

Plastische Verformungsprozesse in
nanokristallinen
Palladium-Gold-Legierungen:
Dehnratenabhängige mechanische Prüfung
und in-situ Diffraktion an
Scherkompressionsproben

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von

Manuel Grewer

Saarbrücken

2013

Tag des Kolloquiums: 20.09.2013

Dekan: Prof. Dr. Christian Wagner

Mitglieder des
Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Christian Motz
Prof. Dr. Rolf Pelster
PD Dr. Michael Koblichka

Abstract

In this work the plasticity of nanocrystalline (nc) PdAu alloys has been investigated focusing on the mechanisms governing plastic flow. Nc Pd₉₀Au₁₀ samples have been deformed under dominant shear and superimposed compression up to large plastic strains ($\varepsilon \approx 20\%$) using the so called shear compression specimen. In addition to deformation at different strain-rates the microstructure of several samples was analyzed by *in-situ* X-ray diffraction (XRD) during loading and post mortem transmission electron microscopy. Mechanical testing allowed to determine thermal activation parameters which are compatible with pertinent deformation mechanisms such as stress driven grain boundary migration, nucleation and emission of partial dislocations at/from grainboundaries (GB), and shear transformation zone (STZ) based plasticity in the GB network, but cannot discriminate between them. To identify which specific mechanism contributes dominantly to strain propagation, in-situ XRD data were used to compute the contributions of the individual deformation mechanisms to overall strain, leading to the surprising result that about 70% of the deformation is carried by STZ mediated plasticity. In addition, it was found that increasing the Au concentration of nc PdAu has basically no impact on the contributions of the individual mechanisms, indicating that GB mediated plasticity is not susceptible to conventional solid solution hardening.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Plastizität nanokristalliner (nk) PdAu-Legierungen mit dem Ziel untersucht, die zugrunde liegenden Verformungsprozesse zu identifizieren. Dazu wurden sogenannte Scherkompressionsproben aus nk Pd₉₀Au₁₀ im Druckversuch bis zu großen plastischen Dehnungen ($\varepsilon \approx 20\%$) verformt. Neben der mechanischen Prüfung mit verschiedenen Dehnraten wurde außerdem die Mikrostruktur der Proben durch *in-situ* Röntgendiffraktion (XRD) während der Belastung und post mortem Transmissions-Elektronenmikroskopie analysiert. Die Bestimmung thermischer Aktivierungsparameter erlaubte es, einschlägige Deformationsprozesse wie die spannungsgetriebene Korngrenzenmigration, die Nukleation und Emission von Partialversetzungen an/aus Korngrenzen (KG) sowie auf Schertransformationszonen (STZ) basierende Plastizität in den KG zu identifizieren, ohne jedoch zwischen ihnen diskriminieren zu können. Um herauszufinden, welcher Prozess dominant zur Deformation beiträgt, wurden anhand der in-situ XRD Daten die Anteile der jeweiligen Prozesse an der Gesamtprobendehnung bestimmt, mit dem erstaunlichen Befund, dass etwa 70% der Verformung auf STZ basierte Plastizität zurückzuführen sind. Außerdem hat eine Erhöhung des Goldgehalts nahezu keinen Einfluss auf die Beiträge der verschiedenen Deformationsmechanismen, so dass die von KG vermittelte Plastizität in nk PdAu unempfindlich für klassische Mischkristallhärtung erscheint.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Metallplastizität	5
2.1	Die mechanische Schwelle der Plastizität	6
2.2	Thermische Aktivierung	8
2.2.1	Thermische Aktivierungsparameter	12
2.3	Versetzungen	14
2.3.1	Versetzungsquellen	15
2.3.2	Aktivierungsvolumen und Versetzungsaktivität	16
2.4	Nanokristalline Metalle	17
3	Experimentelle Methoden	21
3.1	Probenherstellung und Präparation	22
3.1.1	Edelgaskondensation	22
3.1.2	Funkenerosion	23
3.2	Charakterisierung	24
3.2.1	Röntgendiffraktion	25
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie	30
3.2.3	Transmissions-Elektronenmikroskopie	31
3.2.4	Dichtemessung	32
3.3	Plastische Verformung	34
3.3.1	Versuchsaufbau	34
3.3.2	Optische Verschiebungsmessung	35
3.3.3	Erzeugung von Spannungs-Dehnungskurven	41
4	Dehnratenabhängige Verformung von Pd₉₀Au₁₀-SCS	47
4.1	Mikroplastizität	48
4.2	Bestimmung der plastischen Dehnung	49
4.3	Bestimmung der Fließspannung	50
4.3.1	Dehnratenkriterium	51
4.3.2	Schnittpunkt-Konstruktion	54
4.3.3	Zusammenfassung: Fließspannungen	56
4.4	Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit	57
4.5	Aktivierungsenergie	61

5	TEM Untersuchung der Mikrostruktur	65
5.1	FIB Präparation	66
5.2	Unverformte PdAu-SCS	67
5.3	Verformte PdAu-SCS	70
5.3.1	Verformung bis 5% plastischer Dehnung	71
5.3.2	Verformung bis 30% plastischer Dehnung	72
5.4	Diskussion	74
5.4.1	Vergleich mit der XRD Vorcharakterisierung	75
5.4.2	Selbstähnlichkeit	76
5.4.3	Abschätzung des Beitrags von SGKGM zur Gesamtdehnung der SCS	76
6	In-situ Verformung von nk PdAu-SCS im Synchrotron	79
6.1	Versuchsaufbau der in-situ Diffraktion	79
6.2	Datenreduktion	82
6.3	Ergebnisse & Diskussion	83
6.3.1	Spannungs-Dehnungskurven	83
6.3.2	Gitterdehnung	84
6.3.3	Streuintensität	88
6.3.4	Integrale Breite	94
6.4	Diskussion der Deformationsanteile	101
7	Legierungseinfluss und Relaxation	105
7.1	Legierungsabhängigkeit	105
7.2	Relaxation	109
8	Zusammenfassung und Ausblick	113
A	Probenübersicht	119
B	ESRF-Daten der Pd₉₀Au₁₀-SCS	121
B.1	Gitterdehnung	122
B.2	{111}-Intensität	124
B.3	{200}-Intensität	125
B.4	Integrale Breite	126
B.4.1	Korngrößenentwicklung	127
B.4.2	Mikroverzerrung	128
B.5	Deformationsprozesse	129
C	Kriterien zur Bewertung der FEM-Anpassung	131
D	Untersuchung der Stapelfehlerdichte	133

Abbildungsverzeichnis

2.1	kfz Einheitszelle	5
2.2	Skizze zur Bestimmung der kritischen Schubspannung	6
2.3	Kristalldefekte	7
2.4	Thermische Aktivierung	8
2.5	Schertransformation	9
2.6	Scherwiderstand und Energiebarriere	10
2.7	Plastische Deformation eines Kristalls	13
2.8	Frank-Read-Quelle	16
2.9	Aktivierungsvolumen einer Versetzung	17
2.10	Korngrenzvolumenanteil in Abhängigkeit von der Korngröße	18
2.11	Mechanismuskarte	19
3.1	Flussdiagramm	21
3.2	Skizze Edelgaskondensation	22
3.3	Bild einer PdAu-Probe	23
3.4	Scherprobengeometrie	23
3.5	Vom Pellet zur fertigen SCS	24
3.6	Diffraktogramm einer nanokristallinen Pd ₉₀ Au ₁₀ -Probe	25
3.7	Schematische Darstellung des Strahlgangs	26
3.8	Regressionsgeraden zur Bestimmung von a_0 , ϵ_{rms} und $\langle D \rangle_{\text{vol}}$	28
3.9	Querschnitt durch den Steg einer SCS	30
3.10	Hell- und Dunkelfeldaufnahmen von nanokristallinem PdAu	31
3.11	Versuchsaufbau zur mechanischen Prüfung	34
3.12	Graphische Beschreibung der Korrelationsfunktion	36
3.13	Skizze zur Bestimmung von Verschiebungsvektoren mittels DIC	37
3.14	Verschiebungsvektoren nach Deformation einer SCS	38
3.15	Kraft-Weg-Kurve einer SCS	39
3.16	Fehlerquelle inhomogene Beleuchtung	40
3.17	Subpixelgenaue Verschiebungsauswertung	40
3.18	FEM-Modell einer SCS	42
3.19	Voce Gesetz mit linearer Verfestigung	43
3.20	FEM Modell nach Verformung	44
3.21	Simulierte und experimentelle Kurven	45

4.1	Deformationsstadien einer SCS	47
4.2	Spannungs-Dehnungskurven von Pd ₉₀ Au ₁₀ -SCS	48
4.3	Zeitlicher Verlauf des optischen Verschiebungssignals	50
4.4	Stahl Zugversuch und Dehnratenkriterium	52
4.5	Verlauf von $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a$	54
4.6	Θ/G als Funktion von σ_a/G	55
4.7	Θ/G als Funktion von $\sigma_a/(\sigma_y G)$	55
4.8	Entwicklung des Verhältnisses von Mikro- und Makrofließspannung	56
4.9	Fits zur Bestimmung von Δv_{σ_a}	58
4.10	Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit	58
4.11	Skizze einer Disconnection	60
4.12	Bestimmung der Aktivierungsenergie	62
4.13	Aktivierungsenergien	63
5.1	FIB Positionen	66
5.2	Transfer und Dünnen der FIB-Lamellen	67
5.3	Materialschädigung durch Funkenerosion	68
5.4	TEM-Dunkelfeldaufnahme des Vollmaterials	69
5.5	Histogramme der unverformten PdAu-SCS	70
5.6	Histogramme der PdAu-SCS bei $\epsilon_p = 5\%$	71
5.7	Kornaspektverhältnis der PdAu-SCS bei $\epsilon_p = 5\%$	72
5.8	Histogramme der PdAu-SCS bei $\epsilon_p = 30\%$	72
5.9	Kornaspektverhältnis der PdAu-SCS bei $\epsilon_p = 30\%$	73
5.10	Übersicht aller Histogramme	74
5.11	Gewichtete Verteilungen	76
5.12	Skizze zur Berechnung der Scherung in Folge von spannungsinduziertem Kornwachstum	77
6.1	Versuchsaufbau der in-situ Diffraktion	80
6.2	SCS mit aufgeweiteter Nut	81
6.3	Auswertung der 2D-Diffraktogramme	82
6.4	Zeitliche Datenkorrelation	83
6.5	Spannungs-Dehnungskurven der ESRF-Proben	84
6.6	Skizze der Probenorientierung an der ESRF	85
6.7	{111}-Gitterdehnung	86
6.8	Dehnungsabhängigkeit der Gitterdehnung	87
6.9	Gitterdehnungsbeitrag zur Gesamtdeformation	87
6.10	Streuintensität der PdAu SCS und Vergleich mit klassischer Walztextur	88
6.11	Integrale Intensitäten	89
6.12	Skizze zur Rotation durch Scherung	90
6.13	{111}-Ebenen und Streuvektoren in der kfz-Einheitszelle	91
6.14	Intensitätsentwicklung der {111}-Maxima	91
6.15	Skizze zur Änderung der Aspektrate	92

6.16	Versetzungsbeitrag zur Gesamtdeformation	93
6.17	Deformationsabhängigkeit der $\{111\}$ -Intensitätsmaxima	94
6.19	Vergleich Bragg-Brentano und Transmission	96
6.20	Korngröße und Mikroverzerrung	96
6.21	Streudaten einer zyklischen Verformung	97
6.22	Einzelpeakanalyse nach de Keijser bei zyklischer Verformung	99
6.23	Korngrößenentwicklung während der Verformung	99
6.24	Beitrag von SGKGM zur Gesamtdeformation	100
6.25	Entwicklung der Mikroverzerrung	101
6.26	Übersicht der Verformungsbeiträge	102
7.1	Spannungs-Dehnungskurven verschiedener PdAu-Legierungen	106
7.2	Vergleich von Härten und Fließspannungen verschiedener PdAu-Systeme	107
7.3	$\{111\}$ -Gitterdehnungen und Intensitäten unterschiedlicher PdAu-Legierungen	107
7.4	Legierungsabhängigkeit der Verformungsmechanismen	108
7.5	Einfluss der Relaxation	110
B.1	Entwicklung der $\{111\}$ -Gitterdehnung von Exp41, Exp48 und Exp49	122
B.2	Gitterdehnungen und elastische Anisotropie von Exp41, Exp48 und Exp49	123
B.3	Entwicklung der $\{111\}$ -Intensität von Exp41, Exp48 und Exp49	124
B.4	Entwicklung der $\{200\}$ -Intensität von Exp41, Exp48 und Exp49	125
B.5	Entwicklung der integralen Breiten von Exp41, Exp48 und Exp49	126
B.6	Korngrößenentwicklung während der Verformung	127
B.7	Mikroverzerrungsentwicklung während der Verformung	128
B.8	Übersicht der Verformungsbeiträge	129
C.1	Kriterien zur Bewertung der FEM-Simulation	131
D.1	Zunahme der Stapelfehlerdichte	134

Tabellenverzeichnis

4.1	Übersicht der nach verschiedenen Verfahren bestimmten Fließspannungen . . .	57
4.2	Fließspannungen und zugehörige Dehnungen	57
A.1	Übersicht der Geometrieparameter der Proben	119
A.2	Übersicht zur Mikrostruktur-Charakterisierung der Proben	120

Kapitel 1

Einleitung

Metalle sind im Allgemeinen kristalline Festkörper, deren Atome auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind. Sie bestehen üblicherweise jedoch nicht aus einem einzigen Kristall (Einkristall), sondern sind ein aus vielen zufällig angeordneten Kristalliten (Körnern) aufgebautes polykristallines Gefüge. Die mechanischen Eigenschaften des Gefüges werden dabei maßgeblich von der Kristallitgröße beeinflusst, insbesondere wenn diese auf wenige Nanometer reduziert wird. Im Vergleich zu grobkristallinen (gk) Werkstoffen mit Korngrößen im Mikrometerbereich zeichnen sich nanokristalline (nk) Metalle (Korngrößen unter 100 nm) z.B. durch erhöhte Fließspannungen [1–3] oder veränderte Dehnratenempfindlichkeiten [3, 4] aus. Aufgrund dieser außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften sind nk Metalle für technische Anwendungen interessant. Um das Potential der nk Metalle zu nutzen, ist es jedoch erforderlich, die Ursachen des – im Vergleich zu gk Metallen – andersartigen mechanischen Verhaltens zu verstehen. Die Plastizität der nk Metalle ist deshalb bereits seit ihrer Entdeckung in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts [5, 6] Bestandteil der Grundlagenforschung. Trotzdem waren zur Jahrtausendwende die Plastizitätsmechanismen der nk Metalle im Wesentlichen immer noch unverstanden. Das ist unter anderem der geringen Vergleichbarkeit von Proben aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren geschuldet. Die kontroverse Diskussion über die Existenz eines inversen Hall-Petch Verhaltens ist dabei symptomatisch für die Misere und belegt, dass zum Teil nicht mal qualitative Trends etabliert werden konnten [3, 7, 8]. Als einigermaßen sicher galt lediglich, dass die Plastizität der nk Metalle nicht mit einzelnen Fließdefekten – wie etwa Versetzungen oder Leerstellen in gk Materialien – beschrieben werden kann. Stattdessen ist eher ein Wechselspiel unterschiedlicher Mechanismen für ihr mechanisches Verhalten verantwortlich (Eine knappe Übersicht verschiedener Deformationsmechanismen in nk Materialien wird in Kapitel 2.4 gegeben).

Angesichts des unbefriedigenden Erkenntnisstands wurde im Jahr 2006 die DFG-Forschergruppe 714 (FOR714) zur Erforschung der „Plastizität in nanokristallinen Metallen und Legierungen“ [9] gegründet¹. Das gemeinsame Forschungsprojekt sollte dabei folgende zentrale Fragestellungen klären: „i) Welche Verformungsmechanismen dominieren bei einem Werkstoff mit einer bestimmten Korngröße, Legierungszusammensetzung und Stapelfehlerenergie bei ge-

¹Die DFG-Forschergruppe 714 ist eine Kooperation von Arbeitsgruppen der Universitäten bzw. Forschungszentren in Darmstadt, Karlsruhe, Münster, Saarbrücken und Ulm.

gebenen Verformungsbedingungen wie Temperatur, Dehnrates oder Spannungszustand, ii) wie lauten die resultierenden konstitutiven Materialgesetze, und iii), welche Strategien bei der Gestaltung des Gefüges und der Zusammensetzung führen zu Werkstoffen mit optimalen Eigenschaften in Bezug auf Herstellbarkeit und mechanisches Verhalten“ [9]. Dazu wurden innerhalb der Forschergruppe Arbeitsschwerpunkte auf die mechanischen Prüfung nk Proben, die atomistische Simulation und Modellierung der Nanoplastizität, die Untersuchung von Gefüge und Defektstruktur nk Metalle und die Aufklärung von Verformungsmechanismen mittels Synchrotronstrahlung gelegt. Um eine maximale Vergleichbarkeit der benötigten Proben zu gewährleisten, sollten diese zentral mittels Edalgaskondensation (IGC, engl. *inert gas condensation*) [10] hergestellt werden. Die Edalgaskondensation wurde dabei bewusst gewählt, da sie einerseits Proben im angestrebten Korngrößenbereich ($\langle D \rangle_{\text{vol}} \leq 10 \text{ nm}$) liefert und andererseits IGC-Proben ein homogenes und statistisch isotropes nk Gefüge aufweisen [11–13], wodurch sie der Modellvorstellung eines idealen Polykristalls entsprechen. Aufgrund von guten Erfahrungen bezüglich Herstellung, Charakterisierung und Verformung sowie der Existenz von geeigneten Potentialen für Computersimulationen wurde ursprünglich nk IGC-Palladium als Standardmaterial gewählt. Nach der Entdeckung von Raumtemperaturkornwachstum in nk IGC-Pd durch *Ames et al.* [14] musste das Material jedoch durch die thermisch stabilere Legierung Pd₉₀Au₁₀ ersetzt werden.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Professor Birringer² im Rahmen der Aktivitäten der Forschergruppe. Sie hat die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sowie der zugrunde liegenden Plastizitätsmechanismen von nk Pd₉₀Au₁₀ mit makroskopisch mittelnden Methoden zum Ziel. Dabei unterliegt die mechanische Prüfung der nk Metalle, bedingt durch eine geringe Ausbeute bei der Herstellung, allerdings einer Beschränkung auf kleine Probenvolumina. Für die makroskopische Untersuchung ist deshalb eine Miniaturisierung der üblichen Probengeometrien (etwa DIN 50125:2009-07 oder DIN 50106:1978-12) erforderlich. Erschwerend kommt außerdem die niedrige Duktilität der nk Metalle im Standardzugversuch [2, 15, 16] hinzu, welche abgesehen von Verunreinigungen und Porosität auch auf die geringe Verfestigung³ der nk Proben zurückgeführt werden kann [18, 19]. Normalerweise zeigen nk Metalle im Druckversuch durchaus eine gute Duktilität [19, 20]. Da für die Untersuchung der Verformungsmechanismen im nk Material ein Mindestmaß an plastischer Deformation unabdingbar ist, sollte das makroskopische Verformungsexperiment idealerweise nicht nur einen hohen Kompressionsanteil aufweisen, sondern auch möglichst große plastische Dehnungen ermöglichen. Eine den Anforderungen genügende Probengeometrie ist die kürzlich von *Rittel et al.* vorgestellte und für große Probendehnungen optimierte Scherdruckprobe (SCS, engl. *shear compression specimen*) [21]. Die notwendige Miniaturisierung der Probengeometrie wurde im Vorfeld dieser Arbeit von *Markus Ames* [22] realisiert.

²Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik

³Im Zugversuch an (duktilen) gk Materialien wird durch die Verfestigung eine Verkleinerung des Probenquerschnitts infolge lokaler Spannungsspitzen begrenzt und so das frühzeitige Versagen der Probe verhindert (vgl. Considère-Kriterium [17]).

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit geht es also um die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von nk Pd₉₀Au₁₀ Proben unter dominanter Scherverformung. Dabei sind neben dem mechanischen Verhalten insbesondere die wirksamen Verformungsmechanismen und deren Abfolge von Interesse. Dazu wurden miniaturisierte SCS Proben aus nk Pd₉₀Au₁₀ hergestellt und bei verschiedenen Dehnraten verformt. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Metallplastizität (s. Kap. 2) und der Darstellung der experimentellen Methoden (s. Kap. 3) beschäftigt sich Kapitel 4 mit den Ergebnissen dieser dehnratenabhängigen Prüfung. Dort werden unter anderem zwei Methoden zur Bestimmung der Fließspannung des nk Materials anhand der ermittelten Spannungs-Dehnungskurven diskutiert sowie Aktivierungsenergie, Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit bestimmt. Diese thermischen Aktivierungsparameter können je nach aktivem Mechanismus um mehrere Größenordnungen variieren und sollten deshalb eine erste Eingrenzung der Verformungsprozesse ermöglichen.

In Kapitel 5 wird anschließend eine detaillierte elektronenmikroskopische Untersuchung der Mikrostruktur in verschiedenen Deformationsstadien präsentiert. Dabei sind einerseits die Auswirkungen der funkenerosiven Präparation der Probengeometrie zu klären und andererseits etwaige verformungsinduzierte Veränderungen der Mikrostruktur aufzuspüren. Insbesondere ist hier die Frage nach der Existenz von spannungsgetriebenem Kornwachstum in nk Pd₉₀Au₁₀ interessant, welches bereits in anderen nk Materialien beobachtet wurde [23–25].

Komplettiert wird die Analyse der Verformungsmechanismen durch ein in-situ Experiment an der ESRF in Grenoble, in dem die Verformungszone der SCS während der Belastung mittels Synchrotronstrahlung untersucht wurde. Die so erhaltenen Streudaten werden in Kapitel 6 in Abhängigkeit vom mechanischen Belastungszustand diskutiert. Dabei bieten die in-situ Daten neben der Möglichkeit, weitere Deformationsprozesse zu identifizieren, einen guten Einblick in die Abfolge der verschiedenen Verformungsmechanismen. Ergänzend zu den in-situ Messungen am Standardmaterial Pd₉₀Au₁₀ wurden in Grenoble außerdem verschiedene PdAu-SCS mit höherer Goldkonzentration sowie eine thermisch relaxierte Probe gemessen. Die entsprechenden Daten werden in Kapitel 7 dazu genutzt, die Legierungsabhängigkeit der Verformungsmechanismen bzw. den Einfluss des Korngrenzenzustands zu untersuchen. In Kapitel 8 werden abschließend noch einmal alle Ergebnisse zusammengefasst und weiterhin bestehende Fragen erörtert.

Kapitel 2

Grundlagen der Metallplastizität

Metalle sind Festkörper, die in der Regel eine kristalline Struktur aufweisen. Kristallin bedeutet, dass die Atome auf einem regelmäßigen und hoch-symmetrischen Gitter angeordnet sind und daher jedes Atom einen festen Ort einnimmt. Ein solches Gitter ist exemplarisch in Abbildung 2.1 anhand der Einheitszelle eines kubisch flächenzentrierten (kfz) Materials gezeigt. Die Atome werden durch elastische Rückstellkräfte in ihrer Position festgehalten und können ohne äußere Krafteinwirkung lediglich thermische Schwingungen um ihre Ruhelage durchführen. Wird der Kristall durch eine kleine externe Kraft mechanisch belastet, dann wird die Gesamtdehnung zunächst homogen auf alle Atome verteilt, d.h. jedes Atom wird ein wenig aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Bei diesem elastischen Prozess kehren die Atome zu ihrer Ruhelage zurück sobald die externe Belastung nicht mehr auf den Kristall einwirkt. Entsprechend nimmt auch der Kristall wieder seine unbelastete Anfangsform an. Überschreitet die externe Belastung jedoch eine materialabhängige Grenze, so wird die Verformung inelastisch und die Atome werden irreversibel von ihren ursprünglichen Gitterplätzen auf neue Gitterpositionen verschoben. Bei weiter steigender Belastung kann die erzwungene Dehnung schließlich nicht mehr im Kristall propagiert werden und es kommt zum Materialversagen.

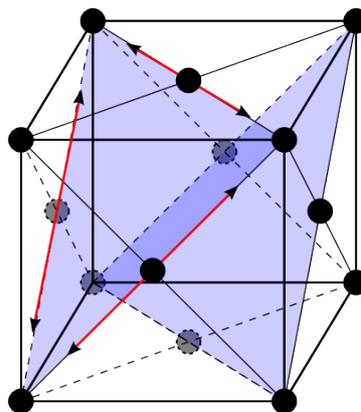


Abbildung 2.1: Die Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters ist ein Würfel mit Atomen an den Ecken und auf den sechs Seitenmitten. In der Skizze ist außerdem ist die Lage von zwei parallelen $\{111\}$ -Ebenen eingezeichnet. Die roten Pfeile geben die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen innerhalb der Ebene an (zu Kristallstrukturen und Miller-Indizes s. z.B. [26, 27]).

2.1 Die mechanische Schwelle der Plastizität

Wie zuvor erwähnt setzt plastisches Verhalten oberhalb einer materialabhängigen Grenze ein. Ein perfekter Kristall verformt sich also erst dann inelastisch, wenn die aufgebrachte Spannung eine Grenzspannung, die ideale Schubsteifigkeit, erreicht. Die Verformung wird dann im einfachsten Fall durch das Abgleiten von benachbarten Kristallebenen realisiert. Dieser Prozess erfordert die starre kooperative Bewegung aller Atome in einer Kristallebene von einer Gitterposition zur nächsten und ist schematisch in Abb. 2.2 dargestellt. Die periodische Schubspannung

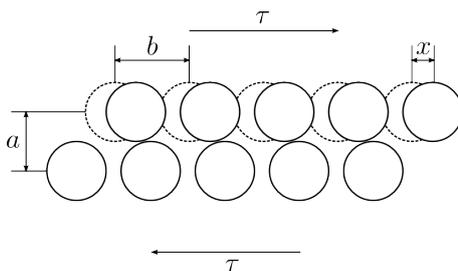


Abbildung 2.2: Skizze zur Bestimmung der kritischen Schubspannung eines perfekten Einkristalls. Die gestrichelten Kreise geben die ursprüngliche Gleichgewichtsposition der Atome an.

τ , welche benötigt wird um die obere Atomreihe über die untere Atomlage zu bewegen, folgt der Beziehung [27]:

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi a} \sin \frac{2\pi x}{b}. \quad (2.1)$$

Hier ist G der Schermodul, a der Abstand der Atomreihen, b der Atomabstand in Richtung der Schubspannung und x die Auslenkung der Atomlage aus der Gleichgewichtsposition (gestrichelte Atome in Abb. 2.2). Für kleine Auslenkungen x bzw. kleine Schubdehnungen $\gamma = x/a$ kann der Sinusterm durch sein Argument genähert werden $\sin(2\pi x/b) \approx (2\pi x/b)$ und die Gleichung (2.1) nimmt dann die Form des Hook'schen Gesetzes $\tau = G \cdot \gamma$ an. Die theoretische kritische Schubspannung entspricht dem Vorfaktor in (2.1), also der Maximalspannung:

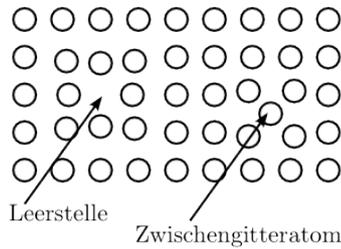
$$\hat{\tau}_{\text{krit}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}. \quad (2.2)$$

Die kritische Schubspannung ist damit im Wesentlichen ein Bruchteil des Schermoduls G . Weniger stark vereinfachte Berechnungen liefern z.B. $\hat{\tau}_{\text{krit}} \approx G/30$ [27]. Die ersten Experimente zur plastischen Verformung von Einkristallen Anfang des 20. Jahrhunderts ergaben jedoch Spannungen, die um einen Faktor 1000 kleiner waren als die theoretischen Vorhersagen¹. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist der Tatsache geschuldet, dass die untersuchten Einkristalle, trotz sorgfältiger Herstellung, eben doch nicht perfekt waren, sondern eine Reihe von Kristalldefekten enthielten (s. Abb. 2.3). Es lässt sich zeigen, dass die Aktivierungsspannungen zum Mobilisieren dieser Defekte kleiner sind als die kritische Schubspannung für das Abgleiten ganzer Kristallebenen [27, 29]. Ihre Bewegung hat lokale Scherungen im Gefüge zur Folge, die eine plastische Deformation des Einkristalls unterhalb der kritischen Schubspannung bewirken.

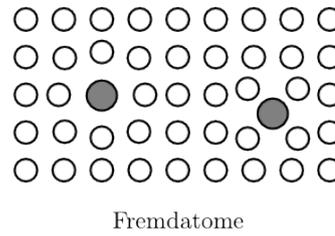
¹Durch Experimente an defektfreien Whiskern ist es später gelungen die theoretisch vorhergesagten kritischen Schubspannungen auch experimentell zu bestätigen [28].

Punktdefekte:

a)

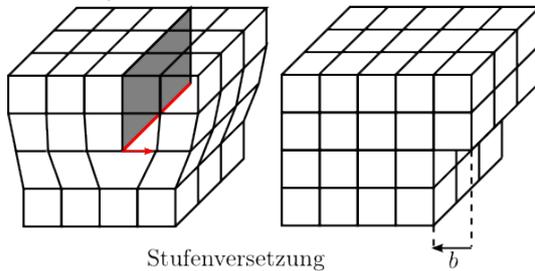


b)

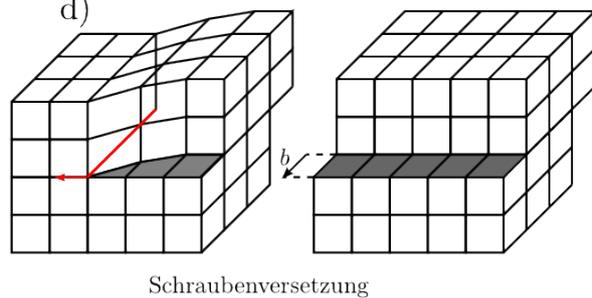


Liniendefekte:

c)

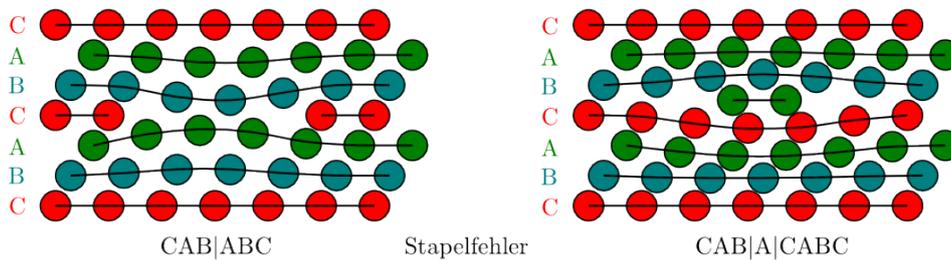


d)

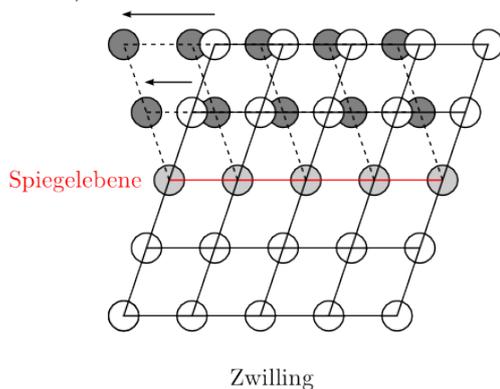


Planare Defekte:

e)



f)



g)

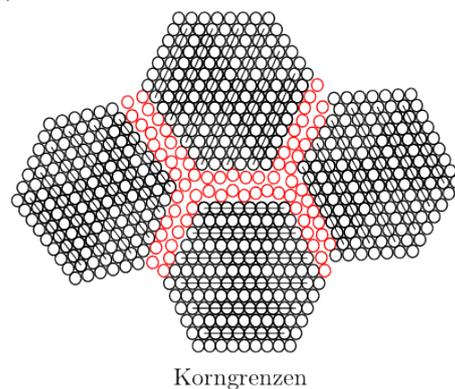


Abbildung 2.3: Übersicht der häufigsten Kristalldefekte. In (c) und (d) ist die Versetzungslinie rot eingezeichnet und b ist der Burgersvektor. Zwei unterschiedliche Stapelfehler sind in (e) gezeigt, wobei links eine Ebene der regulären Stapelfolge CABABC wegfällt und rechts eine zusätzliche A Ebene eingeschoben wird. Die resultierenden Stapelfolgen sind daher CAB|ABC und CAB|A|CABC. Beim in (f) gezeigten Zwilling klappt ein Teil des Gitters oberhalb der Spiegelebene um, so dass die neue Anordnung ein Spiegelbild oder Zwilling des darunter liegenden Gitters ist.

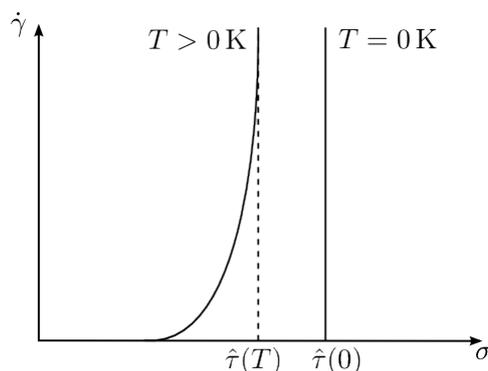


Abbildung 2.4: Gedankenexperiment zur thermischen Aktivierung (s. [29] S.44 ff.). Bei $T = 0\text{ K}$ springt die Scherrate $\dot{\gamma}$ abrupt von Null auf einen endlichen Wert, wenn die Grenzspannung $\hat{\tau}(0)$ erreicht wird. Bei höherer Temperatur können die lokalen Energiebarrieren durch thermische Fluktuationen überwunden werden, so dass $\dot{\gamma}$ sogar unterhalb der ratenunabhängigen athermischen Grenzspannung $\hat{\tau}(T)$ endliche Werte annimmt.

Jede reale inelastische Deformation kann daher auf einen Satz lokaler Schertransformationen zurückgeführt werden, die von Spannungskonzentrationen an Kristall- oder Strukturdefekten angeregt werden. Im Gegensatz zur elastischen Deformation, die auch auf atomarer Skala homogen ist, ist die plastische Verformung eines Kristalls also ein lokalisierter und inhomogener Prozess, zumindest auf der Skala des wirkenden Mechanismus [29]. In der Praxis sind die untersuchten Materialvolumina jedoch so groß, dass die Vielzahl eingeschlossener Fließdefekte ein homogenes makroskopisches Verhalten des Gesamtvolumens zur Folge hat.

2.2 Thermische Aktivierung

Im Folgenden werden einige thermodynamische Grundlagen der Kristallplastizität entsprechend den Ausführungen in [29–31] dargestellt. Der besondere Reiz thermodynamischer Größen liegt darin, dass ihre Bestimmung unabhängig von der Kenntnis der genauen mikroskopischen Vorgänge möglich ist. Aus energetischen Überlegungen können daher allgemeine Aktivierungsparameter abgeleitet werden, die dann wiederum Rückschlüsse auf den die Verformungsrate bestimmenden Deformationsprozess zulassen.

Die plastische Deformation eines Kristalls durch eine angelegte Spannung hängt von der Mobilisierung lokaler Fließdefekte ab. Um den Einfluss der Temperatur auf den Aktivierungsprozess zu erläutern, wird zunächst ein nahezu perfekter Einkristall betrachtet, der genau einen Fließdefekt enthält. Der Kristall wird einer steigenden Schubspannung σ ausgesetzt und die inelastische Scherrate $\dot{\gamma}$ aufgezeichnet (Abb. 2.4). Bei einer Temperatur von 0 K ist die Scherrate bis zum Erreichen einer Grenzspannung $\hat{\tau}(0)$ Null und springt dann abrupt auf einen Wert, der für den nun wirkenden plastischen Verformungsmechanismus typisch ist. Die Grenzspannung $\hat{\tau}(0)$ ist die mechanische Schwelle für die Aktivierung des spezifischen Fließdefekts. Bei erhöhter Temperatur $T > 0\text{ K}$ ändert sich das Verhalten des Systems. Da die Grenzspannung $\hat{\tau}$ fundamental von elastischen Interaktionen auf der atomaren Skala abhängt, wird sie, entsprechend der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten, abnehmen, d.h. $\hat{\tau}(T) < \hat{\tau}(0)$.

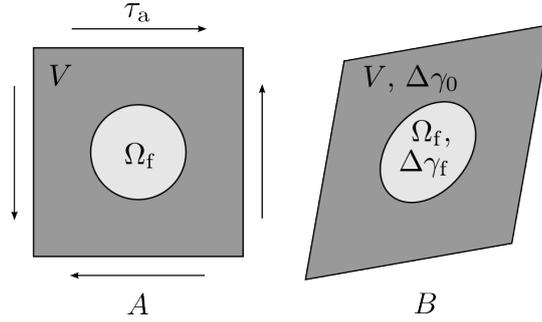


Abbildung 2.5: Das Kristallvolumen V wird durch Anlegen einer Schubspannung τ_a vom Zustand A in den verzerrten Zustand B überführt und erfährt dadurch die Schubdehnung $\Delta\gamma_0$. Die Deformation wird von einer Schertransformation des Volumenelements Ω_f getragen, welches dabei um $\Delta\gamma_f$ gedehnt wird.

Außerdem helfen lokale thermische Fluktuationen dabei die Energiebarrieren des Verformungsmechanismus schon bei kleineren Spannungen zu überwinden. Folglich wird sich auch unterhalb von $\hat{\tau}(T)$ eine endliche Dehnrage $\dot{\gamma}$ einstellen.

Um den Fall $T > 0\text{K}$ genauer zu untersuchen, wird die inelastische Deformation eines Kontinuums bzw. Kristallvolumens V betrachtet, die von einer lokalen Schertransformation im eingeschlossenen Volumenelement Ω_f getragen wird (Abb. 2.5). Der Kristall wird durch eine äußere Schubspannung τ_a in kleinen Schritten $d\gamma$ von $\gamma_A = 0$ bis zu einer Dehnung $\gamma_B = \Delta\gamma_0$ geschert. Im erzwungenen Gleichgewicht wird das Volumenelement Ω_f dabei eine inkrementelle Schertransformation vom Zustand A in den verspannten Zustand B erfahren, wobei die Gesamtdehnung des Elements am Ende des Prozesses

$$\Delta\gamma_f = \Delta\gamma_0 \frac{V}{\Omega_f} \quad (2.3)$$

ist. Während der Verformung wird die Änderung der Helmholtz Freien Energie des Systems aufgezeichnet. In einem abgeschlossenen System mit konstanter Teilchenzahl N ist die Änderung der Helmholtz Freien Energie

$$dF = (dW - SdT)|_N, \quad (2.4)$$

wobei W die mechanische Arbeit, S die Entropie und T die Temperatur bezeichnet. Ersetzt man den zweiten Term der rechten Seite mit der Änderung der Gibbs Freien Enthalpie² $dG = -SdT$ und berücksichtigt, dass die mechanische Arbeit der klassischen Relation $dW = -PdV$ gehorcht, ergibt sich der Ausdruck

$$dF = (dW + dG)|_{N,P}, \quad (2.5)$$

jetzt bei konstanter Teilchenzahl N und konstantem Druck P .

In Graph 2.6(a) ist ein typischer Verlauf der Änderung der Helmholtz Freien Energie F während der Scherung $\Delta\gamma_0$ als Funktion der Schubdehnung γ aufgetragen. Hier ist $F(B) > F(A)$, d.h. der transformierte Endzustand B ist weniger stabil als der Ausgangszustand A . Für

²Eigentlich ist die Änderung der Gibbs Freien Enthalpie $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$ [32], hier sind jedoch Teilchenzahl N und Druck P konstant.

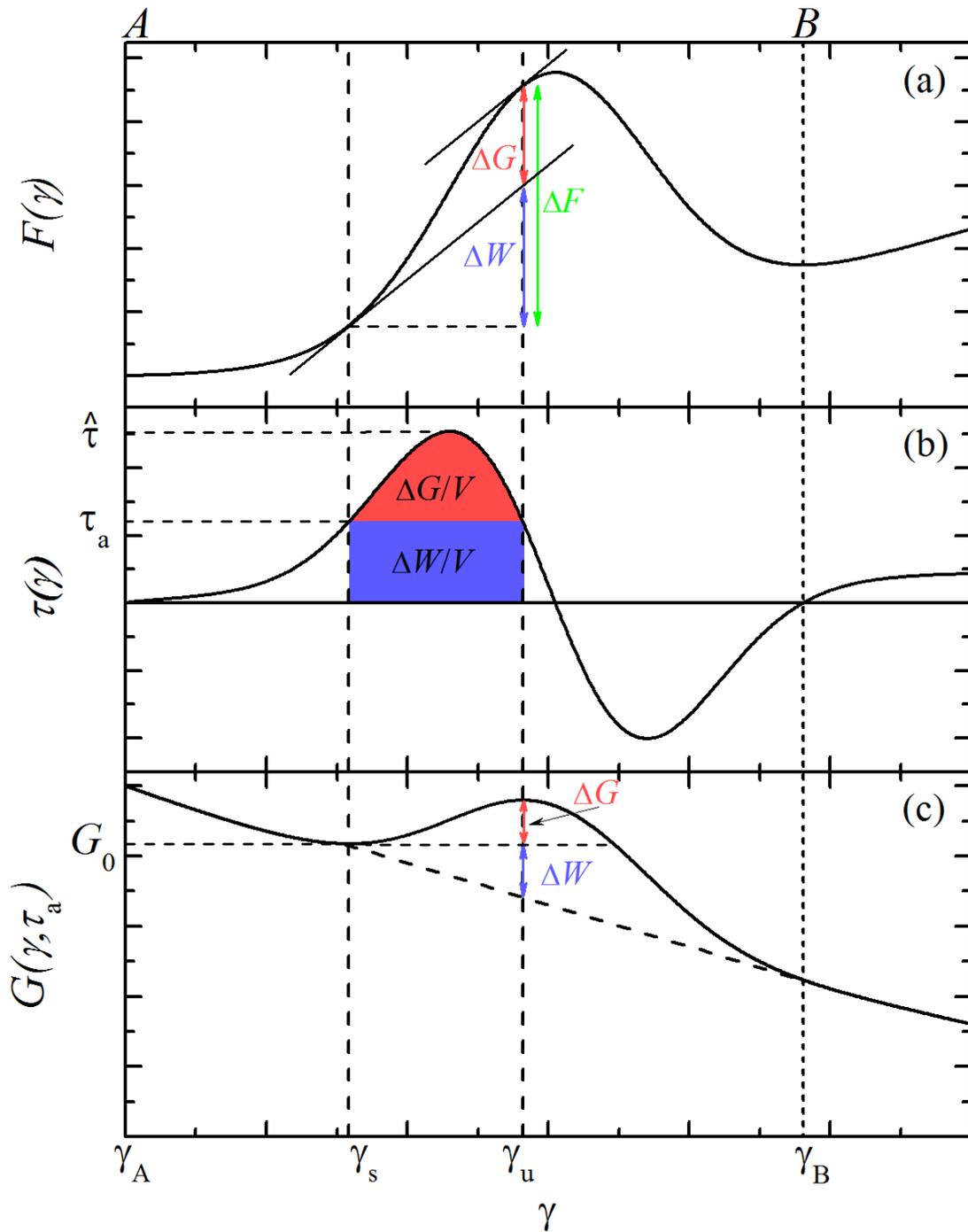


Abbildung 2.6: Verlauf der (a) Helmholtz Freien Energie $F(\gamma)$, (b) des Scherwiderstands $\tau(\gamma) = V^{-1}\partial F/\partial\gamma$ und (c) der Gibbs Freien Enthalpie $G(\gamma, \tau_a)$, aufgetragen gegen die lokale Scherung γ . Bei der inelastischen Dehnung γ_s befindet sich das System in einem stabilen Gleichgewicht, während γ_u eine instabile Sattelpunkts-Konfiguration markiert. Das Maximum des Scherwiderstands ist die athermische (ratenunabhängige) Grenzspannung $\hat{\tau}$, während τ_a das Niveau der extern am System angreifenden Spannung angibt.

das mechanische Problem ist es instruktiv, statt der Freien Energie F den Schwerwiderstand τ zu betrachten. Der Scherwiderstand ist die Ableitung der Freien Energie nach der Dehnung γ :

$$\tau = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial F}{\partial \gamma} \right|_{N,T}. \quad (2.6)$$

Sein Verlauf ist in Bild 2.6(b) dargestellt. Das Maximum der Barriere, die Grenzspannung $\hat{\tau}$, fällt wegen (2.6) mit dem ersten Wendepunkt der Helmholtz Freien Energie zusammen. Für Schubspannungen $\tau_a < \hat{\tau}$ ist die angelegte Spannung offenbar an zwei Punkten γ_s und γ_u im Gleichgewicht mit dem Scherwiderstand τ . Wird das System an der Stelle γ_s einer Variation $d\gamma$ ausgesetzt, wird durch die anliegende Spannung τ_a die mechanische Arbeit

$$dW = V\tau_a d\gamma \quad (2.7)$$

am System verrichtet. Auf dem Weg vom Zustand s in den Zustand u wird bei konstantem τ_a also die externe Arbeit

$$\Delta W = V \int_{\gamma_s}^{\gamma_u} \tau_a d\gamma = V\tau_a(\gamma_u - \gamma_s) \quad (2.8)$$

geleistet. Gleichzeitig ändert sich die Helmholtz Freie Energie um

$$\Delta F = V \int_{\gamma_s}^{\gamma_u} \tau(\gamma) d\gamma. \quad (2.9)$$

Die Differenz der Änderungen von Helmholtz Freier Energie ΔF und mechanischer Arbeit ΔW ist nach (2.5) die Gibbs Freie Enthalpie ΔG . Sie beschreibt eine Energiebarriere der Größe:

$$\Delta G = V \int_{\gamma_s}^{\gamma_u} (\tau(\gamma) - \tau_a) d\gamma \stackrel{3}{=} V \int_{\tau_a}^{\hat{\tau}} \Delta\gamma_a(\tau) d\tau \stackrel{(2.3)}{=} \Omega_f \int_{\tau_a}^{\hat{\tau}} \Delta\gamma_{af}(\tau) d\tau. \quad (2.10)$$

Hier ist $\Delta\gamma_a(\tau)$ die Aktivierungsdehnung des Gesamtsystems und $\Delta\gamma_{af}(\tau)$ die Aktivierungsdehnung des Volumenelements. ΔG ist eine Aktivierungsenergie, die bereitgestellt werden muss, um das System über die Barriere zu führen. Bild 2.6(c) zeigt den Verlauf der Gibbs Freien Enthalpie als Funktion der Schubdehnung γ . Im Gegensatz zu den Graphen für F und τ hängt diese Darstellung wegen (2.5) explizit von der mechanischen Arbeit und damit von der angelegten Spannung τ_a ab. Dennoch können ihr einige interessante Fakten entnommen werden. Bei γ_s hat die Gibbs Freie Enthalpie ein lokales Minimum, d.h. der Zustand ist stabil. An der Stelle γ_u liegt ein lokales Maximum der Kurve vor und das System ist dort deshalb im labilen Gleichgewicht. Bei angelegter Schubspannung τ_a müssen also thermische Fluktuationen die Aktivierungsenergie ΔG bereitstellen, um das System von der stabilen Konfiguration in γ_s in den instabilen Zustand bei γ_u zu bringen. Das System in u kann sich bei Entlastung spontan weiter

³Der Wechsel der Integrationsgrenzen ist alles andere als trivial. Die neue Funktion $\Delta\gamma_a(\tau)$ ist streng genommen die Differenz der Funktionen $\gamma_{\text{links}}(\tau)$, die in Bild 2.6(b) dem linken Ast von $\tau(\gamma)$ zwischen γ_s und $\gamma(\hat{\tau})$ entspricht, und $\gamma_{\text{rechts}}(\tau)$, also dem Teil der $\tau(\gamma)$ -Kurve, der zwischen $\gamma(\hat{\tau})$ und γ_u liegt. Offenbar gilt $\Delta\gamma_a(\tau_a) = \gamma_u - \gamma_s$ und $\Delta\gamma_a(\hat{\tau}) = 0$.

verformen bis zum Zustand B bei γ_B bzw. falls die äußere Schubspannung weithin anliegt sogar bis zu einer Dehnung γ'_B , bei welcher der lokale Scherwiderstand τ' gerade wieder τ_a entspricht (nicht in Abb. 2.6 gezeigt).

Es wird nun der Fall betrachtet, dass die äußere Spannung τ_a nahe am Barrierenmaximum $\hat{\tau}$ liegt. Die Aktivierungsrate R des inelastischen Prozesses von A nach B , d.h. in Richtung positiver mechanischer Arbeit, kann dann durch folgende Gleichung beschrieben werden [29]:

$$R = \nu_G \exp\left(-\frac{\Delta G(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante, ΔG die Aktivierungsenergie des *Vorwärtsprozesses* $A \rightarrow B$ und ν_G die charakteristische Schwingungsfrequenz eines an der Schertransformation beteiligten Atomensembles. Da die Frequenz ν_G die kollektive Schwingung mehrerer Atome beschreibt, ist sie viel kleiner als die Debye-Frequenz ν_D der Atome und folgt grob der Beziehung

$$\nu_G \approx \nu_D \left(\frac{\Omega}{\Omega_f}\right)^{1/3}, \quad (2.12)$$

wobei Ω das Atomvolumen ist. Nimmt man außerdem an, dass innerhalb des Volumenelements Ω_f nur ein Anteil von c_f Atomen die eigentliche Schertransformation trägt, dann ist die maximale Scherrate des Volumenelements gegeben durch

$$\dot{\gamma}_0 \cong c_f \Delta \gamma_f \nu_G. \quad (2.13)$$

Die inelastische Dehnrate des Kristalls nimmt mit (2.11) dann folgende Form an

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_r(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right) \right], \quad (2.14)$$

wobei ΔG_r die Aktivierungsenergie des *Rückwärtsprozesses* $B \rightarrow A$ ist. Da beim Rückwärtsprozess Arbeit gegen die anliegende Spannung τ_a verrichtet werden muss, gilt in der Regel $\Delta G_r > \Delta G$. Insbesondere wenn, wie oben vorausgesetzt, τ_a groß und nahe am Barrierenmaximum ist, kann der zweite Exponentialterm vernachlässigt werden und man erhält den klassischen Arrheniusausdruck für die inelastische Scherrate

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

Der Exponentialterm, auch Boltzmann-Faktor genannt, beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit, dass die Aktivierungsenergie ΔG bei der Temperatur T durch eine thermische Fluktuation überwunden wird.

2.2.1 Thermische Aktivierungsparameter

Ein realer Kristall enthält in der Regel eine Vielzahl Volumenelemente $\Omega_{f,i}$, deren lokale Schertransformationen zur homogenen plastischen Verformung des Gesamtkristalls beitragen (s. Abb. 2.7). Die lokalen Größen innerhalb dieser Volumenelemente sind einer direkten Messung jedoch nicht zugänglich. Die genaue Form der Energiebarriere bzw. der lokale Verlauf von $\tau(\gamma)$ ist

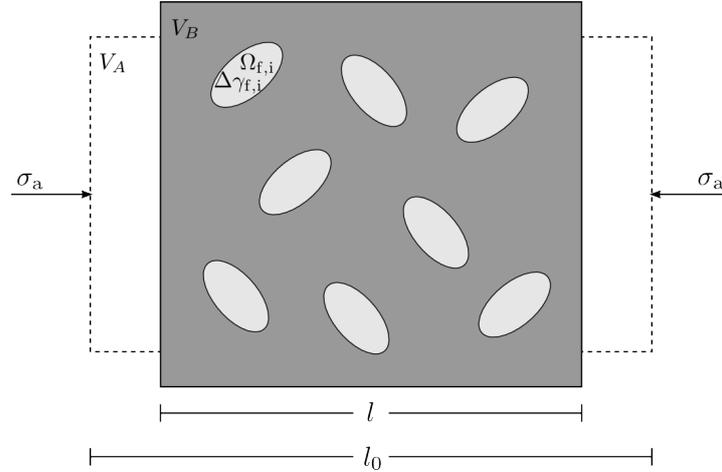


Abbildung 2.7: Der Kristall wird durch Anlegen der Spannung σ_a von l_0 bis l gestaucht. Die Deformation wird von Schertransformationen in den Volumenelementen $\Omega_{f,i}$ getragen, welche dabei die Schubdehnung $\Delta\gamma_{f,i}$ erfahren.

daher unbekannt. Stattdessen wird im Experiment das effektive Verhalten des Materials abgefragt und die globale Spannung σ_a und die Dehnung ε_a aufgezeichnet. Aus diesen Größen lassen sich thermische Aktivierungsparameter ableiten, die Auskunft über die Natur des thermisch aktivierten Verformungsmechanismus geben. Wichtige Aktivierungsparameter sind das Scheraktivierungsvolumen

$$\Delta v_{\tau_a} = - \left. \frac{\partial \Delta G(\tau_a, \hat{\tau})}{\partial \tau_a} \right|_{T,P} \stackrel{(2.10)}{=} \Delta \gamma_{af}(\tau_a) \Omega_f \quad (2.16)$$

und die Aktivierungsdilatation, die man auch als Druckaktivierungsvolumen bezeichnet

$$\Delta v_P = \left. \frac{\partial \Delta G(\tau_a, \hat{\tau})}{\partial P} \right|_{T, \tau_a}. \quad (2.17)$$

Weitere wichtige Größen sind die Aktivierungsenthalpie ΔH , die Aktivierungsentropie ΔS und schließlich die Aktivierungsenergie ΔG selbst. Die Tatsache, dass $\tau(\gamma)$ und damit auch $\hat{\tau}$ unbekannt sind, führt allerdings auf die Frage, wie man denn nun die Aktivierungsenergie $\Delta G(\tau_a, \hat{\tau})$ und damit letztlich die Größen in (2.16) und (2.17) bestimmt. Logarithmieren und Umstellen der Ratengleichung (2.15) ergibt

$$-k_B T (\ln \dot{\gamma} - \ln \dot{\gamma}_0) = \Delta G \quad (2.18)$$

und Einsetzen in (2.16) liefert

$$\Delta v_{\tau_a} = k_B T \left[\left. \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau_a} \right|_{T,P} - \left. \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_0}{\partial \tau_a} \right|_{T,P} \right] \cong k_B T \left. \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau_a} \right|_{T,P}. \quad (2.19)$$

Hier wurde angenommen, dass $\dot{\gamma}_0$ im wesentlichen konstant ist oder zumindest nicht explizit von τ_a abhängt. Δv_{τ_a} ist ein scheinbares Aktivierungsvolumen, das für τ_a nahe an $\hat{\tau}$ und mit (2.10) in erster Ordnung gegeben ist durch $\Delta v_{\tau_a} = \Omega_f \Delta \gamma_{af}$. Es entspricht also dem mittleren

Volumen des lokalen Scherdefekts Ω_f multipliziert mit der lokalen Aktivierungsdehnung $\Delta\gamma_{af}$ und ist deshalb in der Regel kleiner als das tatsächliche Volumen Ω_f des Defekts.

Eine anschaulichere Interpretation des Aktivierungsvolumens ist erst möglich, wenn man einen konkreten Fließdefekt und damit auch einen spezifischen Deformationsprozess annimmt. Das wird am Beispiel von Versetzungen in Abschnitt 2.3.2 nachgeholt. Mit den aus der Kontinuumstheorie der Plastizität abgeleiteten Beziehungen $\dot{\gamma} \cong \sqrt{3}\dot{\epsilon}_p$ und $\tau_a \cong \sigma_a/\sqrt{3}$ [29], welche die kinetische Scherrate $\dot{\gamma}$ mit der plastischen Dehnrates $\dot{\epsilon}_p$ bzw. die Schubspannung τ_a mit der angelegten Spannung σ_a eines uniaxialen Druck- oder Zugexperiments verknüpfen, erhält man schließlich

$$\Delta v_{\sigma_a} = \sqrt{3}k_B T \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right|_{T, P, \epsilon_p}. \quad (2.20)$$

Das Scheraktivierungsvolumen hängt damit nur noch von der plastischen Dehnrates, die durch Vorgabe der Deformationsgeschwindigkeit variiert werden kann, und der globalen Spannung ab. Beide Größen sind experimentell zugänglich.

Da die Spannung eine Funktion der aufgebrachten Dehnung und Dehnrates ist, das heißt $\sigma_a = \sigma_a(\epsilon_a, \dot{\epsilon}_a)$, muss das Scheraktivierungsvolumen bei einer konstanten Dehnung ausgewertet werden. Weil es eine charakteristische Größe der plastischen Verformung ist, wird in Gleichung (2.20) sogar eine konstante plastische Dehnung verlangt. In der gängigen Literatur findet man auch häufig die etwas allgemeinere Definition $\Delta v_{\sigma_a} = k_B T \partial \ln \dot{\epsilon}_a / \partial \sigma_a|_{T, P, \epsilon_a}$. Egal für welche Variante man sich entscheidet, wichtig ist, dass immer die zueinander konjugierten Größen benutzt werden, also $\epsilon_a, \dot{\epsilon}_a$ oder $\epsilon_p, \dot{\epsilon}_p$.

2.3 Versetzungen

Die eingangs erwähnten Experimente an Einkristallen haben gezeigt, dass Kristalldefekte eine große Rolle bei der Deformation von Metallen spielen. Obwohl prinzipiell alle Kristalldefekte zur inelastischen Verformung beitragen können, dominiert schließlich der Prozess, der unter den entsprechenden Randbedingungen (Temperatur, Dehnrates, etc.) am effektivsten Dehnung propagiert. Auf Basis der experimentellen Befunde entwickelten *Orowan* [33–35], *Polanyi* [36] und *Taylor* [37, 38] 1934 unabhängig voneinander Theorien, nach denen spezielle Liniendefekte, die sogenannten Versetzungen, die Hauptträger der Plastizität von Metallen sind. In den folgenden Jahrzehnten konnte nicht nur die Existenz von Versetzungen nachgewiesen werden, sondern es wurde auch eine immer komplexere Versetzungstheorie entwickelt, die heute eine detaillierte Beschreibung der Plastizität konventioneller Metalle erlaubt. Da es sich dabei um ein äußerst umfangreiches und gut dokumentiertes Feld der Materialphysik handelt, sollen hier nur einige Grundlagen beschrieben werden. Eine allgemeine Einführung zur Versetzungsplastizität findet man z.B. in [27] und vertiefend in [29, 30, 39].

Es gibt zwei Elementarversetzungen, die Stufenversetzung, bei der der Burgersvektor senkrecht zur Versetzungslinie (rote Linie in Abb. 2.3(c)) ist, und die Schraubenversetzung (Abb. 2.3(d)), deren Burgersvektor parallel zur Versetzungslinie liegt. Der Burgersvektor b gibt die Richtung des Materialtransports bei Bewegung der Versetzung an. Seine Länge entspricht gerade dem nächsten Nachbarabstand der Atome in der Gleitebene. Reale Versetzungen bilden

normalerweise komplizierte, gekrümmte Kurven im Kristall. Trotzdem kann man jede Versetzung als Kombination von Segmenten mit Stufen- und Schraubencharakter beschreiben.

Zum Materialtransport bzw. zur Plastizität tragen nur die mobilen Versetzungen bei, die nicht von anderen Defekten fixiert werden. Die Versetzungen bewegen sich dabei bevorzugt auf den Ebenen mit dem größten Netzebenenabstand in Richtung des kürzesten Atomabstands. In kfz Metallen gleiten die Versetzungen daher in den $\{111\}$ -Ebenen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Der Materialtransport entspricht dann gerade dem Versatz eines Eckatoms der Einheitszelle mit Gitterkonstante a (Abb. 2.1) auf die Seitenmitte und der Burgersvektor ist $b = a/\sqrt{2}$. Die Kombination aus Gleitebene und Richtung bezeichnet man als Gleitsystem und die übliche Notation ist $\{111\}\langle 110 \rangle$. In der kfz Einheitszelle gibt es vier mögliche Orientierungen von $\{111\}$ -Ebenen und drei $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, d.h. insgesamt existieren 12 Gleitsysteme für vollständige Versetzungen. Allerdings sind immer nur zwei der drei $\langle 110 \rangle$ -Richtungen unabhängig voneinander. Außerdem kann man jede $\langle 110 \rangle$ -Richtung in einer der vier $\{111\}$ -Ebenen als räumliche Kombination von $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in den drei übrigen $\{111\}$ -Ebenen konstruieren, d.h. es gibt drei zusätzliche Beziehungen der Form

$$(111) \otimes [\bar{1}10] = (\bar{1}\bar{1}1) \otimes [\bar{1}\bar{1}0] + (\bar{1}\bar{1}1) \otimes [011] + (\bar{1}11) \otimes [01\bar{1}], \quad (2.21)$$

welche die Anzahl unabhängiger Gleitsysteme weiter reduzieren, so dass es letztlich nur fünf unabhängige Gleitsysteme in kfz Materialien gibt.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass in Materialien mit nicht primitivem Gitter, also auch in kfz Metallen, Versetzungen in Partialversetzungen mit kürzerem Burgersvektor aufspalten können, wenn sich dadurch die Linienenergie $E_L \approx Gb^2$ reduziert, d.h. wenn gilt $b^2 > b_1^2 + b_2^2$ (Frank Kriterium [40]). Im Gegensatz zu perfekten Versetzungen, die sich selbständig durch den Kristall bewegen und dabei die Gittersymmetrie erhalten, hinterlassen einzelne Partialversetzungen einen Stapelfehler im durchlaufenen Gitter. Der Stapelfehler kann zwar von einer nachfolgenden Partialversetzung korrigiert werden, dennoch gilt eine Erhöhung der Stapelfehlerdichte in der Regel als Indiz für Partialversetzungen.

2.3.1 Versetzungsquellen

Mobile Versetzungen, die eine Oberfläche des Kristalls erreichen, hinterlassen dort eine Stufe in Höhe des Burgersvektors und verschwinden (s. Abb. 2.3(c)). Ohne die Möglichkeit zur Versetzungsvervielfältigung würde der Kristall daher an Fließdefekten verarmen und die plastische Verformung käme schon bei geringen Dehnungen zum Erliegen. Die meisten Metalle zeichnen sich jedoch durch eine gute bis sehr gute Duktilität aus und müssen daher Versetzungsquellen enthalten. Die bekannteste Versetzungsquelle ist die in Abbildung 2.8 gezeigte Frank-Read-Quelle [41]. Eine lange Versetzung tritt zwischen zwei Punkten in die Gleitebene ein, so dass in der Ebene ein Segment der Länge l liegt. Unter Einfluss einer externen Spannung wird das Liniensegment verbogen, wobei der Krümmungsradius r kleiner wird. Dem entgegen wirkt die Linienspannung der Versetzung, die bestrebt ist, das Segment gerade zu ziehen und den Krümmungsradius zu vergrößern. Um das Versetzungssegment bis zum Radius r zu verbiegen, ist die Spannung

$$\tau_0 = \alpha \frac{Gb}{r} \quad (2.22)$$

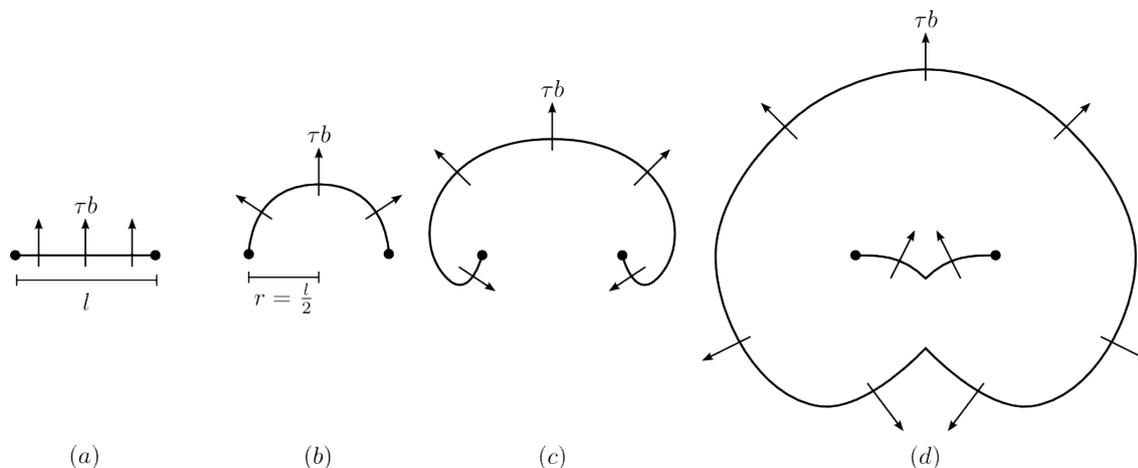


Abbildung 2.8: Verschiedene Stadien einer aktiven Frank-Read-Quelle. Zur Erklärung siehe Text.

nötig. Dabei ist G der Schermodul und der Vorfaktor α nimmt Werte zwischen 0.5 und 1 an [27]. Die Spannung τ_0 ist also umso größer, je kleiner der Krümmungsradius r ist. Dieser erreicht sein Minimum $r = l/2$ bei der in 2.8(b) gezeigten Halbkreisconfiguration. Jede weitere Verbiegung der Linie vergrößert r und die Versetzung kann selbständig weiter nach außen wandern (Abb. 2.8(c)), bis die an den Punkten eingespannten Segmente zusammenstoßen. Die Linie teilt sich dann in einen geschlossenen Versetzungsring und das ursprüngliche Versetzungssegment auf (Abb. 2.8(d)), wodurch der Prozess erneut beginnen kann.

Aktive Versetzungsquellen tragen nicht nur maßgeblich zur guten Verformbarkeit der Metalle bei, sondern sind auch ein Grund für die oft beobachtete Verfestigung. Das bedeutet, dass sich viele Materialien nach Erreichen der Fließspannung nicht bei konstanter Spannung weiter verformen, sondern dazu eine stetig steigende Spannung notwendig ist. Im Versetzungsbild kann dieses Verhalten durch eine steigende Defektdichte erklärt werden. Um eine Versetzung durch das lokale Verzerrungsfeld einer anderen Versetzung zu bewegen, wird eine größere Triebkraft benötigt als für das Versetzungsgleiten durch den ungestörten perfekten Kristall. Bei steigender Versetzungsdichte aufgrund aktiver Quellen nimmt die Wechselwirkung zwischen Versetzungen zu und schränkt folglich deren Mobilität immer weiter ein.

