
Nanokristallines, bimodales und ultrafeinkörniges Nickel – Optimierung der Herstellung, der Stabilität sowie der Charakterisierung von Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes



**UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES**

von

DOMINIC RATHMANN

Saarbrücken 2020

Tag des Kolloquiums: 24. Juni 2021

Dekan: Prof. Dr. Jörn Eric Walter

Berichtersteller/in: Prof. Dr. mont. Christian Motz
Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich

Vorsitzende/r: Prof. Dr. Tobias Kraus

Akad. Mitarbeiter/in: Dr. Michael Roland

Hiermit erkläre ich an Eides statt,
dass ich die vorliegende Arbeit selbst
und nur mit den angegebenen
Hilfsmitteln angefertigt habe.

Saarbrücken im November 2020

*“Überall geht ein früheres Ahnen dem späteren Wissen
voraus.“*

Alexander von Humboldt

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit ist die Optimierung der Herstellung und Charakterisierung von nanokristallinem (nc), bimodalem und ultrafeinkörnigem (ufg) Nickel. Die Materialeigenschaften wurden mit Fokus auf der Mikrostruktur, der mechanischen Eigenschaften sowie der thermischen und mechanischen Stabilität untersucht.

Das Material wurde mittels gepulster Elektrodeposition hergestellt. Es konnten Schichtdicken bis 2 mm mit sehr homogenen Eigenschaften über die Dicke hergestellt werden. Um die nc Mikrostruktur sowie deren thermische und mechanische Stabilität zu charakterisieren, wurden hochauflösende Messmethoden wie EBSD und TKD im REM verwendet und optimiert. Bimodale und ufg Mikrostrukturen konnten über die Wahl geeigneter Wärmebehandlungsparameter gezielt eingestellt werden. Die mechanische Stabilität wurde insbesondere unter zyklischer Belastung untersucht. Dazu wurde u. a. eine Methode auf Basis der ASTM 674-13 entwickelt, um das Risswachstum zu untersuchen.

Die nc Gefüge weisen dabei die besten mechanischen Eigenschaften auf. Mittels Atomsondentomografie konnte die Reduzierung von Festigkeit und Duktilität der bimodalen und ufg Gefüge auf eine Korngrenzenversprödung durch schwefelhaltige Additive und die Wärmebehandlung zurückgeführt werden.

Als Konsequenz wurden Ansätze diskutiert und Versuche vorgestellt, um die Stabilität von nc Metallen zu erhöhen. Zu nennen sind hier neben der Verwendung von Additiven ein gezieltes „Grain Boundary Engineering“ oder die Einlagerung von keramischen Nanopartikeln in die metallische Matrix.

Abstract

The aim of the work is to optimize the production and characterization of nanocrystalline (nc), bimodal and ultrafine grained (ufg) nickel. The material properties have been investigated with focus on microstructure, mechanical properties and thermal and mechanical stability.

The material was prepared by pulsed electro deposition. Layer thicknesses up to 2 mm with very homogeneous properties over the thickness have been produced.

In order to characterize the nc microstructure as well as its thermal and mechanical stability, high resolution measurement methods such as EBSD and TKD in SEM were used and optimized. Bimodal and ufg microstructures could be specifically adjusted by selecting suitable heat treatment parameters. The mechanical stability was investigated especially under cyclic loading. For this purpose a method based on ASTM 674-13 was developed to investigate crack growth.

The nc microstructures show the best mechanical properties. By means of atom probe tomography the reduction of strength and ductility of the bimodal and ufg microstructures could be attributed to grain boundary embrittlement caused by sulfur containing additives and heat treatment.

As a consequence, approaches were discussed and experiments were presented to increase the stability of nc metals. In addition to the use of additives, a specific „Grain Boundary Engineering“ or the incorporation of ceramic nanoparticles into the metallic matrix should be mentioned here.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IV
Abstract	V
Liste verwendeter Symbole und Abkürzungen	X
Danksagung	XIII
1. Einleitung	1
1.1. Einleitung und Motivation	1
1.2. Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	2
I. Theoretischer Teil	5
2. Nanokristalline Werkstoffe	6
2.1. Struktur und Herstellungsverfahren	7
2.1.1. Top-Down Verfahren - Severe plastic deformation (SPD)	7
2.1.2. Bottom-Up Verfahren	13
2.2. Eigenschaften	17
3. Verformungsmechanismen metallischer Werkstoffe	22
3.1. Verformungsmechanismen grobkristalliner Metalle	22
3.2. Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle	26
3.2.1. Verformung von nanokristallinem PED-Nickel	30
3.2.2. Ermüdungsverhalten bimodaler Werkstoffe	35

