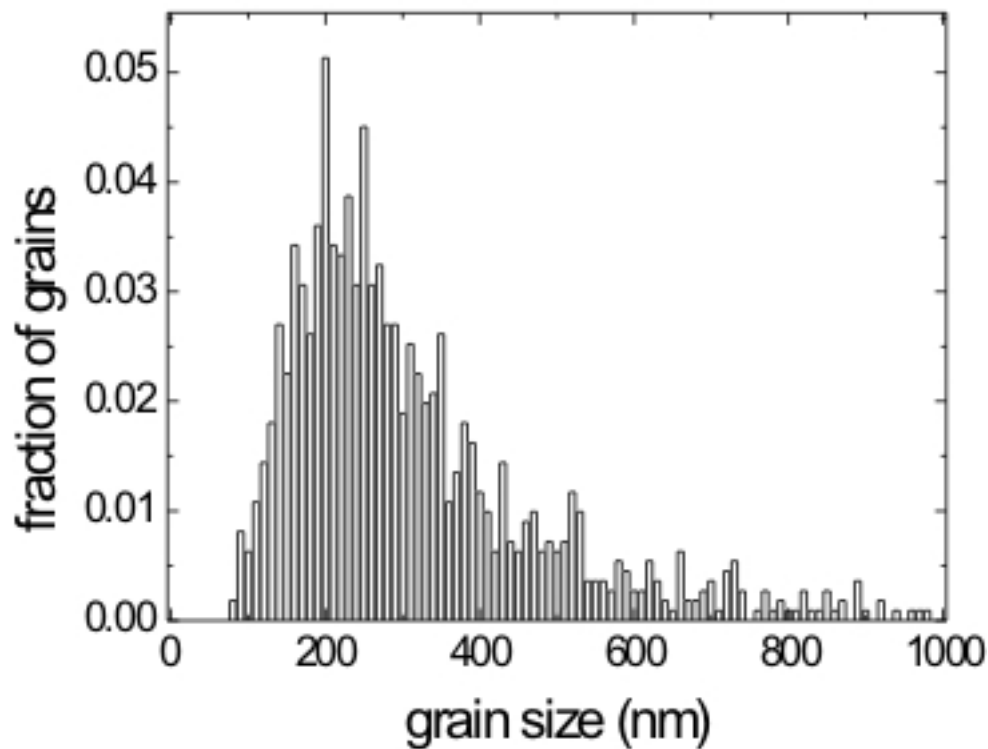


Abbildung 10: Verteilungsfunktion der Korngröße von ufk Ni, relativer Anteil der Körner einer gewissen Größenklasse über der Korngröße

Die mittlere Korngröße des mk Ni wurde ebenfalls mittels Auswertung von FIB-Aufnahmen zu 15 μm bestimmt.

Alle Folien haben eine Dicke von 200 μm , der Einkristall eine Dicke von 2 mm und einen Durchmesser von 12 mm.

Die Ni Folien wurden mit Cyanacrylat Kleber auf Probenhalter aus Aluminium geklebt und zunächst mit SiC Papier abnehmender Körnung beginnend bei Körnung 500 bis zu Körnung 2500 geschliffen und anschließend mit Diamantsuspension mit Korngrößen von 9 μm bis hinunter zu 0.25 μm poliert. Im Anschluss daran wurden einige Proben elektropoliert um die durch die mechanische Präparation verursachte Verformungsschicht zu entfernen (LectroPol-5 mit Elektrolyt A2, Struers, Ballerup, Dänemark) und in den folgenden Untersuchungen mögliche Unterschiede im mechanischen Verhalten aufgrund der Oberflächenpräparation

aufzuzeigen. Die optimierten Parameter für Nickel für eine Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$ sind eine Spannung von 27 V, eine Flussrate von 10 und eine Polierzeit von 15 s bei einer Temperatur von 22°C . Diese Parameter konnten für alle Proben verwendet werden.

Der (111) Ni Einkristall wurde in gleicher Weise lediglich mechanisch präpariert, da mehrere Versuche nötig sind um die Parameter für das Elektropolieren richtig einzustellen und dabei jedes Mal Material verloren geht, was aufgrund der einzig vorhandenen sehr kleinen Probe nicht gewollt war.

3.2 Experimentelle Methoden

3.2.1 Indentation

Unter Indentation oder instrumentierter Härteprüfung versteht man das Eindringen eines Probenkörpers in das zu untersuchende Material während gleichzeitig die Kraft und der Weg gemessen werden. Unter der Härte eines Festkörpers versteht man das Maß des Widerstands des Körpers gegen das Eindringen eines anderen Festkörpers. Diese Definition wurde 1898 von Martens aufgestellt [73]. Zu diesem Zeitpunkt stellte er auch ein Gerät vor, welches zugleich die aufbrachte Kraft als auch die Eindringtiefe maß. Die Auflösung der Wegmessung war aber erst ab den 70er Jahren ausreichend, um dieses Verfahren sinnvoll für eine Messung der Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefen zu nutzen. Daher wird in den klassischen Verfahren der Härteprüfung nach Brinell [74], Vickers [75] oder Knoop [76] die Fläche durch Vermessung des verbleibenden Eindrucks nach der Belastung bestimmt, bzw. nach Rockwell [77] die so genannte Rockwellhärte über der Differenz zweier Eindringtiefen bei Vor- und Prüfkraft berechnet. In den 80er Jahren wurden dann erste Geräte vorgestellt, die eine Wegauflösung im Nanometerbereich besaßen und daher als Nanoindenter bezeichnet werden. Der prinzipielle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Nanoindenters, eines Nanoindenters NanoXP von MTS (MTS Systems Corp., Eden Prairie, MN, USA), ist in Abb. 11 zu sehen. Am Indenterschäft kann eine Indenterspitze beliebiger Geometrie eingebaut werden. Die Verschiebung des Indenters wird mittels einer kapazitiven Wegmessung durch einen Dreiplattenkondensator gemessen. Die Kraft auf den Indenter wird über einen Spule-Magnet-Aufbau aufgebracht und über den Strom, der durch die Spule fließt, geregelt. Der Indenterschäft wird durch Haltefedern in Position gehalten.

Die Härte H eines Materials wird im allgemeinen durch Gleichung 3.1 beschrieben. Im Fall der instrumentierten Härteprüfung entspricht hierbei P_{max} der maximalen Last und A_c der Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe unter der Last P_{max} . Bei der konventionellen Härteprüfung wird A_c nach der Entlastung ausgemessen.

Gleichung 3.1
$$H = \frac{P_{max}}{A_c}$$

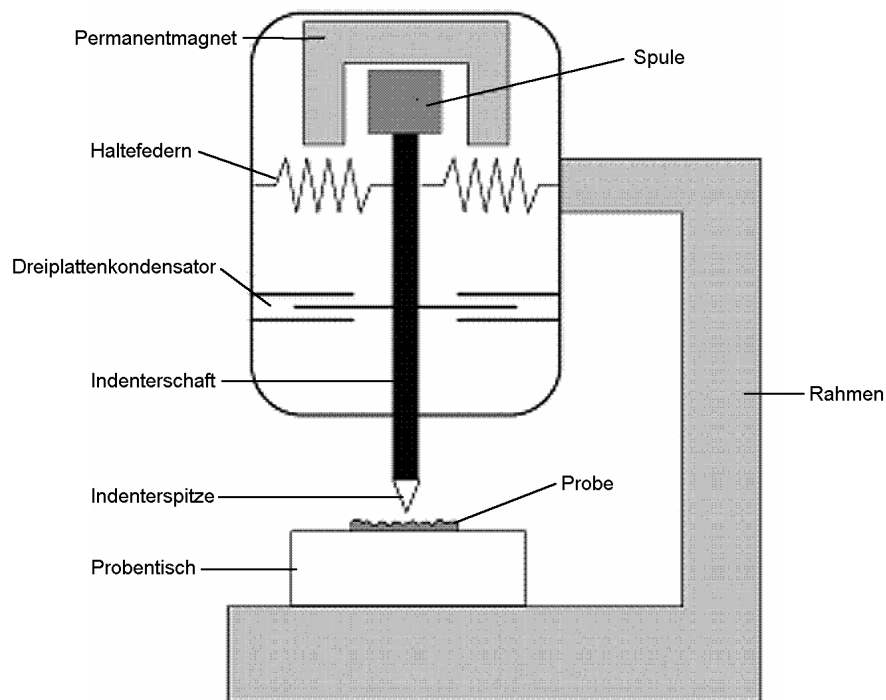


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Nanoindenters NanoXP (MTS, Eden Prairie, MN, USA) [78]

Beim Eindringen der Spitze in die zu untersuchende Probe bildet sich in dieser ein Spannungsfeld unterhalb der eindringenden Spitze aus. Dieses führt zur Bildung einer so genannten plastischen Zone im Material, in welcher plastische Deformation stattfindet. Außerhalb dieser findet nur elastische Deformation statt. In Abb. 12 ist dies schematisch dargestellt.

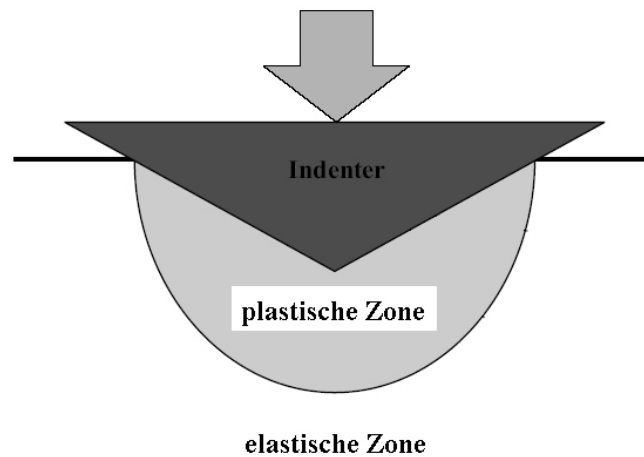


Abbildung 12: schematische Darstellung der plastischen und elastischen Zone unterhalb eines Indenters

Bulychev und Alekhin entwickelten in den 70er Jahren Auswertemethoden für die Analyse des elastischen Kontakts [79, 80]. Hierfür wird der lineare Teil zu Beginn der Entlastungskurve als rein elastisch angenommen, und somit hängt dessen Steigung nur von den E-Moduln und Querkontraktionszahlen von Indenterspitze und zu untersuchendem Material sowie von der Größe der Kontaktfläche ab. Für den Zusammenhang zwischen diesen Größen nutzten sie die Gleichungen 3.2 und 3.4. Der reduzierte Modul E_r setzt sich aus den Moduln und den Querkontraktionszahlen (Poisson-Zahlen) ν von Probe und Indenterspitze nach Gleichung 3.4 zusammen. Gleichung 3.2 ist als Sneddon-Gleichung bekannt. Sie wurde 1965 von Sneddon für achsensymmetrische Stempel analytisch hergeleitet [81] und von Loubet et al. [82] angepasst. Der Term $\left. \frac{dP}{dh} \right|_{P=P_{\max}}$ entspricht der Entlastungssteifigkeit bzw. Kontaktsteifigkeit S im Punkt der maximalen Prüfkraft (Gleichung 3.3).

In [83] zeigen Oliver, Pharr und Brotzen, dass diese Gleichung für einen weiten Bereich von Spitzengeometrien verwendbar ist. Der Geometriefaktor β für verschiedene Indentergeometrien ist gleich 1 für Indenter mit kreisförmigem Querschnitt, 1,034 für Indenter mit dreieckigen Querschnitt und 1,012 für Indenter mit quadratischer Grundfläche.

Gleichung 3.2
$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{1}{\sqrt{A_c}} \frac{dP}{dh}$$

mit

Gleichung 3.3
$$\frac{dP}{dh} = S$$

Gleichung 3.4
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s}$$

E_r : reduzierter Modul

A_c : Kontaktfläche

P : aufgebrachte Last

h : Eindringtiefe, Verschiebung

E_i : E-Modul Indenterspitze

E_s : E-Modul Probe

ν_i : Poisson-Zahl der Indenterspitze

ν_s : Poisson-Zahl der Probe

S : Kontaktsteifigkeit

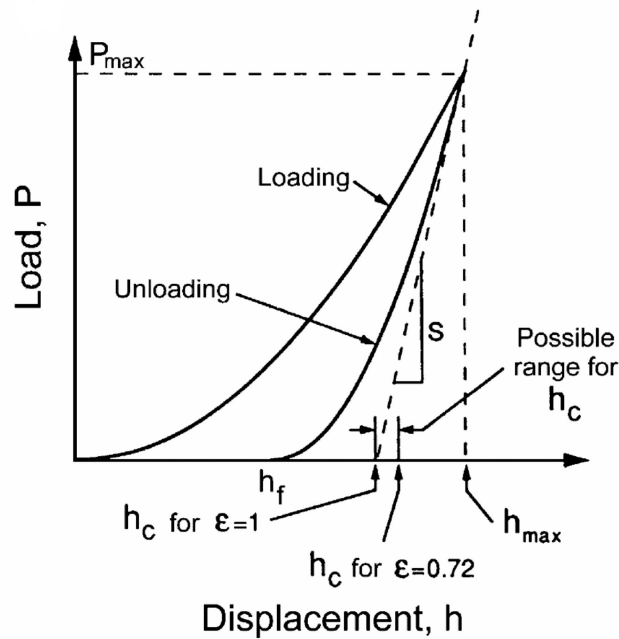


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Last P über der Eindringtiefe mit der Kontaktsteifigkeit im Punkt der Entlastung S und der Kontakttiefe h_c [84]

Eine typische Kraft-Eindringtiefe-Kurve ist in Abb. 13 zu sehen. Die Belastungskurve (Loading) zeigt die Entwicklung der Verschiebung der Spitze bei Eindringen ins Material bei steigender Last (Load). Im Punkt der maximalen Last P_{max} ist die Spitze am weitesten ins Material eingedrungen (h_{max}). Die Steigung in diesem Punkt ist S , die Entlastungskontaktsteifigkeit. Die Entlastungskurve (Unloading) gibt den Kraft-Weg-Verlauf beim Entlasten an. Dabei stellt h_f die finale Tiefe des Eindrucks nach vollständiger Entlastung dar. Die Kontakttiefe ist der vertikale Abstand der Indenterspitze bis zum Ende des Kontakts mit dem Material. Dies ist in Abb. 14 dargestellt.

Doerner und Nix [85] entwickelten eine Methode zur Analyse von Kraft-Eindringtiefekurven. Sie erstellten eine Flächenfunktion der Indenterspitze durch ein mikroskopisches Vermessungsverfahren und bestimmten den elastischen und plastischen Anteil der Verschiebung nach Gleichung 3.5. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 14 ein schematischer Querschnitt eines Eindrucks zu sehen. Die Härte wird nach dieser Methode mittels des plastischen Anteils der Verschiebung, der Kontakttiefe h_c (Abb. 13, Abb. 14) aus der sich über die Flächenfunktion die projizierte Kontaktfläche bestimmen lässt, mit der anliegenden Maximallast bei maximaler Eindringtiefe nach Gleichung 3.1 berechnet.

Gleichung 3.5
$$h_c = h - \left(\frac{dh}{dP} \right) P$$

h_c : Kontakttiefe

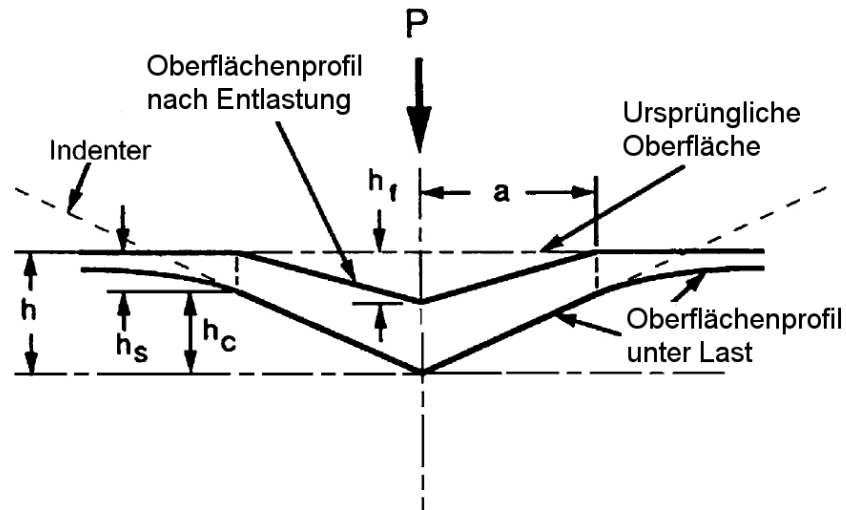


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Schnitts durch einen Härteeindruck [84]

Oliver und Pharr [84] entwickelten die Methode zur Auswertung weiter. Nach Sneddon [81] folgt die Entlastungskurve für den elastischen Kontakt einfacher Indentergeometrien (Kugel, Kegel, flacher Stempel und elliptisches Paraboloid) einem Potenzgesetz in der Form von Gleichung 3.6,

Gleichung 3.6
$$P = \alpha h^m$$

mit den Konstanten α und m .

Zur Beschreibung der Entlastungskurve verwenden Oliver und Pharr die folgende Beziehung:

Gleichung 3.7
$$P = A_1 (h - h_f)^m$$

in der A_1 , m und h_f durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst werden.

Die gesamte gemessene Verschiebung der Spitze h ist die Summe aus der Kontakttiefe h_c und der Verschiebung der Oberfläche am Umriss des Kontakts h_s . Dies ist in Abb. 14 veranschaulicht. Die Tiefe des verbleibenden Eindrucks nach vollständiger Entlastung wird als h_f bezeichnet (Abbildung 13). Die Kontakttiefe wird nach Gleichung 3.8 bestimmt.

Gleichung 3.8
$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

Der Parameter ε ist eine Geometriekonstante, die von der Spitzenform der Indenterspitze abhängt. Für einen konischen Indenter ist $\varepsilon = 0,72$, für einen flachen Stempel 1 und für eine elliptisches Paraboloid 0,75. Somit ist dieser Ansatz für einen flachen Stempel identisch mit dem Ansatz nach Doerner und Nix [85]. P_{\max} ist die maximale Last und S die Kontaktsteifigkeit im Punkt der Entlastung.

Weitere wichtige Punkte zur Analyse von Eindrucksdaten sind die Bestimmung der Nachgiebigkeit des Lastrahmens sowie die Flächenfunktion der Indenterspitze. Die Flächenfunktion beschreibt die Kontaktfläche des Indenters über der Kontakttiefe. Hierzu schlagen Oliver und Pharr das folgende Verfahren vor [84]:

Lastrahmen und Probe werden als zwei in Reihe geschaltete Federn betrachtet. Dies bedeutet die gesamte gemessene Nachgiebigkeit C ist die Summe von Probennachgiebigkeit C_s und Nachgiebigkeit C_f des Rahmens der Apparatur (Gleichung 3.9).

Gleichung 3.9
$$C = C_s + C_f$$

Mit dieser Gleichung und Gleichung 3.2 ergibt sich, da die Nachgiebigkeit der Kehrwert der Kontaktsteifigkeit ist, Gleichung 3.10. Die Probennachgiebigkeit schließt die Nachgiebigkeit der Indenterspitze mit ein.

Gleichung 3.10
$$C = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A_c}}$$

Somit ergibt eine Auftragung der Nachgiebigkeit C über $\frac{1}{\sqrt{A_c}}$ für eine homogene Probe mit konstantem Modul eine Gerade deren y-Achsenabschnitt der Rahmennachgiebigkeit entspricht.

Die Flächenfunktion für eine perfekte Berkovich-Spitze ist:

Gleichung 3.11
$$A(h_c) = 24,5 * h_c^2$$

Ein Berkovichindenter oder auch Berkovich-Spitze ist eine dreiseitige Pyramide mit einem Öffnungswinkel von $142,3^\circ$. Dieser hat sich bei der registrierenden Härteprüfung als Standardprüfkörper durchgesetzt. Er besitzt die gleiche Flächenfunktion wie ein Indenter mit Vickersgeometrie, welche eine klassische Spitzengeometrie zur Härtemessung ist. Die Berkovichpyramide kann jedoch einfacher hergestellt werden, da drei Seiten immer zu einem Punkt in der Spitze zusammenlaufen, wohingegen bei der Vickersgeometrie, einer Pyramide mit viereckiger Grundfläche und einem Öffnungswinkel von 148° , bei kleinsten Abweichungen ein linienförmiges Ende entsteht. Eine Abbildung der beiden Spitzengeometrien ist in Abb. 15 gezeigt.

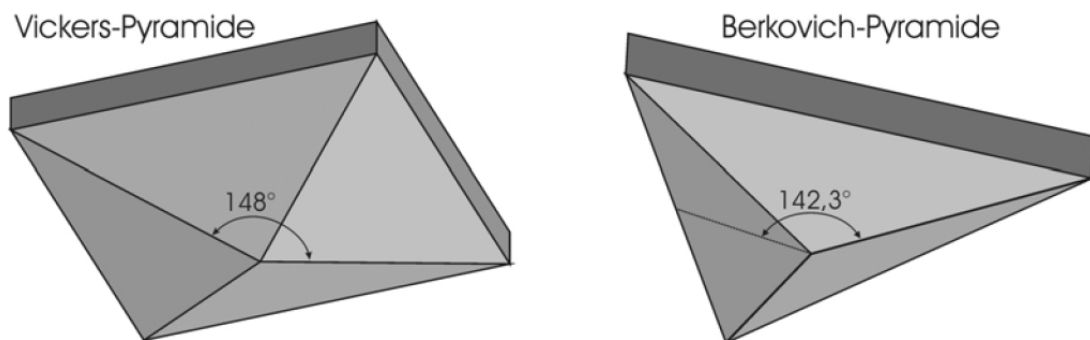


Abbildung 15: Spitzengeometrie von Vickers- und Berkovich-Pyramide [86]

Ein weiterer Vorteil der Berkovichgeometrie ist, dass, im Gegensatz zu einer Kugelspitze, schon bei kleinsten Eindringtiefen plastische Deformation im Probenmaterial stattfindet. Dies kommt daher, dass die charakteristische Dehnung der Berkovich-Pyramide, wie auch der

Vickers- Pyramide, 8% beträgt [87], man sich also im Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei einer relativ hohen Dehnung von 8% befindet.

Mit Gleichung 3.11 kann eine erste Abschätzung der Kontaktfläche getroffen werden. Je größer die Eindringtiefe, desto eher entspricht die Berechnung durch diese Flächenfunktion der tatsächlichen Fläche.

Um eine Flächenfunktion zu erhalten, die möglichst gut die reale Geometrie der Spitze beschreibt, wird nach Gleichung 3.12 die Kontaktfläche für eine Anzahl von Eindrücken mit unterschiedlichen Eindringtiefen berechnet und daraus nach Gleichung 3.13 eine Flächenfunktion angepasst. Der erste Term beschreibt die perfekte Berkovichgeometrie, und die nachfolgenden Terme beschreiben die Abweichung davon aufgrund von Verrundung. K_n sind Konstanten, wobei die Funktion üblicherweise neun Terme aufweist.

Gleichung 3.12
$$A = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2} \frac{1}{(C - C_f)^2}$$

Gleichung 3.13
$$A = 24,5h_c^2 + K_n h_c^{1/2^{n-1}}$$

Das Verfahren ist iterativ. Nach der ersten Bestimmung der Flächenfunktion muss die Rahmennachgiebigkeit nach Gleichung 3.10 neu berechnet werden. Mit dieser Rahmennachgiebigkeit wird eine neue Flächenfunktion berechnet. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die Werte konvergieren [84].

Mit bekannter Flächenfunktion und Rahmennachgiebigkeit lässt sich nun aus den Last-Eindringtiefe-Daten die Kontaktsteifigkeit am Punkt der Entlastung und somit auch Härte und E-Modul bestimmen.

Um Härte und E-Modul im gesamten Bereich der Eindringkurve zu bestimmen, ist es nötig die Kontaktsteifigkeit während des Eindruckvorganges zu bestimmen. Diese Möglichkeit bietet die so genannte CSM-Option wobei CSM für continuous stiffness measurement steht. Diese wird detailliert in [84] beschrieben. Im wesentlichen wird dabei während der Belastung eine kleine harmonische Kraft F_0 (Kraftamplitude) aufgebracht, während die resultierende

harmonische Verschiebung h_0 (Verschiebungsamplitude) sowie der Phasenwinkel Φ zwischen F_0 und h_0 mittels eines Lock-In-Verstärkers gemessen wird. Die harmonische Last wird dabei durch eine der statischen Kraft überlagerte Wechselspannung auf die Spule aufgebracht. In einem Eindruckversuch mit CSM erhält man als Ergebnis die Kontaktsteifigkeit kontinuierlich als Funktion der Eindringtiefe [84, 88]

Die Kontaktsteifigkeit berechnet sich nach Gleichung 3.14.

Gleichung 3.14

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_0}{h_0} \cos \Phi - K_s + m_i \omega^2} - C_f \right]^{-1}$$

mit S : Kontaktsteifigkeit

F_0 : Amplitude der anregenden Kraft (harmonische Last)

h_0 : Amplitude der Verschiebung (harmonische Verschiebung)

Φ : Phasenwinkel

K_s : Steifigkeit der Haltefedern

m_i : Masse der Indentersäule

ω : Anregungsfrequenz

C_f : Nachgiebigkeit des Lastrahmens

Aus der Kontaktsteifigkeit kann nun der reduzierte Elastizitätsmodul der Probe/Indenter Kombination über der gesamten Eindringtiefe berechnet werden (Gleichung 3.2). Aus dem reduzierten Modul lässt sich der Modul der Probe nach Gleichung 3.4 berechnen. Auch die Härte kann nun für die gesamte Belastung berechnet werden. Dies führt zur Verallgemeinerung der Gleichung 3.1 zu

Gleichung 3.15

$$H = \frac{P}{A}$$

Ein Verfahren um den Härteverlauf einer Probe zu bestimmen auch wenn die Kontaktfläche von Probe und Indenterspitze nicht bestimmt werden kann ist die von Saha und Nix in [89] verwendete Methode der „constant modulus assumption“, also der Berechnung der Härte

unter Annahme eines konstanten E-Moduls. Dass die Kontaktfläche nicht bestimmt werden kann, kann verschiedene Gründe haben. Zum einen kann durch sehr starke thermische Drift die tatsächliche Eindringtiefe stark verfälscht werden, zum anderen kann starker pile-up, wie er z.B. bei weichen Filmen auf hartem Substrat, oder sink-in, wie er z.B. bei harten Filmen auf weichem Substrat entstehen kann, die wahre Kontakttiefe im Vergleich zur nach Oliver und Pharr berechneten Kontakttiefe deutlich verändern. Dies führt dazu, dass die Kontaktfläche nicht korrekt über die Flächenfunktion der Spitze berechnet werden kann. Auch eine von Beginn an gekrümmte Probenoberfläche führt zu einer falschen Berechnung der tatsächlichen Kontaktfläche. Wenn allerdings der E-Modul des zu untersuchenden Materials sowie der Indenterspitze bekannt ist, und die Kontaktsteifigkeit während des Eindringens mittels der CSM-Methode gemessen wird, kann nach Gleichung 3.2 und Gleichung 3.4 mit $dP/dh=S$ als der gemessenen Kontaktsteifigkeit die Kontaktfläche A_c unabhängig von der gemessenen Eindringtiefe und damit unabhängig von der Flächenfunktion nach der Gleichung 3.16 berechnet werden:

$$\text{Gleichung 3.16 } A_c = \frac{\pi}{4\beta^2} \frac{S^2}{E_r^2}$$

Mit der im Versuch gleichzeitig zur Kontaktsteifigkeit gemessenen Last kann daraus unter zu Hilfenahme von Gleichung 3.15 auch die Härte unabhängig von der gemessenen Eindringtiefe nach der Gleichung 3.17 berechnet werden.

$$\text{Gleichung 3.17 } H(E) = \frac{4\beta^2}{\pi} E_r^2 \left(\frac{P}{S^2} \right)$$

Wird eine Kugel als Prüfkörper verwendet, wird während des Eindruckvorgangs das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Materials durchfahren. Zu Beginn, bei kleinen Dehnungen, findet auch nur elastische Deformation statt, die dann ab der Streckgrenze in zusätzliche plastische Deformation übergeht. Daher ist es theoretisch möglich aus einem Kugeleindruck eine vollständige Spannungs-Dehnungskurve mit allen viskoplastischen Materialparametern zu erhalten [90]. Eine Methode dazu wurde von Huber et al. [91] eingeführt und von Tyulyukovskiy weiterentwickelt [92]. Im Rahmen dieser Methode wird das Spannungs-Dehnungs-Verhalten aus der Last-Eindringtiefe-Kurve mittels neuronaler

Netze bestimmt. Die Last beim hierfür notwendige Eindruckversuch wird in vier Schritten mit jeweils einem Haltesegment aufgebracht. Danach wird die Probe entlastet und einmal wiederbelastet. Die anschließende komplette Entlastung wird nicht mehr ausgewertet. Das neuronale Netz liefert daraus E-Modul, Fließspannung, Parameter für kinematische und isotrope Verfestigung und Parameter der Viskosität. Diese Methode wird in [92] näher beschrieben. Mit diesen Parametern ist es möglich Last-Eindringtiefe-Kurven von Indentationen mittels FEM (Finite-Elemente-Modellierung) zu modellieren. Dies wird in dieser Arbeit genutzt um zyklische Eindringversuche zu modellieren und mit dem realen Experiment zu vergleichen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Entwicklung der Hysteresen in der Last-Eindringtiefe-Kurve im Modell und im Experiment.

3.2.2 Zyklische Gleitversuche

Um Untersuchungen zum Einfluss der Korngröße auf den Reibungskoeffizienten bei sehr niedrigen Lasten sowie zum Einfluss von gleitender Belastung auf die Mikrostruktur der Proben zu realisieren wurden experimentelle Methoden zur Durchführung von Gleitversuchen mittels des Nanoindenters NanoXP ausgearbeitet. Ein Vorteil der zyklischen Gleitversuche mit einem Nanoindenter ist die Möglichkeit bei äußerst geringen Lasten bzw. Eindringtiefen sowie mit sehr geringen Längen der Gleitwege Messungen auszuführen.

Für die Ermüdungsversuche mittels zyklischem Gleiten werden die Proben in einen Probenstisch eingebaut der mittels Piezoaktoren lateral bewegt werden kann. Die Indenterspitze belastet die Probe mit konstanter Kraft während die Probe mit dem Probenstisch verfahren wird. Alle Gleitversuche werden mit einem kugelförmigen Indenter durchgeführt.

Der Ermüdungsversuch läuft wie folgt ab: Die Probe wird bis zu einer gewählten Eindringtiefe mit konstanter Lastrate indentiert. Die in diesem Punkt angelegte Last wird nun als Normallast über der gesamten Dauer der zyklischen Gleitbelastung konstant gehalten. Ein Zyklus der Gleitbelastung besteht aus einem Hin- und einem Zurückfahren des Probenstischs. Während dieser zyklischen Belastung werden am Indenter die Lateralkräfte gemessen. Aus diesen ergibt sich zusammen mit der Normalkraft nach Gleichung 3.18 der Reibungskoeffizient.

Gleichung 3.18

$$\mu = \frac{F_L}{F_N}$$

mit μ : Reibungskoeffizient

F_L : Lateralkraft

F_N : Normalkraft

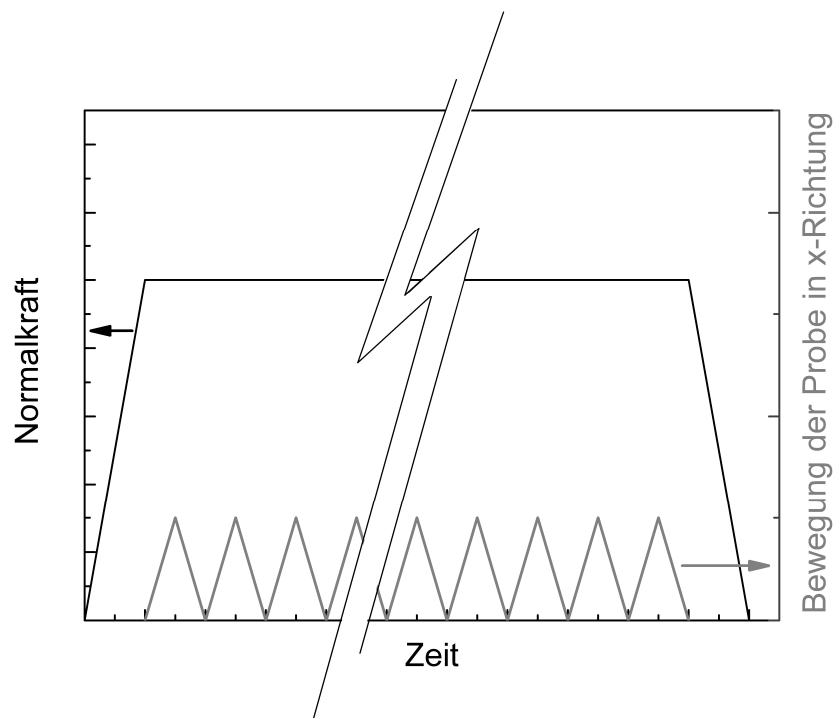


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der mit der Indenterspitze auf die Probe aufgetragenen Normalkraft und der Bewegung der Probe unter der Indenterspitze bei einem zyklischen Gleitversuch

In Abb. 16 ist der Versuchsablauf der zyklischen Gleitversuche mittels des Nanoindenters NanoXP schematisch gezeigt.

Die bei den Versuchen verwendete sphärische Spitze hat einen Spitzenradius von $10\ \mu\text{m}$. Die Gleitgeschwindigkeit betrug $10\ \mu\text{m/s}$ und die Gleitwege betragen $10\ \mu\text{m}$ bzw. $50\ \mu\text{m}$.

Die anfängliche Eindringtiefe betrug für alle Proben $50\ \text{nm}$. Dadurch liegt in allen Proben zu Anfang dieselbe Gesamtdehnung vor. Die Normalkräfte unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Härten der Nickelproben mit verschiedenen Korngrößen. Je kleiner die

Korngröße und je härter somit die Probe ist, desto höher ist die anliegende Normalkraft. Es wurden für die Proben von mk, ufk und nk Ni Versuche mit 1000 und 5000 Zyklen durchgeführt.

3.2.3 Zyklische Indentation

In den für diese Arbeit durchgeführten Ermüdungsexperimenten mittels zyklischer Indentation wurde die CSM-Option für das Aufbringen der Lastzyklen verwendet, wie bei Schwaiger et al. [93] und Xiaodong Li et al. [70, 94, 95]. Alle Experimente wurden mit einer Diamant-Berkovich-Spitze durchgeführt.

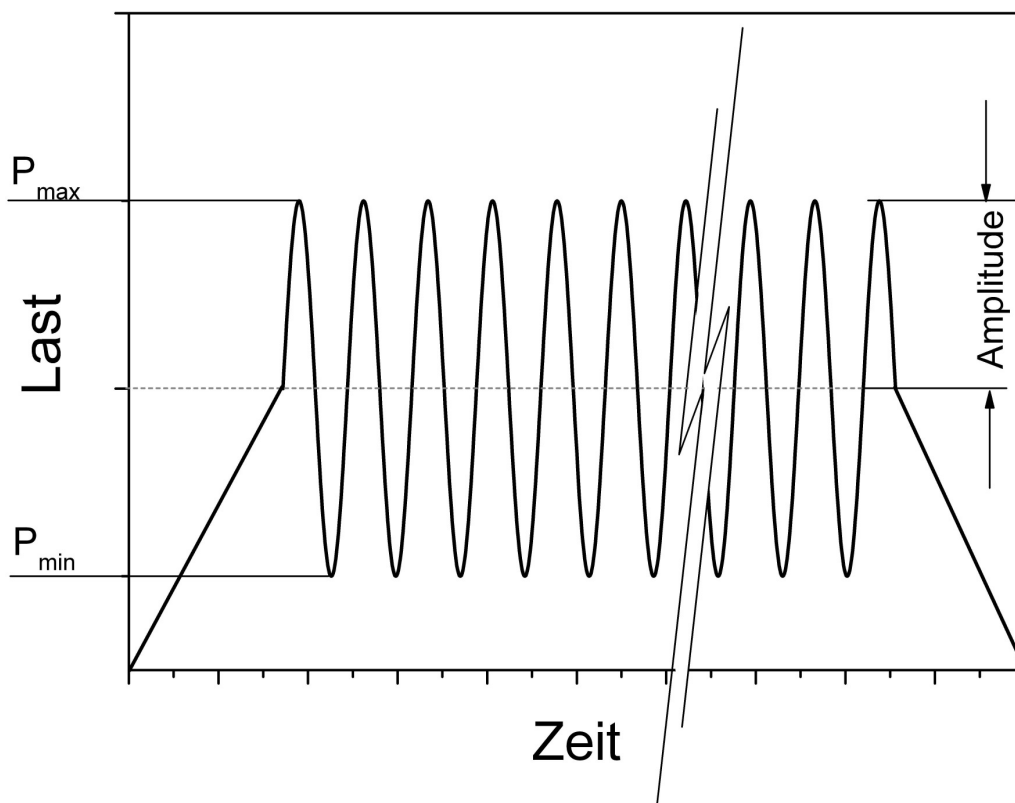


Abbildung 17: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der mit der Indenterspitze aufgetragenen zyklischen Belastung mit der eingezeichneten Amplitude und daraus resultierender maximaler (P_{max}) und minimaler (P_{min}) Last während eines Kontaktermüdungsexperiments

Der Ablauf der zyklischen Indentationen ist schematisch in Abb. 17 zu sehen. Zuerst wird die Probe mit einer konstanten Lastrate indentiert bis die gewünschte Eindringtiefe erreicht ist. Dies ist der Bereich mit konstanter Steigung zu Beginn des Experiments. Die Eindringtiefe in den in dieser Arbeit durchgeführten Ermüdungsexperimenten mittels zyklischer Indentation beträgt 100 nm, was für jede Probe mit andere Korngröße aufgrund des Unterschieds in der Härte eine andere mittlere Last ergibt. Ist diese Eindringtiefe erreicht, wird die in diesem Moment aufgebrachte Last im Mittel konstant gehalten und die zyklische Belastung mittels der CSM-Option aufgebracht. Die zyklische Belastung erfolgt mit einer Frequenz von 45 Hz. Aus der gewählten Dauer des Experiments und der Belastungsfrequenz lässt sich die Anzahl der Zyklen bestimmen. Am Ende der zyklischen Belastung wird wieder komplett entlastet. Durch die Frequenz von 45 Hz ist es möglich zu hohen Zyklenzahlen im Bereich von 10^6 innerhalb von Stunden zu gelangen.

Für die Auswertung dieses Versuchstyps wird der Verlauf der Kontaktsteifigkeit über der Zyklenzahl betrachtet. Ein exemplarischer Verlauf ist in Abb. 18 gezeigt. Anfänglich steigt die Kontaktsteifigkeit an, da der Indenter über der Belastungszeit tiefer in das Material eindringt. Im gezeigten Beispiel fällt nach ca. 10^5 Zyklen die Kontaktsteifigkeit wieder ab. Dies geschieht aufgrund von Schädigung durch Ermüdung. Die Lebensdauer wird als die Zeit definiert, bis zu der ein 10%iger Abfall der Kontaktsteifigkeit in Bezug auf die maximal erreichte Kontaktsteifigkeit eintritt. Somit kann die Lebensdauer von verschiedenen Proben verglichen werden.