2.3.2 Aktivierungsvolumen und Versetzungsaktivität

Aus der Tatsache, dass Kristalldefekte Hindernisse für die Versetzungsbewegung sind, kann eine anschauliche Interpretation des in Gl. (2.16) definierten Aktivierungsvolumens abgeleitet werden. Dazu betrachtet man das in Abbildung 2.9 dargestellte Szenario. Auf ein Versetzungssegment der Länge $2l$ wirkt eine Gleitkraft $\tau_a b$, die normalerweise eine Durchbiegung bis zum Radius R_r zur Folge hätte. Ein Hindernis in der Mitte des Segments verhindert jedoch das freie Ausbauchen des gesamten Segments, so dass sich stattdessen zwei Bögen mit Radius R_i bilden. Um das Hindernis zu passieren und die Sattelpunktkonfiguration zu erreichen, muss die Strecke Δy , die sogenannte Aktivierungsdistanz, durch thermische Fluktuationen überwunden werden. Dabei überstreichen die beiden Segmente die Aktivierungsfläche Δa . Multiplikation mit dem

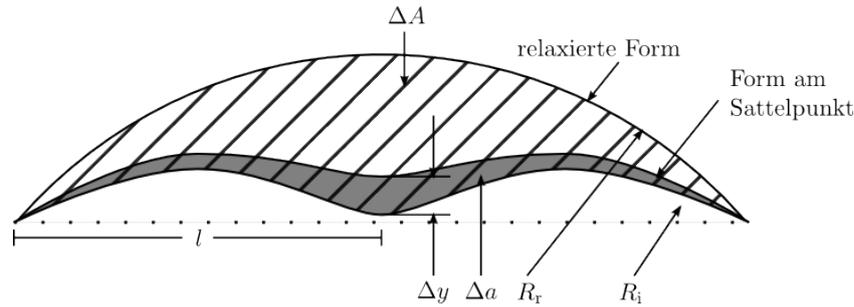


Abbildung 2.9: Darstellung des Aktivierungsvolumens am Beispiel einer Versetzung, die durch eine Gleitkraft $\tau_a b$ gegen einen Gitterdefekt gedrückt wird. Die graue Fläche zwischen Ausgangsform und Sattelpunktskonfiguration ist die Aktivierungsfläche Δa und ergibt, multipliziert mit dem Burgersvektor, das Aktivierungsvolumen Δv_{τ_a} . Die gestreifte Fläche ΔA multipliziert mit dem Abstand d zur nächsten Gleitebene ist ein Maß für das Gesamtvolumen Ω_f des Fließdefekts.

Burgersvektor der Versetzung ergibt dann das Aktivierungsvolumen $\Delta v_{\tau_a} = b\Delta a$. Hinter dem Hindernis treibt das Bestreben, ihre Linienenergie zu reduzieren, die Versetzung weiter bis zur relaxierten Form bei R_r . Die dabei insgesamt überstrichene Fläche ΔA , multipliziert mit dem Abstand d der Gleitebenen, ergibt das Gesamtvolumen Ω_f des Fließdefekts. Die Aktivierungsdehnung ist folglich $\Delta\gamma_{af} = b\Delta a/\Omega_f$.

Runtergebrochen auf die atomare Ebene müssen also alle Atome im Aktivierungsvolumen, d.h. alle Atome der grauen Fläche in Abb. 2.9 sowie deren nächste Nachbarn, eine kollektive thermische Schwingung in Richtung des Sattelpunkts durchführen, um das Hindernis zu passieren.

2.4 Nanokristalline Metalle

Bisher wurden ganz allgemein kristalline Materialien beschrieben, ohne näher auf deren Gefügestruktur einzugehen. Metalle sind in der Regel jedoch keine Einkristalle, sondern haben eine polykristalline Mikrostruktur. Im Gegensatz zum Einkristall kann im polykristallinen Gefüge die Verformung nicht auf einem, die ganze Probe durchziehenden, Gleitsystem ablaufen. Da benachbarte Kristallite unterschiedliche Orientierungen haben, kann sich die Deformation eines Korns nicht ohne Weiteres im Nachbarkorn fortsetzen. In Folge der verschiedenen Vorzugsorientierungen kommt es daher zu Spannungskonzentrationen an Korngrenzen und Tripelpunkten, bis schließlich auch andere, weniger günstige Gleitsysteme aktiviert werden. Auf diese Weise sucht der Polykristall sich sozusagen selbst einen perkolierenden Pfad, um die Dehnung im Gefüge zu propagieren. Dabei ist es für eine kompatible Deformation des Gefüges nötig, dass die einzelnen Körner jede beliebige Form annehmen können. Die Beschreibung einer allgemeinen elastischen Formänderung bei konstantem Volumen erfordert fünf unabhängige Dehnungskomponenten. Übertragen auf die plastische Deformation sind nach *von Mises* [39] fünf unabhängige Gleitsysteme nötig, um eine kompatible Verformung zu gewährleisten. Wie bereits in 2.3 erläutert, erfüllen kfz Metalle diese Bedingung und sind deshalb auch in polykristalliner Form duktil.

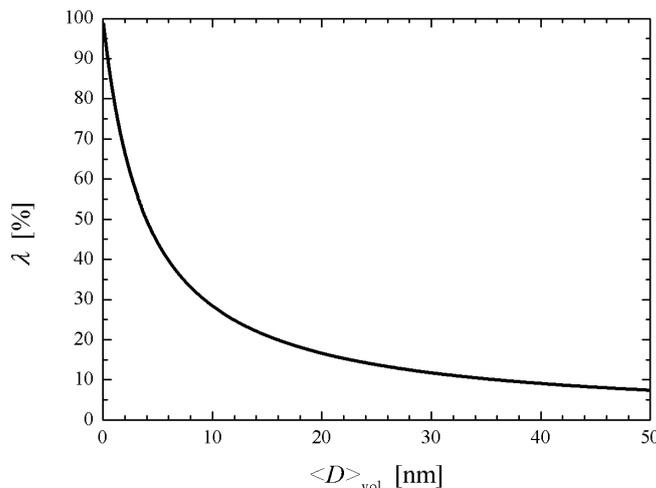


Abbildung 2.10: Volumenanteil der Korngrenzen $\lambda = 3\delta / (3\delta + \exp(\ln\langle D \rangle_{\text{vol}} - \ln^2 \sigma))$ [42], aufgetragen gegen die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$. Für die Berechnung wurde von lognormal verteilten sphärischen Körnern mit einer Verteilungsbreite von $\sigma = 1,7$ [6, 43] und einer Korngrenzendicke $\delta = 1$ nm [44] ausgegangen.

Die Korngrenzen sind, genau wie Gitterfehler, ein Hindernis für die Versetzungsbewegung. Eine Versetzung kann nicht durch die Korngrenze von einem Kristallit zum nächsten springen, denn das wird durch die unterschiedliche Orientierung der Gleitebenen verhindert. Sie kann den Kristallit an der Korngrenze verlassen, nachdem sie ihn um den Betrag eines Burgersvektors abgeschert hat. Das Ausbilden einer Scherstufe wird jedoch ebenfalls durch das Nachbarkorn erschwert, so dass sich mehrere Versetzungen an der Korngrenze aufstauen, bis die lokale Spannung groß genug ist, um im Nachbarkorn ein Gleitsystem zu aktivieren und so den nötigen Platz für die Scherstufe zu schaffen. Weil mit sinkender Kristallitgröße der Volumenanteil der Korngrenzen stark zunimmt (Abb. 2.10), steigt auch die zur Aktivierung plastischer Deformation aufzubringende Spannung an. Dieses Verhalten führt auf die *Hall-Petch-Relation* [45, 46]

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{\langle D \rangle}}, \quad (2.23)$$

die den Anstieg der Fließspannung σ_y in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser $\langle D \rangle$ beschreibt. Dabei ist σ_0 die Aktivierungsspannung für ein Gleitsystem im ungestörten Kristall und k_y eine materialabhängige Konstante.

Die Gültigkeit der Hall-Petch-Relation ist für konventionelle Metalle, mit Korngrößen im Mikrometerbereich und darüber, gut belegt. Untersuchungen an nanokristallinen (nk) Metallen (das sind Metalle mit Korngrößen unter 100 nm) deuten trotz teils widersprüchlicher Ergebnisse darauf hin, dass die Fließspannung unterhalb einer bestimmten Korngröße weniger stark ansteigt als erwartet oder sogar ein Plateau erreicht [3]. Eine mögliche Erklärung für dieses abweichende Verhalten ist ein Wechsel der Deformationsmechanismen von Versetzungen zu grenzflächendominierten Prozessen. Diese Vermutung lässt sich durch die Berechnung der Aktivierungsspannung einer Frank-Read-Quelle in einem nanokristallinen Korn untermauern. Die Versetzungsquelle muss vollständig in das Korn passen und ihr Minimalradius r muss daher

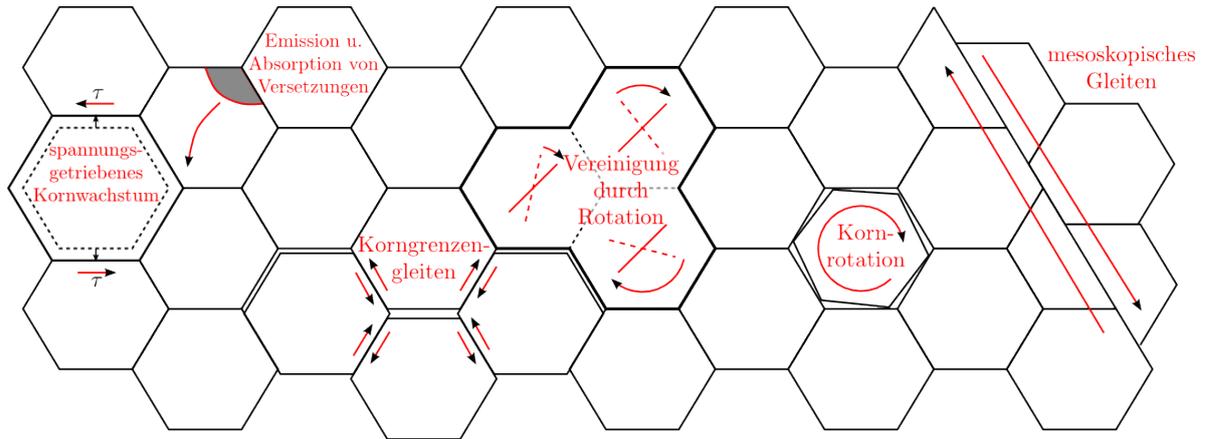


Abbildung 2.11: Verschiedene Verformungsmechanismen in nanokristallinen Materialien.

kleiner als der mittlere Kornradius $r_{\text{nk}} = \langle D \rangle / 2$ sein. Mit Gleichung (2.22) und $\alpha = 1/2$ ist die minimale Aktivierungsspannung einer solchen Quelle dann $\tau_0 > Gb / \langle D \rangle$. Für nanokristallines Palladium mit dem Schermodul $G = 46$ GPa, einer mittleren Korngröße von $\langle D \rangle = 10$ nm und dem Burgersvektor $b = 275$ pm ergibt sich $\tau_0 > 1,27$ GPa bzw. $\sigma_0 = \sqrt{3} \tau_0 > 2,19$ GPa. Dieser Wert ist recht hoch und liegt bereits über der Fließspannung des nk Materials. Setzt man realistischere Werte [47] für den Minimalradius (z.B. $r < \langle D \rangle / 4$) in Gl. (2.22) ein, wird die Aktivierungsspannung sogar noch um ein Vielfaches größer und die Operation einer Frank-Read-Quelle innerhalb eines 10 nm-Korns damit sehr unwahrscheinlich. Ohne solche Vervielfältigungsmechanismen kommt die klassische intragranulare Versetzungsaktivität zum Erliegen. Dieser Befund deckt sich mit dem Ergebnis einer Studie zur Korngrößenabhängigkeit der Deformationsmechanismen von Kupfer [1], in welcher der Größenbereich von 50 nm bis 200 μm untersucht wurde. Sie kommt zu dem Schluss, dass klassische intragranulare Versetzungsaktivität unterhalb 100 nm Korngröße nicht mehr der ratenbestimmende Prozess ist. Ganz auszuschließen ist Versetzungsaktivität in nk Materialien trotzdem nicht, da neben den klassischen intragranularen Versetzungsquellen noch andere Mechanismen zur Erzeugung von Versetzungen existieren. In Bezug auf nk Metalle ist hier besonders die Nukleation und Emission von Partialversetzungen an bzw. aus Korngrenzen und Tripelpunkten hervorzuheben, welche detailliert bei *Asaro & Suresh* [48] beschrieben wird.

Es deutet dennoch vieles darauf hin, dass Versetzungen in nk Metallen nicht mehr die Hauptträger der Deformation sind und mit anderen Prozessen koexistieren oder sogar von ihnen abgelöst werden. Wegen des großen Volumenanteils an Korngrenzen (ca. 30 % bei $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 10$ nm, s. Abb. 2.10) liegen grenzflächendominierte Deformationsmoden nahe. Entsprechend findet sich in der Literatur eine große Anzahl möglicher Prozesse, die vom Diffusions-Kriechen [49, 50] über Korngrenzengleiten [51–53], mesoskopisches Gleiten [54], spannungsinduzierte Korngrenzenmigration (Kornwachstum) [24, 55–57] und Kornrotation [58, 59] bis hin zur Erzeugung von Zwillingen und Stapelfehlern infolge von in bzw. an den Korngrenzen nukleierten Partialversetzungen [48, 60–62] reichen. Am unteren Ende der Korngrößenskala hingegen liegen Verformungsmechanismen ähnlich der auf Schertransformationszonen basierenden Plastizität amorpher metallischer Gläser nahe [63, 64]. In Abbildung 2.11 sind einige der erwähnten Prozesse

graphisch veranschaulicht.

Im Großen und Ganzen mangelt es in der Literatur nicht an alternativen Deformationsmechanismen für nk Materialien. Schwierig ist es dagegen, einen dominanten Prozess zu benennen oder den jeweiligen Beitrag zur Gesamtverformung zu quantifizieren. Das liegt daran, dass die verschiedenen Mechanismen in der Regel nicht gut voneinander abgegrenzt sind, sondern größtenteils gleichzeitig ablaufen. Da es nahezu unmöglich ist, ein Experiment durchzuführen, das auf alle Mechanismen gleichermaßen sensibel reagiert, wird meistens eine spezifische Fragestellung in den Vordergrund gestellt. Außerdem werden viele Detailuntersuchungen, wie z.B. TEM Aufnahmen der Mikrostruktur, normalerweise post mortem durchgeführt und können somit nur Mechanismen nachweisen, die eine bleibende Veränderung im Material hinterlassen. Entsprechend kommt der Übersichtsartikel von *Dao et al.* [47], in dem verschiedene Experimente und mechanistische Simulationen zusammengefasst sind, zu dem Schluss, dass noch weitere systematische Untersuchungen erforderlich sind, um eine schlüssige Vorstellung von der Plastizität nk Materialien zu erhalten. Die Frage, welcher bzw. welche der erwähnten Prozesse die Verformung im nanokristallinen Material tragen, ist noch immer offen und ist deshalb Gegenstand der folgenden Kapitel.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird der experimentelle Ablauf von der Herstellung der Proben über Charakterisierung, Strukturierung und Verformung bis hin zur finalen Spannungs-Dehnungskurve beschrieben. Eine schematische Übersicht der einzelnen Schritte ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Im Folgenden werden die verschiedenen Methoden genauer erläutert.

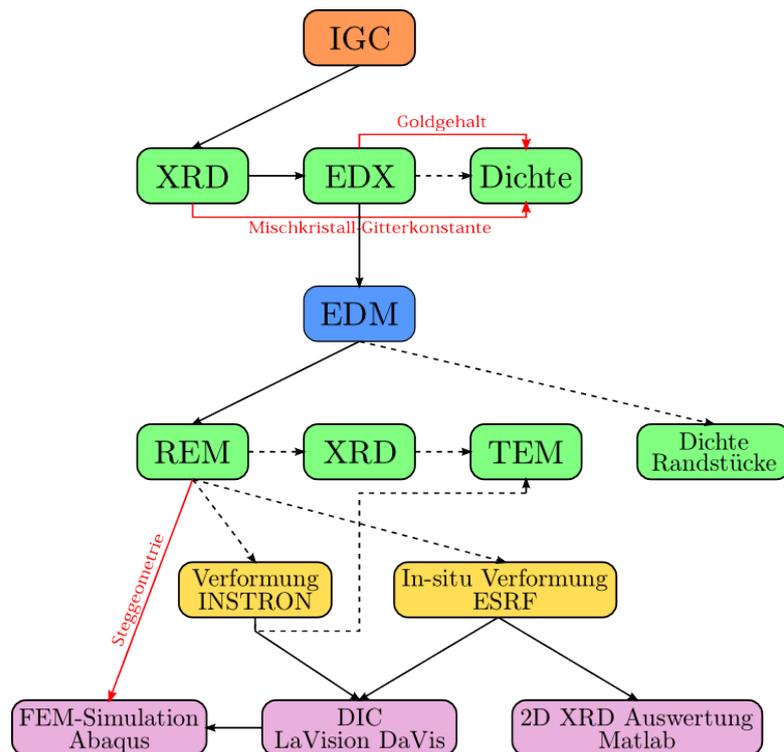


Abbildung 3.1: Flussdiagramm der experimentellen Methoden. Gestrichelte schwarze Pfeile bedeuten, dass nur ein Teil aller untersuchten Proben den entsprechenden Verfahren zugeführt wurde. Die roten Pfeile geben an, welche Ergebnisse aus den Voruntersuchungen im aktuellen Schritt zusätzlich benötigt werden.

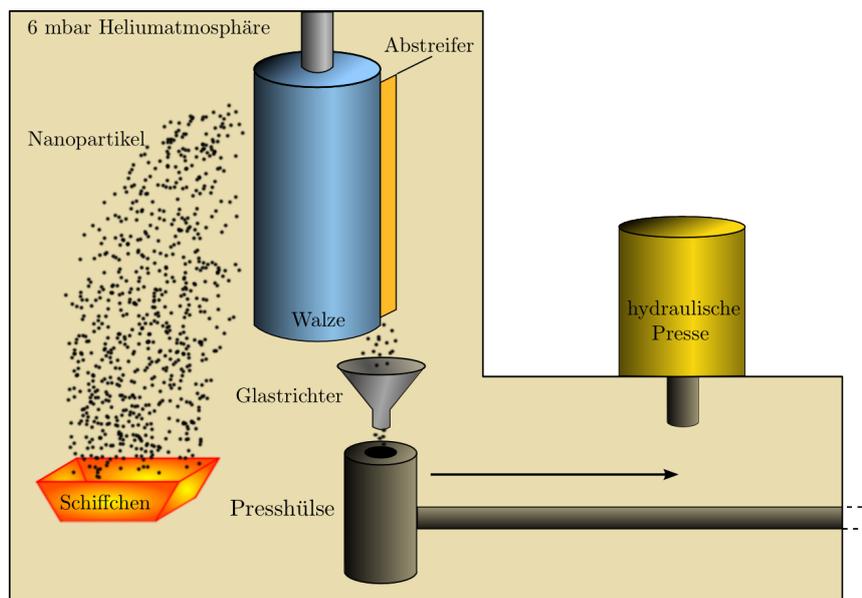


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Probenherstellung durch Edelgaskondensation.

3.1 Probenherstellung und Präparation

3.1.1 Edelgaskondensation

Die in dieser Arbeit verwendeten Palladium-Gold (PdAu) Proben wurden mittels Edelgaskondensation (IGC, engl. *inert gas condensation*) [5, 10] hergestellt. Als Rohmaterialien dienen Gold- und Palladiumdraht hoher Reinheit (Pd 99.95 %, Au 99.99 %), die entsprechend der gewünschten Legierungszusammensetzung eingewogen werden. Die Drahtstücke werden in einem Molybdän-Schiffchen mit Keramikeinsatz unter Hochvakuum ($10^{-7} - 10^{-6}$ mbar) aufgeschmolzen. Gold und Palladium sind dabei in der flüssigen Phase vollständig mischbar [65]. Anschließend wird die PdAu-Schmelze in einer Helium-Atmosphäre mit einem Druck von 6 mbar verdampft. Die abgedampften Metallatome kondensieren an den Heliumatomen zu nanoskaligen Partikeln, welche sich konvektionsgetrieben an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Walze niederschlagen. Von der Walze werden die agglomerierten Nanopartikel mittels eines flexiblen Abstreifers aus einer Kupfer-Beryllium-Legierung gelöst, so dass sie in losen Fäden durch einen Glastrichter in die Presshülse fallen. Ist die Hülse gefüllt, wird sie über einen magnetischen Schieber in die ebenfalls evakuierte Presse transportiert. Dort werden die Nanopartikel zwischen zwei Wolframkarbid-Hartmetallstempeln mit einem Druck von 1,8-2 GPa kompaktiert. Das Resultat ist ein rundes, metallisch glänzendes Pellet mit 8 mm Durchmesser, einer Dicke T zwischen 0.1 mm und 1 mm und einer volumengemittelten Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von 8-12 nm (s. Tab. A.2). Für dicke Proben sind in der Regel mehrere Füllungen der Hülse notwendig. In diesem Fall nutzt man die Presse zum Vorkompaktieren, d.h. um das in der Hülse befindliche Material vorsichtig zusammenschieben ohne Druck aufzubauen. Eine Skizze des Verfahrens ist in Abbildung 3.2 zu sehen und Abbildung 3.3 zeigt ein fertiges Pellet.



Abbildung 3.3: Pellet aus gepressten nanokristallinen PdAu-Partikeln.

3.1.2 Funkenerosion

Um die eigentlichen Scherkompressionsproben (SCS, engl. *shear compression specimen*) zu erzeugen, müssen die Pellets weiter bearbeitet werden. In einem ersten Schritt wird dazu mittels Funkenerosion (EDM, engl. *electrical discharge machining*) aus dem Pellet ein Rechteck von 7 mm x 3,6 mm Kantenlänge ausgeschnitten (Abb. 3.4(a)). Danach wird unter einem Winkel von 45° auf Ober- und Unterseite eine Nut aufgebracht (Abb. 3.4(b)), so dass zwischen den Schlitzten ein Steg entsteht (Abb. 3.4(c)), dessen Breite w einem Sechstel der Probendicke T entspricht [21, 22]. Ein 3D-Modell der fertigen Struktur ist in Abbildung 3.4(d) dargestellt.

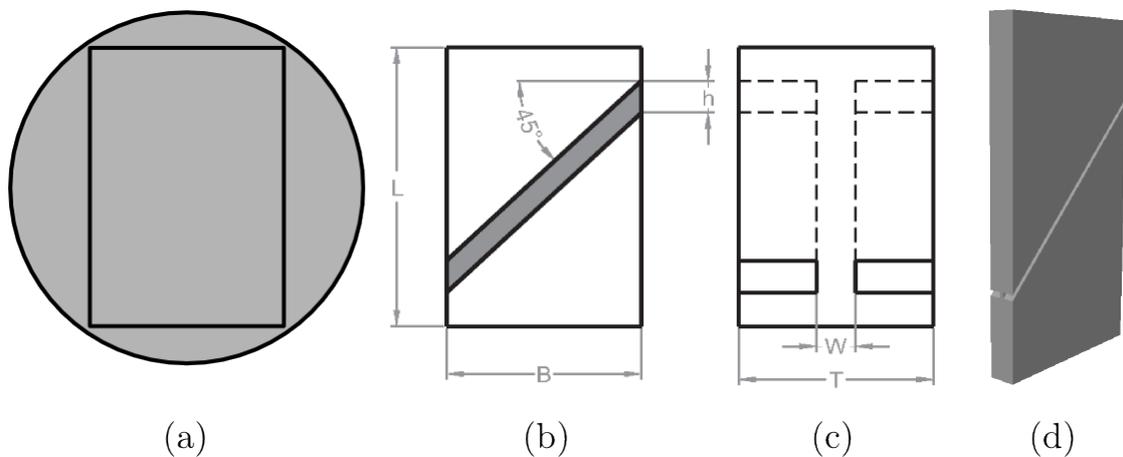


Abbildung 3.4: (a)-(c) Skizze der aus einem Pellet geschnittenen Probe mit Angabe der relevanten Maße. Diese sind Stegbreite w , Steghöhe h , sowie Dicke T , Breite B und Höhe L der Probe. (d) 3D-Modell der fertigen Probe nach Funkenerosion.

Die Mikrostrukturierung der Proben wurde am *Institut für Mikrotechnik Mainz* (IMM) mittels Draht-Funkenerosion durchgeführt. Ein unter Hochspannung stehender Wolframdraht wird in einer isolierenden Flüssigkeit (z.B. Öl) an die Probe angenähert, bis es bei ausreichend kleinem Abstand zu einer Entladung kommt. Durch den dabei entstehenden Lichtbogen wird das Material in der unmittelbaren Nähe des Drahtes verdampft. Über die hochfrequente Wiederholung dieses Lade- und Entladevorgangs wird ein kontinuierlicher Materialabtrag realisiert, so dass die Bewegung des Drahtes einen sauberen Schnitt hinterlässt. Ein mehrachsiges

CAD/CAM¹-System erlaubt es, beliebige dreidimensionale Strukturen mit hoher Präzision aus der Probe zu schneiden. Oft wird zunächst mit einem dicken Draht die grobe Form geschnitten und feinere Strukturen werden anschließend mit dünneren Drähten herausgearbeitet. Obwohl für den finalen Arbeitsschritt an der SCS Geometrie ein nur 4 μm dicker Draht benutzt wurde, weisen alle rechten Winkel prozessbedingt endliche Rundungsradien auf. Außerdem führt die Fertigungstoleranz des CAM-Systems von $\pm 2 \mu\text{m}$ bei typischen Stegbreiten von 100 μm zu $\approx 4\%$ Fehler. Die Kenntnis der exakten Stegeometrie ist jedoch essentiell für die Berechnung von Spannungs-Dehnungskurven nach der Deformation. Daher wurden die SCS nach der Strukturierung per Rasterelektronenmikroskop genau ausgemessen (s. Abschnitt 3.2.2).

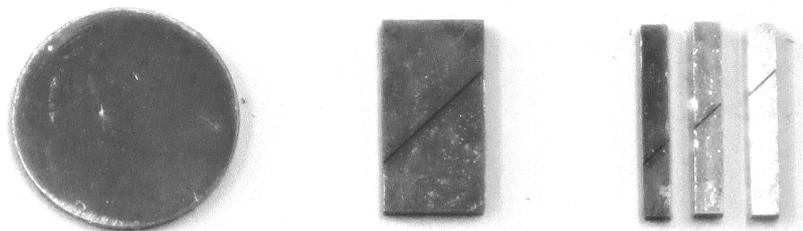


Abbildung 3.5: Aus dem edelgaskondensierten Pellet (links) wird funkenerosiv ein Rohling (Mitte) gefertigt, der mit einer Präzisionssäge in die finalen SCS (rechts) zerlegt wird.

Mit $B = 3,6 \text{ mm}$ waren die am IMM gefertigten Stücke zu breit um ein verbiegunsfreies Abscheren unter Druckbelastung zu erlauben. Daher wurden Sie mit einer *Buehler IsoMet 1000* Präzisionssäge in drei Teile geschnitten (Abb. 3.5). Die Schnittbreite der Diamanttrennscheibe betrug etwa 0,3 mm, so dass die finalen Proben je noch etwa 1 mm breit waren. Um einem Bruch der fragilen SCS während des Schneidens vorzubeugen, wurden diese mit Sekundenkleber auf einem Graphitblock fixiert und zur Stabilisierung anschließend großzügig mit *UHU Hart* übergossen. Nach dem Schneiden wurde der Klebstoff mit Aceton vollständig entfernt.

3.2 Charakterisierung

Die edelgaskondensierten Proben wurden nach der Herstellung zunächst gründlich untersucht, bevor sie zur weiteren Bearbeitung an das IMM übergeben wurden. Dabei waren primär die Bestimmung von Korngröße, Mikroverzerrung, Legierungszusammensetzung und Dichte von Interesse. Die Mikrostruktur von PdAu-Legierungen ist, im Gegensatz zu edelgaskondensierten Proben aus reinem Palladium, die Kornwachstum bei Raumtemperatur zeigen [14], bis zu einer Temperatur von 100 $^{\circ}\text{C}$ stabil [66]. Trotzdem wurden die Pellets sicherheitshalber zwischen den verschiedenen Charakterisierungsschritten in einem Gefrierschrank gelagert, um thermisch induzierte Veränderungen der Mikrostruktur auszuschließen.

¹Computer-Aided Design und Computer-Aided Manufacturing

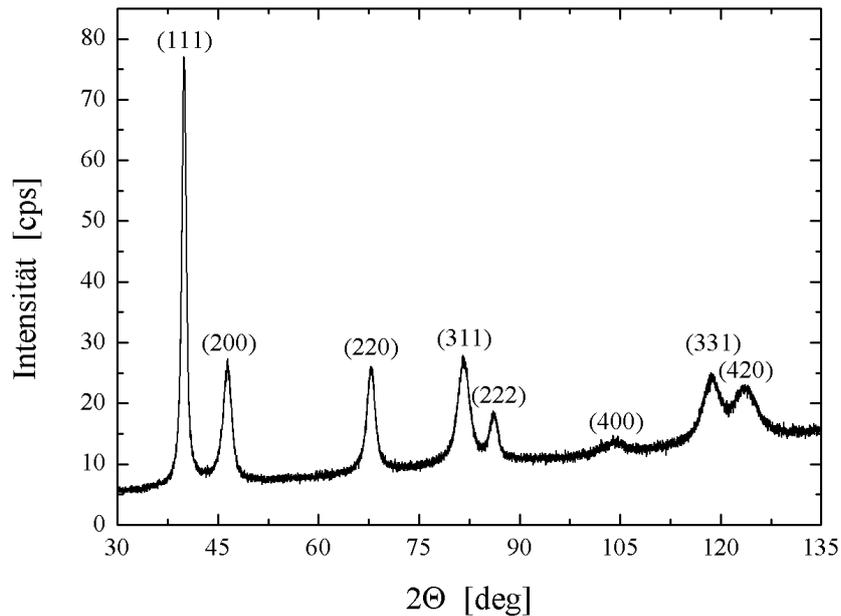


Abbildung 3.6: Diffraktogramm einer nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe, gemessen mit Cu-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 154,056$ pm. In Klammern sind die Millerschen Indizes der Reflexe des kfz Gitters angegeben. Der zu größeren Winkeln leicht ansteigende Untergrund ist auf die Benutzung variabler Blenden zurückzuführen.

3.2.1 Röntgendiffraktion

Eine Standardmethode zur Bestimmung von Kristallitgröße und inhomogener Verzerrung ist die Röntgendiffraktion [67]. Fällt monochromatische Röntgenstrahlung auf einen polykristallinen Festkörper, wird sie an den Elektronenhüllen der Atome elastisch gestreut. Eine Messung der gestreuten Intensität I gegen den Streuwinkel 2θ liefert einen für das untersuchte Material charakteristischen Verlauf. In Abbildung 3.6 ist das Diffraktogramm einer Pd₉₀Au₁₀-Probe gezeigt. Während die Intensität der Reflexe hauptsächlich von der Anzahl der Streuzentren (Atome) und deren elastischem Streuvermögen (Elektronendichte) abhängt², wird ihre Position durch den jeweiligen Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmt. Die Bragg-Gleichung beschreibt unter welchen Winkeln, abhängig von Wellenlänge und Netzebenenabstand, grundsätzlich Reflexion möglich ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Metalle mit kubisch flächenzentriertem (kfz) Gitter lautet sie

$$\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta, \quad (3.1)$$

wobei $a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ die Gitterkonstante des perfekten Kristalls, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und h, k, l die Millerschen Indizes der Netzebenencharakteristika bezeichnen. Es treten jedoch nicht alle nach Gleichung (3.1) möglichen Reflexe im Diffraktogramm 3.6 auf. Der Grund

²Bei $T = 0$ K ist das Betragsquadrat des Strukturfaktors $|F_{hkl}|^2$ ein Maß für die relative Intensität eines Reflexes mit den Millerschen Indizes h, k und l [68]. Mit steigender Temperatur führt die zunehmende thermische Schwingung der Atome zu einer Abnahme der gestreuten Intensität. Die Abnahme ist dabei umso stärker, je größer die Temperatur und je höher die Ordnung des Reflexes ist. Mathematisch wird das durch den *Debye-Waller*-Faktor beschrieben [68].

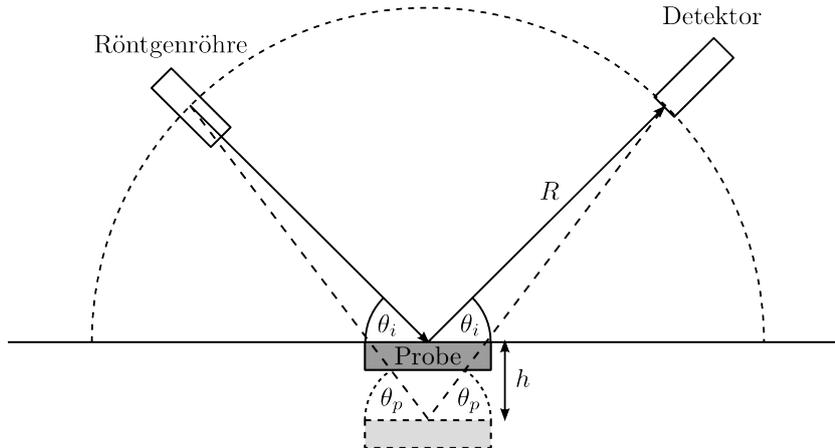


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Strahlgangs im Diffraktometer. Der vom Gerät gemessene Winkel θ_i ist nur dann korrekt, wenn die Probenoberfläche exakt in der Nullebene des Goniometers liegt. Ist die Bragg-Bedingung für die um h nach unten verschobene Probe unter dem Winkel θ_p erfüllt, so wird das Signal nämlich unter dem kleineren Winkel θ_i aufgezeichnet.

dafür liegt in der Symmetrie des kfz Gitters, welche, ähnlich der Signatur des Doppelspalts in der Optik, für bestimmte Reflexe zu destruktiver Interferenz führt. Die Interferenz aufgrund der Periodizität des Gitters wird mathematisch durch den Strukturfaktor F_{hkl} beschrieben. Für kfz Metalle sind nur solche Reflexe erlaubt, deren Millerindizes h, k, l entweder alle ungerade oder alle geradzahlig sind [68].

Aus der gemessenen Winkellage 2θ der Reflexe kann man nach Gleichung (3.1) die Gitterkonstante des Materials bestimmen. Im Idealfall sollte jeder Reflex unabhängig die korrekte Gitterkonstante a_0 liefern. Tatsächlich wird man in der Regel unterschiedliche Werte a_{hkl} für jeden Reflex erhalten. Ursachen dafür sind einerseits Gitterdefekte wie z.B. Stapelfehler, die bei kfz Gittern zu einer Verschiebung der Reflexe gegeneinander führen [68], andererseits eine Dejustage der Probe relativ zur Goniometernull, die in einer systematischen, winkelabhängigen Abweichung der Reflexposition resultiert. Abbildung 3.7 veranschaulicht den Effekt der Höhendejustage. Ihre strikte Winkelabhängigkeit ermöglicht eine einfache Bestimmung der korrekten Gitterkonstante a_0 . Ist R der Goniometerradius und h die vertikale Abweichung von der Nullebene (h ist negativ für Verschiebung nach unten), ergibt sich eine Reflexverschiebung $\Delta(2\theta) = 2h \cos \theta / R$ [67, 69]. Einsetzen in die nach θ abgeleitete Bragg-Gleichung und Umstellen ergibt die Geradengleichung:

$$a_{hkl} = a_0 - \left(a_0 \frac{h}{R} \right) \cos \theta \cot \theta. \quad (3.2)$$

Die gesuchte Gitterkonstante a_0 ist der Ordinatenabschnitt einer linearen Regression der gegen $\cos \theta \cot \theta$ aufgetragenen Gitterkonstanten a_{hkl} (Abbildung 3.8(a)). Das so bestimmte a_0 ist für PdAu-Proben typischerweise mit einem Fehler von 0.2 pm behaftet, weil die oben bereits erwähnten Gitterdefekte, ebenso wie eine eventuelle elastische Anisotropie der Kristallite, die Streuung der Datenpunkte im $\cos \theta \cot \theta$ -Graph vergrößern. Ausgehend vom ermittelten a_0 und der Höhendejustage h können die eigentlichen Peakpositionen $2\theta_{hkl,0}$ des fehlerfreien Materials

berechnet und anschließend die Verschiebungen $\Delta(2\theta)$ der gemessenen Reflexe bestimmt werden. Sie können laut *B.E. Warren* [68] für eine Abschätzung der Stapelfehlerdichte α genutzt werden. Es ist

$$\alpha = \frac{\pi^2 \Delta(2\theta)}{90\sqrt{3} \tan \theta_{hkl,0} L_{hkl}}, \quad (3.3)$$

wobei der Faktor L_{hkl} Richtung und Stärke der Reflexverschiebung der jeweiligen Beugungsordnung beschreibt. Im kfz Fall gilt für die ersten sechs Beugungsmaxima $L_{111} = L_{220} = L_{400} = \frac{1}{4}$, $L_{200} = -\frac{1}{2}$, $L_{311} = -\frac{1}{11}$ und $L_{222} = -\frac{1}{8}$. In Gleichung (3.3) werden Stapelfehlerbeiträge zur Asymmetrie und Breite der Reflexe vernachlässigt. Verglichen mit komplexeren Auswertverfahren wird dadurch die tatsächliche Stapelfehleranzahl im Material unterschätzt, so dass die Gleichung nur für kleine Stapelfehlerdichten bis $\alpha \approx 0,05$ gültig ist [70].

Die Breite der in Abbildung 3.6 gezeigten Röntgenreflexe enthält Informationen über Kristallgröße und Mikroverzerrung des Materials. Um die beiden Größen zu trennen, muss man Annahmen über die funktionale Form des jeweiligen Verbreiterungsanteils machen. Üblich sind hier Gauss-Gauss-, Lorentz-Lorentz- und Lorentz-Gauss-Form für korngrößen- bzw. verzerrungsbedingte Peakverbreiterung³. Nach *Klug & Alexander* [71] ist die letztgenannte Kombination zu bevorzugen, daher wird im Folgenden von einer Lorentz-förmigen Größenverbreiterung und einer Gauss-förmigen Verzerrungsverbreiterung der Reflexe ausgegangen. Da die Auflösung des Diffraktometers, abhängig u.a. von den verwendeten Blenden und der Kanalbreite des Detektors, begrenzt ist, haben die gemessenen Reflexe immer eine endliche Breite. Die Peakbreiten im Diffraktogramm enthalten daher einen zusätzlichen instrumentellen Beitrag. Zur Korrektur der instrumentellen Verbreiterung wurde die Gerätefunktion ermittelt, indem die Peakbreiten einer *LaB₆*-Referenzmessung (NIST 660a) gegen 2θ aufgetragen und der Verlauf mit einer Cagliotti-Funktion gefittet wurde. Nach *Klug & Alexander* [71] berechnet man die korrigierten Peakbreiten $\delta(2\theta)_{\text{korr}}$ gemäß

$$\delta(2\theta)_{\text{korr}} = \delta(2\theta)_{\text{exp}} \sqrt{\left(1 - \frac{\delta(2\theta)_{\text{inst}}^2}{\delta(2\theta)_{\text{exp}}^2}\right)}, \quad (3.4)$$

wobei $\delta(2\theta)_{\text{exp}}$ die gemessene Breite eines Probenreflexes an der Position 2θ und $\delta(2\theta)_{\text{inst}}$ die instrumentelle Verbreiterung an derselben Stelle ist. Für die Entfaltung von Kristallgröße und Mikroverzerrung wechselt man in den Wellenzahlraum. Ist λ die Wellenlänge, 2θ die Reflexposition und $\delta(2\theta)_{\text{korr}}$ die Breite des Reflexes, dann gilt:

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (3.5)$$

$$\delta k = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta \delta(2\theta)_{\text{korr}}. \quad (3.6)$$

Ausgehend von einem Gauss-förmigen Verzerrungs- und einem Lorentz-förmigen Größenverlauf erhält man schließlich:

$$\frac{\delta k_{\text{Größe}}}{\delta k} = 1 - \left(\frac{\delta k_{\text{Verz}}}{\delta k}\right)^2. \quad (3.7)$$

³Natürlich heißt das nicht, dass die Breite selbst einem Gauss- oder Lorentz-förmigen Verlauf folgt, sondern dass der gemessene Reflex als Überlagerung einer Gaussfunktion mit einer Lorentzfunktion angesehen wird. Entsprechend setzt sich die Gesamtbreite des Reflexes dann aus den Breiten der beiden überlagerten Funktionen zusammen.

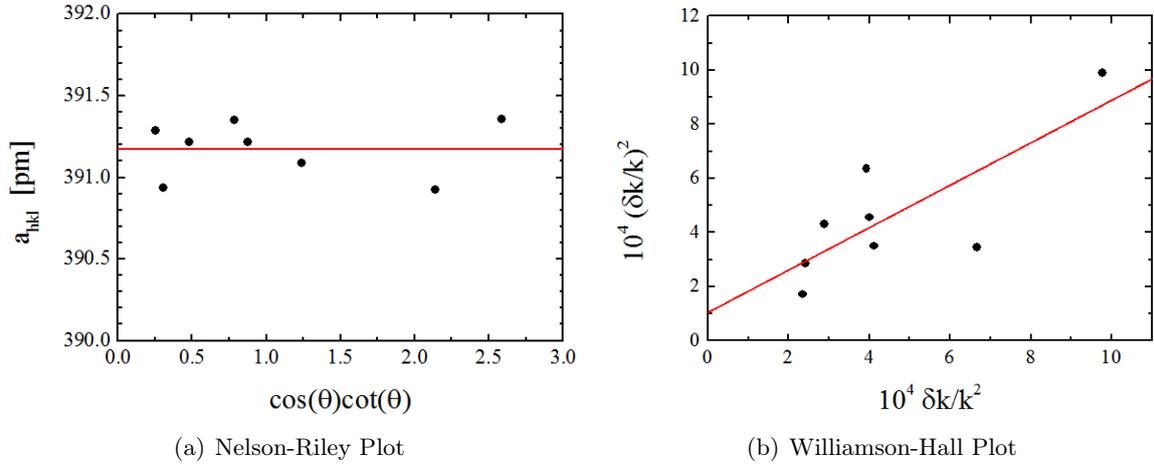


Abbildung 3.8: Regressionsgeraden zur Bestimmung von Gitterkonstante (a) sowie Korngröße und Mikroverzerrung (b). Für die deutliche Streuung der Daten ist in beiden Fällen die elastische Anisotropie des PdAu-Mischkristalls verantwortlich.

Setzt man in (3.7) noch die bekannte *Scherrer*-Gleichung $\delta k_{\text{Größe}} = 2\pi K / \langle L \rangle_{\text{vol}}$ und außerdem $\delta k_{\text{Verz}} = \sqrt{2\pi} \varepsilon_{\text{rms}} k$ ein [71], bekommt man folgende *Williamson-Hall*-Beziehung:

$$\frac{(\delta k)^2}{k^2} = \frac{2\pi K}{\langle L \rangle_{\text{vol}}} \frac{\delta k}{k^2} + 2\pi \varepsilon_{\text{rms}}^2. \quad (3.8)$$

Hier ist $K = 0,83$ die *Scherrer*-Konstante, $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ die volumengemittelte Säulenlänge und ε_{rms} die quadratisch gemittelte Mikroverzerrung. Gleichung (3.8) hat die Form einer Geradengleichung, deren Steigung proportional zu $1/\langle L \rangle_{\text{vol}}$ ist, während der Ordinatenabschnitt die Verzerrung ε_{rms} liefert. Abbildung 3.8(b) zeigt eine Auftragung der aus dem zuvor gezeigten Diffraktogramm (Abb. 3.6) ermittelten Daten mit linearer Regression zur Bestimmung von $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ und ε_{rms} . Statt der mittleren Säulenlänge des kohärent streuenden Volumens $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ wird meistens der volumengemittelte Durchmesser $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ als anschauliches Maß für die Korngröße angegeben. Ausgehend von sphärischen Kristalliten gilt folgende Beziehung [43]:

$$\langle D \rangle_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \langle L \rangle_{\text{vol}}. \quad (3.9)$$

Die Diffraktogramme wurden mit einem *X'Pert Pro* Diffraktometer von *PANalytical* aufgenommen. Die Messung erfolgte in Bragg-Brentano-Geometrie, wobei sowohl Röntgenröhre als auch Detektor jeweils um den Winkel θ relativ zur horizontal fixierten Probe bewegt werden (θ - θ -Geometrie). Das Goniometer des *X'Pert* hat einen Radius von 240 mm. Die Strahlquelle ist eine Kupferröhre, welche die beiden charakteristischen K_{α_1} und K_{α_2} Linien mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 154,0598$ pm und $\lambda_2 = 154,4426$ pm emittiert. Die ebenfalls emittierte K_{β} Strahlung wird auf der Detektorseite von einem Nickelfilter absorbiert. Der Detektor ist ein *PIXcel 1D* Liniendetektor, der mit seinen 255 Kanälen und einer aktiven Länge von $3,347^\circ$ schnelle Messungen bei gleichzeitig guter Statistik ermöglicht. Variable Blenden auf Röhren-

und Detektorseite gewährleisten einerseits, dass immer die vollen $3,347^\circ$ des *PIXcel* beleuchtet werden und halten andererseits den Brennfleck auf der Probe konstant. Dabei öffnen sich Blenden zu größeren Winkeln kontinuierlich, wodurch die eingestrahlte Intensität steigt. Das hat den Vorteil, dass das Signal von Reflexen höherer Ordnung intensiver wird, vergrößert aber leider auch die Reflexasymmetrie infolge des ansteigenden Untergrunds. Gemessen wurde über $2\theta = 30^\circ - 135^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.02° und einer Zählzeit von 100 s pro Schritt. Die Dauer einer Messung betrug etwa 30 Minuten⁴.

Zur Bestimmung der Reflexpositionen und -breiten wurde eine Profilanalyse der einzelnen Peaks mit dem Programm *X'Pert Highscore 3.0b* durchgeführt. Als Peakfunktion wurde die bekannte Pearson-VII Funktion

$$P_{\text{VII}}(2\theta) = I_0 \left[1 + \frac{(2^{1/\mu} - 1)(2\theta - 2\theta_0)^2}{w^2} \right]^{-\mu} \quad (3.10)$$

mit Halbwertsbreite w und Abklingparameter μ gewählt. Abhängig von μ verändert sich ihre Form von Lorentz-förmig ($\mu = 1$) nach Gauss-förmig ($\mu = \infty$). Um außerdem die leichte Peakasymmetrie infolge der variablen Blenden zu berücksichtigen, wird der Reflex links und rechts des Maximums durch zwei Funktionen unterschiedlicher Halbwertsbreite beschrieben, d.h. die eigentliche Anpassung wurde mit der sogenannten Split-Pearson-VII Funktion

$$P_{\text{VII}}^{\text{Split}}(2\theta) = I_0 \left(H(2\theta_0 - 2\theta) \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \frac{(2^{1/\mu} - 1)(2\theta - 2\theta_0)^2}{w_1^2} \right]^{-\mu} + H(2\theta - 2\theta_0) \left[1 + \left(\frac{1+A^{-1}}{A^{-1}} \right)^2 \frac{(2^{1/\mu} - 1)(2\theta - 2\theta_0)^2}{w_2^2} \right]^{-\mu} \right) \quad (3.11)$$

durchgeführt. H ist hier die *Heaviside*-Stufenfunktion und A ein Asymmetrieparameter, der das Verhältnis der Fläche unter der linken Reflexhälfte zu dem unter der rechten Reflexhälfte beschreibt. Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass das gemessene Diffraktogramm eine Überlagerung der beiden K_α Linien von Kupfer ist. Jeder Reflex setzt sich deshalb aus zwei Peaks zusammen, deren Positionen sich aus der Wellenlängendifferenz der K_α Linien ergeben und für deren Intensitäten $I(K_{\alpha_1}) = 2I(K_{\alpha_2})$ gilt. Dem entsprechend passt das Programm *X'Pert Highscore* jeden Reflex mit zwei Split-Pearson-VII Funktionen an. Für die weitere Auswertung wurden jedoch nur die Parameter der K_{α_1} -Reflexe verwendet. Die aus dem Fit erhaltenen Halbwertsbreiten und Peakpositionen der K_{α_1} -Reflexe wurden an ein *Mathematica*-Programm übergeben, um nach dem oben dargestellten Verfahren die Korngröße und Mikroverzerrung zu bestimmen.

Nach Klug & Alexander [71] wird streng genommen die integrale Breite des Reflexes statt der Halbwertsbreite benötigt. Prinzipiell erlauben die Pearson-VII Funktionen auch die Berechnung der integralen Breite. Das Ergebnis ist jedoch von der korrekten Bestimmung des Reflexuntergrundes abhängig und unterliegt mitunter starken Schwankungen. Die Halbwertsbreite ist ein wesentlich robusteres Maß [72, 73] und bietet sich daher als Alternative an.

⁴Hier sind die 255 Kanäle des *PIXcel 1D* Detektors zu beachten wodurch quasi 255 Positionen gleichzeitig gemessen werden. Der Messbereich von 105° geteilt durch die Schrittweite 0.02° ergibt 5250 Schritte. Multipliziert mit der Zählzeit von 100 s erhält man also 525000 s bzw. 8750 min und nach Division durch die Anzahl der Kanäle ergeben sich schließlich 34,3 min.

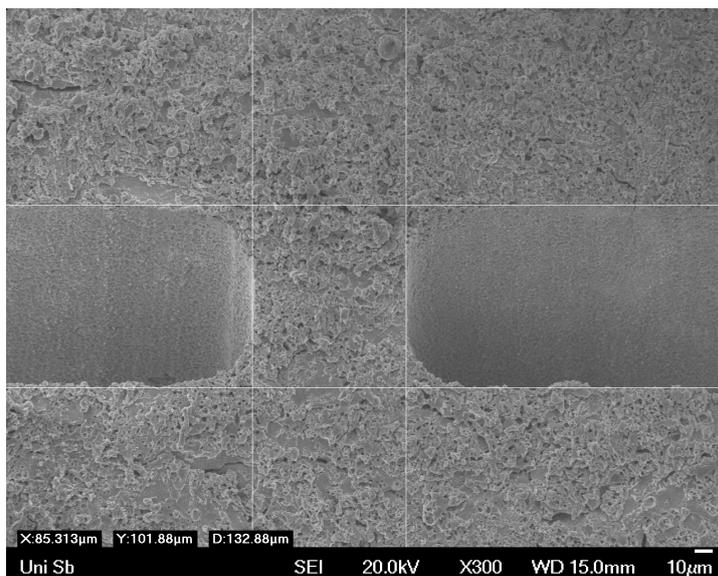


Abbildung 3.9: Querschnittsfläche des Stegs einer SCS in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme. Mit Hilfe des eingblendeten Messwerkzeugs wird die Steghöhe h und Stegbreite w bestimmt.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein stark fokussierter Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet, welcher die Oberfläche abtastet. Je nach Betriebsmodus können u.a. die gestreuten Elektronen, die vom untersuchten Material emittierten Sekundärelektronen oder dessen charakteristische Röntgenstrahlung vom Detektorsystem erfasst werden [74]. Durch systematisches Rastern eines Probenbereichs lassen sich die gewonnenen Informationen zweidimensional darstellen. Beispielsweise ist die Intensität der detektierten Sekundärelektronen abhängig von der Topographie und liefert so ein Bild der Probenoberfläche. Das Auflösungsvermögen moderner Elektronenmikroskope reicht dabei bis hinunter in den Nanometerbereich. Im Vergleich zu optischen Mikroskopen ist außerdem die Schärfentiefe wesentlich größer.

Dank dieser Eigenschaften eignet sich das REM vorzüglich zur Überprüfung der am IMM gefertigten Mikronutstrukturen. Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits erwähnt, ist eine genaue Kenntnis der Probengeometrie erforderlich, um später aus den, durch Verformung der Proben erhaltenen, Kraft-Weg-Kurven aussagekräftige Spannungs-Dehnungskurven berechnen zu können. Deshalb wurden die Proben bei 300-facher Vergrößerung und einem Arbeitsabstand von 17 mm untersucht und vermessen. Trotz dieser für ein REM eher niedrigen Vergrößerung, konnte die Geometrie der Nut submikrometergenau vermessen werden (Abbildung 3.9). Gleichzeitig wurden die Proben zudem auf offensichtliche Mängel wie z.B. Risse oder abgeplatze Ecken geprüft und mangelhafte Exemplare aussortiert.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Röntgenmessungen ermöglichen über die Gitterkonstanten eine erste Abschätzung des Goldgehalts der PdAu-Proben. Der tatsächliche Goldgehalt muss jedoch möglichst genau bestimmt werden, da er einerseits zur Berechnung einer Referenzdichte (vgl. Abschnitt 3.2.4) benötigt wird und andererseits zu Beginn dieser Arbeit

nicht klar war, inwieweit sich kleine Schwankungen der Goldkonzentration auf das mechanische Verhalten der Proben auswirken. Mit einem Auflösungsvermögen von 0,1 gew.% bietet sich die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) zur Untersuchung der Legierungszusammensetzung an. Deshalb wurde das EDX-Spektrum der hergestellten Pellets bei 300-facher Vergrößerung, 20 kV Beschleunigungsspannung und 120 s Messzeit aufgenommen und daraus der Goldgehalt in at.% bestimmt. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden alle Aufnahmen an einem *Jeol 7000 F* REM gemacht, dass mit einem *EDAX TSL Trident* System für EDX, WDX und EBSD⁵ Analysen ausgestattet ist.

3.2.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie

In einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) [75] wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannungen zwischen 100 kV und 1 MV) auf die Probe gerichtet. Im Gegensatz zum Raster-Elektronenmikroskop (REM) entsteht das Bild hier jedoch nicht durch die rückgestreuten Elektronen oder Sekundärelektronen, sondern durch Absorption des Primärstrahls oder durch Diffraktion der Elektronen an den Netzebenen der Probe. Dazu muss die Probe jedoch elektronentransparent, d.h. sehr dünn ($d < 100$ nm) sein. Je nachdem, ob man den Primärstrahl oder einen gebeugten Strahl zur Abbildung nutzt, erhält man eine Hellfeld- bzw. Dunkelfeldaufnahme. Die Hellfeldaufnahme hat Ähnlichkeit mit klassischer Durchlichtmikroskopie. Die absorbierten und gebeugten Anteile des Primärstrahls reduzieren die Intensität, so dass einzelne Kristallite dunkel erscheinen. Bei der Dunkelfeldaufnahme liefern, ähnlich der Röntgendiffraktion, nur die Kristallite einen Beitrag zur Intensität, welche die Bragg-Bedingung erfüllen. Deshalb erscheinen die Kristallite weiß und der Hintergrund schwarz. Wählt man eine andere Position auf dem Debye-Scherrer-Ring bzw. einen Ring höherer Ordnung, verändert

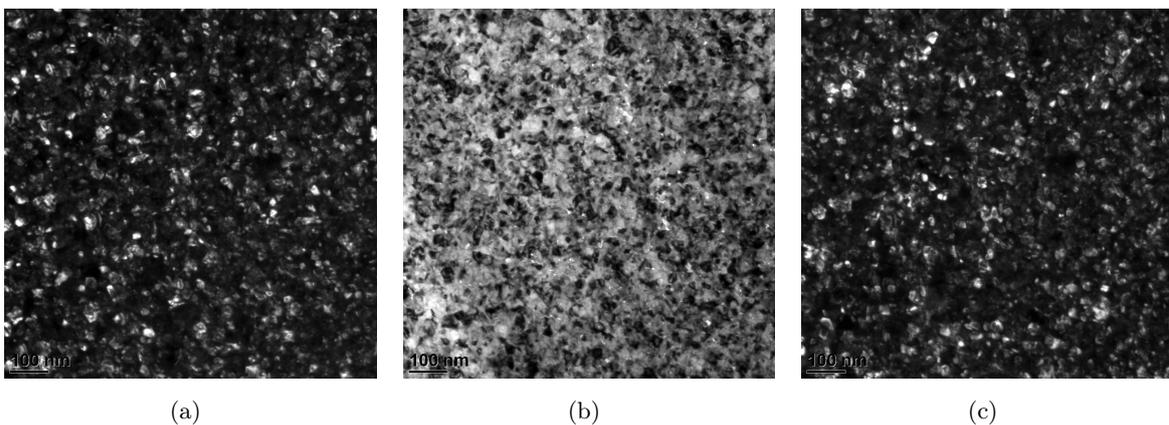


Abbildung 3.10: TEM-Aufnahmen von nk PdAu. (b) Hellfeldaufnahme. (a,c) Dunkelfeldaufnahmen derselben Probenstelle wie in (b) für zwei verschiedene Positionen auf dem $\{111\}$ -Beugungsring. In beiden Bildern erfüllen jeweils andere Kristallite die Bragg-Bedingung. Die Anordnung der Bilder soll den Vergleich zwischen der Hellfeldaufnahme und den beiden Dunkelfeldaufnahmen erleichtern.

⁵WDX: wellenlängendispersive Röntgenanalyse (engl. *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*), EBSD: Rückstreuungsdiffraktion (engl. *electron back-scatter diffraction*)

sich die Dunkelfeldabbildung, da nun andere Körner in Bragg-Orientierung sind. Zur Verdeutlichung zeigen die Bilder 3.10(a) und 3.10(c) zwei verschiedene Dunkelfeldaufnahmen der gleichen Probenstelle und Bild 3.10(b) die zugehörige Hellfeldaufnahme.

Die TEM-Aufnahmen wurden am *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT) mit einem aberrationskorrigierten *FEI Titan 80-300* TEM sowie einem *FEI Tecnai G² F20 X-TWIN* durchgeführt. Um eine gute Statistik bei der Mikrostrukturuntersuchung bzw. der Korngrößenbewertung zu gewährleisten, wurden von jeder Probenstelle vier Dunkelfeldaufnahmen an unterschiedlichen Positionen auf dem $\{111\}$ -Beugungsring gemacht.

3.2.4 Dichtemessung

Edelgaskondensierte Proben, die durch Verdichten des nanokristallinen Ausgangsmaterials entstehen, können abhängig vom aufgebrachten Druck und vom Probenmaterial Hohlräume enthalten. Da Poren bei mechanischer Belastung des Materials zu Rissbildung und vorzeitigem Versagen infolge von Spannungskonzentrationen führen können, sollte die Porosität der Proben möglichst klein sein. Mit der Presse an der IGC können jedoch maximal 2 GPa Druck aufgebracht werden, weil höhere Drücke eine Beschädigung der Hartmetallstempel zur Folge hätten. Deshalb ist es wichtig, die Dichte der Proben zu untersuchen. Sie wurde nach dem Archimedischen Prinzip durch Vergleich des Probengewichts in verschiedenen Medien bestimmt. Dazu wurden die Proben auf einer hochempfindlichen *Sartorius S3D*-Balkenwaage (1 μ g Genauigkeit) gewogen.

Das geometrische Volumen⁶ V_{geo} der Probe setzt sich zusammen aus dem Volumen des nk Materials V_{nk} , dem Volumen der Poren im Inneren der Probe V_{gp} und dem Volumen der offenen Poren an der Probenoberfläche V_{op} .

$$V_{\text{geo}} = V_{\text{nk}} + V_{\text{gp}} + V_{\text{op}} = V_{\text{bulk}} + V_{\text{op}} \quad (3.12)$$

Die Summe aus dem Volumen des nk Materials V_{nk} und dem Volumen der geschlossenen Poren V_{gp} bezeichnet man auch als Bulkvolumen V_{bulk} . Da die Masse der Probe eine Erhaltungsgröße ist, kann man folgende Beziehung aufstellen:

$$M = \rho_{\text{ref}} V_{\text{nk}} = \rho_{\text{bulk}} V_{\text{bulk}} = \rho_{\text{geo}} V_{\text{geo}}. \quad (3.13)$$

Hier ist ρ_{ref} der Literaturwert der Dichte des perfekten Einkristalls. Die Referenzdichte der untersuchten PdAu-Mischkristalle kann berechnet werden, wenn die genaue Zusammensetzung der Legierung und die Gitterkonstante a_{m} des Mischkristalls bekannt sind. Es ist

$$\rho_{\text{ref}} = 4 \frac{m_{\text{Pd}} p_{\text{Pd}} + m_{\text{Au}} p_{\text{Au}}}{a_{\text{m}}^3 N_A}, \quad (3.14)$$

wobei N_A die Avogadrozahl, $m_{\text{Pd}} = 106,42$ g/mol und $m_{\text{Au}} = 196,9665$ g/mol die Atommassen und $p_{\text{Pd}} = 1 - p_{\text{Au}}$ der Palladiumanteil der Legierung ist. Der Vorfaktor 4 entspricht der Anzahl der Atome pro kfz Einheitszelle. Mit den Gleichungen (3.12) und (3.13) können nun

⁶Im Folgenden wird das Exzessvolumen der Korngrenzen vernachlässigt, da es ohne passende Modellvorstellung nur sehr schwer von den anderen Beiträgen separiert werden kann. Siehe dazu auch die Anmerkung am Ende dieses Abschnitts.

geometrische Dichte und Bulkdichte bestimmt werden, ohne die Volumina zu kennen. Zuerst wird dazu das Gewicht G_1 der für 24 Stunden im Exsikkator getrockneten Probe gemessen. Unter Berücksichtigung des Auftriebs in Luft gilt:

$$G_1 = \rho_{\text{geo}}V_{\text{geo}} - \rho_{\text{Luft}}V_{\text{bulk}} \stackrel{(3.12),(3.13)}{=} (\rho_{\text{bulk}} - \rho_{\text{Luft}})V_{\text{bulk}}. \quad (3.15)$$

Danach wird die Probe weitere 24 Stunden in Diethylphthalat (DEP) eingelegt, und schließlich das Gewicht G_2 der Probe in DEP bestimmt:

$$G_2 = \rho_{\text{geo}}V_{\text{geo}} - \rho_{\text{DEP}}V_{\text{bulk}} = (\rho_{\text{bulk}} - \rho_{\text{DEP}})V_{\text{bulk}}. \quad (3.16)$$

DEP ist eine Substanz, die Metalle besonders gut benetzt und auch in die offenen Poren der Probenoberfläche dringt. Nach Abwischen des überschüssigen DEP wird die Probe mit gefüllten offenen Poren an Luft gewogen und man erhält

$$\begin{aligned} G_3 &= \rho_{\text{bulk}}V_{\text{bulk}} + \rho_{\text{DEP}}V_{\text{op}} - \rho_{\text{Luft}}V_{\text{geo}} \\ &= G_1 + (\rho_{\text{DEP}} - \rho_{\text{Luft}})V_{\text{op}} \\ &= (\rho_{\text{geo}} - \rho_{\text{Luft}})V_{\text{geo}} + \rho_{\text{DEP}}V_{\text{op}}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Setzt man die Gleichungen 3.12-3.17 ineinander ein, findet man schließlich die gesuchten Formeln für die geometrische Dichte und die Bulkdichte in Abhängigkeit der gemessenen Gewichte G_i und den Referenzwerten der Dichten von DEP und Luft:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{G_1\rho_{\text{DEP}} - G_2\rho_{\text{Luft}}}{G_1 - G_2} \quad (3.18)$$

$$\rho_{\text{geo}} = \frac{G_1\rho_{\text{DEP}} - G_2\rho_{\text{Luft}}}{G_3 - G_2}. \quad (3.19)$$

Die Porosität P ist das Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen der Probe. Mit Gleichung 3.13 können auch hier die Volumina ersetzt werden, um die Porosität in Abhängigkeit der Dichten darzustellen:

$$P = \frac{V_{\text{op}} + V_{\text{gp}}}{V_{\text{geo}}} = 1 - \frac{V_{\text{nc}}}{V_{\text{geo}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{geo}}}{\rho_{\text{ref}}}. \quad (3.20)$$

Edelgaskondensierte PdAu-Proben mit Korngrößen von etwa 10 nm ($\langle D \rangle_{\text{vol}}$) haben üblicherweise eine Porosität von 4-10 %. Aufgrund des hohen Zeitaufwands der Messung und dem Risiko, die fragilen SCS-Proben zu beschädigen, wurde auf eine Bestimmung der Dichten aller Proben verzichtet. Stattdessen wurden nur Stichproben durchgeführt (s. Tabelle A.2). Um gegebenenfalls nachträglich die Dichten bestimmen zu können, sind die beim Ausschneiden der SCS-Geometrie anfallenden Randstücke in einem Gefrierschrank aufbewahrt worden. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Dichte von nk Materialien außerdem durch das in den Korngrenzen gespeicherte Exzessvolumen [66, 76, 77] reduziert wird. Dieses Korngrenzenexzessvolumen kann eine Dichtereduktion von 2-3 % zur Folge haben. Da es jedoch schwierig ist die genaue Größe des Exzessvolumens zu bestimmen, wurde es bei der Herleitung der Gleichungen ignoriert. Eine Berechnung der Porosität nach (3.20) wird folglich das Porenvolumen überschätzen und ergibt deshalb eine obere Grenze für die tatsächliche Probenporosität.

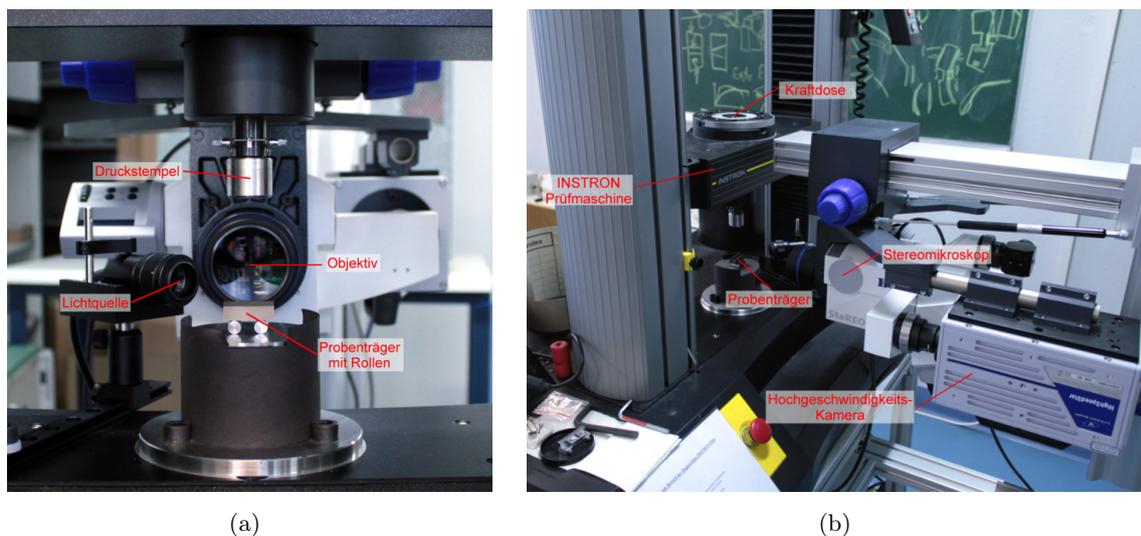


Abbildung 3.11: Komponenten des Versuchsaufbaus zur Messung der plastischen Verformung von PdAu-SCS.