4. Grundlagen der Elektrodeposition	38
4.1. Kathodische Metallabscheidung	38
4.1.1. Ionenbewegung im Elektrolyten	41
4.1.2. Gepulste Elektrodeposition (PED) und Strompulsumkehrabscheidung (PRP)	44
4.2. Inhibierung und Elektrokristallisation	49
4.3. Einfluss der Prozessparameter	51
4.3.1. Abscheidemodus und Stromdichte	52
4.3.2. Pulsdauer	53
4.3.3. Elektrolytzusammensetzung	54
4.3.4. Badparameter	55
5. Thermische und mechanische Stabilität nanokristalliner Materialien	56
5.1. Thermische Stabilität	56
5.1.1. Reduzierung der treibenden Kraft der Korngrenzenbewegung	57
5.1.2. Solute-drag effect	59
5.1.3. Zener Pinning	61
5.1.4. Abnormales Kornwachstum	62
5.2. Mechanische Stabilität	63
II. Material und Methoden	66
6. Elektrodeposition	67
6.1. Aufbau der PED-Anlage	67
6.2. Additive	71
6.3. Prozessparameter	73
7. Probenpräparation	76
7.1. Probenentnahme	76
7.2. Schliffpräparation	77
7.3. Ionenstrahlpräparation	78
7.4. Präparation von TEM-Proben	79
7.5. Probendesign	81

8. Experimentelle Methoden	84
8.1. Rasterelektronenmikroskopie	84
8.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)	87
8.3. Mechanische Prüfung	88
8.3.1. Härteprüfung	89
8.3.2. Zugversuche	89
8.3.3. Schwingfestigkeitsversuche	89
8.3.4. Untersuchung des Risswachstums	90
III. Ergebnisse	95
9. Charakterisierung der Mikrostruktur	96
9.1. REM-Messungen	96
9.1.1. RE-Aufnahmen	96
9.1.2. EBSD-Messungen	108
9.2. XRD-Ergebnisse	121
9.2.1. Korngrößenbestimmung	121
9.2.2. Textur	123
9.3. Chemische Analyse	125
10. Erhöhung der thermischen Stabilität	129
11. Mechanische Eigenschaften	137
11.1. Mikrohärte	137
11.2. Zugversuche	142
12. Spannungs- bzw. dehnungsinduziertes Kornwachstum	149
12.1. In situ Biegeversuche	150
12.2. Tribologische Charakterisierung	153
13. Ermüdungsverhalten	158
13.1. Spannungs- und dehnungskontrollierte Ermüdung	158

13.2. Risswachstumsverhalten	168
13.2.1. Replikaverfahren	168
13.2.2. Messung mittels LD-Mikroskop	171
13.2.3. Elektropotentialverfahren	171
13.2.4. Schwellwertbestimmung	178
IV. Diskussion	180
14. Probenherstellung, Präparation und Charakterisierung	181
14.1. Probenherstellung	182
14.2. Probenpräparation	184
14.2.1. Probendesign	185
14.3. Charakterisierung	186
15. Thermische Stabilität	189
16. Erhöhung der thermischen Stabilität	193
16.1. Strom-Umkehrabscheidung (PRP)	193
16.2. Einlagerung von Nanopartikeln	195
17. Statische und zyklische mechanische Eigenschaften	196
18. Zusammenfassung und Ausblick	205
V. Anhang	207
Literatur	208
Abbildungen	235
Tabellen	246

Liste verwendeter Symbole und Abkürzungen

ACOM	engl. automated crystal orientation mapping
AGG	abnormales Kornwachstum
Al	chemisches Zeichen für Aluminium
ARB	engl. acumulative roll-bonding
BD	Butindiol
CNT	engl. carbon nanotube
CT-Probe	compact tensile Probe
Cu	chemisches Zeichen für Kupfer
CVD	engl. chemical vapor deposition
DC	engl. direct current, Gleichstromabscheidung
DIC	engl. digital image correlation, digitale Bildkorrelation
EBSD	engl. electron backscatter diffraction, Elektronenrückstreubeugung
ECAP	engl. equal channel angular pressing
ED	Elektrodeposition
EDX	engl. energy dispersive x-ray diffraction

FIB	engl. focused ion beam
HPT	engl. high pressure torsion
IB	Integralbreite
IGC	Inertgaskondensation
kfz	kubisch flächenzentriert
KGV	Korngrößenverteilung
LS-AGG	engl. late stage abnormal grain growth, zweite Stufe des abnormalen Kornwachstums
MA	engl. mechanical alloying
MD	Molekulardynamik
NaSa	Natrium-Saccharin (Salz)
nc	nanokristallin
Ni	chemisches Zeichen für Nickel
NP	Nanopartikel
nt	engl. nano twinned, nano verzwillingt
OPS	oxidische Poliersuspension
PED	engl. pulse electro deposition, gepulste Elektrodeposition
PIPS	engl. precision ion polishing system (Gerät zur Ionenstrahlpräparation)
PRP	engl. pulse reverse plating, Strompulsumkehrabscheidung
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	engl. physical vapor deposition

REM	Rasterelektronenmikroskop
SENT	engl. single edge notched tensile
SPD	severe plastic deformation
STEM	engl. scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TKD	engl. transmission kikuchi diffraction
ufg	engl. ultra fine grained, ultrafeinkörnig
UHV	Ultrahochvakuum
XRD	Röntgendiffraktometer