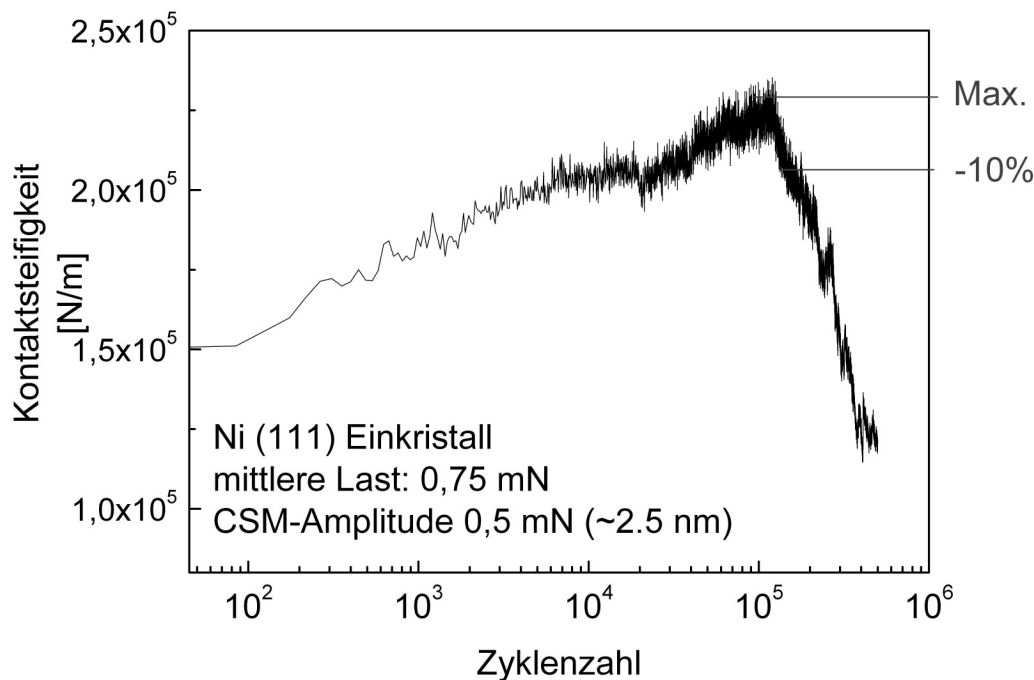


Abbildung 18: Verlauf der Kontaktsteifigkeit während eines Kontaktermüdungsexperiments an einem Ni(111)-Einkristall

3.2.4 Temperaturmessung und Modellierung der Temperaturverteilung

Um qualitative Aussagen über die Temperaturentwicklung während zyklischer Kontaktbelastung vornehmen zu können wurde ein experimenteller Aufbau entwickelt, der es ermöglicht die Temperatur während eines Versuchs zu messen. Da das indentierte Volumen im Verhältnis zum Probenvolumen jedoch sehr klein ist, kann von einem auf oder unter der Probe befestigten Thermoelement keine aussagekräftige Messung erwartet werden. Daher wurde die zyklische Indentation direkt an der Spitze eines NiCr-Ni Thermoelements des Typs K durchgeführt. Das Thermoelement liegt in Form eines 250 µm durchmessenden Drahtfühlers vor. Mittels einer Halterung aus PVC wird dieses so in den Nanoindenter eingesetzt, dass in die Spitze des Drahtfühlers indentiert werden konnte. Dadurch wurde eine Messung der Temperatur in situ in einem kleinen Probenvolumen ermöglicht und man erhält dadurch eine qualitative Aussage über die Temperaturentwicklung während eines zyklischen Ermüdungsexperiments. Die Auflösung der Temperaturmessung beträgt bedingt durch das verwendete Messgerät 0,1°C.

Der Ablauf des zyklischen Experiments wurde entsprechend des im Kap. 3.2.3 beschriebenen Versuchsablaufs genau wie an den anderen Probenmaterialien durchgeführt. Es wurde bis zu einer Eindringtiefe von 100 nm indentiert und dann eine CSM-Amplitude von 1 mN für 2 h angelegt. Da die Thermospannung, welche in einem Thermoelement effektiv gemessen wird, an der sehr kleinen Kontaktstelle von NiCr und Ni direkt an der Spitze des Thermoelements entsteht genügt eine Erwärmung eines sehr kleinen Bereichs direkt unter der Spitze um ein messbares Ergebnis zu erhalten.

Um eine Aussage über die Relevanz der Messung machen zu können wurde eine 2D-Modellierung mit der FEM-Software ABAQUS (V6.5 Hibbit, Karlsson and Sorensen Inc., Providence, RI, USA) durchgeführt. In dieser wurde die Spitze des Thermoelements mit den Materialparametern von Ni modelliert und im Querschnitt des Thermoelements mittig auf einer Länge, welche der Breite des Bereichs entspricht auf der die zyklische Belastung aufgebracht wird, ein Temperatur von 100°C angelegt. Die gesamte Struktur wurde zu Beginn auf 25° C Raumtemperatur gesetzt. Die linke und rechte Seite wurden für die Modellierung konstant auf Raumtemperatur gehalten. Als Ergebnis erhält man die zeitliche Änderung der Temperatur um die Stelle herum und kann damit erkennen, wie sich die Temperatur tiefer im Material verändert. Dies soll zeigen, ob eine lokale Temperaturerhöhung in Bereich der zyklischen Indentation überhaupt mit dem Thermoelement zu messen ist.

3.2.5 Analyse der Mikrostruktur und der Zusammensetzung

Die Mikrostruktur der Proben wurde mittels fokussierter Ionenstrahlmikroskopie (FIB) mit dem Nova NanoLab 200 (FEI, Oregon, USA) analysiert. Die Funktionsweise entspricht dem eines Rasterelektronenmikroskop mit dem Unterschied, dass anstatt eines Elektronenstrahls ein Ga⁺-Ionenstrahl verwendet wird. Um Querschnitte des zu untersuchenden Materials zu betrachten ist es mit diesem Gerät möglich mittels des Ga⁺-Ionenstrahls Material abzutragen. Um eine scharfe Schnittkante zu der Oberfläche des Materials zu erhalten wird vor dem Abtragungsprozess lokal eine Schutzschicht aus Pt aufgebracht. Diese wird im Gerät durch Aufspaltung eines Pt-organischen Gases durch den Elektronenstrahl auf der Oberfläche der Probe abgeschieden. Die Querschnitte des Materials werden standardmäßig unter einem Winkel von 52° betrachtet. Das Abbildungsverfahren mit dem Ionenstrahl liefert einen

stärkeren Kontrast aufgrund von Kornorientierung bei Metallen als z.B. die Rasterelektronenmikroskopie.

Zur genaueren Untersuchung der Proben hinsichtlich der atomaren Zusammensetzung der Oberfläche wurde die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) verwendet. Hierbei werden die durch einen Elektronenstrahl im Material erzeugten Auger-Elektronen zur Analyse der atomaren Zusammensetzung der Oberfläche detektiert. Die Emission von Auger-Elektronen aus einer festen Probe beschränkt sich auf eine Schicht der Oberfläche bis zu einer Tiefe von etwa 0,5-3 nm. [96]

Um die Topologie der Oberfläche zu untersuchen wurde die Rasterkraftmikroskopie eingesetzt (AFM). Hierbei wird mit einer feinen Spitze die Oberfläche abgerastert. Dadurch erhält man ein sehr exaktes Abbild der Oberflächenstruktur. Mit den erhaltenen Daten der Oberflächenstruktur ist es möglich die Rauigkeit der Oberfläche zu berechnen. Zu Vergleichszwecken wird hier die mittlere Rauheit R_a verwendet. Diese entspricht dem arithmetischen Mittel der Abweichung von der Mittellinie.

4 Ergebnisse

4.1 Materialcharakterisierung

Die Mikrostruktur der untersuchten Proben ist in Abb. 19 zu sehen. Die Aufnahmen von mk Ni (Abbildung 19a) und ufk Ni (Abb. 19b) wurden mittels fokussierter Ionenstrahlmikroskopie aufgenommen, die Abbildung des nk Ni (Abb. 19c) erfolgte mittels eines Transmissionselektronenmikroskops.

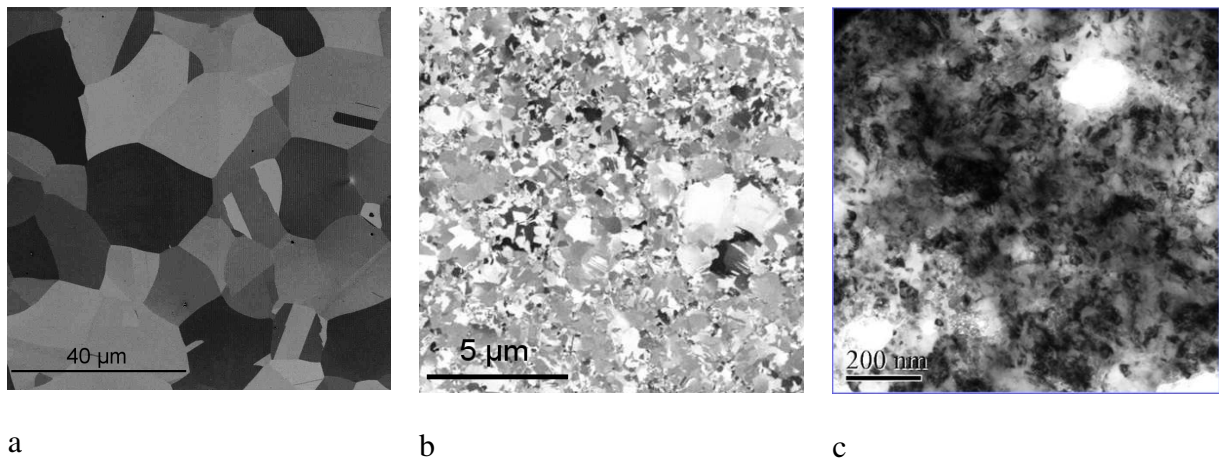


Abbildung 19: a) Ionenstrahlmikroskopische Aufnahme von mikrokristallinem Nickel, b) Ionenstrahlmikroskopische Aufnahme von ultrafeinkristallinem Nickel, c) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von nanokristallinem Nickel

Der Verlauf von Härte und E-Modul wurde für alle verwendeten Materialien mittels registrierender Härtemessung (Nanoindentation) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 20 und Abb. 21 zu sehen. Die Ergebnisse werden erst ab einer Eindringtiefe von 100 nm gezeigt, da zum einen Einflüsse von Spitzenverrundung nicht betrachtet werden sollen und es zum anderen auch messtechnische Gründe gibt, die bei den gewählten Versuchsparametern eine Messung unterhalb von 100 nm verfälschen. Diese messtechnischen Probleme werden in Kapitel 5 noch genauer diskutiert.

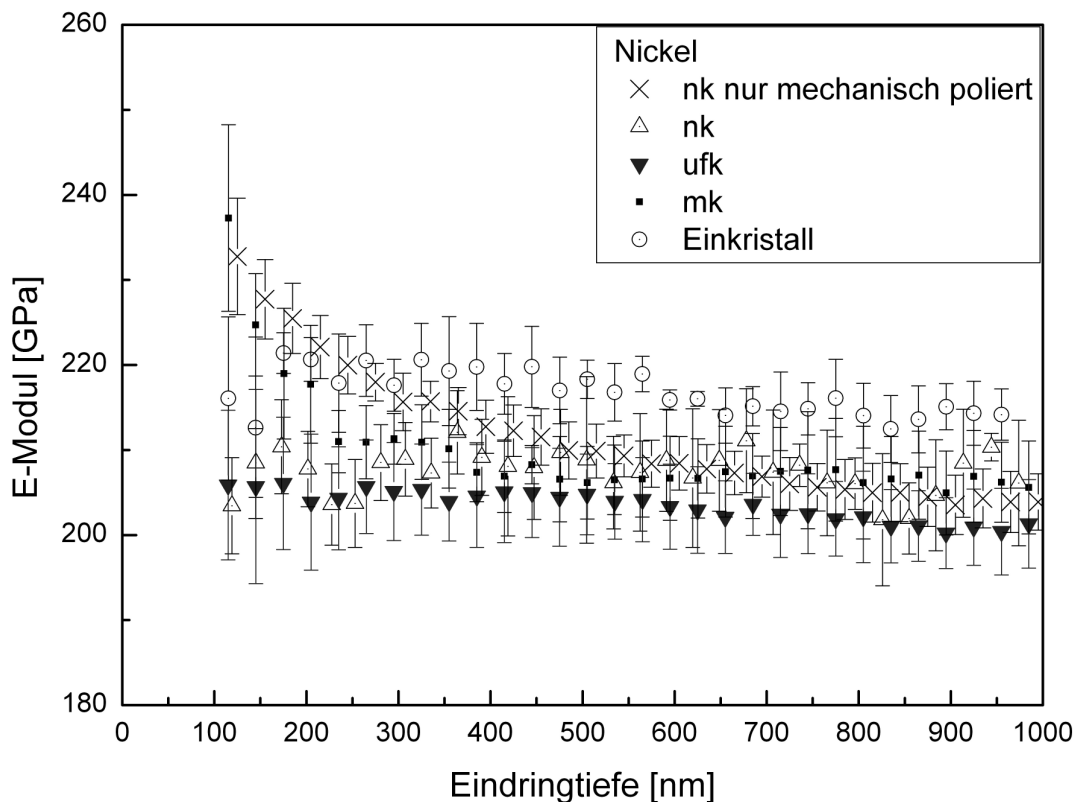


Abbildung 20: Vergleich der gemessenen E-Moduln (Mittelwerte aus jeweils mindestens 5 Messungen) über der Eindringtiefe für die verschiedenen Nickelproben

In Abb. 20 ist klar zu sehen, dass sich die E-Moduln der Nickelproben mit den verschiedenen Korngrößen ab einer Eindringtiefe von 300 nm nur im Rahmen des Messfehlers unterscheiden. Einzig der E-Modul des 111-Einkristalls liegt im gesamten Messbereich höher. Dies kann durch die elastische Anisotropie in Metallen mit kubischen Gittern erklärt werden. Die (111)-Ebene ist die dichtest gepackte Ebene im kubisch flächenzentrierten Gitter. Der Kristall besitzt in dieser Richtung den höchsten E-Modul [97]. Dies stimmt auch mit Untersuchungen von Vlassak und Nix [98] überein, die zeigen, dass bei Cu Einkristallen der durch Nanoindentation mit einer Berkovich-Spitze bestimmte E-Modul in der (111)-Ebene am höchsten ist. Eine andere mögliche Erklärung wäre ein beim 111-Einkristall stärkerer pile-up als beim polykristallinen Ni während des Eindruckversuchs. Der erhöhte E-Modul des 111-Einkristalls ist für die Ergebnisse dieser Arbeit nicht weiter relevant und wird daher nicht weiter untersucht.

Die Mittelwerte der E-Moduln ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Mittelwerte wurden über einer Eindringtiefe von 100 nm bis 1000 nm errechnet, außer der Mittelwert des E-Moduls für das

mk Ni und das nur mechanisch polierte nk Ni, welche erst für die Werte ab einer Eindringtiefe von 200 nm berechnet wurde.

Material	E-Modul / GPa	Härte / GPa	Rauigkeit R_a / nm
nk Ni (nur mechanisch poliert)	209 ± 5	$5,7 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$
nk Ni	207 ± 6	$5,3 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,7$
ufk Ni	204 ± 6	$2,9 \pm 0,1$	$4,8 \pm 1,5$
mk Ni	208 ± 5	$1,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 2,0$
(111)-Einkristall Ni	217 ± 4	$1,7 \pm 0,1$	
Ni polykristallin [99]	210		

Tabelle 1: E-Modul und Härte für alle untersuchten Nickelproben, gemittelt zwischen einer Eindringtiefe von 100 nm und 1000 nm bzw. 200 nm und 1000 nm für nur mechanisch poliertes nk Ni und mk Ni, sowie Rauigkeit R_a und Literaturwert des E-Moduls für polykristallines Ni aus [99]

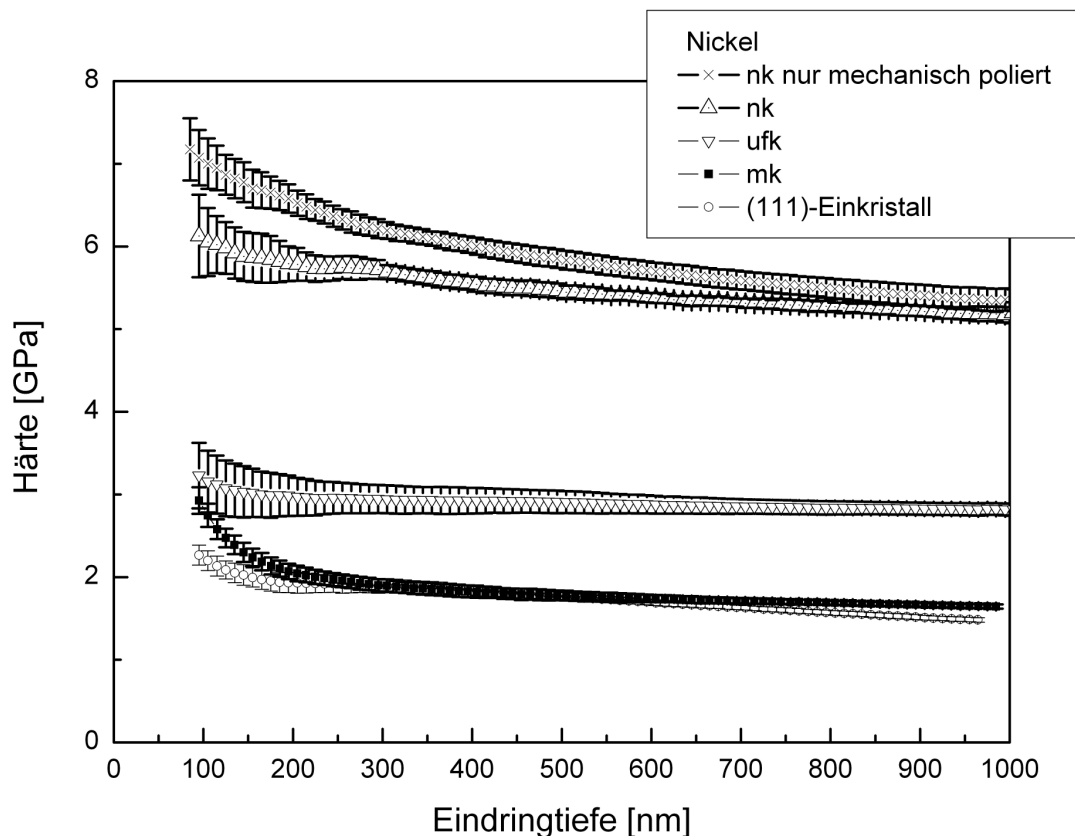


Abbildung 21: Vergleich der gemessenen Härten über der Eindringtiefe für die verschiedenen elektropolierten Nickelproben sowie einer rein mechanisch polierten nk Nickelprobe

In Abb. 21 sind die gemessenen Härten über der Eindringtiefe ins Material für die verschiedenen untersuchten Korngrößen an elektropolierten Proben, sowie einer rein mechanisch polierten nk Nickel Probe gezeigt. Die Unterschiede in den Härten zwischen den Proben mit verschiedenen Korngrößen sind deutlich zu erkennen. Das mk Ni und der Ni(111)-Einkristall weisen die niedrigsten Härte aller Proben mit $1,8 \pm 0,1$ GPa für das mk Ni und $1,7 \pm 0,1$ GPa für den Einkristall auf, wobei beim Einkristall ein deutlicheres Absinken im Härteverlauf zu erkennen ist. Das ufk Ni liegt mit seiner Härte von $2,9 \pm 0,1$ GPa im Bereich zwischen mk/Einkristall und nk Nickel und zeigt einen sehr konstanten Verlauf über der Eindringtiefe. Das rein mechanisch polierte nk Ni zeigt mit $5,7 \pm 0,3$ GPa die höchste Härte und ein deutliches Absinken im Härteverlauf ähnlich dem des Einkristalls. Das wie die übrigen Proben zusätzlich elektropolierte Nickel besitzt die zweitgrößte Härte von $5,3 \pm 0,2$ GPa. Vom Verlauf her ähneln sich die Kurven stark jedoch zeigt das rein mechanisch polierte nk Ni im gesamten Bereich der Eindringtiefe eine höhere Härte sowie eine größere Streuung.

Die angegebenen Werte der Härten sind Mittelwerte ab einer Eindringtiefe von 200 nm bis zur maximalen Tiefe. Das Absinken im Härteverlauf von nk Ni und Ni(111)-Einkristall deutet auf Kriechen während des Versuchs hin. In Tabelle 1 sind nochmals die Mittelwerte der Härten für die elektropolierten Proben aufgeführt, jeweils berechnet ab einer Eindringtiefe von 200 nm. Die Rauigkeiten der Oberflächen der Proben sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Auswertungen der Materialparameter mittels der Neuronalen Netze lieferten die Parameter, welche in Tabelle 2 aufgeführt sind. Diese werden später zur Modellierung von zyklischen Indentationen genutzt. Die neuronalen Netze werden hier als reine „Blackbox“ benutzt und sind in [92] genauer beschrieben, eine kurze Beschreibung des notwendigen Versuchs um die Eingangsdaten zu erhalten ist in Kapitel 3.2.1 enthalten.

E	k_0	γ	β	c	b	m	η
[GPa]	[MPa]	[GPa]	[-]	[GPa]	[-]	[-]	[MPa ^m s]
107,3	220,15	4999,3	6,58	10578,9	7,25	9,0	1×10^{29}

Tabelle 2: Materialparameter ermittelt durch Neuronale Netze mit E: E-Modul, k_0 : Fließspannung, γ : Anfangssteigung der isotropen Verfestigung, β : Parameter für isotrope Verfestigung, c: Anfangssteigung der kinematischen Verfestigung, b: Parameter für kinematische Verfestigung, m: Viskositätsexponent, η : Viskositätsparameter

Die starke Abweichung des E-Moduls ist eine Schwäche dieses Verfahrens. Tyulyukovskiy argumentierte in seiner Arbeit [92], dass der gemessene E-Modul im Gegensatz zu den plastischen und viskosen Materialeigenschaften stark durch die Maschinensteifigkeit beeinflusst wird, die wiederum von der Montage des Prüfkörpers, dem Lastrahmen, der Maschine und der Klebung der Probe abhängt. Bei pyramidenförmigen Prüfkörpern kann die Maschinensteifigkeit leicht durch die Anwendung der Oliver-Pharr-Methode bestimmt und korrigiert werden. Für kugelförmige Prüfkörper ist dieses Verfahren jedoch nicht ohne weiteres anwendbar. Da das Verfahren der Auswertung mittels Neuronaler Netze hier nur als „Blackbox“ angewendet wird und die Resultate der mit den ermittelten Parametern durchgeführten FEM gut mit den Experimenten übereinstimmten wurde dieses Verhalten hier nicht weiter untersucht.

4.2 Zyklische Gleitversuche

4.2.1 Reibungskoeffizient

Um den Einfluss der Korngröße auf das Gleitverhalten und den Einfluss gleitender Belastung auf die Mikrostruktur zu untersuchen wurden zyklische Gleitversuche durchgeführt. Aus der Messung lässt sich die Entwicklung des Reibungskoeffizienten über der Zyklenzahl bestimmen. Die Gleitexperimente wurden nach der Methode die in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist durchgeführt. Es wurde eine diamantene Kugelspitze mit einem Radius von 10 μm verwendet. Mit dieser wurde zuerst ein Eindruckversuch bis zu einer Tiefe von 50 nm durchgeführt und dann die hierfür benötigte Last während des anschließenden zyklischen Gleitens konstant gehalten. Es wurden jeweils 3 Versuche mit einer Zyklenzahl von 1000 Zyklen (Abb. 22) und Versuche bis zu einer Zyklenzahl von 5000 Zyklen (Abb. 23) ausgewertet. Für nanokristallines Nickel wurden Versuche sowohl an nur mechanisch poliertem wie auch an noch zusätzlich elektropolierten Proben durchgeführt. Die anderen Proben waren alle mechanisch und anschließend elektropoliert.

In Abb. 22 ist der Verlauf der Reibungskoeffizienten für mk, ufk und nk Nickel über der Zyklenzahl für zyklische Gleitexperimente aufgetragen. Der Mittelwert aus jeweils drei Messungen sowie die Standardabweichung sind gezeigt. Bei allen Versuchen und Korngrößen zeigt sich während der anfänglichen zyklischen Belastung ein Absinken des Reibungskoeffizienten. Diese Einlaufphase dauert je nach Material zwischen 20 und 300 Zyklen.

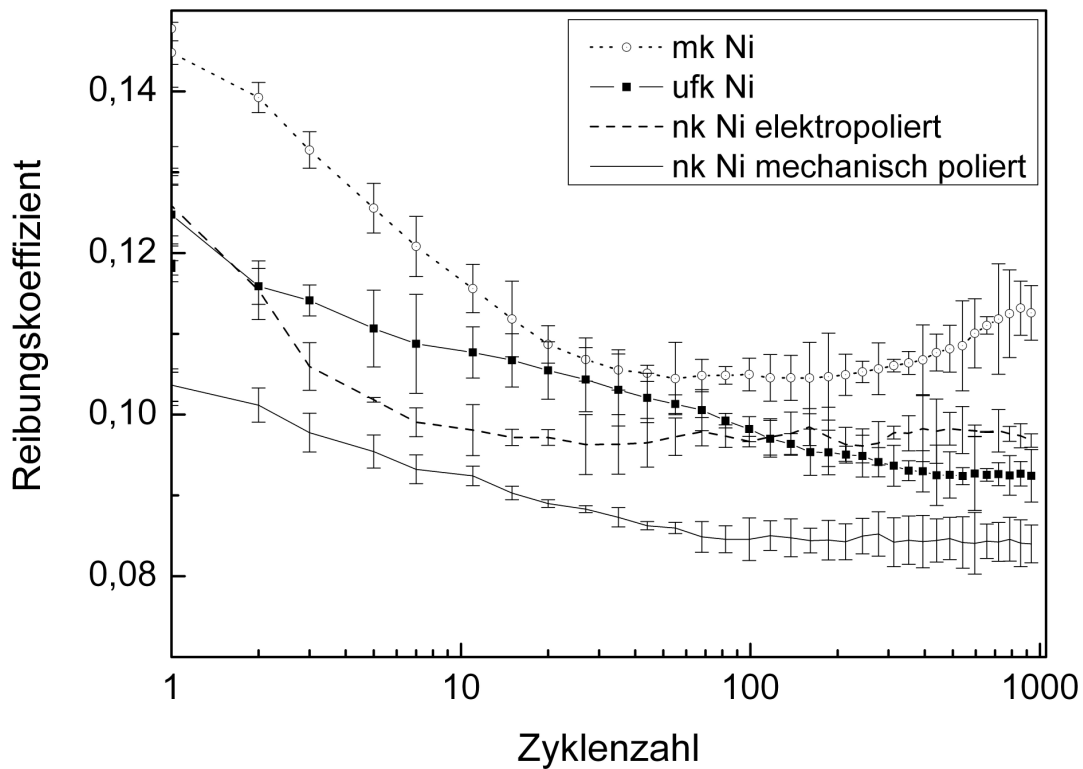


Abbildung 22: Vergleich der Entwicklung des Reibungskoeffizienten von mk, ufk und nk Nickel über der Zyklenzahl bei Gleitversuchen mit einer Kugelspitze (Radius 10 μ m), der Mittelwert aus jeweils drei Messungen ist gezeigt

Das mk Nickel zeigt über der gesamten Zyklenzahl den höchsten, das nur mechanisch polierte nk Nickel den niedrigsten Reibungskoeffizienten. Das ufk Nickel liegt im Reibungskoeffizienten zwischen diesen beiden. Das nk und ufk Nickel zeigen nach der Einlaufphase einen konstanten Reibungskoeffizienten bis zum Ende des Versuchs bei 1000 Zyklen, das mk Nickel zeigt nach dem Absinken des Werts im Bereich des Einlaufens einen erneuten Anstieg nach circa 200 Zyklen. In dieser Versuchsreihe zeigt das elektropolierte nk Nickel einen deutlich höheren Reibungskoeffizienten als die nur mechanisch polierte Probe.

In Abb. 23 sind einzelne Gleitversuche mit den selben Parametern wie in Abb. 22 aber bis zu einer Zyklenzahl von 5000 Zyklen gezeigt. Es ist in eine Messung für nur mechanisch poliertes nk Ni (gestrichelte Linie) und zwei Messungen für zusätzlich elektropoliertes nk Ni (durchgezogene Linien) aufgetragen. Im analysierten Versuch mit nur mechanisch poliertem

nk Nickel ist ein kontinuierlicher Abfall des Werts des Reibungskoeffizienten zu erkennen. Der Reibungskoeffizient nimmt die kleinsten Werte aller verglichenen Versuche an. Das zusätzlich elektropolierte nk Ni zeigt in einem Versuch nach 50 Zyklen einen starken Anstieg im anderen nach leichtem Anstieg zwischen 60 und 1000 Zyklen einen weiteren Abfall im Wert des Reibungskoeffizienten.

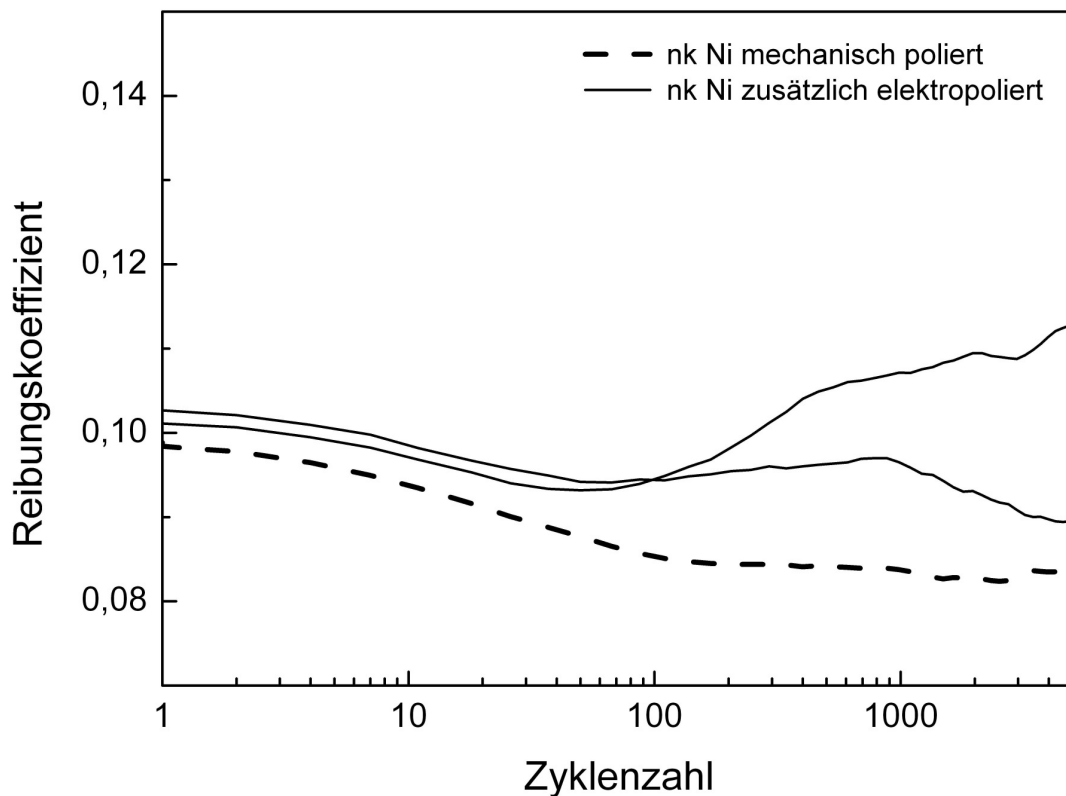


Abbildung 23: Entwicklung der Reibungskoeffizienten von nur mechanisch poliertem und zusätzlich elektropoliertem nk Nickel über der Zyklenzahl (bis 5000 Zyklen) bei Gleitversuchen mit einer Kugelspitze (Radius 10 μm) und einer anfänglichen Eindringtiefe von 50 nm

4.2.2 Mikrostruktur

4.2.2.1 Analyse der Mikrostruktur mittels fokussierter Ionenstrahlmikroskopie

Mittels des fokussiertem Ionenstrahl Mikroskops wurden Bilder der Oberfläche von Gleitpfaden erstellt, sowie mit dem Ionenstrahl Material senkrecht zu den Gleitpfaden abgetragen um Abbildungen der Kornstruktur des Querschnitts erstellen zu können. Um bei den Aufnahmen des Querschnitts ein möglichst scharfe Kante zu erhalten wird vor dem Abtrag eine dünne Schutzschicht aus Platin aufgebracht. Diese ist in den Abbildungen der Querschnitte als homogene Schicht zu erkennen. Die Querschnitte sind unter einem Winkel von 52° aufgenommen.

Um die Entwicklung der Mikrostruktur während der Gleitversuche zu beobachten, wurden für nk Nickel Aufnahmen der Gleitpfade nach verschiedenen Zyklenzahlen (100, 1000 und 5000 Zyklen) für mk und ufk Nickel nach von 1000 und 5000 Zyklen, gemacht.

Bei nk Nickel (elektropoliert) ist in der Oberfläche der Gleitspur nach 100 Zyklen (Abb. 24) eine teilweise Vergrößerung der Kornstruktur zu sehen. Es hat sich noch keine sichtbare Rauigkeit in der belasteten Spur gebildet und es sind nur einige kleine Extrusionen am Rand der Spur zu erkennen. Die Spur hat eine Breite von ca. $1,7 \mu\text{m}$.

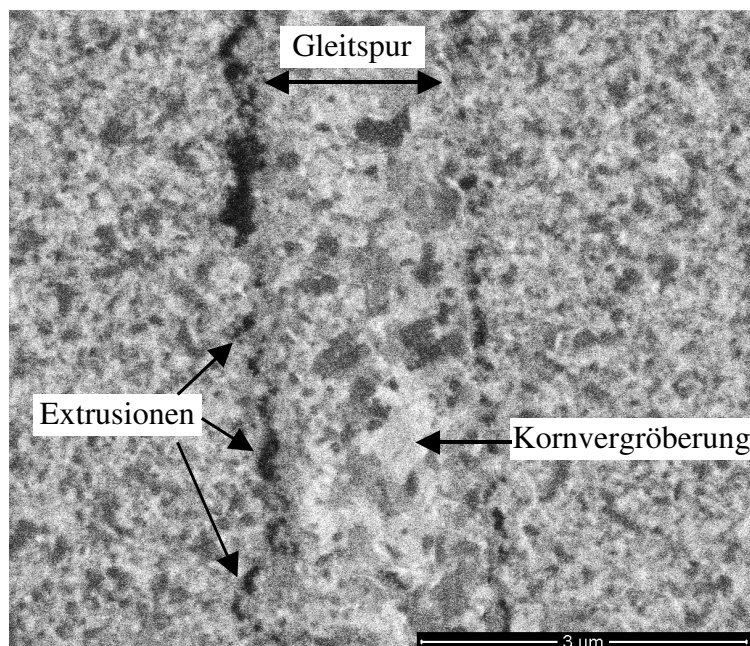


Abbildung 24: FIB Aufnahme einer Gleitspur auf elektrolytiertem nk Ni nach 100 Gleitzyklen

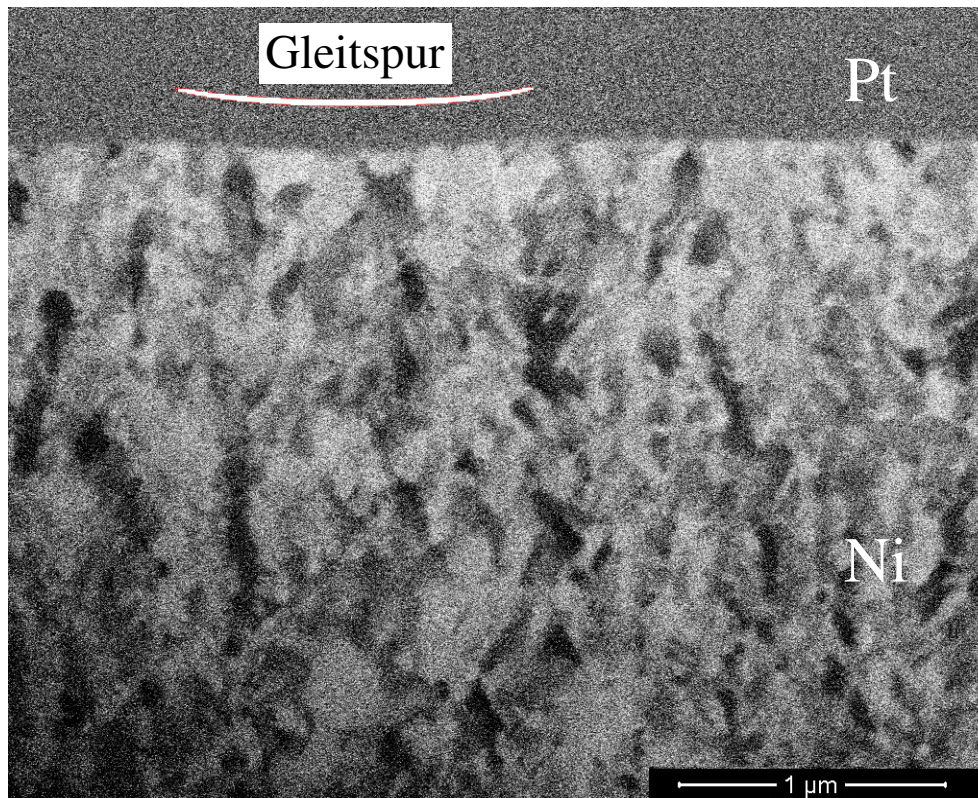


Abbildung 25: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf elektropliertem nk Ni nach 100 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

Im Querschnitt einer Gleitspur in elektropliertem nk Ni nach 100 Gleitzyklen (Abb. 25) ist keine klare Änderung der Mikrostruktur unterhalb der Gleitspur im Vergleich zum umliegenden unbelasteten Material zu erkennen. Die Spur weist nur eine leichte Vertiefung auf, der Bereich der Spur ist mit dem weißen Bogen gekennzeichnet.

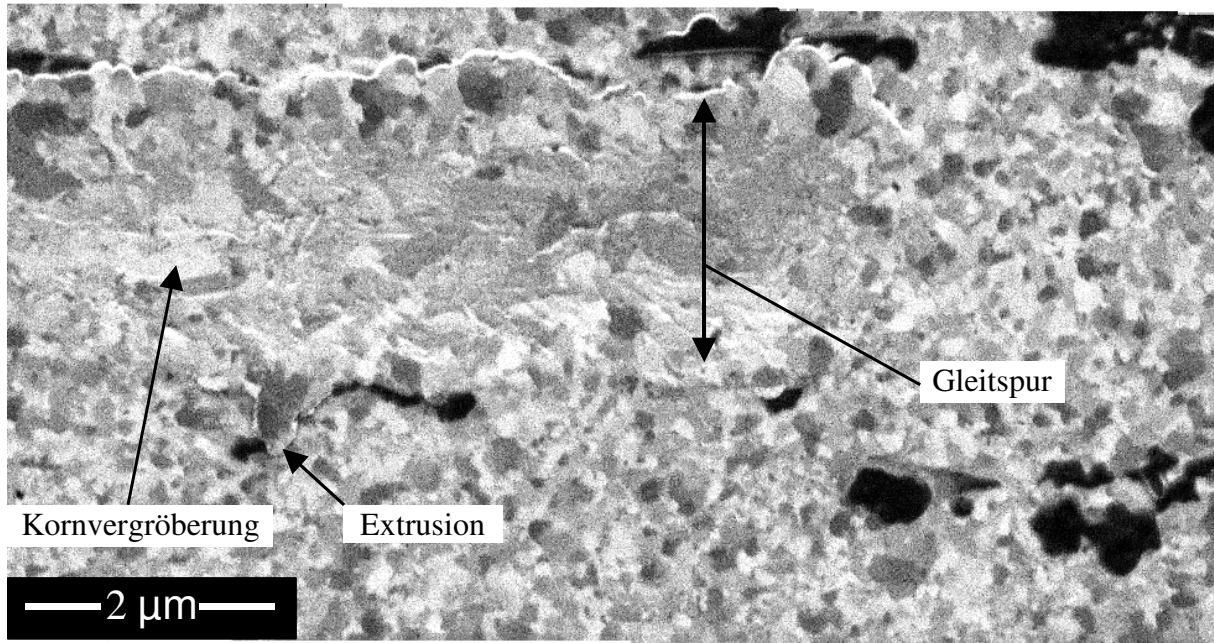


Abbildung 26: FIB-Aufnahme einer Gleitspur auf mechanisch poliertem nk Ni nach 1000 Gleitzyklen

Nach 1000 Gleitzyklen ist in Abb. 26 eine deutliche Kornvergrößerung in der Gleitspur zu erkennen. Es hat sich ein deutlich sichtbare Rauigkeit sowie mehrere und größere Extrusionen ausgebildet. Die breite der Spur beträgt ca. $1,9 \mu\text{m}$ und unterscheidet sich damit in der Breite kaum von der Spur nach 100 Zyklen. Das Kornwachstum ist auch klar im Querschnitt (Abb. 27) der Probe zu sehen. Die gewachsenen Körner befinden sich in einem halbkreisförmigen Bereich unter der Gleitspur.