3.3 Plastische Verformung

3.3.1 Versuchsaufbau

Die Verformung der PdAu-SCS erfolgte bei Raumtemperatur an einer *INSTRON 5564* Prüfmaschine mit 1 kN Kraftdose und Doppelspindeltrieb. Um eine optimale Versteifung für Druckversuche zu gewährleisten, wurden alle Federn und Spannzeuge ausgebaut und der obere Druckstempel direkt mit der Kraftdose verbunden. Der untere Probenträger ist ein auf Hartmetallrollen gelagerter Wagen, der durch seinen geringen Rollwiderstand das Abscheren der Proben ermöglicht⁷ (Abb. 3.11(a)). Die SCS werden auf den Wagen gestellt und durch Absenken des oberen Druckstempels uniaxial belastet. Über die Traversengeschwindigkeit (Querhauptgeschwindigkeit) v_s können verschiedene Dehnraten $\dot{\epsilon}_a$ realisiert werden. Die Geschwindigkeit zu einer bestimmten Dehnrate kann mit der Steghöhe h der SCS über $v_s = \dot{\epsilon}_a h$ berechnet werden. Da die *INSTRON* keine Möglichkeit zur Rückkopplung eines Dehnungssignals bietet, wurden die Verformungen alle mit konstanter Traversengeschwindigkeit durchgeführt. Streng genommen ist die Dehnrate dann nicht konstant, sondern steigt während der Druckverformung an. Über v_s kann daher eigentlich nur die Anfangsdehnrade eingestellt werden. Bei 100 μm Steghöhe und $0,01 \text{ s}^{-1}$ Anfangsdehnrade ergibt sich z.B. eine Traversengeschwindigkeit von $1 \mu\text{m/s}$. Mit dieser Geschwindigkeit ist die effektive Dehnrade nach 20% Druckdehnung, d.h. bei einer verbleibenden Steghöhe von $80 \mu\text{m}$, dann $0,0125 \text{ s}^{-1}$. Das ist relativ gesehen zwar ein Anstieg um 25%, gemessen an der Frage ob die Probe mit einer Dehnrade von $0,01 \text{ s}^{-1}$ oder $0,1 \text{ s}^{-1}$ verformt

⁷In den Arbeiten von *Rittel et al.* [21, 78] wurden größere SCS ohne Hilfsmittel zwischen den Druckplatten einer Prüfmaschine verformt. Die dabei auftretende Reibung zwischen Probe und Stempel behindert die Scherung der Probe und führt, im Vergleich zum Standardzugversuch, zu einer bis zu 20% erhöhten Fließspannung. In einer dieser Arbeit vorangehenden Studie wurde von *Ames* [79] gezeigt, dass die Abweichung in der Fließspannung durch Einsatz eines rollengelagerten Probenträgers nahezu halbiert wird.

wurde, fällt der Anstieg aber nicht ins Gewicht. Im Folgenden wird deshalb der Einfachheit halber die Anfangsdehnrate als konstant angenommen und mit $\dot{\epsilon}_a$ gleichgesetzt.

Da die SCS nur 7 mm lang sind und darüber hinaus die plastische Verformung im etwa 100 μm hohen Stegbereich lokalisiert ist, müssen im Druckversuch sehr kleine Längenänderungen (einige 10 μm) aufgezeichnet werden. In Verbindung mit den großen Spannungen, denen nk Materialien, wie das hier untersuchte PdAu, standhalten, kann der Einfluss der Maschinensteifigkeit auf die Messung der Deformation nicht vernachlässigt werden. Das Traversensignal der Prüfmaschine ist daher ungeeignet, um die Längenänderung solch kleiner Proben wiederzugeben. Deshalb wurde die Deformation der Proben optisch erfasst und mit Hilfe der digitalen Bildkorrelation (DIC, engl. *digital image correlation*) ausgewertet (s. Abschnitt 3.3.2).

Das hierfür eingesetzte System von *LaVision* besteht aus einem *Zeiss SteReo Discovery V12* Stereomikroskop mit *Plan S 1.0x* Objektiv (81 mm Brennweite, max. 100-fache Vergrößerung) und einer *HighSpeedStar 3G* Hochgeschwindigkeitskamera mit Ein-Megapixel CCD-Chip. Das Stereomikroskop ermöglicht es, bei Bedarf die Beleuchtung über das zweite Okular einzukoppeln und so punktgenau auf die Probe zu fokussieren. Die Hochgeschwindigkeitskamera ist nötig, um auch Verformungen mit Dehnraten $> 10^{-2} \text{s}^{-1}$ aufzeichnen zu können. Als Lichtquelle dient eine *Prior Lumen 200* Halogen-Metalldampflampe mit regelbarer Blende. Das Kraftsignal der Prüfmaschine wird als analoge Spannung im Bereich $\pm 10 \text{V}$ an einen D/A-Wandler gesendet und synchronisiert mit den von der Kamera aufgenommenen Bildern gespeichert. Die verschiedenen Komponenten des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 3.11 gezeigt.

3.3.2 Optische Verschiebungsmessung

In diesem Abschnitt wird zuerst erläutert, wie Verschiebungen mittels DIC bestimmt werden. Da die Qualität der Aufnahmen einen großen Einfluss auf die Zuverlässigkeit der DIC Auswertung hat, wird anschließend das Beleuchtungsproblem diskutiert.

Digitale Bildkorrelation

Die optische Messung des Verformungsweges erfolgt mit Hilfe der Bildanalysesoftware *LaVision DaVis 7.2* durch Vergleich zweier aufeinander folgender Graustufenbilder. Die Grundidee ist dabei, die zweite Aufnahme gegen die erste zu verschieben, bis die beste Übereinstimmung der sichtbaren Strukturen erreicht ist. Mathematisch kann der Grad der Übereinstimmung zweier Funktionen $g(x)$ und $h(x)$ durch die Korrelationsfunktion

$$y(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x + \zeta)h(x)dx = g(x) * h(x) \quad (3.21)$$

beschrieben werden. Wie in Abbildung 3.12 dargestellt, ist $y(\zeta)$ genau dann maximal, wenn die um ζ verschobene Funktion $g(x + \zeta)$ mit $h(x)$ zusammenfällt⁸. Können $g(x)$ und $h(x)$ nicht exakt zur Deckung gebracht werden, wie das bei realen Funktionen (bzw. Bildern) i.A. der Fall ist, so ist das Maximum von $y(\zeta)$ ein Maß für die bestmögliche Übereinstimmung. Die Kor-

⁸Hier werden endliche Funktionen betrachtet. Würde man eine unendlich ausgedehnte, periodische Funktion konstanter Amplitude mit sich selbst überlagern, dann existieren mehrere gleich große Maxima von $y(\zeta)$.

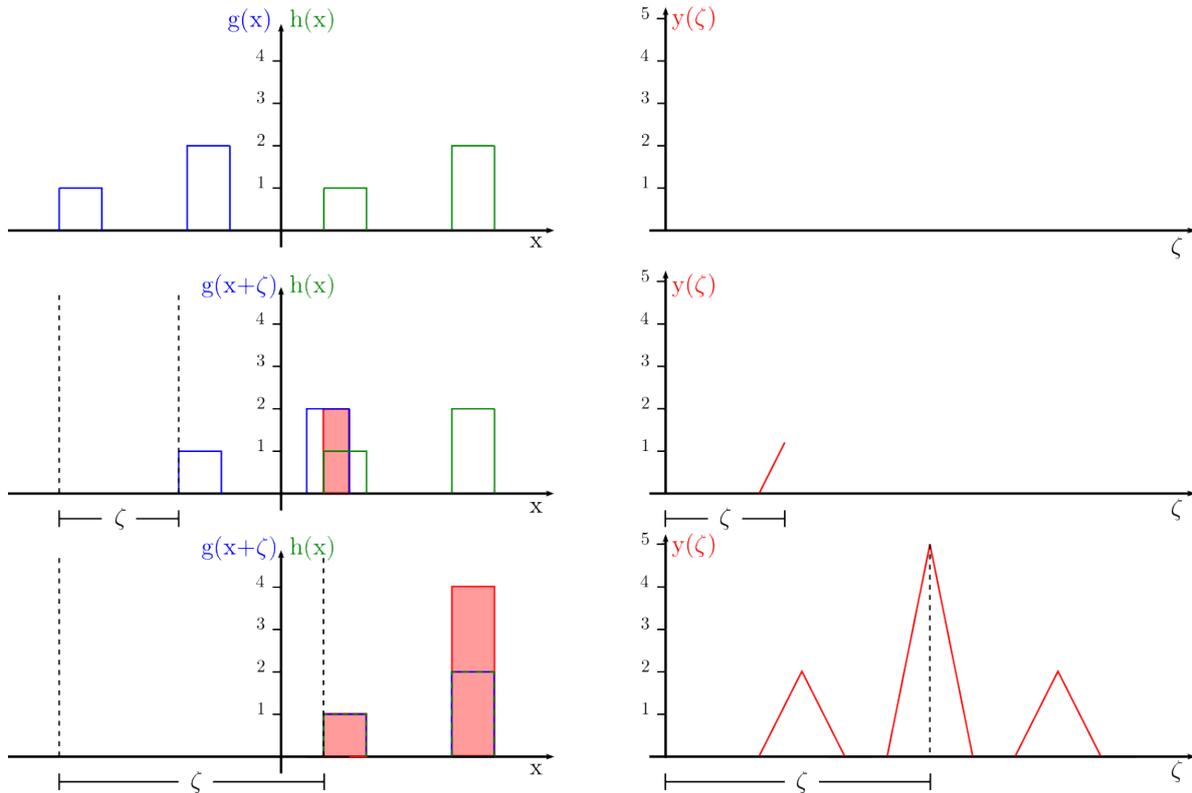


Abbildung 3.12: Graphische Darstellung der Korrelation zweier Funktionen $g(x)$ und $h(x)$. Links sind die beiden Funktionen sowie ihr Produkt (rote Kurve) für verschiedene Werte von ζ dargestellt. Rechts ist die Korrelationsfunktion $y(\zeta)$ zu sehen. Ihr Wert entspricht dem Flächeninhalt der roten Bereiche.

relationsfunktion kann leicht auf den zweidimensionalen Fall erweitert werden. Berücksichtigt man außerdem, dass digitale Bildformate aus Pixeln bestehen und statt einem kontinuierlichen Intensitätsverlauf nur diskrete Intensitätswerte speichern, ergibt sich folgende Darstellung:

$$R_{r,s} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M I_A[i+r, j+s] \cdot I_B[i, j]. \quad (3.22)$$

Hier ist $I_k[i, j]$ der Intensitätswert des Pixels in der i -ten Zeile und j -ten Spalte von Bild k , r und s sind die horizontalen und vertikalen Verschiebungen, N und M geben die Anzahl an Pixeln pro Zeile bzw. Spalte an. Mit Gleichung (3.22) kann man bereits die Korrelation zweier Bilder berechnen und aus ihrem Maximum die Verschiebung bestimmen. Allerdings ist der Rechenaufwand enorm, da für jede r, s -Kombination $N \cdot M$ Produkte aufsummiert werden müssen. Für ein Bild mit 1024×1024 Pixeln sind das $1024^2 \approx 10^6$ Operationen pro Verschiebungsincrement. Abhilfe schafft das Korrelationstheorem, welches besagt, dass die Korrelationsfunktion ein Transformationspaar mit dem Produkt der jeweiligen Fourier-Transformierten bildet [80]:

$$\mathcal{F}[y(\zeta)] = \mathcal{F}[g(x) * h(x)] = G(k) \cdot H^*(k) = Y(k). \quad (3.23)$$

Statt der aufwendigen Berechnung der Doppelsumme in (3.22) bestimmt man also die Fourier-Transformation $G(k)$ des ersten Signals und die komplex-konjugierte Transformation $H^*(k)$

des zweiten Signals, bildet das Produkt $Y(k)$ und erhält nach Rücktransformation den gesuchten Wert von $y(\zeta)$. Zur Berechnung der diskreten Fourier-Transformation (DFT) mit einem Computer stehen mehrere potente Algorithmen zur Verfügung. Der bekannteste ist die schnelle Fourier-Transformation (FFT, engl. *fast Fourier transformation*), die auch von der *DaVis* Software verwendet wird. Der ursprüngliche Algorithmus von *Cooley & Tukey* [81] ist in den vergangenen Jahren mehrfach optimiert und für viele Spezialfälle angepasst worden [80, 82, 83]. Die Effizienz der Berechnung hängt letztlich von der speziellen Umsetzung der FFT ab, der Rechenaufwand wird jedoch mindestens von $\mathcal{O}(N^2)$ in (3.22) auf $\mathcal{O}(N \log N)$ Operationen reduziert.

In der Regel wird der Übergang zum nächsten Bild nicht von nur einem einzigen Verschiebungsvektor beschrieben, sondern durch Unterteilung des Bildes in quadratische Bereiche und Bestimmung der Verschiebung jedes Bildquadrats ein Vektorfeld lokaler Verschiebungen bestimmt (Abb. 3.13). Auf diese Weise wird berücksichtigt, dass sich, z.B. bei plastischer Deformation, Strukturen im Bild gegeneinander verschieben können. Im Fall der SCS Proben ist für die Kraft-Weg-Kurve letztlich nur die uniaxiale Längenänderung der Probe bzw. des Bildausschnitts von Interesse. Diese erhält man nach Mittelung über die vertikalen Komponenten des Vektorfelds.

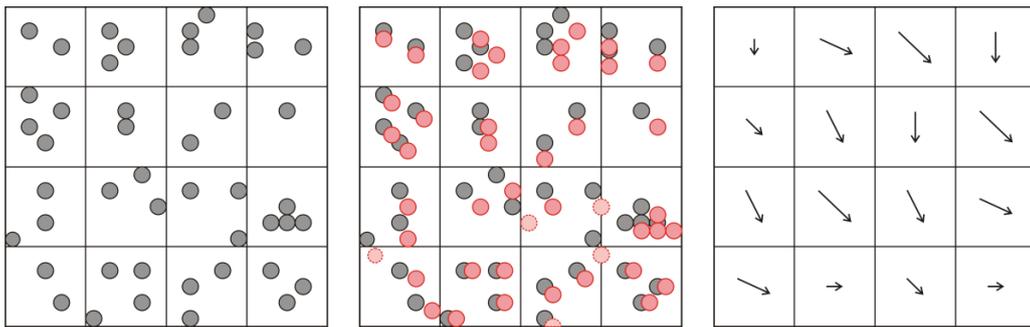


Abbildung 3.13: Skizze zur Bestimmung des Verschiebungsvektorfeldes mittels DIC. Das ursprüngliche Bild (grau) und die veränderte Aufnahme (rot) werden in kleine Ausschnitte unterteilt und es wird jeweils das Maximum der Korrelationsfunktion bestimmt, wodurch sich das rechts dargestellte Vektorfeld mit einem Verschiebungsvektor pro Bildbereich ergibt. Eine starre Partitionierung, wie hier angedeutet, hat den Nachteil, dass Randpixel ihre Zelle verlassen können (Punkte mit gestricheltem Rand) und dann nicht mehr zum Korrelationsintegral beitragen. Üblicherweise wird deshalb eine gewisse Überlappung der Bereiche zugelassen.

Ein besonderes Problem ergibt sich aus der starken Vergrößerung, die zur Aufnahme der Verformung der SCS nötig ist. Die Amplitude der Relativbewegung von optischem System und Probe infolge von Gebäudeschwingungen liegt, trotz der in Abbildung 3.11(b) gezeigten massiven und gut versteiften Halterung des optischen Systems, in der Größenordnung von einigen μm . Das erzeugt einen Versatz von Bild zu Bild, der oft sogar größer als die Deformation der Probe ist. Vor der Auswertung der verformungsbedingten Verschiebung von oberer und unterer Probenhälfte muss daher das Wackeln beseitigt werden. Dazu wird in der *DaVis* Software ein kleiner, quadratischer Bildausschnitt im ersten Bild der Aufnahme markiert. Die Software verschiebt dann, ebenfalls mit Hilfe des DIC Algorithmus, alle nachfolgenden Bilder so, dass

der markierte Ausschnitt immer deckungsgleich ist. Die Horizontale durch den Punkt, an dem diese Schwingungskorrektur durchgeführt wurde (rote Linie in Abb. 3.14), markiert den Nullpunkt des Auswertefensters [84]. Anschließend wird ein rechteckiger Bereich auf der anderen Probenhälfte ausgewählt und dort das Verschiebungsfeld relativ zum Nullpunkt bestimmt. Der

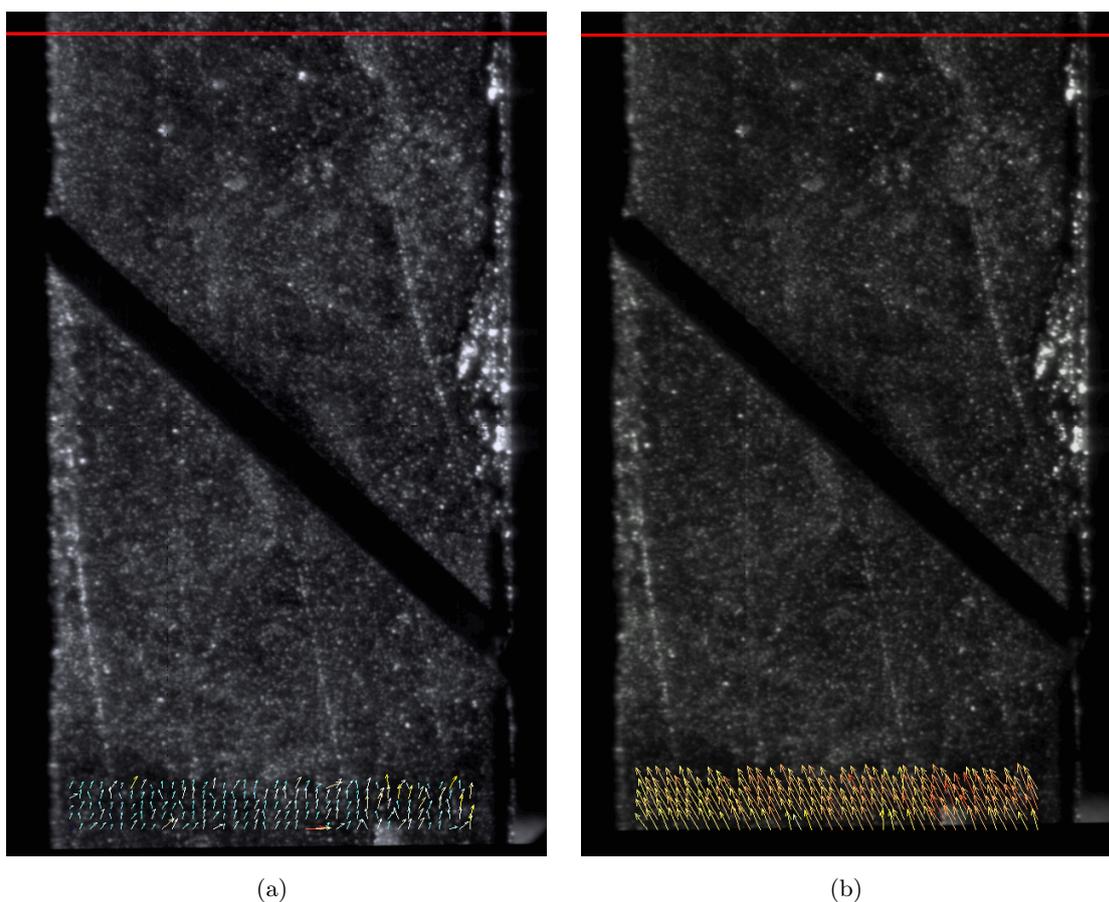


Abbildung 3.14: DIC Verschiebungsvektoren unterschiedlicher Deformationsstadien. Zuerst wird der Steg der SCS uniaxial komprimiert (a), bis die Probe bei weiterer Verformung schließlich abschert (b). Die rote Linie markiert den Nullpunkt der Schwingungskorrektur gegen den die vertikale Verschiebung bestimmt wird.

vertikale Abstand zwischen diesem Bereich und dem Nullniveau ist die Auswertelänge L_0 . Sie wird später zur Berechnung von Spannungs-Dehnungskurven benötigt. Abbildung 3.14 zeigt die DIC-Vektoren einer SCS in verschiedenen Stadien der Deformation. Der Steg erfährt zunächst eine nahezu uniaxiale Kompression (Abb. 3.14(a)) und schert schließlich unter 45° ab (Abb. 3.14(b)). Aus der Länge der Verschiebungsvektoren erhält man schließlich die Kraft-Weg-Kurve der Verformung, indem die mit jedem Bild synchronisierten Kraftwerte der Prüfmaschine gegen die mittlere vertikale Verschiebung aufgetragen werden. Das Resultat zeigt exemplarisch Abbildung 3.15.

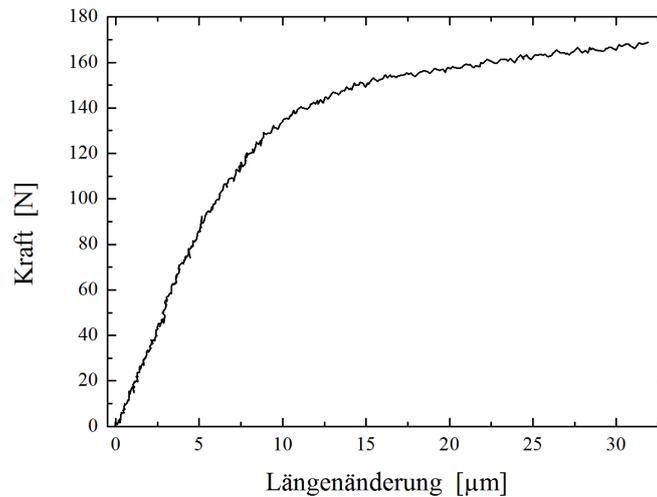


Abbildung 3.15: Kraft-Weg-Graph einer SCS nach DIC-Auswertung.

Beleuchtung und Aufnahmequalität

Die Auswertung mittels DIC beruht auf der Annahme, dass die einzige Ursache für eine Veränderung des Bildkontrastes deformationsbedingte Verschiebungen sind. Im Gegensatz zum menschlichen Auge erkennt das Verfahren keine zusammenhängenden Strukturen, sondern arbeitet ausschließlich mit Intensitätswerten. Daher spielt die Beleuchtung der Probe eine besonders wichtige Rolle. Sie muss einerseits intensiv genug sein, um trotz kurzer Belichtungszeiten bei schnellen Verformungen noch deutliche Bilder zu liefern, andererseits eine gleichmäßige und gradientenfreie Ausleuchtung des auszuwertenden Bildbereichs sicherstellen. Wie sich herausgestellt hat, ist insbesondere die zweite Forderung nicht immer leicht zu erfüllen.

Theoretisch ist es vorteilhaft, die Beleuchtung durch das zweite Okular des Stereomikroskops zu führen, weil das Licht dann mit dem Objektiv des Mikroskops fokussiert wird und gerade den anvisierten Bereich der Probe intensiv beleuchtet. In der Praxis hat sich diese, eigentlich elegante Lösung jedoch als problematisch erwiesen. Die starke Fokussierung des Lichts hat nämlich eine inhomogene Intensitätsverteilung zur Folge, die wegen des nahezu senkrechten Lichteinfalls außerdem sensibel auf Veränderungen des Winkels zwischen Probe und Objektiv reagiert. Abbildung 3.16 demonstriert diesen Effekt. Der über die Probe wandernde Lichtfleck verfälscht die DIC-Auswertung, so dass schlimmstenfalls nicht die Deformation der Probe, sondern die Bewegung des Lichtflecks ausgewertet wird. Offensichtlich wird eine Beleuchtungsmethode benötigt, die weniger empfindlich auf leichte Verkippungen der Probe bzw. deren Bewegung relativ zum optischen System reagiert. Die technische Lösung ist in Aufnahme 3.11(a) zu sehen. Statt den Lichtleiter der Lampe mit einem Okular des Mikroskops zu verbinden, wird er mit einem Diffusor versehen und schräg auf die Probe gerichtet. Durch den schrägen Lichteinfall liegt das Reflexionsmaximum nicht mehr auf der optischen Achse des Objektivs, so dass eine leichte Verkippung der belasteten Probe kaum Auswirkung auf die Beleuchtung hat. Ein Nachteil dieser Lösung, ist dass die Gesamtintensität im Vergleich zur fokussierenden Beleuchtung deutlich abnimmt. Die verwendete Halogen-Metalldampfampe hatte jedoch genug Helligkeitsreserve, um den Intensitätsverlust in einem akzeptablen Rahmen zu halten.

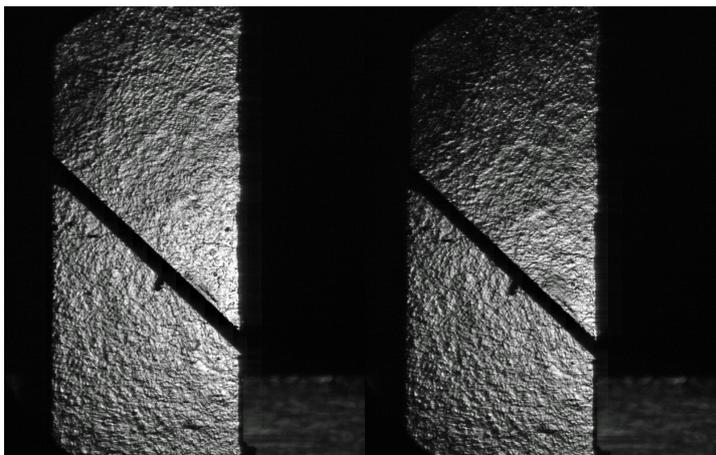


Abbildung 3.16: Beispiel für inhomogene Ausleuchtung. Links ist die Probe zu Beginn des Versuchs zu sehen, rechts nach Belastung. Das rechte Bild zeigt eine deutliche Veränderung der Intensitätsverteilung infolge einer geringfügigen Verkippung der Probe während der Verformung.

Auflösung

Zum Abschluss werden im Folgenden einige Überlegungen zur Genauigkeit des Verfahrens angestellt. Bei der DIC werden Bilder pixelweise gegeneinander verschoben, d.h. die Auflösung ist durch den Größenmaßstab eines Pixels bestimmt. Bei maximaler Vergrößerung bildet das Stereomikroskop einen quadratischen Bereich von etwa 1,6 mm Seitenlänge auf dem Ein-Megapixel-CCD der Kamera ab. Die Ortsauflösung ist demnach etwa $1,6 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. Die *DaVis* Software

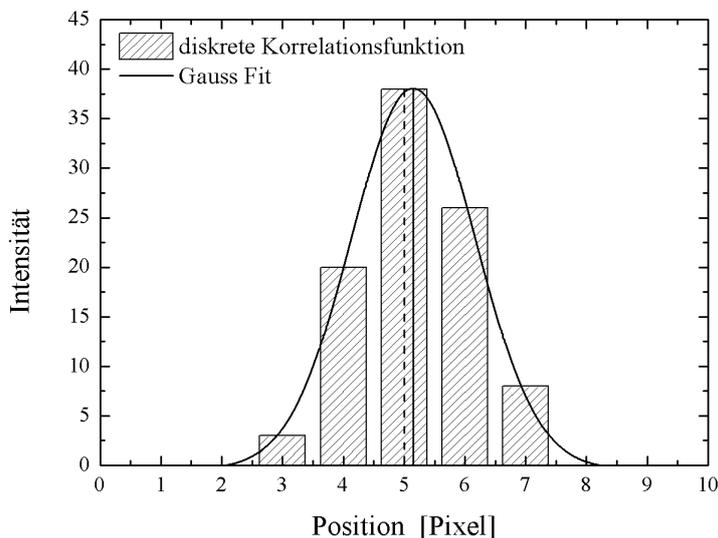


Abbildung 3.17: Subpixelgenaue Bestimmung des Korrelationsmaximums. Die diskrete Korrelationsfunktion hat ihr Maximum bei einem ganzzahligen Vielfachen der Diskretisierungseinheit, also in diesem Fall bei 5 Pixeln (gestrichelte Linie). Wenn die diskrete Verteilung ein Gausförmiges Profil repräsentiert, kann die tatsächliche Position des Maximums per Fit rekonstruiert werden (durchgezogene Linie).

benutzt jedoch einen einfachen Trick, um die Verschiebung noch genauer zu bestimmen. Unter der Annahme, dass die auf den CCD auftreffenden Intensitätsmaxima ein Gauss-förmiges Profil haben und folglich auch das Korrelationsmaximum Gauss-förmig ist, kann die Position des Maximums subpixelgenau erfasst werden, indem die diskrete Korrelationsfunktion mit einer Gaussfunktion angepasst wird (Abb. 3.17). Das Programm kann damit Verschiebungen ab etwa $0,5\ \mu\text{m}$ reproduzierbar auswerten, woraus – bezogen auf die maximale Deformation von SCS Proben mit typischen Verformungswegen von $35\ \mu\text{m}$ – ein Fehler von $1,4\%$ folgt⁹.

3.3.3 Erzeugung von Spannungs-Dehnungskurven

Die im vorigen Abschnitt bestimmten Kraft-Weg-Kurven müssen, will man Proben untereinander vergleichen und mechanische Effekte untersuchen, in geometrieunabhängige Spannungs-Dehnungskurven überführt werden. Da sich während der Verformung der SCS im Steg ein komplexer, dreidimensionaler Spannungs- und Dehnungszustand ausbildet [21, 79, 85–87], kann die Spannungs-Dehnungskurve einer SCS, im Gegensatz zum Zugversuch, nicht rein analytisch über die bekannten Beziehungen für technische bzw. wahre Dehnungen ε und Spannungen σ

$$\varepsilon_{\text{tech}} = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad \sigma_{\text{tech}} = \frac{F}{A_0}, \quad (3.24)$$

$$\varepsilon_{\text{wahr}} = \ln(1 + \varepsilon_{\text{tech}}), \quad \sigma_{\text{wahr}} = \sigma_{\text{tech}}(1 + \varepsilon_{\text{tech}}), \quad (3.25)$$

aus Anfangslänge L_0 , Längenänderung ΔL , anfänglichem Probenquerschnitt A_0 und anliegender Kraft F berechnet werden. *Rittel et al.* [21] haben gezeigt, dass die Spannungs-Dehnungskurve einer SCS stattdessen mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) bestimmt werden kann. Dabei wird die Verformung eines 3D-Modells der Probe mittels FEM simuliert und die berechnete Kraft-Verlängerungs-Kurve mit der gemessenen Kurve verglichen. Die Eingabeparameter des in der Simulation genutzten Materialgesetzes (siehe folgender Abschnitt) werden anschließend angepasst und eine neue Simulation gestartet. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis die simulierte Kraft-Weg-Kurve deckungsgleich mit den gemessenen Daten ist. Die Spannungs-Dehnungskurve kann dann entweder durch Mittelung über die Elemente im Stegbereich der SCS oder direkt aus dem gewählten Verfestigungsgesetz bestimmt werden.

FEM Simulation

Im Folgenden wird die FEM-Simulation der Proben mit dem Programm *Abaqus* beschrieben. Das Verfahren entspricht im wesentlichen den Ausführungen in [22]. In *Abaqus* wird zunächst ein maßstabsgetreues Modell der Probe erstellt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die experimentelle Kraft-Weg-Kurve optisch an einem etwa $1,6\ \text{mm}$ hohen Ausschnitt der Probe bestimmt wurde. Statt der realen Probenhöhe von $7\ \text{mm}$ wird für die Höhe des Modells daher die Auswertelänge L_0 der DIC verwendet (s. Tab. A.1), um die Vergleichbarkeit von

⁹Offenbar wird dieser Fehler für kleine Verformungen sehr groß. Allerdings handelt es sich hier um ein statistisches Problem, denn erstens ist die Verschiebung pro Bild der Mittelwert einer großen Anzahl von Verschiebungsvektoren und zweitens setzt sich die Kraft-Weg-Kurve aus vielen Einzelmessungen zusammen. Aufgrund der hohen Datenpunktdichte ist der tatsächliche Fehler der Methode nochmal deutlich kleiner, als in dieser „worst case“ Abschätzung.

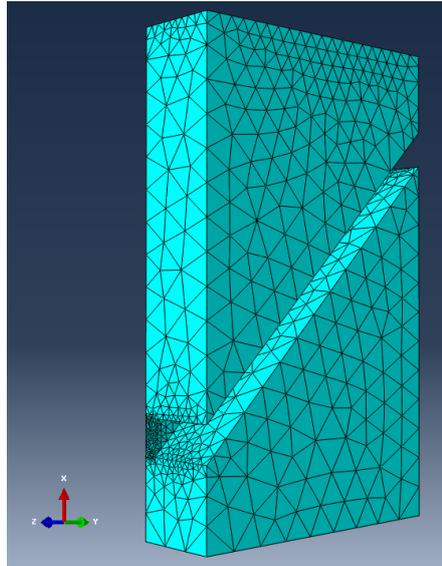


Abbildung 3.18: Unterteilung des Modells in finite Elemente (*Mesh*).

experimentellen und simulierten Daten zu gewährleisten [84]. Die Symmetrie der SCS erlaubt außerdem Rechenzeit zu sparen, indem das Modell, und damit auch die Anzahl der Elemente, halbiert wird. Das in Abbildung 3.18 gezeigte Modell wird durch ein Gitternetz (*Mesh*) in tetragonale Elemente vom Typ *C3D10M* unterteilt. Da die plastische Verformung im Steg lokalisiert ist, wird dort, zur Verbesserung der Präzision, ein deutlich feineres Mesh, und damit eine größere Elementdichte, verwendet. Die untere Druckfläche des Modells wird eingespannt, d.h. es werden keine Translations- oder Rotationsfreiheitsgrade zugelassen. Die Verformung des Modells geschieht dann durch eine uniforme vertikale Verschiebung der oberen Druckfläche entsprechend der maximalen Längenänderung im Experiment. Die Antwort des Materials auf die Deformation wird durch ein benutzerdefiniertes Materialgesetz beschrieben, welches über die *UMAT*-Subroutine von *Abaqus* bereitgestellt wird. Implementiert wurde ein Materialgesetz, das im elastischen Bereich der Verformung einem linearen Hook'schen Verlauf $\sigma(\varepsilon_a) = E\varepsilon_a$ folgt und im Plastischen mit einem, um einen linearen Verfestigungsterm erweiterten, *Voce*-Gesetz [88] anschließt, welches folgende Form hat:

$$\sigma(\varepsilon_p) = \sigma_0 + \Theta_\infty \varepsilon_p + (\sigma_\infty - \sigma_0) \left[1 - \exp\left(\frac{\Theta_\infty - \Theta_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \varepsilon_p\right) \right]. \quad (3.26)$$

Hier markiert die Spannung σ_0 das Ende des linear elastischen Bereichs, Θ_0 ist die Steigung bei σ_0 und daher gleich dem Elastizitätsmodul E , Θ_∞ ist die Steigung der Kurve bei großer plastischer Dehnung ε_p (Verfestigungsterm) und σ_∞ legt die Größe des Übergangsbereichs zwischen linearer Elastizität und linearer Verfestigung fest. Die Bedeutung der verschiedenen Größen ist in Abbildung 3.19 noch einmal verdeutlicht. Ein weiterer Eingabeparameter der Simulation ist die Poissonzahl, welche durch Ultraschallmessung an nk PdAu zu $\nu = 0.39$ bestimmt wurde. Die eigentliche Simulation des Verformungsverhaltens geschieht dann im Rahmen einer ratenunabhängigen Elasto-Plastizitätstheorie [89], d.h. unter der Annahme eines quasi-statischen Materialverhaltens. Diese Annahme ist, in Anbetracht der verhältnismäßig langsamen Dehnra-

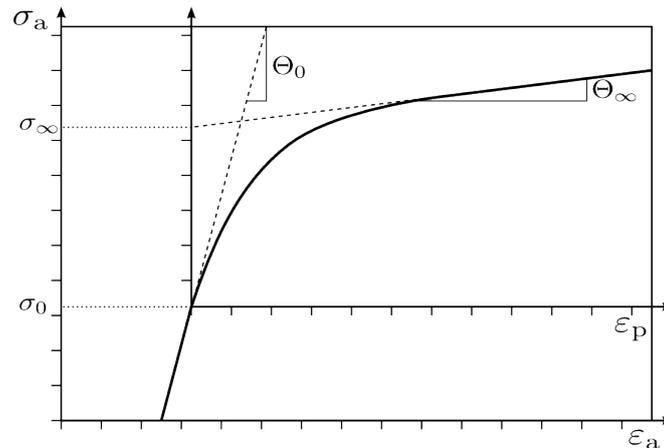


Abbildung 3.19: Graph des Materialgesetzes zur Veranschaulichung der Größen in Gl. (3.26). Nach einem linear elastischen Anstieg schließt sich bei der Spannung σ_0 das *Voce*-Gesetz mit linearer Verfestigung an (kleines Koordinatensystem). Die Differenzierbarkeit der Kurve wird durch $\Theta_0 = E$ gewahrt. Die Steigung Θ_∞ des linearen Verfestigungsterms beschreibt das Verhalten der Kurve bei großer plastischer Dehnung ϵ_p und σ_∞ markiert den Schnittpunkt der Geraden mit Steigung Θ_∞ mit der Spannungsachse bei $\epsilon_p = 0$.

ten von maximal $0,3 \text{ s}^{-1}$, gerechtfertigt. Der FEM-Code zerlegt die Deformation des Modells in kleine quasistatische Verformungssinkremente. Pro Schritt muss für jedes Element des Modells der Steifigkeitstensor in Abhängigkeit von den Knotenverschiebungen¹⁰ bestimmt werden. Dies geschieht unter Berücksichtigung des Gleichgewichts von äußeren und inneren Kräften (Elementknotenkräfte) an allen Knoten, sowie der Kompatibilitätsrandbedingungen für benachbarte Elemente. Die Spannungs- und Dehnungstensoren werden im elastischen Fall dann letztlich über das Hook'sche Gesetz bestimmt. Über die *Von-Mises*-Fließbedingung wird entschieden, wann ein Element sich plastisch verhält [90]. Der plastische Fall wird auf den elastischen Fall durch eine geeignete Linearisierung zurückgeführt. Anschaulich kann man sich das etwa so vorstellen: Man zerlegt die Spannungs-Dehnungskurve in Abbildung 3.19 in viele kleine Abschnitte und bestimmt für jeden Abschnitt einen eigenen Elastizitätsmodul aus der Tangente an die Kurve. Mit diesem Tangentenmodul kann dann die Spannungsänderung in jedem Abschnitt über das Hook'sche Gesetz berechnet werden. Diese Näherung wird offensichtlich umso besser, je feiner die Unterteilung in Abschnitte ist. Das dreidimensionale Problem, welches der FEM-Code lösen muss, ist natürlich weitaus komplizierter. Auf eine detaillierte Darstellung der komplexen FEM-Theorie wird jedoch verzichtet, da sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Eine Einführung in die Thematik findet man in [91–93], die Implementierung beliebiger Materialgesetze mittels *UMAT* in *Abaqus* ist in [94, 95] erläutert und der hier verwendete Code wird ausführlich in [79] beschrieben. Abbildung 3.20 zeigt das deformierte Modell nach einem Simulationsdurchlauf. Die Farben geben den Verlauf der *Von-Mises*-Spannungen wieder. Es ist deutlich die starke Lokalisierung der plastischen Verformung im Stegbereich der SCS zu sehen.

¹⁰Knoten sind die Kreuzungspunkte des Meshs, also die Stellen, an denen mehrere Elemente zusammenstoßen. Die über die obere Druckfläche des Modells eingeleitete Verschiebung wird durch das Knotennetzwerk im Material propagiert.

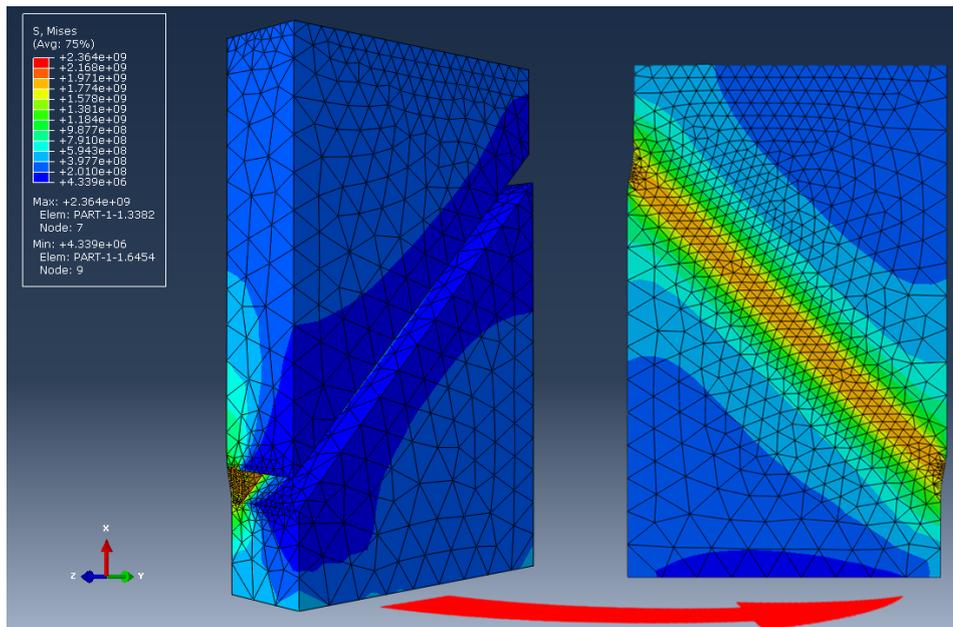
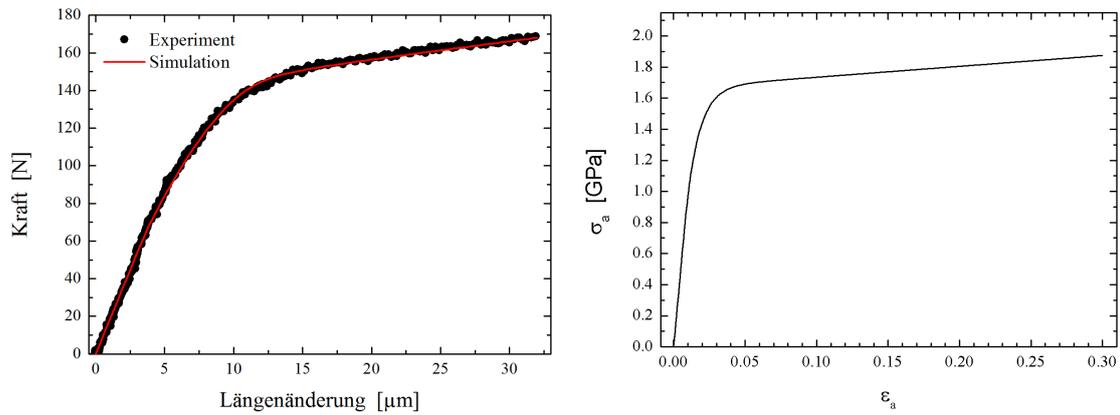


Abbildung 3.20: FEM-Modell einer SCS nach Simulation der plastischen Verformung. Die Farben geben den Verlauf der *Von-Mises*-Spannung wieder. Zur Verdeutlichung der Spannungskonzentration im Stegbereich der SCS ist das Modell auf der rechten Seite so gedreht, dass die Symmetrieebene im Steg zu sehen ist.

Das Verhalten der realen SCS Proben wird durch die gemessenen Kraft-Verlängerungskurven wiedergegeben. Das Ziel ist deshalb, die gemessenen Kraft-Weg-Kurven mit der Simulation möglichst genau nachzubilden, um die Spannungs-Dehnungskurven der Proben zu bestimmen. Dazu werden zunächst sinnvolle Startwerte für die Größen des Materialgesetzes σ_0 , σ_∞ , Θ_0 und Θ_∞ gewählt und damit wird eine Simulation durchgeführt. Aus der Mittelung der – in jedem Simulationsschritt an den Elementen der oberen Druckfläche angreifenden – Kräfte und Verschiebungen wird nun eine effektive Kraft-Weg-Kurve berechnet. Diese wird mit den experimentellen Daten verglichen und je nach Abweichung eine Anpassung der Materialparameter vorgenommen. Mit den neuen Startwerten wird dann wieder ein Simulationsdurchlauf gestartet und der Prozess beginnt von vorn. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis eine gute Übereinstimmung von experimenteller und simulierter Kraft-Weg-Kurve erreicht ist (Abb. 3.21(a)). Um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird die Bewertung der Übereinstimmung von Simulation und Experiment anhand der in Anhang C präsentierten Kriterien vorgenommen. Mit den so bestimmten Parametern des Materialgesetzes kann dann die Spannungs-Dehnungskurve der Probe erstellt werden (Abb. 3.21(b)).

Leider ist das Verfahren trotz seines iterativen Charakters nicht vollständig automatisierbar. Speziell die Anpassung der Eingabeparameter erfordert Intuition und Erfahrung oder schlimmstenfalls genug Ausdauer für Versuch und Irrtum. Es gibt jedoch einige Kniffe, mit deren Hilfe sich der Zeitaufwand in einem erträglichen Rahmen halten lässt. Bei den ersten Durchläufen geht es vorwiegend darum, die Größenordnung der Materialparameter zu bestimmen und noch nicht um Präzision. Deshalb ist ein relativ grobes Mesh und damit eine geringe Anzahl von



(a) Vergleich von simulierter und gemessener Kraft-Weg-Kurve.

(b) Die zugehörige Spannungs-Dehnungskurve.

Abbildung 3.21

ca. 7000 Elementen ausreichend. Außerdem beschränkt man die Berechnung noch auf 30 bis 50 Schritte. Die Simulation von solch einem Modell ist dann in wenigen Minuten abgeschlossen, so dass man schnell die Auswirkung der veränderten Größen sieht. Nachdem auf diese Weise die groben Werte aller Materialparameter bestimmt wurden, wird das Mesh verfeinert und die Elementanzahl dadurch auf etwa 50.000 erhöht. Für die finalen Anpassungen wird die Simulation schließlich mit einer Unterteilung in 100 Schritte absolviert.

Kapitel 4

Dehnratenabhängige Verformung von Pd₉₀Au₁₀-SCS

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente zum mechanischen Verhalten nanokristalliner Pd₉₀Au₁₀-SCS vorgestellt. Eine zentrale Fragestellung im Vorfeld der Experimente war dabei, ob die Verformung von nk PdAu thermisch aktiviert ist. Zur Klärung dieser Frage können entweder Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen oder mit verschiedenen Verformungsraten durchgeführt werden. Ein große Variation der Temperatur war jedoch nicht möglich, da die nk Mikrostruktur oberhalb von 100 °C nicht mehr stabil ist und Experimente bei sehr tiefen Temperaturen andere Probleme mit sich bringen (z.B. vorzeitiger Sprödbruch der Proben; s. Abb. 4.8(b)). Stattdessen wurde deshalb auf Verformungen bei verschiedenen Dehnraten gesetzt, die nach Kapitel 2.2 außerdem die Bestimmung von Aktivierungsenergie und Aktivierungsvolumen erlauben. Da diese thermischen Aktivierungsparameter, je nach aktivem Verformungsmechanismus, um mehrere Größenordnungen variieren können, sind sie nützlich, um aus der Vielzahl von in nanokristallinen Materialien beobachteten Prozessen (s. Abschnitt 2.4) den dominanten Beitrag aufzuspüren.

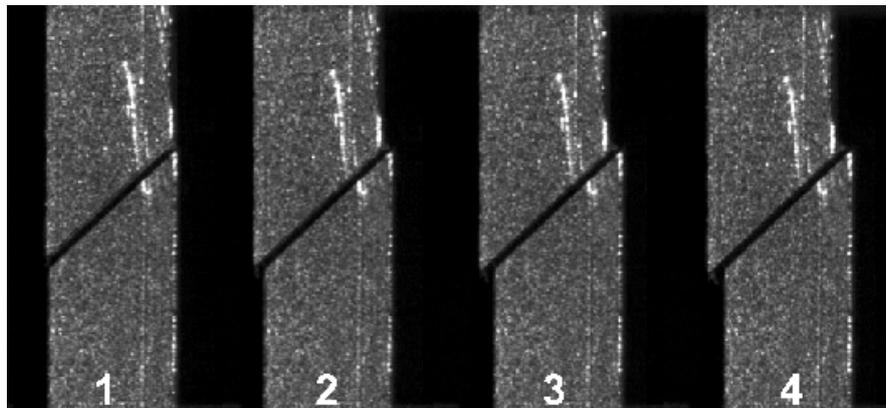


Abbildung 4.1: Verschiedene Deformationsstadien einer SCS unter uniaxialen Druck. Die im Steg der Probe konzentrierte Spannung hat eine Scherung parallel zur Nut zur Folge, die mit ansteigender Druckkraft zunimmt, bis die Probe schließlich bricht (nicht gezeigt).

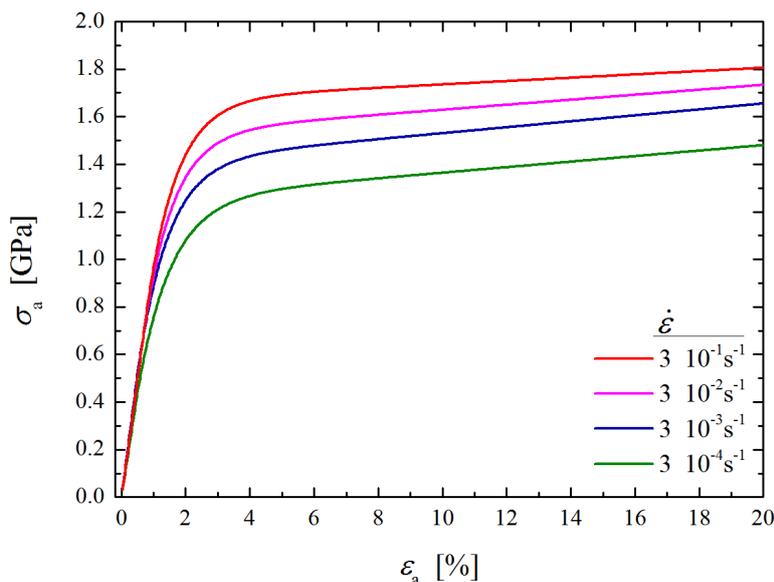


Abbildung 4.2: Spannungs-Dehnungskurven von Pd₉₀Au₁₀-SCS, verformt bei unterschiedlichen Dehnraten $\dot{\varepsilon}_a$, die in der Legende angegeben sind. Daten der Verformung bei $\dot{\varepsilon}_a = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ mit freundlicher Erlaubnis von *Nicole Fèvre* [96].

Vier *nk* Pd₉₀Au₁₀-SCS wurden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, bei Dehnraten von $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bis $3 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ unter uniaxialem Druck verformt. Die Druckbelastung hat eine Scherung der SCS entlang der Nut zur Folge. Das ist in Abb. 4.1 zu sehen, welche verschiedene Verformungsstadien einer SCS zeigt. Nach Auswertung der optischen Verschiebungsmessungen und Anpassung der FEM-Simulationen an die jeweilige Kraft-Weg-Kurve (vgl. Kap. 3.3.3) ergeben sich die in Bild 4.2 dargestellten Spannungs-Dehnungskurven¹. Alle Proben erreichen hohe Spannungen oberhalb von 1,2 GPa und liegen damit deutlich über dem Belastungslimit von grobkristallinem Gold bzw. Palladium (Au_{UTS} : 220 MPa, Pd_{UTS} : 325 MPa [97]). Außerdem hat die Dehnrates einen großen Einfluss auf den Verlauf der Kurven. Insbesondere zeigen das Ende des linear elastischen Bereichs und das Spannungsniveau bei Einsetzen der Verfestigung eine starke Dehnratenabhängigkeit.

4.1 Mikroplastizität

Auffällig ist, neben den zuvor beschriebenen Punkten, außerdem der ausgedehnte Übergangsbereich zwischen linearer Elastizität und linearer Verfestigung. Dieser elasto-plastische Übergang wird üblicherweise mit dem Auftreten lokaler plastischer Dehnungen in Verbindung gebracht. Sie sind die Folge einer heterogenen Spannungsverteilung im polykristallinen Gefüge, deren Hauptursachen die elastische Anisotropie des Materials sowie die Verteilung von Korngrößen und Orientierungen sind. Entsprechend beginnt die Verformung in grobkristallinen Metallen

¹Weil das in der Simulation genutzte Voce-Gesetz mit linearer Verfestigung das Versagen der Proben kurz vor dem Bruch nicht beschreiben kann, wurde die Anpassung bei 20% Dehnung abgebrochen. Tatsächlich haben alle getesteten Proben Dehnungen $> 25\%$ erreicht.

mit der Aktivierung von Gleitsystemen in einzelnen günstig orientierten Körnern. Das Material erreicht danach jedoch sehr schnell einen makroplastischen Zustand, in dem alle Körner Versetzungsaktivität zeigen. In der Spannungs-Dehnungskurve einer konventionellen Probe manifestiert sich dieses Verhalten in einem relativ abrupten Steigungsabfall (s. Abb. 4.4(a)), so dass die Mikroplastizität in grobkristallinen Metallen kaum nachweisbar ist. Im Gegensatz dazu existieren im nanokristallinen Material wegen der großen Anzahl unterschiedlich orientierter Körner und dem hohen Volumenanteil an Korngrenzen mit ihren zusätzlichen Deformationsmoden viel mehr Möglichkeiten zur Lokalisierung plastischer Deformation. Ein ausgedehntes mikroplastisches Regime entspricht daher der Erwartung und wurde bereits an anderen nanokristallinen Systemen beobachtet [98, 99]. In der Arbeit von *Brandstetter et al.* [98] wurde an elektrodeponiertem Nickel mit einer mittleren Korngröße von 300 nm ein mikroplastischer Bereich gemessen, der von ca. 0,9 % bis 1,7 % aufgebrachter Dehnung reicht. Im Vergleich dazu erstreckt sich der elasto-plastische Übergang der Kurven aus Abbildung 4.2 von etwa 1 % bis 4 % Dehnung. Wegen der deutlich kleineren mittleren Korngröße (9 nm) der PdAu-SCS und des damit verbundenen signifikant größeren Grenzflächenanteils (Abb. 2.10) liegt die Vermutung nahe, dass die ausgedehntere Mikroplastizität hier hauptsächlich eine Signatur der Deformation der Korngrenzen ist.

4.2 Bestimmung der plastischen Dehnung

In der folgenden Analyse der Spannungs-Dehnungskurven aus Bild 4.2 wird üblicherweise die plastische Dehnung ε_p benötigt. Die gemessene Gesamtdehnung ε_a setzt sich aus einer elastischen Stauchung der Probe und der plastischen Deformation zusammen. Sie enthält deshalb immer auch einen elastischen Anteil. Die plastische Dehnung beschreibt die reine plastische Verformung der Probe, also die Deformation, die übrig bleibt, nachdem man die Probe entlastet hat und die elastische Stauchung auf Null zurückgegangen ist. Geht man davon aus, dass mögliche Beiträge nichtlinearer Elastizität und zeitabhängiger Anelastizität vernachlässigbar sind, kann man die plastische Dehnung folgendermaßen berechnen:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_a - \frac{\sigma_a}{E}. \quad (4.1)$$

Hier ist E der Elastizitätsmodul bzw. die Steigung am Anfang der Spannungs-Dehnungskurve².

Der Ausschluss von nichtlinearer Elastizität und Anelastizität ist eine relativ starke Einschränkung, zumal in Kriechexperimenten an nanokristallinem PdAu [100] Hinweise auf anelastisches Verhalten gefunden wurden. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, ob diese

²Die Steigung am Anfang einer Spannungs-Dehnungskurve, die das linear elastische Verhalten der Probe beschreibt, wird oft mit dem Elastizitätsmodul E gleichgesetzt. Streng genommen gilt diese Zuordnung jedoch nur für den Zugversuch und selbst dann weicht die Steigung im Experiment nicht selten um 10-20 % vom realen Elastizitätsmodul ab. Im Fall der SCS wird der dreidimensionale Spannungszustand in den Proben mit der FEM simuliert und äquivalente Spannungen und Dehnungen nach von Mises (d.h. äquivalent zum einachsigen Belastungsfall) ausgegeben. Daher sollten die Anfangssteigungen der Kurven in Abbildung 4.2 ebenfalls dem Elastizitätsmodul des Materials entsprechen. In der Tat weichen die Werte von 95 GPa bis 105 GPa nur um $\pm 5\%$ vom Ultraschallwert des Elastizitätsmoduls (100 GPa [76]) von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ ab, so dass die Verwendung des Symbols E für die Anfangssteigung gerechtfertigt ist.

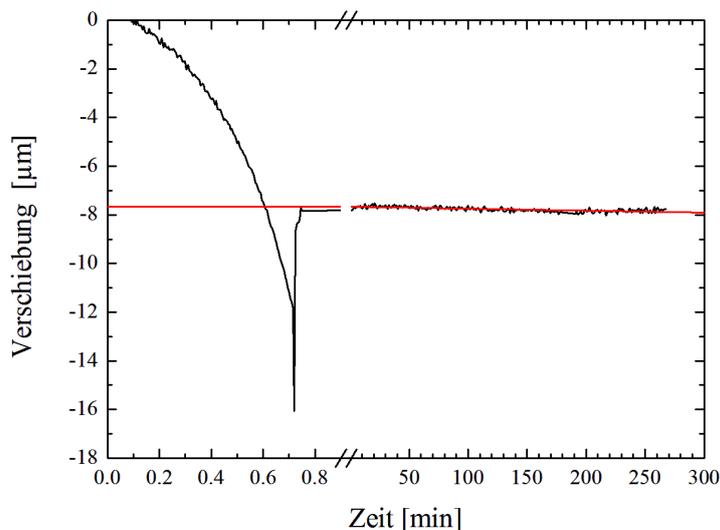


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der Verschiebung von oberer und unterer Hälfte einer nanokristallinen PdAu-SCS in Druckrichtung. Die Rote Linie ist ein Fit an den Verlauf der Kurve nach Entlastung der Probe.

Einschränkung hier gerechtfertigt ist, wurde eine nanokristalline PdAu-SCS bis zum Anfang des plastischen Bereichs verformt und danach entlastet. Nach der Entlastung wurden noch mehrere Stunden lang Bilder mit der optischen Dehnungsmessung aufgezeichnet. Graph 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Verschiebung. Sie springt nach der Entlastung auf $-7,7\ \mu\text{m}$ zurück und bleibt dann, im Rahmen der Messgenauigkeit, konstant. Man kann daher davon ausgehen, dass der Fehler bei Berechnung der plastischen Dehnung nach Gl. (4.1) vernachlässigbar ist.

4.3 Bestimmung der Fließspannung

Die Fließspannung σ_y markiert den Anfang des makroplastischen Regimes, in dem sich das gesamte Material der Verformungszone plastisch verhält. Ihre exakte Bestimmung wird dadurch erschwert, dass Spannungs-Dehnungskurven meistens „glatt“ verlaufen und es oft keinen markanten, eindeutig identifizierbaren Fließpunkt gibt. Um dennoch die Fließspannungen verschiedener Materialien miteinander vergleichen zu können, definiert man allgemeine Kriterien, die mathematisch eindeutig einen bestimmten Punkt der Kurve festlegen. Eine häufig genutzte Definition ist das empirische 0,2%-Kriterium, welches die Fließspannung mit der Spannung bei 0,2% plastischer Dehnung gleichsetzt. Für die Kurven aus Abbildung 4.2 ergibt diese Festlegung jedoch relativ niedrige Fließspannungen am linken Rand des elasto-plastischen Übergangs (s. Tabelle 4.1 in Kap. 4.3.3) und scheint für nanokristalline Materialien mit ihrer ausgeprägten Mikroplastizität deshalb nicht angemessen zu sein.

Eine interessante Frage ist daher, wie man die Fließspannung von nanokristallinen Materialien angemessen bestimmt. In der gängigen Literatur finden sich einige Arbeiten, die sich mit dieser Frage beschäftigen [98, 101–104] und dazu alternative Kriterien zur Bestimmung von σ_y entwickeln. Viele alternative Methoden setzen allerdings explizit klassische Versetzungsplasti-

zität voraus. Beispielsweise das von *Saada* [104] vorgeschlagene $b/\langle D \rangle$ -Kriterium, welches die Fließspannung bei einer plastischen Dehnung $\varepsilon_p = b/\langle D \rangle$ bestimmt, wobei b der Burgersvektor und $\langle D \rangle$ die mittlere Kristallitgröße ist. $b/\langle D \rangle$ ist gerade die Schubdehnung eines Korns, welches von einer vollständigen Versetzung durchlaufen wurde. Übertragen auf den Polykristall entspricht die Dehnung also einem Zustand, indem jedes Korn des Gefüges von genau einer Versetzung passiert wurde. Für nanokristalline Materialien ist diese Annahme gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.4 zumindest zweifelhaft. Außerdem kann man die starke Dehnratenabhängigkeit der Kurven in Abbildung 4.2 mit klassischer Versetzungsplastizität nicht erklären. Im Folgenden werden deshalb zwei weitere Methoden zur Bestimmung der Fließspannung besprochen, die kein spezifisches Deformationsszenario voraussetzen.

4.3.1 Dehnratenkriterium

Einen besonders viel versprechenden Ansatz liefert eine kürzlich von *Saada & Kruml* [105] vorgestellte phänomenologische Untersuchung zur Verformung von Polykristallen. Bei Deformation mit konstanter aufgebracht Dehnrate $\dot{\varepsilon}_a$, beschreibt die Maschinengleichung

$$\dot{\sigma}_a = C(\dot{\varepsilon}_a - \dot{\varepsilon}_p) \quad (4.2)$$

die Spannungsänderungsrate $\dot{\sigma}_a$ als Funktion der Dehnrate, wobei $\dot{\varepsilon}_p$ die plastische Dehnrate und C eine effektive elastische Konstante ist. Letztere hängt von der Art des Experiments ab und entspricht z.B. für Zugversuche dem Elastizitätsmodul E . Da die Spannung σ_a eine stetige Funktion von ε_a ist, kann man die Spannungsänderungsrate darstellen als

$$\dot{\sigma}_a = \frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_a} \frac{d\varepsilon_a}{dt} = \Theta \dot{\varepsilon}_a, \quad (4.3)$$

wobei der Tangentenmodul $\Theta = d\sigma_a/d\varepsilon_a$ die lokale Steigung der Spannungs-Dehnungskurve wiedergibt. Kombination von Gleichung (4.3) mit (4.2) und auflösen nach Θ ergibt dann:

$$\Theta = C \left(1 - \frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_a} \right). \quad (4.4)$$

Der Tangentenmodul beschreibt also nicht nur die Reaktion des Materials auf die vorgegebene Deformation, sondern ist auch ein Maß für die Entwicklung der plastischen Dehnrate $\dot{\varepsilon}_p$. Im Elastischen verschwindet die plastische Dehnrate und aus (4.4) folgt dann konsequenterweise $\Theta = C$. Die Mikroplastizität beginnt sobald Θ von C abweicht, bzw. wenn der Quotient $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a$ endliche Werte annimmt. Die zugehörige Spannung ist die Mikrofließspannung σ_m . Der Tangentenmodul nimmt im weiteren Verlauf stark ab, bis bei $\Theta < 0,05C$ Makroplastizität einsetzt. Entsprechend identifiziert man die Spannung bei $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a = 0,95$ mit der Fließspannung σ_y . Danach kann die plastische Dehnrate theoretisch noch weiter ansteigen, bis der Extremfall $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a = 1$ eintritt und die Verformung in einen stationären Zustand übergeht. An diesem Punkt ist $\Theta = 0$, d.h. das Material verformt sich bei konstanter Spannung plastisch und die plastische Dehnrate entspricht gerade der von der Maschine vorgegebenen Verformungsrate. Die meisten Metalle erreichen diesen stationären Zustand nicht, da sie in Folge von Rückspannungen an Korngrenzen oder Versetzungszellwänden stets eine endliche Verfestigung aufweisen. Bei realen

Proben wird der Quotient $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a$ im Makroplastischen deshalb einen konstanten Wert zwischen 0,95 und 1 annehmen.

Nach *Saada & Kruml* [105] kann das Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 1 - \Theta/C$ außerdem als Funktion von $(\sigma_a - \sigma_m)/\sigma_s$ dargestellt werden, wobei die Sättigungsspannung $\sigma_s = \sigma_u - \sigma_m$ die Differenz zwischen der Maximalspannung σ_u und der Mikrofließspannung σ_m beschreibt. Die genaue Form der Funktion hängt zwar vom jeweiligen Materialsystem ab, sie verläuft jedoch linear im Mikroplastischen. Eine Auftragung von $1 - \Theta/C$ gegen die normalisierte Spannung $(\sigma_a - \sigma_m)/\sigma_s$ sollte deshalb helfen, den Übergang vom mikroplastischen zum makroplastischen Regime zu identifizieren und die Fließspannung festzulegen.

Dehnratenkriterium bei konventionellem Stahl

Der besondere Reiz des oben vorgestellten Dehnratenkriteriums liegt darin, dass es einzig auf der Annahme basiert, dass makroplastische Deformation vorliegt, wenn die plastische Verformungsrate ungefähr gleich der extern vorgegebenen Verformungsrate ist. Da es keinen spezifischen Deformationsprozess voraussetzt, ist es universell anwendbar. Um die Aussagekraft des

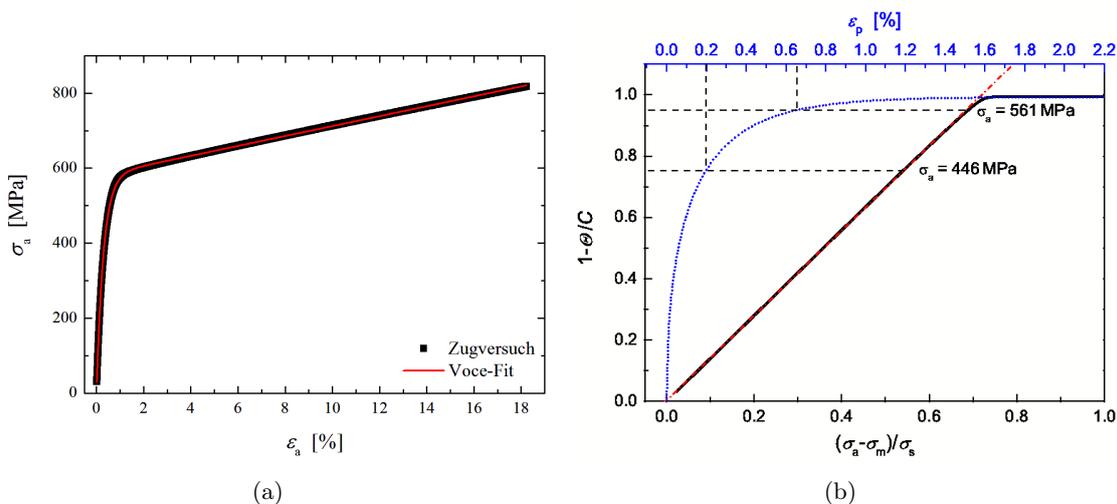


Abbildung 4.4: (a) Spannungs-Dehnungskurve eines Zugversuchs (DIN 10002-1:2001(D)) an konventionellem Stahl (Werkstoff Nr. 1.4301; X5CrNi18-10, *Goodfellow*) mit einer Dehnrade von $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Daten entnommen aus [106]). Die rote Linie ist ein Fit mit dem in der Simulation genutzten Materialgesetz, das aus einem linear elastischen Anstieg und dem modifizierten Voce Gesetz aus Gl. (3.26) zusammengesetzt ist. (b) Verlauf des Dehnratenverhältnisses $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 1 - \Theta/C$ als Funktion der normalisierten Spannung $(\sigma_a - \sigma_m)/\sigma_s$ der Stahlzugprobe (schwarze Linie). Die rote Linie ist eine lineare Regression des mikroplastischen Regimes. Die blaue Kurve gibt die Entwicklung des Dehnratenverhältnisses in Abhängigkeit von der plastischen Dehnung wieder. Hier ist zu beachten, dass die blaue Kurve nur einen Ausschnitt der Verformung bis 2,2% plastischer Dehnung zeigt und die zugehörige obere Abszisse deshalb nicht deckungsgleich ist mit der unteren Abszisse, welche die gesamte plastische Deformation umfasst. Die gestrichelten schwarzen Linien markieren einerseits $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 0,95$ und zum Vergleich mit dem klassischen 0,2%-Kriterium außerdem den Wert bei $\epsilon_p = 0,2\%$.