Danksagung

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit blicke ich nun zufrieden auf die Zeit ihrer Entstehung zurück. Ich kann mit Bestimmtheit sagen, dass mich diese Zeit beruflich, wie persönlich unglaublich bereichert hat. Die vergangenen Jahre boten mir die Chance, viele neue Erfahrungen zu sammeln, unterschiedliche Aufgaben zu bewältigen und Methoden, aber auch ein Denken zu erlernen, das mir in neuen Aufgaben ein unschätzbar wertvolles Werkzeug ist. Für diese Möglichkeit möchte ich in erster Linie meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Christian Motz danken, an dessen Lehrstuhl ich promovieren durfte. Während meiner Arbeit am Lehrstuhl für experimentelle Methodik der Werkstoffwissenschaften, stand Christians Tür jederzeit für mich offen. Die vielen fachlichen Diskussionen und Ratschläge, waren für meine Arbeit eine große Hilfe. Gleiches gilt ebenso für Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Michael Marx, der meine Arbeit wissenschaftlich zusammen mit Christian betreut hat. Die Möglichkeit, eines so regelmäßigen und intensiven Austauschs wird nicht jedem Doktoranden zuteil, wofür ich sehr dankbar bin. Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank Mücklich bedanken, an dessen Lehrstuhl ich bereits meine Diplomarbeit schreiben durfte und der sich ebenfalls dazu bereit erklärte, meine Doktorarbeit wissenschaftlich zu begleiten und sie als Zweitgutachter zu bewerten.

Besonders gefallen hat mir auch die Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl. Das freundliche und hilfsbereite Miteinander, die vielen fachlichen Diskussionen und die zahlreichen Aktivitäten, die wir auch in unserer Freizeit gemeinsam unternommen haben. Dafür bedanke ich mich bei allen Kollegen des Lehrstuhls, allen voran bei meinem langjährigen guten Freund und Bürokollegen Matthias Thielen, der trotz seiner anderen Auffassung einer angenehmen Raumtemperatur, ein wesentlicher Grund für das tolle Klima im Büro war. Für die vielen freundschaftlichen und fachlichen Diskussionen danke ich zudem Dr.-Ing. Florian Schäfer, der durch seinen organisatorischen Eifer auch stets für gelungene

Lehrstuhlausflüge gesorgt hat. Darüber hinaus danke ich meinen beiden Hilfswissenschaftlern Francesco Maximilian Kunz und Frederik Reuschl für Ihre Unterstützung bei der Durchführung zahlreicher Experimente und der Probenpräparation. Mein Dank gilt auch dem technischen Personal des Lehrstuhls, darunter Stefan Schmitz, Rita Maron, Peter Limbach und Andreas Kirsch, die mir bei der Probenherstellung, Bearbeitung und bei einigen Konstruktionen sehr geholfen haben.

Ich danke zudem den Kollegen und Freunden des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe, die meine Arbeiten durch viele Messungen unterstützt haben. Daneben danke ich Herrn Prof. Dr. Tobias Kraus und Louis Weber vom Leibniz-Institut für Neue Materialien für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Versuche mit Nanopartikeln. Für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen über die Elektrodeposition danke ich zudem besonders Frau Priv.-Doz. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. Anne Jung.

Neben den experimentellen Herausforderungen die ich im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu bewältigen hatte, musste ich feststellen, dass auch das Verschriftlichen der Ergebnisse eine nicht zu vernachlässigende Aufgabe darstellt. Insbesondere wenn man dies aufgrund einer neuen Arbeitsstelle nur in der verbleibenden Freizeit tun kann. An dieser Stelle danke ich daher ganz besonders meiner Lebensgefährtin Jennifer Schönauer, die mir an zahlreichen Wochenenden den Rücken freigehalten, und mich mit großem Verständnis zum Abschluss dieser Arbeit motiviert hat. Auch meine Schwester Dr. med. Doris von der Grün möchte ich hier dankend erwähnen. Die regelmäßigen Erinnerungen an die zeitnahe Vollendung meiner Arbeit, haben mich diese nie vergessen lassen.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Mutter Charlotte und meinem Vater Josef Rathmann, die mich zu meiner wissenschaftlichen Laufbahn ermutigt und mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