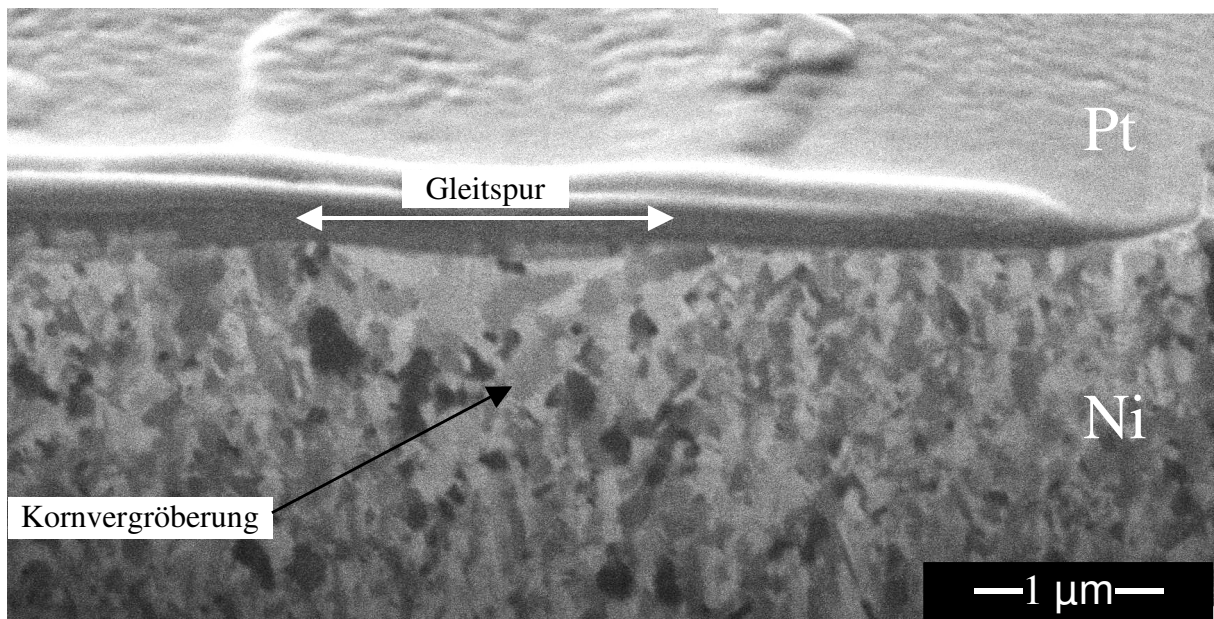


Abbildung 27: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf mechanisch poliertem nk Ni nach 1000 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

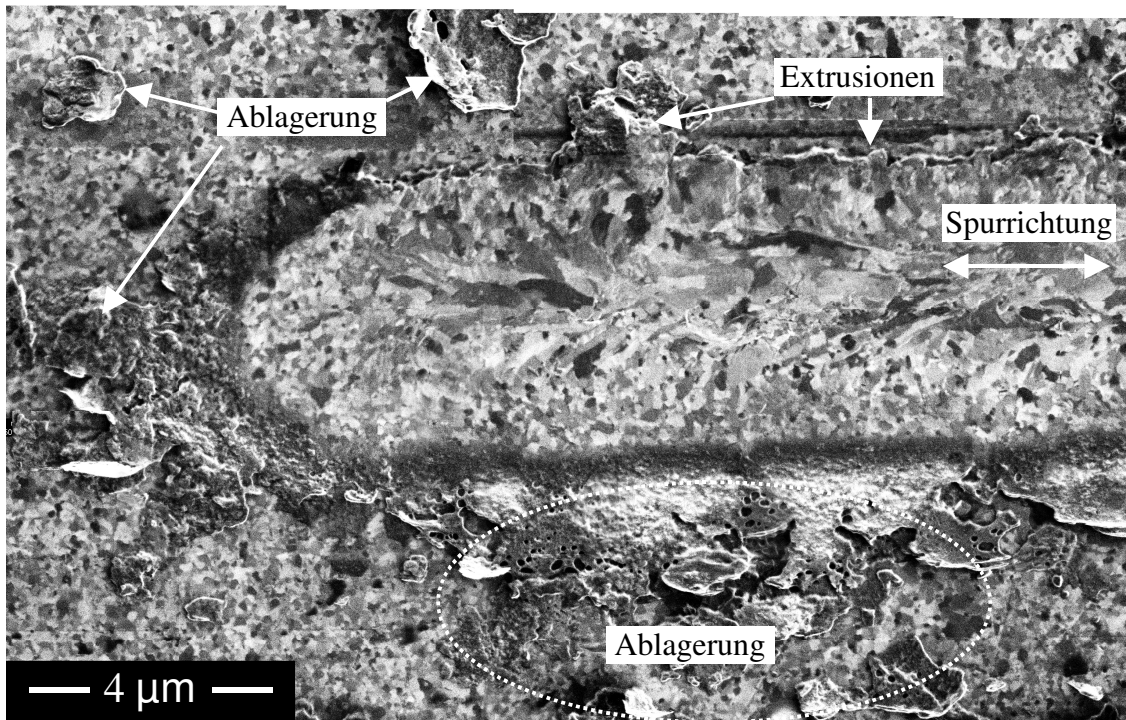


Abbildung 28: FIB Aufnahme einer Gleitspur auf mechanisch poliertem nk Ni nach 5000 Gleitzyklen

In Abb. 28 ist eine Gleitspur nach 5000 Zyklen in mechanisch poliertem nk Ni von oben gesehen gezeigt. Die Spur ist mit $4,8 \mu\text{m}$ deutlich breiter als nach 1000 Zyklen. Das Kornwachstum ist in der Mitte der Spur am ausgeprägtesten mit deutlich in Spurrichtung elongierten Körnern. Zum Rand der Spur nimmt die Korngröße stark ab und es sind große Extrusionen sowie Ablagerungen am gesamten Rand vorhanden. Die Ablagerungen liegen zum einen Teil partikelförmig in Abstand zur Gleitspur vor, zum anderen Teil gehen sie bis zum Rand der Gleitspur. Es handelt sich zum einen um Abrieb des Ni, zum anderen aber wahrscheinlich auch zu einem gewissen Anteil um Ablagerung von C, wie noch in Kap. 4.3.3 erläutert wird.

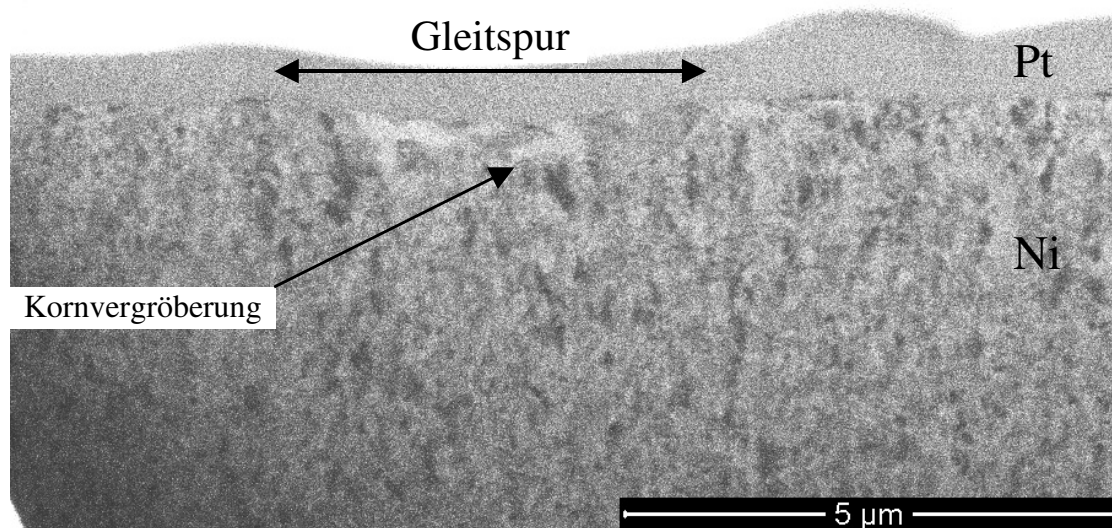


Abbildung 29: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf mechanisch poliertem nk Ni nach 5000 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

Auch im Querschnitt der Gleitspur nach 5000 Zyklen in mechanisch poliertem nk Ni (Abb. 29) zeigt sich das Kornwachstum vor allem in der Mitte der Spur und ist im Verhältnis zur Breite der Spur nicht bis in solche Tiefen wie bei der Spur nach 1000 Zyklen Belastung vorgedrungen. Absolut geht der Bereich des Kornwachstums sowohl beim untersuchten Querschnitt nach 1000 Zyklen Belastung als auch 5000 Zyklen Belastung bis zu einer Tiefe von circa 0,7 µm.

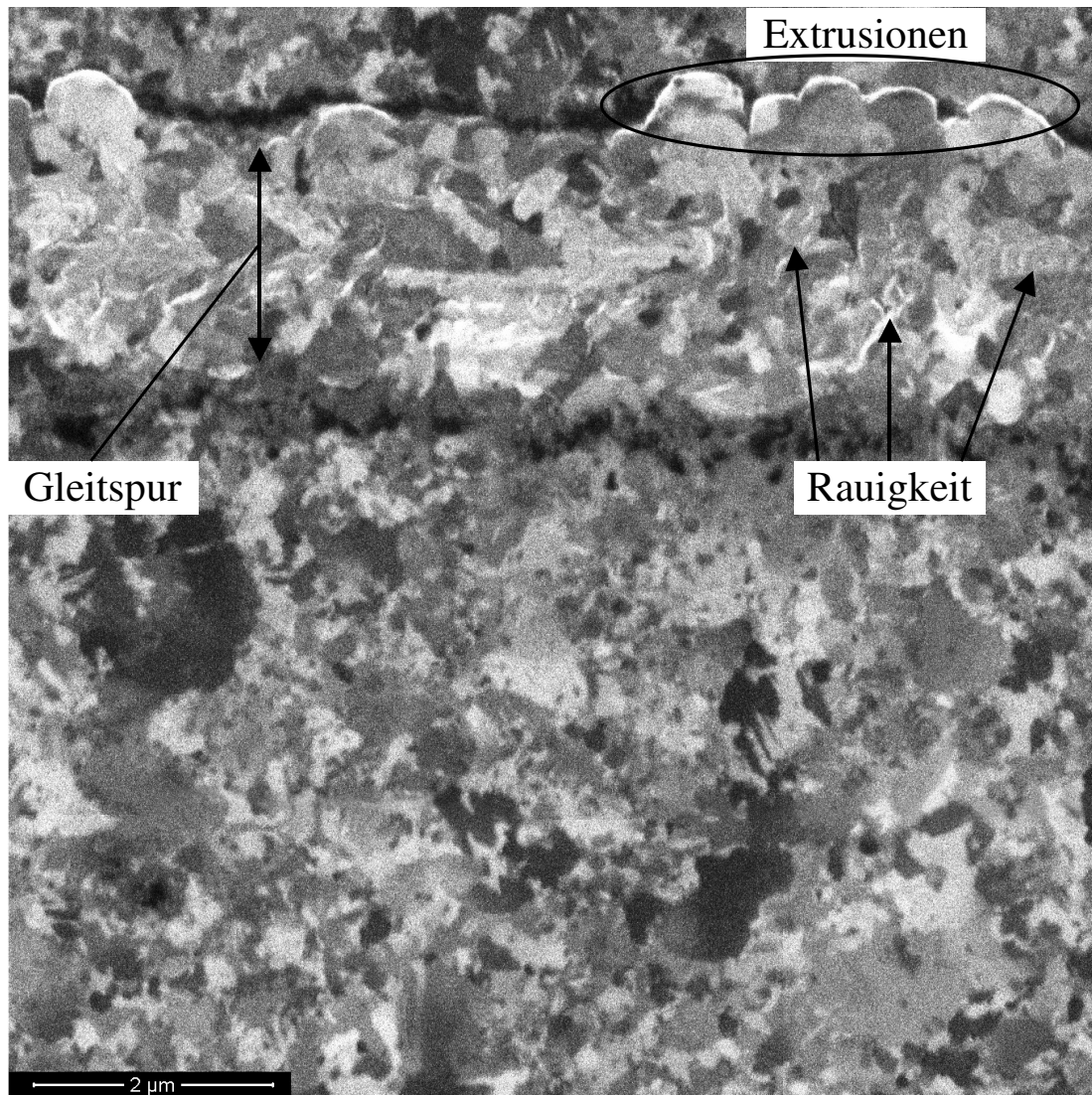


Abbildung 30: FIB Aufnahme einer Gleitspur auf ufk Ni nach 1000 Gleitzyklen

In Abb. 30 ist die Draufsicht einer ufk Nickelprobe mit einer Gleitspur nach 1000 Zyklen zu sehen. Es haben sich am Rand der Spur große Extrusionen gebildet die Körner verschiedener Orientierung beinhalten. Die Spur selbst weist deutliche Rauigkeit auf. Im Vergleich mit dem unbelasteten Material ist eine Abnahme der Anzahl der kleinsten Körner zu erkennen.

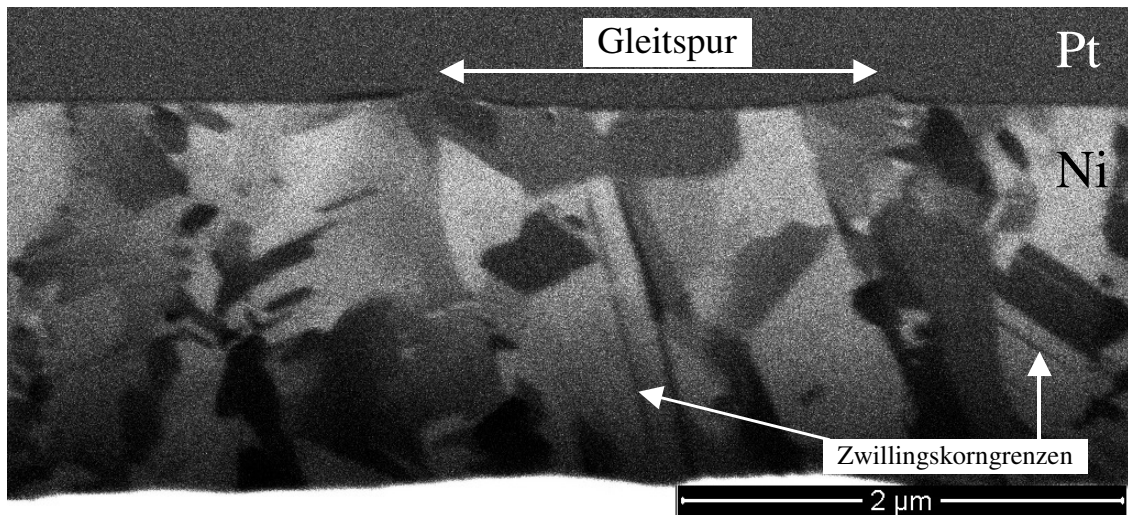


Abbildung 31: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf ufk Ni nach 1000 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

In Abb. 31 ist der Querschnitt dieser Spur abgebildet. Im eher unbelasteten Bereich des Materials sind sehr viele Zwillingskorngrenzen zu erkennen, im belasteten Bereich scheinen weniger Zwillinge vorhanden zu sein. Eine deutliche Änderung der Korngröße ist auch im Schnitt nicht zu erkennen. Nach 5000 Zyklen Gleitbelastung sieht die Spur aus wie in Abb. 32 gezeigt.

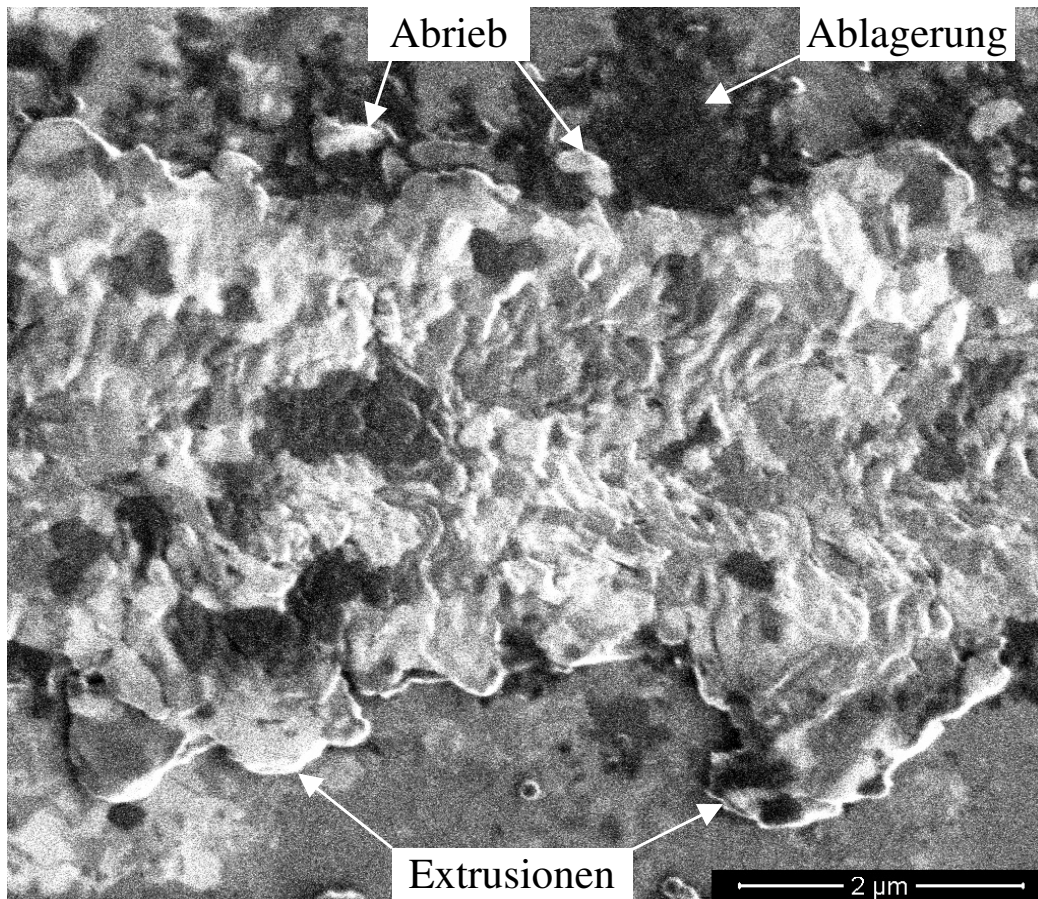


Abbildung 32: FIB Aufnahme einer Gleitspur auf ufk Ni nach 5000 Gleitzyklen

Es bilden sich nach 5000 Gleitzyklen (Abb. 32) sehr große Extrusionen und die sichtbare Rauigkeit hat im Vergleich zur mit 1000 Zyklen belasteten Spur stark zugenommen. Außerhalb der Spur zeigt sich partikelförmiger Abrieb des Ni (hell) und Ablagerungen (dunkel), welche wahrscheinlich aus C bestehen (siehe Kap 4.3.3). Im Querschnitt zeigt sich in Abb. 33 ebenfalls die mit der Zyklenzahl zunehmende Tendenz, dass Zwillinge und der Anteil der sehr kleinen Körner im deformierten Bereich unterhalb der Gleitspur (gepunktete Linie) verschwinden und sich somit die Kornstruktur leicht ändert.

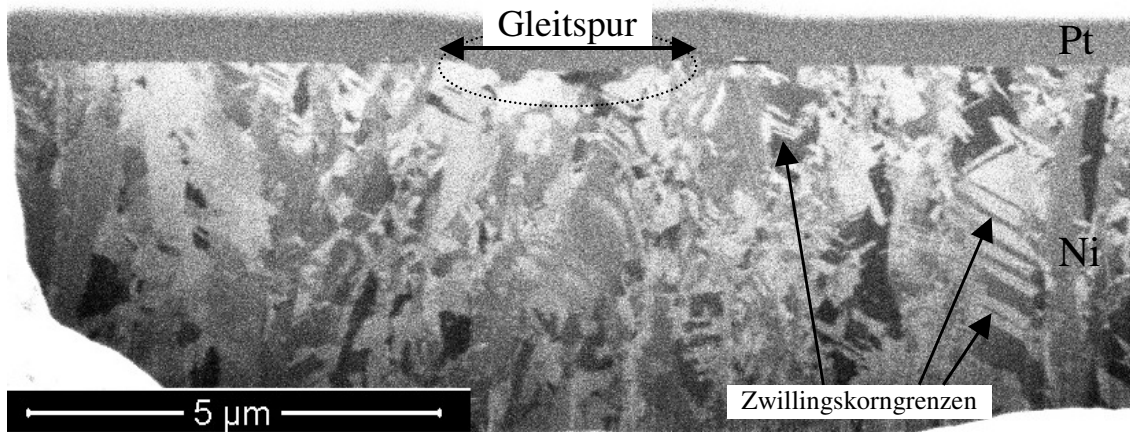


Abbildung 33: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf ufk Ni nach 5000 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

Die Entwicklung der Mikrostruktur von mk Nickel nach einer zyklischen Gleitbelastung von 1000 und 5000 Zyklen ist in Abb. 34 bis Abb. 37 gezeigt.

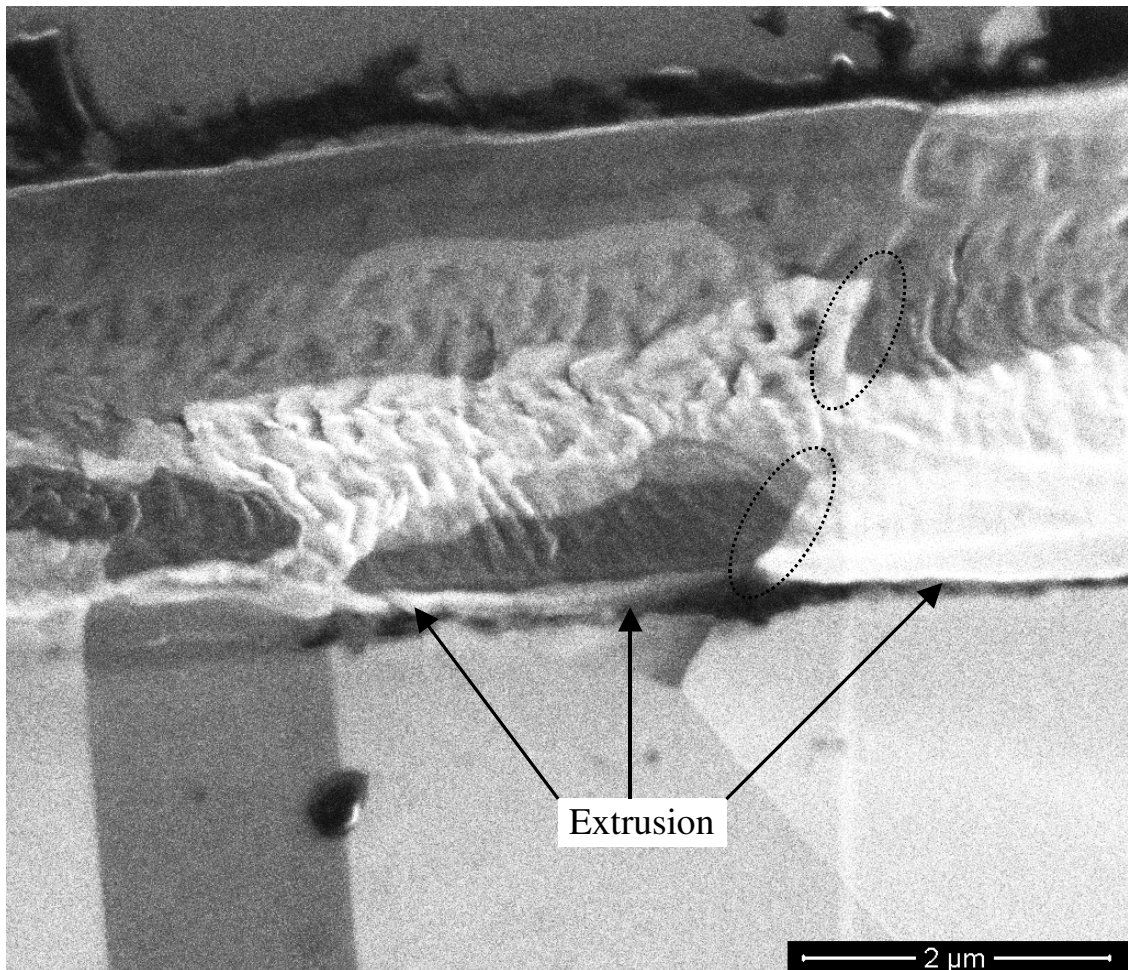


Abbildung 34: FIB Aufnahme einer Gleitspur auf mk Ni nach 1000 Gleitzyklen

In Abb. 34 sind nach 1000 Zyklen Gleitbelastung geringe Extrusionen zu erkennen, die soweit zu erkennen ist jeweils nur eine kristallographische Orientierung besitzen und je nach dieser verschieden groß sind. In der Spur, die eine Breite von ca. 2.8 μm aufweist, hat sich eine wellenartige Rauigkeit gebildet und es entstanden kleinere in Gleitrichtung elongierte Körner. Sehr gut ist die Änderung der Orientierung der neu gebildeten kleinen Körner an den Korngrenzen des Ursprungsmaterials zu erkennen, in der Abbildung durch gepunktete Ellipsen gekennzeichnet.

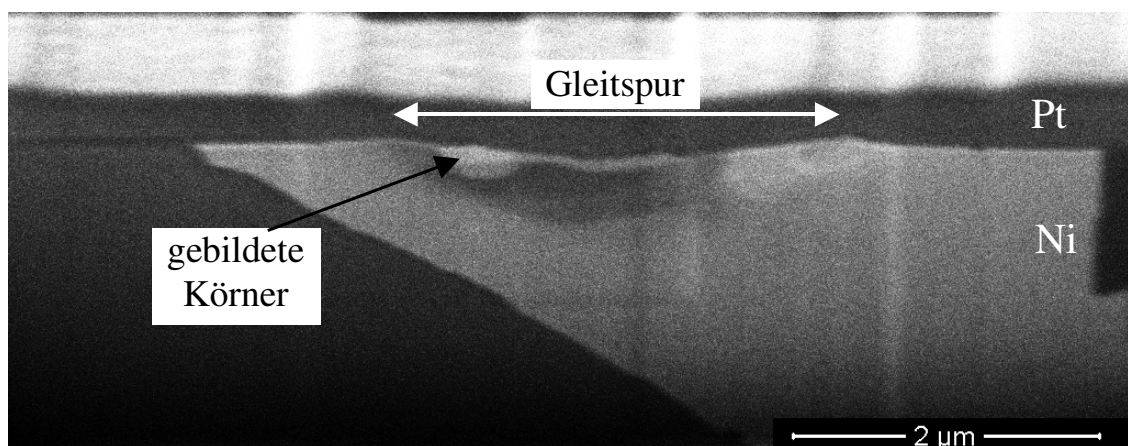


Abbildung 35: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf mk Ni nach 1000 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

Im Schnitt (Abb. 35) dieser Gleitspur nach 1000 Zyklen in mk Ni ist die Bildung einiger kleinerer Körner sowie Kontrastunterschiede unterhalb der Spur zu erkennen. Nach unten hin zum ursprünglichen Material können keine Körner definiert werden. Dies deutet auf stark gestörte Kristallgitter hin. Im hier gezeigte Schnitt der Gleitbelastung wurde nur ein einzelnes Korn des Ausgangsmaterials belastet.

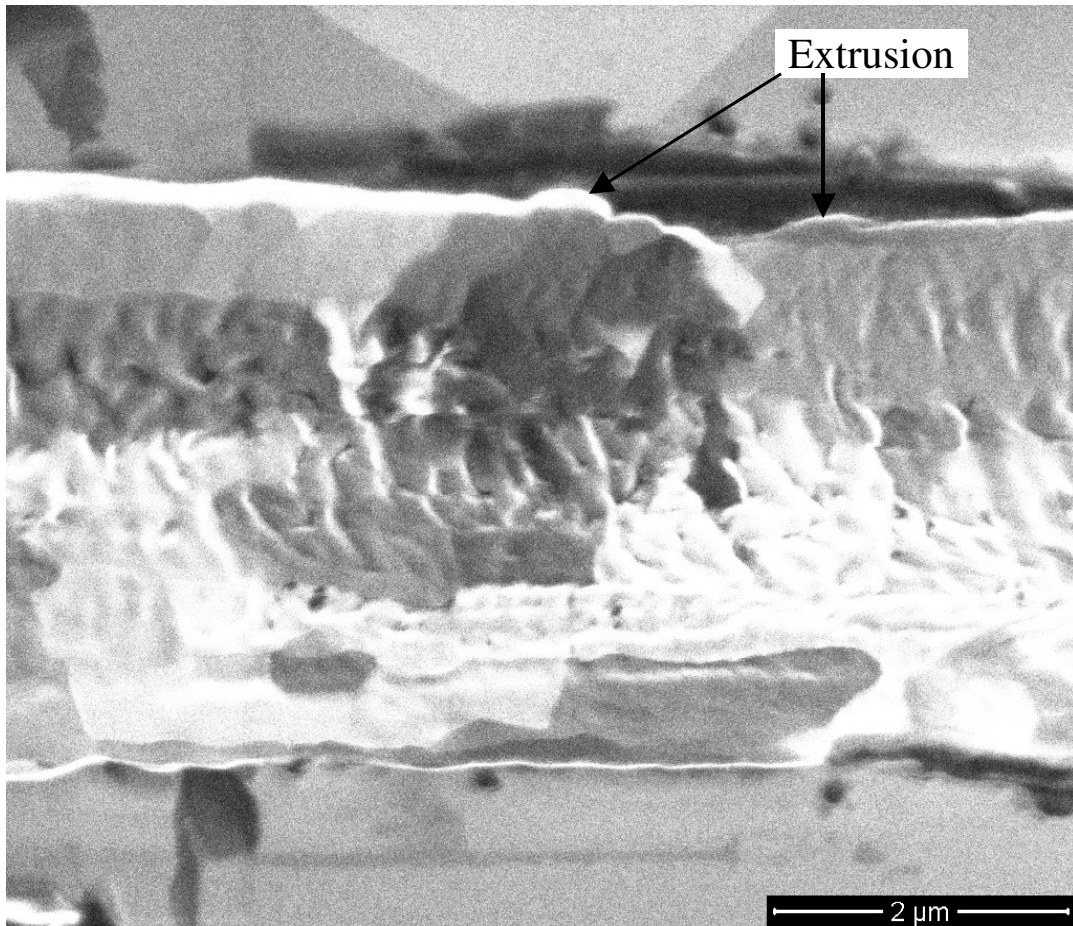


Abbildung 36: FIB Aufnahme einer Gleitspur auf mk Ni nach 5000 Gleitzyklen

In Abb. 36 ist eine Gleitspur nach 5000 Zyklen in mk Nickel abgebildet. Die wellenartige Rauigkeit der Oberfläche ist stärker ausgeprägt als nach 1000 Zyklen, die Extrusionen wirken ungleichmäßiger und die Breite der Spur ist mit $3,1\ \mu\text{m}$ etwas größer als nach 1000 Zyklen. Im Schnitt in Abb. 37 sind deutlich die gebildeten kleinen Körner unterhalb der Gleitspur zu erkennen. Sie weisen klare Korngrenzen auf.

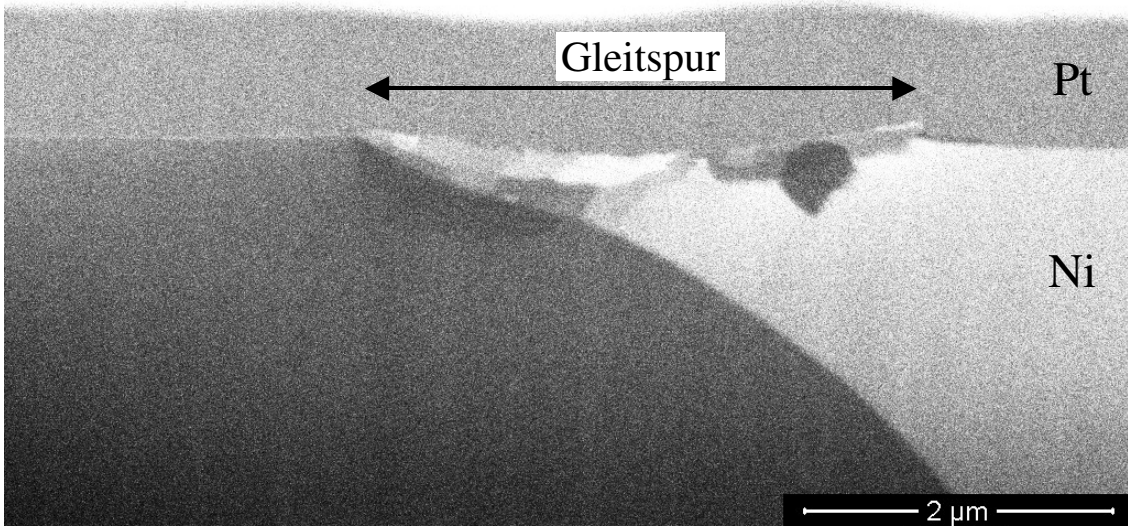


Abbildung 37: FIB Aufnahme des Querschnitts einer Gleitspur auf mk Ni nach 5000 Gleitzyklen, Aufnahmewinkel 52°

4.2.2.2 Untersuchung der Probenoberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie

Die Topographie der Probenoberfläche nach den zyklischen Gleitversuchen mit einer Kugelspitze (Radius 10 μm) wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. In Abb. 38 - Abb. 41 sind verschiedene Darstellungen der Aufnahmen der Probenoberfläche mit einem Gleitpfad nach 1000 Zyklen für mechanisch poliertes nk Ni (Abb. 38), für zusätzlich elektropoliertes nk Ni (Abb. 39), für elektropoliertes ufk Ni (Abb. 40) und für einen Gleitpfad nach 5000 Zyklen für elektropoliertes mk Ni (Abb. 41) gezeigt.

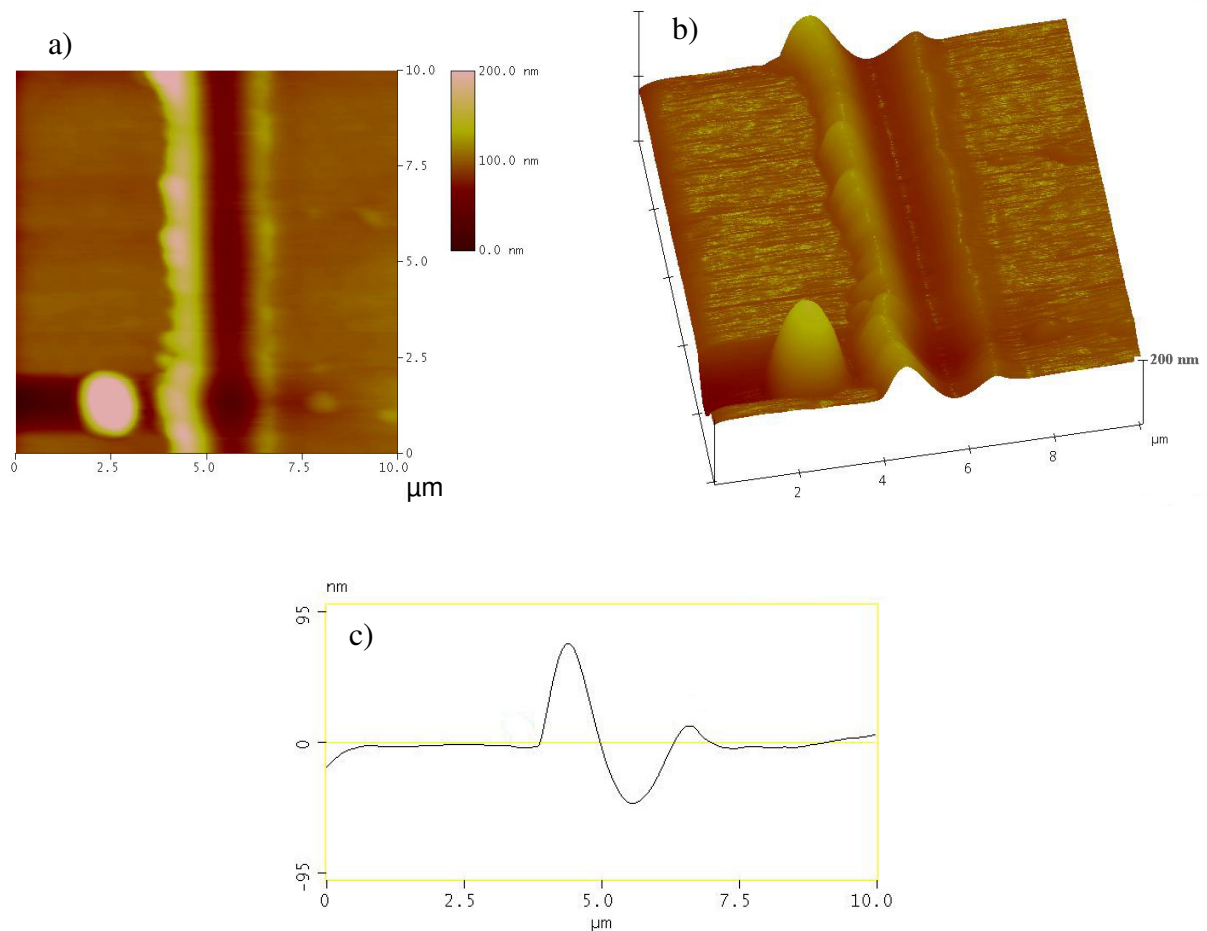


Abbildung 38: Verschiedene Darstellungen von AFM-Aufnahmen der Gleitspur in mechanisch poliertem nk Nickel nach 1000 Zyklen Belastung: a) Draufsicht, b) Oberflächenplott in schräger Draufsicht, c) Oberflächenprofil senkrecht zur Gleitspur

Beim mechanisch polierten nk Ni (Abb. 38) ist eine relativ glatte und homogene Gleitspur zu erkennen. Der Grat links von der Gleitspur ist durchgehend höher und breiter. Dies ist in allen

Abbildungen (Abb. 38a-c) gut zu erkennen. Mögliche Ursache hierfür kann eine leichte Verkippung der Probe während des zyklischen Versuchs sein.