Dehnratenkriteriums zu überprüfen bevor es auf die nanokristallinen PdAu-SCS angewendet wird, bietet sich ein Vergleich mit dem viel genutzten 0,2%-Kriterium an einem konventionellen Materialsystem an.

Für den Vergleich wurde ein Standardzugversuch (DIN 10002-1:2001(D)) an grobkristallinem Stahl durchgeführt. Um die Steigung Θ der Spannungs-Dehnungskurve (Abb. 4.4(a)) in jedem Punkt analytisch bestimmen zu können, wurde ihr Verlauf mit einem Materialgesetz angepasst. Die Wahl fiel hier auf dasselbe modifizierte Voce-Gesetz, welches auch für die FEM-Simulation der nanokristallinen PdAu-SCS verwendet wurde.

Abbildung 4.4(b) zeigt den Verlauf des Dehnratenverhältnisses $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 1 - \Theta/C$ von konventionellem Stahl mit der normalisierten Spannung $(\sigma_a - \sigma_m)/\sigma_s$. Dabei wurde die Mikrofließspannung mit der Spannung σ_0 des Materialgesetzes gleichgesetzt und für die Maximalspannung σ_u der Wert bei 18% Dehnung verwendet. Da im Elastischen $\dot{\epsilon}_p = 0$ gilt, zeigt die Kurve nur den plastischen Teil der Verformung. Der lange lineare Anstieg ist dem mikroplastischen Regime zuzuordnen, während die Abweichung von der Linearität und das konstante Plateau zum makroplastischen Teil der Deformation gehören. Die gestrichelte rote Linie ist eine lineare Regression des mikroplastischen Bereichs. Sie weicht bei $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a \approx 0,95$ vom Verlauf der Kurve ab und die zugehörige Spannung $\sigma_y^- = 561$ MPa ist eine untere Schranke für die Fließspannung. Sie entspricht einer plastischen Dehnung von $\epsilon_p \approx 0,65\%$. Zum Vergleich ist in 4.4(b) außerdem die Spannung angegeben, die einer plastischen Dehnung von 0,2% entspricht. Mit $\sigma_y = 446$ MPa liefert das klassische 0,2%-Kriterium eine etwa 25% niedrigere Fließspannung. Da sie für viele technische Anwendungen sicherheitsrelevant ist, macht diese eher konservative Festlegung der Fließspannung aber durchaus Sinn. Die nach dem Dehnratenkriterium ermittelte Fließspannung liegt zwar etwas höher, ist aber noch knapp unterhalb des Knicks in der Spannungs-Dehnungskurve (Abb. 4.4(a)) angesiedelt und deshalb durchaus ein realistisches Maß für einsetzende Makroplastizität.

Dehnratenkriterium bei nanokristallinen PdAu-SCS

Analog zu Abbildung 4.4(b) zeigt Graph 4.5 die entsprechenden Kurven der nanokristallinen PdAu-SCS. Streng genommen müsste man auch hier für jede Dehnratenrate in Bild 4.5 den Punkt bestimmen, an dem die Kurve von einem linearen Fit des mikroplastischen Anstiegs abweicht, um die Fließspannung zu finden. Der Einfachheit und Vergleichbarkeit halber wurde hier jedoch, wie zuvor, die Spannung beim Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 0,95$ als Fließspannung festgelegt (gestrichelte Linie in Abb. 4.5). Die im Bild angegebenen Spannungswerte haben deshalb den Charakter einer unteren Schranke für die Fließspannung und werden mit σ_y^- bezeichnet. Erwartungsgemäß zeigen die Fließspannungen der nanokristallinen PdAu-SCS eine starke Dehnratenabhängigkeit, wobei eine Verzehnfachung der Dehnraten einen Anstieg der Fließspannung von ungefähr 120 MPa zur Folge hat.

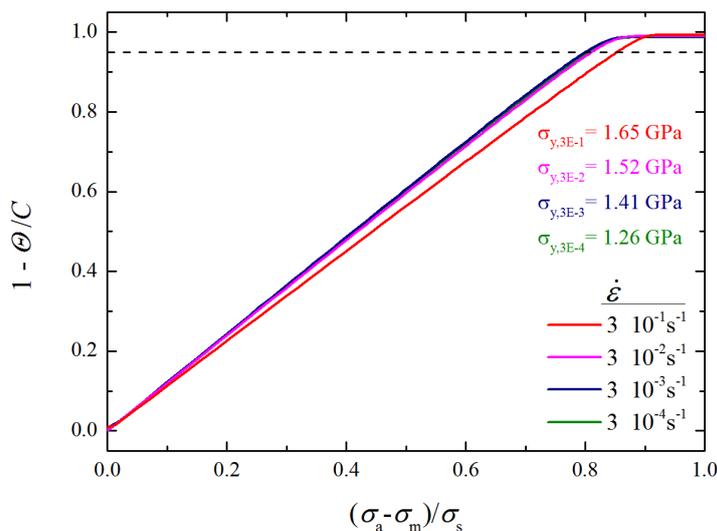


Abbildung 4.5: Verlauf des Dehnratenverhältnisses $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 1 - \Theta/C$ der nanokristallinen PdAu-SCS als Funktion der normalisierten Spannung $(\sigma_a - \sigma_m)/\sigma_s$. Im Graph sind die Fließspannungen angegeben, die sich für $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a = 0.95$ (gestrichelte Linie) für die bei verschiedenen Dehnraten verformten Proben ergeben.

4.3.2 Schnittpunkt-Konstruktion

Gleichung (4.4) stellt eine Beziehung zwischen dem Tangentenmodul Θ und dem Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_a$ her, welches aufgetragen gegen die normalisierte Spannung zum bereits vorgestellten Dehnratenkriterium führt. Im Kern ist das jedoch nichts Anderes als die Entwicklung des Tangentenmoduls mit der Spannung. Deshalb stellt sich die Frage, ob man nicht eine wesentlich einfachere Methode zur Bestimmung der Fließspannung aus einer Auftragung von Θ gegen die Spannung σ_a gewinnen kann. Ein Ausschnitt des entsprechenden Graphs der nanokristallinen PdAu-SCS ist in Bild 4.6 gezeigt. In Anlehnung an die Darstellungen bei *Kocks & Mecking* [31] wurden die Kurven mit dem Schermodul von nanokristallinem PdAu $G = 42$ GPa [76] normiert. Offensichtlich verlaufen die Kurven auch in diesem Fall linear im Mikroplastischen und münden schließlich unterhalb von $\Theta/G = 0,1$ in ein Plateau, wenn Makroplastizität einsetzt. Die Fließspannung kann deshalb besonders einfach als Schnittpunkt einer linearen Regression des mikroplastischen Kurvenabschnitts mit der Horizontalen bei $\Theta/G = 0$ bestimmt werden. Da die experimentellen Kurven den Zustand $\Theta/G = 0$ nie erreichen, liegen die so ermittelten Fließspannungen in dem Übergangsbereich zwischen dem linearen Abfall und dem makroplastischen Plateau. Die erhaltenen Werte sind deshalb eine Obergrenze σ_y^+ für die tatsächliche Fließspannung.

Auf den ersten Blick scheinen die Steigungen im Mikroplastischen für alle Dehnraten nahezu identisch zu sein. Durch eine zusätzliche Normierung der Abszisse mit der jeweiligen Fließspannung sollten sich nach [31] alle Kurven zu einer einzigen Masterkurve vereinen lassen. Wie Abbildung 4.7 deutlich zeigt, ist das nicht der Fall. Im Gegensatz zu den konventionellen Polykristallen aus [31] ist bei nanokristallinem PdAu nicht nur die Fließspannung, sondern auch die Ausdehnung der Mikroplastizität bzw. die Mikrofließspannung σ_m dehnratenabhängig. Ins-

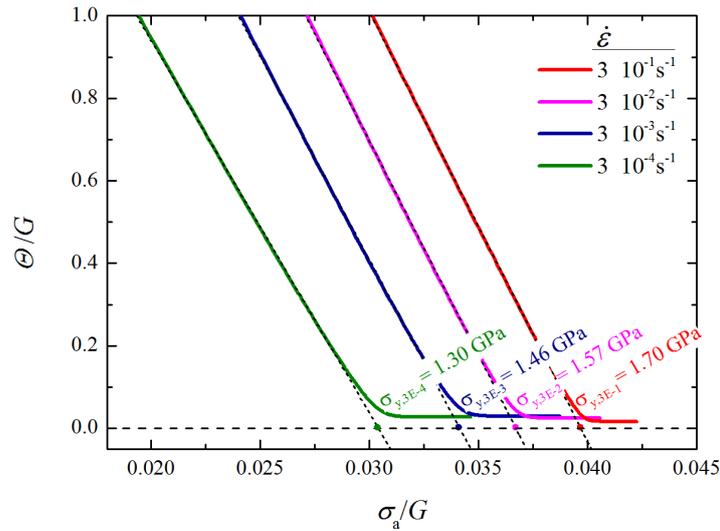


Abbildung 4.6: Entwicklung des normierten Tangentenmoduls Θ/G als Funktion der normierten Spannung σ_a/G von nanokristallinen PdAu-SCS, die bei verschiedenen Dehnraten verformt wurden. Im Mikroplastischen zeigt Θ/G einen linear fallenden Verlauf, der unterhalb von $\Theta/G = 0.1$ in ein makroplastisches Plateau mündet. Die gestrichelten schwarzen Linien sind lineare Fits an den jeweiligen mikroplastischen Bereich. Die angegebenen Spannungen markieren die Schnittpunkte der Fits mit der Horizontalen bei $\Theta/G = 0$.

besondere ist das Verhältnis σ_y/σ_m nicht konstant, so dass sich unterschiedliche Steigungen für die verschiedenen Dehnraten in Abbildung 4.7 ergeben. Analog zum Verfahren in Bild 4.6 können in 4.7 sehr einfach die Mikrofließspannungen aus dem Schnittpunkt eines linearen Fits mit der jeweiligen Horizontalen bei E/G bestimmt werden.

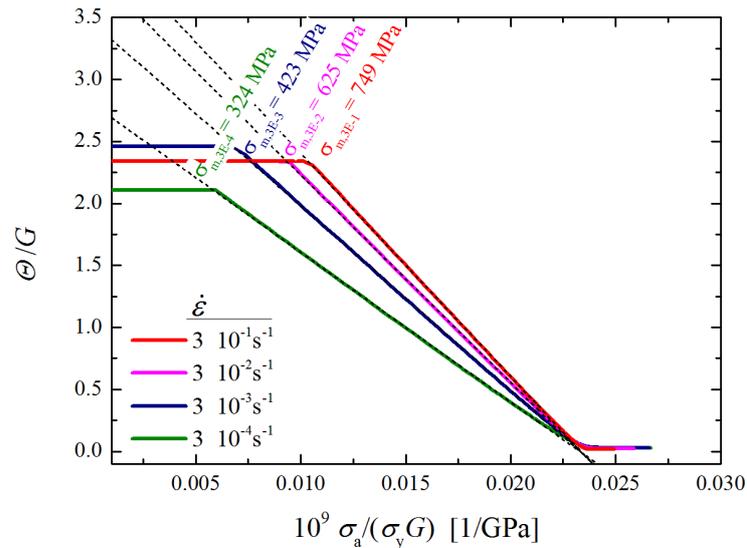


Abbildung 4.7: Entwicklung des normierten Tangentenmoduls Θ/G als Funktion von $\sigma_a/(\sigma_y G)$ der nanokristallinen PdAu-SCS, die bei verschiedenen Dehnraten verformt wurden.

Damit kann nun auch das Verhältnis σ_y/σ_m berechnet und gegen die Dehnrade aufgetragen werden (Abb. 4.8(a)). Es ergibt sich ein abfallender Verlauf, d.h. die Mikrofließspannung steigt stärker mit der Dehnrade an als die Fließspannung. Bei weiter steigender Dehnrade ist zu erwarten, dass irgendwann der Punkt $\sigma_m = \sigma_y$ erreicht wird. In diesem Fall wird die Mikroplastizität komplett ausgeschaltet und das Material versagt oder verformt sich direkt makroplastisch, falls thermische Aktivierung für den makroplastischen Prozess keine Rolle spielt. In 4.8(a) kann durch lineare Extrapolation die Dehnrade bestimmt werden, bei welcher der Quotient der Fließspannungen eins wird. Man findet $\dot{\epsilon}_a \approx 20 \text{ s}^{-1}$. Tatsächlich haben bei Versuchen mit höheren Dehnraten an nanokristallinen PdAu-SCS alle Proben bei $\dot{\epsilon}_a \approx 3 \text{ s}^{-1}$ versagt (Abb. 4.8(b)).

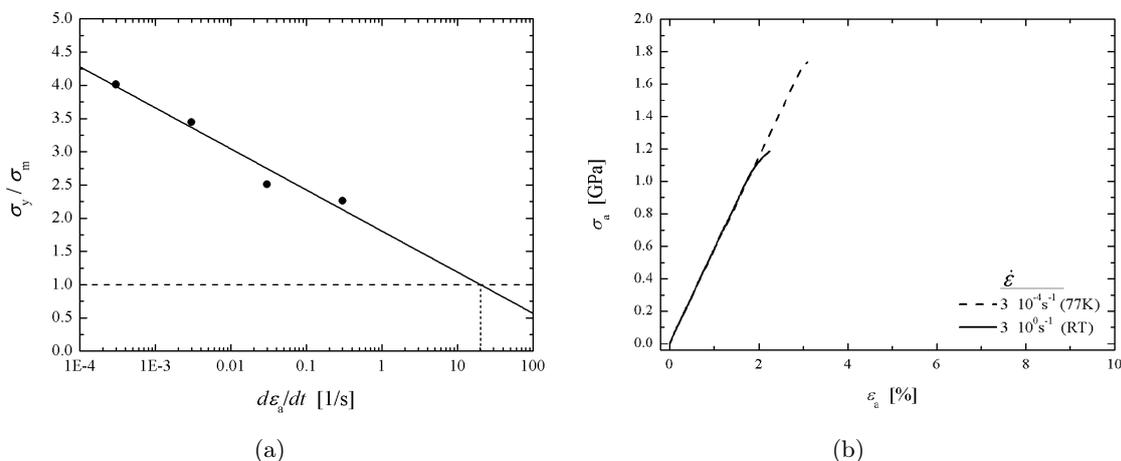


Abbildung 4.8: (a) Entwicklung des Fließspannungsverhältnisses σ_y/σ_m mit der aufgebrachten Dehnrade. Der lineare Fit der Daten schneidet die Horizontale durch $\sigma_y/\sigma_m = 1$ bei $\dot{\epsilon}_a = 20,2 \text{ s}^{-1}$. (b) Spannungs-Dehnungskurven von PdAu-SCS unter Extrembedingungen (entnommen aus [106]). Die durchgezogene Linie zeigt eine Verformung bei Raumtemperatur (RT) mit einer Dehnrade von 3 s^{-1} . Die gestrichelte Linie entspricht einem Experiment, das bei 77 K in flüssigem Stickstoff mit der Dehnrade $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt wurde.

4.3.3 Zusammenfassung: Fließspannungen

Das Resümee der ermittelten Fließspannungen zeigt Tabelle 4.1. Neben den Ergebnissen der detailliert besprochenen Verfahren sind hier auch die Werte angegeben, die das klassische 0,2%-Kriterium sowie das $b/\langle D \rangle$ -Kriterium für die Kurven aus Bild 4.2 ergibt. Die unteren und oberen Schranken aus den beiden vorgestellten Verfahren nehmen sich nicht viel. Die Werte liegen dicht zusammen und sowohl das Dehnratenkriterium als auch die Schnittpunkt-Methode sind offenbar gut zur Bestimmung der Fließspannung geeignet. Erstaunlicherweise liefert auch das $b/\langle D \rangle$ -Kriterium vernünftige Werte, die sich sogar zwischen den Unter- und Obergrenzen einordnen, obwohl ihm ein Versetzungskontext zu Grunde liegt, der die starke Dehnratenabhängigkeit der Fließspannungen nicht erklären kann. Das 0,2 %-Kriterium unterschätzt die Fließspannungen der nanokristallinen PdAu-SCS erheblich und ist daher ungeeignet.

Tabelle 4.1: Übersicht der nach verschiedenen Verfahren bestimmten Fließspannungen. Der Burgersvektor wurde mit Hilfe der Gitterkonstanten $a_0 = 391,2 \text{ pm}$ (s. Tabelle A.2) gemäß $b = a_0/\sqrt{2} \approx 277 \text{ pm}$ berechnet und als mittlere Kristallitgröße wurden 9 nm eingesetzt. In der letzten Spalte sind zusätzlich die Mikrofließspannungen angegeben, die nach dem Schnittpunkt-Verfahren ermittelt wurden.

$\dot{\varepsilon}_a$ [s ⁻¹]	$\sigma_y(\varepsilon_p = 0,2\%)$ [GPa]	$\sigma_y(\varepsilon_p = b/\langle D \rangle)$ [GPa]	$\sigma_y^-(\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a = 0,95)$ [GPa]	$\sigma_y^+(\Theta/G \rightarrow 0)$ [GPa]	$\sigma_m(\Theta/G \rightarrow E)$ [MPa]
$3 \cdot 10^{-4}$	0,80	1,28	1,26	1,30	324
$3 \cdot 10^{-3}$	0,95	1,45	1,41	1,46	423
$3 \cdot 10^{-2}$	1,11	1,56	1,52	1,57	625
$3 \cdot 10^{-1}$	1,24	1,69	1,65	1,70	749

Die jeweiligen aufgebrauchten und plastischen Dehnungen der bestimmten Mikro- und Makrofließspannungen sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die Mikrofließspannungen liegen allesamt zwischen $0,3\%$ und $0,8\%$ aufgebrauchter Dehnung und die zugehörigen plastischen Dehnungen sind natürlich Null. Für die Makrofließspannungen ergibt sich $3,5\% < \varepsilon_a < 5,3\%$ bzw. $2,0\% < \varepsilon_p < 3,8\%$.

Tabelle 4.2: Übersicht der Fließspannungen mit zugehörigen aufgebrauchten und plastischen Dehnungen. Bei der Mikrofließspannung σ_m ist die plastische Dehnung Null.

$\dot{\varepsilon}_a$ [s ⁻¹]	σ_m [MPa]	ε_{a_m} [%]	σ_y^- [GPa]	$\varepsilon_{a_y}^-$ [%]	$\varepsilon_{p_y}^-$ [%]	σ_y^+ [GPa]	$\varepsilon_{a_y}^+$ [%]	$\varepsilon_{p_y}^+$ [%]
$3 \cdot 10^{-4}$	324	0,35	1,26	3,8	2,4	1,30	5,2	3,8
$3 \cdot 10^{-3}$	423	0,40	1,41	3,5	2,2	1,46	4,9	3,5
$3 \cdot 10^{-2}$	625	0,62	1,52	3,6	2,0	1,57	5,0	3,4
$3 \cdot 10^{-1}$	749	0,75	1,65	3,7	2,0	1,70	5,3	3,6

4.4 Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit

Aus den Spannungs-Dehnungskurven der PdAu-SCS (Abb. 4.2) kann nach Gleichung (2.20) das Scheraktivierungsvolumen von nanokristallinem PdAu bestimmt werden. Dazu trägt man $k_B T \ln(\dot{\varepsilon}_p)$ gegen $\sigma_a(\varepsilon_p)$ bei einer fixierten plastischen Dehnung ε_p auf. Das Aktivierungsvolumen Δv_{σ_a} entspricht dann der Steigung einer linearen Regression durch die Datenpunkte (multipliziert mit dem Vorfaktor $\sqrt{3}$). Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch die Fits für 1% , 4% , 7% und 10% plastische Dehnung. Der resultierende Verlauf des Scheraktivierungsvolumens in Abhängigkeit von der plastischen Dehnung ist in Graph 4.10 zusammen mit der Dehnratenempfindlichkeit m dargestellt. Letztere ist definiert als

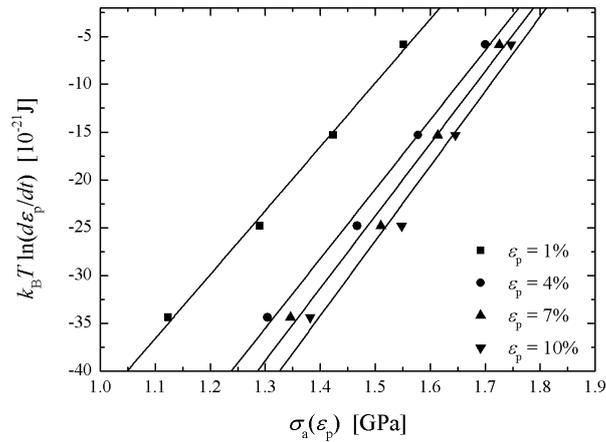


Abbildung 4.9: Plot zur Bestimmung des Scheraktivierungsvolumens Δv_{σ_a} . Die verschiedenen Symbole zeigen den Verlauf der Daten für 1%, 4%, 7% und 10% plastische Dehnung. Das Aktivierungsvolumen entspricht der Steigung der linearen Regression durch die jeweiligen Datenpunkte.

$$m = \left. \frac{\partial \ln \sigma_a}{\partial \ln \dot{\epsilon}_a} \right|_{T,P,\epsilon_p} \quad (4.5)$$

und entspricht daher der Steigung einer doppelt-logarithmischen Auftragung von σ_a gegen $\dot{\epsilon}_a$ bei konstanter plastischer Dehnung. Hier wird konstante plastische Dehnung verlangt, um den Verlauf der Dehnratenempfindlichkeit konsistent mit dem des Scheraktivierungsvolumens vergleichen zu können. Normalerweise wird m bei konstanter aufgebracht Dehnung ϵ_a ausgewertet. Das Aktivierungsvolumen wächst im analysierten Bereich stetig von $5,2b^3$ bis $7,1b^3$ an.

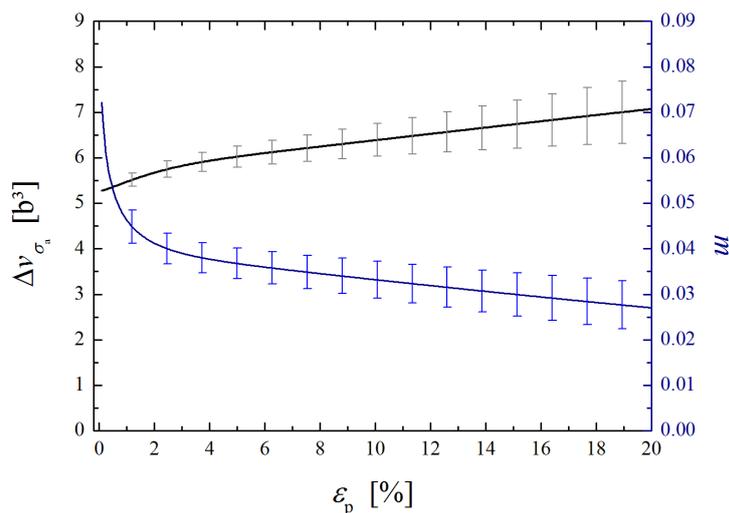


Abbildung 4.10: Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit als Funktion der plastischen Dehnung. Die Fehlerbalken geben die Abweichung der linearen Fits (vgl. Abb. 4.9) wieder. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Fehlerbalken ausgedünnt und sind nicht zu jedem Punkt der durchgezogenen Linien dargestellt. Es ist üblich das Aktivierungsvolumen in b^3 anzugeben, wobei hier $b = 277$ pm und folglich $b^3 \approx 0,02$ nm³ gilt.

Am Anfang ist die Kurve etwas steiler als am Ende und der Steigungswechsel erfolgt zwischen ca. 2 % und 4 % plastischer Dehnung. Die Dehnratenempfindlichkeit verhält sich umgekehrt wie das Aktivierungsvolumen. Sie fällt am Anfang stark ab und mündet oberhalb von $\varepsilon_p = 4\%$ in einen linear fallenden Verlauf. Es sei nochmal daran erinnert, dass die gezeigten Größen scheinbare bzw. effektive Aktivierungsparameter sind und als solche nicht zwingend symptomatisch für einen spezifischen Deformationsprozess sind. Sehr wahrscheinlich sind an der Deformation des Nanokristalls mehrere Vorgänge beteiligt und die aus dem globalen Verhalten bestimmten Aktivierungsparameter daher eine Mittelung der spezifischen Größen jedes einzelnen Mechanismus. Dennoch kann natürlich davon ausgegangen werden, dass das Geschehen von dem Prozess dominiert wird, der insgesamt am leichtesten zu aktivieren ist. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass der sowohl im Aktivierungsvolumen als auch in der Dehnratenempfindlichkeit beobachtete Übergang auf einen Wechsel des dominanten Verformungsmechanismus zurückzuführen ist. In diesem Sinne kann der Übergang auch als Signatur des Wechsels von mikroplastischem Verhalten zur Makroplastizität interpretiert werden. In der Tat fällt der schwache Steigungswechsel beim Aktivierungsvolumen genau in den plastischen Dehnungsbereich, indem auch die oben bestimmten Fließspannungen σ_y^- und σ_y^+ liegen.

Interpretation

Grundsätzlich ist das Aktivierungsvolumen von Polykristallen am oberen Ende durch $\approx 10^3 b^3$ ($\approx 20 \text{ nm}^3$) beschränkt, wenn das Schneiden von Waldversetzungen das Geschehen dominiert. Am unteren Ende liegt Kriechen bzw. die Bewegung von Punktdefekten mit $\approx 0,02 b^3$ ($\approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3$) [107]. Betrachtet man den Einfluss der Korngröße, scheint im Allgemeinen das Aktivierungsvolumen bei Verkleinerung der Korngröße abzunehmen. Insbesondere wurden $5 - 15b^3$ ($0,1 - 0,3 \text{ nm}^3$) für Proben mit 10-20 nm Korngröße gemessen [108, 109]. Die Werte in Abbildung 4.10 liegen also durchaus im Trend. Wegen des relativ kleinen Aktivierungsvolumens der nanokristallinen PdAu-SCS kann klassische intragranulare Versetzungsnukleation ausgeschlossen werden. Stattdessen wird in Nanokristallen die Bildung von (Partial-)Versetzungen eher Spannungskonzentrationen in den Grenzflächen und an Tripelpunkten zugeschrieben. In diesem Zusammenhang könnten die kleinen Volumina ein Maß sein für die Größe der Keimzelle von Versetzungsemission aus der Korngrenze [48] oder das lokale Volumen, das aktiviert werden muss, um Versetzungen von segregierten Verunreinigungen oder Korngrenzstufen zu lösen [110]. Für Diffusionsprozesse wie das Coble-Kriechen sind die Aktivierungsvolumina wiederum zu groß. In Anbetracht der hohen Spannungen bei Raumtemperatur (Abb. 4.2), kann man ohnehin davon ausgehen, dass in den nanokristallinen PdAu-SCS diffusiver Materialtransport unmittelbar von Scherprozessen überholt wird. Diese Aussage wird durch die Dehnratenempfindlichkeit unterstützt, deren Werte viel kleiner sind, als bei Coble-Kriechen ($m = 1$) üblich [111]. Ausgehend von den m -Werten in Bild 4.10 scheint auch Korngrenzgleiten ($m = 0,5$) [112] nicht dominant zur Plastizität der PdAu-SCS beizutragen. Diese Feststellung ist im Einklang mit den Aussagen von *Cahn et al.* [55], nach denen Korngrenzgleiten erst bei Temperaturen oberhalb der halben Schmelztemperatur $T > 0,5 \cdot T_m$ signifikant zur Plastizität beiträgt.

Schaut man sich den Verlauf von m noch genauer an, dann könnte die sinkende Dehnratenempfindlichkeit ein Hinweis auf Kornwachstum in Folge spannungsgetriebener Korngrenzenmi-

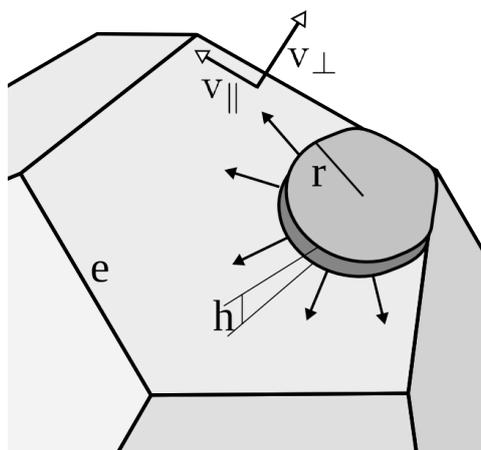


Abbildung 4.11: Skizze einer Disconnection mit Radius r und Höhe h auf einer Kornfacette der Kantenlänge e .

gration (SGKGM) [55] sein. In diesem Fall wäre das Aktivierungsvolumen mit der Bildung und Ausbreitung von sogenannten *Disconnections* [113, 114] verbunden. Wie in Skizze 4.11 angedeutet, sind Disconnections eine Art elementare Stufe der Korngrenzenbewegung. Nach dem von *Cahn et al.* [55] vorgestellten Konzept hat eine parallel zur Korngrenze wirkende Schubspannung nämlich nicht nur eine Bewegung der Korngrenze in Richtung der Spannung zur Folge, sondern gleichzeitig auch eine daran gekoppelte Bewegung senkrecht zur ursprünglichen Korngrenze. Die Disconnection liefert ein Modell für diesen Vorgang. Sie ist zunächst eine kleine Stufe mit Radius r und Höhe h auf der gezeigten Kornfacette, die in das Nachbarkorn hineinragt. Unter Einfluss einer Schubspannung parallel zur Kornfacette wächst die Disconnection, bis sie die gesamte Facette überstrichen und folglich die Korngrenze um h zum Nachbarkorn verschoben hat.

In diesem Sinne können die Disconnections als elementare Träger der Scherung, d.h. als Fließdefekt angesehen werden. Nach Gleichung (2.16) gilt $\Omega_f = \Delta v_{\sigma_a} / \Delta \gamma_{af}$. Somit kann man das Volumen des Fließdefekts berechnen, wenn die lokale Aktivierungsdehnung $\Delta \gamma_{af}$ bekannt ist. Der Kopplungsfaktor β , der das Geschwindigkeitsverhältnis $\beta = v_{\parallel} / v_{\perp}$ der parallelen und senkrechten Korngrenzenbewegung beschreibt, kann als ein Maß für die kritische Schubdehnung angesehen werden, die zur Korngrenzenmigration notwendig ist [106]. Damit kann das Volumen des Fließdefekts abgeschätzt werden zu $\Omega_f \approx \Delta v_{\sigma_a} / \langle \beta \rangle$. Für Großwinkelkorngrenzen findet man in der Literatur einen mittleren Kopplungsfaktor von $\langle \beta \rangle \approx 0,4$ [57] und mit $\Delta v_{\sigma_a} \approx 6 b^3 = 0,12 \text{ nm}^3$ ergibt sich $\Omega_f = 0,3 \text{ nm}^3$. An der Ausbildung einer Disconnection wären demnach etwa 30 Atome beteiligt. Stellt sich noch die Frage, ob das Ergebnis auch geometrisch plausibel ist.

Das von einer Disconnection gescherte Volumen ist etwa $\pi r^2 h$, wobei h die Höhe und πr^2 die Oberfläche der Stufe ist. Setzt man als Approximation für h den Abstand der $\{111\}$ -Ebenen $h = 225 \text{ pm}$ ein, erhält man $r^2 = \Omega_f / \pi h \approx 0,42 \text{ nm}^2$ bzw. $r \approx 0,65 \text{ nm}$. Die maximale Größe einer Disconnection ist offensichtlich durch die Fläche der Kornfacette beschränkt. Nimmt man weiter an, dass die Körner im Nanokristall Kelvin-Körper sind, gelten folgende Beziehungen zwischen der Korngröße D , der Kantenlänge e und dem Innenkreisradius R einer Facette: $D \approx 1,7e$ und $R \approx 1,2e$. Mit $D \approx 9 \text{ nm}$ für die Korngröße ergibt sich ein maximaler Innen-

kreisradius von $R \approx 6,4 \text{ nm}$, d.h. die Bedingung $r < R$ ist erfüllt und die aus dem Aktivierungsvolumen abgeschätzte Größe Ω_f ist für nanokristallines PdAu realistisch. Neben der oben erwähnten Emmission von Partialversetzungen aus der Korngrenze ist damit auch die SGKGM ein plausibler Deformationsprozess im nanokristallinen PdAu. Passend dazu haben *Bobylev et al.* [56] kürzlich festgestellt, dass SGKGM ein aktiver Akkommodationsprozess für kooperatives Korngrenzengleiten sein könnte. In diesem Kontext ist SGKGM sogar energetisch günstiger als die Akkommodation über Emmission von (Partial-)Versetzungen aus Tripelpunkten. Leider reichen die bisher gewonnenen Informationen nicht aus, um eine Aussage darüber zu machen, in welchem Dehnungsbereich SGKGM eine Rolle spielt oder wie stark sie zur Gesamtdeformation beiträgt. Dazu sind weitere Untersuchungen, wie z.B. die in Kapitel 5 vorgestellte elektronenmikroskopische Mikrostrukturanalyse, notwendig.

Ein anderer möglicher Verformungsmechanismus lässt sich aus dem Vergleich mit dem Verhalten metallischer Gläser ableiten. Im Gegensatz zu hochgradig geordneten kristallinen Materialien sind metallische Gläser ungeordnete, amorphe Systeme ohne Translationssymmetrie. Typisch für die Verformung solcher Gläser ist eine starke Lokalisierung der Dehnung [115, 116] in sogenannten Schertransformationszonen (STZ), dem Fließdefekt in amorphen Materialien [117, 118]. In nanokristallinen Metallen wird in den Korngrenzen die Fehlpassung benachbarter Körner ausgeglichen. Die Atome im Zentrum der Korngrenzen sitzen nicht auf perfekten Gitterplätzen und die lokale Unordnung führt zu einer Schererweichung der Korngrenzen [119]. Es ist daher zu erwarten, dass inelastische Deformation bevorzugt im weicheren Korngrenzenetzwerk einsetzt. Genau wie die STZ in Gläsern öffnen die Korngrenzen einen leichteren Weg zur Dehnungspropagation, auch wenn ein wesentlicher Unterschied darin besteht, dass STZ im metallischen Glas erst aktiviert werden müssen, während die Korngrenzen im nanokristallinen Material von Anfang an vorhanden sind. Dennoch bietet sich aufgrund der konzeptionellen Ähnlichkeit ein Vergleich mit dem Aktivierungsvolumen von metallischen Gläsern an. In *Pan et al.* [120] sind Härte- und Dehnratenempfindlichkeiten für eine Vielzahl unterschiedlicher metallischer Gläser angegeben. Berechnet man daraus das Aktivierungsvolumen gemäß $\Delta v_{\sigma_a} \approx 3k_B T / mH$, erhält man Werte zwischen $0,1 \text{ nm}^3$ und $0,3 \text{ nm}^3$. Berücksichtigt man außerdem, dass thermisches Relaxieren nahe der Glas-temperatur T_g diese Werte nochmal halbiert [121], wird die Ähnlichkeit der Aktivierungsvolumina von nanokristallinem PdAu ($\approx 0,1 - 0,15 \text{ nm}^3$) und metallischen Gläsern ($\approx 0,05 - 0,15 \text{ nm}^3$) offensichtlich. Typisch für das mechanische Verhalten metallischer Gläser ist außerdem eine Druck-Zug-Asymmetrie der Festigkeit, ein Effekt, der auch bei der Verformung von nanokristallinen Metallen beobachtet wurde [64]. Es scheint daher durchaus plausibel, dass Metalle, im Grenzfall sehr kleiner Korngrößen, empfänglich für STZ-getriebene Deformation sind. Unklar ist allerdings auch hier, in welchem Spannungsbereich STZ-ähnlicher Materialfluss in den Korngrenzen eine Rolle spielt und wie groß dessen Beitrag zur plastischen Dehnung ist.

4.5 Aktivierungsenergie

Die dehnratenabhängigen Verformungsdaten der nanokristallinen PdAu-SCS können theoretisch auch dazu verwendet werden, die Aktivierungsenergie ΔG gemäß Gleichung (2.18) zu bestimmen. Das Problem dabei ist, dass Scherrate $\dot{\gamma}_0$ bzw. Dehnrates $\dot{\epsilon}_0$ (Kontinuumstheorie

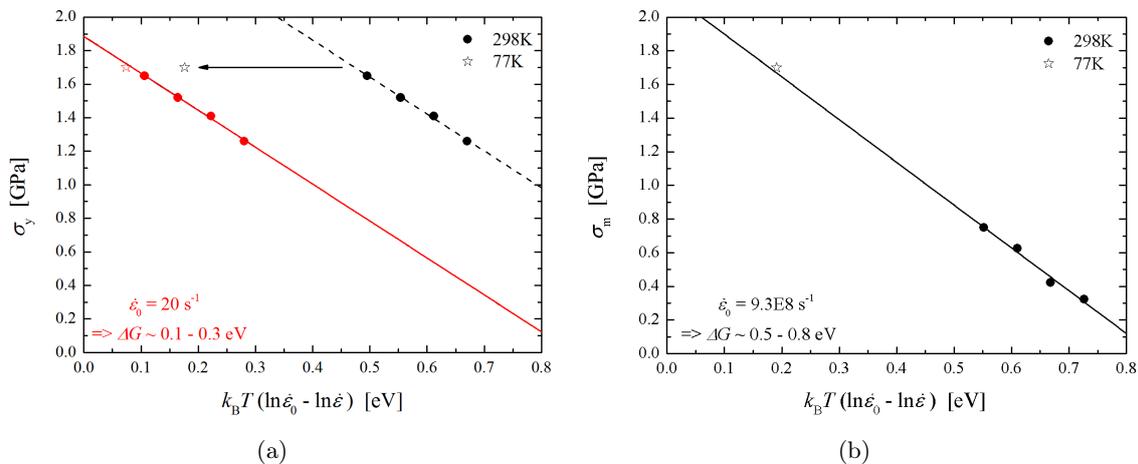


Abbildung 4.12: Graphen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von nanokristallinem PdAu. (a) Methode zur Bestimmung von $\dot{\epsilon}_0$ bei der Makrofließspannung σ_y . Für ein willkürliches $\dot{\epsilon}_0$ ergeben sich zunächst die schwarzen Symbole. Anschließend wird $\dot{\epsilon}_0$ so korrigiert, dass alle Symbole inklusive des Messwerts bei 77 K auf einer Geraden liegen (rot). Die die jeweiligen Aktivierungsenergien können dann auf der Abzisse abgelesen werden. (b) Bestimmung von $\dot{\epsilon}_0$ bei der Mikrofließspannung σ_m (analog zu (a)).

der Plastizität: $\dot{\gamma} \cong \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ [29]) unbekannt sind. Allerdings kann das Ergebnis der Tieftemperaturmessung³ (gestrichelte Linie in Abb. 4.8(b)) ausgenutzt werden, um den Wert von $\dot{\epsilon}_0$ abzuschätzen. Dazu werden die, bei Raumtemperatur bestimmten, dehnratenabhängigen Fließspannungen gegen $k_B T \ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon}_a)$ aufgetragen, wobei zunächst ein willkürlicher Wert für $\dot{\epsilon}_0$ gewählt wird (schwarze Symbole in Graph 4.12(a)). Außerdem fügt man noch die Fließspannung der Tieftemperaturmessung bei 77 K zum Graph hinzu. Nach *Kocks & Mecking* [31] sollten alle Punkte auf einer Kurve liegen, im einfachsten Fall auf einer Geraden. Mit dieser Bedingung kann nun die Größenordnung von $\dot{\epsilon}_0$ bestimmt werden. Daraus ergibt sich die rote Kurve in Abbildung 4.12(a).

In Abbildung 4.12 ist das Verfahren einmal mit den Fließspannungen σ_y (Abb. 4.12(a)) und außerdem mit den Mikrofließspannungen σ_m (Abb. 4.12(b)) angewendet worden. Die Verformung bei 77 K zeigt kaum Plastizität, deshalb wurde hier $\sigma_m = \sigma_y$ angenommen. Offenbar gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien am Anfang des mikroplastischen Regimes $\Delta G_m \approx 0,5 - 0,8 \text{ eV}$ und den Energien bei einsetzender Makroplastizität $\Delta G_y \approx 0,1 - 0,3 \text{ eV}$. Wie schon bei Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit könnte dieser Unterschied einerseits auf einen Wechsel des dominanten Deformationsprozesses hindeuten. Andererseits steigt die Spannung im Mikroplastischen stark an und mit ihr die mechanische Arbeit ΔW . Geht man von einer konstanten Höhe ΔF der Energiebarriere aus, wäre nach Abbildung 2.6 die Abnahme von ΔG eine direkte Folge der Spannungszunahme.

³Die Kurve in Abb. 4.8(b) ist exemplarisch für eine Reihe von Verformungen bei 77 K. Alle Proben sind trotz langsamer Dehnrate $\dot{\epsilon}_a = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ am Ende des elastischen Regimes gebrochen. Die Kurven lassen zwar einsetzende Plastizität erahnen, jedoch kam es nie zu einer deutlichen plastischen Verformung. Weitere Details dazu in [79].

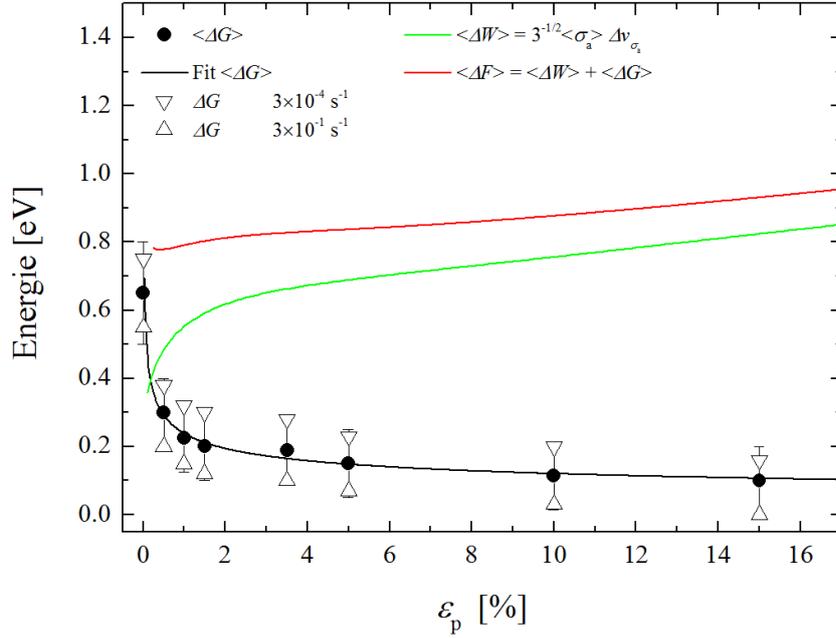


Abbildung 4.13: Verlauf der Energien ΔG (schwarz), ΔW (grün) und ΔF (rot) als Funktion der plastischen Dehnung.

Um zu einer endgültigen Aussage zu gelangen, ist es instruktiv, den Verlauf von Aktivierungsenergie und mechanischer Arbeit genauer zu bestimmen. Nach Gleichung (2.8) ist die beim Überqueren der Barriere geleistete Arbeit $\Delta W = V\tau_a\Delta\gamma$. Setzt man für $V\Delta\gamma$ die Größen des lokalen Scherdefekts $\Omega_f\Delta\gamma_f$ ein, die nach Gleichung (2.16) gerade dem Scheraktivierungsvolumen $\Delta v_{\tau_a} \equiv \Delta v_{\sigma_a}$ entsprechen und berücksichtigt wieder die Beziehung der Kontinuumstheorie $\tau_a = \sigma_a/\sqrt{3}$, dann ist $\Delta W(\varepsilon_p) = \sigma_a\Delta v_{\sigma_a}(\varepsilon_p)/\sqrt{3}$. Die Berechnung mit einer mittleren Spannung $\langle \sigma_a(\varepsilon_p) \rangle = \sum_{\varepsilon} \sigma_a(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p)/4$ der Kurven in Bild 4.2, ergibt den in Abbildung 4.13 gezeigten Verlauf von ΔW . Dort sind außerdem die nach obigem Verfahren für verschiedene plastische Dehnungen bestimmten Aktivierungsenergien ΔG sowie der zugehörige Fit eingetragen. Die Summe dieser beiden Kurven – die Helmholtz Freie Energie ΔF – ist mit Werten zwischen 0,8 eV und 0,95 eV relativ konstant, so dass der starke Abfall von ΔG im Mikroplastischen tatsächlich primär eine Folge der Spannungszunahme ist.

In der gängigen Literatur wird in der Regel die Helmholtz Aktivierungsenergie ΔF statt der Gibbs'schen Aktivierungsenthalpie ΔG angegeben, infolgedessen Graph 4.13 außerdem für die Einordnung der Ergebnisse in den wissenschaftlichen Kontext nützlich ist. So sind etwa bei *Frost & Ashby* [107] für viele konventionelle kfz Metalle die Aktivierungsenergien ΔF für Versetzungsbewegung angegeben. Sie reichen von $0,05 \text{ Gb}^3 \approx 0,3 \text{ eV}$ bei Punktdefekten über $0,2 - 1 \text{ Gb}^3 \approx 1,1 - 5,3 \text{ eV}$ bei gegenseitiger Versetzungswechselwirkung bis zu $2 \text{ Gb}^3 \approx 11 \text{ eV}$ im Fall von Zellstrukturen bei sehr hohen Versetzungsdichten. Die Aktivierungsenergien der nanokristallinen PdAu-SCS reihen sich also in den unteren bis mittleren Bereich der dort angegebenen Energien ein. Im klassischen Versetzungskontext sind sie damit charakteristisch für das Überwinden schwacher Hindernisse, wie z.B. bei dem Gitterwiderstand oder Punktdefekten. Weil die Wechselwirkung mit anderen Gitterversetzungen bei solch kleinen Energien keine

Rolle spielt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hauptsächlich um einzelne (Partial-)Versetzen in den nk Körnern handelt. In dieses Bild passen auch die von *McDowell* [122] bestimmten Nukleationsenergien ($\Delta G \approx 0,3 \text{ eV}$ bei 300 K) für Versetzungsemission aus der Korngrenze, welche in der Größenordnung der relativ kleinen Aktivierungsenergien am Anfang des makroplastischen Regimes liegen. Allerdings geben *Molodov et al.* [57] 1,45 eV als Aktivierungsenergie für die spannungsgetriebene Korngrenzenmigration in Aluminium Bi-Kristallen an. Damit ist also auch SGKGM als möglicher Verformungsprozess in den nk PdAu-SCS nicht auszuschließen. Das Gleiche gilt für die STZ metallischer Gläser, für die z.B. *Klaumünzer et al.* [123] eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta G = 0,3 \pm 0,05 \text{ eV}$ angeben. Auch die von *Ju et al.* [124] gemessenen Aktivierungsenergien von STZ $0,85 \text{ eV} \leq \Delta F \leq 1,26 \text{ eV}$ stimmen erstaunlich genau mit den Energien der PdAu-SCS überein.

Offensichtlich fallen in den Bereich der Aktivierungsenergien des nk PdAu viele plausible Deformationsmechanismen. Wie schon bei Aktivierungsvolumen und Dehnratenempfindlichkeit im vorangegangenen Abschnitt ist es deshalb nicht ohne weiteres möglich, anhand der Energien einen dominanten Prozess zu identifizieren, oder wenigstens den bisherigen Katalog von Mechanismen weiter einzuschränken. Um die verschiedenen Prozesse und ihren Anteil an der Verformung zu diskriminieren, muss gezielter deren spezifische Wirkung untersucht werden. Als erster Schritt in diese Richtung wird im nächsten Kapitel die Mikrostruktur der PdAu-SCS genauer unter die Lupe genommen.

Kapitel 5

TEM Untersuchung der Mikrostruktur

Zu Beginn der Arbeit mit den nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-SCS war nicht klar, welche Auswirkung der Wärmeeintrag der funkenerosiven Bearbeitung auf die Mikrostruktur im Steg der SCS hat. Das Zulegieren von Gold führt zwar zu einer Stabilisierung gegen thermisches Kornwachstum bis zu etwa 100 °C [66], doch bei der Funkenerosion wird das Material lokal aufgeschmolzen, d.h. auf Temperaturen über 1500 °C erhitzt. Es ist daher eine gewisse Schädigung des nanokristallinen Gefüges zu erwarten. Die hohen Spannungen in Abb. 4.2 deuten schon an, dass das Material im Steg immer noch nanokristallin ist, lassen aber keinen Schluss auf die Korngröße zu. Andererseits können die kleinen Aktivierungsvolumina bzw. der Abfall der Dehnratenempfindlichkeit als Hinweis darauf interpretiert werden, dass spannungsgetriebene Korngrenzenmigration (SGKGM) ein Verformungsprozess in nanokristallinem PdAu ist. Ob SGKGM tatsächlich auftritt und in welchem Dehnungsbereich sie eine Rolle spielt, war allerdings immer noch unklar. Um diese offenen Fragen zu klären wurde eine genauere Untersuchung der Mikrostruktur der nanokristallinen Proben durchgeführt.

Eine Standardmethode zur Charakterisierung der Mikrostruktur mit einer Auflösung von bis zu 0,1 nm ist die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) [75]. Im TEM können jedoch nicht die vollständigen PdAu-SCS untersucht werden, da Proben für das TEM elektronentransparent, d.h. weniger als 100 nm dick sein müssen. Deshalb wurden entsprechend dünne Lamellen mit einem fokussierten Galliumionen-Strahl (FIB, engl. *focused ion beam*) [125] aus den PdAu-SCS ausgeschnitten. Insgesamt wurden drei verschiedene Pd₉₀Au₁₀-SCS für TEM Aufnahmen vorbereitet. Eine Probe war dabei unverformt, eine weitere wurde nur wenig bis $\varepsilon_p = 5\%$ und die dritte stark bis $\varepsilon_p \approx 30\%$ verformt¹.

¹Um die plastische Dehnung zu bestimmen, muss die gemessene Kraft-Weg-Kurve mit einer FEM-Simulation nachvollzogen werden. Da das dabei genutzte Materialgesetz ein Versagen der Probe nicht beschreiben kann, ist die Anpassung auf den Anfang der Deformation zu beschränken. In diesem Fall wurde die Simulation bei einer Dehnung von 25 % abgebrochen, obwohl sich die Probe im Experiment noch weiter verformt hat. Um die Gesamtdehnung der stark verformten Probe abzuschätzen, wurde die konstante Steigung am Ende der Spannungs-Dehnungskurve für eine lineare Extrapolation genutzt. Damit ergeben sich $\approx 30\%$ plastische Dehnung am Ende der Deformation.

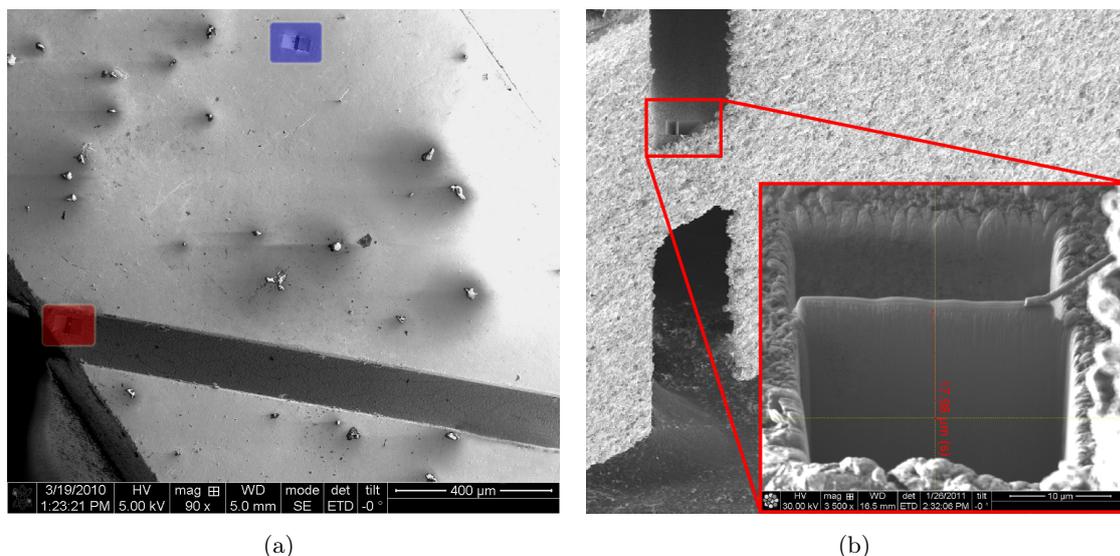


Abbildung 5.1: (a) Lage der mit dem FIB ausgeschnittenen Lamellen. Die Lamelle im Schlitz liegt relativ nahe am Rand des Stegs, weil der Manipulator zum Ablösen der Lamellen die Position sonst nicht mehr erreicht hätte. (b) Detailaufnahme einer Lamelle auf dem Steg der SCS. Der Einschub zeigt, dass die Lamelle etwa $18\mu\text{m}$ in die Tiefe reicht.

5.1 FIB Präparation

Die eigentlichen TEM-Proben wurden am *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT) mit einem *FEI Strata Dual Beam FIB* aus den PdAu-SCS präpariert. Dabei wurde, wie in Abbildung 5.1(a) zu sehen, jeweils eine Probe aus dem un bearbeiteten Vollmaterial (blau) und aus dem funkenerosiv bearbeiteten Steg der SCS (rot) entnommen. Bei den verformten SCS ist die plastische Verformung im Steg lokalisiert, während das Vollmaterial nur elastisch belastet wird. Da elastische Deformation kein Kornwachstum hervorruft, können die aus dem un bearbeiteten Korpus der Probe geschnittenen Lamellen als Referenz für die ursprüngliche Mikrostruktur angesehen werden.

Bild 5.1(b) zeigt eine aus dem Steg geschnittene Lamelle. Auffällig ist, dass die Lamelle relativ nahe an der Kante des Stegs (etwa $30\mu\text{m}$ Abstand) liegt. Wegen eventueller Randeﬀekte wäre eigentlich eine Probe aus der Mitte des Schlitzes zu bevorzugen. Das war jedoch technisch nicht möglich, weil der Manipulator zum Ablösen der Lamellen eine Position tief im Schlitz nicht erreichen kann. Eine naheliegende Alternative wäre, die SCS entlang der Nut zu brechen, um eine Lamelle von der Bruchkante zu ziehen. Diese Option scheidet jedoch aus, weil der Bruch selbst eine Art der plastischen Verformung ist und daher ebenfalls einen Einfluss auf die Mikrostruktur haben kann. Der Einschub in 5.1(b) ist eine Detailaufnahme der Lamelle mit eingblendetem Messwerkzeug. Sie zeigt, dass die Lamelle etwa $18\mu\text{m}$ tief in das Material des Stegs reicht. Angesichts der Tatsache, dass der Steg der nanokristallinen PdAu-SCS typischerweise ca. $100\mu\text{m}$ dick ist, wäre es natürlich wünschenswert mindestens $50\mu\text{m}$ tief in das Material zu schneiden, um auch Informationen über das Zentrum des Stegs zu erhalten. Aufgrund der Widrigkeiten, die der schmale Spalt der SCS mit sich bringt und die den ohnehin großen Zeit-

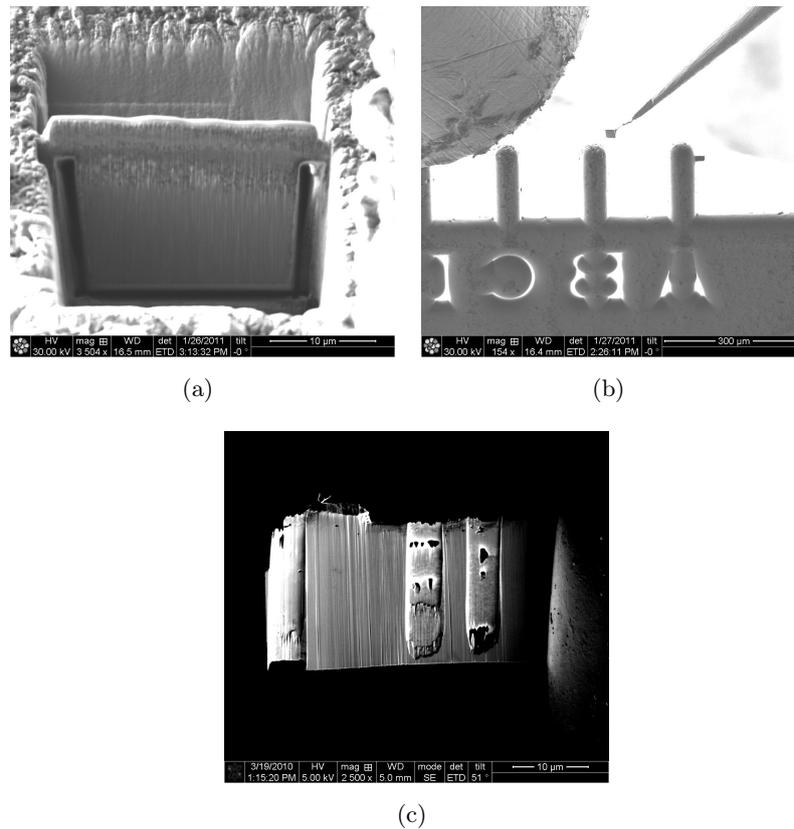


Abbildung 5.2: Transfer der FIB-Lamellen zum TEM-Halter und finales Dünnen. (a) Freigeschnittene Lamelle. (b) Transfer der abgelösten Lamelle zum TEM-Probenhalter. (c) Weiteres Dünnen im FIB bis Elektronentransparenz erreicht ist.

aufwand der FIB Präparation weiter in die Höhe treiben, erscheinen die $18\mu\text{m}$ jedoch als ein guter Kompromiss.

Die freigelegte Lamelle wird anschließend mit dem Galliumionen-Strahl ausgeschnitten (Abb. 5.2(a)) und durch Aufdampfen von Platin am Manipulator befestigt. Der Manipulator ist eine spitze Nadel, die über Piezoaktoren sehr präzise bewegt werden kann. Sie transportiert den ausgelösten Schnitt dann zum TEM-Probenhalter, wo er ebenfalls mit Platin befestigt wird (Abb. 5.2(b)). Der Schnitt ist aber immer noch nicht dünn genug, um im TEM untersucht zu werden. Deshalb wird die Lamelle am TEM-Halter noch weiter mit dem FIB gedünnt, bis einzelne Bereiche elektronentransparent sind (Abb.5.2(c)). Nachdem alle Lamellen zum TEM-Probenhalter übertragen und gedünnt wurden, wird der Halter ausgeschleust und in das TEM eingesetzt.

5.2 Unverformte PdAu-SCS

Anhand der nicht verformten PdAu-SCS wurde der Einfluss der Funkenerosion auf die Mikrostruktur im Steg untersucht. Abbildung 5.3 zeigt den Randbereich einer aus dem Steg der SCS entnommenen Lamelle. Rechts der roten Linie ist zunächst die im FIB aufgedampfte

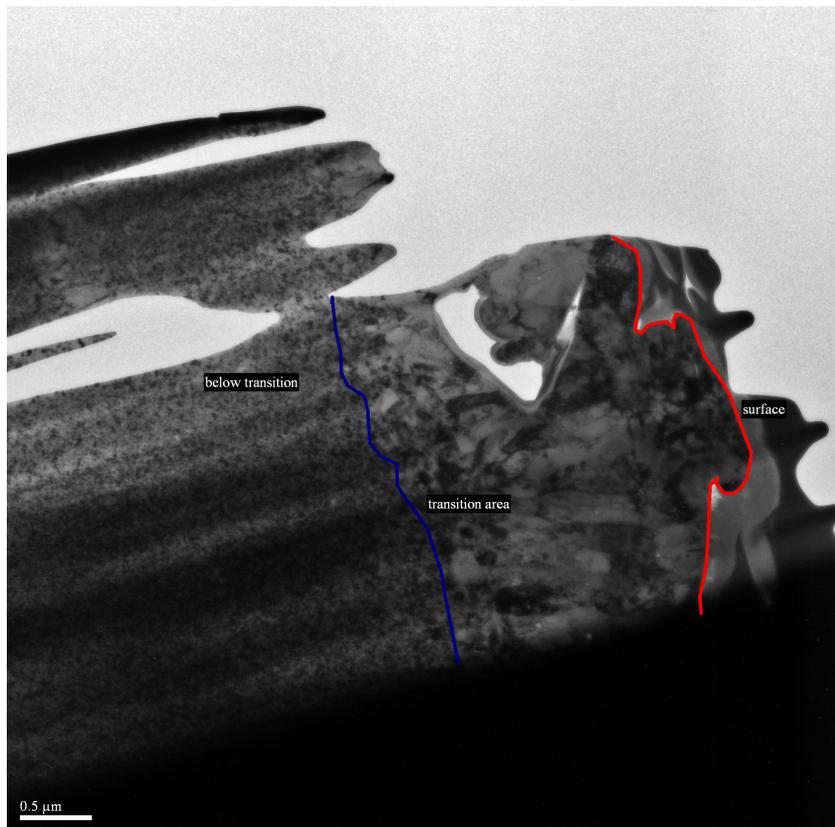


Abbildung 5.3: TEM-Hellfeldaufnahme des Randbereichs einer aus dem Steg der SCS entnommenen Probe. Rechts der roten Linie sieht man das zum Schutz der Lamelle aufgedampfte Platin. Zwischen roter und blauer Linie ist die Struktur der funkenerosiv bearbeiteten Oberfläche zu sehen, während der linke Teil des Bildes das tiefer liegende nanokristalline Material zeigt. Die „Irritationsschicht“ ist etwa $2\ \mu\text{m}$ breit.

Schutzschicht aus Platin zu sehen. Das Material darunter, zwischen roter und blauer Linie, zeigt als Folge der funkenerosiven Bearbeitung eine deutliche Vergrößerung der Mikrostruktur. Eine EDX-Analyse in diesem Bereich liefert neben den Elementen Gold und Palladium auch Spuren von Wolfram, dem Material woraus der zur Funkenerosion genutzte Schneiddraht besteht. Die Hellfeldaufnahme zeigt außerdem, dass die Strukturveränderung auf eine relativ schmale Schicht von ca. $2\ \mu\text{m}$ beschränkt ist und dass das Material links der blauen Linie noch nanokristallin ist. Natürlich genügt diese Feststellung nicht, um eventuelle längerreichweitige thermische Einflüsse auszuschließen. Dazu muss quantitativ überprüft werden, ob die Struktur des nanokristallinen Materials tatsächlich unverändert ist, indem seine Korngrößenverteilung mit der des unbearbeiteten Vollmaterials verglichen wird.

Die Korngrößenverteilung des nanokristallinen Materials wird aus TEM-Dunkelfeldaufnahmen bestimmt. Sie sind zur Korngrößenbestimmung besser geeignet als Hellfeldaufnahmen, da die Bragg-Bedingung ein relativ scharfes Auswahlkriterium für das zu einem Kristallit gehörende Volumen darstellt [43]. Normalerweise wird die TEM-Software zur automatischen Auswertung der flächengewichteten Kristallitgrößen genutzt. Dazu wird in der Regel ein Graustufenschwel-

lenwert festgelegt und anschließend die Fläche aller Bereiche bestimmt, deren Helligkeit über diesem Grenzwert liegt. Dieses Verfahren hat sich jedoch als problematisch erwiesen. Wie die Dunkelfeldaufnahme 5.4 zeigt, sind die hellen Kristallite selbst fleckig und auch stark unterschiedlich in ihrer Intensität. Es ist daher kaum möglich einen sinnvollen Schwellenwert festzulegen. Die TEM-Software bietet zwar diverse Filter an, um diesem Problem zu begegnen, tendiert dann aber dazu, vor allem die kleinen und kleinsten Kristallite auszublenden. Die automatische Korngrößenbestimmung konnte letztlich nicht überzeugen, so dass die Korngrößenverteilungen stattdessen von Hand bestimmt wurden.

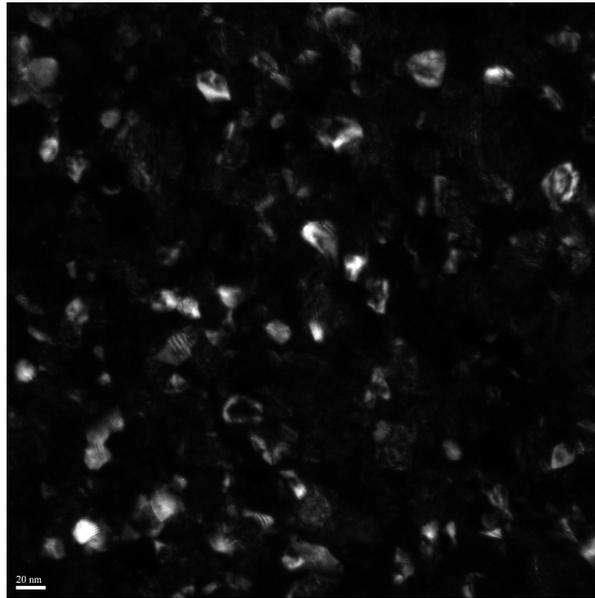


Abbildung 5.4: TEM-Dunkelfeldaufnahme einer unverformten nanokristallinen PdAu-SCS.