1. Einleitung

1.1. Einleitung und Motivation

Die Weiterentwicklung von Werkstoffen hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, gehört seit Jahrtausenden zu einem essentiellen Bestandteil der menschlichen Kultur. Genaue Beobachtungen haben seit Beginn dieser Entwicklung dazu beigetragen, ein immer besseres Verständnis der wesentlichen Einflussfaktoren und schließlich auch ihrer zugrundeliegenden Mechanismen zu gewinnen. Ein Mechanismus zur Festigkeitssteigerung metallischer Werkstoffe ist die Reduzierung der Korngröße des Gefüges. Der Effekt ist seit Hall und Petch [1, 2] Anfang der 50er Jahre bekannt und findet in vielen Bereichen Anwendung. In den meisten technischen Prozessen wird dabei eine Korngröße von wenigen Mikrometern angestrebt. Seit den Arbeiten von Gleiter [3] in den 70er Jahren ist bekannt, dass sich die festigkeitssteigernde Wirkung der Kornfeinung noch bis in den nanokristallinen (nc) Bereich, also jenen mit einer Korngröße von weniger als 100 nm, fortsetzt. Eine technische Umsetzung solcher Strukturen gestaltet sich jedoch in größerem Maßstab oft als schwierig. Der Grund dafür liegt in dem hohen Korngrenzenanteil und der damit verbundenen, ebenfalls hohen Grenzflächenenergie. Um das Material in diesen energetisch weniger stabilen Zustand zu „zwingen“, werden andere Methoden benötigt als den herkömmlichen Prozess von Keimbildung und -wachstum aus der Schmelze heraus. Auch durch industriell angewandte Umformprozesse wie z. B. das Walzen kann keine so geringe Korngröße erzielt werden. Die Herstellungsverfahren für nc Werkstoffe lassen sich in Prozesse unterteilen, bei denen das Material entweder von „unten“, ausgehend von der atomaren Struktur, aufgebaut wird oder die Kornstruktur eines Festkörpers durch massive Einwirkung äußerer Kräfte zunehmend zu reduzieren. Beide Herangehensweisen sind mit einem sehr hohen technischen oder zeitlichem Aufwand verbunden, so dass die Probedimensionen nanokristalliner Materialien oft begrenzt sind. Technische

Relevanz besitzen vor allem (elektro-)chemische Verfahren, da diese für Beschichtungen von großen Bauteilen (oder großen Gestellen mit vielen kleineren Bauteilen) eingesetzt werden können.

Neben der schwierigen Herstellung nanokristalliner Materialien, erschwert allerdings eine weitere Besonderheit deren Anwendung: Aufgrund der hohen Grenzflächenenergie ist die treibende Kraft für Kornwachstum entsprechend hoch. Dies führt u. U. zu Kornwachstum bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen¹ oder durch eine von außen aufgebrachte mechanische Belastung. Bei welcher Temperatur dieser Prozess beginnt und wie sich das Kornwachstum auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt, hängt von vielen Faktoren, wie z. B. dem verwendeten Material, der Herstellungsmethode und insbesondere der Art ab, wie die nc Struktur stabilisiert wurde. Dabei spielt der gezielte Einbau von Fremdatomen sowie deren Segregation an Korngrenzen oft eine entscheidende Rolle, um eine kornfeinende Wirkung zu erzielen. All diese Faktoren, müssen für eine Bewertung und weitere Optimierung von nanokristallinen Materialien hinsichtlich ihrer mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen oder anderen Eigenschaften berücksichtigt werden.

1.2. Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung, Charakterisierung und (mechanischen) Prüfung von makroskopischen Proben aus nc Nickel, welche mittels Elektrodposition hergestellt wurden. Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf der Untersuchung der Ermüdungseigenschaften und insbesondere des Risswachstumsverhaltens des Materials. Da die thermische Stabilität, also die Veränderungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Wärmeeinwirkung, ein zentraler Forschungsschwerpunkt mit hoher technischer Relevanz ist, wird ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ebenfalls untersucht. Das Material zeigt dabei die Besonderheit des abnormalen Kornwachstums (AGG), d. h. das einzelne Kristallite bevorzugt wachsen, was zur Bildung von bimodalen Korngrößenverteilungen führen kann. Der Einfluss solcher Strukturen auf die Ermüdungseigenschaften wird in der Literatur (z. B. in [4–7]) häufig als vorteilhaft

¹Teilweise sogar schon bei Raumtemperatur.