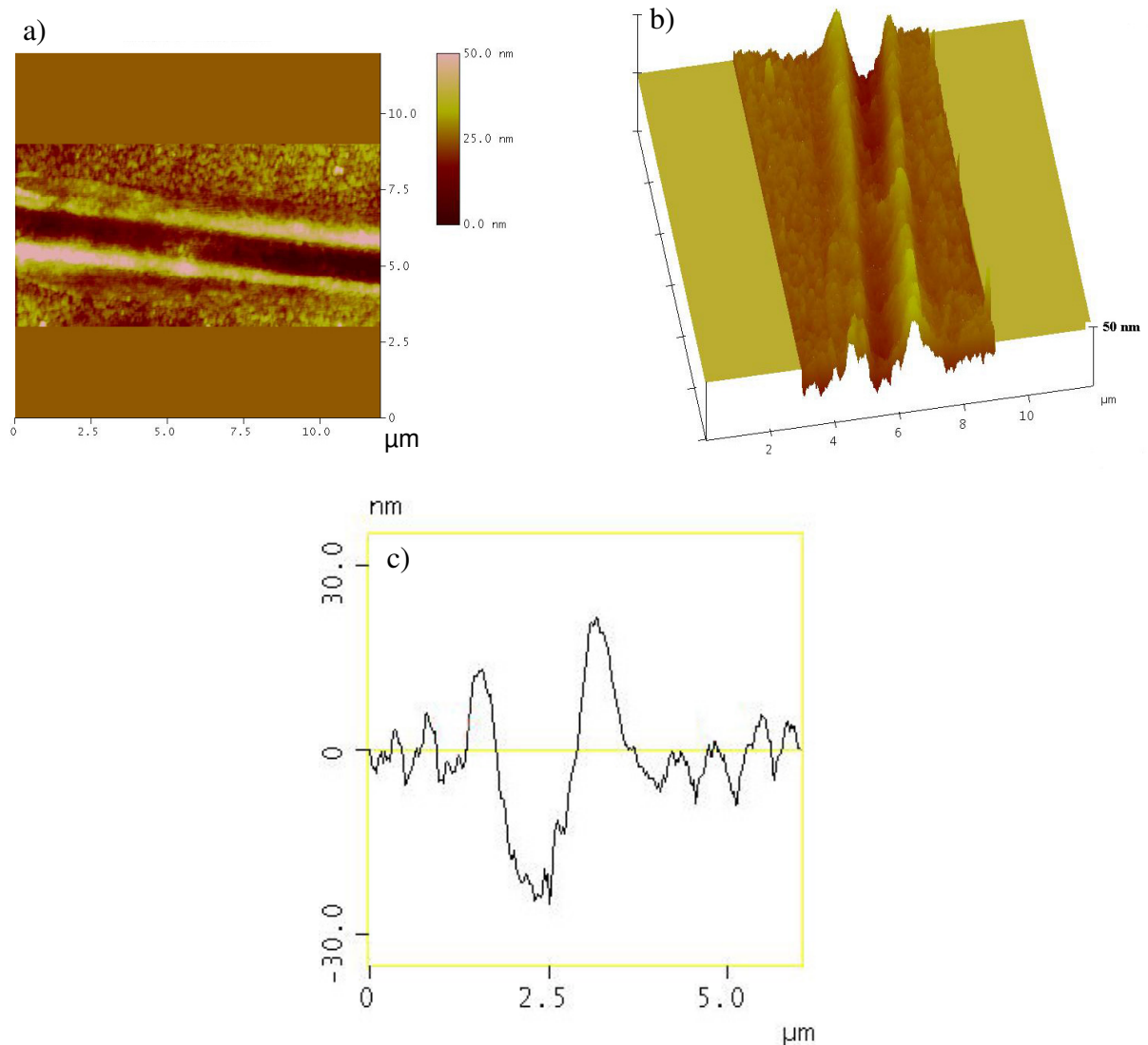


Abbildung 39: Verschiedene Darstellungen von AFM-Aufnahmen der Gleitspur in mechanisch und elektrisch poliertem nk Nickel nach 1000 Zyklen Belastung: a) Draufsicht, b) Oberflächenplott in schräger Draufsicht, c) Oberflächenprofil senkrecht zur Gleitspur

In Abb. 39a – c ist eine Gleitspur nach 1000 Zyklen in elektropoliertem nk Ni gezeigt. Die stark strukturierte Oberfläche der Probe ist gut zu erkennen. Diese Struktur ist auch noch im Gleitfad vorhanden, wenn auch weniger ausgeprägt. Die Höhe der aufstehende Grate links und rechts der Spur sowie die Tiefe der Gleitspur ist deutlich kleiner als beim nur mechanisch polierten nk Ni. Dies ist besonders deutlich im geschnittenen Oberflächenprofil in Abb. 39c zu erkennen.

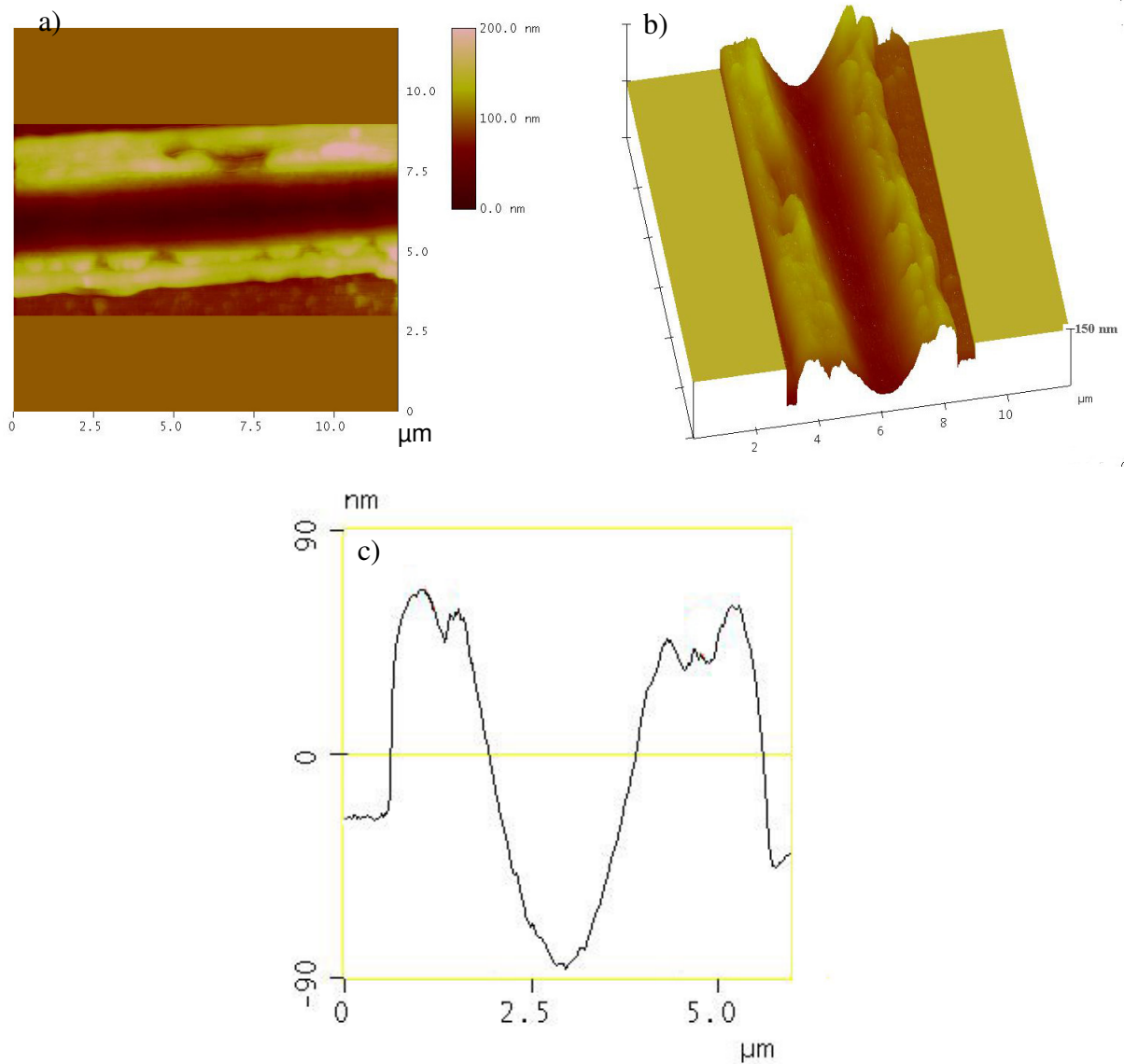


Abbildung 40: Verschiedene Darstellungen von AFM-Aufnahmen der Gleitspur in mechanisch und elektrisch poliertem ufk Nickel nach 1000 Zyklen Belastung: a) Draufsicht, b) Oberflächenplott in schräger Draufsicht, c) Oberflächenprofil senkrecht zur Gleitspur

In Abb. 40 sind Oberflächenabbildungen einer Gleitspur in ufk Ni nach 1000 Gleitzyklen zu sehen. Die Grate neben der Gleitspur sind von allen untersuchten Proben die höchsten und breitesten. Die Gleitspur ist relativ homogen und glatt und zeigt eine durchgängig einheitlichen Verlauf der Tiefe.

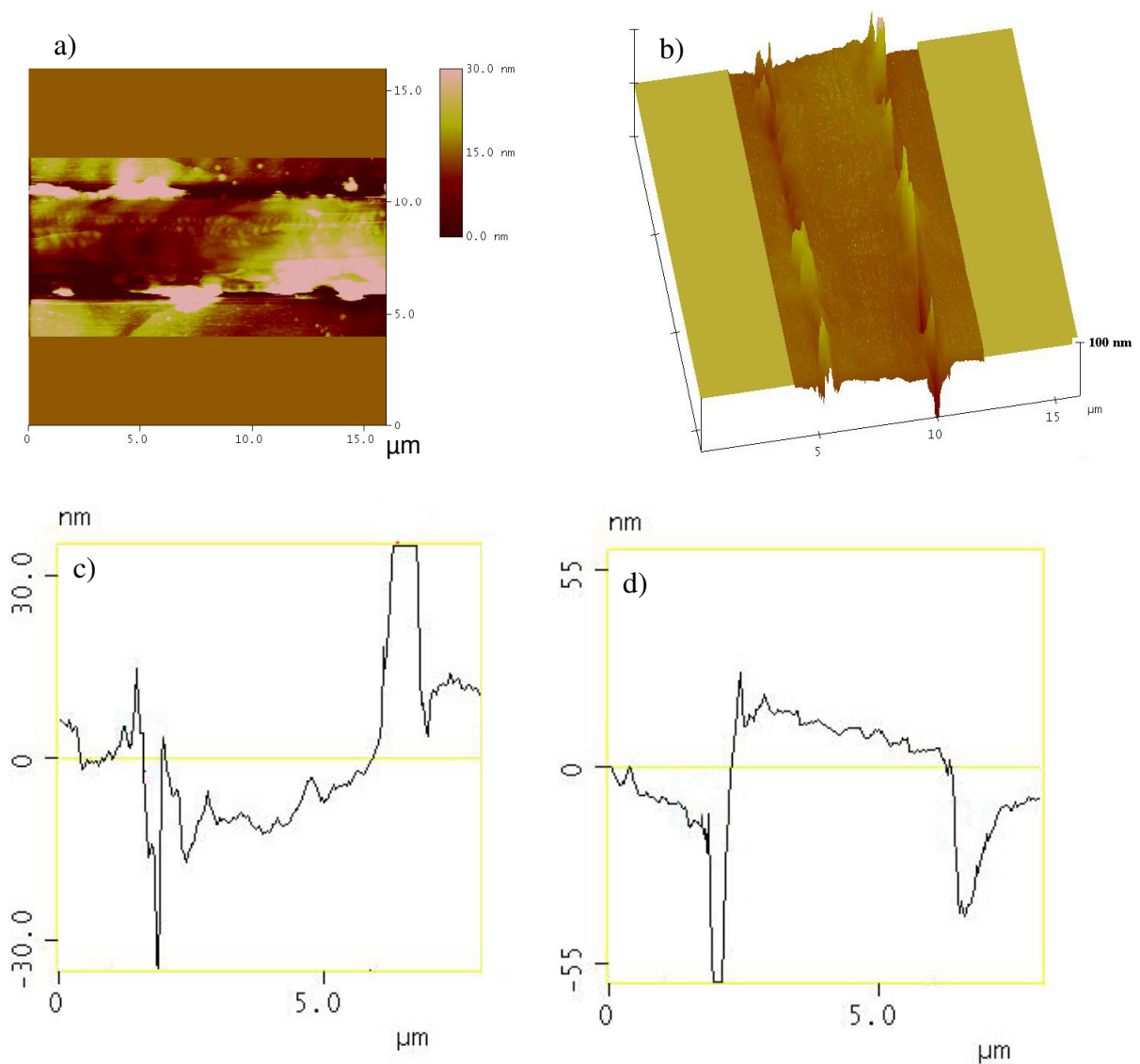


Abbildung 41: Verschiedene Darstellungen von AFM-Aufnahmen der Gleitspur in mechanisch und elektrisch poliertem mk Nickel nach 5000 Zyklen Belastung: a) Draufsicht, b) Oberflächenplott in schräger Draufsicht, c) Oberflächenprofil senkrecht zur Gleitspur, d)

Die Gleitspur in mk Ni nach 5000 Zyklen (Abb. 41) ist von allen betrachteten die ungewöhnlichste. Sie ist sehr flach (Abb. 41c) und ragt in Teilen sogar über die ursprüngliche Oberfläche hinaus (Abb. 41d). Es befinden sich links und rechts der Spur Abschnittsweise tiefe Einkerbungen, was gut in Abb. 41d zu sehen ist. In den mittels FIB angefertigten und untersuchten Schnitten wurden keine Erhöhung sowie keine tiefen Einkerbungen gefunden.

4.2.3 Härtemessung in Gleitspuren

Da sich die Änderung der Mikrostruktur auf die Härte des Materials auswirkt, wurden Härtemessungen an den Gleitspuren nach verschiedener Anzahl von Belastungszyklen durchgeführt. Das Hauptinteresse galt hierbei dem mechanisch poliertem nk Ni.

Da die Gleitspuren keine plane Oberfläche besitzen sondern gekrümmt sind sowie eine hohe Rauigkeit aufweisen, wurden die Härten mittels der „constant modulus assumption“, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, berechnet. Um die Härte zu messen wurden Eindruckversuchen in Feldern um die zu untersuchenden Gleitspuren herum durchgeführt. Eine lichtmikroskopische Abbildung solch einer Messreihe ist in Abb. 42 zu sehen. Die Eindrücke haben einen Abstand von 5 μm . Es wurden 4 Reihen zu je 12 Eindrücken mit einem relativen Winkel zur Gleitspur von 4° angelegt. Dadurch konnte nach dem Versuch optisch bestimmt werden welche Eindrücke in der Spur lagen und welche im Gebiet darum herum. Die Eindrücke um die Spur wurden zur Berechnung der Härte des unverformten Materials herangezogen.

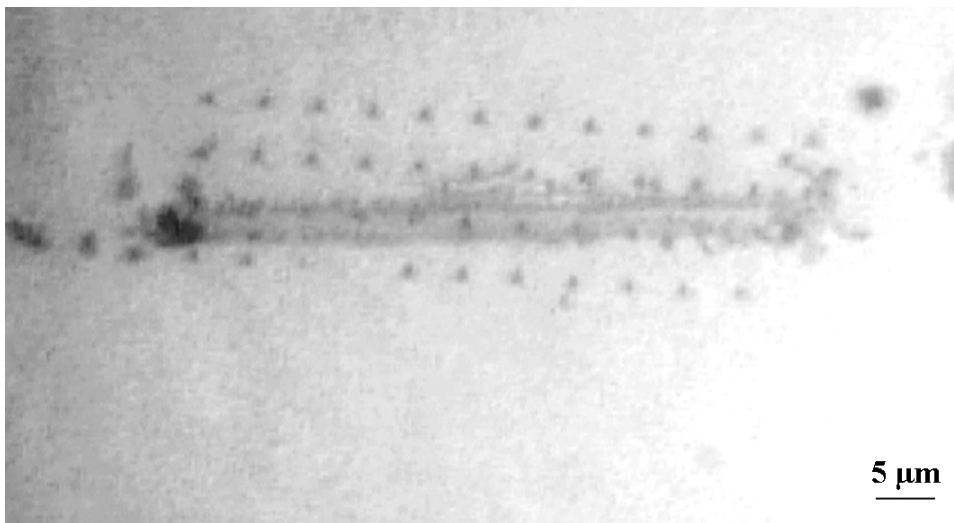


Abbildung 42: Feld von Eindruckversuchen um eine Gleitspur in nk Ni nach 5000 Belastungszyklen

In den Abb. 43a bis d ist der Härteverlauf über der Tiefe für die unbelastete Oberfläche und der Härte in der Gleitspur nach zyklischer Belastung für mechanisch poliertes nk Ni aufgetragen. Für die Härte in der Gleitspur wurden jeweils mindestens 3 Messungen gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen.

In Abb. 43a wird die Härte über der Eindringtiefe in der Gleitspur nach 10 Gleitzyklen mit der Härte von unbelasteten Bereichen verglichen. Es zeigt sich noch keine eindeutige Abweichung der Härte in der Spur vom direkt umgebenden Material durch die zyklische Belastung. In Abb. 43b ist bereits eine Erweichung des Materials in der Gleitspur zu erkennen. Die Werte der Härte im belasteten Bereich liegen im gesamten betrachteten Bereich, also zwischen 100 nm und 300 nm, unterhalb der Werte der Härte im unbelasteten Bereich. Diese Entwicklung der Abnahme der Härte durch die zyklische Gleitbelastung setzt sich deutlich über Abb. 43c mit einer zyklischen Gleitbelastung von 1000 Zyklen und Abb. 43d mit einer zyklischen Gleitbelastung von 5000 Zyklen fort. Die Härte in der Gleitspur nimmt mit der Eindringtiefe der Messung in allen Fällen, in denen das Material weicher geworden ist, zu. Das heißt, die Härte nähert sich mit zunehmender Tiefe der Härte des umgebenden Materials an. Dies ist auch zu erwarten, da die Veränderung des Materials durch die zyklische Belastung nur bis in ein gewisse Tiefe von statten geht, und folglich darunter sich wieder Material mit den Ausgangswerten des Werkstoffs befindet befindet.

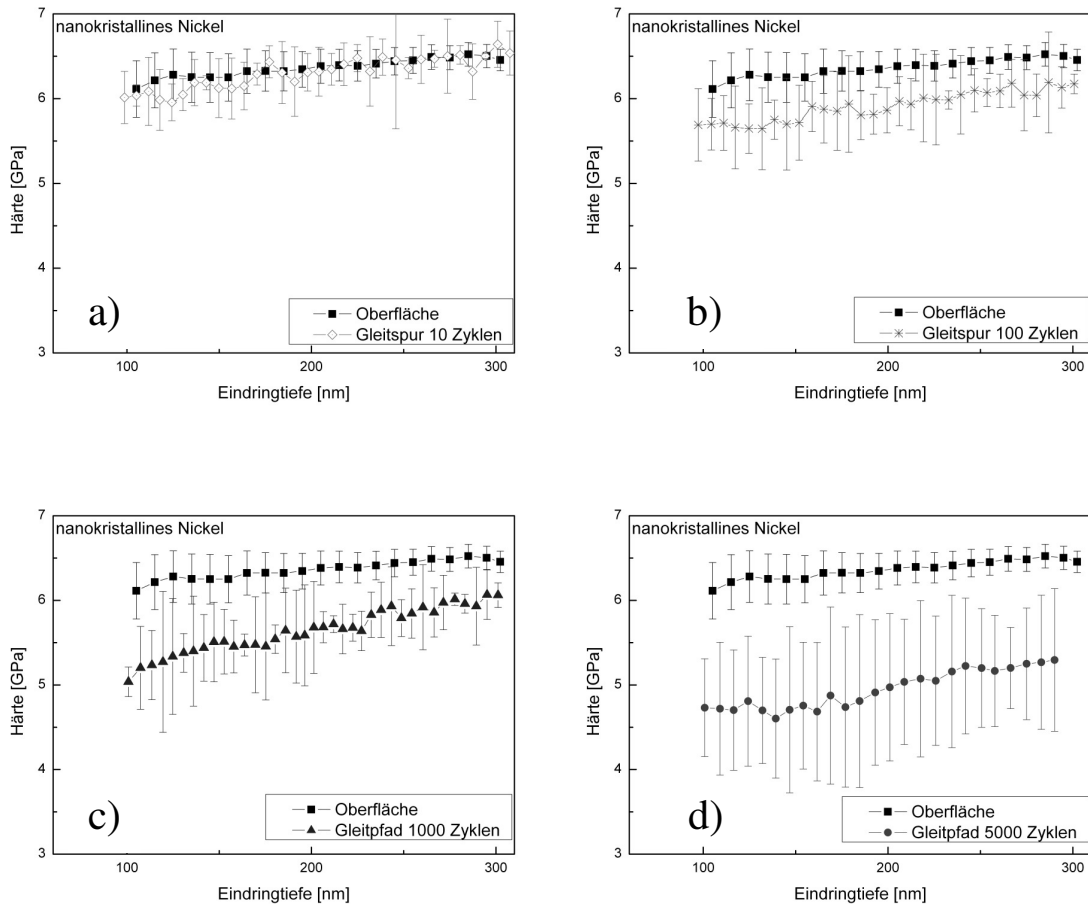


Abbildung 43: Verlauf der Härte über der Eindringtiefe für mechanisch poliertes nk Ni. Vergleich der Härte von Oberfläche um und der Härte in der Gleitspur nach: a) 10 Gleitzyklen, b) 100 Gleitzyklen, c) 1000 Gleitzyklen und d) 5000 Gleitzyklen

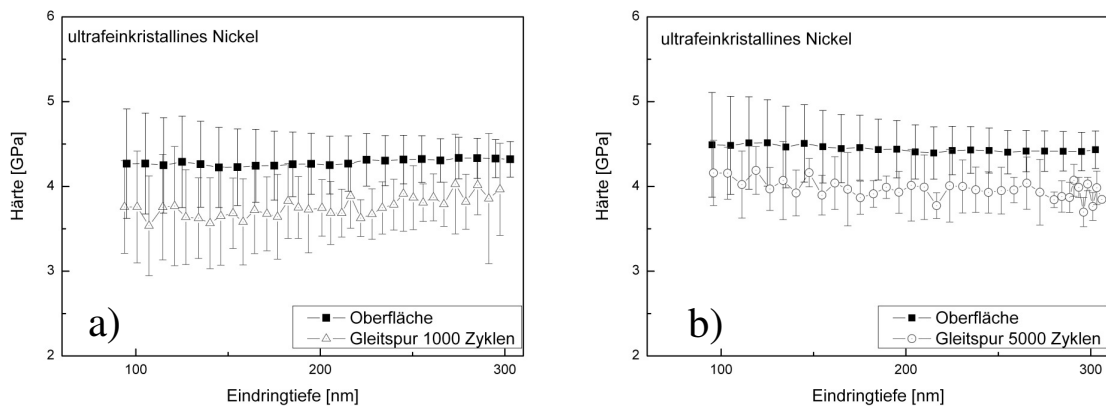


Abbildung 44: Verlauf der Härte über der Eindringtiefe für mechanisch und zusätzlich elektrisch poliertes ufk Ni. Vergleich der Härte von Oberfläche um und der Härte in der Gleitspur nach: a) 1000 Gleitzyklen und b) 5000 Gleitzyklen.

Für das ufk Ni sind die Verläufe der Härte nach 1000 Zyklen und nach 5000 Zyklen im Vergleich zur Härte des Materials um die Gleitspur herum in Abb. 44a und b gezeigt. Die Ausgangshärte wurde in unmittelbarer Nähe der Gleitspuren gemessen. Es ergab sich in diesem Bereich eine ungewöhnlich hohe Härte von 4,3 GPa um die Gleitspur nach 1000 Zyklen (Abb. 44a) und 4,4 GPa um die Gleitspur nach 5000 Zyklen (Abb. 44b) verglichen mit der für die Materialcharakterisierung gemessenen Härte von ca. 3 GPa, wie sie in Kapitel 4.1 gezeigt ist. Auch die Streuung der Härte in den Bereich um die Gleitspur ist sehr hoch. Die Härte in der Gleitspur liegt sowohl nach 1000 Zyklen als auch nach 5000 Zyklen unterhalb der Härte des umgebenden Materials.

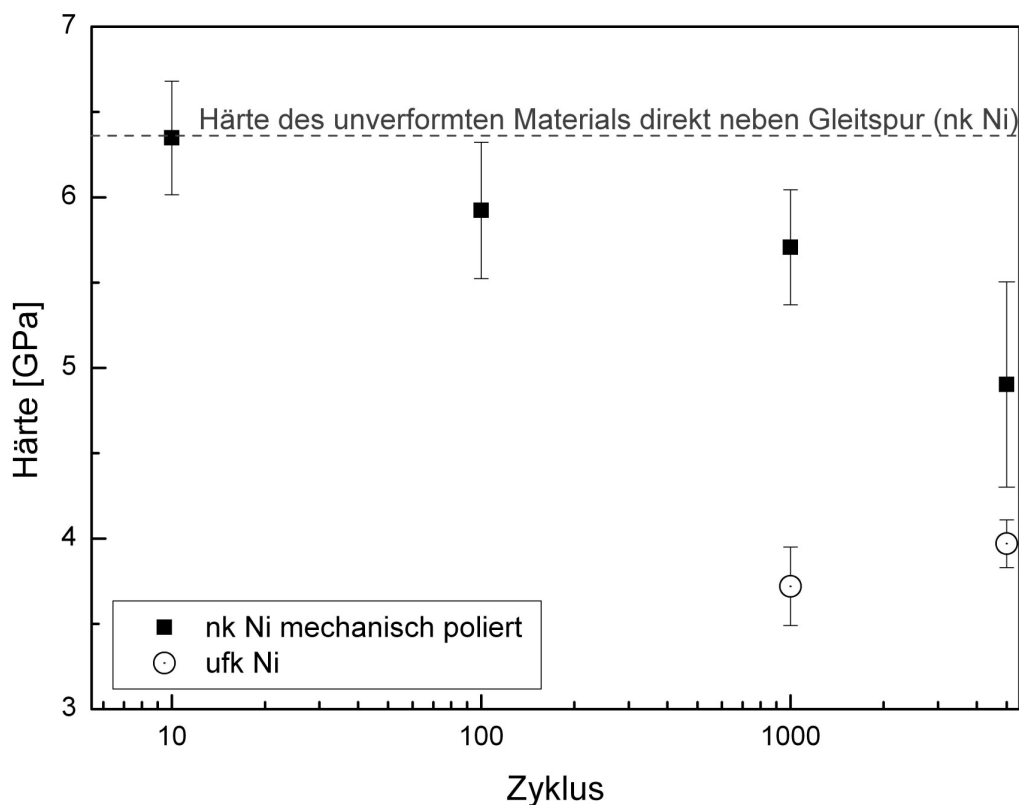


Abbildung 45: Auftragung der Härte in den Gleitspuren über der Anzahl der Gleitzyklen für mechanisch poliertes nk Ni. Zusätzlich ist die Härte der unbelasteten Oberfläche eingetragen.

In Abb. 45 sind die Mittelwerte der Härten bei einer Eindringtiefe der Härtemessung zwischen 100 nm und 300 nm für alle Belastungen des mechanisch polierten nk Ni und des ufk Ni über der Zyklenzahl aufgetragen. Hier ist beim nk Ni die mit der Zyklenzahl fortschreitende Härteabnahme klar zu erkennen. Die Härte nach 10 Zyklen weist die selbe Größe wie die Härte der Probe um die Gleitspur herum auf. Mit zunehmender Zyklenzahl sinkt die Härte beim nk Ni ab. Die Härte des unverformten Materials in unmittelbarer Nähe der Gleitspuren beim nk Ni ist vergleichbar mit den früheren Messungen der Härte des völlig unbelasteten Materials, siehe Kapitel 4.1. Die Härte des ufk Ni nach 5000 Gleitzyklen ist höher als nach 1000 Zyklen und nähert sich der Härte des nk Ni nach 5000 Zyklen.

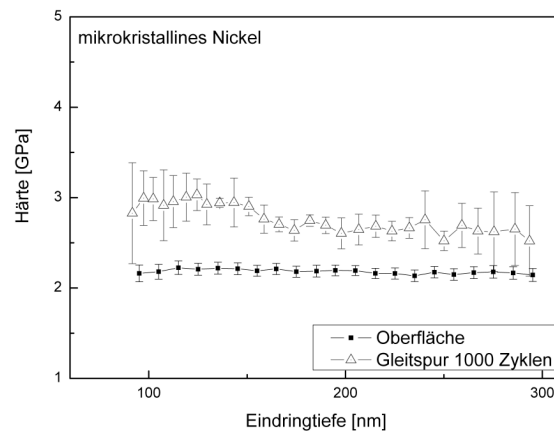


Abbildung 46: Verlauf der Härte über der Eindringtiefe für mechanisch und zusätzlich elektrisch poliertes mk Ni. Vergleich der Härte von Oberfläche um und der Härte in der Gleitspur nach 1000 Gleitzyklen.

Für das mk Ni wurde eine Messreihe für die Härte nach 1000 Zyklen Gleitbelastung durchgeführt (Abb. 46). Hier zeigt sich in der Gleitspur eine höhere Härte als im Material der Umgebung welches eine Härte in der Größenordnung der bereits ermittelten Materialparameter aufweist (Kapitel 4.1).

4.3 Zyklische Indentation

4.3.1 Ermüdung

Der Verlauf der Kontaktsteifigkeit über der Zyklenzahl während zyklischer Kontakttermüdungsversuche werden in Abb. 47 und Abb. 48 an je zwei exemplarisch ausgewählten Messungen an elektropoliertem nk Ni und einem Ni (111) Einkristall, jeweils einmal mit der in den meisten Versuchen verwendeten Belastungsamplitude von 0,5 mN sowie der kleinsten auswertbaren Belastungsamplitude von 1 nm, gezeigt.

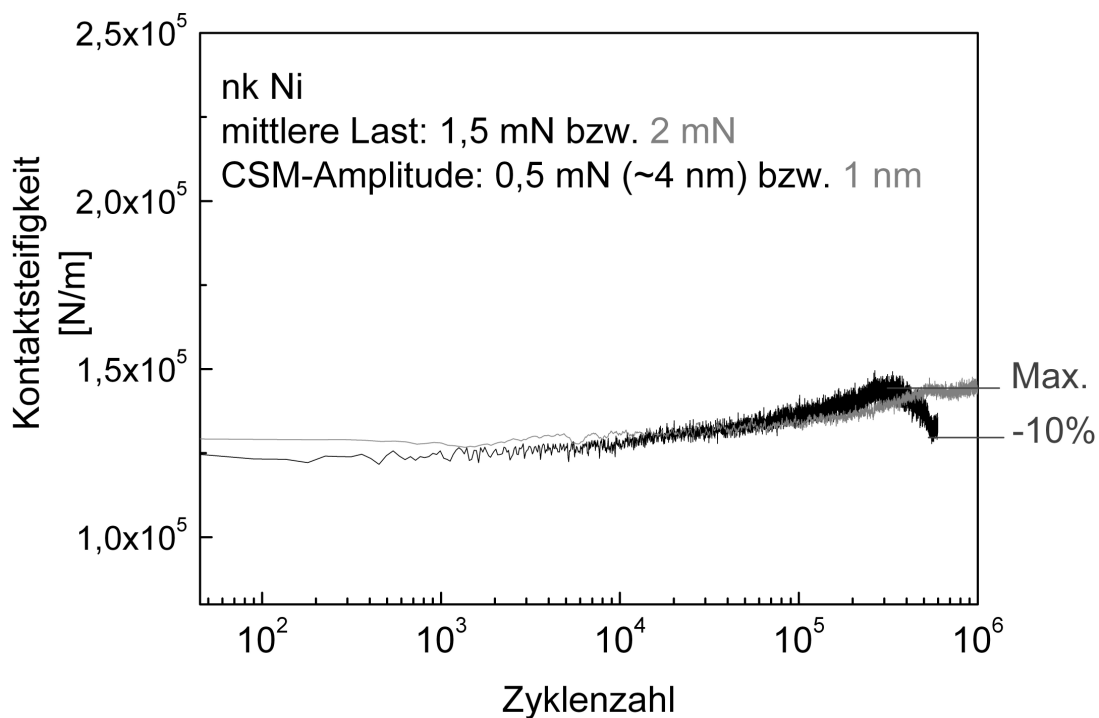


Abbildung 47: Kontaktsteifigkeit über der Zyklanzahl für elektropoliertes nk Ni bei einer mittleren Last von 1,5 mN und einer CSM-Amplitude von 0,5 mN (schwarze Linie). Die hellere Linie zeigt einen Versuch mit einer mittleren Last von 2 mN und einer harmonischen Verschiebung der CSM-Amplitude von 1 nm.

In Abb. 47 sind zwei zyklische Kontakttermüdungsversuche an vollständig poliertem, also zuerst mechanisch und anschließend elektrisch poliertem, nk Ni gezeigt. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf der Kontaktsteifigkeit über der Zyklenzahl bei einer mittleren Last von 1,5 mN, welche in einer anfänglichen Eindringtiefe von 100 nm ins Material entspricht, und einer Belastungsamplitude von 0,5 mN, welche einer harmonischen Verschiebung von ca. 4 nm

entspricht. Bis zu einer Zyklenzahl von ca. 3×10^5 Zyklen steigt die Kontaktsteifigkeit bis zu einem Maximalwert an, was in der Abb. 47 mit „Max.“ gekennzeichnet ist. Dieser Anstieg rührt daher, dass der Indenter während der harmonischen Belastung tiefer in das Material eindringt und somit die Kontaktfläche größer. Danach fällt die Kontaktsteifigkeit wieder ab. Der Abfall um 10% des maximalen Wertes ist eingezeichnet, dieser Punkt wird als Versagen definiert. Die Zyklenzahl in diesem Punkt ist die Lebensdauer.

Die graue Linie zeigt den Verlauf der Kontaktsteifigkeit für eine niedrigere zyklische Belastung mit einer CSM-Amplitude von 1 nm bei einer mittleren gehaltenen Last von 2 mN. Diese mittlere Last ist die Summe der mittleren Last (1,5 mN) beim Experiment mit der höheren Belastungsamplitude und eben dieser Belastungsamplitude (0,5 mN). Hier steigt die Kontaktsteifigkeit etwas schwächer an als beim Versuch mit der höheren zyklischen Belastung, außerdem tritt keine deutliches Absinken der Kontaktsteifigkeit ein. Die geringere Steigung bedeutet, dass bei der geringeren zyklischen Belastung die Indenterspitze langsamer ins Material eindringt. Unter einer harmonischen Auslenkung von weniger als 1 nm nahm die Streuung der Ergebnisse sehr stark zu, daher stellt dies die niedrigst mögliche auswertbare zyklische Belastungsamplitude dar.

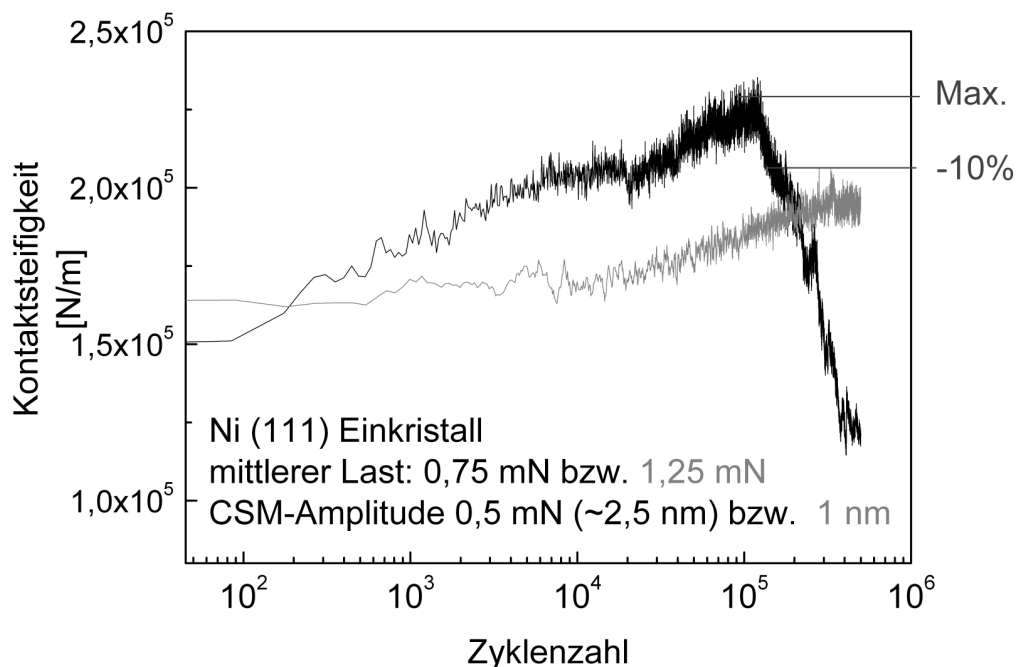


Abbildung 48: Kontaktsteifigkeit über der Zyklenzahl für einen Ni (111) Einkristall bei einer mittleren Last von 0,75 mN und einer CSM-Amplitude von 0,5 mN (schwarze Linie). Die hellere Linie zeigt einen Versuch mit einer mittleren Last von 1,25 mN und einer harmonischen Verschiebung der CSM-Amplitude von 1 nm.

In Abb. 48 ist die Entwicklung der Kontaktsteifigkeit über der Zyklenzahl bei zwei zyklischen Kontaktermüdungsversuchen an einem Ni (111) Einkristall gezeigt. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf der Kontaktsteifigkeit bei einer mittleren gehaltenen Last von 0,75 mN und einer Belastungsamplitude von 0,5 mN, entsprechend einer harmonischen Verschiebung von durchschnittlich ca. 2,5 nm vor dem Steifigkeitsabfall. Die maximale Kontaktsteifigkeit, mit Max. in Abb. 48 gekennzeichnet, wird nach ungefähr 1×10^5 Zyklen erreicht. Bis dahin steigt die Kontaktsteifigkeit von Beginn der Messung an kontinuierlich an, und fällt ab diesem Punkt wieder ab. Der Anstieg ist hier stärker ausgeprägt als beim nk Ni. Die Lebensdauer ist in Abb. 48 mit -10% eingezeichnet. Der Versuch mit der niedrigsten auswertbaren Belastungsamplitude (graue Linie) von 1 nm und einer mittleren gehaltenen Last von 1,25 mN zeigt eine geringere Steigung als der Versuch mit höherer Belastungsamplitude, die Indenterspitze dringt während der zyklischen Belastung also langsamer ins Material ein. Der Unterschied der Eindringgeschwindigkeit aufgrund der Höhe der zyklischen Last ist beim Ni (111) Einkristall deutlich stärker ausgeprägt als beim nk Ni. Dies wird später in diesem Kapitel noch an dem Verlauf der berechneten Kontakttiefen über der Zyklenzahl deutlicher gezeigt.

Der Wert der Kontaktsteifigkeit beim Ni (111) Einkristall liegt zu Beginn (die ersten 200 Zyklen) des Versuchs mit niedrigerer Belastungsamplitude höher als beim anderen Versuch in Abb. 48, da bei diesem zuerst bis zu der höheren mittleren Last von 1,25 mN indentiert wird bevor die zyklische Belastung einsetzt, also vor der zyklischen Belastung in eine größere Tiefe ins Material eingedrungen wird. Durch die somit zu Beginn der zyklischen Belastung größere Kontaktfläche ergibt sich nach Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 bei gleichem E-Modul die höhere Kontaktsteifigkeit.