Mit Hilfe der Software *ImageJ*² wurden die Durchmesser aller gut erkennbaren Körner gemessen, und zwar jeweils entlang der kleinsten und größten Kornausdehnung. Das arithmetische Mittel aus beiden Messungen liefert dann ein Maß für den mittleren Korndurchmesser. Subjektiv und ohne rigorose mathematische Basis ist diese Methode offensichtlich auch nicht fehlerfrei. Darum wurde besonderer Wert darauf gelegt, ausreichend viele Körner zu messen, um den auftretenden Fehlern mit guter Statistik zu begegnen. In Abbildung 5.5 sind die resultierenden Histogramme für das unbearbeitete Vollmaterial und den funkenenerodierten Steg gegenübergestellt. Die Histogramme wurden mit einer logarithmischen Normalverteilung

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D \ln \sigma} \exp \left[-\frac{(\ln D - \ln D_0)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right] \quad (5.1)$$

angepasst, wobei D_0 der Median und σ die Breite der Verteilung sind. Die entsprechenden Fit-Parameter inklusive der zugehörigen quadratischen Fehler sowie der Anzahl N gezählter Kristallite sind ebenfalls angegeben. Dank der großen Anzahl ausgewerteter Kristallite sind die Fehler klein und die Fits beschreiben den Verlauf der Histogramme sehr gut. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die angegebenen Fehler nur die Abweichung zwischen Histogramm und

²<http://rsbweb.nih.gov/ij/>

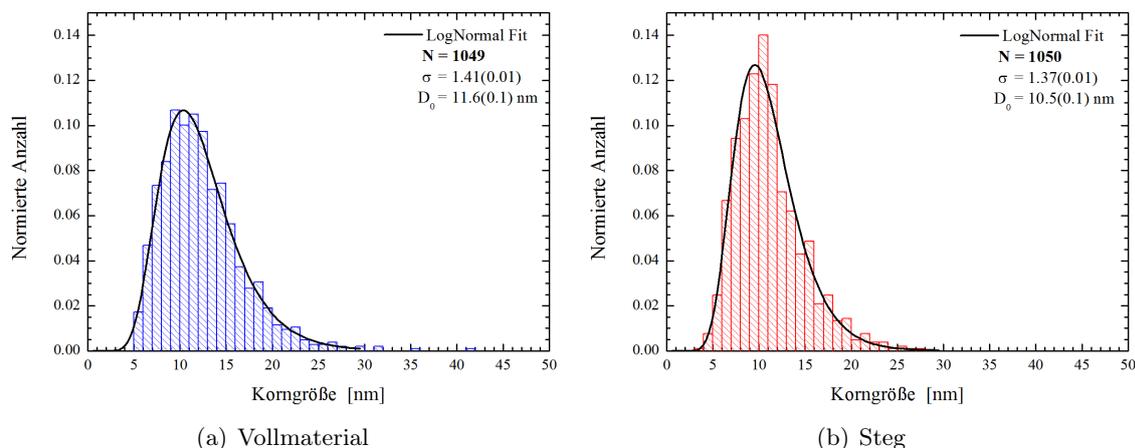


Abbildung 5.5: TEM-Histogramme der Korngrößen der unverformten PdAu-SCS und Anpassung mittels einer Log-Normalverteilung mit Breite σ und Median D_0 .

Fitkurve beschreiben, ohne den Fehler der Einzelmessung zu berücksichtigen. Um den Fehler der Einzelmessung abzuschätzen, wurde in einem Selbsttest der Durchmesser einiger hundert Kristallite noch ein zweites Mal ausgemessen. Der Vergleich mit der ersten Auswertung ergab maximal ± 1 nm Abweichung pro gemessenem Durchmesser. Das zugehörige Histogramm der zweiten Auszählung entsprach, bis auf einen 0,6 nm größeren Median und eine 0,03 größere Breite praktisch dem der ersten Auswertung. Weil in diesem Test nur ein Bruchteil der insgesamt ausgemessenen Kristallite berücksichtigt wurde, kann man davon ausgehen, dass die angegebene Differenz der Verteilungsparameter mit besserer Statistik abnimmt und somit eine Obergrenze des Fehlers ist. Vorsichtig geschätzt gilt also ein Fehler von ± 0.6 nm für den Median und $\pm 0,03$ für die Breite der Verteilungen.

Berücksichtigt man diese Fehlerabschätzung, sind die Verteilungen in Abbildung 5.5 nahezu identisch. Die Funkenerosion hat demnach, abgesehen von einer ca. $2\ \mu\text{m}$ dicken „Irritationschicht“, keinen negativen Einfluss auf die Mikrostruktur im Steg der SCS. Zudem kann man davon ausgehen, dass die Fließspannung $\sigma_{y,\text{irr}}$ dieser grobkristallinen Schicht viel kleiner als die Fließspannung $\sigma_{y,\text{nk}}$ des nk Materials im Innern des Steges ist, so dass ihr Einfluss auf das mechanische Verhalten der SCS ebenfalls vernachlässigt werden kann.

5.3 Verformte PdAu-SCS

Die TEM-Lamellen der verformten PdAu-SCS wurden analog zu den Ausführungen im vorangehenden Abschnitt mit dem FIB präpariert. Es wurde wieder je eine Lamelle aus dem plastisch deformierten Steg und dem elastisch verformten Vollmaterial gezogen. Letztere dient als Referenz der ursprünglichen Mikrostruktur. Die im TEM aufgenommenen Dunkelfeldaufnahmen wurden dann mit *ImageJ* ausgewertet, um die Korngrößenverteilungen zu bestimmen.

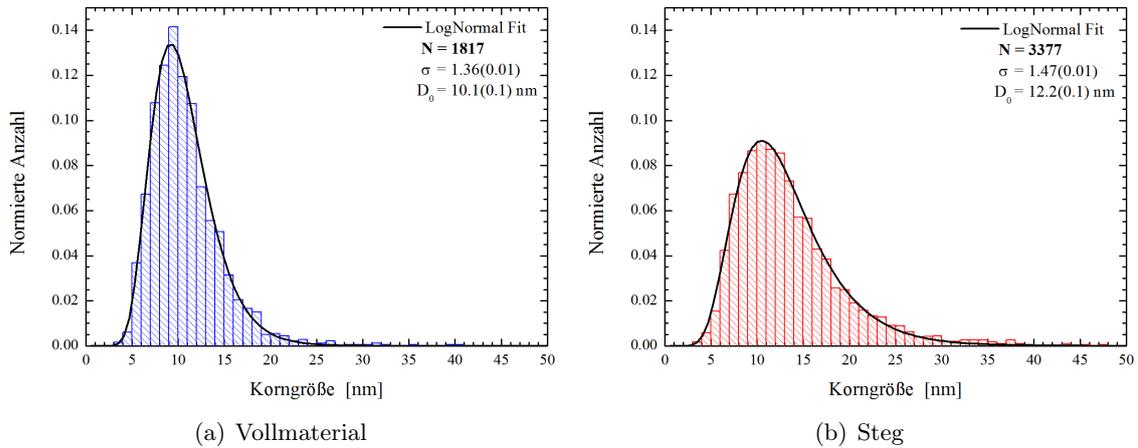


Abbildung 5.6: Korngrößenverteilungen der bis $\varepsilon_p = 5\%$ verformten PdAu-SCS.

5.3.1 Verformung bis 5% plastischer Dehnung

Abbildung 5.6 zeigt die Histogramme und angepassten Lognormal-Verteilungen der bis $\varepsilon_p = 5\%$ verformten PdAu-SCS. Die Referenzlamelle aus dem Vollmaterial hat eine relativ schmale Korngrößenverteilung mit $\sigma = 1,36$ und einem Median von 10,1 nm. Im Gegensatz zur Referenzlamelle enthält das Histogramm des plastisch verformten Stegs (Abb. 5.6(b)) auch oberhalb von 25 nm Korndurchmesser noch signifikante Beiträge. Entsprechend ist die angepasste Lognormal-Verteilung mit $\sigma = 1,47$ deutlich breiter als die der Referenz. Der Median liegt bei 12,2 nm, d.h. die Körner im Steg sind durchschnittlich 21 % größer als im Vollmaterial.

Berücksichtigt man auch hier wieder die Fehler von $\pm 0,6$ nm für den Median und $\pm 0,03$ für die Breite der Verteilungen, relativiert sich das Ergebnis zwar etwas, dennoch bleibt der Befund bestehen, dass die Verformung zu leichtem Kornwachstum und einer Verbreiterung der Verteilung im Steg der SCS geführt hat. Für das Kornwachstum gibt es im Wesentlichen zwei plausible Erklärungen: (1) spannungsgetriebene Korngrenzenmigration und (2) thermisches Kornwachstum in Folge einer Erwärmung der Probe. Neben innerer Reibung und plastischer Umwandlungsenergie kommt dabei die intensive Beleuchtung der optischen Dehnungsmessung als Wärmequelle in Frage. Thermisches Kornwachstum setzt in $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ allerdings nicht unter 100°C ein [66] und müsste daher eine deutliche Erwärmung der Probe als Voraussetzung haben. Zur Überprüfung wurde deshalb während mehrerer Experimente mit verschiedenen Proben und Dehnraten die Oberflächentemperatur im Stegbereich der SCS mit einem Infrarotthermometer gemessen. Die Temperatur der Proben stieg, abhängig von der aktuellen Umgebungstemperatur, lediglich um ein paar Grad auf maximal 31°C an, so dass thermisches Kornwachstum ausgeschlossen werden kann und nur SGKGM als Wachstumsprozess in Frage kommt.

Es bleibt noch zu klären, welchen Einfluss die plastische Deformation auf die Form der Kristallite im Steg hat. Dazu betrachtet man das Verhältnis der gemessenen langen und kurzen Korndurchmesser, welches ein Maß für den Aspekt α der Kristallite ist. Abbildung 5.7 zeigt die Verteilungen des Kornaspektverhältnisses von unverformtem Vollmaterial und verformtem Steg. In der Legende sind der jeweilige Median $\langle \alpha \rangle_0$ sowie der arithmetische Mittelwert $\langle \alpha \rangle_1$ angegeben. Beide Werte sind für unverformtes und belastetes Material praktisch gleich und auch

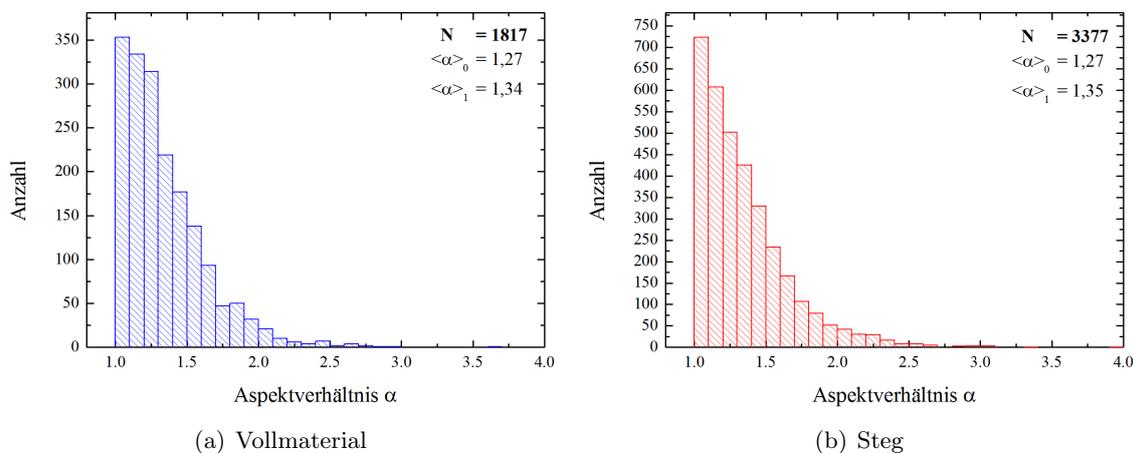


Abbildung 5.7: Verteilungen des Kornaspektverhältnisses der bis $\epsilon_p = 5\%$ verformten PdAu-SCS. In der Legende bezeichnet $\langle \alpha \rangle_0$ den Median der Verteilung und $\langle \alpha \rangle_1$ den numerischen Mittelwert des Aspektverhältnisses.

die Verteilungen sind insgesamt sehr ähnlich. Im Rahmen des Fehlers, der über die Balkenbreite der Histogramme zu $\delta\alpha \leq 0,1$ abgeschätzt werden kann, hat die plastische Deformation offensichtlich keine signifikante Änderung der Kornform zur Folge.

5.3.2 Verformung bis 30% plastischer Dehnung

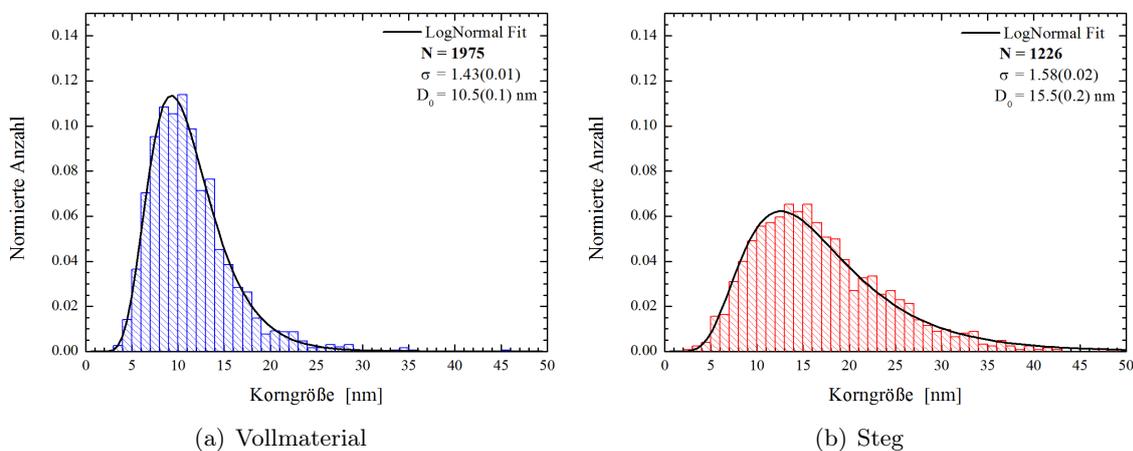


Abbildung 5.8: Korngrößenverteilungen der bis $\epsilon_p \approx 30\%$ verformten PdAu-SCS.

Die Probe im vorangehenden Abschnitt zeigt bei 5% plastischer Dehnung, d.h. am Anfang des makroplastischen Bereichs, bereits leichtes Kornwachstum in Folge von SGKGM. Das wirft die Frage auf, ob dieses Kornwachstum ein Prozess des mikroplastischen Regimes ist, der mit Einsetzen der Makroplastizität zum Erliegen kommt, oder ob SGKGM auch im Makroplastischen noch zur Deformation beiträgt. Zur Klärung dieser Frage zeigt Bild 5.8 die beiden Verteilungen der stark verformten Probe. Die Korngrößenverteilung des Vollmaterials (Abb.

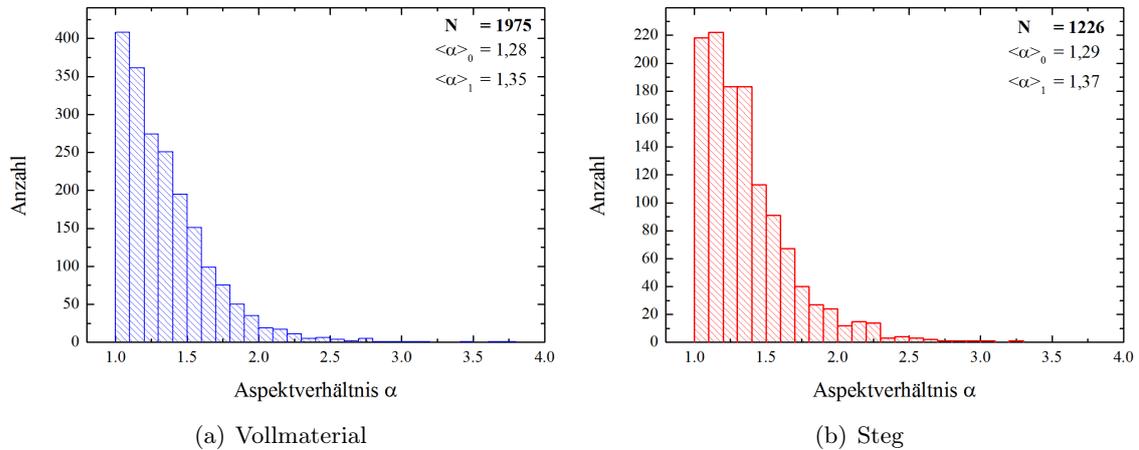


Abbildung 5.9: Verteilungen des Kornaspektverhältnisses der bis $\varepsilon_p = 30\%$ verformten PdAu-SCS. In der Legende bezeichnet $\langle\alpha\rangle_0$ den Median der Verteilung und $\langle\alpha\rangle_1$ den numerischen Mittelwert des Aspektverhältnisses.

5.8(a)) reiht sich mit ihrem Median von 10,5 nm und der Breite 1,43 gut in den bisherigen Trend ein.

Im Gegensatz zur Referenzlamelle hat das Histogramm des plastisch verformten Stegs (Abb. 5.8(b)) eine deutlich breitere Verteilung mit $\sigma = 1,58$ und 15,5 nm Median. Die mittlere Korngröße im plastisch verformten Steg hat also um 48 % zugenommen. Im Vergleich mit der schwach verformten Probe fällt das Kornwachstum hier mehr als doppelt so stark aus. SGKGM ist offenbar auch im makroplastischen Bereich der Deformation aktiv und führt zu einer weiteren Vergrößerung der Mikrostruktur in der Verformungszone. Die Verteilungen zum Kornaspektverhältnis in Abbildung 5.9 belegen, dass im Rahmen des Fehlers auch in diesem Fall keine Änderung der Kornform infolge der plastischen Verformung erfolgt.

5.4 Diskussion

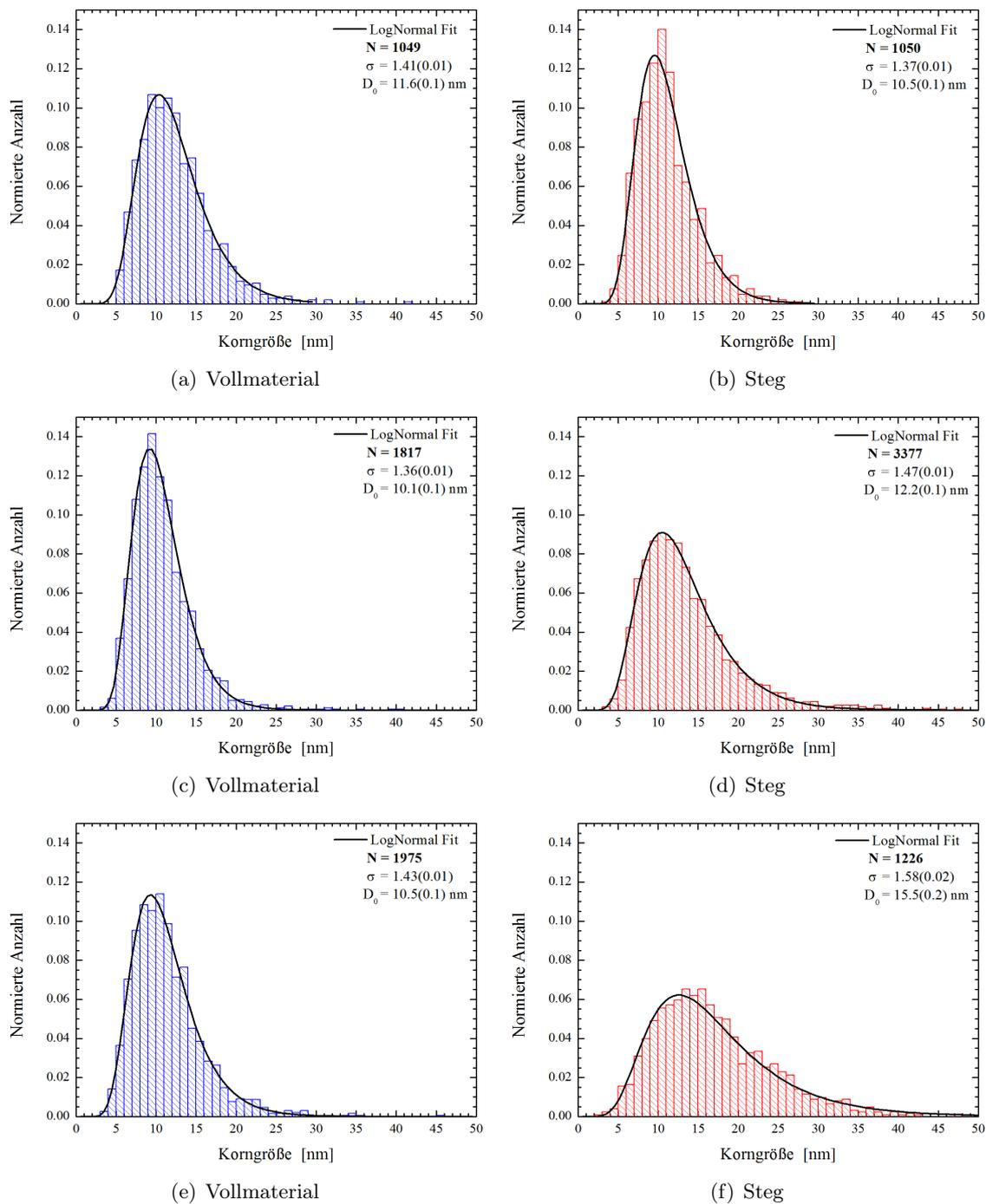


Abbildung 5.10: Übersicht der Verteilungen aller im TEM untersuchten PdAu-SCS. (a),(b) nicht verformte Referenzprobe; (c),(d) PdAu-SCS nach 5 % plastischer Dehnung; (e),(f) PdAu-SCS nach 30 % plastischer Dehnung.

In Abbildung 5.10 sind nochmal alle Histogramme und Verteilungen in der Übersicht dargestellt. So wird ersichtlich, dass die Verteilungen des Vollmaterials eng um einen mittleren Median von 10,7 nm bei einer mittleren Breite von 1,4 liegen, während die Verteilungen des Stegs mit wachsender Deformation breiter werden und sich der Median zu immer größeren Werten verschiebt. Im Rahmen der weiter oben erwähnten Fehlerabschätzung sind die Verteilungen 5.10(a-c,e) praktisch identisch, obwohl alle drei Proben aus verschiedenen Pellets geschnitten wurden und daher herstellungsbedingten Schwankungen unterliegen. Dank der ausgezeichneten Vergleichbarkeit der Proben hinsichtlich ihrer anfänglichen Mikrostruktur kann man davon ausgehen, dass die beobachteten Veränderungen tatsächlich die Reaktion des Materials auf den Deformationsgrad widerspiegeln und kein Artefakt unterschiedlicher Proben sind.

5.4.1 Vergleich mit der XRD Vorcharakterisierung

Berechnet man aus den Verteilungen 5.10(a-c,e) den volumengewichteten mittleren Durchmesser $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ der unbelasteten Proben gemäß

$$\langle D \rangle_{\text{vol}} = \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} = \frac{\int_0^{\infty} f(D) D^4 dD}{\int_0^{\infty} f(D) D^3 dD}, \quad (5.2)$$

ergeben sich Werte zwischen 14 nm und 16 nm. Diese können nun mit den in Tabelle A.2 angegebenen und mittels Röntgenbeugung bestimmten Korngrößen $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ der Proben verglichen werden. Selbst unter großzügiger Berücksichtigung des Fehlers der Röntgendaten in der Größenordnung von 30 % ist die Übereinstimmung der Werte schlecht. Stattdessen ergibt sich empirisch der Befund, dass die Kristallitgrößen der röntgenographischen Vorcharakterisierung gut mit dem entsprechenden Median der TEM Untersuchung korrelieren. Diese vermeintliche Diskrepanz kann durch Gitterfehler erklärt werden.

Mit Röntgenbeugung wird das kohärent streuende Volumen abgefragt. Das entspricht letztlich einer Ausdehnung der kristallinen Bereiche mit perfektem Gitter. Deshalb sind die röntgenographisch bestimmten Verteilungen nur dann vergleichbar mit den mikroskopisch erhobenen, wenn das untersuchte Material frei von Gitterfehlern ist, etwa im Fall der von *Krill et al.* untersuchten TiN-Keramik [72]. In kfz Metallen gibt es jedoch eine Vielzahl von Defekten, z.b. Stapelfehler, Zwillinge oder spannungsinduzierte Gitterrotation, die eine Reduktion des kohärent streuenden Volumens zur Folge haben. Die Röntgenanalyse liefert deshalb einen – im Vergleich zu den TEM Daten – kleineren effektiven Korndurchmesser. Hier ist die röntgenographische Größenverteilung offenbar so weit zu kleineren Werten verschoben, dass ihr $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ gerade mit dem Median der TEM Verteilung zusammenfällt. Ein ähnliches Verhalten wurde von *Lohmiller et al.* an elektrodeponiertem, nanokristallinem Nickel beobachtet [126]. Auch dort stimmt die volumengewichtete mittlere Kristallitgröße der Röntgenmessung gut mit dem Median der im TEM mittels ACOM (engl. *automated crystal orientation mapping*) erhobenen Größenverteilung überein. Aufgrund dieses Befundes wird im Folgenden auf eine konsequente Umrechnung der TEM Daten in volumengewichtete Größen verzichtet. Stattdessen werden Effekte weiterhin direkt am Median der Verteilungen aus Graph 5.10 diskutiert und gegebenenfalls mit den volumengewichteten Streudaten verglichen.

5.4.2 Selbstähnlichkeit

Betrachtet man die Korngrößenverteilungen im plastischen Steg (Abb. 5.10(b,d,f)) genauer, fällt auf, dass mit zunehmender Verformung nicht nur der Median anwächst, sondern auch die Breiten deutlich zunehmen. Die Verteilungen verändern sich also nicht selbstähnlich hin zu größeren Mittelwerten. Die Verletzung der Selbstähnlichkeit zeigt sich besonders deutlich in Abbildung 5.11, in der die mit dem jeweiligen Median gewichteten Verteilungen $f(D/D_0)$ gegen den normierten Korndurchmesser D/D_0 aufgetragen sind. In dieser Darstellung liegt

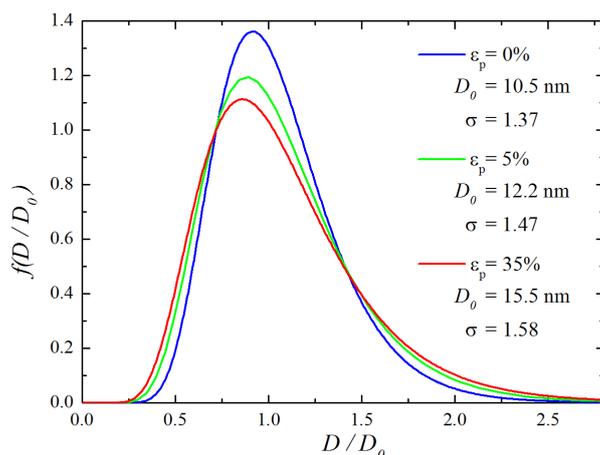


Abbildung 5.11: Gewichtete Verteilungen. In der Legende sind nochmal die wesentlichen Kenngrößen der ursprünglichen Verteilungen aus Abb. 5.10(b,d,e) angegeben.

der Median der gewichteten Verteilungen immer bei $D/D_0 = 1$. Im Falle von selbstähnlichem Kornwachstum müssten auch die Maxima und Breiten der gewichteten Verteilungen identisch sein, d.h. alle Kurven in 5.11 wären deckungsgleich. Das ist offensichtlich nicht der Fall. Das spannungsgetriebene Kornwachstum folgt damit nicht den – im Rahmen einer statistischen Wachstumstheorie abgeleiteten – Gesetzen von *Hillert* [127] und *Mullins* [128] zur Beschreibung des sogenannten *normalen Kornwachstums*. Letzteres ist ein krümmunggetriebener Prozess [26], der z.B. bei thermischem Anlassen unter moderaten Temperaturen auftritt.

5.4.3 Abschätzung des Beitrags von SGKGM zur Gesamtdehnung der SCS

Die Verteilungen in 5.10(b,d,f) belegen, dass spannungsinduziertes Kornwachstum während der gesamten Verformung und insbesondere im Makroplastischen aktiv ist. Weil außerdem die klassische intragranulare Versetzungsplastizität, mit Ausnahme der Emission und Absorption von Partialversetzungen aus bzw. in den Korngrenzen, keinen nennenswerten Beitrag zur Verformung der nanokristallinen Körner liefert (s. Kap. 2.4), stellt sich die Frage, ob das Kornwachstum als ein Hauptdeformationsprozess des nanokristallinen Materials angesehen werden kann. Zur Beantwortung dieser Frage muss geklärt werden, welchen Anteil die spannungsgetriebene Korngrenzenmigration an der Gesamtdeformation hat. Ausgangspunkt der Überlegung ist Skizze 5.12, welche das Problem, analog zum Bikristallmodell in [55], auf einen stark vereinfachten zweidimensionalen Fall reduziert.

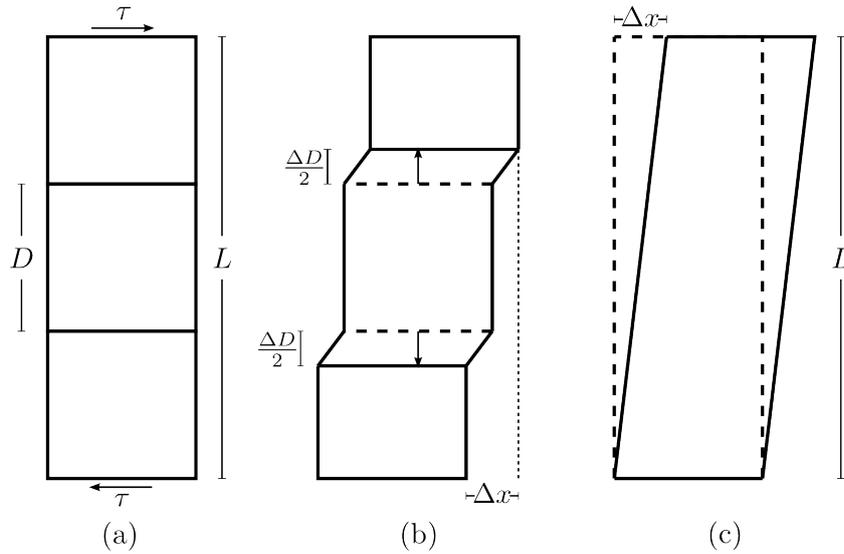


Abbildung 5.12: Skizze zur Berechnung der Scherung in Folge von spannungsgetriebener Korngrößenmigration. (a) Säule aus drei gleichgroßen Kristalliten mit Korngröße D . (b) Gescherte Konfiguration nach Anlegen einer Schubspannung τ , wobei das mittlere Korn um ΔD gewachsen ist. (c) Äquivalente Darstellung einer um Δx gescherten Säule der Höhe L unter Vernachlässigung der Volumenerhaltung.

Eine Säule aus drei gleichgroßen Kristalliten mit Durchmesser D wird einer Schubspannung in Richtung der (horizontalen) Korngrenzen ausgesetzt (Abb. 5.12(a)). Die Belastung hat eine Bewegung parallel zur wirkenden Schubspannung und gleichzeitig eine daran gekoppelte senkrechte Verschiebung der Korngrenze zur Folge. Die Richtung der Normalverschiebung wird von der Art der Korngrenze bestimmt, so dass, abhängig von ihrem jeweiligen Misorientierungswinkel, verschiedene Konfigurationen möglich sind. Hier wird der in 5.12(b) gezeigte Extremfall betrachtet, der einerseits zum Wachstum des mittleren Korns führt und gleichzeitig eine maximale Scherung der Säule zur Folge hat. Bild 5.12(c) zeigt die klassische Darstellung eines gescherten Körpers unter Vernachlässigung der Höhenreduktion. Die Schubdehnung berechnet sich in diesem Fall zu $\gamma = \Delta x/L$ wobei $L = 3D$ ist. Die horizontale Verschiebung Δx kann bei bekanntem Kornwachstum ΔD berechnet werden. Nach *Cahn et al.* [55] beschreibt der Kopplungsfaktor $\beta = v_{\parallel}/v_{\perp}$ das Geschwindigkeitsverhältnis von paralleler und senkrechter Korngrenzbewegung. D.h. es gilt $\Delta x = \beta \Delta D$. Unter Berücksichtigung der Beziehung $\gamma = \sqrt{3}\epsilon$ [29] ist die Dehnung pro Korn dann:

$$\epsilon = \frac{\beta \Delta D}{3\sqrt{3}D}. \quad (5.3)$$

Mit einem mittleren Kopplungsfaktor $\langle \beta \rangle = 0,4$ [57] ergibt das für die schwach verformte Probe eine mittlere Dehnung von $\langle \epsilon \rangle_{0,05} = 1,6\%$ und im Fall der stark verformten Probe erhält man $\langle \epsilon \rangle_{0,30} = 3,7\%$. Setzt man diese Werte ins Verhältnis zur jeweiligen Gesamtdehnung, trägt SGKGM im Fall der schwachen Deformation ca. 30% und bei stärkerer Verformung nur noch etwa 12% zur Gesamtverformung bei. Die angegebenen Werte sind eine Obergrenze für den tatsächlichen Beitrag von SGKGM, da die Konfiguration in Bild 5.12(b) gerade so gewählt wurde,

dass das Wachstum eine maximale Scherung zur Folge hat. Es wäre theoretisch auch möglich, dass z.B. die untere Korngrenze des Mittelkorns ebenfalls nach rechts wandert und damit die Scherung der Dreikornsäule geringer ausfällt. Nimmt man unabhängig von den Absolutwerten dennoch die angedeutete Entwicklung ernst, dann hat eine Versechsfachung der Gesamtdehnung von 5 % auf 30 % lediglich eine Verdopplung des Kornwachstums von 2,1 nm auf 5 nm zur Folge. Es sieht daher so aus, als ob SGKGM gerade am Anfang der plastischen Verformung, evtl. sogar schon im Mikroplastischen³, zur Deformation des nanokristallinen PdAu beiträgt und mit zunehmender Dehnung von anderen Prozessen abgelöst wird. An dieser Stelle kann man jedoch nur spekulieren, ob das nanokristalline Material seine Mikrostruktur sozusagen *selbst organisiert* vergrößert, bis schließlich klassische intragranulare Versetzungsplastizität auftritt.

³Der Nachweis von fortgeschrittenem Kornwachstum in der stark verformten PdAu-SCS beweist zwar die Existenz von SGKGM im Makroplastischen, die gewonnenen Daten lassen aber eigentlich keinen Rückschluss auf das mikroplastische Regime zu. Die Tatsache, dass kurz hinter der, in Kapitel 4.3 bestimmten, Dehnungsschwelle für den Übergang von mikro- zu makroplastischem Verhalten ($\epsilon_p \approx 3,5\%$) bereits 21 % Kornvergrößerung gefunden wurden, scheint darauf hin zu deuten, dass Kornwachstum schon im Mikroplastischen einsetzt. Ohne genaue Daten im mikroplastischen Regime bleibt das allerdings reine Spekulation. Die Verformung einer PdAu-SCS im Mikroplastischen anzuhalten ist trotz mehrerer Versuche leider nicht geglückt. Das liegt daran, dass die Spannungs-Dehnungskurve der Verformung erst nach FEM-Simulation zugänglich ist und auch die tatsächliche Kraft-Weg-Kurve aus der optischen Dehnungsmessung nicht in Echtzeit ausgegeben werden kann. Zur Abschätzung des Verformungsbereichs bleibt daher nur das um Maschinensteifigkeiten verfälschte Kraft-Weg-Signal der Prüfmaschine.

Kapitel 6

In-situ Verformung von nk PdAu-SCS im Synchrotron

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde das mechanische Verhalten der PdAu-SCS in Abhängigkeit von der Dehnrates und die Veränderung der Mikrostruktur in Folge der Deformation untersucht. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse konnten einige plausible Deformationsmechanismen, wie spannungsgetriebene Korngrenzenmigration (SGKGM) oder Schertransformationszonen (STZ) ähnlich dem Verhalten metallischer Gläser, identifiziert werden. Mit den Ergebnissen kompatibel ist außerdem die Emission und Absorption von (Partial-)Versetzungen aus bzw. in den Korngrenzen, während klassische intragranulare Versetzungsplastizität, im Sinne von Versetzungsnukleation und Wechselwirkung im Kristall, eher unwahrscheinlich ist. Eine genauere Diskriminierung der Deformationsprozesse und deren Abfolge oder die Identifikation eines dominanten Mechanismus war bisher jedoch nicht möglich.

Ein besonderes Merkmal der SCS ist die Lokalisierung der plastischen Deformation im dünnen Steg der Probe. Die Probengeometrie eignet sich deshalb besonders gut, um während der Belastung strukturelle Veränderungen in der Verformungszone mit Röntgenbeugung in Transmission zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden mehrere PdAu-SCS an der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble in-situ verformt¹.

6.1 Versuchsaufbau der in-situ Diffraktion

Um Edelmetalle in Transmission mit Röntgenstrahlen zu untersuchen, braucht man hochenergetische Strahlung, die im Fall der SCS etwa 100 μm Material durchdringen kann. Wegen der geringen Steghöhe von ebenfalls nur ca. 100 μm muss der Röntgenstrahl außerdem stark fokussiert sein. Die Anforderungen werden von der *High Energy Microdiffraction Endstation* (HEMD) der

¹Die Experimente in Grenoble waren auf zwei Messzeiten (*MA 1112 & MA 1353*) verteilt, die in Kooperation mit der Abteilung *Werkstoffmechanik 1* des *Instituts für Angewandte Materialien* (IAM-WBM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) beantragt wurden. Neben Christian Braun und mir (beide Universität des Saarlandes, FR 7.2) waren an der Durchführung und Auswertung der Experimente in Grenoble außerdem Dr. Patric Gruber und Jochen Lohmiller vom KIT beteiligt, denen ich an dieser Stelle nochmal für die gute Zusammenarbeit danken möchte.

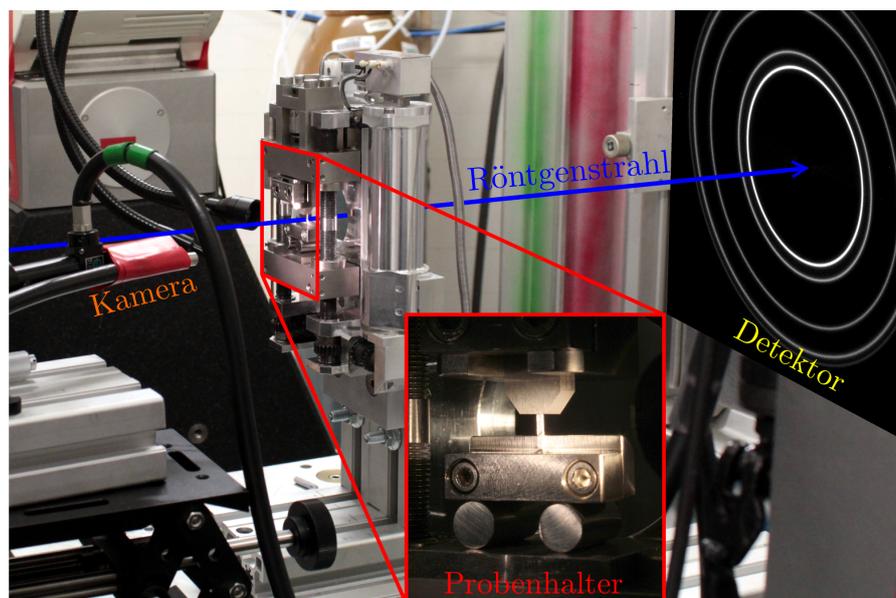


Abbildung 6.1: Versuchsaufbau der in-situ Röntgendiffraktion an der *Beamline ID15A* der ESRF in Grenoble.

Beamline ID15A an der ESRF mit 69.7 keV Strahlenergie (Wellenlänge 0.17788 Å) und einem auf $8 \times 20 \mu\text{m}$ fokussierten Synchrotronstrahl erfüllt.

Der in Abbildung 6.1 gezeigte Versuchsaufbau und die Durchführung der Experimente an der ESRF sind grundsätzlich ähnlich zur in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methodik. Eine Mikro-Zug/Druckmaschine von *Kammrath & Weiss*² ist so auf dem Goniometer montiert, dass die Belastungsrichtung vertikal verläuft und die Probenoberfläche mit Schlitz senkrecht zum einfallenden Synchrotronstrahl ausgerichtet ist. Die SCS steht auf einem rollengelagerten Wagen mit einer leicht erhöhten Rückwand (s. kleines Bild in Abb. 6.1). Die Rollen ermöglichen die Scherung unter Last durch horizontales Abgleiten und die erhöhte Rückwand dient als Anschlag für die Proben. Mit einer Positionierhilfe kann der Wagen mit Probe exakt ausgerichtet in die Maschine eingesetzt werden, so dass die SCS zentriert unter dem Druckstempel steht und ihre Oberfläche immer senkrecht zum einfallenden Strahl ist. Über das dreiachsige Goniometer werden Prüfmaschine und Probe mikrometergenau verschoben, bis der Röntgenstrahl mittig in den Schlitz fällt. Da der Steg der SCS viel dünner ist als das Vollmaterial, kann die optimale Position durch Messung der transmittierten Intensität bestimmt werden. Damit die Probe auf dem Wagen dabei nicht weg rollt, wird sie mit einer geringen Kraft (ca. 3-5 N) eingeklemmt.

Für die optische Dehnungsmessung nach dem Prinzip der Grauwertkorrelation (s. Kap. 3.3.2) wird die Verformung mit einer *Pixelink* CCD-Kamera mit Mikroskopaufsatz aufgezeichnet. Um den senkrecht zur Probenoberfläche einfallenden Röntgenstrahl nicht zu behindern, ist das

²Das Mikro-Zug/Druckmodul wurde ursprünglich für den Einsatz in Elektronenmikroskopen entwickelt. Im Gegensatz zur Instron Prüfmaschine wird die Probe dort zwischen zwei Traversen verformt, die sich gleichmäßig aufeinander zu bewegen. Durch die symmetrische Belastung ist der Probenmittelpunkt ortsfest und erfährt keine vertikale Translation. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass der Schlitz der SCS seine Position relativ zum Röntgenstrahl nicht verändert.

Kamerasystem in horizontaler Richtung etwa 15° gegen die Oberflächennormale der Probe gekippt. Die Beleuchtung der Probe wird durch bewegliche Schwanenhäule und LEDs realisiert, so dass für jede Probe eine optimale Ausleuchtung eingestellt werden kann. Hinter der Probe wird das Streusignal von einem *mar CCD* Flächendetektor aufgezeichnet, dessen Abstand zur Probe ($L \approx 650$ mm) so gewählt wurde, dass er die ersten fünf Debye-Scherrer-Ringe ((111) bis (222) Reflexe) vollständig erfasst.

Die Geometrie der im in-situ Experiment genutzten SCS unterscheidet sich leicht von der der Proben in den vorangegangenen Kapiteln. Statt einer rechteckigen Nut (s. Abb. 3.9) wurde auf beiden Seiten der Probe ein um 20° aufgeweiteter Schlitz gefertigt (Abb. 6.2). Durch die Aufweitung wird sichergestellt, dass die höheren Beugungsordnungen den Detektor ungestört erreichen und nicht von einer Kante der Nut abgeschattet werden. Auf das mechanische Verhalten der SCS hat diese Änderung jedoch praktisch keinen Einfluss (s. Abbildung 6.5).

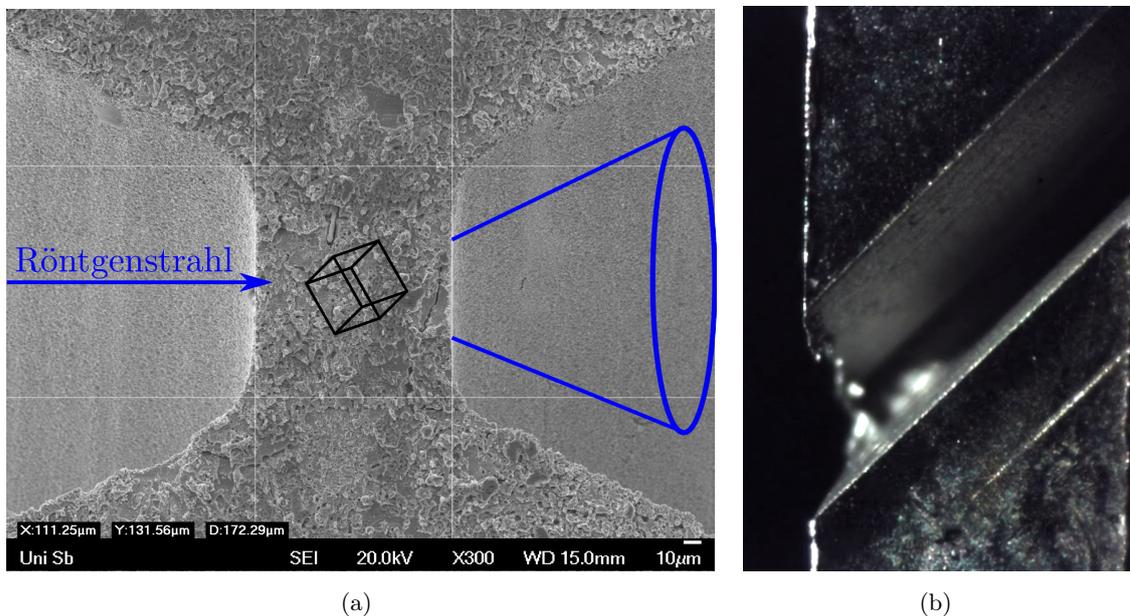


Abbildung 6.2: (a) REM Aufnahme des Stegquerschnitts einer SCS mit aufgeweiteter Nut. Der angedeutete Streukegel demonstriert, dass höhere Beugungsordnungen den aufgeweiteten Schlitz ungehindert verlassen können. (b) Stegbereich einer SCS mit aufgeweitetem Schlitz, aufgenommen mit dem Kamerasystem an der ESRF.

Der verwendete *mar CCD* Detektor kann maximal einen XRD-Scan alle 7 s auslesen und das Kamerasystem zur optischen Dehnungsmessung braucht etwa 2 s zum Speichern einer Aufnahme. Um trotzdem eine ausreichende Anzahl an Diffraktogrammen und Probenbildern während der Verformung aufzunehmen, muss die Probe also möglichst langsam verformt werden. Das untere Geschwindigkeitslimit der Zug-Druckmaschine liegt bei $0,15 \mu\text{m/s}$, was je nach Steghöhe der SCS Dehnraten zwischen $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Bei diesen Dehnraten dauert eine Verformung 4-10 Minuten, d.h. es können 30 bis 90 Diffraktogramme aufgenommen werden. Da eine noch langsamere Deformation mit der Druckmaschine nicht möglich war und eine schnellere Verformung die Anzahl der Diffraktogramme zu stark reduziert hätte, wurde

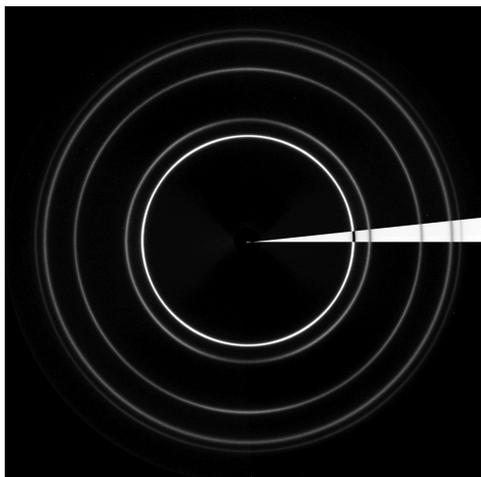


Abbildung 6.3: Darstellung zur Auswertung der 2D-Diffraktogramme. Die Intensitätswerte des weiß markierten, 2° breiten Bereichs (im Bild nicht maßstabsgetreu) werden über die Breite gemittelt, so dass der Schnitt in radialer Richtung ein klassisches Linienspektrum ergibt.

auf eine systematische Variation der Dehnrates verzichtet. Alle Proben wurden daher mit der langsamsten Maschinengeschwindigkeit verformt.

6.2 Datenreduktion

Zur Auswertung der 2D-Diffraktogramme wird zuerst der Mittelpunkt der Debye-Scherrer-Ringe bestimmt. Danach wird eine radiale Mittelung über jeweils 2° breite Segmente des Beugungsbildes durchgeführt (s. Abb. 6.3). Dadurch erhält man 180 Linienspektren, ähnlich dem in Abbildung 3.6, die mit der Split-Pearson-VII Funktion aus Gleichung (3.11) angepasst werden, um relevante Reflexparameter wie Intensität und Breite zu extrahieren. Die Automatisierung der verschiedenen Schritte wurde von Jochen Lohmiller (KIT) programmiert, weitere Details zum Verfahren und der Umsetzung in *Matlab* findet man deshalb in seiner Dissertation [129].

Die Grauwertkorrelation zur Bestimmung der Probenverschiebung aus den Kamerabildern wird wieder von der *LaVision DaVis* Software übernommen. Die eigentliche Auswertung läuft völlig analog zu der Methode aus Kapitel 3.3.2 ab. Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass der experimentelle Aufbau an der ESRF keine Möglichkeit bot, das Kraftsignal der Prüfmaschine an das Kamerasystem weiterzuleiten, um die zum Zeitpunkt der Aufnahme anliegende Kraft automatisch mit den Bildern zu synchronisieren. Die Grauwertkorrelation liefert deswegen zunächst nur die vertikale Probenverschiebung als Funktion der Bildnummer. Zur Rekonstruktion der tatsächlichen Kraft-Weg-Kurve müssen anschließend noch die Zeitstempel der Bilder mit denen der Prüfmaschine abgeglichen werden, damit jedem Bild die zugehörige Kraft zugeordnet werden kann.

Die Zusammenführung mittels Zeitindex betrifft alle erhobenen Daten, weil sowohl der Röntgendetektor als auch Prüfmaschine und Kamerasystem von separaten Rechnern angesteuert wurden. Um einen gemeinsamen Bezugspunkt zu erzeugen, sind vor Beginn des Experiments die Rechneruhren synchronisiert worden. Obwohl damit alle Systeme die gleiche Zeitbasis nut-

zen, ist die zeitliche Korrelation nicht trivial, denn die Daten der verschiedenen Systeme sind infolge unterschiedlicher Aufzeichnungsraten nicht deckungsgleich, so dass ggf. interpoliert werden muss. Außerdem beginnt die Zeiterfassung der Prüfmaschine schon mit dem Einbau der Probe (s. Abszissen in Abb. 6.4), während Kamera und Detektor erst dann Daten aufzeichnen, wenn die Probe tatsächlich verformt wird. Es gibt jedoch einige Anhaltspunkte, an denen die korrekte Zuordnung der Daten überprüft werden kann. Ein Beispiel dafür ist in Graph 6.4 gezeigt. Eine ausführliche Erläuterung der Problematik kann in der Diplomarbeit von *Andreas Leibner* [130] nachgelesen werden.

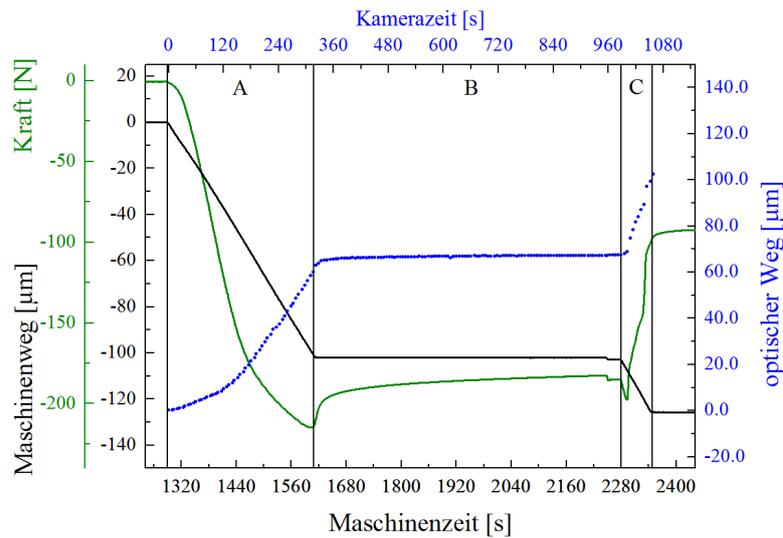


Abbildung 6.4: Zeitliche Korrelation der Kraft und Wegdaten (ESRF Exp41). Die schwarze Kurve entspricht dem Traversenweg der Prüfmaschine (negativ wegen Druckbelastung), die grüne Kurve gibt das zugehörige Kraftsignal wieder (ebenfalls negativ wegen Druck) und die blaue Kurve zeigt den Verlauf der optisch ermittelten Probenverschiebung. Die Probe wurde im Bereich A kontinuierlich verformt, in B wurde die Verformung angehalten, um die Position der Probe relativ zum Synchrotronstrahl zu überprüfen, und in C wurde die Verformung bis zum Bruch fortgesetzt. Bei korrekter Korrelation sind die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Deformationsschritten für alle Datensätze deckungsgleich.

Nach der Datenkorrelation liegt die Kraft-Weg-Kurve der Probe inklusive Zuordnung der Diffraktogramme vor. Zur Bestimmung der Spannungs-Dehnungskurve werden anschließend, analog zu Kapitel 3.3.3, die Verformung der Probe in Abaqus simuliert und die Parameter des Materialgesetzes (Gl. (3.26)) so lange variiert, bis die simulierte Kraft-Weg-Kurve der experimentellen entspricht.

6.3 Ergebnisse & Diskussion

6.3.1 Spannungs-Dehnungskurven

An der ESRF wurden drei Pd₉₀Au₁₀-SCS verformt (Experimente Nr. 41, 48 und 49), die aus dem selben Pellet (PdAu150911-3) geschnitten wurden und somit identisch hinsichtlich Mikrostruktur und Zusammensetzung sind. Die zugehörigen Spannungs-Dehnungskurven sind in

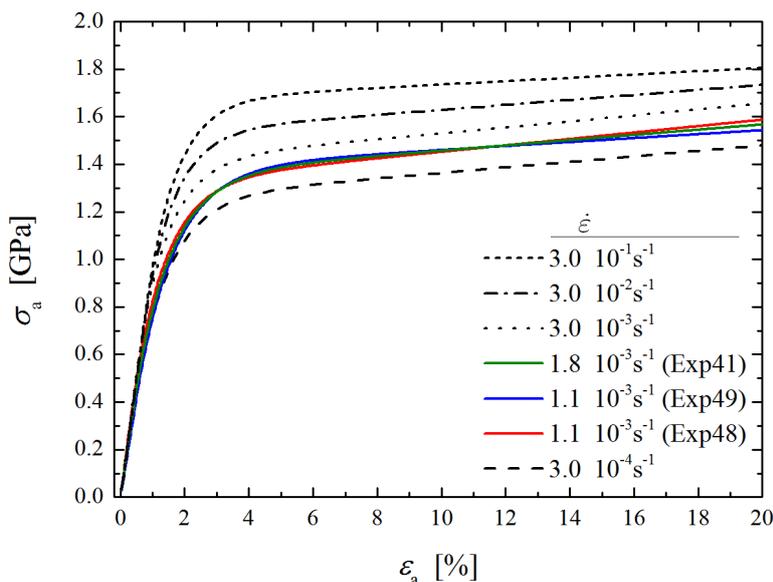


Abbildung 6.5: Spannungs-Dehnungskurven der ESRF-Proben Exp41, Exp48 und Exp49 (bunt). Zum Vergleich sind außerdem die dehnratenabhängigen Kurven aus Kapitel 4 (schwarz gestrichelt) eingetragen.

Abbildung 6.5 dargestellt, welche zum Vergleich außerdem die Daten aus Kapitel 4 enthält. Die Kurven der drei ESRF-Proben liegen aufeinander und bestätigen die gute Reproduzierbarkeit des mechanischen Verhaltens der PdAu-SCS. Die leichten Unterschiede im Verfestigungsverhalten sind vermutlich auf die niedrige Datendichte der optischen Dehnungsmessung (1 Bild pro 2s) und den daraus resultierenden Fehler der Datenkorrelation zurückzuführen. Bemerkenswert ist, dass sich trotz verschiedener Messaufbauten, Prüfmaschinen und Proben, nicht nur der Verlauf, sondern auch die Lage der ESRF-Kurven (entsprechend ihrer Dehnrate) gut in die Reihe der dehnratenabhängigen Messungen aus Kapitel 4 einordnen. Das alles spricht dafür, dass die ESRF-Proben repräsentativ für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ mit 10 nm mittlerer Korngröße sind und sich die Erkenntnisse auf andere Proben dieses Materialsystems übertragen lassen. Außerdem zeigt sich hier, dass die Aufweitung der Nut bei den ESRF-Proben in der Tat keinen störenden Einfluss auf ihr mechanisches Verhalten hat.

Neben den Spannungs-Dehnungskurven sind auch alle weiteren Ergebnisse und Effekte der drei Proben im Rahmen des Fehlers identisch. Die Diskussion der Daten wird deshalb exemplarisch an Probe PdAu150911-3_S1 (Exp41) durchgeführt. Die relevanten Graphen aller drei Proben sind in Anhang B gegenübergestellt.

6.3.2 Gitterdehnung

Im Gegensatz zu den Linienspektren gewöhnlicher Labordiffraktometer gewinnt man mit den Debye-Scherrer Ringen auf dem 2D-Detektor eine zusätzliche Orientierungsinformation. Im Folgenden werden die extrahierten Reflexparameter daher häufig in Polarkoordinaten mit Polarwinkel ϕ dargestellt, um die Richtungsabhängigkeit der beobachteten Effekte zu beschreiben. Diskussionsgrundlage ist dabei die in Skizze 6.6 gezeigte Orientierung von Detektor, SCS und

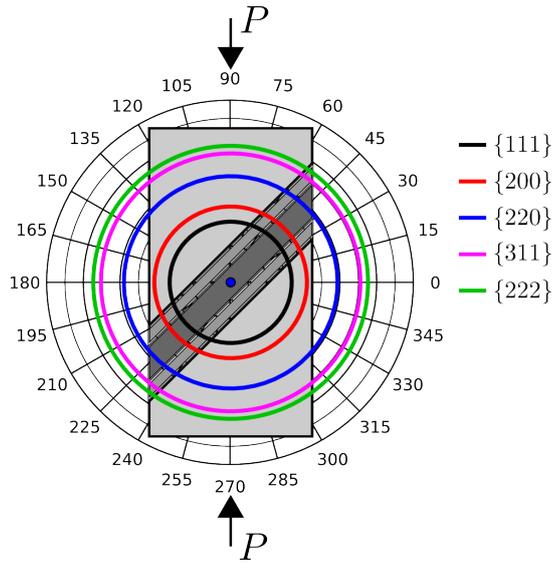


Abbildung 6.6: Skizze zur Orientierung von SCS, Röntgendetektor und Prüfmaschine. An der ESRF wurden alle Proben so eingebaut, dass der Steg von links unten nach rechts oben verläuft und die Proben bei vertikaler Belastung ($\phi = 90^\circ$ bzw. $\phi = 270^\circ$) folglich auf der Ebene zwischen $\phi = 45^\circ$ und $\phi = 225^\circ$ abscheren.

Belastungsrichtung.

Die uniaxiale vertikale Belastung der SCS führt zunächst zu einer elastischen Stauchung der Probe, welche sich bis in die Kristallite fortpflanzt, so dass auch die Körner der Probe, abhängig von ihrer Orientierung, unterschiedlich stark komprimiert werden. Aus atomarer Sicht werden dabei die Atome auf den Netzebenen des Gitters dichter zusammengedrückt, d.h. der Netzebenenabstand d_{hkl} verringert sich. Nach der Bragg-Gleichung 3.1 hat eine Veränderung des Netzebenenabstands eine Änderung des Beugungswinkels θ zur Folge. Aus der gemessenen Reflexverschiebung kann daher die Änderung des Netzebenenabstands Δd_{hkl} bzw. die elastische Gitterdehnung

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl,0}} = \frac{\sin \theta_{hkl,0}}{\sin \theta_{hkl}} - 1 \quad (6.1)$$

bestimmt werden. Die Größen mit Index 0 in Gleichung (6.1) bezeichnen dabei den unbelasteten Anfangszustand der Probe.

Der Polarplot 6.7(a) zeigt den Betrag der Gitterdehnung der $\{111\}$ -Ebenen für verschiedene Probendehnungen ε_a . Die beiden vertikalen Maxima entsprechen der eigentlich negativen Druckdehnung, während die horizontalen Maxima den Querzug in der Probe widerspiegeln. Die Maxima der Druckdehnung liegen hierbei nicht exakt auf der vertikalen Belastungsrichtung, d.h. bei $\phi = 90^\circ$ bzw. $\phi = 270^\circ$, sondern sind in Richtung der Stegnormalen zu größeren Winkeln ϕ verkippt. Zur Quantifizierung des Effekts sind in Abbildung 6.7(b) die selben Daten nochmal in anderen Koordinaten dargestellt, wobei zusätzlich die Extrema mit Gaussfunktionen angepasst wurden, um die Positionen der Maxima zu bestimmen. Die in der Legende angegebenen Ergebnisse zeigen, dass alle Maxima, also auch die des Querzugs, um etwa 6° zu größeren Winkeln verschoben sind und die Lage der Maxima außerdem unabhängig von der Probendehnung ist.

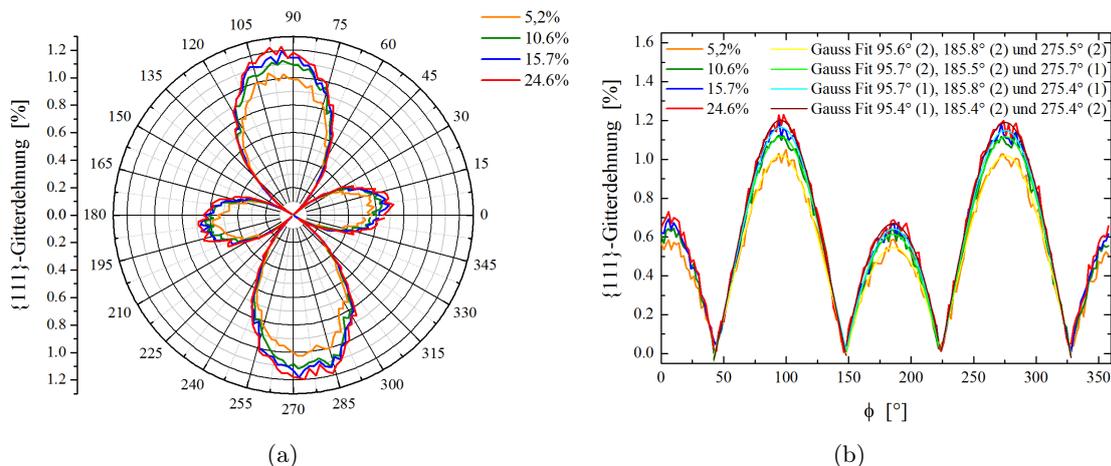


Abbildung 6.7: Betrag der $\{111\}$ -Gitterdehnung bei verschiedenen Probendehnungen ε_a . (a) Polarplot und (b) ϕ - ε_{111} -Plot mit Gaussfit zur Bestimmung der Lage der Maxima. Die Ergebnisse der Anpassung und deren Fehler sind in der Legende angegeben.

Die Unabhängigkeit von der Probendehnung spricht dafür, dass die Rotation der elastischen Gitterdehnung im Wesentlichen eine Signatur der SCS-Geometrie ist.

Die Minima in Graph 6.7 geben die dehnungsfreien Richtungen an, d.h. die Winkel ϕ unter denen sich der Netzebenenabstand nicht ändert. Für die $\{111\}$ -Ebenen liegen sie bei 42° , 148° , 222° und 328° . Weil aus der Darstellung in 6.7 nur schwer ersichtlich wird, wie der genaue Verlauf der Gitterdehnung als Funktion der Probendehnung aussieht, ist in Abbildung 6.8(a) die Entwicklung der $\{111\}$ -Gitterdehnung gegen ε_a für das Maximum des Querzugs (6°), die dehnungsfreie Richtung (42°) und die maximale Druckdehnung (96°) aufgetragen. Die schwarze Linie beim Mittelwert der zur Mikrofließspannung σ_m gehörenden Dehnungen $\varepsilon_{a,m}$ aus Tabelle 4.2 markiert das Ende des linear elastischen Bereichs. Die schraffierte Fläche entspricht dem Dehnungsbereich der Fließspannungen in Tabelle 4.2.

Für Druck und Querzug zeigt die Gitterdehnung im Elastischen einen linearen Verlauf. Dieses lineare Verhalten setzt sich nach Erreichen des mikroplastischen Regimes zunächst unverändert fort, die Steigung fällt gegen Ende des mikroplastischen Regimes jedoch ab und mündet nach Überschreiten der Fließspannung in ein Plateau, indem der Betrag der Gitterdehnung nur noch minimal zunimmt. Abbildung 6.8(b) zeigt den Verlauf der Gitterdehnung in Druckrichtung als Funktion von ε_a für alle gemessenen Reflexe. Das Verhalten der anderen Netzebenen ist qualitativ identisch zu dem der $\{111\}$ -Ebenen, wobei insbesondere alle Kurven nach Überschreiten der Fließspannung ein Plateau erreichen. Die stark unterschiedlichen Absolutwerte sind eine Folge der ausgeprägten elastischen Anisotropie von PdAu.

In gewisser Weise kann man Abbildung 6.8 als weiteres Indiz dafür ansehen, dass die in Kapitel 4.3 vorgestellten Methoden zur Festlegung der Fließspannung korrekte Werte liefern. Die Gitterdehnung ist ein Maß für die elastische Response des Gitters bzw. der Kristallite. Mit Erreichen der Fließspannung dominieren jedoch heterogene plastische Prozesse das Materialverhalten, die keinen Beitrag zur elastischen Dehnung liefern. Im Plastischen, wenn die aufbrachte Spannung sich nur noch wenig ändert, muss die Gitterdehnung deshalb nahezu

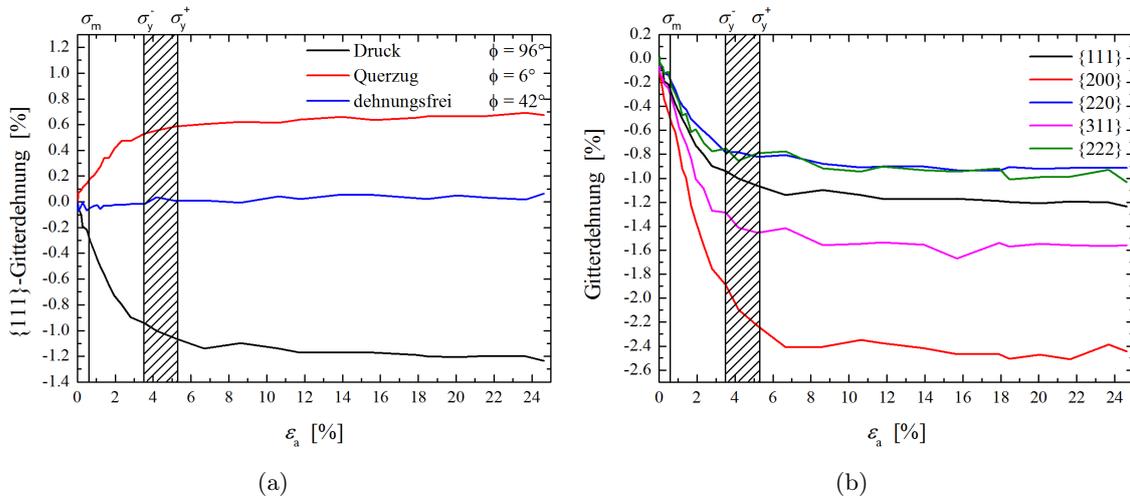


Abbildung 6.8: Entwicklung der Gitterdehnung als Funktion der Probendehnung. (a) {111}-Gitterdehnung in dehnungsfreier, Druck- und Querzugrichtung. (b) Verlauf der Gitterdehnung in Druckrichtung für verschiedenen Netzebenen des Gitters. Ganz typisch für kfz-Metalle sind die {200}-Ebenen am weichsten und zeigen deshalb die größte Gitterdehnung.

konstant sein. Je nach Verfestigungsverhalten des Materials wird ihr Betrag leicht zunehmen, wie in 6.8, oder bei Entfestigung sogar abnehmen.