diskutiert, jedoch nur selten bei Mikrostrukturen im nc und ultrafeinkörnigen² (ufg) Bereich untersucht. Die Idee solcher bimodalen Korngrößenverteilungen liegt darin, dass die feinkörnigen Bereiche die nötige Festigkeit des Materials liefern, während die groben Bereiche dessen Zähigkeit verbessern. Insbesondere die Verwendung von schwefelhaltigen Additiven bei der Abscheidung von nc Nickel kann die mechanischen Eigenschaften allerdings z. B. durch Segregation an Korngrenzen negativ beeinflussen. Daher stellt sich die Frage, ob der negative Einfluss der Additive die eventuell positiven Auswirkungen einer bimodalen Verteilung dominiert. Ist dies der Fall, wäre es vorteilhafter die nc Mikrostruktur zu stabilisieren, damit erst gar kein (abnormales) Kornwachstum stattfindet. Alternativ gilt es Wege zu finden, nc Nickel ohne die Verwendung schwefel- oder phosphorhaltiger Additive herzustellen. Da der Einfluss der Herstellungsverfahren eine entscheidende Rolle auf Struktur und Eigenschaften nanokristalliner Materialien spielt, wird in Kapitel 2 eine Zusammenfassung der wichtigsten Herstellungsmethoden und deren Auswirkungen auf eben jene gegeben. In Kapitel 3 wird der Unterschied der plastischen Verformung von nanokristallinen und grobkristallinen Metallen diskutiert. Da die Proben der vorliegenden Arbeit galvanisch hergestellt wurden, wird die Elektrodeposition in Kapitel 4 detaillierter beschrieben. Sowohl die Wirkung der Additive bei der Abscheidung, als auch Ansätze die thermische Stabilität nanokristalliner Materialien zu erhöhen werden im Anschluss in Kapitel 5 erörtert. Die nachfolgenden Kapitel befassen sich mit dem experimentellen Teil der Arbeit. In den Kapiteln 6, 7 und 8 sind der genaue Versuchsaufbau und die verwendeten Parameter der Abscheidung, sowie Probenentnahme, -präparation und anschließende Charakterisierung beschrieben. Zur Charakterisierung der Mikrostruktur finden im Wesentlichen verschiedene Messverfahren der Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Röntgendiffraktometrie (XRD), sowie Mikrohärtmessungen Anwendung. In Kapitel 9 sind die Ergebnisse der Charakterisierung dargestellt. Dabei werden unterschiedliche Methoden zur Auswertung bimodaler Korngrößenverteilungen in nc und ufg Gefügen präsentiert. Die thermische Stabilität des Materials und Möglichkeiten diese zu erhöhen werden in Kapitel 10 erläutert. Die mechanischen Eigenschaften sowie das Verformungsverhalten der Proben werden anhand von Härtmessungen und Zugversuchen in Kapitel 11 für statische Belastungen und in Kapitel 13 für zyklische Lasten am Beispiel von Wöhlerversuchen, Manson-Coffin-Versuchen

²Korngrößen zwischen 100 nm und 1 μm

und im Falle von Risswachstumsanalysen beschrieben. In Kapitel 12 wird zudem das Thema des spannungs- bzw. dehnungsinduziertem Kornwachstums anhand von in situ Biegeversuchen und tribologischen Experimenten untersucht. Die Ergebnisse werden mit Bruchflächenanalysen der Proben verglichen.

Die letzten Kapitel widmen sich der Diskussion der Ergebnisse. In Kapitel 14 werden die Probenherstellung, Präparation und Charakterisierung diskutiert, um die zahlreichen wichtigen Einflussfaktoren auf die späteren Eigenschaften des Materials bewerten zu können. Kapitel 15 und 16 befassen sich insbesondere mit der thermischen Stabilität der Proben und mit Methoden, um diese zu erhöhen. Dabei wird auf die beiden bereits im Ergebnisteil vorgestellten Ansätze eingegangen. Die Diskussion der Ermüdungseigenschaften des vorgestellten Materials und der Vergleich mit anderen Arbeiten zu nc Metallen werden in Kapitel 17 diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 18 die wichtigsten Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst sowie ein Ausblick für künftige Arbeiten gegeben.

Teil I.

Theoretischer Teil

2. Nanokristalline Werkstoffe

Als nanokristallin gelten Werkstoffe konventionell ab einer Strukturgröße von weniger als 100 nm. Dass es sich dabei nicht nur um feinkristalline Metalle, sondern um eine neue Werkstoffklasse handelt, hat im Wesentlichen damit zu tun, dass sich grundlegende Eigenschaften und Mechanismen ändern und andere Modelle zu deren Beschreibung erforderlich sind. Dies ist nachvollziehbar, wenn man den Anteil an Korngrenzenatomen in einem Polykristall in Abhängigkeit der Korngröße betrachtet (Abb. 2.1).

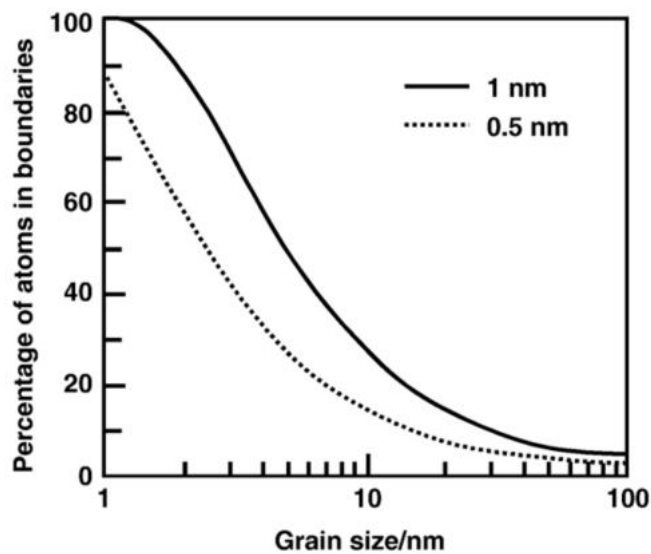


Abbildung 2.1.: Anteil der Grenzflächenatome in Abhängigkeit der Korngröße eines Polykristalls bei einer angenommenen Korngrenzenbreite von 0,5 nm und 1 nm [8].