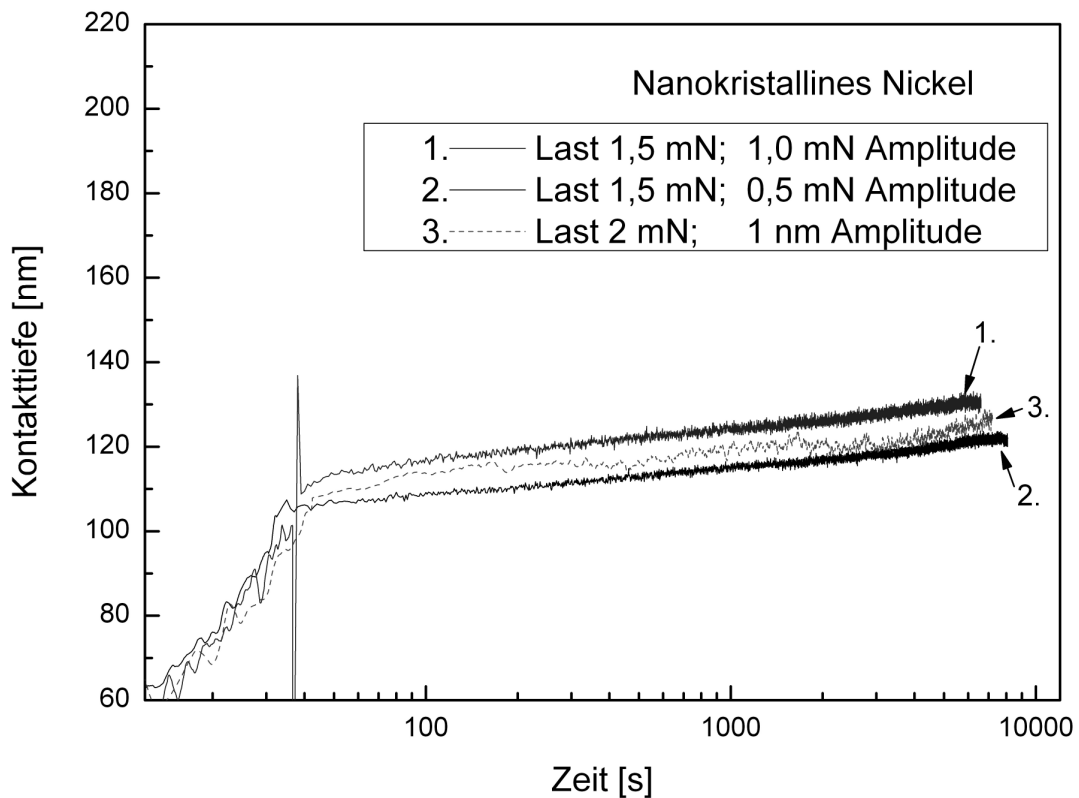


Abbildung 49: Berechnete Kontakttiefe über der Zeit für elektropoliertes nk Ni bei drei verschiedene Belastungsamplituden und verschiedenen mittleren Lasten

In Abb. 49 ist die Entwicklung der Kontakttiefe über der Versuchszeit an elektropoliertem nk Ni aufgetragen. Es sind drei verschieden Experimente gezeigt. Die in den drei Experimenten variierten Versuchsparameter waren die mittlere gehaltene Last und die Amplitude der zyklischen Belastung. Im in Abb. 49 mit „1.“ gekennzeichneten Experiment betrug die mittlere Last 1,5 mN, die zyklische Belastung 1,0 mN. Die zwei Peaks bei dieser Kurve bei ca. 35 s sind durch das Anschalten der hohen Amplitude in diesem Moment bedingt und somit ein Messartefakt. Bei „2.“ wurde dieselbe mittlere Last wie bei „1.“ verwendet jedoch bei einer zyklischen Belastung von 0,5 mN. In „3.“ betrug die mittlere Last 2 mN bei einer zyklischen Verschiebungsamplitude von 1 nm entsprechend einer zyklischen Last zu Beginn der zyklischen Belastung von ca. 126 μ N. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Kontaktiefen über der Zeit für die drei unterschiedlich starken zyklischen Belastungen beim nk Ni annähernd parallel ist. Die anfängliche Kontakttiefe bei „1.“, mit der Amplitude von 1,0 mN, ist höher als bei den beiden anderen, da der Versuch bei der gleichen mittleren Last wie der Versuch mit 0,5 mN Amplitude durchgeführt wurde, und somit die maximale Last höher als

bei den anderen Versuchen ist. Jedoch verläuft die Eindringkurve parallel zu den anderen. Es kann somit kein stärkeres Kriechen aufgrund höherer zyklischer Belastung beim elektropolierten nk Ni festgestellt werden.

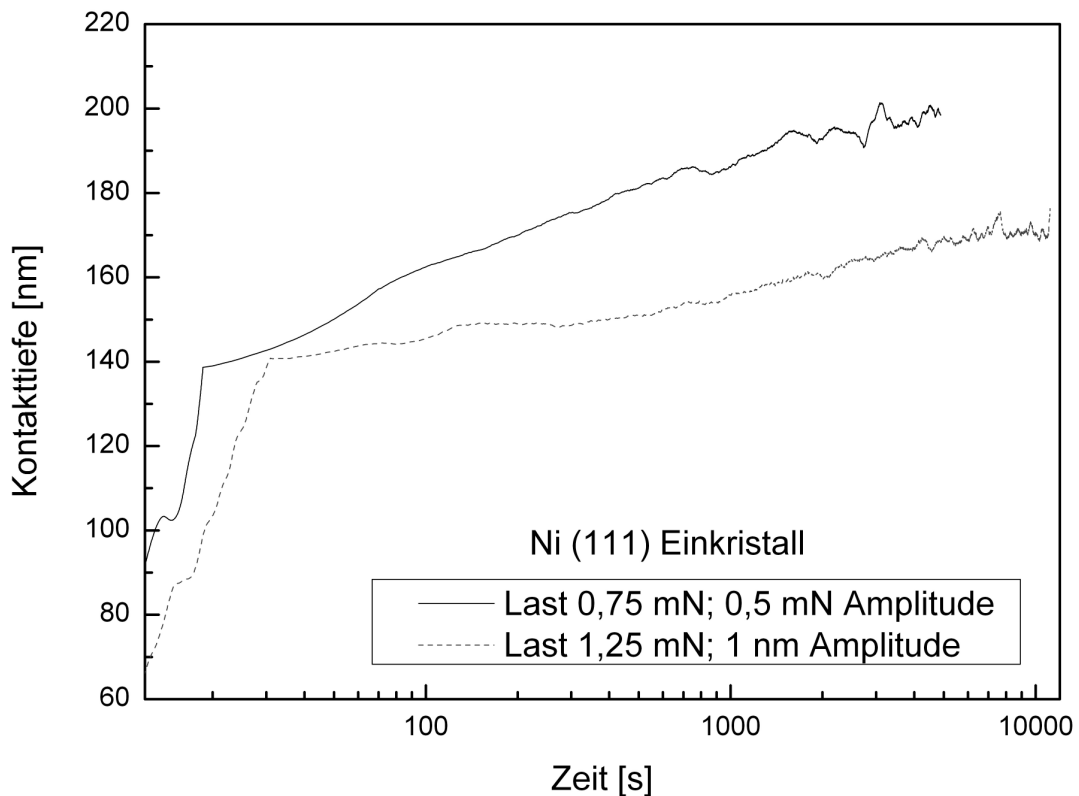


Abbildung 50: Verlauf der berechneten Kontakttiefe über der Zeit für den Ni (111) Einkristall bei zwei verschiedene Belastungsamplituden und mittleren Lasten

Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Kontakttiefe beim Ni (111) Einkristall unter verschiedenen Belastungsbedingungen ist in Abb. 50 gezeigt. Die Kontakttiefe unmittelbar nach Beginn der zyklischen Belastung betrug für beide Experimente 140 nm. Die Belastungsamplitude von 1 nm entspricht zu diesem Zeitpunkt einer harmonischen Last von 126 μ N. Es zeigt sich ein starker Effekt der Höhe der zyklischen Belastung auf die Rate des Eindringens, also der Zunahme der Kontakttiefe über der Zeit. Bei der höheren Amplitude ist die Eindringrate deutlich größer.

Die Gesamtzahl der Versuche mit anfänglichen Eindringtiefe von 100 nm und einer zyklischen Belastung von 0,5 mN, die mittlere gehaltene Last sowie der E-Modul vor Beginn der zyklischen Belastung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Material	Last [mN]	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	Anzahl der durchgeführten Versuche
nk Ni (nur mechanisch poliert)	1,8+0,06	7,7+0,3	242+5	12
nk Ni (zusätzlich elektropoliert)	1,6 +0,12	6,5 +0,4	216 +-13	85
ufk Ni	1,0 +-0,1	3,8 +-0,6	230 +-12	45
mk Ni	0,63 +-0,04	2,4 +-0,2	232 +-11	16
Ni (111) Einkristall	0,77 +-0,04	2,9 +-0,2	226 +-12	10

Tabelle 3: Mittelwerte von Last, Härte und E-Modul bei einer Eindringtiefe von 100 nm sowie Anzahl der durchgeführten Versuche mit einer zyklischen Belastung von 0,5 mN für die verschiedenen Korngrößen

Die Auswertung der Lebensdauer bei allen Versuche mit einer Belastungsamplitude von 0,5 mN an den vollständig präparierten Proben (mechanisch und elektropoliert für nk Ni, ufk Ni und mk Ni, sowie rein mechanisch poliert für den Ni (111) Einkristall) ist in Abb. 51 gezeigt. In Abb. 51 ist der Prozentsatz der Versuche bei denen Schädigung auftritt über der Zyklenzahl aufgetragen. Jeder Datenpunkt stellt einen Versuch dar. Es wurde also für jeden Versuch die Zyklenzahl bis zum Versagen/Schädigung bestimmt. Diese Werte wurden dann für jede Korngröße geordnet nach der Zyklenzahl aufgetragen. Die gesamte Anzahl der Versuche mit

jeder Korngröße entspricht 100%. Mit steigender Zyklenzahl zeigt sich bei einem immer größerer Anteil der durchgeführten Versuche Schädigung.

Die Versuche für das nk Ni wurden bis zu einer Zyklenzahl von 10^6 Zyklen durchgeführt, und bis dahin trat nur bei 46% der Versuche Schädigung auf. Die Versuche an ufk Ni wurden bis $6,5 \times 10^5$ Zyklen durchgeführt und bis dahin zeigte sich nur in vier Messungen keine Schädigung. Daher liegt der höchste dargestellte Wert für den Anteil der Versuche die Versagen aufweisen bei 91%.

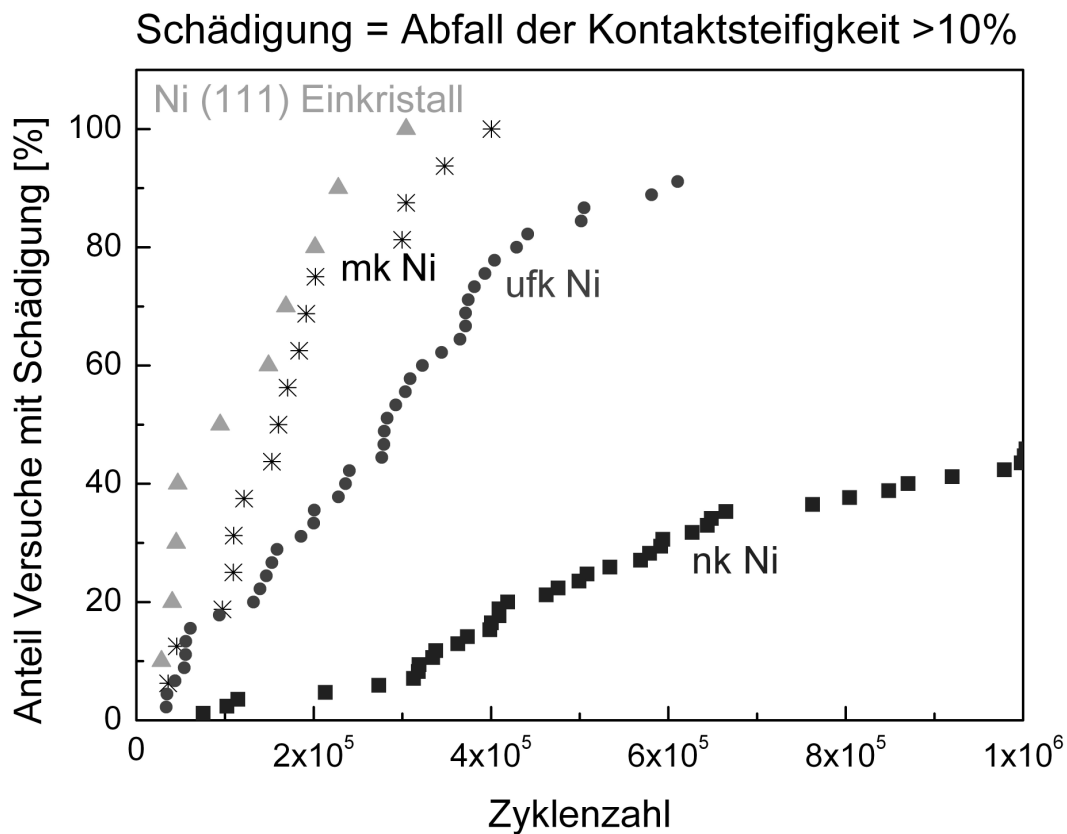


Abbildung 51: Auftragung des Prozentsatzes von Versuchen bei denen Schädigung auftritt über der Zyklenzahl bei der die Schädigung eintritt für Nickel (111) Einkristall, mk Ni, ufk Ni und nk Ni. Alle Proben wurden zuerst mechanisch und außer dem Nickel (111) Einkristall anschließend elektropliert.

Im Abb. 51 ist klar ersichtlich, dass Schädigung in nk Ni erst viel später einsetzt und sich über einen weiteren Bereich der Zyklenzahl erstreckt als im ufk Ni, mk Ni und im Ni (111) Einkristall. Die erste detektierte Schädigung, also die kürzeste gemessene Lebensdauer einer Probe, im nk Ni tritt bei $7,5 \times 10^4$ Zyklen auf. Bei dieser Zyklenzahl ist beim Ni (111) Einkristall bereits bei 45% der Versuche und beim mk Ni sowie beim ufk Ni bei etwa 15% der Versuche Schädigung aufgetreten. Das mk Ni liegt in der Lebensdauer im Bereich zwischen Einkristall und ufk Ni. Der Bereich der Zyklenzahlen bei denen Schädigung im ufk Ni auftritt liegt zwischen dem nk Ni und dem mk Ni. Die Zyklenzahl bei der 50% der Versuche Versagen zeigen liegt beim Ni (111) Einkristall bei $9,5 \times 10^4$ Zyklen, beim mk Ni bei $1,6 \times 10^5$ Zyklen, beim ufk Ni bei $2,8 \times 10^5$ Zyklen und beim nk Ni über 1×10^6 Zyklen. Die durchschnittliche Lebensdauer steigt also mit abnehmender Korngröße an. Dies wird in Abb. 52 am Ende des Kapitels zusammen mit den folgenden Ergebnissen noch graphisch dargestellt.

An nk Ni wurden noch zusätzlich eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Belastungsamplituden sowohl an mechanisch und elektropolierten Proben als auch an nur mechanisch polierten Proben durchgeführt. In Abb. 52a bis c sind die Anteile der Versuche bei denen Versagen auftritt über der Zyklenzahl für diese Versuche gezeigt und in d werden alle vorherigen Ergebnisse für elektropoliertes nk Ni für die verschiedenen Belastungsamplituden zusammengefasst. Die zyklische Belastung wurde immer bei einer Zyklenzahl von 1×10^6 Zyklen abgebrochen. In Abb. 52a sind die schon in Abb. 51 gezeigten Ergebnisse bei einer Belastungsamplitude von 0,5 mN für elektropoliertes nk Ni mit denen einer rein mechanisch polierten Probe verglichen. Es wurden hierfür 12 Ermüdungsversuche mit der mechanisch polierten Probe durchgeführt, wobei lediglich bei einem dieser Versuche ein Abfall der Kontaktsteifigkeit um mehr als 10%, dem Versagenskriterium, auftrat. In Abb. 52b wurde eine höhere Belastungsamplitude von 0,75 mN angelegt. Bei 14 der 18 Versuche mit einer zusätzlich elektropolierten Probe zeigte sich Versagen. Bei der nur mechanisch polierten Probe zeigte sich hingegen nur bei 8 der 20 durchgeführten Versuche Versagen. In der Darstellung der Versuche mit der höchsten zyklischen Belastung von 1,0 mN in Abb. 52c ist zu erkennen, dass bei 17 der 18 durchgeführten Versuche an der zusätzlich elektropolierten Probe und bei 7 der 9 durchgeführten Versuche an der rein mechanisch polierten Probe Versagen auftritt. Bei allen Amplituden ist klar zu erkennen, dass das nur mechanisch polierte nk Ni später sowie seltener Versagen zeigt. Mit höherer Amplitude wird die Häufigkeit des Versagens erhöht und das Versagen findet früher statt. Dies ist auch gut in der Darstellung des direkten Vergleichs der Lebensdauern der elektropolierten Probe bei den verschiedenen

angelegten Belastungsamplituden in Abb. 52d zu sehen. Bei einer zyklischen Belastung von 0,5 mN zeigt sich bei 45% der Versuche Versagen, bei einer zyklischen Belastung von 0,75 mN zeigt sich bei 78% der Versuche Versagen und bei der höchsten Belastung von 1,0 mN konnte in 94% der Versuche Versagen detektiert werden.

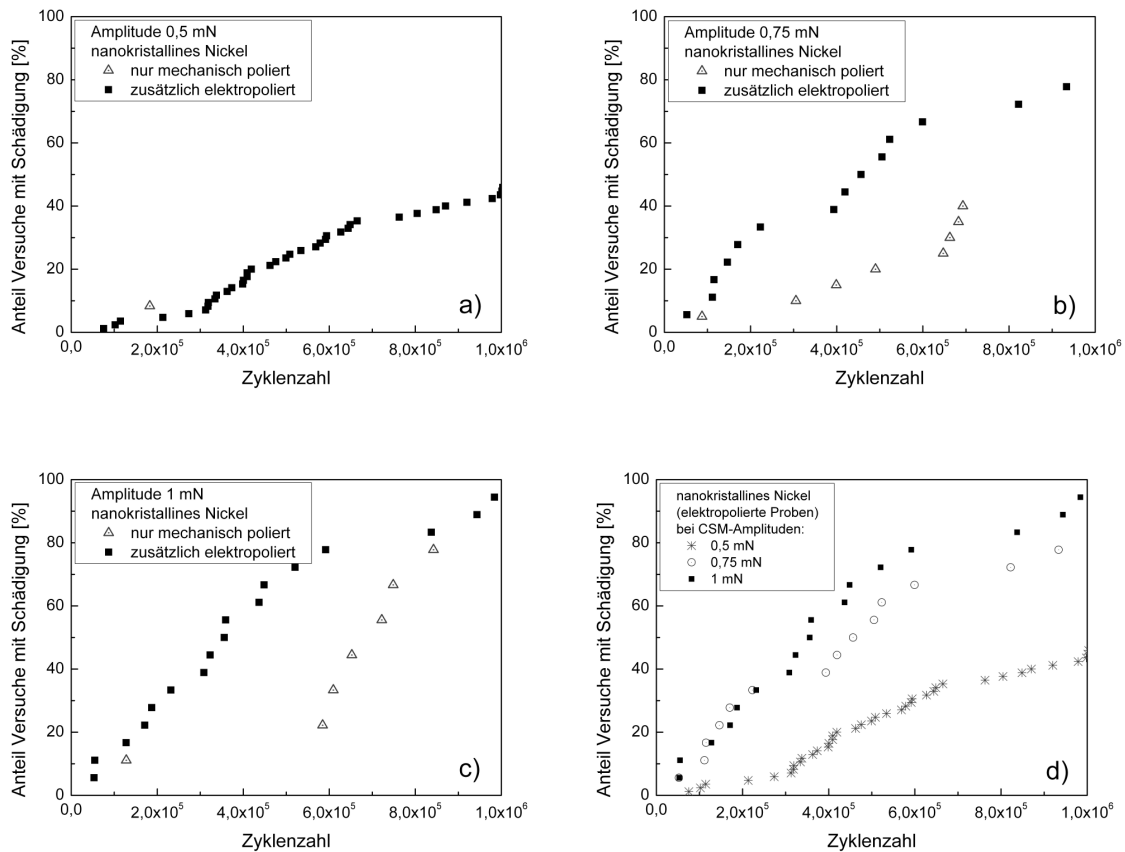


Abbildung 52: Auftragung des Prozentsatzes von Versuchen bei denen Schädigung auftritt über der Zyklenzahl bei der die Schädigung eintritt (Lebensdauer) für rein mechanisch sowie zusätzlich elektrisch poliertes nk Nickel bei Belastungsamplituden von a) 0,5 mN, b) 0,75 mN und c) 1 mN. In d) ist ein Vergleich der Lebensdauern für elektrisch poliertes Nickel bei den verschiedenen Höhen der zyklischen Belastung gezeigt.

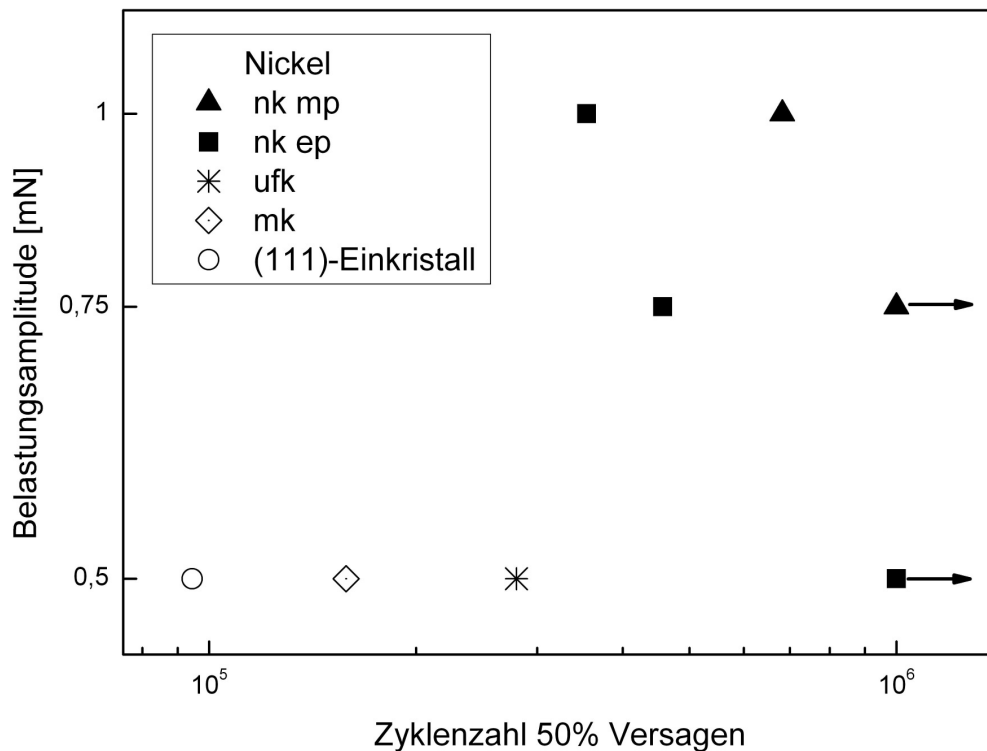


Abbildung 53: Auftragung der Belastungsamplitude über der Zyklenzahl bei der 50 % der Proben versagten für nur mechanisch poliertes nk Ni (mp), zusätzlich elektropoliertes (ep) nk Ni, ufk Ni, mk Ni und einen Ni (111) Einkristall

In Abb. 52 wird der Einfluss von Belastungsamplitude, Korngröße und im Fall des nk Ni zusätzlich noch die Art der Probenpräparation, auf die Zyklenzahl, bei der 50% der Versuche Versagen gezeigt. Diese mittlere Lebensdauer steigt mit abnehmender Korngröße an, wie bei der Belastungsamplitude von 0,5 mN zu sehen ist. Die mittlere Lebensdauer des elektropolierten (ep) nk Ni ist mit einem Pfeil gekennzeichnet, da bis zur maximal durchgeführten Zyklenzahl von 10^6 Zyklen nur bei 46% der Versuche Versagen auftrat, die mittlere Lebensdauer also bei über 10^6 Zyklen liegt. Für das nur mechanisch (mp) poliert nk Ni ist kein Wert bei der Belastungsamplitude von 0,5 mN eingezeichnet, da sich bei diesem nur in 8% der Versuche Versagen zeigte. Mit Erhöhung der Belastungsamplitude wird die mittlere Lebensdauer kürzer. Bei 0,75 mN zeigen 40% der Versuche mit dem mechanisch polierten nk Ni Versagen, daher ist dieser Wert mit einem Pfeil gekennzeichnet. Bei 1 mN liegt die mittlere Lebensdauer dann im Bereich der durchgeführten Zyklenzahlen. Bei allen Belastungsamplituden liegt die mittlere Lebensdauer des mechanisch polierten nk Ni über der des zusätzlich elektropolierten nk Ni.

4.3.2 Mikrostruktur nach zyklischer Indentation

Um die Veränderungen der Mikrostruktur in nk Ni durch zyklische Indentation zu analysieren wurden mittels fokussiertem Ionenstrahl Querschnitte der zyklischen Eindrücke hergestellt. Um die Oberfläche zu schützen wurde vor dem Abtragen wie bei der Untersuchung der Gleitversuche mittels Ionenstrahl ein Schutzschicht aus Pt aufgebracht. Die Schnitte sind aus einem Winkel von 52° abgebildet und weisen verschiedene Vergrößerungen auf, wie an den Maßstäben zu erkennen ist.

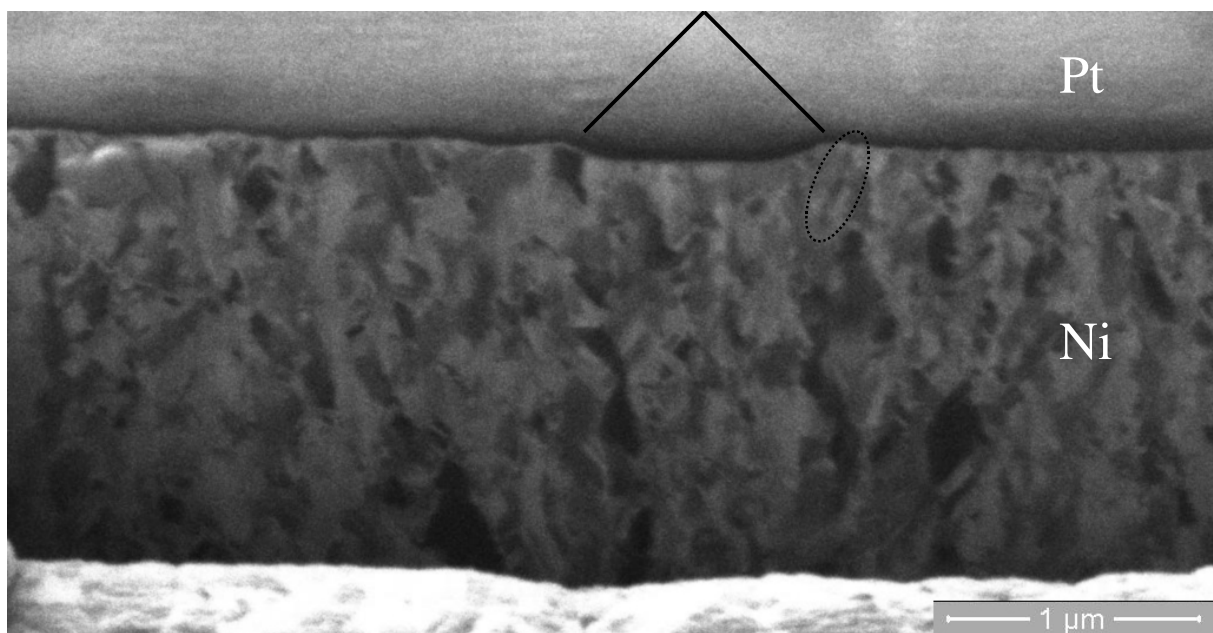


Abbildung 54: Schnitt durch eine zyklische Indentation in elektropoliertem nk Ni nach einer zyklischen Belastung mit einer Amplitude von 0,5 mN für 10^6 Zyklen, Aufnahmewinkel 52°

In Abb. 54 ist ein Schnitt durch eine zyklische Indentation in elektropoliertem nk Ni nach einer zyklischen Belastung von 0,5 mN für 10^6 Zyklen gezeigt. Der Ort des Eindrucks ist mit einer schwarzen Linien gekennzeichnet. Im gestrichelten Bereich ist ein von der Oberfläche kommender ins Material laufender strichförmiger dunklerer Bereich zu erkennen, der vermutlich einen Riss darstellt.

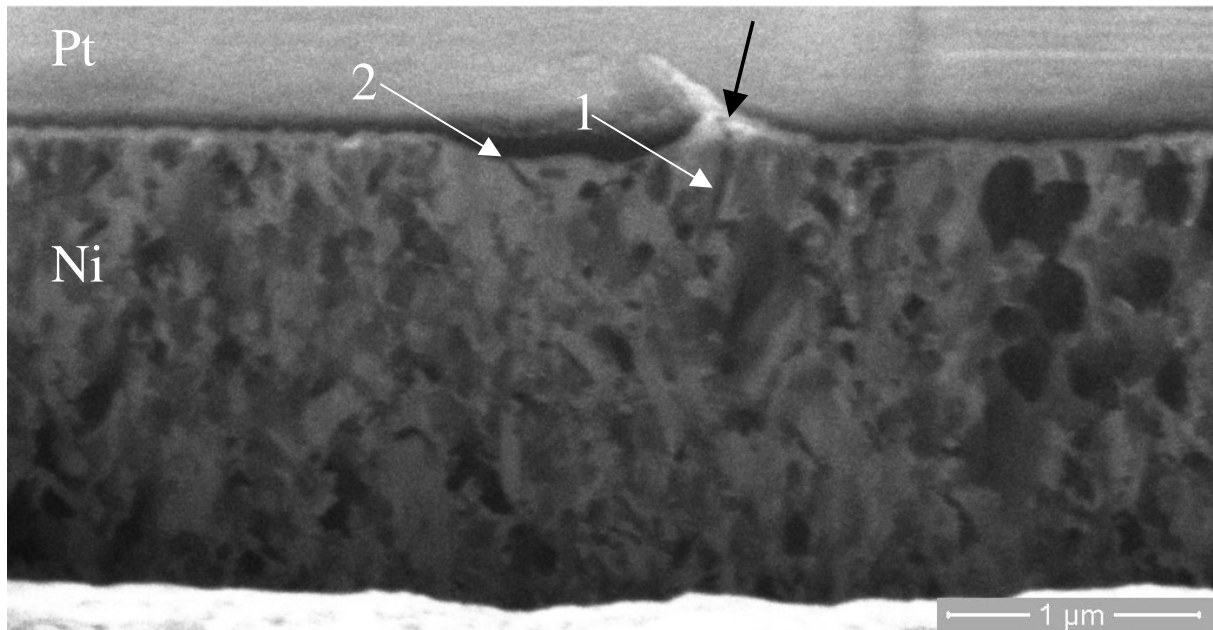


Abbildung 55: Schnitt durch eine zyklische Indentation in elektrolytiertem nk Ni nach einer zyklischen Belastung mit einer Amplitude von 0,5 mN für 10^6 Zyklen, Aufnahmewinkel 52°

Diese Vermutung, dass es sich bei dem strichförmigen dunklen Bereich um einen Riss handelt wird durch Abb. 55 erhärtet. Hier ist derselbe Eindruck gezeigt, nur wurde eine weitere Schicht senkrecht zur Probenoberfläche abgetragen. Der Schnitt befindet sich also weiter Richtung Mitte des Eindrucks. Hier ist ebenfalls auf der rechten Seite der strichförmige dunklere Bereich zu erkennen, der hier deutlich ausgeprägter ist (weißer Pfeil 1). Was am klarsten auf einen Riss hinweist, ist, dass der Bereich in der Oberfläche endet und dort eine Einkerbung zu erkennen ist (schwarzer Pfeil). Ein weiterer Riss befindet sich auf der linken Seite des Eindrucks, ebenfalls mit einem Pfeil gekennzeichnet (weißer Pfeil 2). In diesem Bild ist auch zu erkennen, dass unterhalb des belasteten Bereichs eine Vergrößerung der Körner stattgefunden hat. Die großen schwarzen Flecken rechts im Bild sind Artefakt der Probenpräparation und Untersuchung, vermutlich Aufwachsungen von Gallium, und haben nichts mit der Mikrostruktur der Probe zu tun.

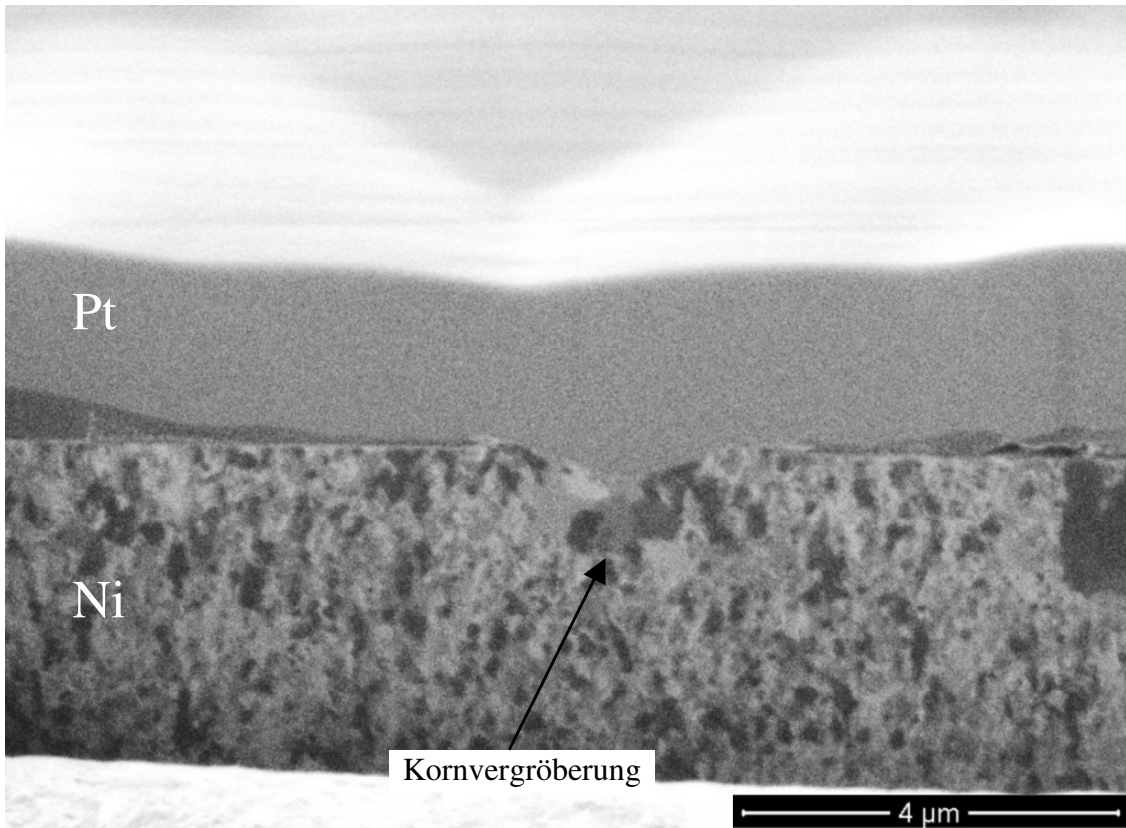


Abbildung 56: Schnitt durch eine zyklische Indentation in elektrolytiertem nk Ni nach einer zyklischen Belastung mit einer Amplitude von 3 mN für 10^6 Zyklen

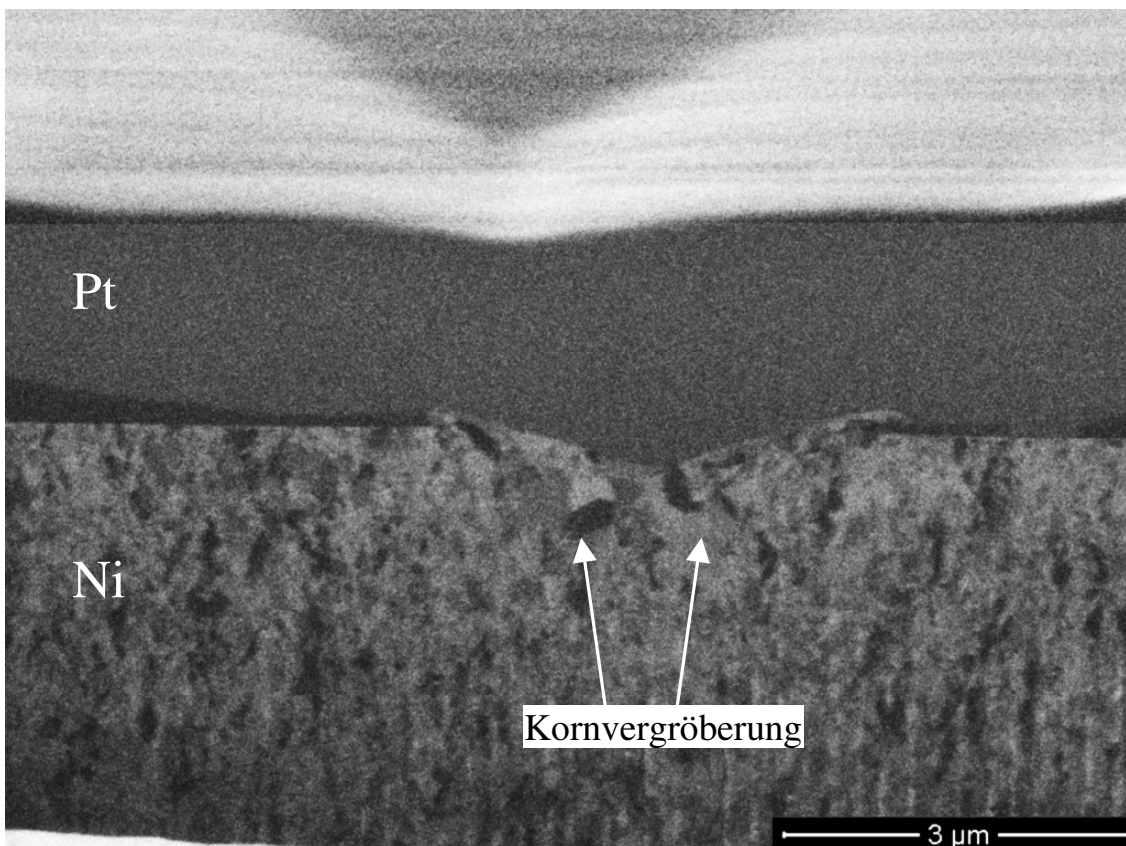


Abbildung 57: Schnitt durch eine zyklische Indentation in elektrolytiertem nk Ni nach einer zyklischen Belastung mit einer Amplitude von 3 mN für 10^6 Zyklen

Die Kornvergrößerung ist noch weitaus deutlicher in Abb. 56, Abb. 57 und Abb. 58 zu erkennen. Hier wurde eine größere zyklische Belastung mit einer Amplitude von 3 mN für 10^6 Zyklen aufgebracht. Es scheint bei den Abb. 57 und Abb. 58 eine sehr dünne Schicht mit feinerer Körnung auf dem vergrößerten Bereich zu liegen. Diese Schicht ist, zumindest teilweise, durch einen Riss vom grobkörnigeren Bereich getrennt.