Setzt man die mittlere Gitterdehnung in Druckrichtung – genauer den Betrag einer arithmetischen Mittlung der Kurven aus Graph 6.8(b) – ins Verhältnis zur Druckdehnung ε_a der Probe, kann man den Gitterdehnungsbeitrag zur Gesamtdeformation bestimmen. Der Verlauf dieses Beitrags ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Während anfangs die gesamte Verformung der Probe von einer elastischen Stauchung des Gitters getragen wird, fällt der Gitterdeformationsbeitrag bereits im mikroplastischen Regime stark ab und hat am Ende nur noch einen Anteil von ca. 6 % an der Gesamtdeformation.

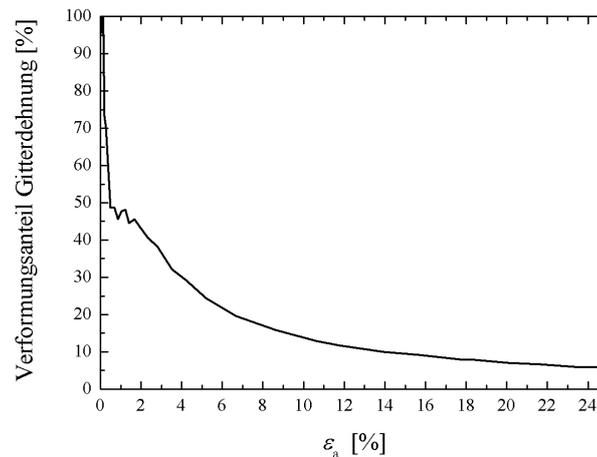


Abbildung 6.9: Entwicklung des Beitrags der Gitterdehnung zur Gesamtdeformation ε_a der Probe.

6.3.3 Streuintensität

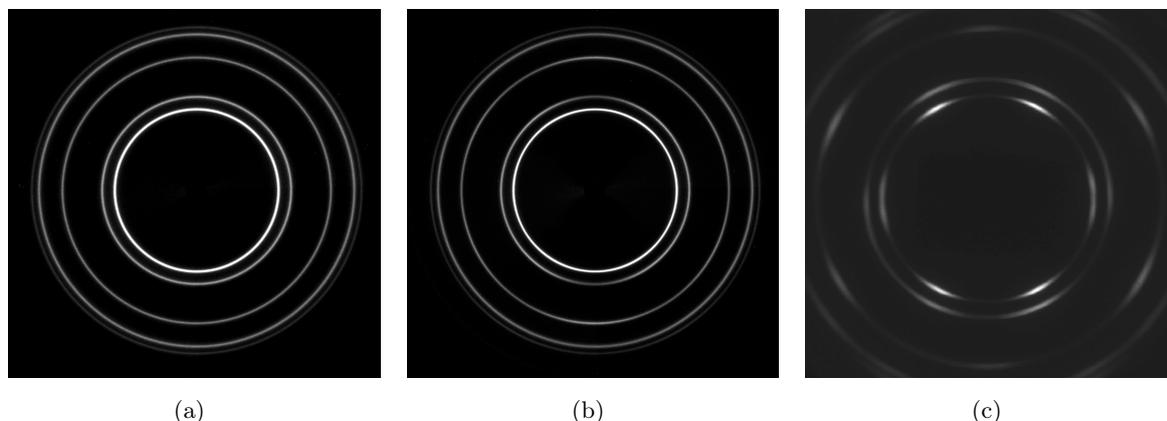


Abbildung 6.10: Detektorbilder einer (a) unverformten nanokristallinen PdAu-SCS, (b) der selben Probe nach deren Verformung und (c) von konventionellem grobkristallinen Aluminium mit Walztextur (Bild entnommen aus [131]).

Der Synchrotronstrahl mit einem Querschnitt von $8 \times 20 \mu\text{m}$ durchdringt den Steg der SCS, d.h. einen etwa $100 \mu\text{m}$ dicken Bereich des nanokristallinen Materials. Unter Annahme von kugelförmigen Kristalliten mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm liegen im untersuchten Volumen ca. 30 Milliarden zufällig orientierte Körner. Obwohl im Transmissionsexperiment nur die Kristallite zum Streusignal beitragen, deren Netzebenen nahezu parallel zum einfallenden Strahl orientiert sind³, ist die Kornanzahl doch so groß, dass die Streuintensität gleichmäßig auf alle Winkel ϕ verteilt ist und homogene Debye-Scherrer-Ringe auf dem Detektor entstehen. In Abbildung 6.10(a) ist das Streusignal der unverformten PdAu-SCS (Exp41) dargestellt, während 6.10(b) das Detektorbild der selben Probe am Ende der Verformung zeigt. Vergleicht man die beiden Bilder, kann man mit bloßem Auge bereits geringfügige Helligkeitsunterschiede ausmachen, insbesondere im $\{200\}$ -Ring unter 90° und 270° . Eine genauere Auswertung der deformationsbedingten Intensitätsumverteilung auf Basis der integralen Intensitäten der Pearson-VII-Fits führt auf die Polarplots in Bild 6.11.

Die beiden Polarplots zeigen die integralen Intensitäten des $\{111\}$ -Reflexes (Abb. 6.11(a)) und $\{200\}$ -Reflexes (Abb. 6.11(b)) als Funktion des Polarwinkels ϕ . Auf die Präsentation der Intensitäten der übrigen drei Beugungsringe wird hier verzichtet, weil mit Abnahme der Gesamtintensität bei den höheren Beugungsordnungen das Rauschen der Daten stark zunimmt und sie deshalb nur wenig zusätzlichen Informationsgewinn bringen. Sowohl die integrale Intensität des $\{111\}$ -Reflexes als auch die des $\{200\}$ -Peaks sind am Anfang der Verformung für alle Winkel ϕ konstant und bilden daher einen Kreis im Polarplot. Auch bei 5.2% Probendehnung sind die Intensitäten noch relativ konstant. Erst weiter im makroplastischen Regime, ab $\varepsilon_a = 10.6\%$ beobachtet man eine Abweichung von der ursprünglichen Kreisform, die sich in der Ausbildung

³Da der Streuvektor immer senkrecht auf den Netzebenen steht, ist diese Aussage äquivalent zu: „... Netzebenen, deren Streuvektor nahezu senkrecht zum einfallenden Strahl ist“. Das Wort nahezu steht hier ganz bewusst, da die Bedingung im Transmissionsexperiment nicht streng erfüllt ist (s. Abb. 6.19).

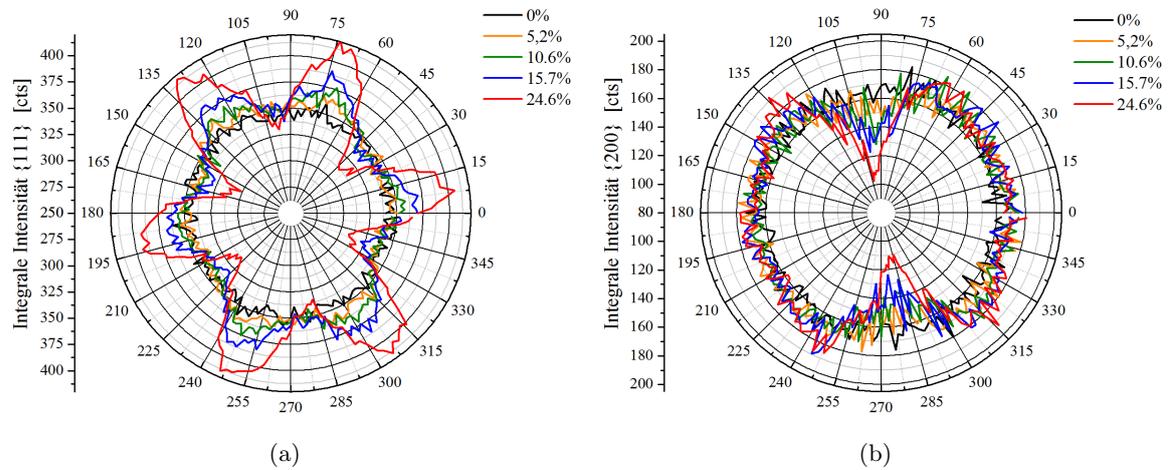


Abbildung 6.11: Polarplots der integralen $\{111\}$ (a) und $\{200\}$ -Intensitäten (b) für ausgewählte Probendehnungen.

von sechs äquidistanten Maxima im Falle der $\{111\}$ -Intensität sowie zweier Minima beim $\{200\}$ -Reflex äußert. Mit zunehmender Probendehnung wird die Umverteilung der Intensitäten stärker und bei $\varepsilon_a = 24.6\%$ liegen die sechs $\{111\}$ -Maxima ca. 20% über der Anfangsintensität der unverformten SCS.

Die Intensitätsverteilung hat qualitativ große Ähnlichkeit mit Walztexturen in konventionellen kfz-Metallen [131, 132]. Wegen der insgesamt relativ schwachen Intensitätsredistribution muss man mit dem Wort Textur hier jedoch vorsichtig sein. Walztexturen in grobkristallinen kfz-Metallen haben Intensitätsänderungen von mehreren hundert (s. z.B. Intensitätspolfiguren in [133]) oder gar tausend Prozent [131] zur Folge, so dass im Beugungsbild die Ringe zwischen den Intensitätsmaxima fast vollständig verschwinden, wie etwa in Bild 6.10(c), welches exemplarisch das Streusignal von kaltgewalztem grobkristallinem Aluminium wiedergibt und ebenfalls die sechszählige Symmetrie im $\{111\}$ -Reflex zeigt.

Ursachen der Intensitätsredistribution

Ganz allgemein ist die gestreute Intensität in einer Richtung proportional zum Quadrat der Streuzentren und damit letztlich proportional zum Quadrat der Netzebenenanzahl senkrecht zur Streurichtung. Konkret bedeutet der Anstieg der $\{111\}$ -Intensität z.B. bei $\phi \approx 127^\circ$ in Abb. 6.11 deshalb, dass die Anzahl der senkrecht zu diesem Winkel verlaufenden $\{111\}$ -Ebenen während der Deformation zugenommen hat. Die einzige plausible Erklärung für diese Zunahme ist, dass einzelne Kristallite in der Matrix der anderen Körner rotieren und dadurch die Orientierung ihrer $\{111\}$ -Ebenen verändern. Diese Kornrotation kann z.B. durch Korngrenzgleiten oder Versetzungsaktivität realisiert werden. Korngrenzgleiten führt jedoch zu einer zufälligen Veränderung der Orientierungsverteilung der Kristallite, so dass die Ausbildung dezidiertester Intensitätsmaxima damit nicht erklärt werden kann [61, 134]. Ein passendes Auswahlkriterium liefern Versetzungen, die in kfz-Metallen bevorzugt auf den $\{111\}$ -Ebenen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung gleiten (s. Kap. 2.3). Da bei der SCS die Schubrichtung durch den Verlauf der Nut vorgegeben

ist (vgl. Abb. 6.6), können Gleitsysteme, deren $\{111\}$ -Ebenen bzw. $\langle 110 \rangle$ -Richtungen parallel zum Steg ausgerichtet sind, besonders leicht aktiviert werden. Natürlich werden auch in Körnern deren $\{111\}$ -Ebenen nicht optimal orientiert sind, Gleitsysteme angeworfen, welche jedoch energetisch weniger günstig sind. Diese Kristallite werden deshalb in einer Art und Weise abscheren, die weitere Verformung begünstigt und folglich ihr Gleitsystem in Richtung des Stegs rotieren lassen (s. Skizze 6.12).

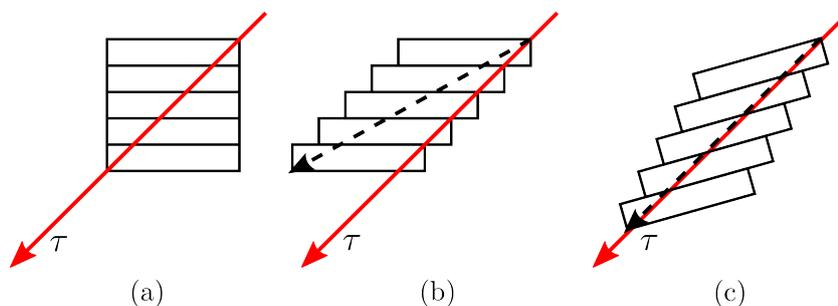


Abbildung 6.12: Skizze zur Rotation infolge von Scherung. (a) Auf einen Kristallit wirkt die Schubspannung τ und aktiviert Gleitsysteme auf den $\{111\}$ -Ebenen des Kristalls. (b) Da die Gleitsysteme nicht parallel zur Schubspannung verlaufen, führt reine Scherung des Kristalliten zu einer Deformation weg von der vorgegebene Schubrichtung, und hat deshalb ein zusätzliches Drehmoment auf das Korn zur Folge. (c) Durch das Drehmoment wird der Kristallit rotiert bis seine lange Achse (gestrichelte Linie) parallel zur Schubspannung orientiert ist. Dadurch nähert sich auch die Lage der $\{111\}$ -Ebenen der Schubrichtung an.

Wenn sich die $\{111\}$ -Ebenen der Gleitsysteme tatsächlich streng parallel zur Nut der SCS ausrichten würden, sollte das korrespondierende Intensitätsmaximum allerdings bei 135° liegen, statt der gemessenen 127° . Die Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass der Verformungszustand im Steg der SCS eben doch keine reine Scherung ist, sondern zusätzliche Kompressionskomponenten berücksichtigt werden müssen. Außerdem werden nicht alle rotierenden Kristallite die Optimalorientierung erreichen, was auch die verhältnismäßig große Breite der Intensitätsmaxima in 6.11(a) erklärt.

Neben dem Intensitätsmaximum bei 127° hat die Anordnung von Gleitebenen parallel zum Steg der SCS aus Symmetriegründen auch ein Maximum in entgegengesetzter Richtung, also bei 307° zur Folge. Berücksichtigt man außerdem die verschiedenen möglichen Orientierungen der $\{111\}$ -Ebenen in der kfz-Einheitszelle, dann sind, wie Skizze 6.13 zeigt, auch die verbleibenden vier Maxima eine direkte Folge der Ausrichtung von $\{111\}$ -Ebenen im Steg der SCS. Darüber hinaus ist in der Skizze keine Würfelseite parallel zur Horizontalen, d.h. sie liefern kein Streusignal unter $\phi = 90^\circ$ bzw. $\phi = 270^\circ$. Die Würfelseiten entsprechen den $\{100\}$ -Ebenen der Einheitszelle und sind parallel zu den $\{200\}$ -Netzebenen, so dass letztlich auch die Minima der $\{200\}$ -Intensität in Abb. 6.11(b) eine geometrische Folge der Ausrichtung von Gleitsystemen im Steg der SCS sind. Ähnliches gilt ebenso für die höheren Beugungsordnungen und ihre zugehörigen Netzebenen, die Zusammenhänge sind aber zu komplex für eine einfache bildliche Darstellung. Es sollte außerdem darauf hingewiesen werden, dass die Orientierung der Einheitszelle in Abbildung 6.13 mit Blick auf eine anschauliche Darstellung gewählt wurde und nicht vollständig akkurat ist. Streng genommen müssten die Würfel so gedreht werden, dass die

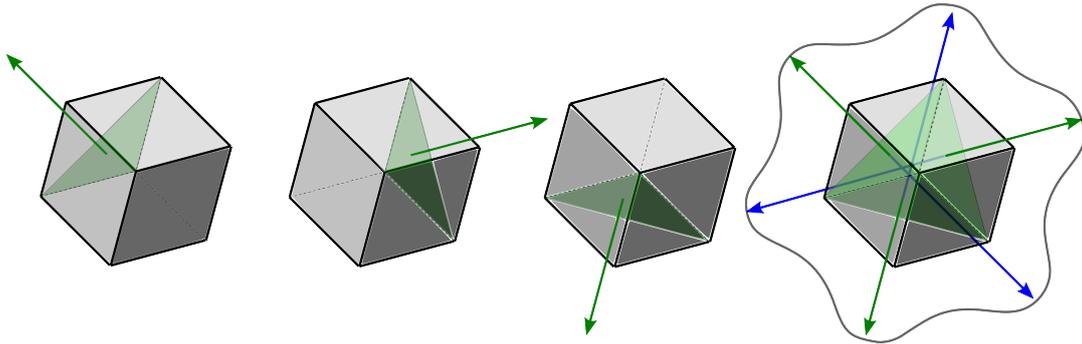


Abbildung 6.13: Skizze zur Lage der $\{111\}$ -Ebenen und der zugehörigen Streuvektoren in der kfz-Einheitszelle. Die Streuvektoren (grüne und blaue Pfeile) stehen immer senkrecht auf den Netzebenen und da im Transmissionsexperiment alle Streuvektoren in der Bildebene zum Beugungsbild beitragen, existieren zu jeder Netzebene zwei parallele Streuvektoren mit entgegengesetzter Richtung (grün und blau). Fällt der Röntgenstrahl durch die Würfecke vorne in der Mitte und senkrecht zur Bildebene ein, dann steht er senkrecht auf einer der vier möglichen $\{111\}$ -Orientierungen (hier nicht gezeigt), d.h. parallel zu deren Streuvektor, so dass diese Ebenen nicht mehr im Beugungsbild auftauchen. Die drei übrigen $\{111\}$ -Ebenen unterscheiden sich in ihren Orientierungen um jeweils 120° und liefern aus Symmetriegründen alle 60° ein Beugungsmaximum.

$\{111\}$ -Ebene ganz links senkrecht zur Zeichenebene verläuft und eine ihrer $\langle 110 \rangle$ -Richtungen parallel zum Steg der SCS ist. In der Skizze würde man von dieser Ebene dann aber nur noch eine Randlinie sehen, worauf im Sinne einer übersichtlichen Darstellung verzichtet wurde.

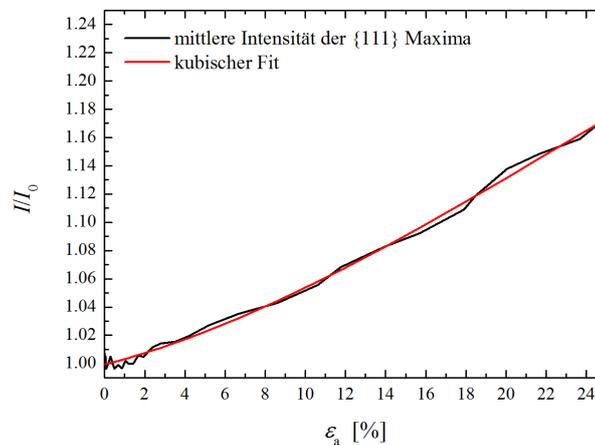


Abbildung 6.14: Relative Änderung der $\{111\}$ -Intensität $I(\varepsilon_a)/I_0$ gemittelt über alle sechs Maxima. Die rote Linie ist ein kubischer Fit an die Daten.

Nach diesem Exkurs über die Ursachen der Intensitätsumverteilung kann man zusammenfassend festhalten, dass die Ausbildung einer schwachen Walztextur im Steg der nanokristallinen PdAu-SCS ein deutlicher Hinweis auf Versetzungsaktivität ist. Wegen der bereits mehrfach erwähnten Einschränkungen (s. Kap. 2.4), nach denen intragranulare Versetzungsnukleation in den nanokristallinen Körnern extrem unwahrscheinlich ist, sind in oder an den Korngrenzen

gebildete Versetzungen bzw. Partialversetzungen, die ausgesendet werden und nach Durchlaufen eines Korns in der nächsten Korngrenze verschwinden, hier eher realistisch. Handelt es sich primär um Partialversetzungen, ist ein Anstieg der Stapelfehlerdichte zu erwarten, welcher in einer unabhängigen Untersuchung an einer PdAu-Druckprobe tatsächlich nachgewiesen wurde (Anhang D). Außerdem ist plausibel, dass die Entwicklung der mittleren relativen $\{111\}$ -Intensität an den Positionen der sechs Maxima, welche in Graph 6.14 dargestellt ist, mit der Anzahl an Versetzungen im Material korreliert ist. Der, im Vergleich zum grobkristallinen Fall, schwache Intensitätsanstieg deutet dabei an, dass nur ein kleiner Bruchteil der Körner in der Verformungszone Versetzungsaktivität zeigt. Leider ist es nicht möglich, aus dem Verlauf der Intensität direkt auf die Menge an Versetzungen im Material zu schließen oder gar deren Beitrag zur Gesamtverformung der Probe zu ermitteln.

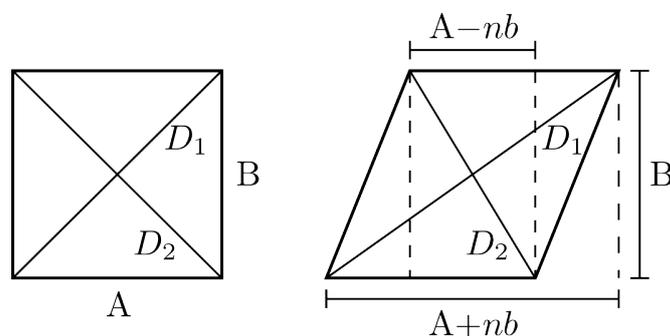


Abbildung 6.15: Skizze zur Bestimmung der Versetzungsanzahl n nach einer Änderung der Kornform (Scherung um nb , wobei b der Burgersvektor ist).

Man kann jedoch eine grobe Abschätzung für den Versetzungsbeitrag erhalten, wenn man die Verteilungen der Aspektverhältnisse aus Kapitel 5 hinzuzieht. Der Durchlauf von n vollständigen Versetzungen mit Burgersvektor b schert den Kristall um nb und bewirkt eine Schubdehnung γ in der Größenordnung von nb/D , wobei D der Korndurchmesser ist. Dadurch verändert sich die Kornform und somit auch das Aspektverhältnis des Kristalls. Mit Hilfe von Skizze 6.15 kann ein Ausdruck für die Änderung der Kornform aufgestellt werden. Betrachtet wird ein Rechteck mit den Seitenlängen A und B und den Diagonalen D_1 und D_2 . Im unverformten Fall ist $D_1 = D_2$ und somit das Aspektverhältnis $\alpha_0 = D_1/D_2 = 1$. Im gescherten Fall verändern sich die Längen der Diagonalen zu $D_1 = \sqrt{(A + nb)^2 + B^2}$ und $D_2 = \sqrt{(A - nb)^2 + B^2}$ und folglich gilt:

$$\alpha = \frac{\sqrt{(A + nb)^2 + B^2}}{\sqrt{(A - nb)^2 + B^2}}. \quad (6.2)$$

Die Verteilungen in Bild 5.9 zeigen, dass selbst nach starker Deformation keine signifikante Änderung des Kornaspekts nachgewiesen werden konnte. Nimmt man die Balkenbreite von 0,1 der Histogramme als Maß für den Fehler der Auswertung, dann ist im Rahmen des Fehlers maximal ein Anstieg von $\langle \alpha \rangle_0 = 1,3$ auf $\langle \alpha \rangle_0 = 1,4$, d.h. um etwa 8% möglich. Offensichtlich können daher nicht beliebig viele Versetzungen durch ein Korn gelaufen sein. Bezogen auf die etwas idealisierte Darstellung in Skizze 6.15 darf der Kornaspekt sich also maximal von 1 auf 1,08 ändern. Durch Einsetzen der Bedingung $\alpha \leq 1,08$ in Gleichung (6.2) und auflösen nach n kann die Anzahl an Versetzungen pro Korn bestimmt werden. Mit 10,5 nm Korndurchmesser

und $0,276\text{ nm}$ Burgersvektor ist $n = 3$. Setzt man schließlich noch die daraus resultierende plastische Dehnung pro Korn $\varepsilon_p = \gamma/\sqrt{3} = 4,6\%$ ins Verhältnis zur plastischen Dehnung der im TEM untersuchten Probe ($\varepsilon_p = 30\%$), dann ergibt sich ein Versetzungsbeitrag zur Gesamtdeformation von nur 15% .

Das Ergebnis kann auf die Probe in diesem Kapitel übertragen werden. Dazu wird der kubische Fit in Bild 6.14 bis $\varepsilon_a = 32\%$ (das entspricht ungefähr einer plastischen Dehnung von 30%) extrapoliert und der entsprechende Intensitätswert mit dem 15% Versetzungsbeitrag gleichgesetzt, um einen Skalierungsfaktor zu bestimmen. Angewendet auf die Intensitätsentwicklung der $\{111\}$ -Maxima ergibt sich dann der in Abbildung 6.16 gezeigte Verlauf des Versetzungsbeitrags. Demnach ist die Versetzungsaktivität am Ende der Belastung lediglich für 11% der Gesamtdeformation verantwortlich, d.h. es kann nur ein Bruchteil der Verformung mit Versetzungen erklärt werden.

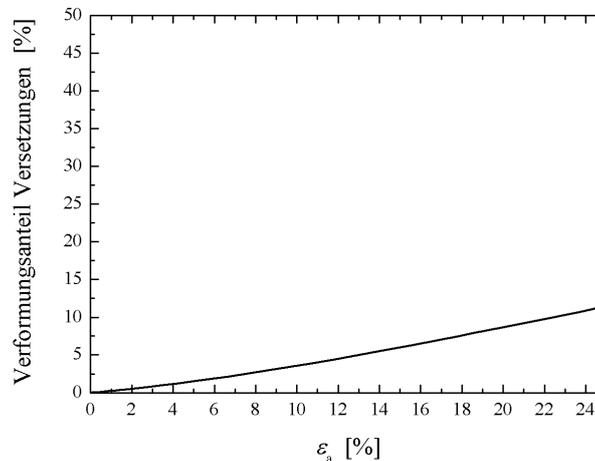


Abbildung 6.16: Relativer Beitrag von Versetzungsaktivität zur Gesamtdeformation der Probe.

Zum Schluss wird nun noch untersucht, ob der Verformungsgrad der Probe einen Einfluss auf die Position der Intensitätsmaxima hat. Dazu werden, wie schon im vorherigen Abschnitt zur Gitterdehnung, die integrale Intensität bei verschiedenen Probendehnungen gegen den Winkel ϕ aufgetragen und die Maxima mit Gaussfunktionen angepasst. Wegen des relativ starken Rauschens ist die Anpassung allerdings erst ab etwa 10% aufgebrachter Dehnung sinnvoll, wenn die Maxima hinreichend ausgeprägt für einen Fit sind. Bild 6.17 zeigt das Ergebniss der Anpassung für drei Peaks bei etwa 72° , 122° und 185° . Während die Position des ersten Maximums bei $\phi = 72^\circ$ stagniert, verschieben sich die übrigen Maxima um ca. 5° zu größeren Winkeln.

Vergleicht man das Ergebnis außerdem mit den Fits der anderen beiden Probenstücke (Exp48 & Exp49) in Abbildung B.3, dann scheint sich als schwacher Trend abzuzeichnen, dass zwischen $\varepsilon_a = 10\%$ und der Maximaldehnung die Intensitätsmaxima eine leichte Verschiebung um $3\text{--}5^\circ$ zu größeren Winkeln erfahren. Diese kollektive Verschiebung der Intensitätsverteilung könnte ein Hinweis auf eine verformungsinduzierte Starrkörperrotation des Stegbereichs der SCS sein. Mit den vorhandenen Daten ist eine belastbare Aussage oder gar eine Quantifizierung des Effekts

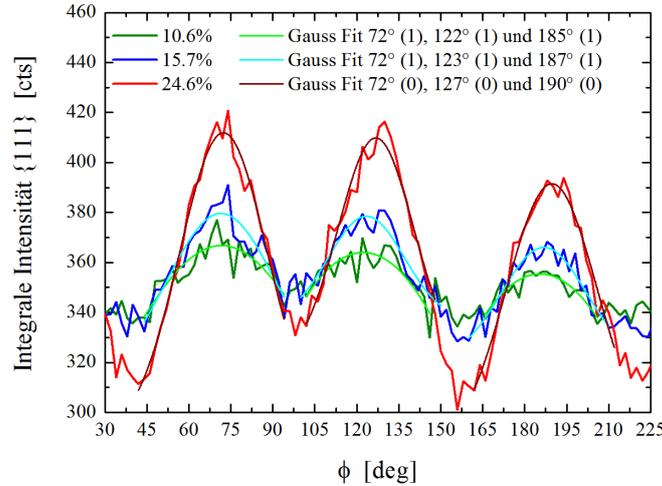


Abbildung 6.17: Verschiebung der $\{111\}$ -Intensitätsmaxima mit zunehmender Probendehnung ε_a . Zur Bestimmung der Position wurden die Maxima mit Gaussfunktionen angepasst. Das Ergebnis der Anpassung kann der Legende entnommen werden.

jedoch nicht möglich. Im Falle einer Wiederholung des Experiments empfiehlt es sich daher, vor allem die Statistik der Streudaten zu verbessern, etwa durch einen schnelleren Detektor, um eine genauere Aussage über die Verschiebung der Intensitätsmaxima machen zu können.

6.3.4 Integrale Breite

Neben Position und Intensität ist auch die integrale Breite der Reflexe eine nähere Betrachtung wert, da sie unter anderem Informationen über die Kristallitgröße und die sogenannte Mikroverzerrung enthält. Abbildung 6.18 zeigt den Polarplot der integralen Breite des $\{111\}$ -Reflexes für die gleichen Probendehnungen wie in den beiden vorangegangenen Abschnitten. Am Anfang, bei unbelasteter Probe, ist die integrale Breite quasi konstant und bildet einen Kreis im Polarplot. Mit steigender Probendehnung nimmt die Breite der Reflexe zu, insbesondere entlang der Richtungen der maximalen Druck-Gitterdehnung (s. Abb. 6.7(a)). Oberhalb von $\varepsilon_a = 15,7\%$, also tief im Makroplastischen, fällt die integrale Breite interessanterweise wieder ab. Die Abnahme ist dabei am größten entlang der Richtungen der sechs $\{111\}$ -Intensitätsmaxima.

Die starke Zunahme der Reflexbreite entlang der Richtung maximaler Druckdehnung des Gitters ist vermutlich auf einen Anstieg der Mikroverzerrung zurückzuführen. Zur Erinnerung: im nk Fall ist die Mikroverzerrung ein Maß für die Variation der Gitterkonstante von Korn zu Korn. Wegen der elastischen Anisotropie des Materials sind die verschiedenen Kristallorientierungen unterschiedlich hart oder weich (s. Abb. 6.8(b)), d.h. abhängig von der Orientierung zur Druckrichtung können die Körner mal weniger, mal mehr komprimiert werden. Schon im unbelasteten Zustand führt die isotrope Verteilung zufällig orientierter Kristallite zusammen mit der Kompatibilitätsbedingung zu einer endlichen Mikroverzerrung, etwa wenn ein Korn mit seiner weichen Richtung auf die harte Achse eines Nachbarkorns stößt. Bei Belastung werden die Kristallite, deren weiche Achse parallel zur Druckrichtung steht, stärker elastisch komprimiert als diejenigen, welche entlang ihrer harten Richtung gedrückt werden. Dadurch werden

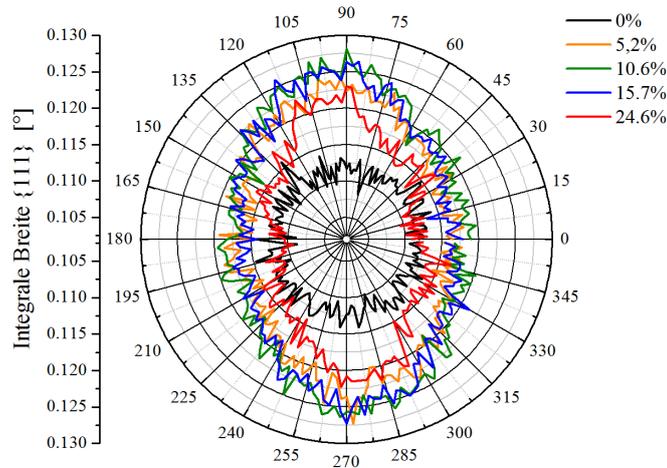


Abbildung 6.18: $\{111\}$ -Integrale Breite.

die Unterschiede in der Gitterkonstante benachbarter Kristallite verstärkt, die Mikroverzerrung nimmt zu und mit ihr auch die Reflexbreite.

Für den Rückgang der integralen Breite bei starker plastischer Verformung kommen mehrere Szenarien in Frage. Zum einen könnten die heterogenen plastischen Prozesse eine effektive Entspannung des elastischen Belastungszustands der Kristallite und damit eine Reduzierung der Mikroverzerrung bewirken, zum anderen hätte auch das spannungsgetriebene Kornwachstum aus Kapitel 5 einen Rückgang der Reflexbreite zur Folge. Da in Kapitel 5 keine signifikante Änderung der Kornform nachgewiesen werden konnte, sollte Kornwachstum allerdings zu einer gleichmäßigen Abnahme der Integralen Breite für alle Winkel ϕ führen. Die Tatsache, dass der Effekt in Richtung der $\{111\}$ -Intensitätsmaxima, also senkrecht zu den bevorzugten Gleitebenen am stärksten ausgeprägt ist, kann mit Kornwachstum deshalb nicht erklärt werden. Zur weiteren Diskussion wird als nächstes das im Methodenkapitel 3.2.1 beschriebene Verfahren nach *Klug & Alexander* angewendet, um aus den gemessenen integralen Reflexbreiten Kristallitgröße und Mikroverzerrung zu bestimmen.

Korngrößen und Mikroverzerrung

Streng genommen erfüllen Transmissionsmessungen nicht die Anforderungen für eine Auswertung mit dem modifizierten Williamson-Hall-Verfahren nach *Klug & Alexander* (Kap. 3.2.1 und [71]). Voraussetzung ist nämlich, dass die Netzebenen der verschiedenen Beugungsordnungen parallel zueinander sind, bzw. dass alle Streuvektoren in die gleiche Richtung zeigen. Nach Abbildung 6.19(a) genügen Reflexionsmessungen in *Bragg-Brentano* Geometrie dieser Bedingung, da der Streuvektor immer senkrecht zur Nullebene des Goniometers bzw. zur Probenoberfläche orientiert ist. Im Transmissionsexperiment sind die Netzebenen zweier aufeinanderfolgender Beugungsordnungen jedoch um $\alpha = \Delta 2\theta/2$ mit $\Delta 2\theta = 2\theta_2 - 2\theta_1$ gegeneinander verkippt (schwarze und blaue Linien in Bild 6.19(b)) und damit ihre Streuvektoren k_{str} bzw. $k_{\text{str},2}$ nicht parallel. Das ist auch der Grund für die Abweichung der Gitterdehnungen von $\{111\}$ - und $\{222\}$ -Ebenen in Abbildung 6.8(b).

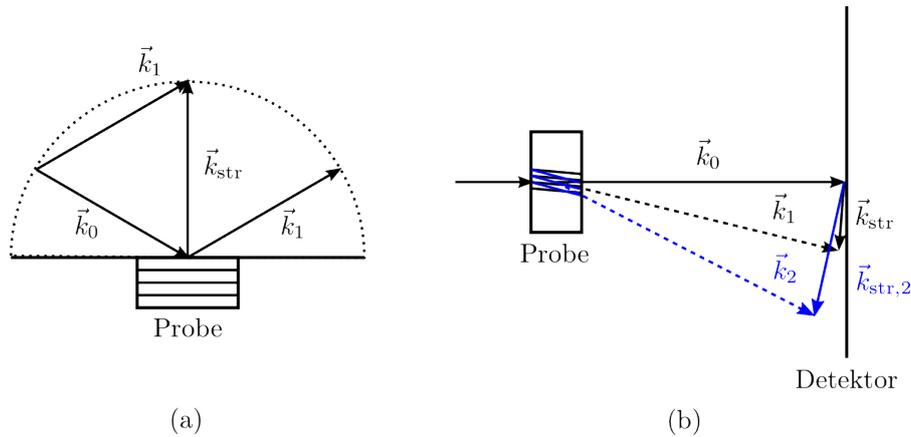


Abbildung 6.19: Skizze zum Vergleich der Streugeometrie von Bragg-Brentano und Transmissionsmessung.

Allerdings sind, wegen der extrem kurzen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung (0.17788 \AA), die Abweichungen zwischen den Streuvektoren klein. Konkret wurde der $\{111\}$ -Reflex bei $2\theta = 4,51^\circ$ und das Beugungsmaximum der $\{222\}$ -Ebenen bei $2\theta = 8,90^\circ$ gemessen, so dass zwischen dem ersten und fünften Reflex die Streuvektoren lediglich um etwa $2,2^\circ$ voneinander abweichen. In erster Näherung kann man die kleine Misorientierung daher vernachlässigen und trotzdem die Williamson-Hall Auswertung durchführen. Abbildung 6.20 zeigt den Verlauf der so bestimmten Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ und der Mikroverzerrung ϵ_{rms} für die Maximaldruck- ($\phi = 96^\circ$) und Querszugrichtung ($\phi = 6^\circ$).

Die Anfangskorngröße bei unbelasteter SCS beträgt in beiden Fällen ca. 9 nm , was konsistent mit dem Wert der wie hergestellten Probe in Tabelle A.2 ist. Da die Vorcharakterisierung

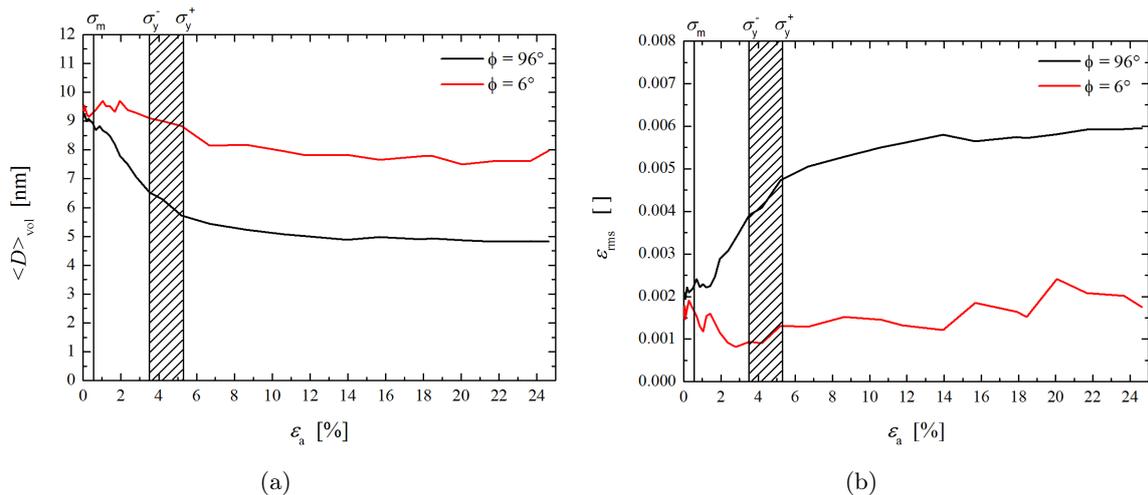


Abbildung 6.20: Entwicklung von Korngröße (a) und Mikroverzerrung (b) in Maximaldruck- ($\phi = 96^\circ$) und Querszugrichtung ($\phi = 6^\circ$). Die starke Abnahme der Korngröße ist eher unphysikalisch und deutet auf ein Problem mit der Williamson-Hall-Auswertung hin (mehr dazu siehe Text).

mit einem Labordiffraktometer in *Bragg-Brentano* Geometrie durchgeführt wurde, ist die gute Übereinstimmung der Werte eine Bestätigung dafür, dass die zuvor beschriebene Problematik hier nicht ins Gewicht fällt. Im Gegensatz zum Anfangswert ist der Verlauf der Korngröße mit zunehmender Probendehnung jedoch problematisch. Sowohl für $\phi = 96^\circ$ als auch für $\phi = 6^\circ$ nimmt die Korngröße in 6.20(a) mit zunehmender Verformung ab. In Druckrichtung ist die Abnahme sogar so stark, dass der mittlere Korndurchmesser $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ bei maximaler Probendehnung weniger als 5 nm beträgt. Mit einer rein elastischen Stauchung der Kristallite ist das nicht mehr vereinbar. Auch eine mögliche Kornverfeinerung in Folge starker plastischer Verformung [135] ist im hier untersuchten Dehnungsbereich ($\varepsilon_a < 30\%$) unrealistisch. Daher liegt der Verdacht nahe, dass bei belasteter Probe die Trennung der Reflexverbreiterung in Größen- und Verzerrungsanteile mit dem *Williamson-Hall* Verfahren nicht mehr richtig funktioniert.

Vergleicht man den Verlauf der Mikroverzerrung in Abbildung 6.20(b) mit den Korngrößen-
daten, erhärtete sich der Verdacht weiter. Analog zur Gitterdehnung erreicht die Verzerrung in Druckrichtung (schwarz) ihr Maximum, sobald der schraffierte Dehnungsbereich, indem die Fließspannung liegt, überwunden ist und makroplastische Deformation einsetzt. Das entspricht zwar der weiter oben geäußerten Erwartung, dass die Mikroverzerrung mit zunehmender Gitterdehnung steigt, es gibt jedoch keinen plausiblen Grund, warum auch die Korngrößenentwicklung an die Gitterdehnung ankoppeln sollte. Dennoch zeigen die Kurven in Graph 6.20(a) qualitativ ebenfalls die Signatur der Gitterdehnungskurven aus Abbildung 6.8, so dass Korngrößen wie Gitterdehnungen bei der selben Probendehnung in ein Plateau münden. Offenbar wird hier also der Mikroverzerrungsbeitrag unterschätzt und stattdessen ein zu großer Anteil der integralen Reflexbreite einer Reduktion der Kristallitgröße zugeschrieben.

Den endgültigen Nachweis für die Unzulänglichkeit des *Williamson-Hall* Verfahrens zur Auswertung der vorliegenden Daten liefert Abbildung 6.21, welche, analog zu den Graphen 6.8(a)

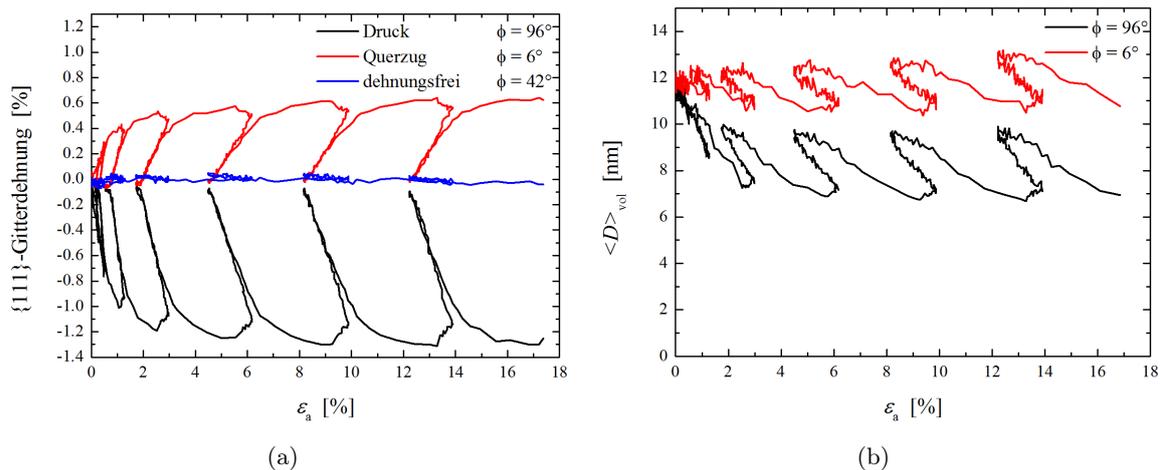


Abbildung 6.21: Entwicklung der $\{111\}$ -Gitterdehnung (a) und Korngröße (b) einer zyklisch verformten PdAu-SCS. Die Korngrößenanalyse zeigt die selbe Signatur wie die elastische Gitterdehnung. Die oszillierende Korngröße entspricht sicher nicht der Realität und legt nahe, dass bei belasteter Probe mit der Williamson-Hall Analyse keine korrekte Trennung der Kristallitgrößen- und Verzerrungsanteile möglich ist.

und 6.20(a), die Entwicklung der $\{111\}$ -Gitterdehnung und Kristallitgröße einer zyklisch verformten PdAu-SCS zeigt. Ebenso wie die Gitterdehnung bei jedem Entlastungszyklus auf Null abfällt, kehrt auch die Kristallitgröße, im Rahmen des Fehlers, dann wieder zu ihrem Anfangswert zurück. Nimmt man an, dass die in Druckrichtung zwischen 12 nm und 7 nm schwankende Korngröße einer elastischen Stauchung der Körner entspricht, dann ergeben sich Dehnungen um die 40 %. Dies ist rein elastisch definitiv nicht möglich, womit die oszillierende Korngröße als Fehlschluss des *Williamson-Hall* Verfahrens offenbart wird. Offensichtlich kann man die Daten der belasteten Proben nicht mit dem *Williamson-Hall* Verfahren auswerten.

Eine Alternative zur gängigen *Williamson-Hall* Auswertung ist die Methode von *de Keijser et al.* [136]. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die Kristallitgrößenverbreiterung der Reflexe zu einem Lorentz-förmigen Profil führt, während die Mikroverzerrung eine Gauss-förmige Verbreiterung zur Folge hat. Im Gegensatz zur *Williamson-Hall* Auswertung handelt es sich bei der Methode von *de Keijser et al.* jedoch um ein Einzelpeakverfahren, welches für jeden gemessenen Reflex unabhängig angewendet werden kann. Dadurch wird auch die weiter oben beschriebene Problematik der nicht parallelen Streuvektoren bei unterschiedlichen Beugungsordnungen umgangen. Die Spaltung der Reflexbreite in ihre Lorentz- und Gaussanteile basiert auf empirischen Formeln [136], mit denen sich Kristallitgröße und Mikroverzerrung dann berechnen zu

$$\langle D \rangle_{\text{vol}} = \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (6.3)$$

$$e = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta}, \quad (6.4)$$

wobei λ die Wellenlänge, θ den halben Beugungswinkel und β_L sowie β_G die Lorentz- bzw. Gaussanteile der Reflexbreite bezeichnen. Die Mikroverzerrung gibt man üblicherweise in ihrer quadratisch gemittelten Form $\varepsilon_{\text{rms}} = \sqrt{2/\pi} \cdot e$ an.

Die Einzelpeakanalyse wurde von *de Keijser et al.* als schnelle, leicht automatisierbare Methode vorgestellt [136] und genießt den etwas zweifelhaften Ruf, ein empirisches „Schnellschuss“-Verfahren zu sein. Nichtsdestotrotz zeigt die Auswertung der ersten drei Reflexe der zyklisch verformten Probe in Abbildung 6.22 ein wesentlich stimmigeres Bild als die *Williamson-Hall* Auswertung. Die Entwicklung der Kristallitgrößen in Graph 6.22(a) zeigt einerseits für alle drei Reflexe leichtes Kornwachstum. Außerdem bleiben im Gegensatz zu Abbildung 6.21(b) die Korngrößen auch während der Entlastungsphasen relativ konstant. Andererseits koppeln die Mikroverzerrungen in Abb. 6.22(b) erwartungsgemäß an die elastische Gitterdehnung an (vgl. Abb. 6.21(a)) und zeigen deutlich die Signatur der zyklischen Belastung.

Wendet man die Methode auf die fünf Beugungsringe der hier diskutierten Probe (Exp41) an und bildet für jeden Polarwinkel ϕ den arithmetischen Mittelwert aus den erhaltenen fünf Korngrößen, ergibt sich der Polarplot 6.23(a). Er zeigt trotz des teilweise starken Rauschens der Daten, dass die mittlere Kristallitgröße während der Verformung um etwa 20-30 % zugenommen hat. Der Anfangswert von 10 nm deckt sich dabei gut mit dem Ergebnis der Vorcharakterisierung (Tab. A.2). Zudem ist das Kornwachstum relativ gleichmäßig über alle Winkel ϕ verteilt, so dass auch die Korngrößenkurve am Ende der Verformung (rot), bis auf einige Ausreißer um die Druckrichtung, noch kreisförmig ist. Im Rahmen der Möglichkeiten des Einzelpeakverfahrens gibt es also, wie schon bei der TEM Analyse in Kapitel 5, keine Anzeichen für eine

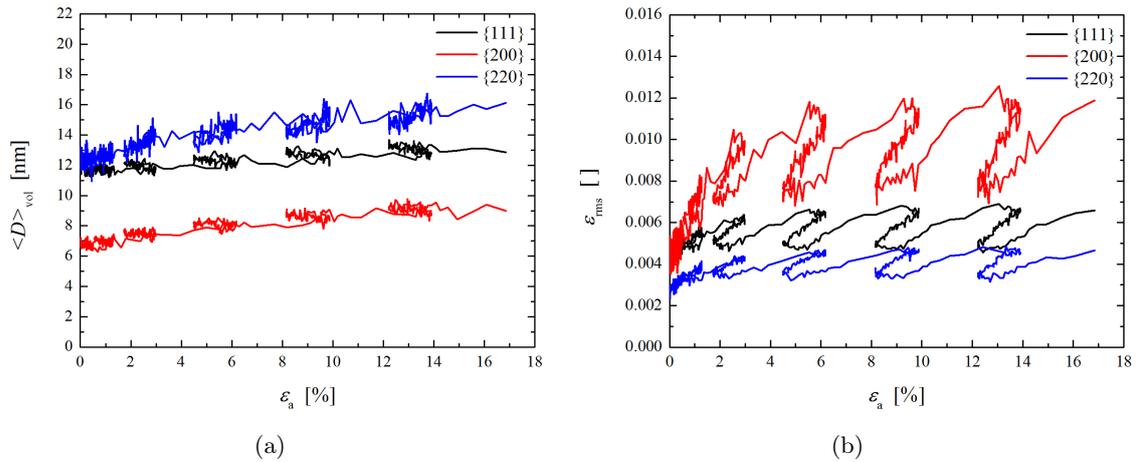


Abbildung 6.22: Entwicklung von Korngröße (a) und Mikroverzerrung (b) der zyklisch verformten Probe aus Abbildung 6.21, ausgewertet mit dem Einzelpeakverfahren von *de Keijser et al.* [136]. Im Gegensatz zur Williamson-Hall Analyse bleibt die Korngröße während der Entlastungszyklen relativ konstant und zwar für alle gezeigten Beugungsordnungen. Die Mikroverzerrung zeigt erwartungsgemäß das selbe oszillierende Verhalten wie die Gitterdehnung in Abb. 6.21(a).

deformationsinduzierte Änderung der mittleren Kornform bzw. des Aspektverhältnisses.

In Graph 6.23(b) ist die Entwicklung der Korngröße während der Verformung dargestellt. Um das Rauschen der Daten etwas zu glätten, wurde dabei jeweils über 12 Werte in den Winkelbereichen $\phi \in [0^\circ, 10^\circ]$ und $\phi \in [180^\circ, 190^\circ]$ gemittelt. Die Kurve zeigt, dass die mittlere Korngröße während der ersten drei bis vier Prozent Dehnung relativ konstant ist und danach ansteigt. Der Verlauf nach dem konstanten Plateau am Anfang lässt sich gut mit einer Funktion

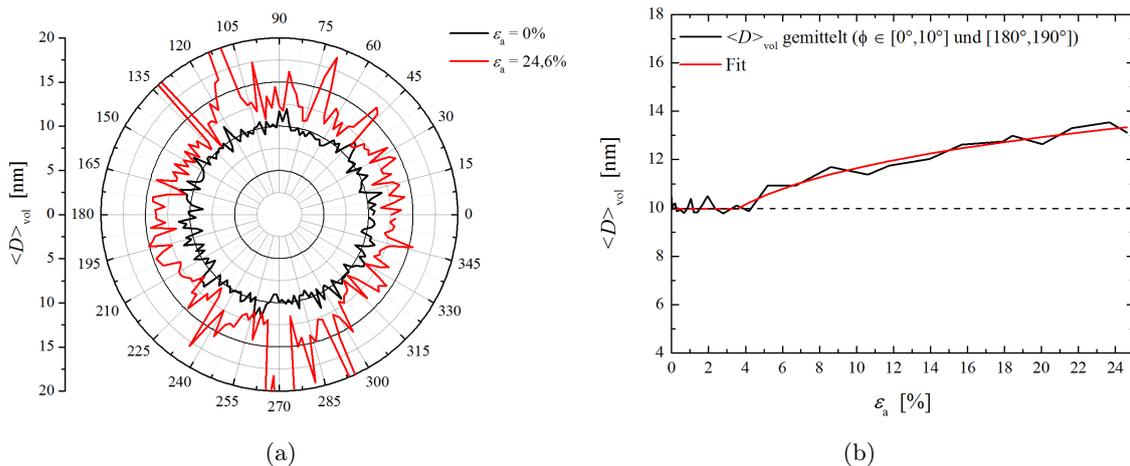


Abbildung 6.23: Korngrößenentwicklung der PdAu-SCS aus Exp41, ausgewertet mit der Einzelpeakanalyse und gemittelt über alle fünf Beugungsordnungen. (a) Polarplots der mittleren Korngröße am Anfang und Ende der Verformung und (b) Entwicklung der mittleren Korngröße während der Verformung.

der Form $y = a \cdot x^b$ mit $b < 1$ anpassen. Der Befund für die anderen beiden Stücke der Probe (Exp48 & Exp49) ist qualitativ und in gewissem Maße sogar quantitativ identisch, wie Abbildung B.6 im Anhang demonstriert. Außerdem ist der gezeigte Korngrößenverlauf kompatibel mit den Ergebnissen der TEM Untersuchung in Kapitel 5, sofern man beachtet, dass die dort behandelten Proben eine geringfügig größere Anfangskorngröße aufweisen (vgl. Tab. A.2) und die angegebenen plastischen Dehnungen von 5 % und 30 % etwa 6,5 % bzw. 32 % Gesamtdehnung der Probe entsprechen.

Mit der Korngrößenentwicklung aus Abbildung 6.23(b) kann analog zur Abschätzung in Kapitel 5 der Verformungsbeitrag von SGKGM berechnet werden. Das Resultat zeigt Graph 6.24, in den zum Vergleich auch das Ergebnis der TEM Untersuchung des vorangegangenen Kapitels eingetragen ist. Für die Kristallitgrößen der Einzelpeakanalyse wurde dabei ein Fehler von 20 % angenommen⁴, während bei den TEM Korngrößen eine Abweichung von 0,6 nm berücksichtigt wurde. Im Fall der schwach verformten TEM Probe, d.h. bei noch geringem deformationsinduziertem Kornwachstum, ergibt sich damit eine relativ große Fehlerstreuung, so dass beide Verfahren in ihren Fehlergrenzen überlappen. Die Übereinstimmung ist gerade am Ende der Verformung, wenn die Fehler in beiden Fällen klein sind, besonders gut. Ignoriert man die Fehlerabschätzung und betrachtet stattdessen nur die berechneten Werte (TEM blau, XRD schwarz), bleibt immer noch der gemeinsame Trend eines abfallenden SGKGM Anteils bestehen. Bei großer Probendehnung sind schließlich nur etwa 10 % der Gesamtdeformation auf spannungsinduziertes Kornwachstum zurückzuführen.

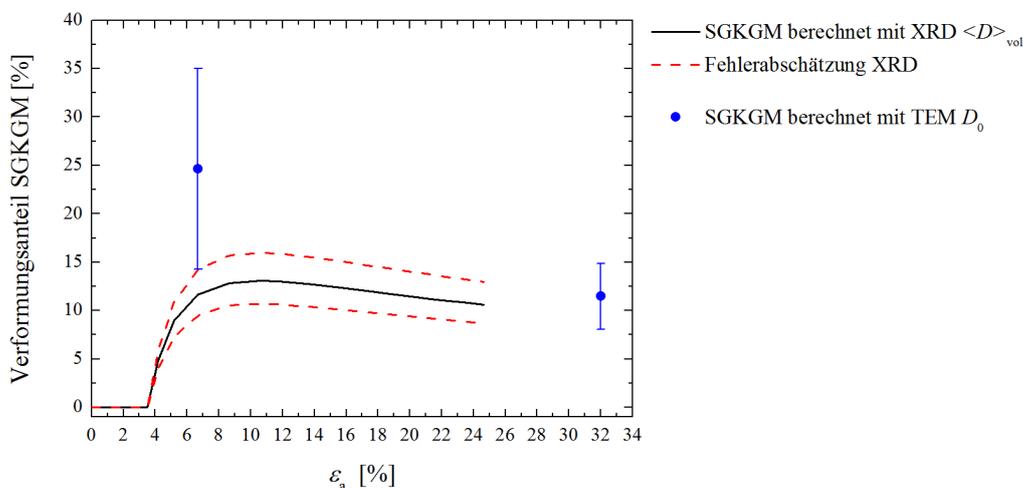


Abbildung 6.24: Beitrag von SGKGM zur Gesamtdeformation der PdAu-SCS.

Die Polarplots der über alle fünf Reflexe gemittelten Mikroverzerrung (Abb. 6.25(a)) zeigen eine relativ schnelle Zunahme der Verzerrung, die oberhalb von 10 % Probendehnung einen konstanten Wert erreicht. Mit steigender Probendehnung wird aus den ursprünglich kreisförmig verteilten Daten eine Ellipse, deren lange Halbachse mit der Richtung maximaler Druckdehnung des Gitters ($\phi = 96^\circ$) zusammenfällt, während die kurze Halbachse zur Querkzugrichtung

⁴Das entspricht der durchschnittlichen Abweichung der Korngrößen in Polarplot 6.23(a) von der über alle Polarwinkel ϕ gemittelten Kristallitgröße.

($\phi = 6^\circ$) korrespondiert. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist der Polarplot der elastischen Gitterdehnung in hellblau hinter die Daten gelegt. Graph 6.25(b) gibt die Entwicklung der Mikroverzerrung in diesen Richtungen als Funktion der aufgebrachtten Dehnung wieder. Auch hier zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf wie die Gitterdehnungskurven aus Abbildung 6.8. Zusammengefasst bestätigt sich also die weiter oben bereits geäußerte Vermutung einer starken Korrelation zwischen Mikroverzerrung und elastischer Gitterdehnung, auch wenn Details, wie z.B. die dehnungsfreien Richtungen, offensichtlich nicht abgebildet werden. Da die Verzerrung relativ direkt an den Belastungszustand der Probe ankoppelt, sollte sie auch auf eventuell vorhandene Eigenspannungen empfindlich sein. Die homogene kreisförmige Verteilung der Mikroverzerrung am Anfang des Experiments, d.h. bei unbelasteter Probe, liefert jedoch keinen Hinweis auf Spannungsgradienten im Material. Das in Transmission untersuchte Probenvolumen ist offenbar groß genug, dass sich vorhandene Eigenspannungen gegenseitig aufheben und somit vernachlässigbar sind.

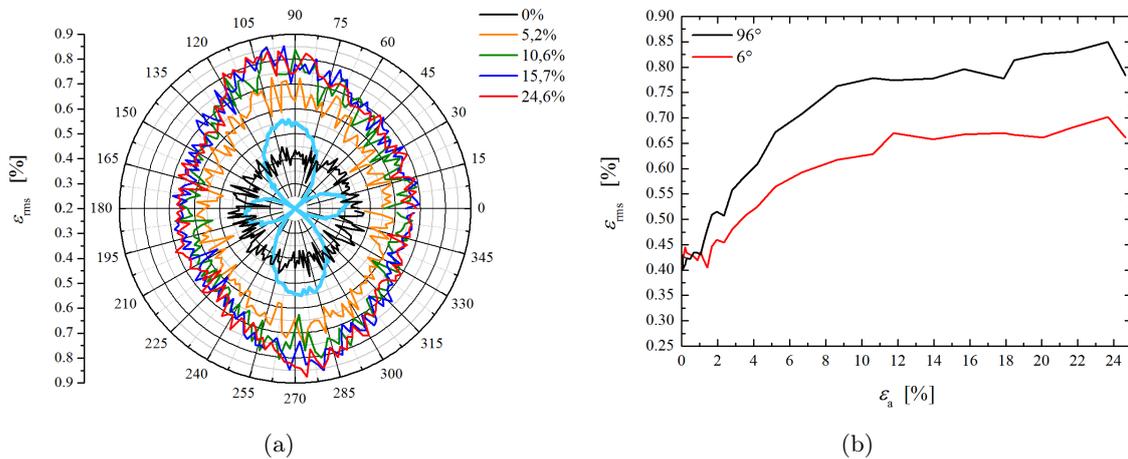


Abbildung 6.25: Entwicklung der Mikroverzerrung der PdAu-SCS aus Exp41, ausgewertet mit der Einzelpk-Analyse und gemittelt über alle fünf Beugungsordnungen. (a) Polarplots von ε_{rms} für ausgewählte Probendehnungen. Zur Veranschaulichung ist hinter die Daten ein Polarplot der Gitterdehnung gelegt (hellblaue Kurve, Erklärung s. Text). (b) Verlauf der Mikroverzerrung in Druck- (schwarz) und Querszugrichtung (rot) als Funktion der Probendehnung.

6.4 Diskussion der Deformationsanteile

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurden verschiedene Deformationsprozesse anhand der Streudaten identifiziert und deren Beitrag zur Gesamtverformung der PdAu-SCS abgeschätzt. Die Verformungsanteile von Gitterdehnung, Versetzungsaktivität und SGKGM sind in Graph 6.26(a) zusammengefasst. Zusätzlich ist dort die Summe aller Beiträge eingetragen. Insgesamt können nur 30 % bis 40 % der plastischen Verformung mit den identifizierten Prozessen erklärt werden. Es muss daher noch andere Mechanismen geben, die den fehlenden Anteil tragen. Da die Streudaten im wesentlichen die Eigenschaften des kristallinen Gitters wiedergeben und Grenzflächeneffekte nur indirekt erfasst werden, ist es naheliegend, dass dafür

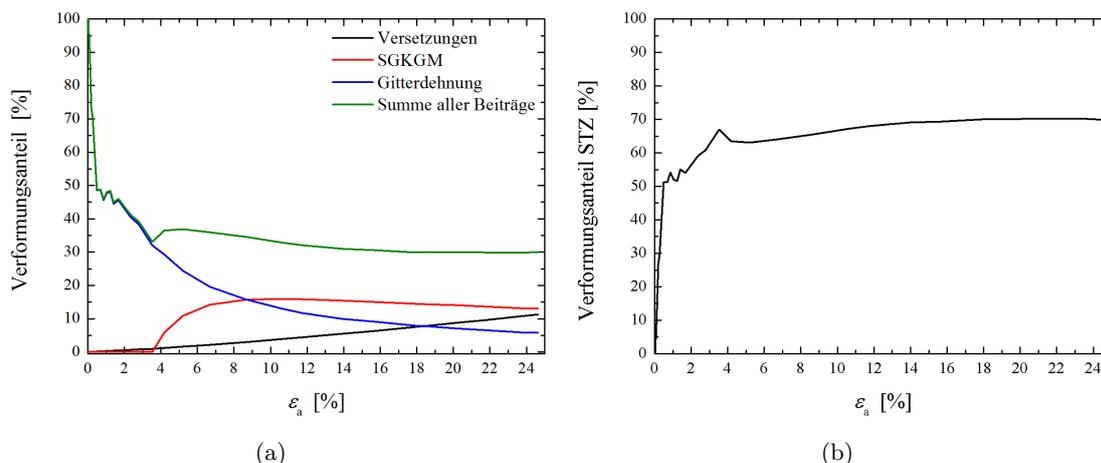


Abbildung 6.26: Übersicht über die Deformationsbeiträge der verschiedenen Verformungsprozesse. (a) Verlauf der Gitterdehnungs-, SGKGM- und Versetzungsanteile sowie deren Summe. (b) Entwicklung des STZ-Anteils.

hauptsächlich Prozesse in den Korngrenzen in Frage kommen. In diesem Zusammenhang bieten sich die in Kapitel 4 bereits diskutierten Schertransformationszonen (STZ) an. Die STZ sind eigentlich ein Konzept zur Beschreibung der Verformung metallischer Gläser, welches hier lose auf das nk Material übertragen wird, um nicht näher spezifizierte lokale Scherungen in den Korngrenzen zu beschreiben. Identifiziert man den ungeklärten Verformungsanteil vollständig mit STZ in den Korngrenzen, erhält man den in Abbildung 6.26(b) gezeigten Verlauf. Demzufolge steigt der Verformungsanteil von STZ bereits im Elastischen stark an und geht im Plastischen, oberhalb von 5 % Probendehnung, in ein Plateau über. Weil die Korngrenzen hinsichtlich ihrer Elastizität weicher als die Kristallite sind [119] und bei 10 nm Korngröße bis zu 30 % des Materialvolumens ausmachen (Abb. 2.10), muss auch ein Teil der elastischen Probendehnung auf die Korngrenzen entfallen. Es ist daher davon auszugehen, dass der steile Anstieg am Anfang von Graph 6.26(b) nicht nur auf STZ zurückzuführen ist, sondern auch elastische Prozesse in den Grenzflächen enthält. Eine genauere Aufteilung ist aufgrund der Datenlage nicht möglich. Das wirklich Erstaunliche an Graph 6.26(b) ist allerdings, dass demnach gerade im Plastischen bis zu 70 % der Verformung von Prozessen in den Korngrenzen getragen werden. Das heißt gut zwei Drittel der Gesamtdeformation entfallen auf ein knappes Drittel des Materialvolumens.