Während die Eigenschaften der Korngrenzen bei vielen konventionellen Polykristallen oft eine untergeordnete Rolle spielen, gewinnen diese bei immer kleineren Korngrößen

zunehmend an Bedeutung und können das makroskopische Festkörperverhalten dominieren. Ein Beispiel hierfür sind die Verformungsmechanismen für nc Werkstoffe, die in Kapitel 3 detaillierter beschrieben werden. Im Folgenden werden gängige Herstellungsverfahren und die Struktur nanokristalliner Werkstoffe erläutert.

2.1. Struktur und Herstellungsverfahren

Die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe ist aufgrund der thermodynamisch ungünstigeren Konfiguration nicht trivial und mit einem deutlich höheren Aufwand verbunden als die Herstellung von Polykristallen mit technischen Korngrößen im Mikrometerbereich. Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, lassen sich die Methoden prinzipiell in „bottom-up“ und „top-down“ Verfahren einteilen. Die nanokristalline Struktur wird entweder von „unten“, ausgehend von der atomaren Struktur, oder von „oben“, durch Kornfeinung eines makroskopischen Festkörpers aufgebaut. Die „bottom-up“ Prozesse sind meist (elektro-) chemischer oder physikalischer Natur, während man bei „top-down“ Verfahren die geringe Korngröße durch massive äußere Krafteinwirkung realisiert. Zu den prominentesten Beispielen für „bottom-up“ Verfahren gehören die Inertgaskondensation, die physikalische und chemische Gasphasenabscheidung (PVD, CVD), stromlose Abscheidung und Elektrodeposition (ED). Die wichtigsten „top-down“ Prozesse umfassen die Gruppe der Verfahren der Hochverformung (SPD, engl. severe plastic deformation). Dazu gehören das Equal Channel Angular Pressing (ECAP), High Pressure Torsion (HPT), Accumulative Roll Bonding (ARB) oder das Mechanische Legieren/Mahlen (MA, engl. mechanical alloying). In den folgenden Abschnitten werden einige ausgewählte Verfahren kurz zusammengefasst und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile geschildert.

2.1.1. Top-Down Verfahren - Severe plastic deformation (SPD)

Ein allgemeines Merkmal der SPD-Verfahren besteht in der lokalen Erzeugung sehr hoher Dehnungen oder Scherungen. Diese werden durch die Wiederholung eines Einzelprozesses oder durch eine kontinuierliche Verformung kumuliert und können so eine Größenordnung von mehreren 100 % bis 1000 % erreichen [9]. Die Folge ist ein starker Anstieg der Versetzungsdichte, gefolgt von einer Neuordnung der Versetzungen

zu Zellstrukturen [10]. Bei anhaltender Verformung nimmt die Missorientierung benachbarter Zellen zu, was zu einer Bildung von Subkörnern führt. Im Verlauf des Prozesses werden diese zunehmend kleiner, wodurch eine Kornrotationen möglich ist, die zur Bildung von Großwinkelkorngrenzen führen kann [10]. Die dadurch erzeugte Mikrostruktur erreicht ab einem gewissen Verformungsgrad eine Sättigungskorngröße, die sich auch durch zunehmende Verformung nicht weiter reduzieren lässt. Dieser Gefügestand ist für das entsprechende Material der „steady-state“. Die erreichbare Korngröße ist neben dem Verfahren und deren Parametern¹ u. a. abhängig von der Materialzusammensetzung und eventuellen Verunreinigungen. Mit SPD-Verfahren lassen sich z. B. gezielt Partikel in eine metallische Matrix einbetten oder metastabile Systeme durch Verwendung entsprechender Ausgangsmaterialien herstellen. Ein Beispiel dafür ist das nicht mischbare System Kupfer-Cobalt.

ECAP

Beim ECAP Prozess wird das stangenförmige Probenmaterial durch einen meist rechteckigen Kanal um einen sich abrupt ändernden Winkel (von meist 90°) gepresst. Durch diesen Winkel wird eine hohe Scherung im Material erzeugt. Dieser Pressvorgang wird meist mehrmals wiederholt, wobei der Kolben (Material) vor jedem erneuten Durchlauf um einen Winkel ϕ^2 gedreht werden kann. Eine schematische Darstellung des Prozesses und der möglichen Routen ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

¹z. B. dem Maß der kumulierten aufgebrauchten Dehnung

²Meist ein Vielfaches von 90°.