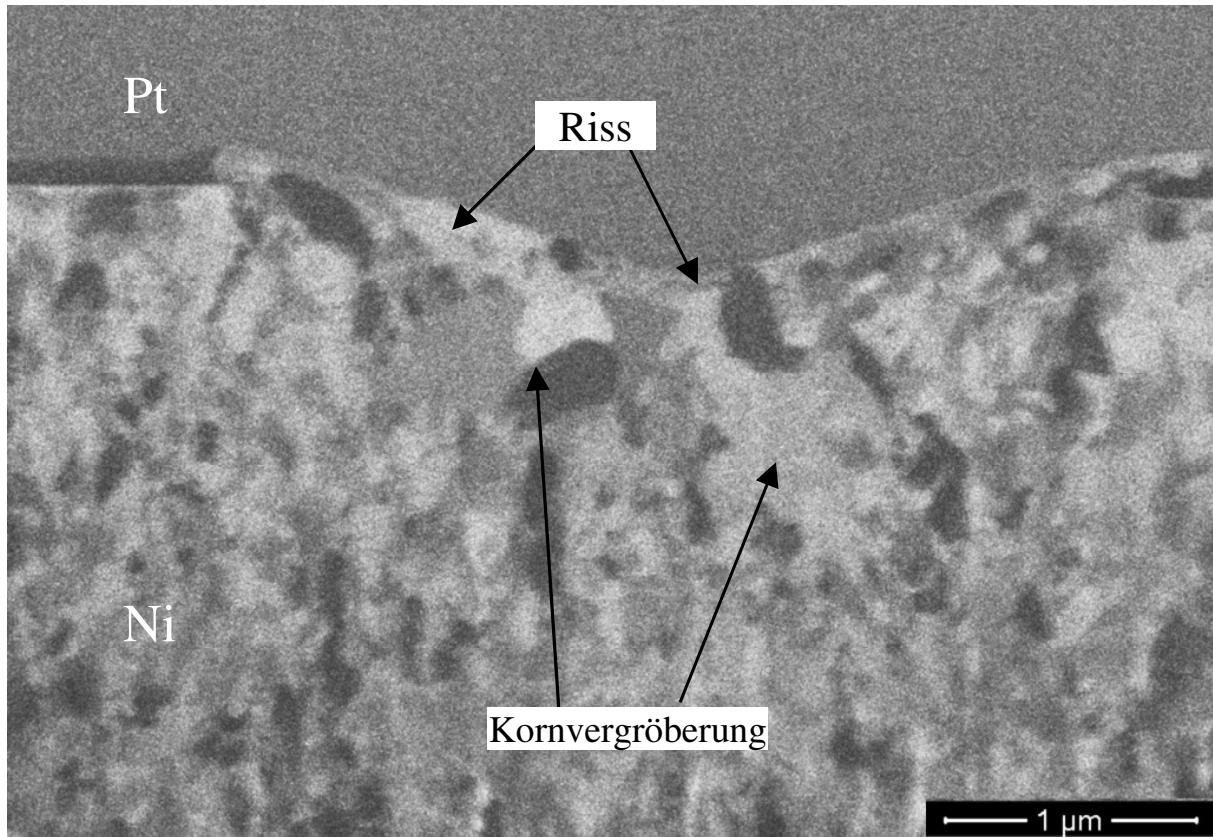


Abbildung 58: Schnitt durch eine zyklische Indentation in elektropoliertem nk Ni nach einer zyklischen Belastung mit einer Amplitude von 3 mN für 10^6 Zyklen

Es zeigt sich hiermit, dass durch die zyklische Indentation eine Kornvergrößerung im belasteten Bereich stattfindet. Mit höherer zyklischer Belastung und gleicher Zyklenzahl zeigt sich eine stärkere Kornvergrößerung.

4.3.3 Ablagerung von Kohlenstoff um zyklisch belastete Stellen der Oberfläche

Um viele der zyklisch belasteten Stellen, sowohl nach gleitender als auch stationärer zyklischer Belastung, zeigte sich auf der Oberfläche unabhängig von der Korngröße der Nickelproben eine Ablagerung wie z.B. bei mk Nickel in Abb. 59 nach 1000 Gleitzyklen, oder auf ufk Nickel nach 5000 Gleitzyklen in einer Detailaufnahme des Endes der Gleitspur in Abb. 60 zu sehen ist. Die gleitende Belastung entsprach der Standardbelastung, also ein Eindringen von 50 nm mit einer kugelförmigen Diamantspitze von 10 μm Radius und anschließende Gleitbelastung mit der für das ursprüngliche Eindringen nötigen Last als Belastung. Das Ausmaß der Ablagerung nahm mit der Zyklenzahl zu, zeigte sich jedoch auch bei gleichen Belastungsparametern bei verschiedenen Versuchen in verschiedenem Ausmaß.

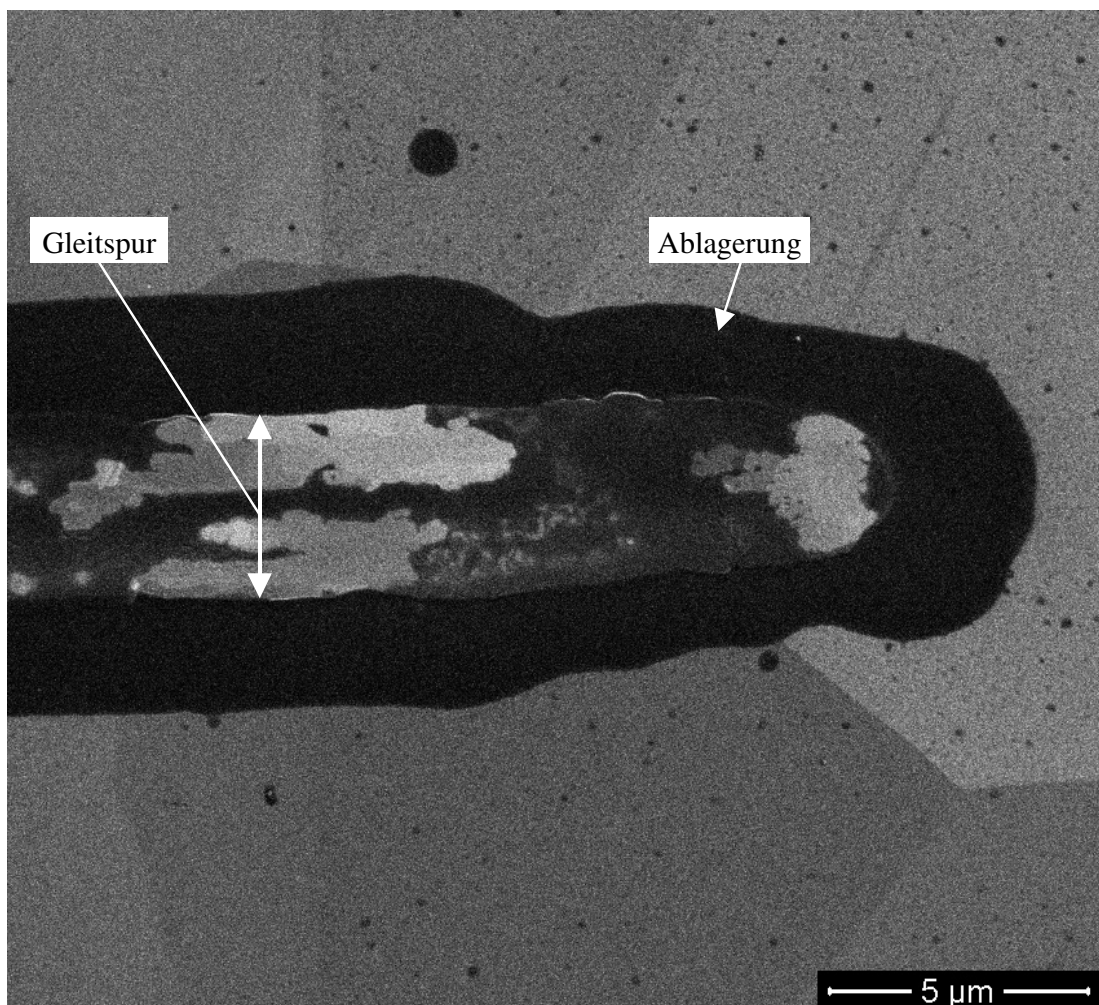


Abbildung 59: Gleitspur in mk Ni nach 1000 Gleitzyklen mit Ablagerung um die Spur

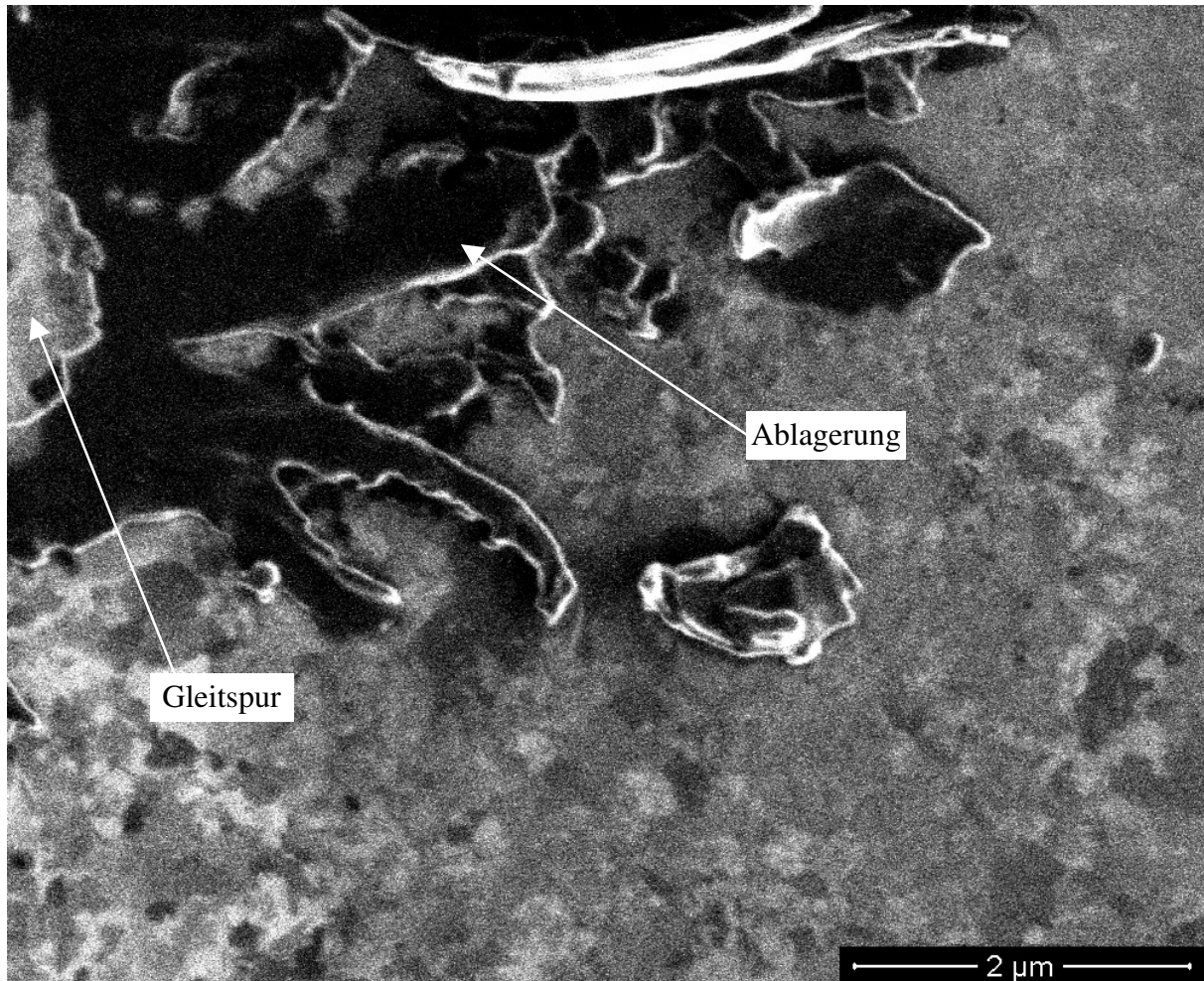


Abbildung 60: Gleitspuren in ufk Ni nach 5000 Gleitzyklen mit Ablagerung

Als Beispiel für die vermehrte Ablagerung durch höhere Amplituden sowie Zyklenzahl dienen die Abb. 61a bis d. Es sind Aufnahmen von nk Nickel mittels Rasterelektronenmikroskop von zyklischen Kontaktbelastungen. Bei allen gezeigten Versuchen wurde zuerst bis zu einer Tiefe von 100 nm in die Oberfläche eingedrungen und dann die zyklische Belastung mit verschiedenen Zyklenzahlen und Amplituden begonnen. Bei gleicher Amplitude der Belastung entsteht mehr Ablagerung mit der Zyklenzahl. Dies ist aus dem Vergleich von Abb. 61a (10^4 Zyklen, 1mN Amplitude) und b (10^6 Zyklen, 1mN Amplitude) sowie von Abb. 61c (10^2 Zyklen, 3 mN Amplitude) und d (10^6 Zyklen, 3 mN Amplitude) zu erkennen. Die Zunahme der Ablagerungsmenge mit höherer Amplitude bei gleicher Zyklenzahl ist aus dem Vergleich von Abb. 61b mit d zu erkennen.

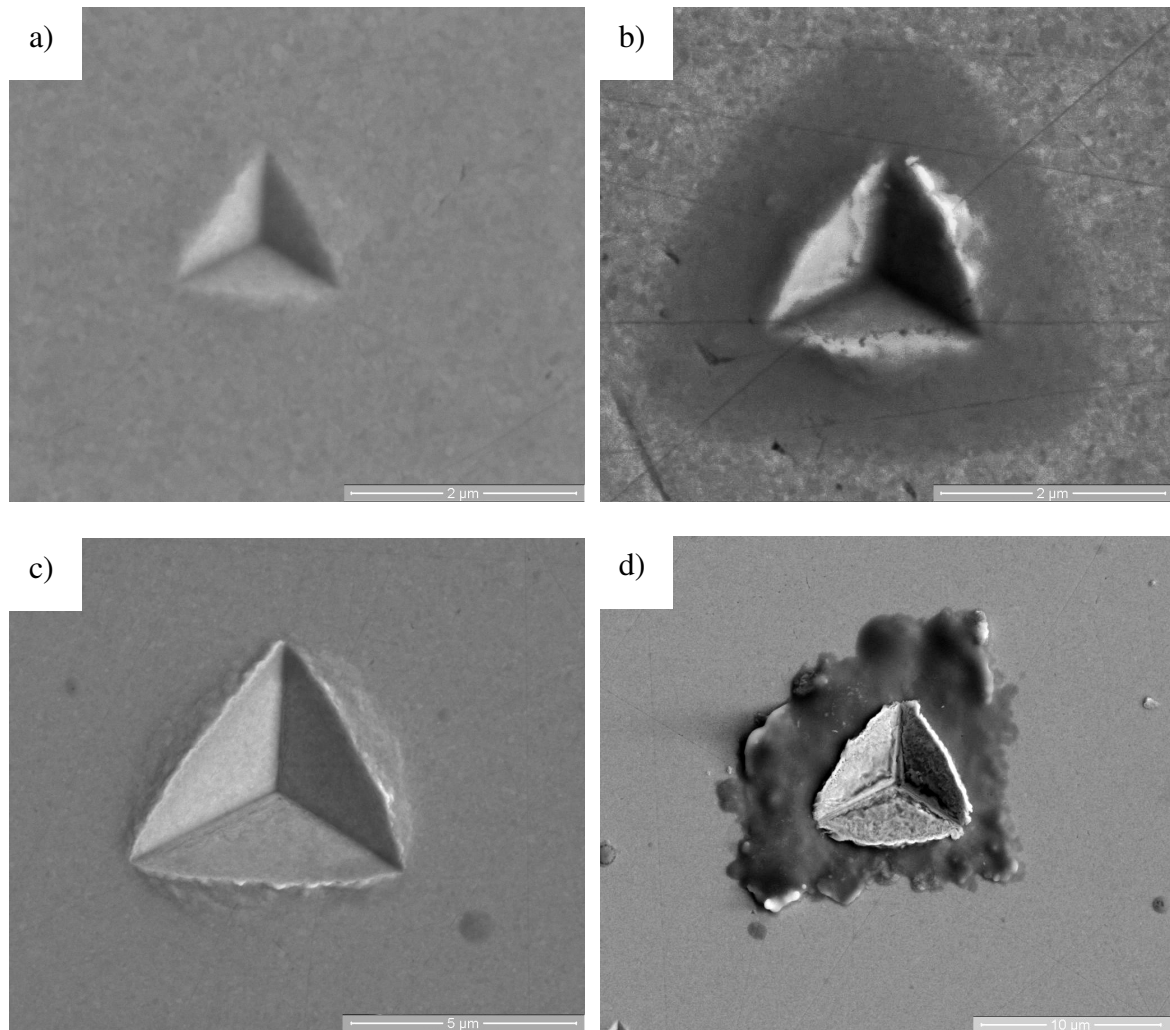


Abbildung 61: Zyklische Kontakttermüdungsversuche an nk Nickel mit verschiedenen Parametern in verschiedenen Vergrößerungen: a) Eindringen bis 100 nm, 10^4 Zyklen mit einer Amplitude von 1 mN, b) Eindringen bis 100 nm, 10^6 Zyklen mit einer Amplitude von 1 mN, c) Eindringen bis 100 nm, 10^2 Zyklen mit einer Amplitude von 3 mN, d) Eindringen bis 100 nm, 10^6 Zyklen mit einer Amplitude von 3 mN

In Abb. 62 sind drei zyklische Kontaktbelastungsstellen mit 10^6 Zyklen in nk Nickel abgebildet. Die zyklische Belastung wurde nach dem Eindringen bis zu einer Tiefe von 100 nm mit einer sehr hohen Amplitude von 3 mN durchgeführt. Da diese Amplitude größer als die mittlere Last von ca. 1,6 mN ist, befand sich die Probe nicht ständig in Kontakt mit der Indenterspitze. Da sich jedoch zeigte, dass sich mit höherer Amplitude mehr von den Ablagerungen bildet wurden diese Parameter der Belastung für eine anschließende Untersuchung der Ablagerung mittels AES gewählt.

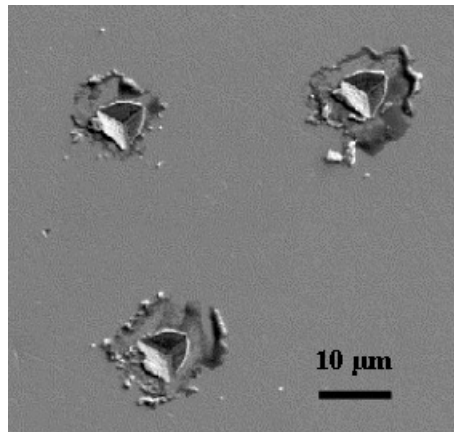


Abbildung 62: Drei Kontaktermüdungsversuche an nk Nickel mit den Parametern: Eindringen bis zu einer Tiefe von 100 nm, 10^6 Zyklen mit einer Amplitude von 3 mN

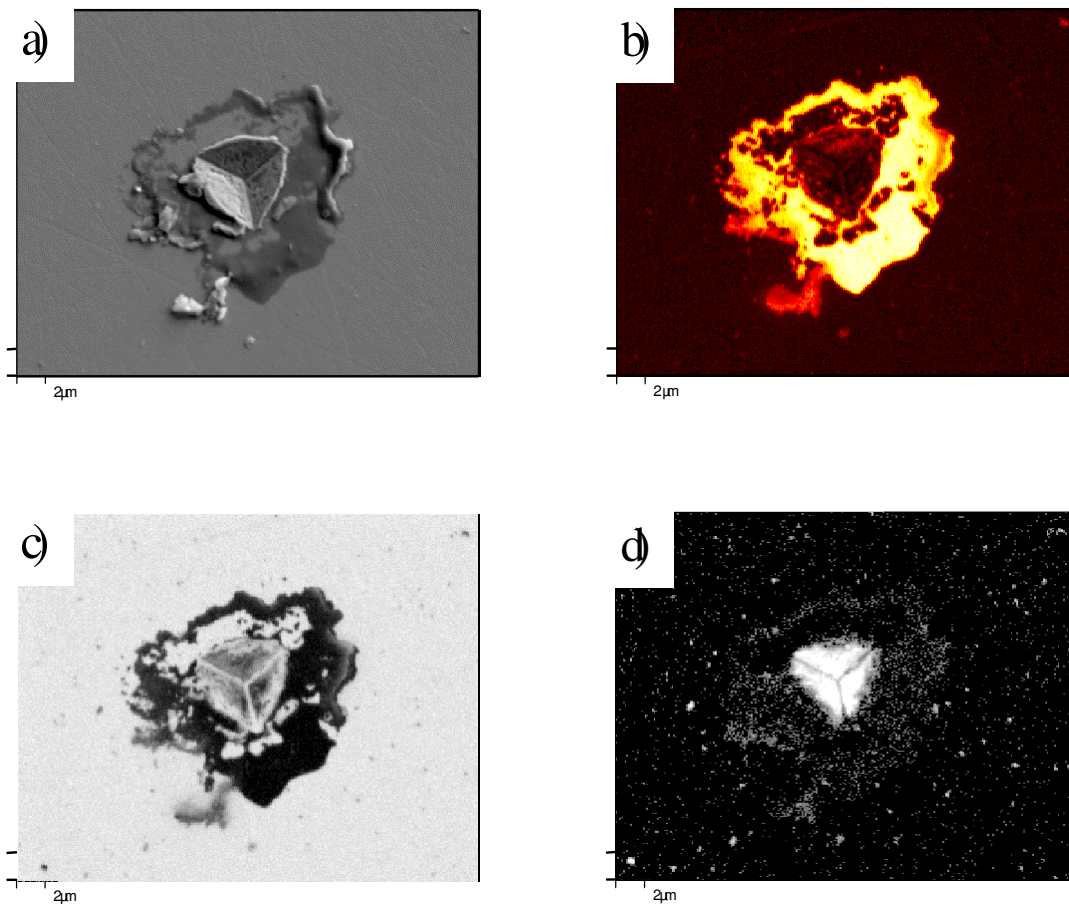


Abbildung 63: a) der recht obere Ermüdungsversuch aus Abb. 62 wurde zur Auger-Analyse (AES) ausgewählt und 3 nm der Oberfläche abgetragen, b) Kohlenstoffkarte der ausgewählten Stelle mit thermischen Farben (je heller, desto höher die Konzentration von Kohlenstoff), c) Nickelkarte, weiß steht für das Element Nickel, d) Sauerstoffkarte, weiß steht für das Element Sauerstoff

Durch AES mit einem PHI 680 Auger Nanoprobe konnte ermittelt werden, dass es sich bei der Ablagerung um Kohlenstoff handelt. Die Elementkarten und eine elektronenmikroskopische Abbildung der untersuchten Stelle sind in Abb. 63a bis d dargestellt.

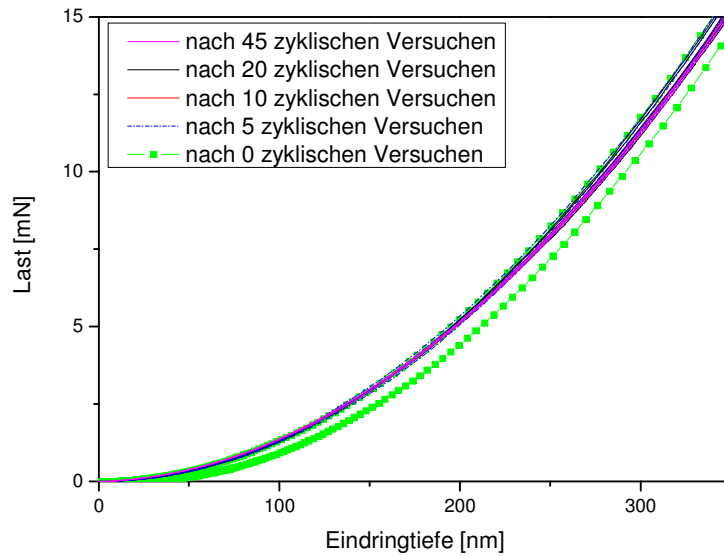


Abbildung 64: Jeweils mehrere Messungen der aufgebrauchte Last über der Eindringtiefe der Berkovich-Spitze in Quarzglas nach verschiedener Anzahl damit durchgeführter zyklischer Versuche mit jeweiligen Zyklenzahlen von 10^6 Zyklen

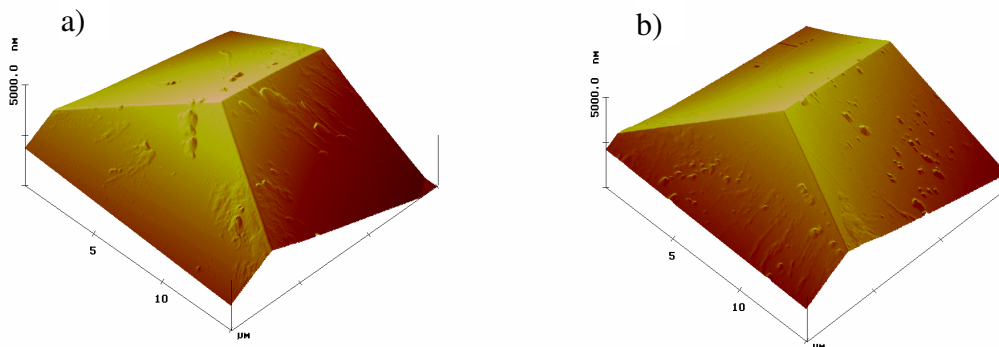


Abbildung 65: Aufnahmen der Berkovich-Spitze mittels Rasterkraftmikroskopie a) vor einer Messreihe mit zyklischen Versuchen, b) nach einer Messreihe mit zyklischen Versuchen (8×10^6 , Eindringtiefe 100 nm, CSM-Amplitude 3 mN)

Mögliche Quelle des Kohlenstoffs sind die Indenterspitze aus Diamant, das Nickel selbst aufgrund von Verunreinigungen, sowie die Atmosphäre, dort hauptsächlich in Form von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

Um die Quelle zu bestimmen wurden mit der Indenterspitze vor und nach zyklischen Eindringversuchen Kalibriermessungen in Quarzglas durchgeführt. In Abb. 64 sind Last-Eindringtiefe-Kurven mit derselben Spitze aber nach unterschiedlicher Anzahl von zyklischen Ermüdungsversuchen gezeigt. Die zwei mit Rechtecken gekennzeichneten Kurven in dieser Abbildung stellen zwei Messungen vor zyklischer Belastung dar. Alle nachfolgenden Messungen nach unterschiedlicher Zahl von zyklischen Versuchen liegen innerhalb dieser Ausgangskurven. Da es keine systematische Veränderung in den Last-Eindringtiefe-Kurven gibt kann daraus geschlossen werden, dass keine Änderung der Spitzengeometrie durch Abrieb bei den zyklischen Ermüdungsversuchen stattfindet. Auch weitere Untersuchungen der Berkovich-Spitze mittels Rasterkraftmikroskopie (Abb. 65) zeigen keine Veränderung der Spitze durch die zyklische Belastung.

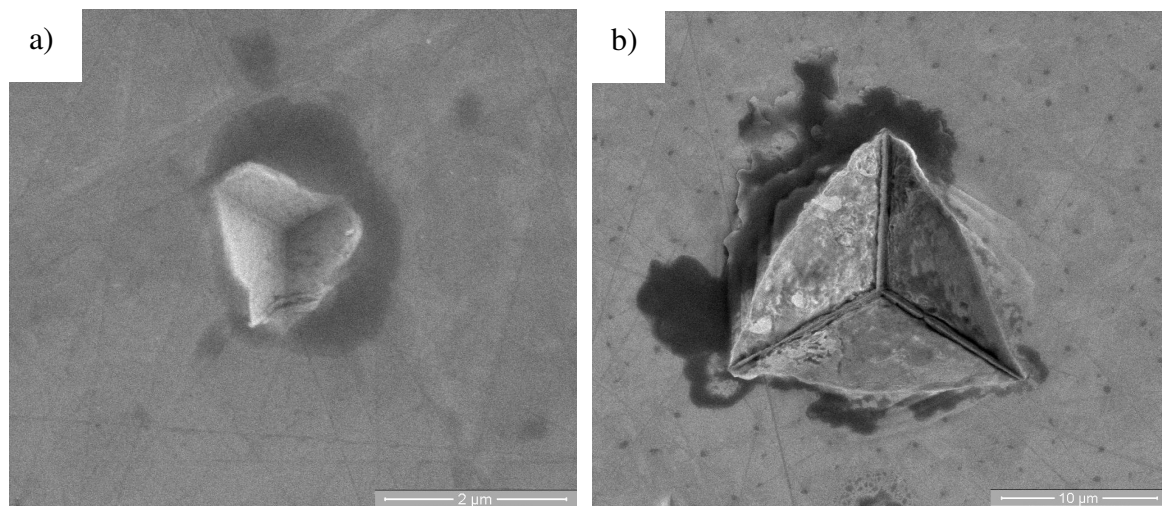


Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zyklischen Kontaktbelastungen an einem (111)-orientierten Nickel-Einkristall, Ablauf der Ermüdungsversuche: a) Eindringen bis 100 nm danach 10^5 Zyklen mit 0,5 mN Amplitude, b) Eindringen bis 200 nm danach 9×10^5 Zyklen mit 3 mN Amplitude

Um Verunreinigungen des Probenmaterials als Quelle auszuschließen wurden die Ermüdungsversuche auch mit einem hochreinen Nickel (111)-Einkristall durchgeführt. Bei

diesem bildete sich auch eine C-Ablagerung (Abb. 66a und b) wie bei allen anderen Nickelproben.

4.3.4 FEM-Simulation der Last-Verschiebungskurve von zyklischen Eindruckversuchen

Um Veränderungen der Materialeigenschaften durch zyklische Kontaktbelastung zu untersuchen wurden Versuche sowie eine FEM-Simulation des Versuchs mit einer sphärischen Spitze durchgeführt. Hierzu wurde eine zyklische Belastung mit einer Lastrate von 3 mN/s bis zu einer Maximallast von 300 mN und jeweils anschließender vollständigen Entlastung aufgebracht. Die Maximallast sowie die Entlastung wurden für 20 s gehalten. Es wurden insgesamt 20 Be- und Entlastungen durchgeführt. Somit erhält man 19 Hystereseschleifen, da eine Hysterese mit einer Entlastung beginnt und mit der vollständigen Belastung endet. Die verwendete Diamantspitze hatte einen Radius von 10 μm . Für die gesamte Modellierung wurden die in Kapitel 3.1 aufgeführten mittels neuronaler Netze ermittelten Materialparameter verwendet. Aus einer sich über der Zyklenzahl entwickelnden Abweichung der Last-Verschiebungskurven von Experiment und Modellierung kann also auf eine Veränderung der Materialparameter im realen Material geschlossen werden, da diese im Modell konstant bleiben.

In Abb. 67 ist die Last-Eindringkurve für Versuch und Modellierung für das initiale Eindringen und folgende Entlastung gezeigt. Die Eindringkurve deckt sich sehr gut mit der Modellierung und auch die Entlastungskurven verlaufen bis zu einer Last von ca. 50 mN parallel. Im oberen Haltesegment zeigt die Modellierung ein etwas ausgeprägteres Kriechen. Von besonderem Interesse ist die Entwicklung der Hysteresen. Eine Abnahme der Breite der Hysteresen bedeutet eine Zunahme der isotropen Verfestigung. Es existiert ein vom maximalen Spannungszustand abhängiger Gleichgewichtszustand der isotropen Verfestigung. Durch die kinematische Verfestigung kann, auch wenn die isotropen Verfestigung maximal ist, weiterhin eine Hystereseschleife vorhanden sein.

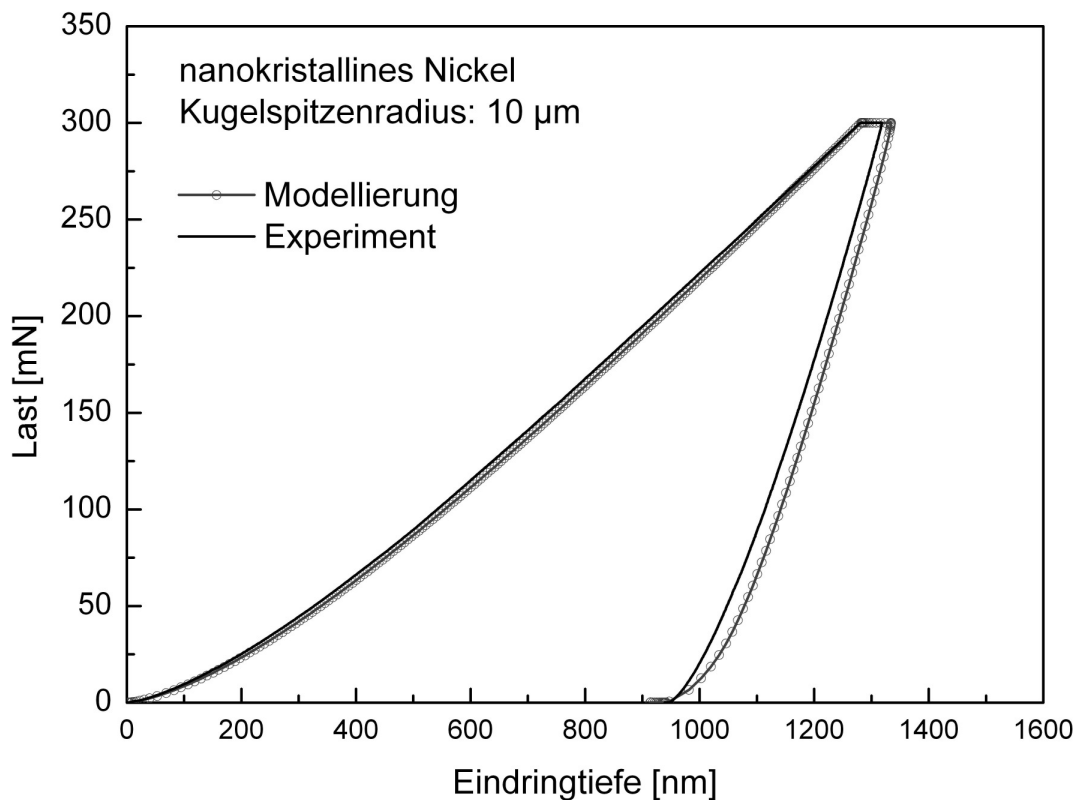


Abbildung 67: Last-Verschiebungskurve und FEM-Simulation eines Eindringversuchs mit einer sphärischen Diamantspitze (Radius von 10 μm) in elektropliertem nk Ni

In den Abbildungen der Hysterese (Abb. 68a-f) ist jeweils die experimentelle Kurve und die zugehörige modellierte Kurve zu sehen. In der Abb. 67a ist die erste Hysterese dargestellt. Die Pfeile verdeutlichen den zeitlichen Verlauf der Belastung. Die modellierte Hysterese ist breiter als die tatsächlich gemessene. Dies rührt von einer nicht ganz korrekten Beschreibung des Materialverhaltens durch die Modellierung, am wahrscheinlichsten durch einen nicht perfekten Parametersatz oder durch Effekte die durch das Modell nicht abgedeckt werden. Wichtig ist jedoch die prinzipielle Entwicklung der Hysterese. Mit zunehmender Zahl der Entlastung- Belastungszyklen nimmt die Breite der Hysterese im Modell stark ab (Abb. 68b und c) und ist bei der 10. Hysterese (Abb. 68d) schon sehr klein und ab der 15. Hysterese (Abb. 68e) was sich bis zur 19. Hysterese (Abb. 68f) fortsetzt. Im gesamten Verlauf ist auch noch zu erkennen, dass die maximale Eindringtiefe bei maximaler Last bis zum 5. Zyklus bei der Simulation stärker zunimmt als im realen Versuch, danach sich aber wieder dem gemessenen Wert annähert und im 19. Zyklus mit der Messung zusammentrifft.

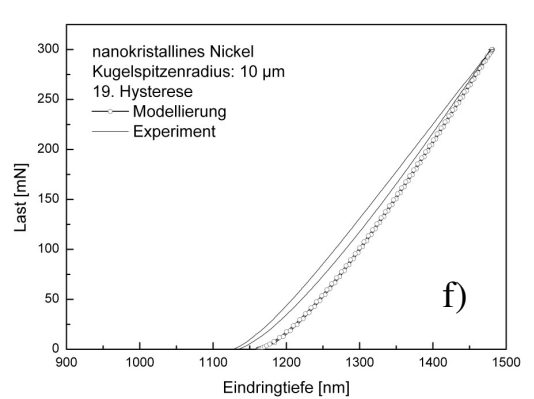
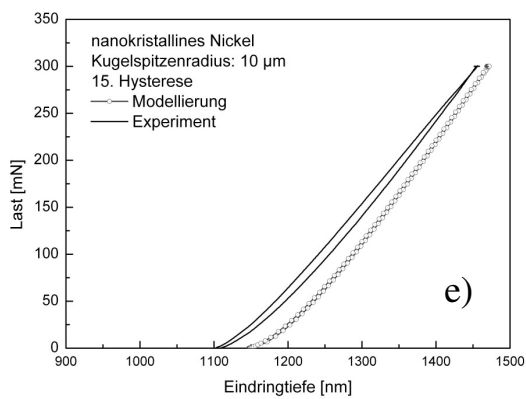
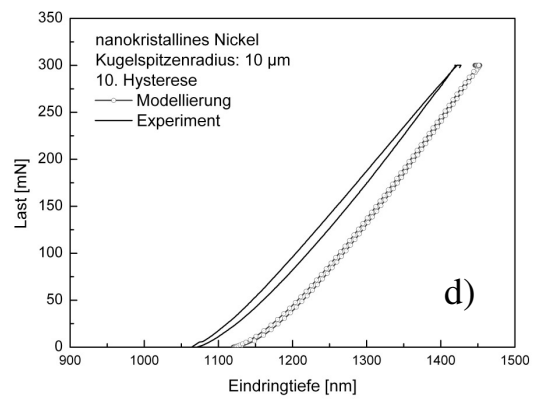
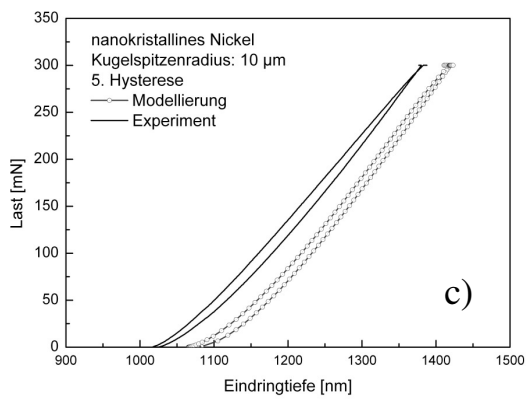
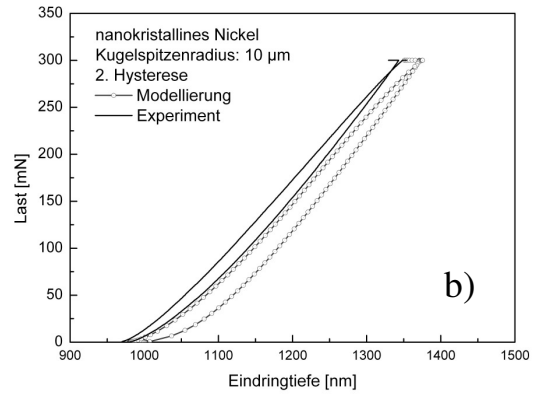
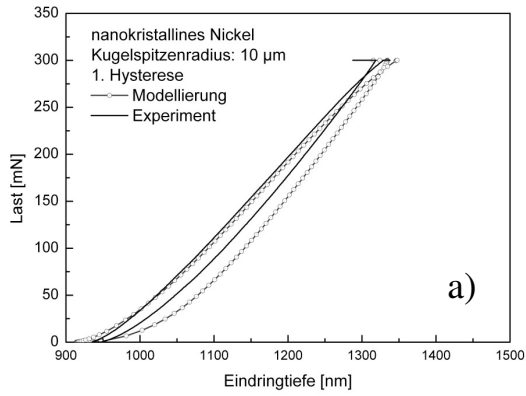


Abbildung 68 a)-f): 1., 2., 5., 10., 15., und 19. Hysterese der experimentellen und modellierten Last-Verschiebungskurve für elektropoliertes nk Nickel bei zyklischer Kontaktbelastung zwischen 300 mN und 0 mN mit einer sphärische Diamantspitze (Radius 10 µm) und 20s Haltesegmenen bei maximaler und minimaler Last

4.3.5 Messung der Temperaturentwicklung während der zyklischen Indentation

Um die Temperaturentwicklung während der zyklischen Indentation zu untersuchen wurden diese Versuche direkt in der Spitze eines NiCr Ni-Thermoelements durchgeführt wie in Kap. 3.2.3.1 beschrieben. In Abb. 69 ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Temperatur gezeigt. Die Schwankung um $0,1^{\circ}\text{C}$ ist im Rahmen der Streuung der Messung, da der Versuchsaufbau nicht explizit von der Umgebung isoliert wurde. Es ist jedoch klar erkenntlich, dass kein systematisches Ansteigen der Temperatur zu messen ist.