In Anbetracht dieses überraschend deutlichen Ergebnisses ist es sicherlich sinnvoll, nochmal genauer über die Fehler der einzelnen Abschätzungen nachzudenken. Es geht also um die Frage, wie robust das Ergebnis ist und wie viel vom STZ-Anteil übrig bleibt, wenn für alle anderen Mechanismen deren Maximalbeitrag angenommen wird. Relativ genau ist sicherlich die Auswertung des Gitterdehnungsanteils, denn der mittlere Fehler⁵ für die – aus der Änderung der Reflexpositionen bestimmte – Gitterdehnung beträgt nur 2 %. Der Fehler des Gitterdehnungsan-

⁵Die ersten fünf Beugungsringe liegen zwischen $2\theta = 4,515^\circ$ und $2\theta = 8,903^\circ$. Der Fehler der Positionsbestimmung steigt dabei mit der Beugungsordnung von $0,001^\circ$ bis auf $0,004^\circ$. Über Fehlerfortpflanzung ergeben sich damit relative Abweichungen zwischen 1,3 % und 2,8 % für die bestimmten Gitterdehnungen bzw. gemittelt über alle fünf Reflexe ein relativer Fehler von 2 %.

teils in Graph 6.26(a) bewegt sich folglich in der Größenordnung von wenigen Prozent und kann vernachlässigt werden. Die Bestimmung des SGKGM Beitrags basiert auf der Darstellung in Skizze 5.12, welche gerade so gewählt wurde, dass Kornwachstum eine maximale Schubdehnung zur Folge hat. Die Abschätzung liefert deshalb ohnehin eine Obergrenze für den Dehnungsbeitrag von SGKGM. Legt man die zuvor erwähnten 20 % Fehler für die röntgenographisch bestimmten Korngrößen zu Grunde, dann ergibt sich die in Bild 6.24 gezeigte Fehlerabschätzung (rot gestrichelt) für den Verformungsanteil von SGKGM. Im Zuge einer Maximalabschätzung ist hier also höchstens von einer Erhöhung des SGKGM-Anteils um 5 % auszugehen. Interessanter wird es beim Versetzungsbeitrag. Dessen Abschätzung beruht auf der Annahme, dass Versetzungsbewegung immer zu einer Zunahme des Kornaspekts führt, was eigentlich nur für streng äquiaxiale Körner gerechtfertigt ist. Gemäß der Verteilungen in Abbildung 5.7 und 5.9 gibt es offenbar auch im unbelasteten Material ein paar elongierte Kristallite. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass mal ein elliptisches Korn entlang seiner kurzen Halbachse geschert wird, so dass dessen Aspektverhältnis abnimmt. Entsprechend wären dann mehr als drei Versetzungen pro Kristallit und damit ein größerer Versetzungsbeitrag denkbar. Allerdings wird durch die SCS-Geometrie die Schubrichtung und damit auch die Vorzugsrichtung der Kornelongation vorgegeben, so dass die Annahme eines wachsenden Kornaspekts für die meisten Körner gut erfüllt ist. Wahrscheinlich ist die ursprüngliche „drei Versetzungen pro Korn“-Abschätzung (s. Abschnitt 6.3.3) also gar nicht so schlecht⁶. Selbst bei großzügiger Fehlerabschätzung ist deshalb nicht viel mehr als eine Verdopplung des Versetzungsanteils zu erwarten. Wenn alle Fehler nach oben ausgereizt werden, steigt die Summe des Gitterdehnungs-, Kornwachstums- und Versetzungsbeitrags damit von 30 % auf etwa 50 % an. Selbst in diesem Extremfall entfällt also immer noch gut die Hälfte der Deformation auf die STZ der Korngrenzen. Die Kernaussage von Abbildung 6.26(b), dass Prozesse in den Korngrenzen maßgeblich zur Plastizität des nk Materials beitragen, bleibt damit bestehen.

⁶In Graph D.1 ist die Entwicklung der Stapelfehlerdichte von nk PdAu ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 10 \text{ nm}$) in Abhängigkeit vom Deformationsgrad dargestellt. Der Kehrwert der Stapelfehlerdichte gibt an, wie viele Netzebenen im Mittel zwischen den Stapelfehlern liegen. Bei 26 % plastischer Dehnung hat man demnach einen Stapelfehler pro 140 Netzebenen bzw. ungefähr einen Stapelfehler in jedem dritten Korn. Diese niedrigen Stapelfehlerdichten unterstützen die Annahme einer geringen Versetzungsaktivität in den nanokristallinen Körnern. Allerdings ist die Häufigkeit von Paaren aus führender und nachfolgender Partialversetzung, die keinen Stapelfehler im Korn hinterlassen, unbekannt, so dass die niedrigen Stapelfehlerdichten leider keinen Beweis für die Richtigkeit der ursprünglichen „drei Versetzungen pro Korn“-Abschätzung liefern.

Kapitel 7

Legierungseinfluss und Relaxation

In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt bisher auf die Diskussion von Experimenten und Daten von Proben der Legierungszusammensetzung Pd₉₀Au₁₀ gelegt. Dass gerade dieses System als Standard gewählt wurde, ist historisch bedingt. Ursprünglich sollte im Rahmen der DFG Forschergruppe FOR714 die Plastizität von reinem nk Palladium untersucht werden. Mit der Entdeckung von thermisch induziertem Kornwachstum bei Raumtemperatur in nk Pd [14] schied dieses Material jedoch aus. Aus der Notwendigkeit einer thermischen Stabilisierung des nk Gefüges heraus wurde das Palladium deshalb mit einem geringen Anteil Gold legiert und so das System Pd₉₀Au₁₀ als Standard etabliert. Da Pd und Au eine lückenlose Mischkristallreihe bilden [65], kann die Goldkonzentration im Prinzip beliebig variiert werden. Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang ist deshalb, ob und wie der Goldgehalt die Plastizität des Materials beeinflusst.

7.1 Legierungsabhängigkeit

Im Zuge des in Kapitel 6 vorgestellten in-situ Experiments an der ESRF wurden mehrere SCS mit unterschiedlicher Legierungskomposition untersucht. Dabei lagen die Korngrößen $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ aller untersuchten Proben zwischen 7 nm und 10 nm und wiesen keine systematische Abhängigkeit vom Goldgehalt auf (s. Tab. A.2). Die für die Auswertung der in Grenoble erhobenen Daten notwendigen FEM-Simulationen sowie die anschließende Korrelation der Dehnungen und Spannungen mit den Streudaten des Synchrotrons wurde von *Andreas Leibner* im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [130]. Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse zur Legierungsabhängigkeit der Plastizität von PdAu kurz dargestellt.

Abbildung 7.1 zeigt exemplarisch einige Spannungs-Dehnungskurven von PdAu-SCS mit unterschiedlichem Goldgehalt. Die orange gestrichelte Kurve gehört zu einer Pd₉₀Au₁₀ Probe mit bimodaler Korngrößenverteilung, die neben mikrometergroßen Kristalliten (>100 μm) auch wenige nanokristalline Bereiche enthält. Sie dient hier als quasi grobkristalline (gk) Referenz. Auf die Bedeutung der türkis gestrichelten Linie wird später eingegangen. Nach Abbildung 7.1 nehmen die erreichbaren Spannungen offenbar mit steigendem Goldgehalt ab. Trotzdem liegen die Spannungen der nk Proben in allen Fällen deutlich über der Kurve der gk Referenz. Die relativ gleichmäßige Abnahme der Spannungen mit steigender Goldkonzentration steht

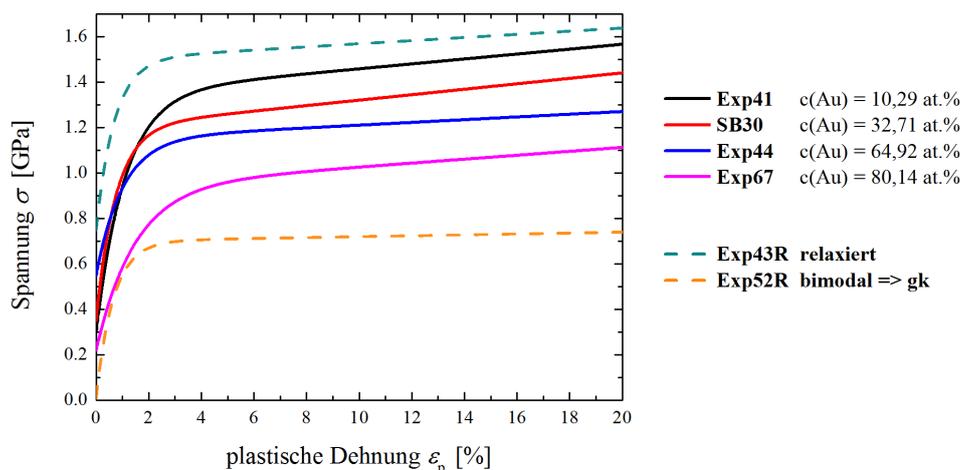


Abbildung 7.1: Spannungs-Dehnungskurven von nk PdAu-SCS verschiedener Legierungszusammensetzung. Zusätzlich sind außerdem die Kurven einer thermisch relaxierten nk Pd₉₀Au₁₀-SCS (türkis gestrichelt) sowie einer Pd₉₀Au₁₀-SCS mit bimodalem Gefüge (orange gestrichelt) dargestellt. Letztere enthält neben mikrometergroßen Körnern auch wenige nanoskalige Kristallite und kann quasi als grobkristalline Referenz angesehen werden (entnommen aus [130]).

allerdings im Widerspruch zum klassischen Modell der Mischkristallhärtung.

Das wird besonders deutlich, wenn man Graph 7.2 betrachtet, in dem sowohl die Fließspannungen von nk SCS als auch von Vickershärte-Messungen an gk und nk PdAu-Legierungen aufgetragen sind. Die gemessenen Vickershärten H wurden über die empirische *Tabor*-Relation $H = C\sigma_y$ in Fließspannungen umgerechnet. Die beste Übereinstimmung der Härte- und Spannungsdaten mit den SCS-Ergebnissen (und zwar gleichzeitig für nk als auch gk Daten) wurde dabei mit einem modifizierten Taborfaktor von $C = 2,5$ erzielt¹. Die Fließspannungen der gk Legierungen (blaue und schwarze Dreiecke) zeigen klassische Mischkristallhärtung [137, 138] mit einem Maximum bei ca. 50 at.% Gold. Im Versetzungskontext fungieren dabei die Fremdatome (also z.B. Goldatome im Palladium) als Hindernisse der Versetzungsbewegung, so dass mit steigender Fremdatomkonzentration die Aktivierungsspannung zur Mobilisierung von Versetzungen zunimmt und das Material härter wird. Im Gegensatz dazu fallen die Fließspannungen der nk PdAu-Legierungen (rote Dreiecke und schwarze Punkte), bis auf eine Anomalie bei etwa 60 at.% Gold, linear mit der Goldkonzentration ab. Das mechanische Verhalten von nk PdAu scheint daher eher einer einfachen Mischungsregel zu gehorchen. Berücksichtigt man das Ergebnis der Untersuchung im vorangegangenen Kapitel, nachdem gut 70 % der Verformung von Prozessen in den Korngrenzen getragen werden, kann die fehlende Mischkristallhärtung auf die geringe Versetzungsaktivität in nk Material zurückgeführt werden. Die linear abfallenden Fließspannungen wären dann im Wesentlichen eine Signatur der STZ in den Korngrenzen. Dabei ist allerdings noch zu klären, ob die

¹Der üblicherweise genutzte Taborfaktor $C = 3$ geht auf die klassische Definition der Fließgrenze gemäß des 0,2%-Kriteriums zurück. Da die Härte eine Messgröße ist, muss die empirische *Tabor*-Relation $H = C\sigma_y$ abhängig von der Festlegung der Fließspannung angepasst werden. Die in Kapitel 4.3 vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Fließgrenze von nk und gk Materialien liefern dabei in der Regel größere Fließspannungen σ_y als das klassische 0,2%-Kriterium. Entsprechend ist zur Umrechnung von Härten in Fließspannungen ein kleinerer Taborfaktor erforderlich.

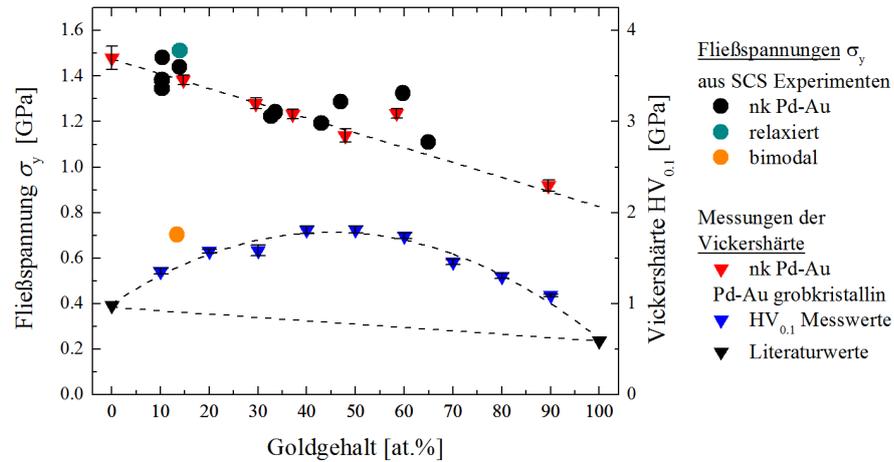


Abbildung 7.2: Legierungsabhängigkeit der Fließspannungen und Vickershärten von grob- und nanokristallinem PdAu (Daten entnommen aus [76, 130]).

Beiträge der verschiedenen Deformationsmechanismen von der Goldkonzentration beeinflusst werden. Wie im vorangegangenen Kapitel werden deshalb nun die Anteile der verschiedenen Mechanismen anhand der Synchrotron-Streudaten genauer untersucht.

Nach *Asaro & Suresh* [48] ist der Widerstand gegen die Emission von Partialversetzungen aus den Korngrenzen des nk Gefüges proportional zur Stapelfehlerenergie des Materials. In ab initio Rechnungen [139, 140] und MD-Simulationen [141] wurde gezeigt, dass die intrinsische Stapelfehlerenergie in PdAu zur goldreichen Seite hin stark abnimmt (etwa von $\gamma_{\text{isf}}(\text{Pd}) \approx 170 \text{ mJ/m}^2$ auf $\gamma_{\text{isf}}(\text{Au}) \approx 40 \text{ mJ/m}^2$ in [141]). Daher sollte die Erzeugung von Stapelfehlern bzw. die

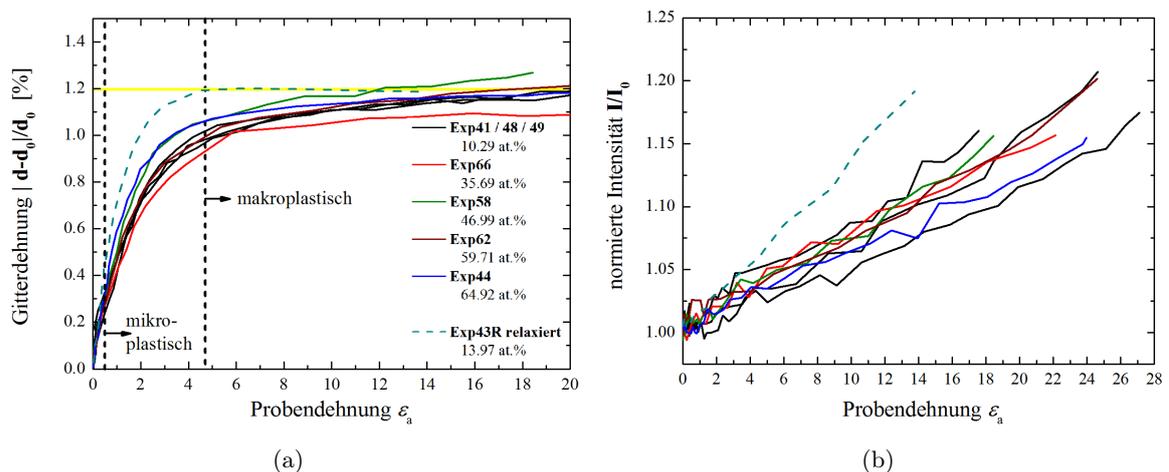


Abbildung 7.3: (a) Entwicklung des Betrags der $\{111\}$ -Gitterdehnung von nk PdAu-SCS mit unterschiedlicher Legierungszusammensetzung als Funktion der Gesamtprobendehnung. (b) Verlauf der normierten $\{111\}$ -Intensität $I_{\varepsilon_a}^{\{111\}}/I_0^{\{111\}}$ von nk PdAu-SCS mit unterschiedlichem Goldgehalt. Die gezeigten Daten sind Mittelwerte der Intensitätszunahme an den Positionen der sechs Maxima. In der Legende ist die jeweilige Goldkonzentration in at.% angegeben (entnommen aus [130]).

Nukleation von Partialversetzungen mit steigender Goldkonzentration immer leichter werden. Wegen der um einen Faktor 4 abnehmenden Stapelfehlerenergie würde man mit steigender Goldkonzentration also eine deutliche Zunahme der – insgesamt immer noch geringen – Versetzungsaktivität erwarten.

Diese Annahme steht jedoch im Widerspruch zu den in Abbildung 7.3 dargestellten Streudaten. Sowohl die Kurven der $\{111\}$ -Gitterdehnung in Abbildung 7.3(a) als auch die Kurven der normierten $\{111\}$ -Intensität in Graph 7.3(b) liegen für alle Legierungen dicht zusammen. Unter Berücksichtigung der Streuung, die durch drei Proben der Goldkonzentration 10,29 at.% (schwarze Kurven) gegeben ist, kann kein systematischer Einfluss der Legierungszusammensetzung nachgewiesen werden. Insbesondere zeigt die Entwicklung der normierten $\{111\}$ -Intensität, welche ein Maß für die Versetzungsaktivität in den Kristalliten ist (vgl. Kap. 6.3.3), nicht die erwartete Zunahme bei höherem Goldgehalt.

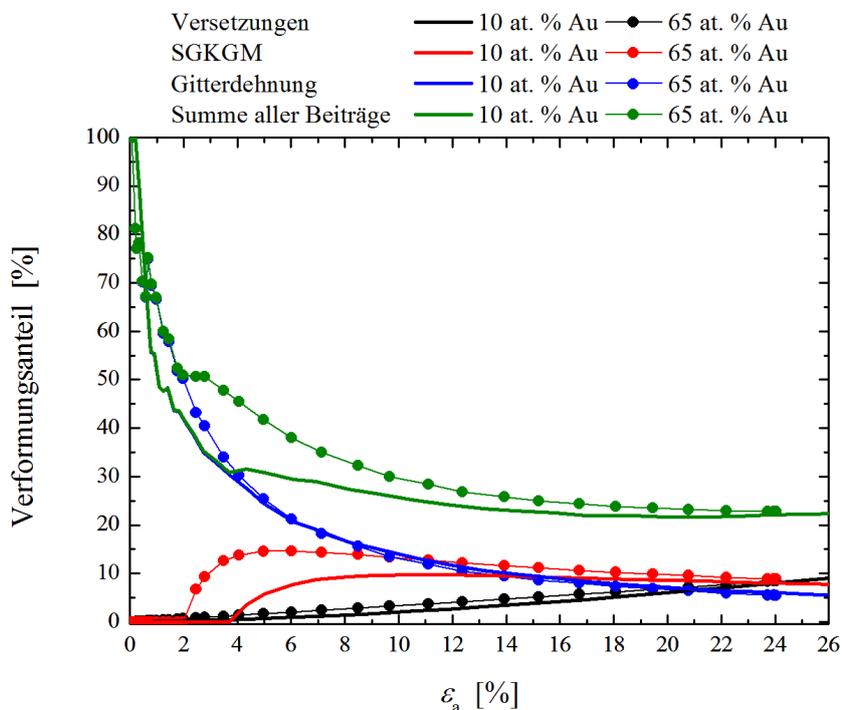


Abbildung 7.4: Vergleich der Verformungsprozesse in einer nk $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -SCS und einer nk $\text{Pd}_{35}\text{Au}_{65}$ -SCS. Außer einem etwas früher einsetzenden SGKGM-Anteil (bzw. Kornwachstum) hat der höhere Goldgehalt keinen signifikanten Einfluss auf die Stärke und die Abfolge der Mechanismen.

Dieser Befund tritt noch deutlicher in Abbildung 7.4 zu Tage, in der die Beiträge der verschiedenen Mechanismen zur Verformung einer nk $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -SCS (Exp49) und einer nk $\text{Pd}_{35}\text{Au}_{65}$ -SCS (Exp44) miteinander verglichen werden². Mit Ausnahme des etwas früher einsetzenden Kornwachstums und des entsprechend größeren SGKGM-Beitrags in der goldreichen Legierung sind die Prozesse in beiden Proben praktisch identisch. Die chemische Zusammensetzung des

²Genau wie im vorangehenden Kapitel geben die Kurven den Anteil des jeweiligen Prozesses an der Gesamtprobenverformung wieder.

nk Materials hat demnach, insbesondere bei großen Probendehnungen, nahezu keinen Einfluss auf die Höhe der Anteile der verschiedenen Mechanismen, so dass die Summe aller Beiträge für beide Proben etwa 25 % ist. Damit entfallen auch in der goldreichen Probe über 70 % der Verformung auf (STZ-ähnliche) Prozesse in den Korngrenzen.

7.2 Relaxation

Die Aufschlüsselung der Beiträge der verschiedenen Deformationsmechanismen von nk PdAu im vorangegangenen Kapitel und im ersten Abschnitt dieses Kapitels zeigt einerseits, dass Abfolge und Stärke der Beiträge praktisch konzentrationsunabhängig sind, andererseits dass Korngrenzprozesse einen sehr großen Anteil an der Verformung von nk PdAu haben. Das wirft die Frage auf, ob der Zustand der Korngrenzen das mechanische Verhalten und die wirkenden Mechanismen beeinflusst? Da in den Korngrenzen des Gefüges die Packungsdichte der Atome geringer als in den Kristalliten ist, kann den Korngrenzen ein Exzessvolumen bzw. eine daraus resultierende Exzessenergie zugeordnet werden. Kalorimetrische Untersuchungen an nk PdAu [66, 76, 77] haben gezeigt, dass bereits ein Teil dieser Exzessenergie frei wird, bevor thermisch induziertes Kornwachstum einsetzt. Durch vorsichtiges Anlassen der Proben kann daher die Exzessenergie der Korngrenzen reduziert werden, ohne dabei eine Vergrößerung der Mikrostruktur durch Kornwachstum auszulösen. Diese thermische Relaxation geht mit einer Verdichtung der Korngrenzen durch Abbau des gespeicherten Exzessvolumens und folglich mit einer messbaren Verdichtung der nk Probe einher [77].

Um die Auswirkungen der so veränderten Korngrenzenstruktur auf das mechanische Verhalten des nk PdAu zu untersuchen, wurde an der ESRF auch eine relaxierte SCS³ der Standardlegierung Pd₉₀Au₁₀ gemessen (türkise Daten in Abb. 7.1-7.3). Die Spannungs-Dehnungskurve der relaxierten Probe Exp43R in Bild 7.1 zeichnet sich durch erhöhte Spannungen aus. Im Vergleich zur unrelaxierten Pd₉₀Au₁₀ Probe Exp41 beginnt der mikroplastische Übergangsbereich⁴ der relaxierten Probe bei der mehr als doppelt so hohen Spannung $\sigma_0 = 0,75$ GPa. Auch im weiteren Verlauf liegt die Kurve der relaxierten SCS konsequent über der Kurve der Vergleichsprobe (Exp41), weist jedoch eine etwas schwächere Verfestigung auf. Außerdem ist der mikroplastische Übergangsbereich schmaler als im unrelaxierten Fall und geht bereits nach etwa 2,5 % plastischer Dehnung in das makroplastische Plateau über (im Gegensatz zu 4 % bei der unrelaxierten Probe). Abgesehen von der höheren Spannung hat die Kurve der relaxierten Probe deshalb große Ähnlichkeit mit der Spannungs-Dehnungskurve der gk Probe Exp52R, die ebenfalls kaum Verfestigung zeigt.

Der Betrag der {111}-Gitterdehnung (Abb. 7.3(a)) zeigt, dass die dichteren Korngrenzen der relaxierten Probe die externe Belastung direkter an die Kristallite weiterleiten, so dass die

³Der Relaxationsprozess ist schwierig zu kontrollieren. Die nötige Temperatur ist probenspezifisch und muss deshalb für jedes IGC-Pellet neu bestimmt werden. Außerdem liegt sie nahe an der Schwelle zum Kornwachstum, so dass schon geringfügiges Überschreiten der Relaxationstemperatur zur Zerstörung der Nanokristallinität führt. Für das ESRF-Experiment wurden drei Proben relaxiert, von denen letztlich jedoch nur eine einzige brauchbar war, da die anderen beiden nach der Relaxation nicht mehr nanokristallin waren.

⁴In Abbildung 7.1 sind die Spannungen gegen die plastische Dehnung ε_p aufgetragen. Deshalb fehlt dort der linear elastische Bereich und die Ordinate markiert den Anfang des mikroplastischen Regimes.

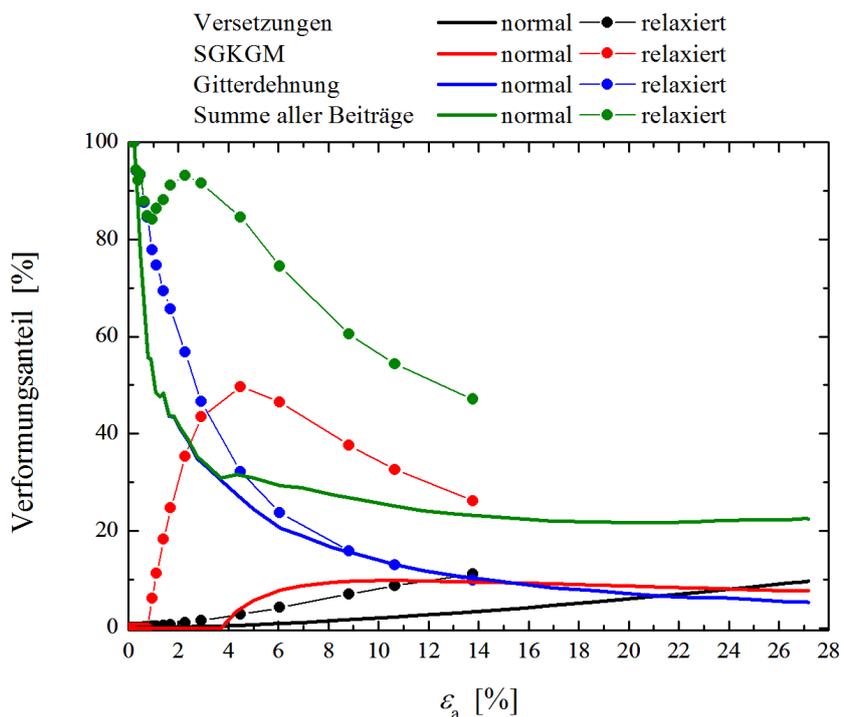


Abbildung 7.5: Vergleich der Verformungsprozesse in „normalem“ (wie hergestelltem) und thermisch relaxiertem nk Pd₉₀Au₁₀. Die verringerte Korngrenzenexzessenergie der relaxierten Probe führt hier insbesondere zu leicht erhöhter Versetzungsaktivität und einem deutlich größeren SGKGM Beitrag.

maximale elastische Gitterdehnung früher ausgereizt ist. Das Plateau bei 1,2 % Gitterdehnung (gelbe Linie) scheint zudem auch für die unrelaxierten Proben eine obere Grenze der Gitterdehnung zu sein. Bei der Entwicklung der normierten {111}-Intensität in Graph 7.3(b) weicht die relaxierte Probe mit einer größeren Steigung stark vom Verhalten der nicht relaxierten PdAu-SCS ab. Das lässt auf eine erhöhte Versetzungsaktivität in den Kristalliten der relaxierten Probe schließen.

Für eine genauere Quantifizierung wurden auch bei der relaxierten Probe die Anteile der verschiedenen Deformationsmechanismen bestimmt. Das Resultat ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Hier sind zum Vergleich ebenfalls wieder die entsprechenden Kurven einer unrelaxierten nk Pd₉₀Au₁₀-SCS (durchgezogene Linien) eingetragen. Die Auswertung zeigt in der Tat eine erhöhte Versetzungsaktivität in der relaxierten Probe, so dass deren Anteil bei 14 % plastischer Dehnung bereits doppelt so groß ist wie in der unrelaxierten Vergleichsprobe. Außerdem fällt das spannungsgetriebene Kornwachstum in der relaxierten Probe stärker aus und setzt früher als im unrelaxierten Fall ein. Das äußert sich in Graph 7.5 in einem drastisch gestiegenen SGKGM-Beitrag am Anfang der Kurve. Gleichzeitig ist dort auch der elastische Gitterdehnungsbeitrag größer, weil in der relaxierten Probe die extern aufgebrachte Deformation schneller an das Gitter weitergegeben wird (vgl. Abb. 7.3(a)). Bei 14 % Probendehnung kann in Summe etwa die Hälfte der Deformation der relaxierten Probe durch die genannten Prozesse erklärt werden, so dass die andere Hälfte auf STZ in den Korngrenzen entfällt. Damit sind die STZ in den Korn-

grenzen zwar immer noch der dominante Verformungsbeitrag, im Vergleich zum unrelaxierten Fall haben sie jedoch deutlich an Gewicht verloren.

Das Ergebnis ist qualitativ in Einklang mit Computersimulationen an relaxiertem nk Cu von *Vo et al.* [142]. Abhängig vom Grad der Relaxation wurden dort ebenfalls erhöhte Spannungen und eine Zunahme der Beiträge von elastischer Dehnung (Gitterdehnung) und Versetzungen bei gleichzeitiger Abnahme plastischer Prozesse in den Korngrenzen gefunden. Im Gegensatz zu dem hier gewählten STZ Konzept wird die Abnahme bei *Vo et al.* allerdings mit reduziertem Korngrenzgleiten in den relaxierten Korngrenzen beschrieben. An der Erkenntnis, dass der energetische Zustand der Korngrenzen eine enorme Auswirkung auf die Plastizität des nk Materials hat, ändert die unterschiedliche Nomenklatur freilich nichts. Im vorliegenden Fall ist dabei besonders erstaunlich, dass die Relaxation die Abfolge und den Beitrag der Verformungsmechanismen stärker beeinflusst als die zuvor behandelte Änderung der Legierungszusammensetzung. Das Verhalten des nk Materials ist damit fundamental anders als im gk Fall, in dem die Änderung der Goldkonzentration mit Mischkristallhärtung einhergeht (s. Abb 7.2). Im Gegensatz dazu scheint hier der Zustand der Korngrenzen eine Möglichkeit zur gezielten Veränderung der Materialeigenschaften zu bieten. In diesem Zusammenhang könnte – neben der eher umständlichen Relaxation – auch die Zugabe eines segregierenden Elements eine Option zur Beeinflussung der Korngrenzen sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ist die Plastizität von nanokristallinem (nk) PdAu unter dominanter Scherverformung untersucht worden. Anhand der Spannungs-Dehnungskurven von nk Pd₉₀Au₁₀-Scherkompressionsproben (SCS, engl. *shear compression specimen*) wurde in Kapitel 4 zunächst die Frage erörtert, wie sich der Fließpunkt des Materials festlegen lässt. Wegen des ausgedehnten mikroplastischen Übergangsbereichs und der Dehnratenabhängigkeit der Kurven (s. Abb. 4.2) liefern konventionelle Methoden zur Bestimmung der Fließspannung, etwa das empirische 0,2%-Kriterium, keine sinnvollen Ergebnisse. Im Detail wurden daher zwei alternative Methoden zur Bestimmung der Fließspannung vorgestellt. Das explizit von der Verformungsrate abhängige ($\sigma_y = \sigma_y(\dot{\epsilon}_a)$) Dehnratenkriterium nach *Saada & Kruml* [105] stellt dabei eine untere Schranke für die Fließspannung dar, während mit der Schnittpunkt-Konstruktion (s. Kap. 4.3.2) eine obere Grenze der Fließspannung ermittelt wird. Die Werte liegen allerdings so nah beieinander, dass beide Verfahren zur Festlegung der Fließspannung von nk PdAu geeignet erscheinen. Darüber hinaus wurde das Dehnratenkriterium mit einem Standard-Zugversuch an grobkristallinem (gk) Stahl überprüft. In diesem Fall ergab sich eine gute Übereinstimmung des Ergebnisses mit dem empirischen 0,2%-Kriterium zur Bestimmung der Fließspannung.

Wie bereits erwähnt zeigen die Spannungs-Dehnungskurven in Abbildung 4.2 außerdem, dass die Deformation von nk PdAu empfindlich von der Verformungsgeschwindigkeit abhängt. Konkret hat eine Verzehnfachung der Dehnrate einen Anstieg der Fließspannung um ca. 120 MPa zu Folge. Im zweiten Teil von Kapitel 4 wurde dieser Umstand genutzt, um thermische Aktivierungsparameter zu bestimmen. Die Auswertung ergab folgende Mittelwerte für die Aktivierungsenergie, das Aktivierungsvolumen und die Dehnratenempfindlichkeit: $\Delta F \approx 0,9$ eV, $\Delta v_{\sigma_a} \approx 6 b^3 = 0,12$ nm³ und $m \approx 0,03$ (vgl. Abb. 4.10 & 4.13). Durch Vergleich mit verschiedenen Deformationsszenarien in der Literatur konnte schließlich die Vielzahl möglicher Verformungsmechanismen (s. Abb. 2.11) auf die Emission von (Partial-) Versetzungen aus Korngrenzen und Tripelpunkten und spannungsgetriebenes Kornwachstum eingeschränkt werden. Wegen der großen Ähnlichkeit mit den Aktivierungsparametern metallischer Gläser, deren elementarer Fließdefekt die sogenannten Schertransformationszonen (STZ) sind, erscheinen außerdem STZ-ähnliche Prozesse in den Korngrenzen plausibel. Leider war es jedoch nicht möglich, anhand der Aktivierungsparameter die Abfolge der Prozesse oder wenigstens den dominanten Beitrag zu identifizieren.

In Kapitel 5 wurde daher eine aufwändige Mikrostrukturuntersuchung mit dem Ziel vorgestellt, genauere Informationen zur spannungsgetriebenen Korngrenzenmigration (SGKGM) zu erhalten. Der Vergleich der Korngrößenverteilungen von drei unterschiedlich stark verformten SCS (s. Abb. 5.10) ergab dabei verformungsinduziertes Kornwachstum im plastisch verformten Stegbereich, während das elastisch verformte Vollmaterial keine signifikante Änderung der Korngröße zeigte. Außerdem konnte im Rahmen des Fehlers keine Änderung des mittleren Aspektverhältnis der Kristallite in der Deformationszone nachgewiesen werden (vgl. Abb. 5.7 und 5.9). Wie in der einschlägigen Literatur mehrfach beobachtet geht SGKGM mit isotropem Kornwachstum einher, so dass der nahezu konstante Kornaspekt ein Hinweis auf SGKGM als Quelle der Strukturvergrößerung ist. Mit einem einfachen Modell (s. Abb. 5.12 und Gl. 5.3) wurde schließlich der Dehnungsbeitrag von SGKGM abgeschätzt. Demnach setzt spannungsgetriebenes Kornwachstum bereits im mikroplastischen Verformungsregime ein und hat gerade dort einen großen Anteil an der Gesamtdeformation der Probe. Im Makroplastischen ist die SGKGM immer noch aktiv, ihr Anteil an der Gesamtprobendehnung halbiert sich jedoch von ca. 25 % auf etwa 12 % (s. Abb. 6.24).

Durch die starke Lokalisierung der plastischen Deformation im Steg der SCS eignet sich diese Probengeometrie besonders gut für in-situ Experimente. Ein solches Experiment, bei dem während der Verformung der Steg mittels Röntgenbeugung in Transmission untersucht wurde, ist am Synchrotron der ESRF in Grenoble durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6 dieser Arbeit dargestellt. Anhand der Gitterdehnung konnte dabei gezeigt werden, dass durch die Probengeometrie die uniaxiale Belastung der SCS in eine um 6° aus der ursprünglichen Druckrichtung rotierte Druckbelastung des Materials im Steg übersetzt wird. Diese Rotation ist eine charakteristische Signatur der Scherprobengeometrie, die sich auch in anderen Größen wie der Streuintensität oder der Integralen Breite wiederfindet. Da die Gitterdehnung im Wesentlichen die elastische Stauchung der Kristallite (in Druckrichtung) widerspiegelt, kann über das Verhältnis der mittleren Gitterdehnung zur Gesamtdehnung der Probe der elastische Verformungsanteil bestimmt werden. Sein Verlauf ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Im linear elastischen Regime beträgt der Anteil dabei erwartungsgemäß 100 %, fällt dann jedoch im mikroplastischen Bereich stark ab und ist im Makroplastischen nur noch für etwa 6 % der Gesamtprobendehnung verantwortlich.

In Polarplots der integralen Intensitäten der Debye-Scherrer-Ringe (s. Abb. 6.11) wurde die Entwicklung einer schwachen Walztextur beobachtet, welche auf Versetzungsaktivität in den nanoskaligen Körnern hindeutet. Verglichen mit der Texturausbildung in gk Metallen ist die Intensitätsredistribution der nk PdAu-SCS allerdings so gering, dass von einer – gegenüber dem grobkristallinen Fall – stark reduzierten Versetzungsaktivität mit nur wenigen Versetzungen pro Korn ausgegangen werden muss. Dieser Befund wird zusätzlich durch das zuvor beobachtete nahezu konstante Aspektverhältnis der Körner im Steg bestätigt, da im Fall starker intragranularer Versetzungsaktivität eine Änderung des Kornaspekts durch Kornelongation zu erwarten wäre. Eine Abschätzung (vgl. Abb. 6.15 und Gl. 6.2), die auf der auflösungsbedingten Unsicherheit in den Histogramm Daten des Kornaspekts aus Kapitel 5 basiert, ergab maximal drei Versetzungen pro Korn bei 32 % Probendehnung. Die Plausibilität des Ergebnisses wird dabei durch die extrem niedrigen Stapelfehlerdichten in Anhang D unterstützt. Aus der Übertragung des Befundes auf die Texturentwicklung des $\{111\}$ -Reflexes ($\{111\}$ -Ebenen sind die Primärglei-

tebenen in kfz Metallen) konnte schließlich auch der Beitrag von Versetzungsplastizität zur Gesamtdeformation abgeschätzt werden (Graph 6.16). Danach nimmt die Versetzungsaktivität zwar erwartungsgemäß mit steigender Deformation zu, ist jedoch selbst bei 25 % Probendehnung nur für knappe 12 % der Verformung verantwortlich.

Zum Abschluss der Analyse der Diffraktionsdaten wurden aus der integralen Breite der Reflexe die mittlere Korngröße und die Mikroverzerrung bestimmt. Dabei zeigte sich, dass letztere relativ stark an die Entwicklung der Gitterdehnung gekoppelt ist, so dass die Maxima der Mikroverzerrung mit den Druck- und Quersugrichtungen der Gitterdehnung übereinstimmen (Abb. 6.25). Das passt zu der Vorstellung, wonach die Mikroverzerrung im nk Material nicht auf lokale Dehnungen in der Nähe von Versetzungen zurückzuführen ist, sondern Unterschiede in den Gitterkonstanten benachbarter Kristallite beschreibt. Die Variation der Gitterkonstanten ist dabei auf Druckfluktuationen infolge der raumfüllenden Anordnung von Einzelkörnern im Polykristall zurückzuführen, wobei die einzelnen Kristallite elastisch komprimiert oder gedehnt werden, um eine kompatible Passung zu gewährleisten. Der Effekt skaliert mit $1/\langle D \rangle_{\text{vol}}$ und trägt daher nur in nk Materialien zur Mikroverzerrung bei, während die resultierenden elastischen Dehnungen im gk Fall unmessbar klein sind. Bei Belastung wird das Kompatibilitätsproblem verschärft, so dass die Unterschiede zwischen den Körnern insbesondere in Druck- und Quersugrichtung zunehmen und die Mikroverzerrung entsprechend ansteigt. Mit der Deformation nimmt außerdem die Kristallitgröße zu. Aus der Änderung der Korngröße ist, analog zur Abschätzung in Kapitel 5, die Entwicklung des SGKGM-Beitrags berechnet worden. Die Kurve in Abbildung 6.24 demonstriert wieder, dass SGKGM bereits im mikroplastischen Bereich der Verformung einsetzt. Nach einem anfänglich steilen Anstieg auf 15 % Anteil an der Gesamtprobendehnung fällt der SGKGM-Beitrag langsam ab. Am Ende der Verformung beträgt der SGKGM-Anteil schließlich nur noch 10 %.

Die Kombination der verschiedenen Verformungsanteile in Graph 6.26(a) besagt, dass noch gut zwei Drittel der Verformung keinem Prozess zugeordnet sind. Weil die Streudaten relativ empfindlich auf Prozesse im Kristallgitter sind, ist es naheliegend, den unbekanntem Prozess in den Korngrenzen zu vermuten. Wegen der nicht kristallinen Anordnung der Atome in den Korngrenzen und der Ähnlichkeit der Aktivierungsparameter von Kapitel 4 mit den entsprechenden Größen metallischer Gläser liegt es nahe, das Konzept der Schertransformationszonen (STZ) auf die Verformung in den Korngrenzen zu übertragen. Der resultierende Verlauf des STZ-Anteils ist in Bild 6.26(b) dargestellt. Zusammengenommen zeigen die beiden Graphen in Abbildung 6.26 nicht nur, dass STZ-ähnliches Verhalten in den Korngrenzen der dominante Deformationsprozess ist, sondern auch, in welchem Verformungsregime die einzelnen Mechanismen ihren stärksten Beitrag aufweisen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass nur der Versetzungsanteil kontinuierlich zunimmt, während die Beiträge von elastischer Gitterdehnung und SGKGM mit steigender Probendehnung abnehmen. Auch wenn der Versetzungsbeitrag im nk Material insgesamt gering ist, zeichnet sich hier schon ein Trend ab, nach dem die Versetzungen die STZ als dominanten Prozess ablösen, falls entsprechend große Dehnungen realisierbar sind.

In Kapitel 7 wurde abschließend der Einfluss von Legierungseffekten und thermischer Relaxation auf die Verformungsmechanismen in nk PdAu untersucht. Die Auftragung der Fließspannungen von nk PdAu-SCS mit unterschiedlichem Goldgehalt in Abbildung 7.2 zeigt, dass

eine Erhöhung der Goldkonzentration im nk Material nicht zu der in gk PdAu vorhandenen Mischkristallhärtung führt. Stattdessen wird eine lineare Abnahme der Fließspannungen zur goldreichen Seite hin beobachtet, entsprechend einer einfachen Mischungsregel. Noch erstaunlicher als die fehlende Mischkristallhärtung im nk Material ist allerdings der in Abbildung 7.4 dargestellte Vergleich der Verformungsmechanismen einer nk Pd₉₀Au₁₀-SCS und einer nk Pd₃₅Au₆₅-SCS. Bis auf die etwas früher einsetzende SGKGM in der goldreichen Probe sind nämlich sowohl die Abfolge als auch der Anteil der verschiedenen Verformungsprozesse an der Gesamtdeformation in beiden Fällen fast gleich. Die Zusammensetzung des kristallinen Materials scheint auf die Plastizitätsmechanismen daher keinen signifikanten Einfluss zu haben. Das gilt insbesondere für die STZ in den Korngrenzen. Ein völlig anderes Bild liefert die relaxierte Probe, bei der das Exzessvolumen der Korngrenzen durch eine thermische Behandlung teilweise abgebaut wurde. Mit dem reduzierten Exzessvolumen geht ein Anstieg der elastischen Moduli der Korngrenzen einher, so dass die externe Belastung direkter an die einzelnen Kristallite vermittelt wird. Das äußert sich in einem steileren Anstieg der Gitterdehnung (s. Abb. 7.3(a)) und höheren Spannungen (s. Abb. 7.1) als bei unrelaxierten Proben. Analog zur Untersuchung der Legierungsabhängigkeit zeigt Abbildung 7.5 die Beiträge der Verformungsmechanismen der relaxierten Probe. Im Vergleich zu einer Probe aus wie hergestelltem nk Pd₉₀Au₁₀ weist das relaxierte Material einen doppelt so großen Versetzungsanteil und einen drastisch erhöhten SGKGM-Beitrag auf. Die geänderte Korngrenzstruktur in der relaxierten Probe übt damit einen wesentlich größeren Einfluss auf die Plastizität des Materials aus als die zuvor behandelte Änderung der Legierungszusammensetzung.

Die Experimente in dieser Arbeit haben dazu beigetragen, verschiedene Deformationsprozesse und deren Abfolge in nk PdAu zu identifizieren. Obwohl dadurch das Verständnis der Plastizität von nk PdAu verbessert wurde, gibt es immer noch einige offene Fragen. Beispielsweise ist weiterhin unklar, wie sich das zuvor behandelte relaxierte Material bei einer Änderung der Legierungszusammensetzung verhält. Wegen der erhöhten Versetzungsaktivität im relaxierten Material könnten die Eigenschaften des Kristalls hier nämlich wieder mehr Gewicht bekommen. Zur Klärung sind weitere systematische Experimente an relaxierten nk PdAu-Legierungen erforderlich. Eine andere interessante Frage in diesem Zusammenhang ist, welcher Zustand eigentlich als Referenz für das Verhalten des nk Materials anzusehen ist? Im Rahmen dieser Arbeit können die Ergebnisse der unrelaxierten Proben zwar durchaus als reproduzierbar angesehen werden, allerdings ist zweifelhaft ob das auch für Proben des selben Materialsystems gilt, die auf einer anderen Anlage hergestellt wurden. Womöglich bietet das relaxierte Material, bei gegebener Reproduzierbarkeit, eine Möglichkeit den Einfluss der Präparationshistorie abzuschwächen und somit eine bessere Überprüfbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Ungeachtet dessen macht die große Diskrepanz im Verhalten der relaxierten und unrelaxierten Proben deutlich, dass bei der Kommunikation von Ergebnissen eine möglichst genaue Charakterisierung der nk Proben anzugeben ist. Die in der Literatur oft zu findenden Angaben von Material, Herstellungsverfahren und mittlerer Kristallitgröße sind hier nicht ausreichend.

Unklar ist außerdem, welche Prozesse tatsächlich in den Korngrenzen ablaufen. Wie bereits erwähnt, ist das hier vorgeschlagene STZ-Konzept metallischer Gläser eher als ein Sammelbegriff für die atomaren Vorgänge in den Korngrenzen zu sehen. Dieser Punkt ist von experimenteller Seite aus schwer zugänglich, deshalb sind hier Computersimulationen gefragt. Diese

sollten dabei insbesondere auch das Korngrenzexzessvolumen und dessen Umverteilung während der Deformation berücksichtigen. Einen ersten Vorstoß in diese Richtung findet man z.B. bei *Bachurin & Gumbsch* [143].

Weiter ist noch zu klären, welcher Prozess für die Verfestigung der Proben verantwortlich ist? Wegen der geringen Versetzungsaktivität in nk PdAu können klassische Härtungsmechanismen ausgeschlossen werden. Bei den hohen Spannungen nk Proben kann man außerdem davon ausgehen, dass einmal nukleierte Partialversetzungen sich ohne größere Probleme durch die Kristallite bewegen können. Das belegt auch die Spannungs-Dehnungskurve der relaxierten Probe in Abbildung 7.1, welche trotz größerer Versetzungsaktivität eine geringere Verfestigung zeigt. Nach *Ovid'ko et al.* [144, 145] kann Korngrenzengleiten zur Bildung sogenannter Disklinationsdipole führen und die damit verbundene Rückspannung könnte eine mögliche Quelle der Verfestigung im nk Material sein. Mit Blick auf die in dieser Arbeit identifizierten Prozesse ist es ferner auch denkbar, dass Disklinationsdipole durch SGKGM erzeugt werden, so dass zur weiteren Migration der Grenze immer höhere Spannungen nötig sind. Da die SGKGM schon im mikroplastischen Verformungsregime einsetzt, könnte ein solcher Verfestigungsprozess evtl. auch erklären, warum gerade im Mikroplastischen die Spannung so stark ansteigt. Eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts mit Hilfe von Simulationen der Arbeitsgruppe von *Prof. Michael J. Demkowicz* am *MIT* ist angestrebt.

Des Weiteren ist bisher wenig untersucht, warum viele nk Materialien zwar im Druckversuch duktil sind, im Zugversuch jedoch keine oder nur wenig plastische Verformung zeigen [20]. Eine Erklärung dafür könnte eine Druck-Zug-Asymmetrie der Fließspannung sein, auf die Simulationen an nk Nickel von *Lund et al.* [63, 64] hinweisen. Für eine experimentelle Überprüfung muss die Fließfläche des Materials bestimmt werden. Dazu ist es notwendig, neben den Extremfällen Druck und Zug auch Zwischenzustände der Belastung zu untersuchen. Hierfür ist die SCS Probengeometrie ideal geeignet, da durch Variation des Stegwinkels der Anteil des hydrostatischen Drucks bei der Scherung geändert werden kann. Die systematische Untersuchung der Verformung von SCS mit verschiedenen Stegwinkeln ist Thema der laufenden Dissertation von *Christian Braun*. Hier haben erste Experimente eine Abhängigkeit der Fließspannung σ_y vom hydrostatischen Druck gezeigt, womit offenbar keine *Von-Mises*-Plastizität vorliegt. Da metallische Gläser ebenfalls keine *Von-Mises*-Plastizität aufweisen, könnte das eine weitere Bestätigung dafür sein, dass STZ in den Korngrenzen ein plausibler Fließdefekt des nk Materials sind.

Anhang A

Probenübersicht

Tabelle A.1: Übersicht über die Geometrieparameter der Proben. Hier ist T die Probendicke, B die Breite, h die Steghöhe in Druckrichtung, w die Stegdicke und L_0 die Höhe des mittels DIC ausgewerteten Bildausschnitts. Ist die Probe vor Anschaffung der optischen Dehnungsmessung verformt worden, fehlt die Angabe von L_0 . In diesem Fall wurde die gesamte Probehöhe von 7 mm berücksichtigt und mit dem in [79] beschriebenen Verfahren ausgewertet. In der zweiten Spalte ist zur besseren Zuordnung angegeben, in welcher Abbildung das erst Mal Daten der jeweiligen Probe gezeigt werden. Unter “Exp.” ist die Art des Experiments festgehalten, dabei steht *Instron* für eine kontinuierliche Druckverformung der SCS mit dem in 3.3.1 beschriebenen Aufbau; *TEM* gibt an, dass nach der Deformation die Mikrostruktur untersucht wurde und *ESRF* bezieht sich auf das in-situ Synchrotron Experiment an der ESRF in Grenoble. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur (298 K) durchgeführt. Die Zahl in Klammern gibt jeweils den Fehler für die letzte angegebene Stelle an.

Probe	Abb.	Exp.	T [μm]	B [μm]	h [μm]	w [μm]	L_0 [μm]	$\dot{\varepsilon}$ [1/s]
PdAu281010-2_S2	4.2	Instron	570 (3)	919 (1)	91,2 (6)	89,3 (4)	1550 (2)	$3 \cdot 10^{-1}$
PdAu140111-1_S1	4.2	Instron	696 (3)	985 (2)	119 (1)	96,6 (5)	1400 (2)	$3 \cdot 10^{-3}$
PdAu140211-2_S1	4.2	Instron	545 (2)	897 (1)	109 (2)	83,6 (4)	1560 (2)	$3 \cdot 10^{-4}$
PdAu140211-2_S2	4.2	Instron	545 (2)	928 (1)	109 (2)	83,6 (4)	1500 (2)	$3 \cdot 10^{-2}$
PdAu220108-1_S3	5.8	TEM	775 (3)	860 (2)	151 (1)	123,5 (3)	-	$3 \cdot 10^{-4}$
PdAu220108-2_S3	5.5	TEM	950 (4)	1350 (3)	190 (2)	138,5 (4)	-	0
PdAu230210-2_S3	5.6	TEM	713 (3)	930 (3)	137 (1)	113,9 (3)	1857 (2)	$3 \cdot 10^{-3}$
PdAu150911-3_S1 (Exp41)	6.5	ESRF	767 (2)	945 (3)	141 (1)	122,8 (3)	1590 (2)	$1,8 \cdot 10^{-3}$
PdAu150911-3_S2 (Exp48)	6.5	ESRF	767 (2)	975 (3)	141 (1)	122,8 (3)	1600 (2)	$1,1 \cdot 10^{-3}$
PdAu150911-3_S3 (Exp49)	6.5	ESRF	767 (2)	965 (2)	141 (1)	122,8 (3)	1600 (2)	$1,1 \cdot 10^{-3}$
PdAu210411-1_S3 (SB30)	7.1	Instron	666	990	133	111	1800	$2 \cdot 10^{-3}$
PdAu190711-3_S1 (Exp66)	7.3	ESRF	602	1055	126 (6)	95,3 (1)	1610	$2 \cdot 10^{-3}$
PdAu060511-1_S1 (Exp58)	7.3	ESRF	739	1025	159 (3)	117,6 (5)	1600	$1,6 \cdot 10^{-3}$
PdAu230511-1_S2 (Exp62)	7.3	ESRF	661	945	121,1 (7)	107,5 (3)	1600	$2,1 \cdot 10^{-3}$
PdAu290911-1_S1 (Exp55)	6.21	ESRF	1140	955	244 (6)	185 (2)	1500	$0,6 \cdot 10^{-3}$
PdAu290911-1_S3 (Exp44)	7.1	ESRF	1140	995	244 (6)	185 (2)	1600	$0,6 \cdot 10^{-3}$
PdAu210611-1_S1 (Exp67)	7.1	ESRF	528	1045	101 (1)	85,9 (3)	1570	$2,5 \cdot 10^{-3}$
PdAu290711-2_S1 (Exp43R)	7.1	ESRF	550	975	106 (1)	88,4 (3)	1580	$2,4 \cdot 10^{-3}$
PdAu120811-2_S2 (Exp52R)	7.1	ESRF	618	945	110 (3)	98,1 (3)	1590	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.2: Übersicht zur Mikrostruktur-Charakterisierung der Proben. Analog zu Tabelle A.1 sind in der zweiten und dritten Spalte die erste Abbildung mit Daten der Probe sowie die Art des Experiments angegeben. Die Korngrößen $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ bzw. $\langle L \rangle_{\text{vol}}$, Mikroverzerrungen ϵ_{rms} und Gitterkonstanten a_0 wurden mittels XRD bestimmt. Die Dichten ρ wurden nach dem Archimedisches Prinzip gemessen und die in der letzten Spalte angegeben „Porositäten“ nach Gleichung (3.20) berechnet. Die angegebenen Werte überschätzen die tatsächliche Porosität, da sie nicht mit dem Exzessvolumen der Korngrenzen korrigiert sind, welches im nk Material ebenfalls eine Reduktion der Dichte im Bereich von 2-3% bewirkt.

Probe	Abb.	Exp.	Au [at. %]	$\langle D \rangle_{\text{vol}}$ [nm]	$\langle L \rangle_{\text{vol}}$ [nm]	ϵ_{rms}	a_0 [pm]	ρ [g/cm ³]	Por [%]
PdAu281010-2_S2	4.2	Instron	12,58	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	391,4 (6)	11,620	8,9
PdAu140111-1_S1	4.2	Instron	12,63	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	391,2 (?)	11,883	7,1
PdAu140211-2_S1	4.2	Instron	13,24	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	391,2 (2)	11,608	9,6
PdAu140211-2_S2	4.2	Instron	13,24	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	391,2 (2)	11,608	9,6
PdAu220108-1_S3	5.8	TEM	12,57	10 (3)	8 (2)	-	390,9 (2)	11,714	7,5
PdAu220108-2_S3	5.5	TEM	12,38	11 (3)	8 (2)	-	390,8 (3)	11,758	7,1
PdAu230210-2_S3	5.6	TEM	11,53	10 (4)	8 (3)	0,005 (2)	391,2 (2)	-	-
PdAu150911-3_S1 (Exp41)	6.5	ESRF	10,29	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	392,0 (1)	-	-
PdAu150911-3_S2 (Exp48)	6.5	ESRF	10,29	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	392,0 (1)	-	-
PdAu150911-3_S3 (Exp49)	6.5	ESRF	10,29	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	392,0 (1)	-	-
PdAu210411-1_S3 (SB30)	7.1	Instron	32,71	7 (2)	5 (2)	0,005 (4)	394,9	-	-
PdAu190711-3_S1 (Exp66)	7.3	ESRF	35,69	8 (2)	6 (2)	0,005 (3)	395,2	-	-
PdAu060511-1_S1 (Exp58)	7.3	ESRF	46,99	6 (1)	5 (1)	0,004 (5)	396,9	-	-
PdAu230511-1_S2 (Exp62)	7.3	ESRF	59,71	9 (3)	7 (2)	0,005 (3)	399,3	-	-
PdAu290911-1_S1 (Exp55)	6.21	ESRF	64,92	10 (2)	8 (2)	0,005 (2)	400,7	-	-
PdAu290911-1_S3 (Exp44)	7.1	ESRF	64,92	10 (2)	8 (2)	0,005 (2)	400,7	-	-
PdAu210611-1_S1 (Exp67)	7.1	ESRF	80,14	9 (3)	7 (2)	0,004 (3)	403,4	-	-
PdAu290711-2_S1 (Exp43R)	7.1	ESRF	13,97	13 (3)	10 (2)	0,004 (2)	391,4 (3)	-	-
PdAu120811-2_S2 (Exp52R)	7.1	ESRF	13,4	>10 ⁴	-	-	391,3 (2)	-	-

Anhang B

ESRF-Daten der Pd₉₀Au₁₀-SCS

Auf den folgenden Seiten werden die in situ Streudaten der Proben Exp41, Exp48 und Exp49 gegenübergestellt, um die gute Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der beobachteten Effekte hervorzuheben. Die Reihenfolge der Graphen orientiert sich an der Darstellung und Diskussion in Kapitel 6. Dort finden sich dann auch weiterführende Informationen, die in den Bildunterschriften keinen Platz mehr gefunden haben. In der Regel sollten die Abbildungen jedoch selbsterklärend sein.

B.1 Gitterdehnung

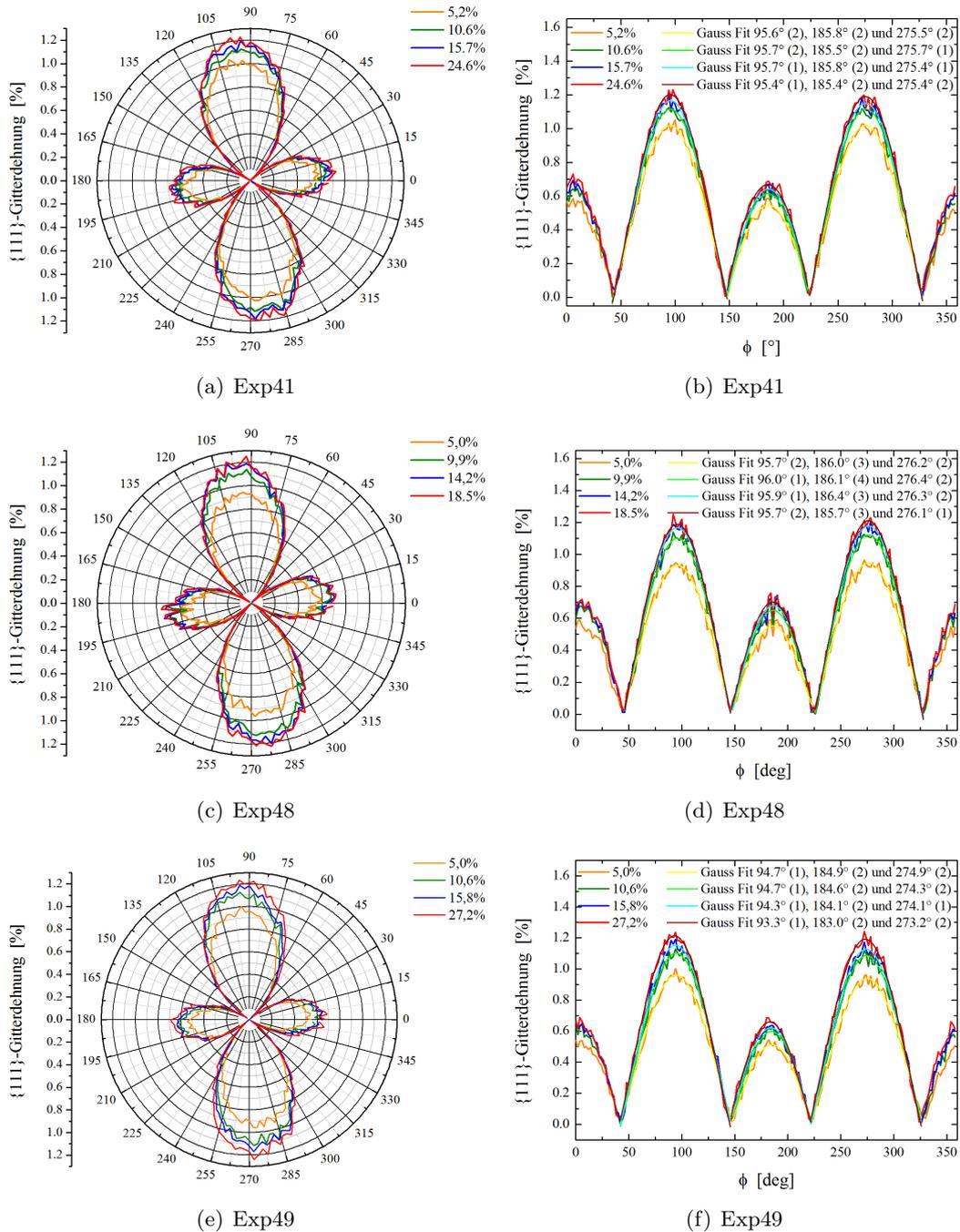


Abbildung B.1: (a,c,e) Polarplots der {111}-Gitterdehnungen der Proben Exp41, Exp48 und Exp49 für unterschiedliche Probendehnungen. (b,d,f) Fits zur Bestimmung der Winkelpositionen maximaler Druck- und Zugdehnung.

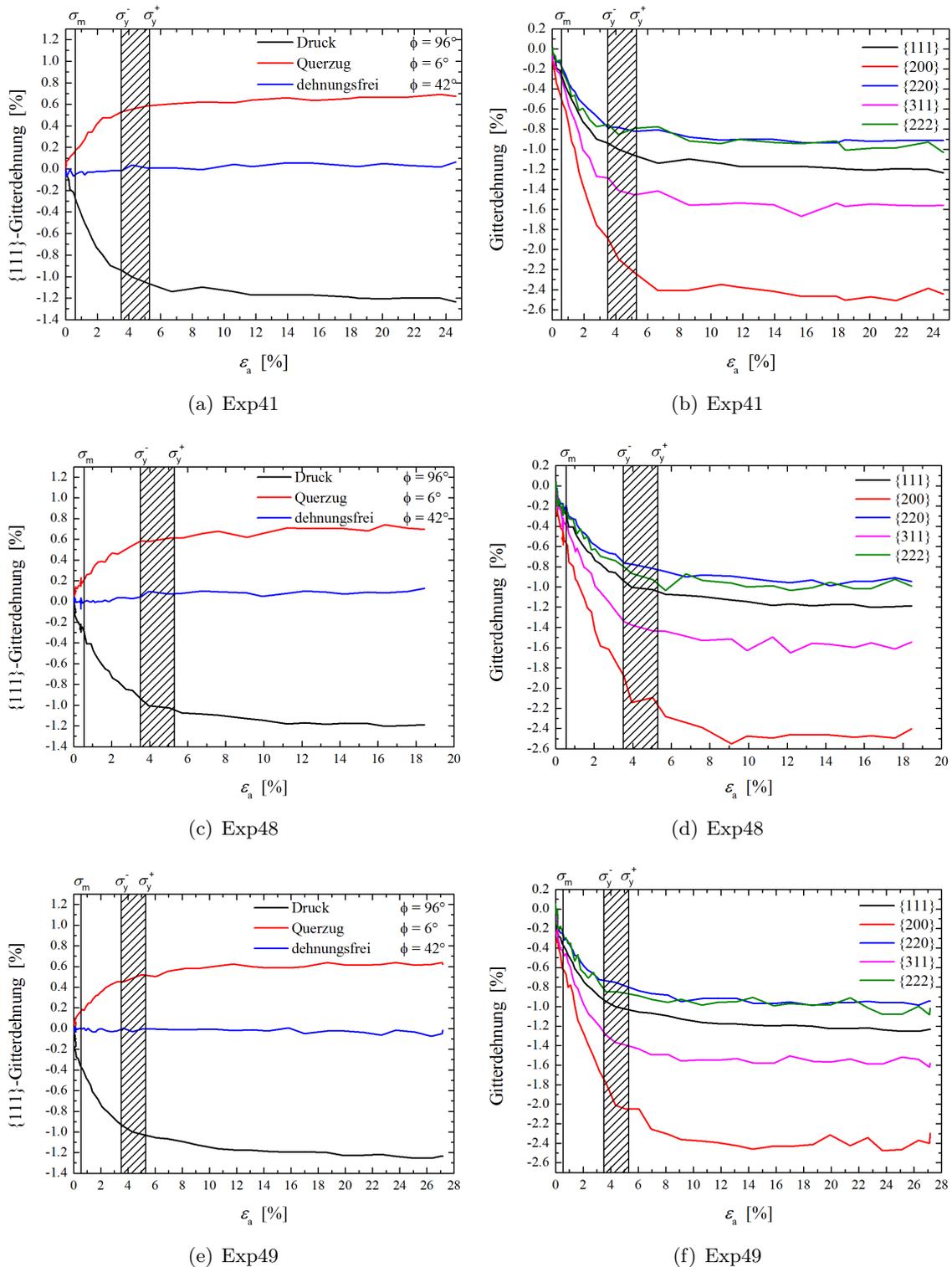


Abbildung B.2: (a,c,e) Verlauf der $\{111\}$ -Gitterdehnung in Druck-, Querzug- und dehnungsfreier Richtung. (b,d,f) Entwicklung der Gitterdehnungen der ersten fünf Beugungsordnungen in Druckrichtung zur Verdeutlichung der elastischen Anisotropie des Materials. Die Linie bei σ_m markiert das Ende der linear elastischen Deformation und der schraffierte Balken entspricht dem Dehnungsbereich, in dem nach Tabelle 4.2 die Fließspannung liegt.