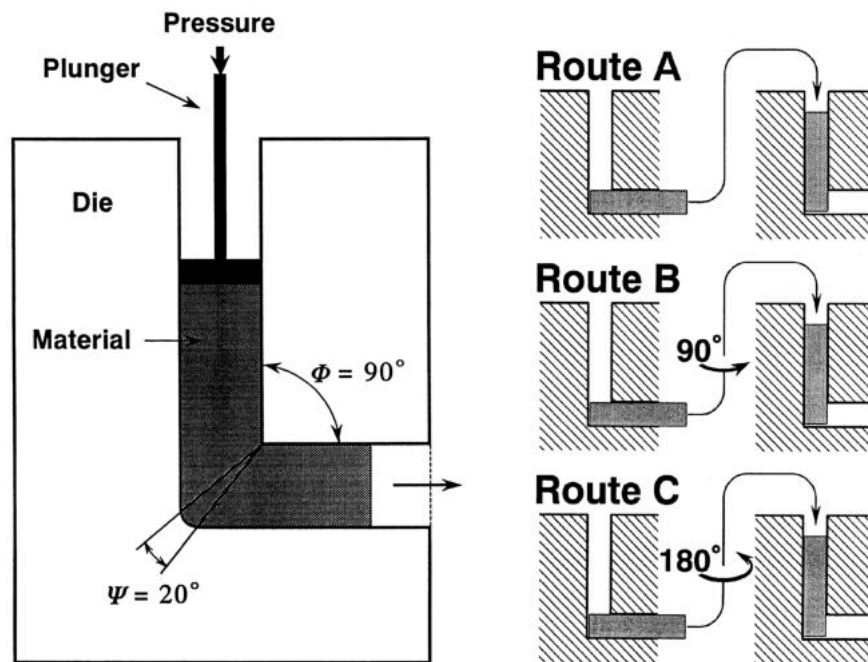


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau des ECAP-Prozesses und mögliche Prozessrouten [11].

Bei der Route B wird zudem unterschieden, ob die 90° Rotation alternierend oder immer gleichsinnig ausgeführt wird. Dabei hat sich herausgestellt, dass die gleichsinnig durchgeführte Rotation des Probenmaterials zu einer schnelleren und homogenen Gefügeentwicklung führt [12].

Das ECAP Verfahren bietet den Vorteil, dass das Werkstück nach dem Verformungsprozess den gleichen Querschnitt wie zu Beginn hat. Es gibt zudem zahlreiche Modifikationen des Verfahrens mit den Zielen, die Kornfeinung weiter zu steigern (z.B. durch Anlegen eines Gegendrucks während der Verformung) oder den Prozess zu einem kontinuierlichen Verfahren zu modifizieren, um Probendurchsatz und -größe zu erhöhen [9]. Probleme des ECAP Verfahrens sind das Design der Pressform aufgrund der extrem hohen Drücke während des Prozesses sowie die Bildung von Rissen und Poren im Probenmaterial. Letzteres ist besonders kritisch für Werkstoffe mit einer geringen Duktilität. Stolyarov und Lapovok [13] haben gezeigt, dass die Anwendung eines Gegendrucks während des Prozesses sich sowohl positiv auf die Riss- bzw. Porenbildung sowie auf die Kornfeinung auswirkt.

HPT

Der schematische Aufbau des HPT Verfahrens ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das Prinzip wurde erstmals 1935 von Bridgman [14] beschrieben und für die Verformung zahlreicher, unterschiedlicher Materialien verwendet. Bei dem Prozess wird eine dünne Scheibe zwischen zwei Ambossen unter hohem Druck tordiert. Durch die Rotation der Ambosse relativ zueinander, erfährt das Probenmaterial eine starke Scherdehnung unter hohem, hydrostatischem Druck. Dies bewirkt, ähnlich dem Gegendruck beim ECAP Verfahren, eine Erhöhung der kornfeinenden Wirkung. Durch die extrem hohen Druckwerte eignet sich das Verfahren gut, um auch nc Metalle herzustellen. Bei vielen Anderen SPD-Verfahren ist die Grenzkorngröße bereits bei einigen 100 nm (also im ufg-Bereich) erreicht.

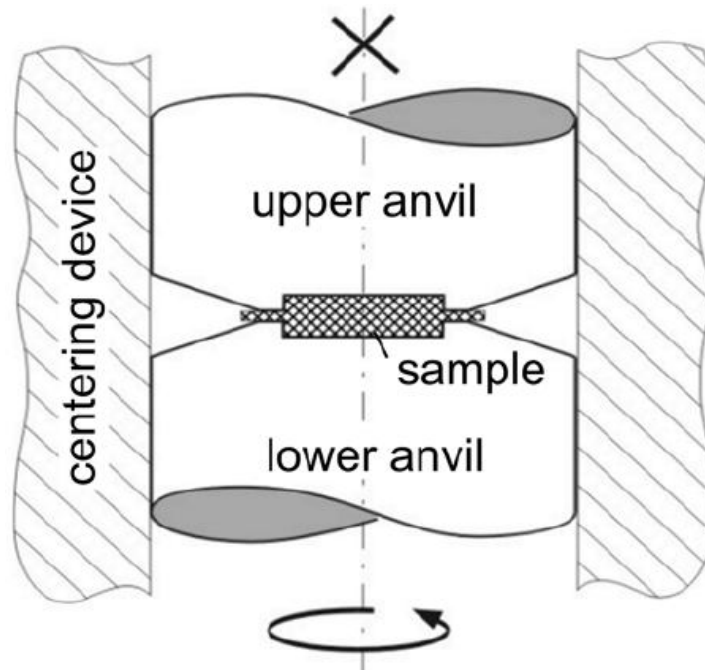


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau einer HPT Presse [15].