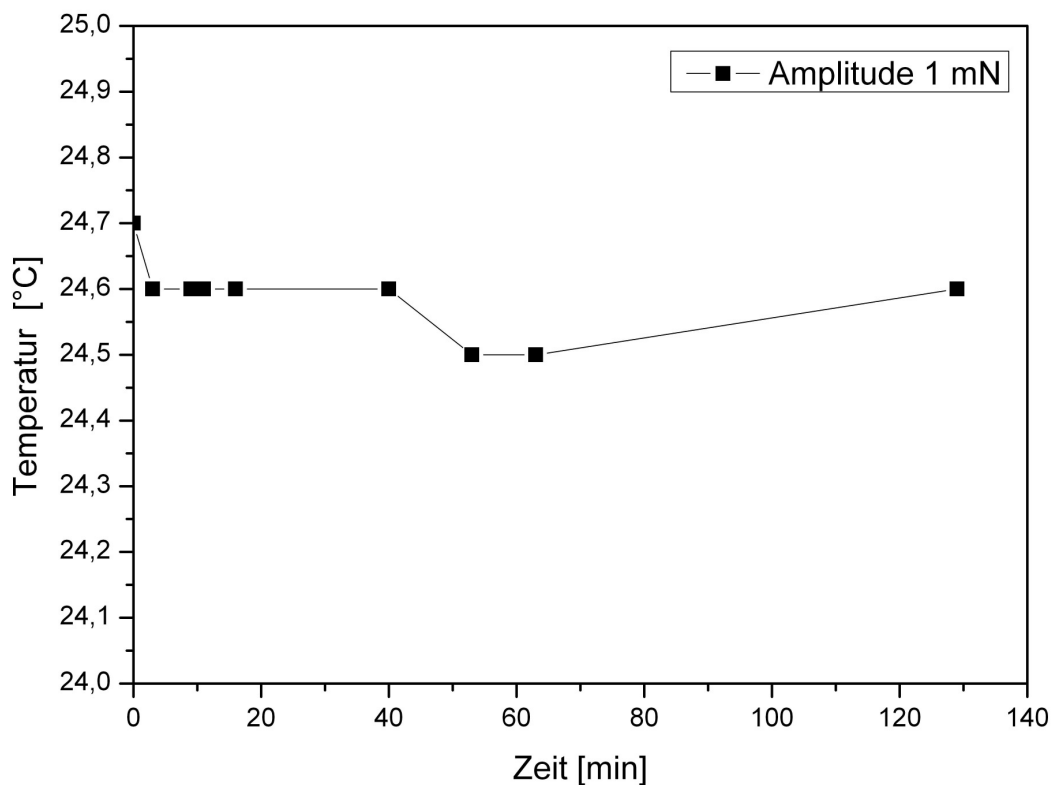


Abbildung 69: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Temperatur während zyklischer Indentation eines NiCrNi-Thermoelements mit einer Amplitude von 1 mN

4.3.5.1 FEM-Simulation zur Temperaturverteilung

Um die Aussagekraft einer direkten Messung einer eventuellen Temperaturerhöhung durch zyklische Indentation zu zeigen wurde die Spitze des Thermoelements in 2D modelliert. Das Thermoelement hat einen Durchmesser von 250 μm . Es wurde auf eine Strecke von 1 μm eine Temperatur von 100°C aufgebracht und errechnet, wie sich die Temperaturverteilung im Material entwickelt. Die Strecke von 1 μm entspricht der Querschnittslänge des Eindrucks bei den zyklischen Indentationsexperimenten. Als Materialdaten wurden die Standardwerte für Nickel verwendet. Zu Beginn der Modellierung hat die gesamte Struktur Raumtemperatur (25° C). Die Seitenränder werden konstant auf Raumtemperatur gehalten. Das Ergebnis der Temperaturverteilung eines zweistündigen Anliegens einer Temperatur von 100°C ist in Abb. 70 zu sehen. Es ist eine Temperaturerhöhung noch 42 μm innerhalb des Materials auf über 30°C zu erkennen. Somit ist möglich eine durch zyklische Indentation potentiell entstehende Erwärmung im Eindruck auf 100°C und höher mit einem Thermoelement zu messen.

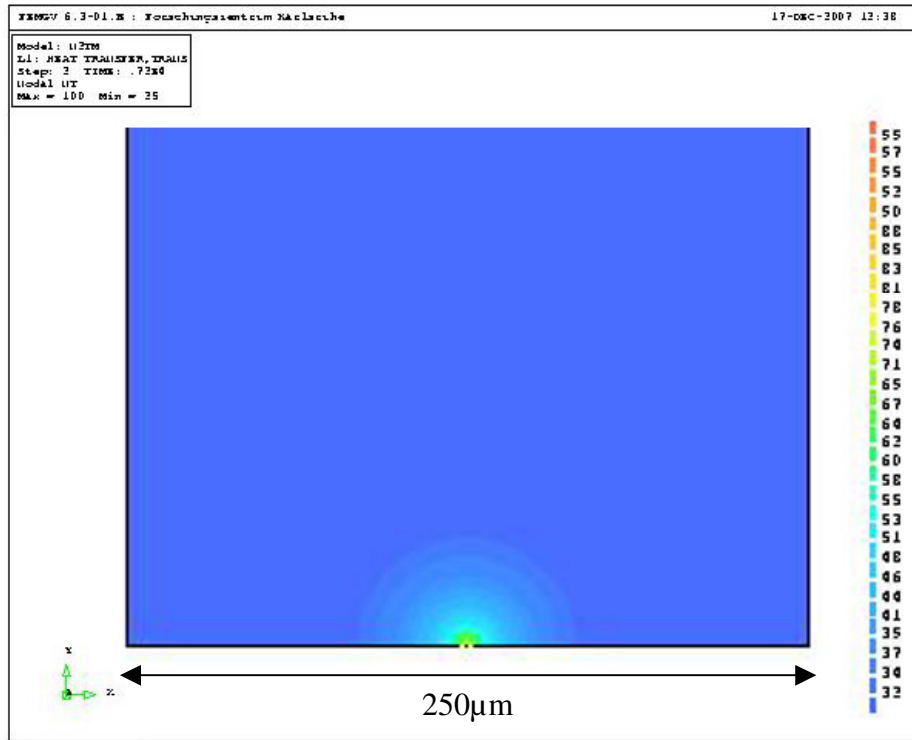


Abbildung 70: Temperaturverteilung nach 2 Stunden durch Aufbringen einer Temperatur von 100°C auf einer Strecke von 1 µm

5 Diskussion

Durch die zyklische Belastung fanden Änderung der Materialeigenschaften der belasteten Bereiche der Proben statt. Untersucht wurden die Änderung der Härte, der Kornstruktur und der Hysteresenbreite sowie der Abfall der Kontaktsteifigkeit im zyklischen Eindruckversuch. Ursachen dieser Veränderungen sollen in diesem Kapitel diskutiert werden.

Zyklische Kontaktermüdungsversuche in größerem Maßstab, also bei deutlich höheren Lasten, als den in dieser Arbeit durchgeführten sind weit verbreitet, besonders die zyklische Gleitversuche. Zyklische Eindruckversuche wurden z.B. in [61-64], [66] und [69] durchgeführt. Bei all diesen Untersuchungen lag die zyklische Last jedoch im N bis kN-Bereich und nicht wie in dieser Arbeit im mN-Bereich. Bei diesen Versuchen mit hohen Lasten zeigte sich als Schädigung Rissbildung in verschiedenen Formen. Kontaktermüdungsversuche mit niedrigen zyklischen Lasten im μN -Bereich mit Messung der Kontaktsteifigkeit während des Experiments wurden erstmals von Bhushan und Li [70] an ultradünnen Schichten durchgeführt. Die von ihnen verwendete Methode wurde auch in dieser Arbeit eingesetzt jedoch an Vollmaterial. Die Methode ist in Kapitel 2.3 näher beschrieben.

Ermüdungsversuche an nk Metallen wurden bisher hauptsächlich in Form von zyklischen Zugversuchen durchgeführt. Zum Beispiel an Cu von Witney et al. [72] und an Ni von Hanlon et. al [71]. Hanlon et. al [71] zeigten, dass nk Ni im Vergleich zu ufk Ni und mk Ni im zyklischen Zugversuch eine deutlich höhere Dauerfestigkeit aufweist.

5.1 Abfall der Kontaktsteifigkeit bei zyklischen Eindruckversuchen

Während der in dieser Arbeit durchgeführten zyklischen Eindruckversuche der Ni Proben mit verschiedenen Korngrößen kann in den meisten Ermüdungsversuchen ein Einbruch in der Kontaktsteifigkeit beobachtet werden. Dies zeigt Abb. 71 und Abb. 72 in Kapitel 4.3.1 mit 2 exemplarisch ausgewählten Versuchen. Die Zeit bis zum Versagen also die Lebensdauer wird größer mit abnehmender mittlerer Korngröße der Proben. Dieses Verhalten ist im Einklang mit dem Ermüdungsverhalten in zyklischen Zugversuchen bei denen die Rissinitiierung mit abnehmender Korngröße der Zugproben später einsetzt [33].

Die Experimente zum Vergleich des Ermüdungsverhaltens bei verschiedenen Korngrößen wurden alle mit derselben harmonischen Last, einer CSM-Amplitude von 0,5 mN, durchgeführt. Dieser Amplitudenwert wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen muss die harmonische Last so klein sein, dass über der gesamten Zeit des Experiments ein Kontakt zwischen Indenter und Probe besteht, der Indenter also nicht von der Oberfläche abhebt, da eine Messung der harmonische Kontaktsteifigkeit mittels der CSM-Option des Nanoindenters nur dann möglich ist. Zum anderen ist die Versuchszeit möglichst gering zu halten und daher muss die CSM-Amplitude groß genug sein um eine Schädigung auch im ermüdungsresistentesten Material, in unserem Fall das nk Ni, in angemessener Zeit zu erreichen. Für das mechanisch polierte, sowie das zusätzlich elektropolierte nk Ni wurden zusätzlich noch Versuche mit 0,75 mN und 1 mN Amplitude durchgeführt um das Ermüdungsverhalten in Hinsicht auf die aufgebrachte zyklische Last zu untersuchen.

In Abb. 71 und Abb. 72 ist die harmonische Verschiebung (CSM-Amplitude) über der Zyklenzahl für die selben Experimente mit einer zyklischen Last von 0,5 mN die in Abb. 47 und Abb. 48 zu sehen sind gezeigt. Das Absinken der Kontaktsteifigkeit im Versuch mit elektropoliertem nk Ni in Abb. 71 nach ungefähr 3×10^5 Zyklen führt zu einem Ansteigen der harmonischen Verschiebung welche im Experiment gemessen wird. In Abb. 72 kann der Anstieg in der harmonischen Verschiebung für den Versuch mit dem Einkristall nach circa 1×10^5 Zyklen beobachtet werden. Die Kontaktsteifigkeit wird aus der harmonische Verschiebung nach Gleichung 3.14 berechnet.

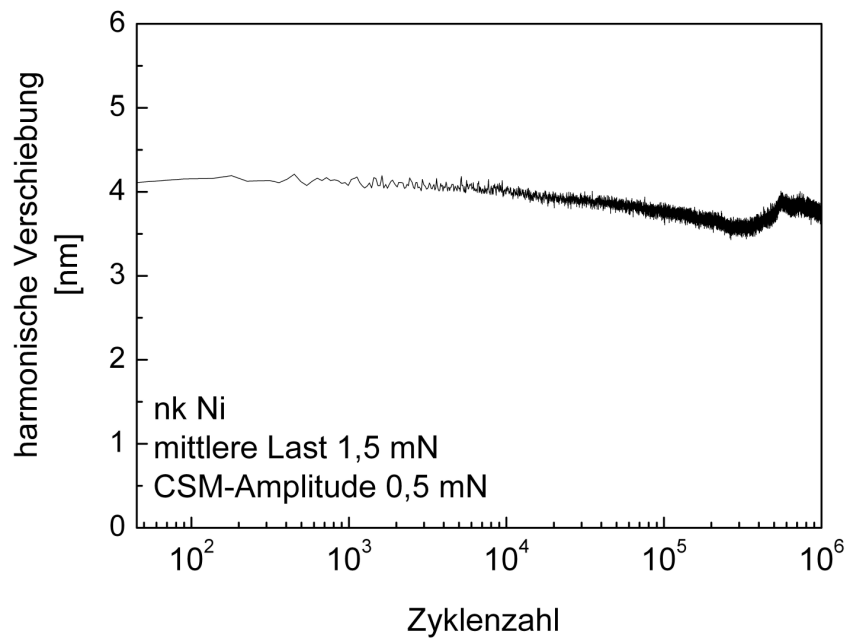


Abbildung 71: Entwicklung der harmonische Verschiebung über der Zyklenzahl bei elektropoliertem nk Ni für den in Abb. 47 gezeigten Versuch mit der CSM-Amplitude von 0,5 mN

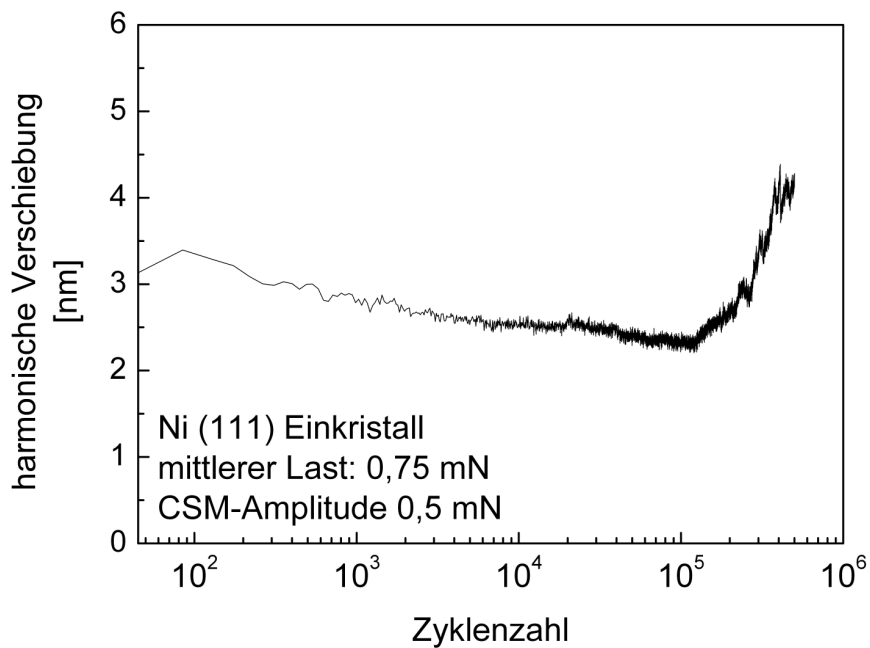


Abbildung 72: Entwicklung der harmonische Verschiebung über der Zyklenzahl bei einem Ni (111) Einkristall für den in Abb. 48 gezeigten Versuch mit der CSM-Amplitude von 0,5 mN

Das Verhältnis der CSM-Amplitude zur mittleren gehaltenen Last wächst mit zunehmender Korngröße. Dies kommt daher, dass mit zunehmender Korngröße die Härte abnimmt und somit die Last die benötigt wird um bis zu einer Eindringtiefe von 100 nm zu indentieren, bei der dann die zyklische Belastung einsetzt, ebenfalls abnimmt. Somit wurden die Ermüdungsversuche, je weicher die Probe war bei einer kleineren mittleren Last durchgeführt. Aber wie in Abb. 71 und Abb. 72 zu sehen ist, ist der absolute Wert der harmonischen Verschiebung, also der Amplitude, während des zyklischen Ermüdungsversuchs beim nk Ni (Abb. 71) größer als beim Experiment mit dem Einkristall (Abb. 72). Dies rührt daher, dass das nk Ni härter als der Einkristall ist und dadurch, wenn die gleiche harmonische Last auf beide Materialien aufgebracht wird nachdem die Proben zur selben Eindringtiefe von 100 nm indentiert wurden, die resultierende absolute Eindringtiefe in die Oberfläche des nk Ni kleiner im Vergleich zur absolute Eindringtiefe in die Oberfläche des Einkristalls ist. Die Kontaktfläche des Probe/Indenter-Kontakts ist somit beim nk Ni kleiner als beim Einkristall. Dadurch ist die Kontaktsteifigkeit, welche wie in Gleichung 3.2 ersichtlich nur vom reduzierten Modul und der Kontaktfläche abhängt, unmittelbar nach dem Beginn der zyklischen Belastung für den Kontakt nk Ni/Indenter kleiner als für den Kontakt Einkristall/Indenter. Dies zeigen auch die Messungen welche in Abb. 47 und Abb. 48 gezeigt sind. Da der E-Modul für alle Nickel Proben nahezu identisch ist (Tabelle 4) folgt aus Gleichung 3.14, dass die harmonische Verschiebung, also die Verschiebungsamplitude, bei den Ermüdungsversuchen mit nk Ni größer ist als bei den Nickelproben mit größerer mittlerer Korngröße. Dies bedeutet, dass die grobkörnigeren Proben früher versagen als die feinkörnigeren obwohl sie mit einer kleineren Verschiebungsamplitude belastet werden.

Nach Gleichung 5.1, abgeleitet aus Gleichung 3.2, ist die Kontaktsteifigkeit S direkt proportional zum reduzierten E-Modul mal der Quadratwurzel der Kontaktfläche A . Also muss ein Absinken der Kontaktsteifigkeit entweder von einem Absinken des E-Moduls oder einer Verkleinerung der Kontaktfläche oder einer Kombination aus beidem rühren.

Gleichung 5.1
$$S = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}$$

Die elastischen Eigenschaften des Materials und damit der E-Modul können durch Schädigung des indentierten Volumens durch Risse oder Poren bzw. Fehlstellen beeinflusst werden wie zum Beispiel bei [93] und [100].

Eine Schädigung der Oberfläche in Form von Oberflächenrauigkeit kann die resultierende Kontaktfläche verringern. Da die Oberfläche und die Indenterspitze jedoch während des gesamten Versuchs in Kontakt stehen und die Indenterspitze dabei Druck auf die Oberfläche ausübt ist die Bildung von Rauigkeit äußerst unwahrscheinlich.

Ist das Absinken des E-Moduls entscheidend für das Absinken der Kontaktsteifigkeit muss zunächst der resultierende E-Modul aus der Kontakttiefe, der gemessenen Kontaktsteifigkeit und der Flächenfunktion der Indenterspitze berechnet werden. Der E-Modul wurde für den stärksten gemessenen Abfall der Kontaktsteifigkeit, von 133500 N/m auf 111500 N/m bei den Ermüdungsversuchen mit n_k N_i berechnet. Die Kontakttiefe zum Zeitpunkt des maximalen Absinkens der Kontaktsteifigkeit wurde durch Extrapolation aus der Kriechkurve (Abb. 49) bestimmt. Es ergab sich daraus ein maximales Absinken des E-Moduls auf 150 GPa. Der E-Modul zum maximalen Wert der Steifigkeit berechnete sich zu 197 GPa. Dieser Wert liegt 6% unterhalb des E-Moduls des Materials von 210 GPa, was jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit liegt, da die Amplitude der harmonische Verschiebung deutlich höher liegt, als die für die CSM bei der verwendeten Maschine üblichen 2 nm. Das Verhältnis der E-Moduln bei maximaler und minimaler Kontaktsteifigkeit entspricht nicht dem Verhältnis dieser Steifigkeiten, da zusätzlich noch die Kontakttiefe über der Zeit zunimmt.

Unter der Annahme, dass Risse für dieses Absinken des Moduls verantwortlich sind, wurde mit einem einfachen Modell nach Brockenbrough und Suresh [101] basierend auf der Arbeit von Budiansky und O'Connell [102] die notwendige Rissdichte in Abhängigkeit des Radius von „penny shaped“ Rissen für ein Absinken des E-Moduls von 210 GPa auf 150 GPa berechnet. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 73 graphisch gezeigt. Die Berechnung basiert auf der Abschätzung des resultierenden E-Moduls E_C aus dem E-Modul des Ausgangsmaterials E_0 und dem Rissdichteparameter β_r nach Gleichung 5.2.

Gleichung 5.2
$$E_C = E_0 \left(1 - \frac{16}{9} \beta_r\right)$$

Der Rissdichteparameter β_r berechnet sich nach Gleichung 5.3 aus der Rissdichte N und dem Radius der Risse a .

Gleichung 5.3
$$\beta_r = Na^3$$

Das verwendete Modell wurde von Brockenbrough und Suresh verwendet um die Änderung der Steifigkeit und damit des Moduls für spröde Festkörper unter uniaxialer zyklischer Kompression durch Risswachstum aufgrund von Ermüdung zu beschreiben. Licht et al. [103] verwendeten dieses Modell für die Beschreibung der Änderung der Steifigkeit von Keramik durch Kontaktbelastung mittels einer sphärischen Indenterspitze. Durch die Kontaktbelastung bildeten sich im druckbelasteten Bereich der Keramik Mikrorisse aus welche zu einem Absinken der Steifigkeit des Materials führen.

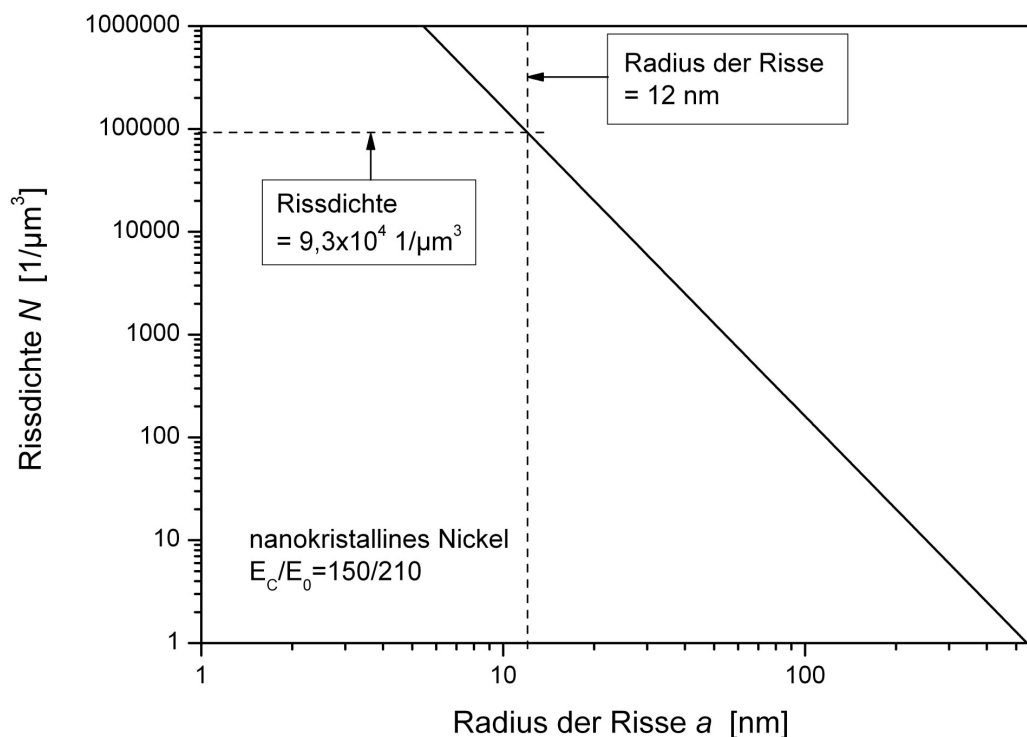


Abbildung 73: Notwendige Rissdichte N über dem Radius der Risse a durch welche ein Absinken des E-Moduls von 210 GPa auf 150 GPa aufgrund der Bildung von Rissen bei nk Nickel stattfindet, berechnet nach [102]

Wie in Abb. 73 zu erkennen ist wäre bei einem angenommenem Rissradius a von 12 nm, was der Größe eines durchschnittlichen Korns im nk Ni entspricht, eine Rissdichte N von $9,3 \times 10^4$ Rissen pro (μm)³ nötig um einen Abfall des E-Moduls in der beobachteten Größe zu erreichen. Da sich in einem μm³ nk Ni ungefähr 10^5 Körner befinden müssten 93% der vorhandenen Körner einen Riss aufweisen. Geht man jedoch von längeren Rissen aus bewegt

man sich schnell in realistischere Bereiche der Rissdichte. Bei einem Rissradius von 100 nm wären nur noch 160 Risse pro μm^3 und bei einem Rissradius von 430 nm nur 2 Risse pro $(\mu\text{m})^3$ nötig.

Nach den Ergebnissen die dieses Modell liefert ist es also gut möglich, dass die Abnahme der Steifigkeit des Materials auf der Bildung von Rissen durch die zyklische Kontaktbelastung zurückzuführen ist.

Eine weitere mögliche Erklärung der Abnahme der Kontaktsteifigkeit durch Absinken des E-Moduls ist die Bildung von Poren. Von Farkas et al. [37] wurde durch Simulation gezeigt, dass die Bildung von Nanoporen der Hauptmechanismus für die Ausbreitung von Ermüdungsrissen in nk Metallen ist. Durch zyklische Belastung können also Poren im Material entstehen. Ob diese die Ursache für den Abfall des E-Moduls sein können soll in folgender Berechnung gezeigt werden.

Ein einfaches Modell zur Berechnung des E-Moduls eines zellularen Verbundwerkstoffs beschreibt die modifizierte Voigt-Reuss-Mischungsregel nach Öchsner et al. [104]. Als „Werkstoff“ für die zweite Phase, also die Poren, wird ein imaginärer Werkstoff mit einem Verhältnis des E-Moduls der Poren zum E-Modul der Matrix von 10^{-6} angenommen. Dies ist notwendig um keine Singularitäten in der Gleichung 5.4 zu erhalten [105], welche folgendermaßen lautet:

$$\text{Gleichung 5.4} \quad E_{\text{verbund}} = \alpha_v (\phi_M E_M + \phi_P E_P) + (1 - \alpha_v) \left(\frac{\phi_M}{E_M} + \frac{\phi_P}{E_P} \right)^{-1}$$

ϕ_M ist der Volumenanteil der Matrix und E_M der E-Modul der Matrix, ϕ_P ist der Volumenanteil der Poren und E_P der E-Modul der Poren. Die Volumenanteile ergeben in der Summe 1. Der Faktor α_v beinhaltet den Einfluss der komplexen Mikrostruktur von zellularen Materialien auf deren Makroverhalten. In der Mischungsregel wird ein mit ϕ_M variierender Faktor α_v benutzt, welcher sich nach Gleichung 5.5 berechnet.

$$\text{Gleichung 5.5} \quad \alpha_v = \begin{cases} \alpha_0 & 0 \leq \phi_M \leq \phi_{\text{break}} \\ \alpha_0 + (1 - \alpha_0) \frac{(\phi_M - \phi_{\text{break}})^2}{(1 - \phi_{\text{break}})^2} & \text{für } \phi_{\text{break}} < \phi_M \leq 1 \end{cases}$$

In ϕ_{break} gehen die Kurven für das konstante α_0 und für das mit den Volumenanteilen veränderliche α ineinander über. Der Ausgangswert α_0 wird normalerweise durch Experimente bestimmt. In der betrachteten Literatur zur Voigt-Reuss-Mischungsregel nach Öchsner [104] bewegt sich der Faktor α_0 für die verschiedensten Materialien im Bereich zwischen 0,4 und 0,556. Die betrachteten Materialien reichen von Polyamidschaum mit $\alpha_0=0,4$ [106] über Zinkschaum mit $\alpha_0=0,42$ [107] bis einer perforierten Lochplatte aus Aluminium mit $\alpha_0=0,556$ [104]. Daher wurde, wie in Abb. 74 zu sehen, der Verlauf des E-Moduls der Mischung von nk Ni als Matrix und den leeren Poren über dem Volumenanteil der Matrix sowohl für einen Anfangswert von α von 0,4 sowie 0,6 berechnet.

Es zeigt sich, dass eine Abnahme des E-Moduls bedingt durch Porenbildung einen Volumenanteil von Poren von mindestens 10% benötigen würde. Ein solch hoher Anteil an Poren müsste aber in der Mikrostruktur in den Schnitten der zyklischen Indentationsversuche deutlich zu erkennen sein, ist es jedoch nicht. Damit können Poren als Ursache der Abnahme der Kontaktsteifigkeit ausgeschlossen werden.

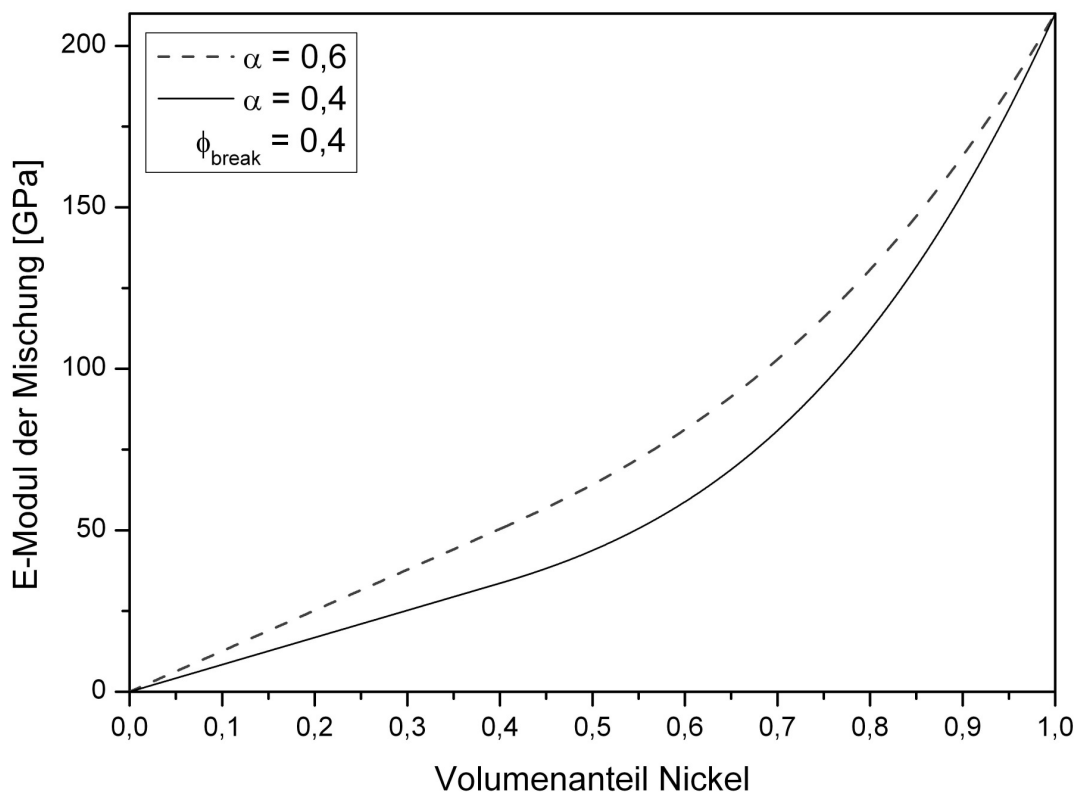


Abbildung 74: Verlauf des E-Moduls der Mischung von nk Ni und Poren nach der Voigt-Reuss-Mischungsregel nach Öchsner [104]

Unter der Annahme, dass der Abfall der Kontaktsteifigkeit allein von einer Abnahme der Kontaktfläche herrührt, kann die hierfür notwendige Abnahme der Kontaktfläche berechnet werden. Bei konstantem E-Modul ist die Kontaktsteifigkeit nach Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 direkt proportional zur Quadratwurzel der Kontaktfläche. Eine Abnahme der Kontaktsteifigkeit von 133500 N/m auf 111500 N/m entspricht einer Abnahme um 16,5%. Somit müsste die Kontaktfläche um 30% abnehmen um den Steifigkeitsabfall zu bewirken. Dieser Wert ist sehr hoch und es erscheint äußerst unwahrscheinlich, dass sich unter dem stetigem Kontakt von Probe und Indenterspitze eine derart starke Rauigkeit ausbilden kann.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass Rissbildung die Ursache für den Abfall der Kontaktsteifigkeit ist und somit den Schädigungsmechanismus bei zyklischer Kontaktbelastung darstellt. Die Schädigung tritt im Mittel umso später ein, je geringer die Korngröße der Probe ist (Abb. 51). Dass Risse sich bei zyklischer Belastung umso später bilden, je feiner die Kornstruktur ist, zeigte auch Hanlon [41] in zyklischen Zugversuchen.

Für die höhere Resistenz gegen Schädigung von rein mechanisch poliertem nk Ni im Gegensatz zu zusätzlich elektropoliertem nk Ni könnten im Material verbliebene Spannungen sein, welche durch das mechanische Polierverfahren eingebracht wurden. Auch die in Tabelle 1 aufgeführte höhere Härte des nur mechanisch polierten nk Ni spricht für verbliebene Spannungen (sog. Eigenspannungen). Tsui et al. [108] zeigten in Nanoindentations-Experimenten, dass Druckspannungen im Material zu einer höheren gemessenen Härte führen. Giannakopoulos [109] zeigt in Simulationen den Einfluss von Eigenspannungen auf den instrumentierten Eindruckversuch und zeigt, dass bei verbliebenen Druckspannungen in der Oberfläche das Material im Eindruckversuch eine höhere Härte zeigt.

5.2 Mikrostrukturelle Änderungen

Eine Veränderung der Materialeigenschaften in Form von Kornwachstum zeigten u.a. Witney et al. [72] bei zyklischen Zugversuchen, Schiotz [110] bei Simulation von zyklischer Deformation an nk Cu, Fan et al. [111] bei monotonen Zugversuchen an einer nk Co Legierung, Gianola et al. bei Mikrozugversuchen an dünnen Al-Filmen [112] und Hanlon et al. [34] bei zyklischen Gleitversuchen an nk Ni. Jin et al. [113] stellten

deformationsinduziertes Kornwachstum in ufk Al aufgrund von Nanoindentation fest. Gai et al. [114] fanden bei Mikrohärt-Eindruckversuchen ein Kornwachstum in nk Cu welches mit der Haltezeit der Prüfspitze sowie abnehmender Temperatur zunahm und schlossen auf ein spannungsinduziertes Kornwachstum durch Kornrotation und Kornkoaleszenz. Brandstetter et al. [115] untersuchten nk Cu und nk Ni in uniaxialen monotonen Druckversuchen. Hier zeigte sich beim nk Cu Kornwachstum, beim nk Ni jedoch nicht. Sie untersuchten auch den Einfluss von Mikrohärt-Eindruckversuchen an nk Ni auf die Kornstruktur und fanden dort nur minimales Kornwachstum.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten zyklische Versuchen wurde bei den nk Ni Proben Kornwachstum festgestellt. Das Kornwachstum war umso ausgeprägter, je höher die zyklische Belastung war (Abb. 55, Abb. 56), bzw. diese andauerte. Um zu klären, ob das Kornwachstum nicht aufgrund einer lokalen Temperaturerhöhung stattfand wurde eine Messung der Temperaturentwicklung bei zyklischen Eindruckversuchen wie in Kapitel 3.2.3.1 durchgeführt.

In Kapitel 4.3.4.2 ist das Ergebnis einer Simulation gezeigt, die die Plausibilität der Temperaturmessung mittels Thermoelement zeigen soll. Das Ergebnis der Temperaturverteilung eines zweistündigen Anliegens einer Temperatur von 100°C ist in Abb. 70 zu sehen. Es ist eine Temperaturerhöhung noch 42 μm innerhalb des Materials von über 30°C zu erkennen. Somit sollte es möglich sein eine durch zyklische Indentation potentiell entstehende Erwärmung im Eindruck auf 100°C mit dem Thermoelement zu messen.

Da keine relevante Temperaturerhöhung durch zyklische Indentation des Thermoelements festgestellt werden konnte muss davon ausgegangen werden, dass das Kornwachstum aufgrund der zyklischen mechanischen Belastung stattfindet.

Auch bei den zyklischen Gleitversuchen ist Gleitgeschwindigkeit so niedrig (10 $\mu\text{m/s}$) und die Last so gering, dass eine signifikante Temperaturerhöhung äußerst unwahrscheinlich ist, wie auch von Hanlon in ([41]) argumentiert wird. Somit muss die Veränderung des Korngefüges ebenfalls aufgrund der mechanischen Belastung stattfinden. Zudem findet sich eine Kornverfeinerung im mk Ni, was nicht mit einer Temperaturerhöhung erklärt werden kann, außer die Temperatur würde über den Schmelzpunkt steigen und dann wieder rapide fallen. Werden die entstehenden Kornstrukturen aller untersuchten Ausgangsmaterialien verglichen, stellt sich bei allen eine ultrafeinkristalline Kornstruktur ein (Abb. 27, Abb. 28, Abb. 29, Abb. 32, Abb. 33, Abb. 36, Abb. 37) mit Körnern in der Größenordnung von einigen 100 nm. Diese

Kornstruktur scheint für den gegebenen Belastungsfall und gegebene Belastungszeit ein Gleichgewichtszustand zu sein.

Es ist bekannt, dass Kornstrukturen in dieser Größenordnung durch starke plastische Verformung von Metallen entstehen können (z.B. Zehetbauer et al. [116]). Eine Reihe von Verfahren, deren Vorgehensweise als „severe plastic deformation“ bezeichnet wird, werden angewendet um mit mechanischen Mitteln Kornstrukturen im ufk-Bereich zu erzeugen.

Hafok et al. [117] erhielt durch Hochdrucktorsion (High Pressure Torsion) von Ni Einkristallen eine ufk Ni-Struktur mit mittleren Korngrößen im Bereich zwischen 300 nm und 400 nm. Ebenfalls durch Hochdrucktorsion erhielt Zhilyaev et al. [118] ufk Ni mit mittlerer Korngröße von 170 nm aus einem Ausgangsmaterial mit einer Korngröße von ca. 100 μm . Kulczyk et al. [119] wandte hydrostatische Extrusion an Ni Drähten an und erhielt aus dem ursprünglich mk Material eine ufk Material mit einer mittleren Korngröße von 200 nm. Varyukhin et al. [120] erhalten durch „packet hydrostatic extrusion“ aus mk Ni ufk Ni mit einer mittleren Korngröße von 100 nm.

Die Härte ändert sich in den durch die zyklischen Gleitversuche belasteten Bereichen. Beim nk Ni zeigt sich mit zunehmender zyklischer Belastung ein stärkeres Kornwachstum und eine stärkere Abnahme der Härte. Beim mk Ni zeigt sich mit Kornverfeinerung eine Zunahme der Härte. Beim ufk Ni ist nach 1000 Gleitzyklen Belastung eine geringe Erweichung des Materials statt, die jedoch mit höherer Zyklenzahl von 5000 Zyklen nicht weiter zunimmt.

5.3 Simulation von zyklischen Eindruckversuchen

Im Vergleich von simulierten zyklischen Eindruckversuchen zu den realen Experimenten zeigte sich eine deutlich langsamere Abnahme der Hysteresenbreite im Experiment. Der Vergleich der Breiten der Hysteresen bei der Hälfte der Maximallast ist in Abb. 75 gezeigt.