B.2 {111}-Intensität

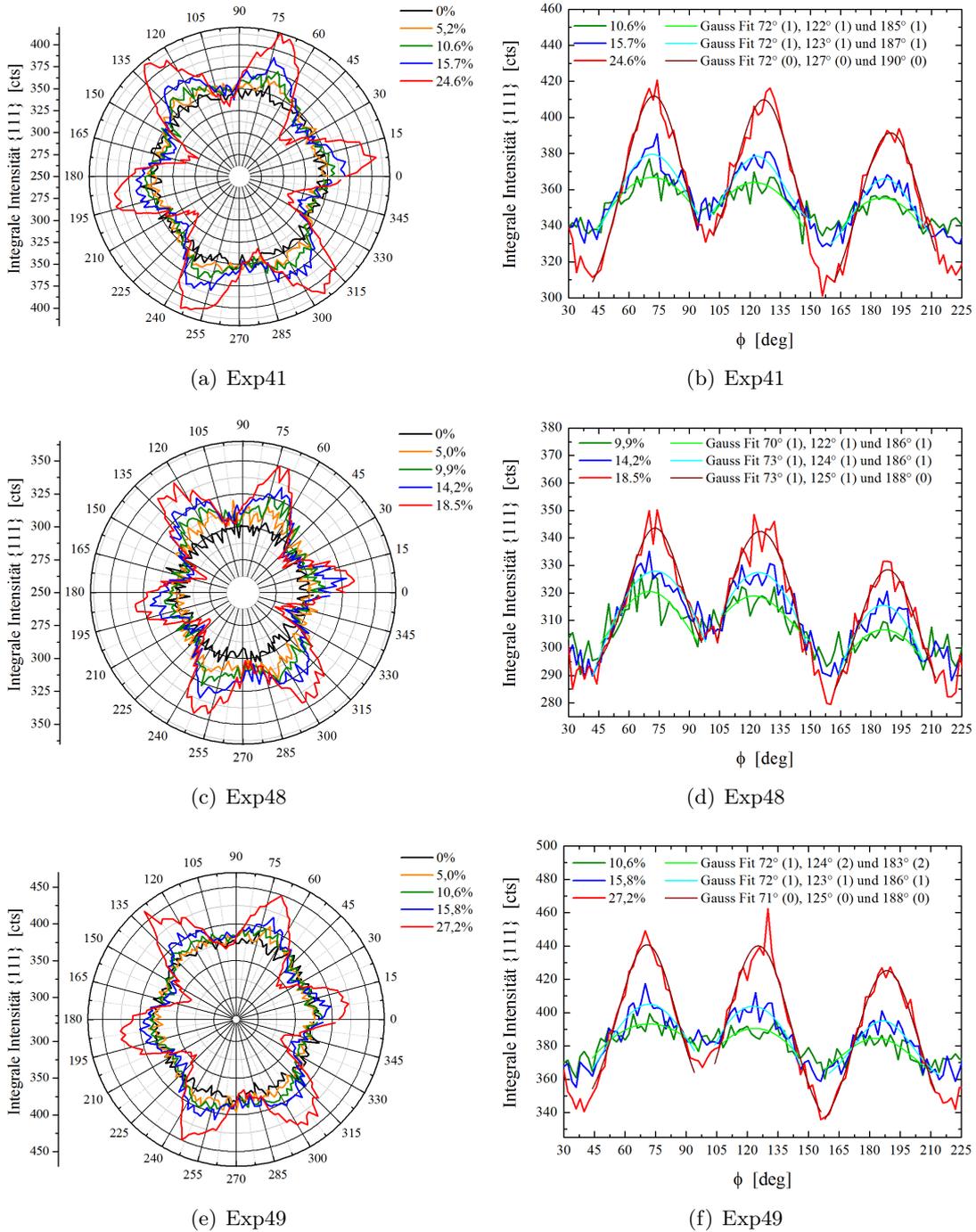


Abbildung B.3: Entwicklung der integralen {111}-Intensitäten der Proben Exp41, Exp48 und Exp49 mit steigender Probendehnung. (a,c,e) Polarplots der integralen {111}-Intensität und (b,d,f) Fits zur genaueren Bestimmung der Winkelpositionen der Intensitätsmaxima.

B.3 {200}-Intensität

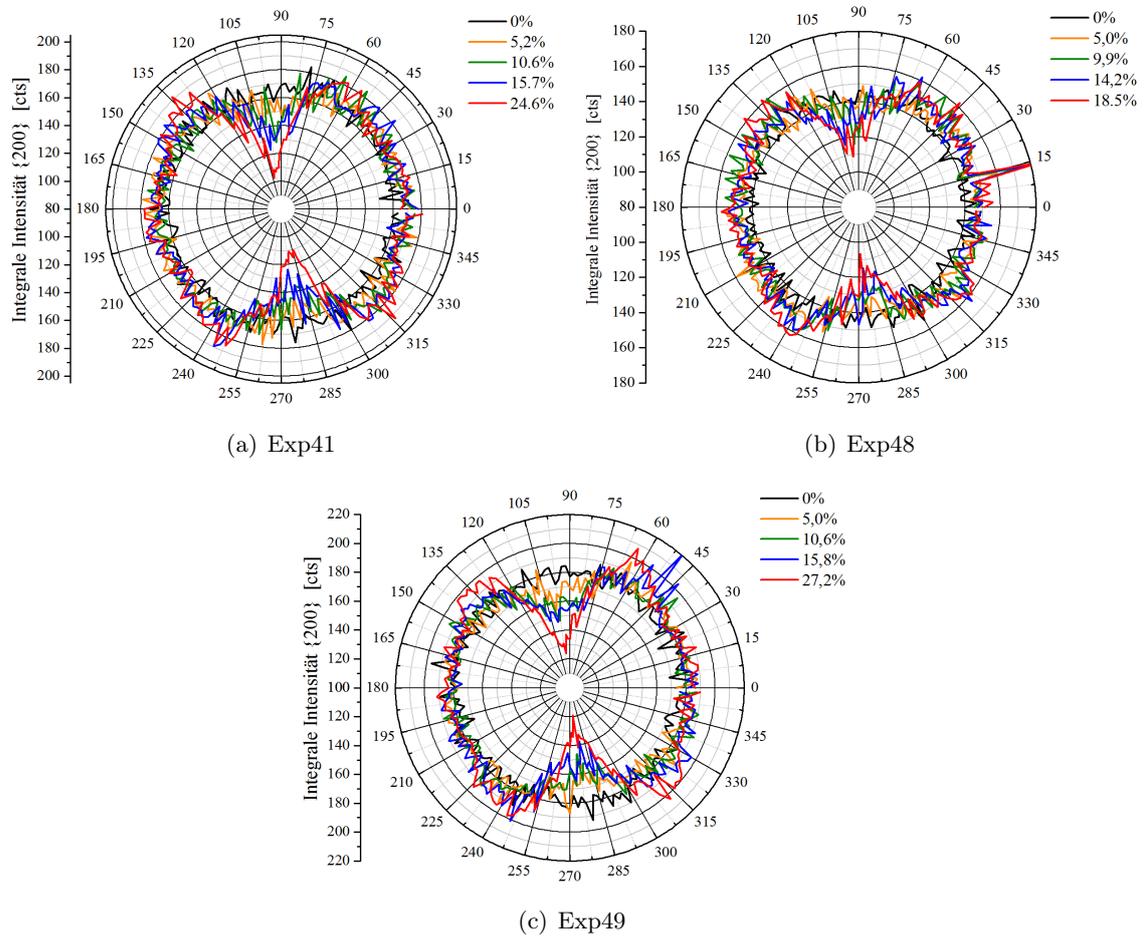


Abbildung B.4: Polarplots der integralen {200}-Intensitäten der Proben Exp41, Exp48 und Exp49 für verschiedene Probendehnungen.

B.4 Integrale Breite

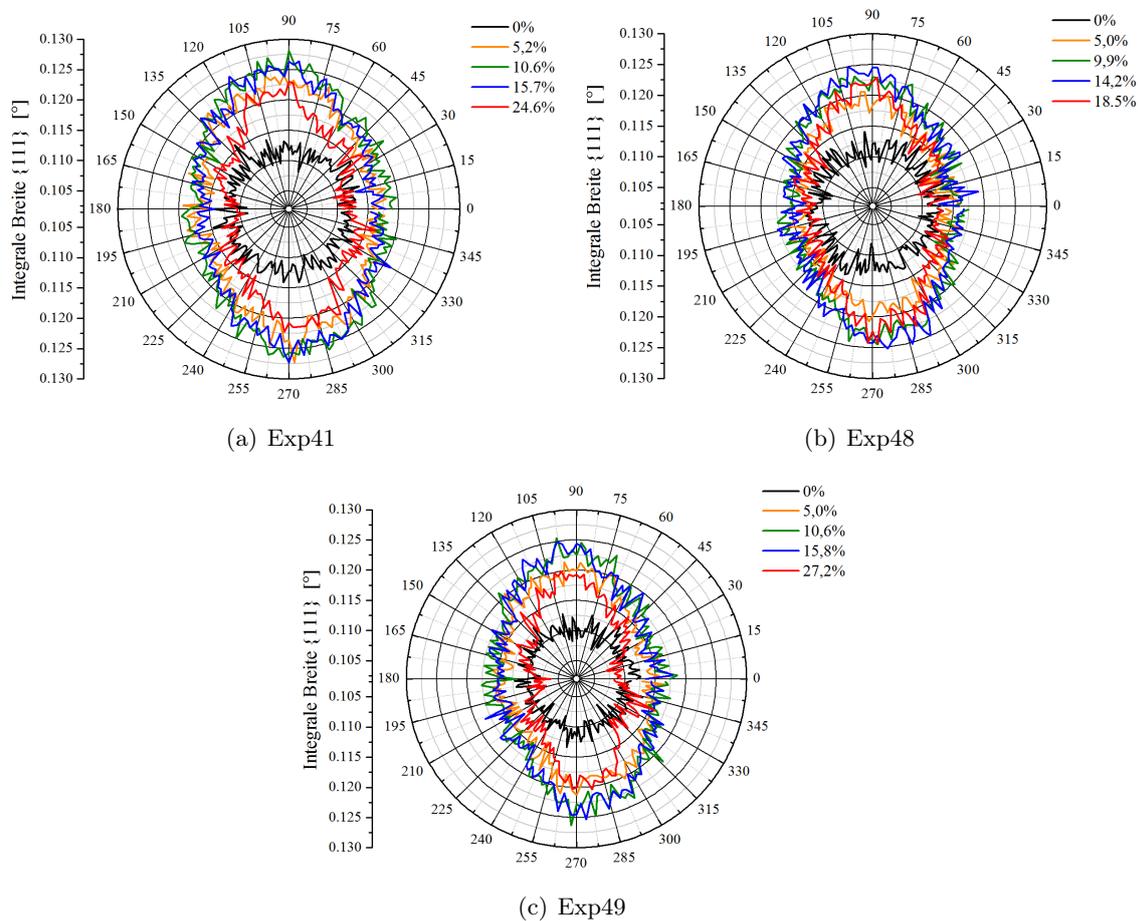


Abbildung B.5: Polarplots der integralen Breite des {111}-Reflexes von drei verschiedenen Pd₉₀Au₁₀-SCS mit zunehmender Probendehnung.

B.4.1 Korngrößenentwicklung

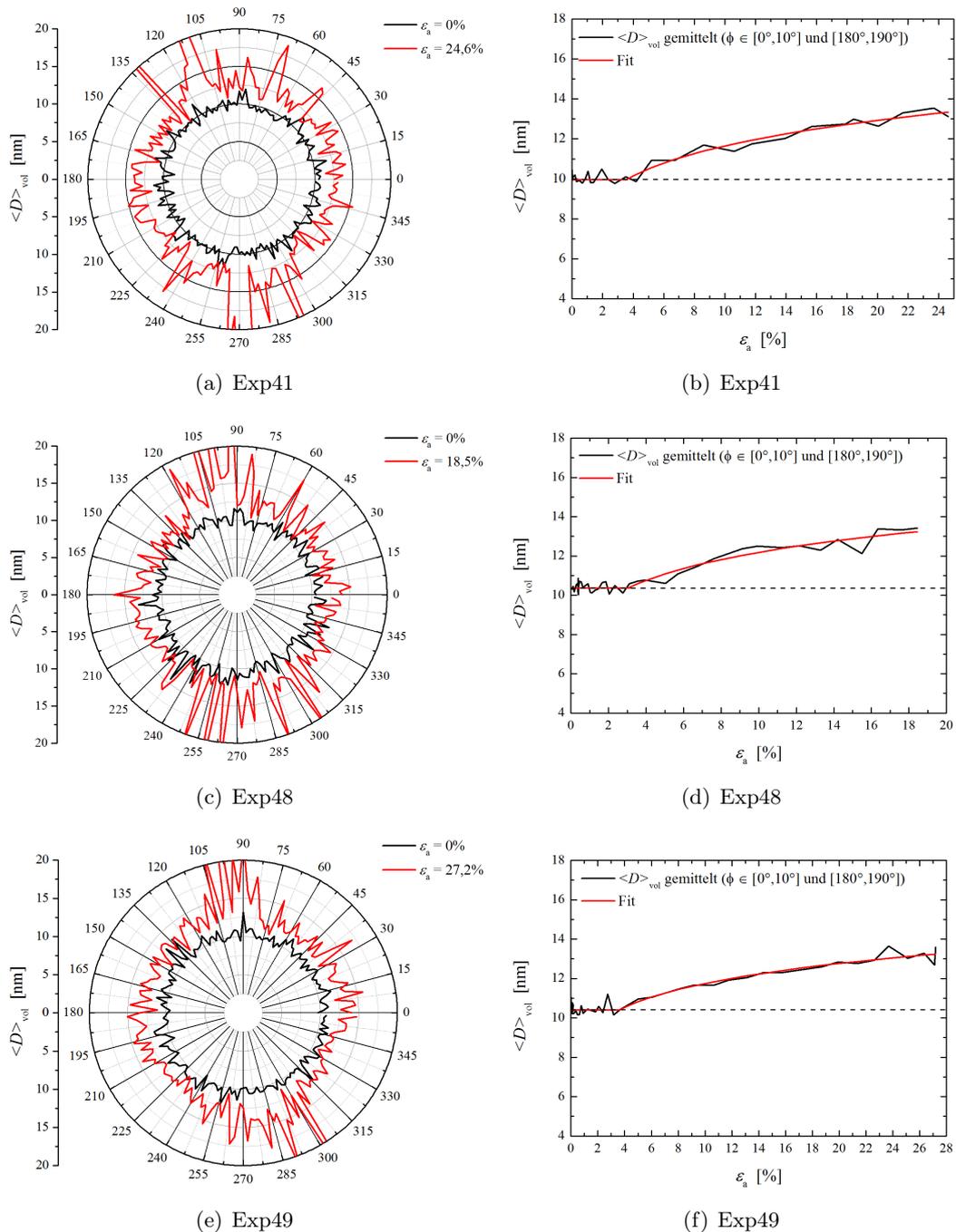


Abbildung B.6: Korngrößenentwicklung der drei PdAu-SCS, ausgewertet mit der Einzelpeakanalyse und gemittelt über alle fünf Beugungsordnungen. (a,c,e) Polarplots der mittleren Korngröße am Anfang und Ende der Verformung und (b,d,e) Entwicklung der mittleren Korngröße während der Verformung.

B.4.2 Mikroverzerrung

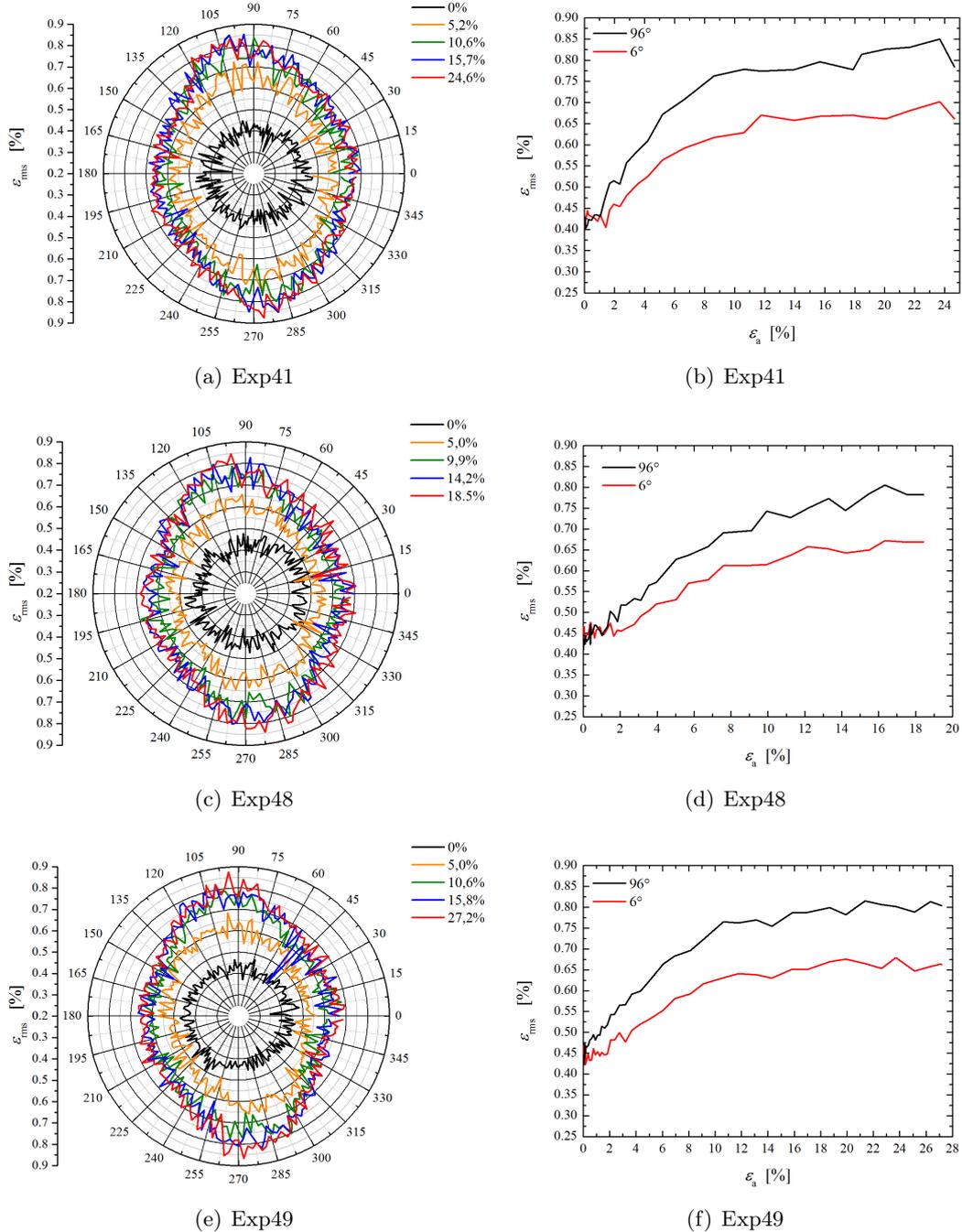


Abbildung B.7: Entwicklung der Mikroverzerrung der drei PdAu-SCS, ausgewertet mit der Einzelpeakanalyse und gemittelt über alle fünf Beugungsordnungen. (a,c,e) Polarplots der mittleren Verzerrung für ausgewählte Dehnungen. (b,d,f) Entwicklung der Mikroverzerrung in Hauptdruck- und Querszugrichtung.

B.5 Deformationsprozesse

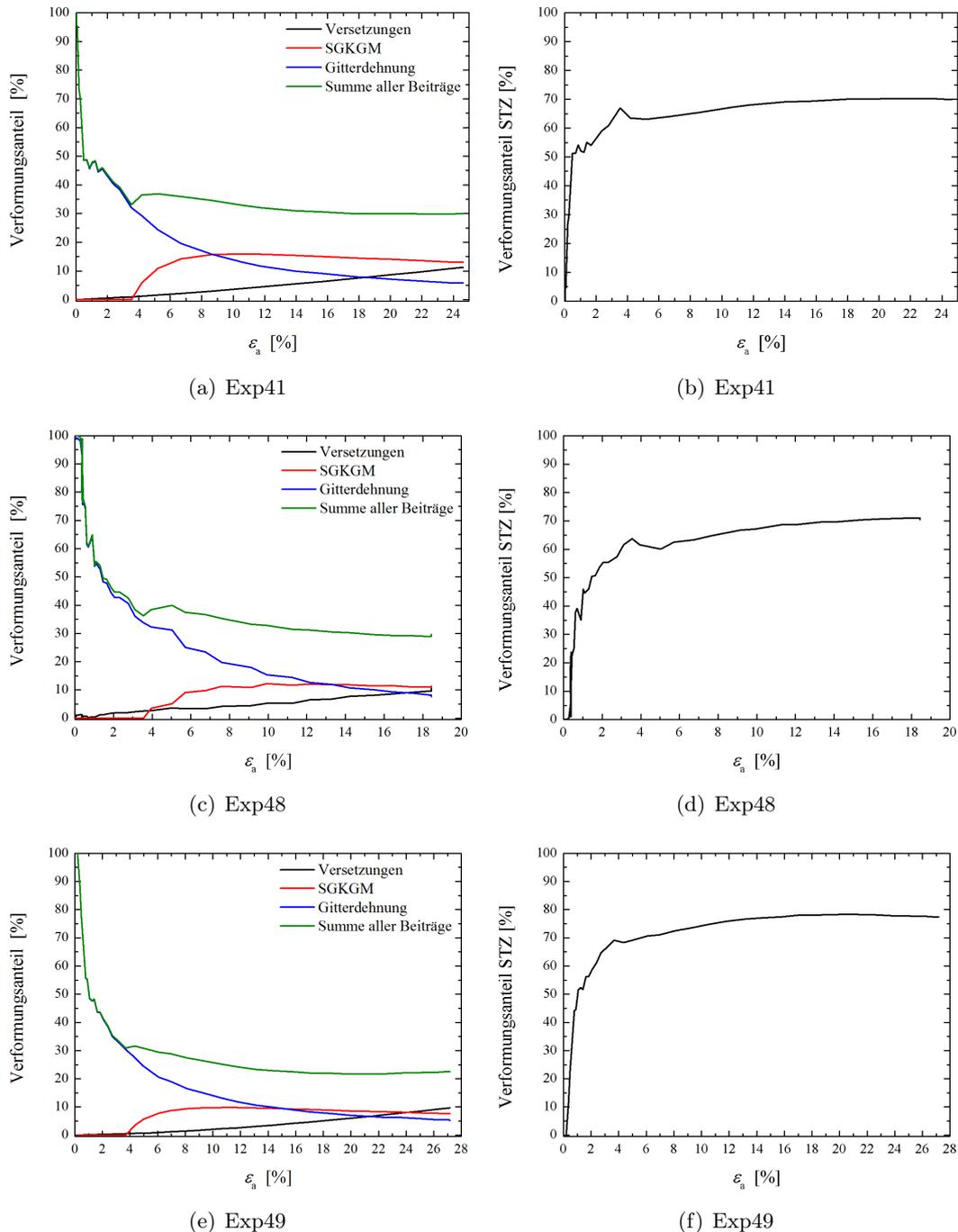


Abbildung B.8: Vergleich der Deformationsanteile verschiedener Verformungsprozesse von drei Pd₉₀Au₁₀-SCS. (a,c,e) Verlauf der Gitterdehnungs-, SGKGM- und Versetzungsanteile sowie von deren Summe. (b,d,f) Entwicklung des STZ-Anteils.

Anhang C

Kriterien zur Bewertung der FEM-Anpassung

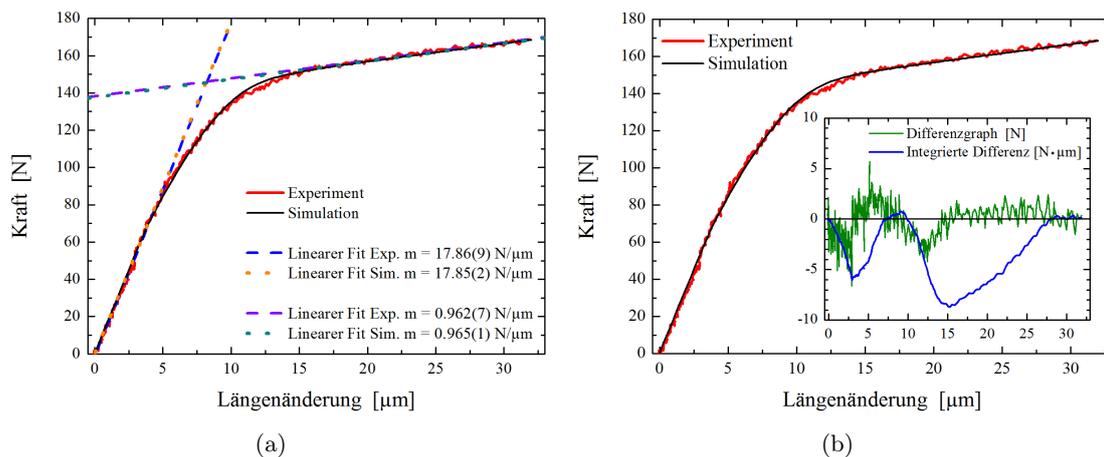


Abbildung C.1: Kriterien zur Bewertung der FEM-Simulation: (a) Bei optimaler Anpassung sind die linearen Fits am Anfang und Ende der simulierten Kraft-Weg-Kurve identisch mit den entsprechenden Regressionen der Messdaten. (b) Der Differenzgraph von Experiment und Simulation zeigt geringe positive bzw. negative Abweichungen zwischen beiden Kurven. Diese sind bei korrekter Anpassung gleichmäßig verteilt, so dass die integrale Differenz (blau) insgesamt verschwindet.

Die Anpassung der Simulation an das Experiment wird über die vier Variablen σ_0 , σ_∞ , Θ_0 und Θ_∞ des modifizierten Voce-Gesetzes (3.26) gesteuert. Dabei legt σ_0 die Abweichung vom linear elastischen Verhalten fest und σ_∞ kann als eine Schranke für die maximal erreichbare Spannung angesehen werden (s. Abb. 3.19). Θ_0 und Θ_∞ sind die Steigungen am Anfang und Ende der Kurve. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen des Spannungs-Dehnungsraums und den zugehörigen Kraft-Weg-Koordinaten ist zwar nicht trivial, doch letztlich wirken sie sich auch dort auf Steigungen und Kraftniveaus aus.

Daraus ergibt sich unmittelbar die Forderung nach identischen Anfangs- und Endsteigungen als Kriterium, welches die simulierte Kraft-Weg-Kurve für eine gute Anpassung an das Ex-

periment erfüllen muss. Das wird überprüft, indem in zwei festgelegten Bereichen am Anfang und Ende der experimentellen bzw. simulierten Kurven (hier 0-20 N und 160-170 N) lineare Regressionen durchgeführt werden. Nach mehreren Simulationsdurchläufen und entsprechender Optimierung erhält man einen Graph wie in Abbildung C.1(a), bei dem die Steigungen und Achsenabschnitte von Experiment und Simulation im Rahmen des Fehlers identisch sind. An diesem Punkt stehen bereits die Werte von drei der vier Variablen des Voce-Gesetzes fest, nämlich die beiden Steigungen Θ_0 und Θ_∞ , sowie die Grenzspannung σ_∞ .

Durch Veränderung von σ_0 kann jetzt noch das Krümmungsverhalten der Kurve zwischen Anfangs- und Endsteigung optimiert werden. Dazu bildet man die Differenz von gemessener und simulierter Kraft-Weg-Kurve, wie in Bild C.1(b) gezeigt. Da das Ergebnis der Simulation eine stetige, streng monotone Kurve ist, gibt es immer ein paar „Unter- und Überschwinger“ im Differenzsignal. Diese sollten sich bei optimaler Anpassung gerade gegenseitig aufheben, so dass die integrierte Differenz (blaue Linie in Abb. C.1(b)) am Ende der Kraft-Weg-Kurve verschwindet.

Anhang D

Untersuchung der Stapelfehlerdichte

Zur Untersuchung der Stapelfehlerdichte ist ein wie hergestelltes Pd₉₀Au₁₀-Pellet auf einer *Zwick 1476* Prüfmaschine sukzessive uniaxial komprimiert worden. Nach jedem Belastungsschritt wurde die plastische Dehnung über die Abnahme der Probendicke bestimmt und außerdem ein Diffraktogramm mit einem *PANalytical X'Pert Pro* Diffraktometer erstellt. Da zur Bestimmung der Stapelfehlerdichte nach *B.E. Warren* (s. Kap. 3.2.1) insbesondere die genaue Position der Röntgenreflexe von Interesse ist, wurden die XRD-Messungen durch geeignete Wahl von Blenden und Messgeschwindigkeit auf eine hohe Winkelauflösung optimiert. Sowohl die eigentliche Verformung, als auch die Röntgenmessungen wurden dabei freundlicherweise von *Michael Deckarm* im Zuge seiner Diplomarbeit [77] durchgeführt.

Die Diffraktogramme wurden in *X'Pert Highscore* mit den bekannten Split-Pearson-VII Funktionen (3.11) angepasst, um die genauen Reflexpositionen zu ermitteln. Damit kann nach Berechnung von Gitterkonstante und Höhendejustage die Reflexverschiebung ermittelt und daraus die Stapelfehlerdichte nach Gleichung (3.3) bestimmt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass wegen des nicht vollständig horizontalen Untergrunds alle Reflexe eine leichte Asymmetrie aufweisen. Abhängig von der Modellierung des Untergrunds können sich deshalb geringfügig andere Peakpositionen ergeben, die wiederum einen großen Einfluss auf die berechnete Stapelfehlerdichte haben. Um eine Fehlerabschätzung angeben zu können wurde der Reflexuntergrund deshalb auf drei unterschiedliche Arten (Gerade, Polynom und Chebyshev-Polynom) modelliert. Die eigentliche Berechnung der Stapelfehlerdichte wurde schließlich mit einem *Mathematica* Programm von *Jürgen Markmann* realisiert, dessen Quellcode in [146] abgedruckt ist. Unter Berücksichtigung der Fehlerabschätzung ergibt sich schließlich der Verlauf in Graph D.1. Die Stapelfehlerdichte nimmt demnach während der Verformung um etwa einen Faktor 5 zu. Die maximale Stapelfehlerdichte von 0,0072 entspricht dabei einem Stapelfehler alle 139 Netzebenen oder bei der Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 10$ nm etwa einem Stapelfehler in jedem vierten Korn. Insgesamt deutet das darauf hin, dass die Belastung Versetzungen im nanokristallinen PdAu mobilisiert und dass zumindest ein Teil davon Partialversetzungen sind.

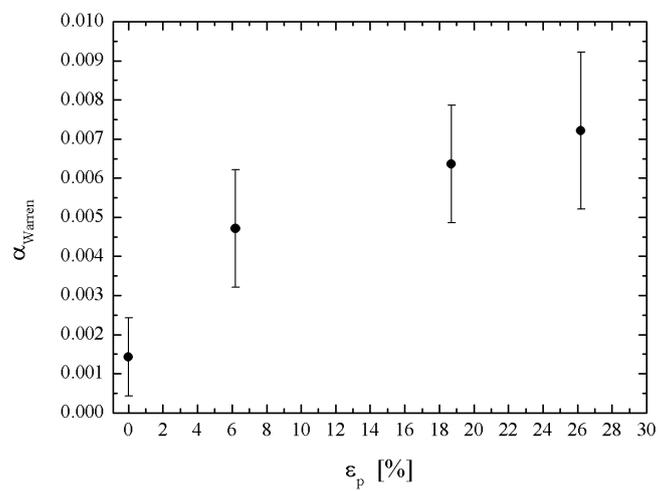


Abbildung D.1: Entwicklung der Stapelfehlerdichte α_{Warren} in nk Pd₉₀Au₁₀ mit zunehmender plastischer Deformation.

Literaturverzeichnis

- [1] H. CONRAD. Grain size dependence of the plastic deformation kinetics in Cu. *Mater. Sci. Eng. A* (**2003**). 341(1-2): 216 – 228. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/S0921-5093(02)00238-1.
- [2] F. DALLA TORRE, H. VAN SWYGENHOVEN, und M. VICTORIA. Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties. *Acta Mater.* (**2002**). 50(15): 3957 – 3970. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(02)00198-2.
- [3] M. A. MEYERS, A. MISHRA, und D. J. BENSON. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* (**2006**). 51: 427–556. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [4] K. S. KUMAR, H. VAN SWYGENHOVEN, und S. SURESH. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Mater.* (**2003**). 51: 5743–5774. doi:10.1016/j.actamat.2003.08.032.
- [5] R. BIRNINGER, H. GLEITER, H. P. KLEIN, und P. MARQUARDT. Nanocrystalline materials - An approach to a novel solid structure with gas-like disorder? *Phys. Lett. A* (**1984**). 102(8): 365–369.
- [6] C. G. GRANQVIST und R. A. BUHRMAN. Ultrafine metal particles. *J. Appl. Phys.* (**1976**). 47(5): 2200–2219.
- [7] C. C. KOCH und J. NARAYAN. The Inverse Hall-Petch Effect - Fact or Artifact? *MRS Proc.* (**2000**). 634. ISSN null. doi:10.1557/PROC-634-B5.1.1.
- [8] J. SCHIØTZ und K. W. JACOBSEN. A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper. *Science* (**2003**). 301(5638): 1357–1359. doi:10.1126/science.1086636.
- [9] J. WEISSMÜLLER, O. KRAFT, K. ALBE, T. BAUMBACH, R. BIRNINGER, H.-J. FECHT, P. A. GRUBER, P. GUMBSCH, H. HAHN, Y. IVANISENKO, C. KÜBEL, H. RÖSNER, und G. WILDE. Plastizität in nanokristallinen Metallen und Legierungen - Antrag zur Einrichtung einer DFG-Forschergruppe. Technischer Bericht, DFG Forschergruppe 714 (**2006**).
- [10] R. BIRNINGER. Nanocrystalline materials. *Mater. Sci. Eng. A* (**1989**). 117: 33 – 43. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/0921-5093(89)90083-X.
- [11] R. BIRNINGER, M. HOFFMANN, und P. ZIMMER. Interface stress in polycrystalline materials: The case of nanocrystalline Pd. *Phys. Rev. Lett.* (**2002**). 88(20): 206104(4).

- [12] R. BIRRINGER, M. HOFFMANN, und P. ZIMMER. Interface stress in nanocrystalline materials. *Z. f. Metallk.* (**2003**). 94(10): 1052–1061.
- [13] R. BIRRINGER und P. ZIMMER. Grain- and phase boundary stress effects in nanocrystalline materials. *Acta Mater.* (**2008**). 57(6): 1703–1716. doi:10.1016/j.actamat.2008.11.040.
- [14] M. AMES, J. MARKMANN, R. KAROS, A. MICHELS, A. TSCHÖPE, und R. BIRRINGER. Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials. *Acta Mater.* (**2008**). 56(16): 4255–4266. doi:10.1016/j.actamat.2008.04.051.
- [15] F. DALLA TORRE, P. SPÄTIG, R. SCHÄUBLIN, und M. VICTORIA. Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel. *Acta Mater.* (**2005**). 53(8): 2337 – 2349. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2005.01.041.
- [16] M. LEGROS, B. R. ELLIOTT, M. N. RITTNER, J. R. WEERTMAN, und K. J. HEMKER. Microsample tensile testing of nanocrystalline metals. *Phil. Mag. A* (**2000**). 80(4): 1017–1026. doi:10.1080/01418610008212096.
- [17] G. E. DIETER. *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, Boston, Mass. [u.a.], 3. ed., 14. [print.] Auflage (**2000**). ISBN 0-07-016893-8.
- [18] E. MA. Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals. *Scr. Mater.* (**2003**). 49(7): 663 – 668. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/S1359-6462(03)00396-8. Viewpoint Set No. 31. Mechanical Properties of Fully Dense Nanocrystalline Metals.
- [19] Y. WANG und E. MA. Strain hardening, strain rate sensitivity, and ductility of nanostructured metals. *Mater. Sci. Eng. A* (**2004**). 375â377(0): 46 – 52. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2003.10.214. Eleventh International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials.
- [20] L. KURMANAEVA, Y. IVANISENKO, J. MARKMANN, K. YANG, H.-J. FECHT, und J. WEISSMÜLLER. Work hardening and inherent plastic instability of nanocrystalline metals. *Phys. Stat. Sol.* (**2010**). 4(5-6): 130–132. ISSN 1862-6270. doi:10.1002/pssr.201004095.
- [21] D. RITTEL, S. LEE, und G. RAVICHANDRAN. A shear-compression specimen for large strain testing. *Exp. Mech.* (**2002**). 42(1): 58–64. doi:10.1007/BF02411052.
- [22] M. AMES, J. MARKMANN, und R. BIRRINGER. Mechanical testing via dominant shear deformation of small-sized specimen. *Mater. Sci. Eng., A* (**2010**). 528: 526–532. doi:10.1016/j.msea.2010.09.049.
- [23] T. J. RUPERT, D. S. GIANOLA, Y. GAN, und K. J. HEMKER. Experimental Observations of Stress-Driven Grain Boundary Migration. *Science* (**2009**). 326: 1686–1690. doi:10.1126/science.1178226.

-
- [24] M. LEGROS, D. S. GIANOLA, und K. J. HEMKER. In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films. *Acta Mater.* (**2008**). 56(14): 3380 – 3393. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2008.03.032.
- [25] K. ZHANG, J. R. WEERTMAN, und J. A. EASTMAN. Rapid stress-driven grain coarsening in nanocrystalline Cu at ambient and cryogenic temperatures. *Appl. Phys. Lett.* (**2005**). 87(6): 061921. doi:10.1063/1.2008377.
- [26] G. GOTTSTEIN. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 3. Aufl. Auflage (**2007**). ISBN 3-540-71104-X ; 978-3-540-71104-9.
- [27] D. HULL und D. J. BACON. *Introduction to Dislocations*. Butterworth-Heinemann, fourth edition Auflage (**2001**).
- [28] S. S. BRENNER. Tensile Strength of Whiskers. *J. Appl. Phys.* (**1956**). 27(12): 1484–1491. doi:10.1063/1.1722294.
- [29] A. S. ARGON. *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*. Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity. Oxford University Press (**2008**).
- [30] U. F. KOCKS, A. S. ARGON, und M. F. ASHBY. *The Thermodynamics and Kinetics of Slip*, Band 19 von *Progress in materials science*. Pergamon Press (**1975**).
- [31] U. F. KOCKS und H. MECKING. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case. *Prog. Mater. Sci.* (**2003**). 48(3): 171 – 273. ISSN 0079-6425. doi:10.1016/S0079-6425(02)00003-8.
- [32] H. B. CALLEN. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, New York [u.a.], 2. ed., 8. print. Auflage (**1985**). ISBN 0-471-61056-9.
- [33] E. OROWAN. Zur Kristallplastizität. I. *Z. Phys.* (**1934**). 89: 605–613. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01341478.
- [34] E. OROWAN. Zur Kristallplastizität. II. *Z. Phys.* (**1934**). 89: 614–633. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01341479.
- [35] E. OROWAN. Zur Kristallplastizität. III. *Z. Phys.* (**1934**). 89: 634–659. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01341480.
- [36] M. POLANYI. Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte. *Z. Phys.* (**1934**). 89: 660–664. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01341481.
- [37] G. I. TAYLOR. The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I. Theoretical. *Proc. R. Soc. Lond. A* (**1934**). 145(855): 362–387. doi:10.1098/rspa.1934.0106.
- [38] G. I. TAYLOR. The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part II. Comparison with Observations. *Proc. R. Soc. Lond. A* (**1934**). 145(855): 388–404. doi:10.1098/rspa.1934.0107.

- [39] P. HAASEN. *Physikalische Metallkunde*. Springer, Berlin, 3., neubearb. und erw. Aufl. Auflage (**1994**). ISBN 3-540-57210-4.
- [40] F. C. FRANK. *Physica* (**1949**). 15: 131.
- [41] F. C. FRANK und W. T. READ. Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations. *Phys. Rev.* (**1950**). 79: 722–723. doi:10.1103/PhysRev.79.722.
- [42] M. GREWER. *Untersuchung der grenzflächenelastischen Eigenschaften von nanokristallinem Palladium*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät II, Physik und Mechatronik (**2008**).
- [43] C. E. KRILL und R. BIRRINGER. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. *Phil. Mag. A* (**1998**). 77(3): 621–640.
- [44] S. R. PHILLPOT, D. WOLF, und H. GLEITER. Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensional nanocrystalline material. *J. Appl. Phys.* (**1995**). 78(2): 847–861.
- [45] E. O. HALL. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. (London)* (**1951**). 64(9): 747.
- [46] N. J. PETCH. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* (**1953**). 174: 25.
- [47] M. DAO, L. LU, R. J. ASARO, J. T. M. DE HOSSON, und E. MA. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Mater.* (**2007**). 55(12): 4041 – 4065. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.038.
- [48] R. J. ASARO und S. SURESH. Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins. *Acta Mater.* (**2005**). 53(12): 3369 – 3382. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.047.
- [49] J. KARCH, R. BIRRINGER, und H. GLEITER. Ceramics ductile at low temperature. *Nature* (**1987**). 330: 556 – 558. doi:10.1038/330556a0.
- [50] V. YAMAKOV, D. WOLF, S. R. PHILLPOT, und H. GLEITER. Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation. *Acta Mater.* (**2002**). 50(1): 61 – 73. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(01)00329-9.
- [51] H. HAHN, P. MONDAL, und K. A. PADMANABHAN. Plastic deformation of nanocrystalline materials. *Nanostruct. Mater.* (**1997**). 9: 603–606. doi:10.1016/S0965-9773(97)00135-9.
- [52] H. VAN SWYGENHOVEN und P. M. DERLET. Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals. *Phys. Rev. B* (**2001**). 64(22): 224105. doi:10.1103/PhysRevB.64.224105.
- [53] J. WEISSMÜLLER, J. MARKMANN, M. GREWER, und R. BIRRINGER. Kinematics of polycrystal deformation by grain boundary sliding. *Acta Mater.* (**2011**). 59(11): 4366–4377. doi:10.1016/j.actamat.2011.03.060.

- [54] Y. IVANISENKO, L. KURMANAEVA, J. WEISSMÜLLER, K. YANG, J. MARKMANN, H. RÖSNER, T. SCHERER, und H.-J. FECHT. Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains. *Acta Mater.* (2009). 57(11): 3391 – 3401. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.049.
- [55] J. W. CAHN, Y. MISHIN, und A. SUZUKI. Coupling grain boundary motion to shear deformation. *Acta Mater.* (2006). 54: 4953–4975. doi:10.1016/j.actamat.2006.08.004.
- [56] S. V. BOBYLEV, N. F. MOROZOV, und I. A. OVID’KO. Cooperative Grain Boundary Sliding and Migration Process in Nanocrystalline Solids. *Phys. Rev. Lett.* (2010). 105(5): 055504. doi:10.1103/PhysRevLett.105.055504.
- [57] D. MOLODOV, T. GORKAYA, und G. GOTTSTEIN. Dynamics of grain boundaries under applied mechanical stress. *J. Mater. Sci.* (2011). 46: 4318–4326. ISSN 0022-2461. doi:10.1007/s10853-010-5233-6.
- [58] E. MA. Watching the Nanograins Roll. *Science* (2004). 305: 623–624.
- [59] Z. SHAN, E. A. STACH, J. M. K. WIEZOREK, J. A. KNAPP, D. FOLLSTAEDT, und S. X. MAO. Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel. *Science* (2004). 305: 654–657. doi:10.1126/science.1098741.
- [60] M. CHEN, E. MA, K. J. HEMKER, H. SHENG, Y. WANG, und X. CHENG. Deformation Twinning in Nanocrystalline Aluminum. *Science* (2003). 300: 1275–1277. doi:10.1126/science.1083727.
- [61] J. MARKMANN, P. BUNZEL, H. RÖSNER, K. W. LIU, K. A. PADMANABHAN, R. BIR-RINGER, H. GLEITER, und J. WEISSMÜLLER. Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium. *Scripta Mat.* (2003). 49: 637–644. doi:10.1016/S1359-6462(03)00401-9.
- [62] H. VAN SWYGENHOVEN, P. M. DERLET, und A. G. FRØSETH. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nat. Mater.* (2004). 3: 399–403. doi:10.1038/nmat1136.
- [63] A. C. LUND, T. G. NIEH, und C. A. SCHUH. Tension/compression strength asymmetry in a simulated nanocrystalline metal. *Phys. Rev. B* (2004). 69(1): 012101. doi:10.1103/PhysRevB.69.012101.
- [64] A. C. LUND und C. A. SCHUH. Strength asymmetry in nanocrystalline metals under multiaxial loading. *Acta Mater.* (2005). 53: 3193–3205. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.023.
- [65] H. OKAMOTO und T. MASSALSKI. The AuPd (Gold-Palladium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* (1985). 6(3): 229–235. ISSN 0197-0216. doi:10.1007/BF02880404.
- [66] B. LECHTHALER. *Kalorimetrische Untersuchungen der Exzessenthalpien an nanokristallinen Palladiumlegierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2010).

- [67] Y. WASEDA, E. MATSUBARA, und K. SHINODA. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer materials. Springer, Berlin, 1. , st edition. Auflage (2011).
- [68] B. E. WARREN. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley (1969). Reprint by Dover 1990.
- [69] I. C. NOYAN und J. B. COHEN. *Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation*. Materials Research and Engineering. Springer-Verlag (1987).
- [70] L. VELTEROP, R. DELHEZ, T. H. DE KEIJSER, E. J. MITTEMEIJER, und D. REEFMAN. X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c. metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities. *J. Appl. Crystallogr.* (2000). 33(2): 296–306. doi:10.1107/S0021889800000133.
- [71] H. P. KLUG und L. E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley-Interscience, 2. Auflage (1974).
- [72] C. E. KRILL, R. HABERKORN, und R. BIRRINGER. Specification of microstructure and characterization by scattering techniques. In H. S. NALWA (Herausgeber), *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, S. 155–211. Academic Press, Burlington. ISBN 978-0-12-513760-7 (2000). doi:10.1016/B978-012513760-7/50019-8.
- [73] J. MARKMANN, V. YAMAKOV, und J. WEISSMÜLLER. Validating Grain Size Analysis from X-Ray Line Broadening: A Virtual Experiment. *Scripta Mat.* (2008). 59(1): 15–18.
- [74] J. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, D. C. JOY, C. E. LYMAN, P. ECHLIN, E. LIFSHIN, L. SAWYER, und J. R. MICHAEL. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US, 3rd corrected ed. 2003. corr. 2nd printing 2007, 2003 Auflage (2007). ISBN 978-0-306-47292-3.
- [75] D. B. WILLIAMS und C. B. CARTER. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. Springer, New York, 2. ed. Auflage (2009). ISBN 978-0-387-76500-6.
- [76] J. HEPPE. *Kinetik und mechanische Eigenschaften von nanokristallinen Pd-Au-Legierungen*. Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (2011).
- [77] M. J. DECKARM. *Untersuchungen zur Mechanik und Energetik von Scherprozessen in nanokristallinen Legierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2013).
- [78] M. VURAL, D. RITTEL, und G. RAVICHANDRAN. Large Strain Mechanical Behavior of 1018 COLD-Rolled Steel over a Wide Range of Strain Rates. *Metal. Mater. Trans. A* (2003). 34A: 2873–2885.
- [79] M. AMES. *Miniaturisierung der shear compression specimen (SCS) und ihre Anwendung auf nanokristalline Metalle und Legierungen*. Dissertation, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik (2013).
- [80] E. O. BRIGHAM. *FFT-Anwendungen : mit 207 Bildern, 6 Tabellen, 41 Beispielen und 188 Aufgaben sowie Programmen in BASIC*. Oldenbourg, München (2010). ISBN 978-3-486-21567-0.

-
- [81] J. W. COOLEY und J. W. TUKEY. An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series. *Math. Comp.* (**1965**). 19: 297–301.
- [82] E. O. BRIGHAM. *FFT : schnelle Fourier-Transformation*. Einführung in die Nachrichtentechnik. Oldenbourg, München, 6., korr. Aufl. Auflage (**1995**). ISBN 3-486-23177-4.
- [83] A. V. OPPENHEIM und R. W. SCHAFFER. *Zeitdiskrete Signalverarbeitung*. Oldenbourg, München, 3., durchges. Aufl. Auflage (**1999**). ISBN 3-486-22948-6 ; 3-486-24145-1.
- [84] M. C. DAVIS. *Elastische und plastische Scherverformung: Charakterisierung der Verschiebungsgradienten und Dehnungen mittels digitaler Bild-Korrelationsanalyse*. Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes (**2011**).
- [85] A. DOROGOY und D. RITTEL. Numerical Validation of the Shear-Compression Specimen. Part I: Quasi-static Large Strain Testing. *Exp. Mech.* (**2005**). 45(2): 167–177. doi:10.1177/0014485105052325.
- [86] A. DOROGOY und D. RITTEL. Numerical Validation of the Shear Compression Specimen. Part II: Dynamic Large Strain Testing. *Exp. Mech.* (**2005**). 45(2): 178–185. doi:10.1177/0014485105052324.
- [87] A. DOROGOY und D. RITTEL. A Numerical Study of the Applicability of the Shear Compression Specimen to Parabolic Hardening Materials. *Exp. Mech.* (**2006**). 46: 355–366. ISSN 0014-4851. doi:10.1007/s11340-006-6414-8.
- [88] E. VOCE. The relationship between stress and strain. *J. Inst. Metal.* (**1948**). 74: 537.
- [89] J. C. SIMO und T. J. R. HUGHES. *Computational inelasticity*. Interdisciplinary applied mathematics ; 7 : Mechanics and materials. Springer, New York, corr. 2. print. Auflage (**2000**). ISBN 0-387-97520-9.
- [90] R. VON MISES. Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. *Z. Angew. Math. Mech.* (**1928**). 8(3): 161–185. ISSN 1521-4001. doi:10.1002/zamm.19280080302.
- [91] B. KLEIN. *FEM: Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 9., verb. u. erw. Aufl. Auflage (**2012**). ISBN 978-3-8348-1603-0.
- [92] R. STEINBUCH. *Finite Elemente - ein Einstieg*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin (**1998**). ISBN 3-540-63128-3.
- [93] G. MÜLLER (Herausgeber). *FEM für Praktiker*, Band 1: Grundlagen. expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 8., neu bearb. Aufl. Auflage (**2007**). ISBN 978-3-8169-2685-6 ; 3-8169-2685-1.
- [94] Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence, RI, USA. *Abaqus User Subroutines Reference Manual* (**2010**).

- [95] Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence, RI, USA. *Abaqus Analysis User's Manual* (2010).
- [96] N. J. M. FÈVRE. *Untersuchungen zur Plastizität nanokristalliner Pd-Au Legierungen*. Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (2012).
- [97] W. F. GALE und T. C. TOTEMEIER (Herausgeber). *Smithells Metals Reference Book*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 8 Auflage (2004).
- [98] S. BRANDSTETTER, H. VAN SWYGENHOVEN, S. VAN PETEGEM, B. SCHMITT, R. MAASS, und P. DERLET. From Micro- to Macroplasticity. *Adv. Mater.* (2006). 18(12): 1545–1548. ISSN 1521-4095. doi:10.1002/adma.200600397.
- [99] L. LI, P. M. ANDERSON, M.-G. LEE, E. BITZEK, P. DERLET, und H. VAN SWYGENHOVEN. The stress-strain response of nanocrystalline metals: A quantized crystal plasticity approach. *Acta Mater.* (2009). 57: 812–822. doi:10.1016/j.actamat.2008.10.035.
- [100] D. O. HONECKER. *Untersuchung von Kriechprozessen in nanokristallinem Palladium und Palladium-Gold-Legierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2009).
- [101] H. LI, H. CHOO, Y. REN, T. A. SALEH, U. LIENERT, P. K. LIAW, und F. EBRAHIMI. Strain-Dependent Deformation Behavior in Nanocrystalline Metals. *Phys. Rev. Lett.* (2008). 101: 015502. doi:10.1103/PhysRevLett.101.015502.
- [102] L. THILLY, S. VAN PETEGEM, P.-O. RENAULT, F. LECOUTURIER, V. VIDAL, B. SCHMITT, und H. VAN SWYGENHOVEN. A new criterion for elasto-plastic transition in nanomaterials: Application to size and composite effects on Cu-Nb nanocomposite wires. *Acta Mater.* (2009). 57(11): 3157–3169. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.021.
- [103] Y. M. WANG, R. T. OTT, A. V. HAMZA, M. F. BESSER, J. ALMER, und M. J. KRAMER. Achieving Large Uniform Tensile Ductility in Nanocrystalline Metals. *Phys. Rev. Lett.* (2010). 105: 215502. doi:10.1103/PhysRevLett.105.215502.
- [104] G. SAADA. Hall-Petch revisited. *Mater. Sci. Eng., A* (2005). 400-401(0): 146–149. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2005.02.091.
- [105] G. SAADA und T. KRUML. Deformation mechanisms of nanograined metallic polycrystals. *Acta Mater.* (2011). 59(7): 2565 – 2574. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2010.12.035.
- [106] M. AMES, M. GREWER, C. BRAUN, und R. BIRRINGER. Nanocrystalline metals go ductile under shear deformation. *Mater. Sci. Eng., A* (2012). (0): 248–257. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2012.03.061.
- [107] H. J. FROST und M. F. ASHBY. *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press (1982).

-
- [108] J. R. TRELEWICZ und C. A. SCHUH. The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation. *Acta Mater.* (**2007**). 55: 5948–5958. doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.020.
- [109] Y. M. WANG, A. V. HAMZA, und E. MA. Temperature-dependent strain rate sensitivity and activation volume of nanocrystalline Ni. *Acta Mater.* (**2006**). 54(10): 2715 – 2726. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2006.02.013.
- [110] H. VAN SWYGENHOVEN, P. M. DERLET, und A. G. FRØSETH. Nucleation and propagation of dislocations in nanocrystalline fcc metals. *Acta Mater.* (**2006**). 54(7): 1975 – 1983. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2005.12.026.
- [111] R. L. COBLE. A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. *J. Appl. Phys.* (**1963**). 34(6): 1679–1682. ISSN 00218979. doi:DOI:10.1063/1.1702656.
- [112] H. LÜTHY, R. A. WHITE, und O. D. SHERBY. Grain boundary sliding and deformation mechanism maps. *Mater. Sci. Eng.* (**1979**). 39(2): 211 – 216. ISSN 0025-5416. doi: 10.1016/0025-5416(79)90060-0.
- [113] J. P. HIRTH. Dislocations, steps and disconnections at interfaces. *J. Phys. Chem. Solids* (**1994**). 55(10): 985–989. ISSN 0022-3697. doi:10.1016/0022-3697(94)90118-X.
- [114] R. C. POND und S. CELOTTO. Special interfaces: military transformations. *Int. Mater. Rev.* (**2003**). 48(4): 225–245. doi:10.1179/095066003225010245.
- [115] C. A. SCHUH, T. C. HUFNAGEL, und U. RAMAMURTY. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater.* (**2007**). 55(12): 4067–4109. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.052.
- [116] M. M. TREXLER und N. N. THADHANI. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* (**2010**). 55(8): 759–839. ISSN 0079-6425. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.002.
- [117] A. S. ARGON. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall.* (**1979**). 27(1): 47–58. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(79)90055-5.
- [118] A. S. ARGON und L. T. SHI. Development of visco-plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall.* (**1983**). 31(4): 499–507. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(83)90038-X.
- [119] M. GREWER, J. MARKMANN, R. KAROS, W. ARNOLD, und R. BIRINGER. Shear softening of grain boundaries in nanocrystalline Pd. *Acta Mater.* (**2011**). 59(4): 1523 – 1529. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.016.
- [120] D. PAN, A. INOUE, T. SAKURAI, und M. W. CHEN. Experimental characterization of shear transformation zones for plastic flow of bulk metallic glasses. *PNAS* (**2008**). 105(39): 14769–14772. doi:10.1073/pnas.0806051105.

- [121] D. PAN, Y. YOKOYAMA, T. FUJITA, Y. H. LIU, S. KOHARA, A. INOUE, und M. W. CHEN. Correlation between structural relaxation and shear transformation zone volume of a bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* (2009). 95: 141909. doi:10.1063/1.3246151.
- [122] D. L. MCDOWELL. Viscoplasticity of heterogeneous metallic materials. *Mater. Sci. Eng. R* (2008). 62(3): 67 – 123. ISSN 0927-796X. doi:10.1016/j.mser.2008.04.003.
- [123] D. KLAUMÜNZER, R. MAASS, F. H. DALLA TORRE, und J. F. LÖFFLER. Temperature-dependent shear band dynamics in a Zr-based bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* (2010). 96(6): 061901. doi:10.1063/1.3309686.
- [124] J. D. JU, D. JANG, A. NWANKPA, und M. ATZMON. An atomically quantized hierarchy of shear transformation zones in a metallic glass. *J. Appl. Phys.* (2011). 109(5): 053522. doi:10.1063/1.3552300.
- [125] L. A. GIANNUZZI (Herausgeber). *Introduction to focused ion beams : instrumentation, theory, techniques and practice*. Springer, New York (2005). ISBN 0-387-23116-1 ; 0-387-23313-X.
- [126] J. LOHMILLER, M. GREWER, C. BRAUN, A. KOBLER, C. KÜBEL, K. SCHÜLER, V. HONKIMÄKI, H. HAHN, O. KRAFT, R. BIRNINGER, und P. A. GRUBER. Untangling dislocation and grain boundary mediated plasticity in nanocrystalline Nickel. *Acta Mater.* (2013). Submitted.
- [127] M. HILLERT. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metall.* (1965). 13(3): 227 – 238. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(65)90200-2.
- [128] W. W. MULLINS. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *J. Appl. Phys.* (1986). 59(4): 1341–1349. doi:10.1063/1.336528.
- [129] J. LOHMILLER. *Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, IAM-WBM (2012).
- [130] A. LEIBNER. *Untersuchung der Plastizität nanokristalliner Pd-Au Legierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2013).
- [131] O. V. MISHIN, E. M. LAURIDSEN, N. C. KRIEGER LASSEN, G. BRÜCKNER, T. TSCHENTSCHER, B. BAY, D. JUUL JENSEN, und H. F. POULSEN. Application of high-energy synchrotron radiation for texture studies. *J. Appl. Crystallogr.* (2000). 33(2): 364–371. ISSN 1600-5767. doi:10.1107/S0021889899016684.
- [132] O. ENGLER und V. RANDLE. *Introduction to texture analysis : macrotexture, microtexture, and orientation mapping*. CRC Press, Boca Raton, 2. ed. Auflage (2010). ISBN 978-1-4200-6365-3. Randle's name appears first on the earlier edition. - Formerly CIP Uk. - Includes bibliographical references and index.

-
- [133] T. B. BARRETT, CHARLES S. ; MASSALSKI. *Structure of metals : crystallographic methods, principles, and data*. International series on materials science and technology ; 35. Pergamon, Oxford [u.a.], repr. Auflage (**1993**). ISBN 0-08-026171-X ; 0-08-026172-8.
- [134] G. J. FAN, L. F. FU, Y. D. WANG, Y. REN, H. CHOO, P. K. LIAW, G. Y. WANG, und N. D. BROWNING. Uniaxial tensile plastic deformation of a bulk nanocrystalline alloy studied by a high-energy x-ray diffraction technique. *Appl. Phys. Lett.* (**2006**). 89(10): 101918. doi:10.1063/1.2348783.
- [135] R. VALIEV, R. ISLAMGALIEV, und I. ALEXANDROV. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog. Mater. Sci.* (**2000**). 45(2): 103 – 189. ISSN 0079-6425. doi:10.1016/S0079-6425(99)00007-9.
- [136] T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, E. J. MITTEMEIJER, und A. B. P. VOGELS. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J. Appl. Crystallogr.* (**1982**). 15(3): 308–314. doi:10.1107/S0021889882012035.
- [137] D. H. PECKNER (Herausgeber). *The strengthening of metals*. Reinhold [u.a.], New York (**1964**).
- [138] R. FLEISCHER. Substitutional solution hardening. *Acta Metallurgica* (**1963**). 11(3): 203 – 209. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(63)90213-X.
- [139] N. M. ROSENGAARD und H. L. SKRIVER. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. *Phys. Rev. B* (**1993**). 47: 12865–12873. doi:10.1103/PhysRevB.47.12865.
- [140] X.-Z. WU, R. WANG, S.-F. WANG, und Q.-Y. WEI. Ab initio calculations of generalized-stacking-fault energy surfaces and surface energies for FCC metals. *Appl. Surf. Sci.* (**2010**). 256(21): 6345 – 6349. ISSN 0169-4332. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.014.
- [141] J. SCHÄFER, A. STUKOWSKI, und K. ALBE. Plastic deformation of nanocrystalline Pd-Au alloys: On the interplay of grain boundary solute segregation, fault energies and grain size. *Acta Mater.* (**2011**). 59(8): 2957 – 2968. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2011.01.036.
- [142] N. Q. VO, R. S. AVERBACK, P. BELLON, und A. CARO. Limits of hardness at the nanoscale: Molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* (**2008**). 78: 241402. doi:10.1103/PhysRevB.78.241402.
- [143] D. V. BACHURIN und P. GUMBSCH. Elastic and plastic anisotropy after straining of nanocrystalline palladium. *Phys. Rev. B* (**2012**). 85: 085407. doi:10.1103/PhysRevB.85.085407.
- [144] I. A. OVID’KO und A. G. SHEINERMAN. Enhanced ductility of nanomaterials through optimization of grain boundary sliding and diffusion processes. *Acta Mater.* (**2009**). 57(7): 2217 – 2228. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2009.01.030.

- [145] I. A. OVID'KO und A. G. SHEINERMAN. Special strain hardening mechanism and nano-crack generation in nanocrystalline materials. *Appl. Phys. Lett.* (2007). 90(17): 171927. doi:10.1063/1.2734393.
- [146] J. MARKMANN. *Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2005).

Danksagung

Der Weg bis zur Abgabe einer fertigen Dissertation ist mitunter steinig und hält, wie so oft im Leben, das eine oder andere tiefe Tal bereit, aus dem es sich wieder hochzukämpfen gilt. Zum Glück trifft man unterwegs auf Mitstreiter und Wegbereiter, mit deren Hilfe Hindernisse leichter bewältigt werden können. Die abschließenden Zeilen möchte ich also den Personen widmen, die mich in den letzten Jahren begleitet und unterstützt haben. Besonderer Dank gilt hierbei:

Prof. Dr. Rainer Birringer für das interessante Thema, für sein stets offenes Ohr bei Problemen jeglicher Art, für viele interessante Gespräche und Diskussionen, insbesondere während der Schreibphase dieser Arbeit und nicht zuletzt für die überwiegend auf seine Person zurückzuführende gute Arbeitsatmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe.

Dr. Jürgen Markmann, der mich schon während meiner Diplomarbeit unter seiner Fittiche genommen hat und von dem ich viel über das Experimentieren gelernt habe. Angeblich habe ich sogar ein paar typisch Markmannsche Züge übernommen.

Markus Ames, der mich in die Verformung von SCS und die FEM-Simulation eingewiesen hat und ohne dessen Vorarbeit zur Miniaturisierung der SCS es diese Arbeit nicht geben würde.

Christian Braun, der mit mir die „Mechanikflagge“ am Lehrstuhl hochgehalten hat, mit dem ich mir die Nächte an der ESRF um die Ohren geschlagen habe und der mir in der heißen Schreibphase den Rücken freigehalten hat. Christian, ich wünsche dir gutes Gelingen beim Zusammenschreiben deiner eigenen Dissertation!

Andreas Leibner für die im Zuge seiner Diplomarbeit durchgeführte Korrelation der ESRF-Daten und die Bereitstellung der Ergebnisse der Legierungsreihe. Außerdem für lustige Fundstücke aus den Untiefen des Internets („Hädrönn Cjölidder“).

Michael Deckarm für das Verformen der Probe zur Stapelfehleruntersuchung und abseits der Arbeit für Gespräche über das Zubereiten leckerer Speisen sowie einen geschenkten Reiskocher ... wirklich sehr praktisch.

Anja Sander, die fleißig nanokristalline PdAu-Pellets für Christian und mich hergestellt und dazwischen auch noch Dichtemessungen an den Proben durchgeführt hat.

Jörg Schmauch, der mich in der Bedienung des REM unterwies und die eine oder andere EBSD bzw. EDX Messung für mich übernommen hat. Auch nicht zu verachten waren natürlich die feinen Tröpfchen, die er zu unseren Lehrstuhlfeiern beigesteuert hat.

Jörg Schwarz, ohne dessen trickreiche technische Hilfsmittel die Messungen am Synchrotron wohl nicht so reibungslos verlaufen wären.

Den Kollegen *Dr. Patric Gruber* und *Jochen Lohmüller* vom KIT für die gute Zusammenarbeit während der gemeinsamen Messzeiten am Synchrotron in Grenoble.

Dr. Frank Döbrich dafür, dass er die Arbeit äußerst kritisch gelesen und wichtige Korrekturvorschläge gemacht hat. Außerdem für viele Stunden gemeinsamen Musikgenusses und entspanntem Fachsimpeln beim Feierabendbier (sorry Cathie!).

Dr. Andreas Tschöpe, der als Leiter der „Stäbchenfraktion“ seinen Teil zum guten Arbeitsklima am Lehrstuhl beiträgt und durch dessen schnelle Hilfe bei Verwaltungsfragen schon einige Male die sprichwörtlichen Kohlen aus dem Feuer geholt wurden.

Prof. Dr. mont. Christian Motz für seine Bereitschaft meine Arbeit zu lesen und das Zweitgutachten zu erstellen.

Christine Jörg, die sich immer zuverlässig um den ganzen Papierkrieg gekümmert hat.

Meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen am Lehrstuhl *Philipp Bender*, *Jens-Peter Bick*, *Kerstin Birster*, *Michael Davis*, *Randy Fechner*, *Dr. Adrian Ferdinand*, *Nicole Fèvre*, *Micha Gratz*, *Marco Holz*, *Daniel Kaiser*, *Dr. Annegret Günther*, *Nina Haselmaier*, *Jonas Heppe*, *Dirk Olaf Honecker*, *Dörte Junk*, *Tobias Klein*, *Florian Krämer*, *Björn Lechthaler*, *Patrick Marx*, *PD Dr. Andreas Michels*, *Dr. Stefan Monz*, *Dr. Anne-Catherine Probst*, *Jens Rassmann*, *Christoph Schopphoven*, *Anja Steinbach*, *Beatrix Trapp*, *Sonja Vieh*, *Etienne Wagner*, *Dennis Wilhelm* und *Dr. Matthias Wolff* – ihr seid alle super!

Christina Werle für ihr resolutes Eingreifen bei einer ... äh ... „last-minute“-Vertragsverlängerung.

Nicht zuletzt meinen Eltern *Helga* und *Günter Grewer*, die mir stets alle Türen offen gehalten haben, ohne mich zu drängen, die zudem immer für mich da waren, wenn ich Unterstützung nötig hatte. Meinem Vater danke ich außerdem dafür, dass er sich als Nicht-Physiker tapfer durch die Arbeit gekämpft hat, um allzu schlimme Vergehen gegen die deutsche Sprache zu beseitigen.

Gunter Maier und *Andreas Mock* für das gemeinsame Karate-, Kobujutsu- und Shinto Yoshin Ryu-Training. Ohne den regelmäßigen sportlichen Ausgleich wäre das Zusammenschreiben wohl ziemlich ungesund geworden.

Meinen Freunden *Oliver Thal* für die sonntäglichen Billard-Spiele und den Nerdtalk über japanische Mangas, *Thomas Reinstädler* für einen endlosen Strom lustiger Youtube Links, *Hannah Scholt* für ICQ-Textwände und *Judith & Moritz Bähr* für einen schönen Kurztrip nach Stuttgart (nächstes Jahr sollten wir uns wieder des öfteren treffen!).