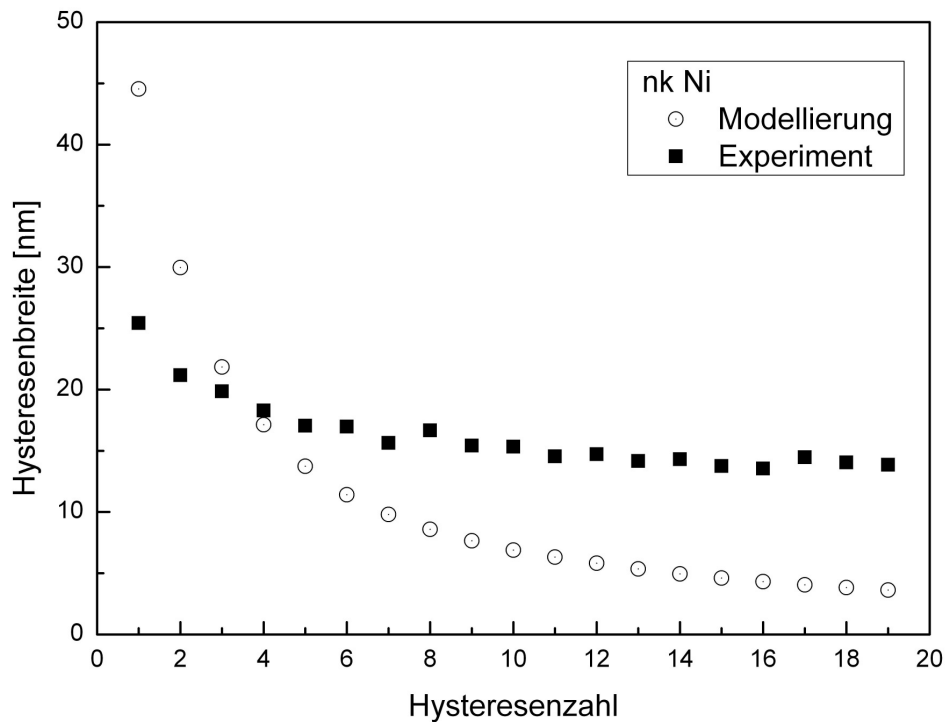


Abbildung 75: Vergleich der Hysteresenbreite bei der Hälfte der Maximallast über der Hysteresenzahl von elektropoliertem nk Ni für die Modellierung und das Experiment

Dass die Breite der Hysteresen im realen Experiment langsamer abnimmt als in der Modellierung kann mit einer Veränderung in der Mikrostruktur erklärt werden. Bei Kornwachstum wird das Material weicher, was zu einer Zunahme der Hysteresenbreite führt. Diese Zunahme überlagert sich mit der Abnahme der Hysteresenbreite durch Zunahme der isotropen Verfestigung zu einer sehr langsamen Abnahme der Breite der Hysterese. Ein weiteres Indiz für ein Erweichen des Materials ist, dass die Eindringtiefe bei Maximalbelastung, welche in den ersten fünf Zyklen beim Modell größer ist, wohl bedingt durch das stärkere Kriechen im Modell, bis zur 19. Hysterese beim realen Experiment die gleiche Tiefe erreicht. Höhere Eindringtiefe bei Maximallast bedeutet weicherer Material, was auf eine Vergrößerung der Kornstruktur hinweist.

Ein mögliches Anzeichen für eine Veränderung der Mikrostruktur ist auch, dass die Steigung der Entlastungskurve zu Beginn der Entlastung, also das Maß für die Kontaktsteifigkeit, welche proportional zum E-Modul ist, bei der 15. und stärker bei der 19. Hysterese (Abbildung 68f) etwas geringer ist als im Modell bei den jeweiligen Zyklenzahlen. Dies könnte zeigen, dass der effektive E-Modul des realen Materials kleiner wird, was auf

Rissbildung hinweisen könnte. Dieser Vergleich ist jedoch problematisch, da der E-Modul im Parameterraum der Modellierung, welcher durch die neuronalen Netze bestimmt wurde, deutlich zu niedrig ist. Daher werden aus dieser Beobachtung keine definitiven Schlüsse gezogen.

5.4 C-Ablagerung

Der identifizierte sich ablagernde C könnte von der Indenterspitze aus Diamant, dem Nickel selbst aufgrund von Verunreinigungen, sowie der Atmosphäre, dort hauptsächlich in Form von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid stammen.

In Kap. 4.33 wurde gezeigt, dass der C nicht von der Indenterspitze stammt und nicht aus einer Verunreinigung des Ni selbst. Somit kommt nur noch die umgebende Atmosphäre als Quelle in Betracht.

Laut Christman et al. [121] adsorbiert Nickel bei einem Druck von CO von 13 mPa, was in etwa dem Partialdruck in der Atmosphäre entspricht, zwischen $1,0 \times 10^{15}$ und $1,14 \times 10^{15}$ Moleküle CO pro cm^2 . Dies entspricht einer Masse an Kohlenstoff von 20×10^{-9} g bis 23×10^{-9} g pro cm^2 Oberfläche. Für die Menge der Ablagerung wie in Abb. 61d zu sehen wurde aufgrund der Fläche von ca. $137 \mu\text{m}^2$ und der Dicke von ca. 60 nm bei einer durchschnittlichen Dichte von Graphit von 2 g/cm^3 eine Masse von ungefähr 16×10^{-12} g abgeschätzt. Somit wäre eine ausreichende Menge Kohlenstoff für diese Ablagerung auf einer Fläche der Probe von ca. $0,1 \text{ mm}^2$ vorhanden. Durch Oberflächendiffusion des CO wäre der Transport zur Belastungsstelle vorstellbar.

Chemische Reaktionen aufgrund tribomechanischer Beanspruchung von Ni unter Anwesenheit von CO sind bekannt ([122], [123]). Hierbei entsteht allerdings $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Eine Bildung des C durch Verschiebung des Boudouar Gleichgewichts (Gleichung 5.6) aufgrund der hohen Drücke im Kontaktbereich von Indenter und Probe bzw. in gebildeten Rissen im Bereich des Eindrucks, welche unter der zyklischen Belastung geöffnet und geschlossen werden, ist vorstellbar, da das Boudouar Gleichgewicht druckabhängig ist. Höhere Drücke verschieben das Gleichgewicht auf die linke Seite, es wird also elementarer C abgeschieden und CO_2 gebildet [124].



Hierzu sind noch weitere Untersuchungen nötig um den Mechanismus der C-Bildung eindeutig zu klären.

5.5 Messung der Kontaktsteifigkeit mittels CSM

Die Messung der Kontaktsteifigkeit mittels CSM und die damit mögliche tiefenaufgelöste Bestimmung von E-Modul und Härte war bei den gegebenen Parametern der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei Eindringtiefen unterhalb von 100 nm stark fehlerbelastet.

Dies kommt zum einen von Oberflächenrauigkeiten und zum anderen davon, dass ja kleiner die Eindringtiefe ist es umso schwieriger ist eine korrekte Spitzenkalibrierung zu erreichen, da die Spitze verrundet ist und immer weiter von der idealen Berkovichgeometrie abweicht, aber auch durch den Ablauf der Messung an sich.

Durch die Verrundung der Spitze ist nicht vom ersten Kontakt an plastische Deformation gegeben wie dies für eine ideale Pyramidenspitze der Fall wäre. Bei einer gut präparierten Berkovichspitze wird von einer Verrundung, und somit von einem Spitzenradius, von 50 nm bis 100 nm ausgegangen.

Ein weiterer Grund ist messtechnischer Natur. Da die Messungen der Härte und des E-Moduls mit einer konstanten Lastrate von 0,05 mN/s durchgeführt wurden ist die absolute Geschwindigkeit des Indenters zu Beginn des Eindringens relativ hoch und wird im Verlauf langsamer. Durch die sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit kann die Regelung der CSM-Amplitude nicht schnell genug nachsteuern und die CSM-Amplitude ist deutlich kleiner als ihr Sollwert von 2 nm, was auch in Abb. 76 klar zu erkennen ist. Die Einregelung der vorgegebenen 2 nm Amplitude für die harmonische Verschiebung wird erst bei ungefähr 150 nm Eindringtiefe erreicht und ab 100 nm in einem Bereich der eine sinnvolle Messung zulässt. In Abb. 77 ist die zu diesem Experiment gehörige Eindringtiefe über der Zeit dargestellt in dem die hohe Eindringgeschwindigkeit zu Beginn der Indentation durch die hohe Steigung am Anfang zu erkennen ist. Die in Abb. 76 und Abb. 77 beispielhaft gezeigte Messung wurde an einer nk Nickelprobe durchgeführt. Diese sehr kleine CSM-Amplitude zu Beginn des Versuchs verfälscht die Messung stark, da die Streuung mit kleinerer Amplitude stark zunimmt und somit die bestimmte Kontaktsteifigkeit einem großen Fehler unterworfen ist.

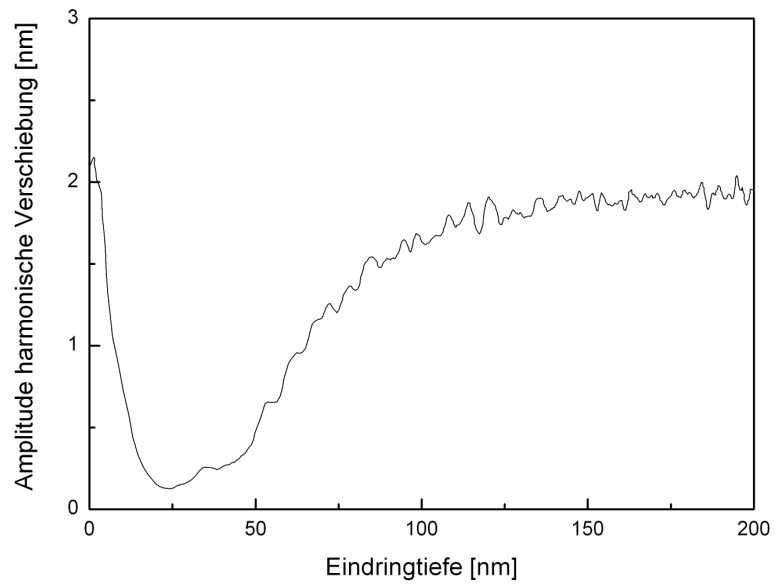


Abbildung 76: Zeitliche Entwicklung der Amplitude der harmonischen Verschiebung über der Eindringtiefe

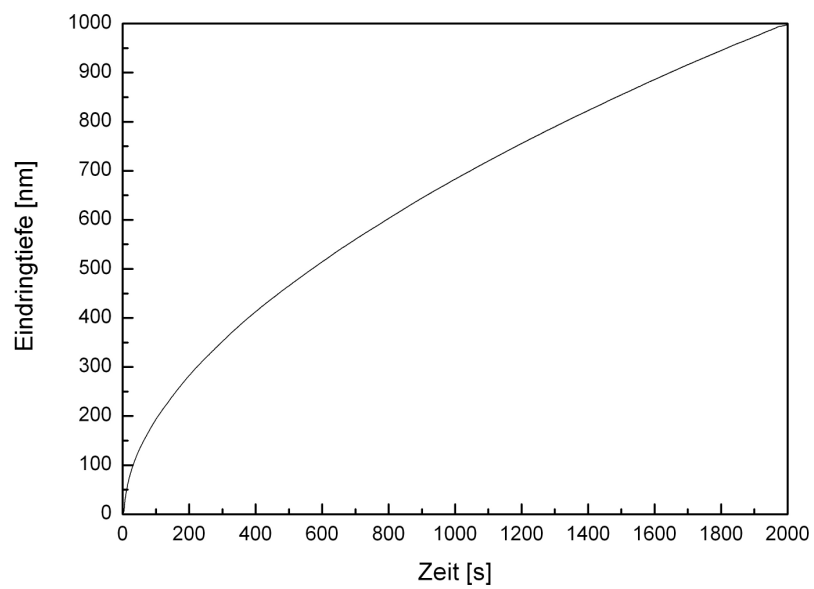


Abbildung 77: Eindringtiefe über der Zeit für einen Eindruckversuch mit einer Lastrate von 0,5 mN/s an nk Ni

Um die Messung bei niedrigen Eindringtiefen unter 100 nm zu verbessern kann entweder die Lastrate stark verkleinert werden oder der Versuch mit einer konstanten Dehnrage durchgeführt werden. Durch eine Steuerung über eine konst. Dehnrage ist die Eindringgeschwindigkeit zu Beginn des Versuchs am geringsten und steigt mit der Eindringtiefe an. Somit kann die CSM-Amplitude schon bei kleineren Eindringtiefen ihren Sollwert erreichen und damit eine exakte Messung ermöglichen.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es durch Untersuchungen zur zyklischen Kontaktbelastung von Ni verschiedener Korngröße Aussagen zum Ermüdungsverhalten, der Änderung von Materialeigenschaften und dem Einfluss auf die Mikrostruktur der Proben zu erhalten. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Verhalten des nk Ni. Hierzu wurden zyklische Belastung in Form von zyklischen Eindruckversuchen und zyklischen Gleitversuchen mit dem Nanoindenter XP durchgeführt.

Bei den zyklischen Gleitversuchen zeigte sich, dass bei der gegebenen Belastung eine Änderung in der Mikrostruktur stattfindet. Das nk Ni zeigte deutliches Kornwachstum und es entstand eine ufk Mikrostruktur unterhalb der Gleitspur. Die gebildeten Körner waren stark in Gleitrichtung elongiert. Beim ufk Ni war die Änderung des Korngefüges am schwächsten ausgeprägt. Hier konnte beobachtet werden, dass die kleinsten im Gefüge vorhandenen Körner im Belastungsbereich verschwanden, sich also mit größeren Körnern verbanden. Auch zeigten sich unter der Gleitspur weniger Zwillingskorn Grenzen als im restlichen Material. Im mk Ni verfeinerte sich im Bereich der zyklischen Belastung das Korngefüge deutlich. Direkt unterhalb der Gleitspur entstand ebenfalls ein ufk Gefüge.

Es bildeten sich bei allen Proben mit höherer Zyklenzahl stärker werdende Extrusionen am Rand der Gleitspur.

Während der zyklischen Gleitversuche wurden die lateralen Kräfte gemessen und aus diesen mit der konstanten Kontaklast der Reibungskoeffizient bestimmt. Der Reibungskoeffizient zeigte bei allen Proben mit verschiedener Korngröße zuerst einen deutlichen Abfall über der Zyklenzahl, was einer typischen Einlaufphase entspricht. Nach dieser zeigte das nur mechanisch polierte Ni den niedrigsten und das mk Ni den höchsten Reibungskoeffizienten. Das mk Ni zeigte nach der Einlaufphase einen erneuten Anstieg im Reibungskoeffizienten, was auch in einem Versuch beim elektropolierten nk Ni auftrat.

Anschließend an Versuche mit verschiedenen Gleitzyklenzahl wurden Härtemessungen in der Gleitspur durchgeführt. Es zeigte sich, dass das nk Ni durch die gleitende Belastung deutlicher weicher wurde. Je länger die zyklische Gleitbelastung andauerte umso weicher wurde das belastete Material. Nach 10 Gleitzyklen war noch keine Erweichung festzustellen, aber bereits nach 100 Gleitzyklen ist eine Reduzierung der Härte zu messen. Die fortschreitende Erweichung zeigte sich bis zur maximal durchgeführten Zyklenzahl von 5000 Zyklen und zeigte hier eine ca. 25%ige Reduktion der Härte im Vergleich zum unbelasteten

Material um die Gleitspur herum. Der Abfall der Härte ist nach der Hall-Petch-Beziehung im Einklang mit dem durch die Belastung stattfindenden Kornwachstum. Das ufk Ni zeigte ebenfalls eine Reduzierung der Härte durch die zyklische Belastung jedoch in geringerem Maß als beim nk Ni, nämlich eine maximale Erweichung um ca. 10%. Zudem ist im belasteten Bereich des ufk Ni die Härte nach 5000 Zyklen nur minimal geringer als die Härte nach 1000 Zyklen. Die geringe Änderung der Härte passt gut zur Beobachtung der Mikrostruktur, da sich die Kornstruktur nur gering durch die Gleitbelastung verändert hat. Für mk Ni ergab sich nach 1000 Zyklen Gleitbelastung ein deutlicher Anstieg der Härte von ca. 25%. Auch dies ist nach der Hall-Petch-Beziehung zu erwarten, da die Analyse der Mikrostruktur eine deutliche Kornverfeinerung im Bereich der Gleitbelastung zeigte.

Um hohe Zyklenzahlen zu erreichen wurden zyklische Eindruckversuche durchgeführt. Mit einer Belastungsfrequenz von 45 Hz war es möglich Versuche bis zu einer Zyklenzahl von 10^6 Zyklen in relativ kurzer Zeit (ca. 6 h) durchzuführen.

Bei Versuchen mit verschiedenen Belastungsamplituden zeigte sich beim nk Ni kein Einfluss der Höhe der zyklischen Last auf die Eindringgeschwindigkeit der Indenterspitze ins Material während der zyklischen Belastung, also der Kriechgeschwindigkeit, im beobachteten Zeitraum. Beim untersuchten Ni (111) Einkristall hingegen zeigte sich, dass die Kriechgeschwindigkeit deutlich höher bei höherer Belastungsamplitude war.

Das Ermüdungsverhalten der Proben mit verschiedenen Korngrößen wurde durch den als Versagen definierten in situ gemessenen Abfall der Kontaktsteifigkeit während der zyklischen Eindruckversuche verglichen. Die Lebensdauer wurde mit der Zyklenzahl bei der ein 10%iger Abfall eintrat gleichgesetzt.

Die zyklische Last wurde beim Standardversuch mit 0,5 mN festgelegt, da diese zyklischen Last groß genug war um in den meisten Versuchen innerhalb der Messzeit Versagen zu bewirken und diese Last wiederum klein genug ist um über dem kompletten Belastungszyklus den Kontakt von Indenterspitze und Material bei allen Proben aufrecht zu erhalten.

Die Versuche zeigten, dass mit abnehmender Korngröße das Versagen im Durchschnitt später eintrat. Beim Ni (111) Einkristall zeigte sich in allen durchgeführten Versuchen bereits nach 3×10^5 Zyklen Versagen. Bei dieser Zyklenzahl zeigte sich hingegen beim nk Ni nur in knapp 7% der Versuche Versagen. Beim nk Ni wurden Versuche mit verschieden hohen zyklischen Belastungen durchgeführt. Mit höherer zyklischer Last zeigte sich schnelleres Versagen. Zudem wurde hier noch rein mechanisch polierte sowie zusätzlich elektropolierte Proben

verglichen. Die rein mechanisch polierten Proben versagten deutlich später als die zusätzlich elektropolierten.

Das nk Ni zeigte durch die zyklischen Eindruckversuche Kornwachstum. Dies wurde mit größerer Belastungsamplitude stärker. Als Ursache für das Versagen, also den Abfall in der gemessenen Kontaktsteifigkeit, wurden Risse identifiziert. Diese Beobachtung wurde noch durch Berechnungen mittels einfacher Modelle für die Änderung des E-Moduls durch Risse sowie Poren gestützt.

Um die Belastungsstellen bildeten sich Ablagerungen. Diese wurden mehr, je höher die zyklische Belastung war und je länger diese dauerte. Mittels AES wurde die Ablagerung als C identifiziert. Es zeigte sich, dass der C aus auf der Ni-Oberfläche adsorbiertem CO stammen musste.

Zu zyklischen Eindruckversuchen mit vollständigen Entlastungen und Wiederbelastung zur gewählten Maximallast wurde auch Simulationen durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die Hysteresenbreite über den Zyklen in der Simulation viel schneller Abnahm als im realen Experiment. Die unterschiedliche Entwicklung der Hysteresenbreite im Experiment und der Simulation deutet auf eine Veränderung der Materialparameter im realen Material durch die zyklische Belastung hin. Dies kann mit einer Erweichung das Materials aufgrund von Kornwachstum erklärt werden.

Um auszuschließen, dass das Kornwachstum durch eine lokale Temperaturerhöhung aufgrund der zyklische Belastung zustande kommt wurde ein zyklischer Eindruckversuch direkt in die Spitze eines Thermoelements durchgeführt. Dabei konnte keine Temperaturerhöhung gemessen werden. Eine Simulation zeigte, dass zumindest eine Temperaturerhöhung um einige Grad Celsius gemessen werden hätte müssen, wenn sich die zyklisch belastete Stelle auf 100°C erwärmt.

Somit muss das Kornwachstum aufgrund der zyklischen Belastung stattfinden.

7 Literaturverzeichnis

1. H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**(1): p. 1-29.
2. G. W. Nieman and J. R. Weertman, *Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium*. Scripta Metall. et Mater., 1990. **24**(1): p. 145-150.
3. G. W. Nieman, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, *Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd*. Journal of Materials Research, 1991. **6**(5): p. 1012-1027.
4. H. Gleiter, *Nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 1989. **33**(4): p. 223-315.
5. S.C. Tjong and Haydn Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*. Materials Science and Engineering R, 2004. **45**(1-2): p. 1-88.
6. K. S. Siow, A. A. O. Tay, and P. Oruganti, *Mechanical properties of nanocrystalline copper and nickel*. Materials Science and Technology, 2004. **20**: p. 285.
7. P.G. Sanders, J.G. Barker, and J.R. Weertman, *Structure of nanocrystalline palladium and copper studied by small angle neutron scattering*. Journal of Materials Research, 1996. **11**(12): p. 3110-3120.
8. P. G. Sanders, J. A. Eastmen, and J. R. Weertman, *Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium*. Acta Materialia, 1997. **45**(10): p. 4019-4025.
9. T. D. Shen, C. C. Koch, T. Y. Tsui, and G. M. Pharr, *On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu–Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(11): p. 2892-2896.
10. H. S. Kim and M. B. Bush, *The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 361-367.

11. A. Latapie and D. Farkas, *Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline α -iron*. Scripta Materialia, 2003. **48**(5): p. 611-615.
12. E.O. Hall, *The Deformation and Aging of Mild Steel: III*. Proc. Phys. Soc. London, 1951. **64**: p. 747-753.
13. N.J. Petch, *The cleavage strength of polycrystals*. J Iron Steel Inst, London, 1953. **174**: p. 25-28.
14. R.W. Armstrong, *Yield, Flow and Fracture of Polycrystals*. Applied Science Publ., London, ed. T.N. Baker. 1983.
15. K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5743-5774.
16. A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, *On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials*. Scripta Metallurgica, 1989. **23**(10): p. 1679-1683.
17. R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, and C. S. Pande, *Yield stress of fine grained materials*. Acta Materialia, 1998. **46**(13): p. 4527-4534.
18. T.G. Nieh, C. Schuh, T. Yamasaki, *Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel*. Scripta Materialia, 2002. **46**(10): p. 735-740.
19. T.G. Nieh C. Schuh, H. Iwasaki, *The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni*. Acta Materialia, 2003. **51**(2): p. 431-443.
20. H. Hahn, P. Mondal, and K.A Padmanabhan, *Plastic deformation of nanocrystalline materials*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 603-606.

21. H. Van Swygenhoven A. Hasnaoui, P.M. Derlet, *Cooperative processes during plastic deformation in nanocrystalline fcc metals: A molecular dynamics simulation*. Physical Review letters B, 2002. **66**: p. 184112.
22. F.D. Torre, H. Van Swygenhoven, and M. Victoria Acta, *Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties*. Acta Materialia, 2002. **50**(15): p. 3957-3970.
23. F. Ebrahimi, Q. Zhai, and D.Kong, *Deformation and fracture of electrodeposited copper*. Scripta Materialia, 1998. **39**(3): p. 315-321.
24. E. Ma, *Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals*. Scripta Materialia, 2003. **49**(7): p. 663-668.
25. F. Ebrahimi, G.R. Bourne, M.S. Kelly, and T.E. Matthews, *Mechanical Properties of Nanocrystalline Nickel Produced by Electrodeposition*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 343-350.
26. *ASM Metals Handbook*. 1993, ASM International, Metals Park, OH. p. 437.
27. L. Lu, S.X. Li, and K. Lu, *An abnormal strain rate effect on tensile behavior in nanocrystalline copper*. Scripta Materialia, 2001. **45**(10): p. 1163-1169.
28. R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, and S. Suresh, *Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel*. Acta Materialia, 2003. **51**(17): p. 5159-5172.
29. T. Mukai, S. Suresh, K. Kita, H. Sasaki, N. Kobayashi, K. Higashi, and et al., *Nanostructured Al-Fe alloys produced by e-beam deposition: static and dynamic tensile properties*. Acta Materialia, 2003. **51**(14): p. 4197-4208.
30. N.Wang, Z.Wang, K. T. Aust, and U. Erb, *Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **237**(2): p. 150-158.

31. D. Jia, Y. M. Wang, K. T. Ramesh, and E. Ma, *Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium*. Applied Physics Letters, 2001. **79**: p. 611-613.
32. W. M. Yin, S. H. Whang, R. Mirshams, and C. H. Xiao, *Creep behavior of nanocrystalline nickel at 290 and 373 K*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **301**(1): p. 18-22.
33. T. Hanlon, Y.-N. Kwon, and S. Suresh, *Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals*. Scripta Materialia, 2003. **49**(7): p. 675-680.
34. T. Hanlon, A.H. Chokshi, M. Manoharan, and S. Suresh, *Effects of grain refinement and strength on friction and damage evolution under repeated sliding contact in nanostructured metals*. International Journal of Fatigue, 2005. **27**(10-12): p. 1159-1163.
35. P.S. Pao, H.N. Jones, S.J. Gill, and C.R. Feng, *Tensile Deformation and Fatigue Crack Growth in Bulk Nanocrystalline Al-7.5Mg*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 2002. **740**(11.4).
36. Jijia Xie, Xiaolei Wu, and Youshi Hong, *Shear bands at the fatigue crack tip of nanocrystalline nickel*. Scripta Materialia, 2007. **57**(1): p. 5-8.
37. D. Farkas, M. Willemann, and B. Hyde, *Atomistic Mechanisms of Fatigue in Nanocrystalline Metals*. Physical Review Letters, 2005. **94**(16): p. 165502.
38. B. Moser, T. Hanlon, K.S. Kumar, and S. Suresh, *Cyclic strain hardening of nanocrystalline nickel*. Scripta Materialia, 2006. **54**(6): p. 1151-1155.
39. Y. Ding Z.N. Farhat, D.O. Northwood ,A.T. Alpas, *Effect of grain size on friction and wear of nanocrystalline aluminum*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **206**(2): p. 302.

40. D.H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K.T. Aust, and U. Erb, *The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings*. Scripta Materialia, 2001. **44**(3): p. 493-499.
41. T. Hanlon, *Dissertation: Grain Size Effects on the fatigue response of Nanocrystalline Materials*, in *Department of Materials Science and Engineering*. 2004, Massachusetts Institute of Technology.
42. A. M. El-Sherik and U. Erb, *Industrial applications of nanocrystalline nickel and nickel alloy electrodeposits*. Nickel-Cobalt 97-Vol.IV, Applications and Materials Performance, ed. F. N. Smith, et al. 1997: The Metallurgical Society of Canadian Institute for Minerals, Montreal, p. 257.
43. V. Hegadekotte, *Dissertation: Modeling and Simulation of Dry Sliding Wear for Micro-machine Applications*, in *Fakultät für Maschinenbau*. 2006, Universität Karlsruhe (TH).
44. U. Klement, U. Erb, and K.T. Aust, *Investigations of the grain growth behaviour of nanocrystalline nickel*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(5-8): p. 581-584.
45. Ruth Schwaiger, mündliche Mitteilung: IMF II, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.
46. C. Suryanarayana, *Nanocrystalline materials*. Int. Mater. Rev., 1995. **40**: p. 41-64.
47. M. Dao, L. Lub, R.J. Asaroc, J.T.M. De Hosson, and E. Mae, *Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals*. Acta Materialia, 2007. **55**(12): p. 4041-4065.
48. E. Arzt, *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review*. Acta Materialia, 1998. **46**(16): p. 5611-5626.
49. M. Legros, B.R. Elliot, M.N. Rittner, J.R. Weertman, and K.J. Hemker, *Microsample tensile testing of nanocrystalline metals*. Philosophical Magazine A, 2000. **80**(4): p. 1017-1026.

50. U. F. Kocks and H. Mecking, *Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case*. Progress in Materials Science, 2003. **48**(3): p. 171-273.
51. J. J. Gilman, Appl. Micromech. Flow Solids, 1953: p. 185.
52. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*. Scripta Materialia, 1989. **23**(10): p. 1679–1683.
53. M. A. Morris-Munoz, A. Dodge, and D. G. Morris, *Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(7): p. 873–885.
54. K.A. Padmanabhan, G.P. Dinda, H. Hahn, and H. Gleiter, *Inverse Hall–Petch effect and grain boundary sliding controlled flow in nanocrystalline materials*. Materials Science and Engineering A, 2007. **452-453**: p. 462–468.
55. H.-H. Fu, D. J. Benson, and M. A. Meyers, *Computational description of nanocrystalline deformation based on crystal plasticity*. Acta Materialia, 2004. **52**(15): p. 4413-4425.
56. H. Van Swygenhoven and J. R. Weertman, *Deformation in nanocrystalline metals*. MaterialsToday, 2006. **9**(5): p. 24-31.
57. E. Bonetti, E. G. Campari, L. D. Bianco, L. Pasquini, and E. Sampaolesi, *Mechanical behaviour of nanocrystalline iron and nickel in the quasi-static and low frequency anelastic regime*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(6): p. 709-720.
58. S. Way, *Pitting Due to Rolling Contact*. ASME Journal of Applied Mechanics, 1935. **2**: p. A49-A58.
59. R. Lundén, *Editorial*. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2003. **26**(10): p. 861-1031.

60. M. Olsson, *Contact fatigue and tensile stresses*. Engineering Against Fatigue, ed. J. H. Beynon, et al. 1999, Sheffield.
61. N.G. Kennedy. *Fatigue of curved surfaces in contact under repeated load cycles*. in *Proc. Int. Conf. Fatigue of Metals*. 1956: Instn Mech. Engrs, London.
62. J. C. Tyler, R. A. Burton, and P. A. Ku, *Contact Fatigue under Oscillatory Normal Load*. ASLE Transactions, 1963. **6**(4): p. 255-269.
63. P. H. Dawson, *Contact fatigue in hard steel specimens with point and line contacts*. J. Mech. Engng Sci., 1967. **9**: p. 67-71.
64. B. Alfredsson and M. Olsson, *A mechanism for contact fatigue*. Fatigue 2000, Fatigue and Durability Assessment of Materials, Components and Structures, ed. M. R. Bache, et al. 2000, London: Chameleon Press Ltd.
65. B. Alfredsson and M. Olsson, *Initiation and growth of standing contact fatigue cracks*. Engineering Fracture Mechanics, 2000. **65**: p. 89-106.
66. J. Dahlberg and B. Alfredsson, *Standing contact fatigue with a cylindrical indenter*. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2005. **28**(7): p. 599-613.
67. J. C. M. Li and S. N. G. Chu, *Impression fatigue*. Scripta Metallurgica, 1979. **13**(11): p. 1021-1026.
68. P. Kaszynski, E. Ghorbel, and D. Marquis, *An Experimental Study of Ratchetting During Indentation of 316L Stainless Steel*. J. Eng. Mater. Technol., 1998. **120**(3): p. 218-223.
69. H. H. K. Xu, F. C. Eichmiller, A. A. Giuseppetti, and C. E. Johnson, *Cyclic contact fatigue of a silver alternative to amalgam*. Dental Materials, 1998. **14**(1): p. 11-20.

70. X. Li and B. Bhushan, *Development of a nanoscale fatigue measurement technique and its application to ultrathin amorphous carbon coatings*. Scripta Materialia, 2002. **47**(7): p. 473–479.
71. T. Hanlon, E.D. Tabachnikova, and S. Suresh, *Fatigue behavior of nanocrystalline metals and alloys*. International Journal of Fatigue, 2005. **27**(10-12): p. 1147-1158.
72. A.B. Witney, P.G. Sanders, and J.R. Weertman, *Fatigue of nanocrystalline copper*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995. **33**(12): p. 2025-2030.
73. A.Martens, *Handbuch der Materialkunde für den Maschinenbau*. 1898: Springer, Berlin.
74. *DIN EN ISO 6506-1 (2006-03-00) Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Brinell - Teil 1: Prüfverfahren*.
75. *DIN EN ISO 6507-1 (2006-03-00) Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren*.
76. *DIN EN ISO 4545-1 (2006-03-00) Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Knoop - Teil 1: Prüfverfahren*.
77. *DIN EN ISO 6508-1 (2006-03-00) Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Rockwell - Teil 1: Prüfverfahren*.
78. <http://www.nanoindentation.cornell.edu/Machine/Nanoindentation-Machine.htm>.
79. S.I. Bulychev and V.P. Alekhin, *Zavodskaya Laboratoriya*, 1987. **53**(11): p. 76-80.
80. S.I. Bulychev and V.P. Alekhin, *Method of kinetic hardness and microhardness in testing impression*. Industrial Laboratory, 1987. **53**(11): p. 1091-1096.

81. I.N. Sneddon, *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, 1965. **3**(1): p. 47-56.
82. L. Loubet, J. M. Georges, J.M. Marchesini, and G. Meille, *Vickers Indentation Curves of Magnesium Oxide (MgO)*. Journal of Tribology, 1984. **106**: p. 43-48.
83. G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(3): p. 613-617.
84. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
85. M.F. Doerner and W.D. Nix, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. Journal of Materials Research, 1986. **1**(4): p. 601-609.
86. D. Lorenz, *Dissertation: Untersuchungen zur homogenen Versetzungsnukleation mittels Nanoindentierung*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät*. 2001, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
87. D. Tabor, *The Hardness of Metals*. 1951, Oxford: Clarendon Press.
88. X. Li and B. Bhushan, *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*. Materials Characterization, 2002. **48**(1): p. 11-36.
89. R. Saha and W. D. Nix, *Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation*. Acta Materialia, 2002. **50**(1): p. 23-38.
90. N.Huber, *Dissertation: Zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften mit dem Eindruckversuch*, in *Fakultät für Maschinenbau*. 1996, Universität Karlsruhe (TH).

91. N.Huber, I. Tsagarakis, and Ch. Tsakmakis, *Determination of constitutive properties of thin metallic films on substrates by spherical indentation using neural networks*. International Journal of Solids and Structures, 2000. **37**(44): p. 6499-6516.
92. E. Tyulyukovskiy, *Dissertation: Identifikation von mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe mit dem Eindruckversuch*, in Fakultät für Maschinenbau. 2005, Universität Karlsruhe (TH).
93. R. Schwaiger and O. Kraft, *High cycle fatigue of thin silver films investigated by dynamic microbeam deflection*. Scripta Materialia, 1999. **41**(8): p. 823-829.
94. B. Bhushan and X. Li, *Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films*. International Materials Reviews, 2003. **48**(3): p. 125-164.
95. B. Bhushan and X. Li, *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*. Materials Characterization, 2002. **48**: p. 11 – 36.
96. *Brockhaus Enzyklopädie, 21. Auflage. Vol. 2*. 2006, Mannheim.
97. T. Fritz, *Dissertation: Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel- und Nickel-Wolfram-Schichten für mikrotechnische Anwendungen*, in Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. 2002, RWTH Aachen.
98. Joost J. Vlassak and W. D. Nix, *Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1994. **42**(8): p. 1223-1245.
99. Landolt and Börnstein, *Technik, 2. Teil, Bandteil b. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Sechste Auflage*, ed. H. Borchers, et al. 1964: Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York. p. 318.

100. X. Li and B. Bhushan, *Fatigue studies of nanoscale structures for MEMS/NEMS applications using nanoindentation techniques*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 521-526.
101. J. R. Brockenbrough and S. Suresh, *Constitutive behavior of a microcracking brittle solid in cyclic compression*. J. Mech. Phys. Solids, 1987. **35**(6): p. 721-42.
102. B. Budiansky and R. J. O'Connell, *Elastic moduli of a cracked solid*. Int. J. Solids Struct., 1976. **12**: p. 81-97.
103. V. Licht, E. Ernst, and N. Huber, *Simulation of the Hertzian contact damage in ceramics*. Modelling and Simulation in Materials Science Engineering, 2003. **11**: p. 477-486.
104. A. Öchsner, W. Winter, and G. Kuhn, *Elastic-plastic Behaviour of Perforated Aluminium under Tension and Compression*. Technische Mechanik, 2001. **21**(2): p. 101 - 108.
105. C. Swan and J. Kosaka, *Voigt-Reuss topology optimization for structures with linear elastic material behaviours*. Int. J. Num. Meth. Eng., 1997. **40**: p. 3033-3057.
106. H. Klaus, O. Huber, and G. Kuhn, *Materialverhalten zellulärer Kugelverbundwerkstoffe im linear-viskoelastischen Bereich*. Technische Mechanik, 2006. **26**(2): p. 71- 84.
107. O. Huber and H. Klaus, *Herstellung und Eigenschaften syntaktischer Metallschäume mit unterschiedlichen Matrix- und Füllmaterialien*. Druckgusspraxis, 2006. **5**: p. 205-216.
108. T. Y. Tsui, W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminum alloy*. Journal of Materials Research, 1996. **11**(3): p. 752-759.

109. A.E. Giannakopoulos, *The Influence of Initial Elastic Surface Stresses on Instrumented Sharp Indentation*. Transaction of the ASME, 2003. **70**: p. 638-643.
110. J. Schiotz, *Strain-induced coarsening in nanocrystalline metals under cyclic deformation*. Materials Science and Engineering A, 2004. **375-377**: p. 975-979.
111. G.J. Fan, L.F. Fu, D.C. Qiao, H. Choo, P.K. Liaw, and N.D. Browning, *Grain growth in a bulk nanocrystalline Co alloy during tensile plastic deformation*. Scripta Materialia, 2006. **54**(12): p. 2137-2141.
112. D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, and K.J. Hemker, *Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films*. Acta Materialia, 2006. **54**(8): p. 2253-2263.
113. M. Jin, A.M. Minor, E.A. Stach, and J.W. Morris Jr., *Direct observation of deformation-induced grain growth during the nanoindentation of ultrafine-grained Al at room temperature*. Acta Materialia, 2004. **52**(18): p. 5381-5387.
114. L.G. Pratibha, Kai Zhang, and J. Weertman, *Electron microscopy study of nanocrystalline copper deformed by a microhardness indenter*. Scripta Materialia, 2007. **56**(1): p. 25-28.
115. S. Brandstetter, Kai Zhang, A. Escudro, J.R. Weertman, and H. Van Swygenhoven, *Grain coarsening during compression of bulk nanocrystalline nickel and copper*. Scripta Materialia, 2008. **58**(1): p. 61-64.
116. M.J. Zehetbauer, J. Kohout, E. Schafner, F. Sachslehner, and A. Dubravina, *Plastic deformation of nickel under high hydrostatic pressure*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **378**: p. 329-334.
117. M. Hafok, A. Vorhauer, J. Keckes, and R. Pippan, *HPT-Deformation of Copper and Nickel Single Crystals*. Materials Science Forum, 2006. **503-504**: p. 621-626.

118. A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.-K. Kim, M.D. Baro, J.A. Szpunar, and T.G. Langdon, *Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion*. *Acta Materialia*, 2003. **51**(3): p. 753-765.
119. M. Kulczyk, W. Pachla, A. Mazur, R. Dibuszko, H. Garbacz, M. Lewandowska, W. Lojkowski, and K. J. Kurzydowski, *Microstructure and mechanical properties of nickel deformed by hydrostatic extrusion*. *Materials Science-Poland*, 2005. **23**(3): p. 839-846.
120. V. Varyukhin, B. Efros, V. Ivchenko, N. Efros, and E. Popova, *Effect of severe plastic deformation on atomic structure of metals at study of field ion microscopy method*. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2005. **10**: p. 422-426.
121. K. Christmann, O. Schober, and G. Ertl, *Adsorption of CO on a Ni(111) surface*. *The Journal of Chemical Physics*, 1974. **60**(12): p. 4719-4724.
122. G. Heinicke, H. Harenz, and K. Sigrüst, *Zur Kinetik der Reaktion $Ni + 4 CO \rightleftharpoons 2 Ni(CO)_4$ bei tribomechanischer Bearbeitung des Nickels*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1967. **352**: p. 168-183.
123. G. Heinicke and K. Sigrüst, *Chemische Umsetzungen im System Ni-CO bei tribomechanischer Beanspruchung der festen Phase*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1967. **350**: p. 148-159.
124. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 5. Auflage*. 2004: WILEY-VCH, Weinheim, p. 384.