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht in der Anwendbarkeit auf viele Materialien und Materialsysteme, die unter konventionellen Bedingungen nicht als Legierung herstellbar sind. Ein Beispiel dafür ist die Herstellung eines nc Gefüges bestehend aus dem nicht mischbaren System Kupfer-Cobalt, wie es in der Arbeiten von Bachmaier [16–18]

oder von Straumal [19] berichtet wird.

Ein Nachteil des Verfahrens ist dessen begrenzte Skalierbarkeit zu größeren Probendimensionen. Um die für HPT benötigten, hohen hydrostatischen Drücke zu erreichen, sind entsprechend große Kräfte bei relativ kleinen Probendimensionen erforderlich. Dazu verteilt sich die Scherdehnung nicht konstant über den gesamten Probenbereich, was zu einer inhomogenen Mikrostruktur entlang des Radius der Torsionsprobe führt. Nach dem Kenntnisstand des Autors, wurden die bislang größten HPT-Proben mit einer von der Arbeitsgruppe von Pippan entworfenen Maschine hergestellt. Damit ist es möglich, Proben eines Durchmessers von 60 mm und einer Dicke von 12 mm bei Drücken von bis zu knapp 2 GPa herzustellen [20, 21].

ARB

Beim ARB wird genau wie beim herkömmlichen Walzen ein Probenbarren durch zwei Walzen geführt. Innerhalb eines Walzdurchlaufs wird dabei die Blechdicke um die Hälfte reduziert. Im Anschluss wird das ausgewalzte Blech in der Mitte geteilt und die beiden Hälften werden übereinander gestapelt. Vor dem Stapeln wird die Oberfläche beider Blechhälften entfettet und gereinigt, um eine bessere Haftung zu erzielen. Der Stapel wird nun wieder durch die Walzen geführt und so miteinander verbunden. Durch mehrmalige Wiederholung des Prozesses erfährt das Material eine entsprechend hohe, kumulative Dehnung, bei der die Kornstruktur gefeint wird. Unabhängig vom verwendeten Material entsteht dabei eine typische Walztextur mit pfannkuchenförmigen Körnern [9, 22]. Eine schematische Darstellung des ARB ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

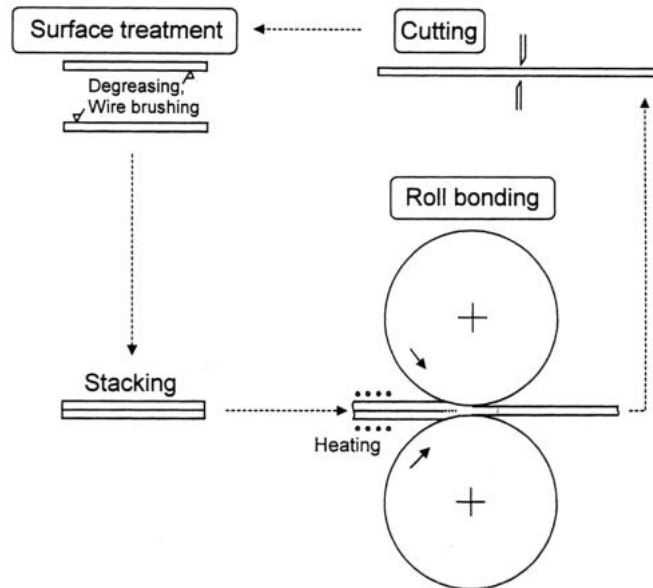


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des ARB [22].

Die Vorteile des Verfahrens bestehen in dem relativ einfachen Aufbau und den erreichbaren Probengrößen. Zudem lassen sich auch Materialkombinationen wie Metall-Matrix-Komposite herstellen [23].

Nachteile von ARB sind Delamination und Einbau von Verunreinigungen (z. B. Oxide), die sich auf den Oberflächen der beiden Bleche befinden, sowie die mit ARB erreichbaren Korngrößen, die nur schwer den Bereich knapp unter 100 nm erreichen [24, 25]. Zudem ist die Kornform bedingt durch den Walzprozess nicht äquiaxial und das Material ist stärker texturiert als bspw. bei HPT. Dies resultiert meist in richtungsabhängigen mechanischen Eigenschaften.

Mechanisches Legieren

Beim mechanischen Legieren werden spezielle Hochenergie-Mühlen verwendet, in denen das Probenmaterial in Form von Pulvern unter Schutzgasatmosphäre gemahlen wird. Dabei werden die einzelnen Partikel zunehmend verformt, kaltverschweißen miteinander, zerbrechen und kaltverschweißen erneut. Mit ausreichender Mahldauer lassen sich dadurch nahezu alle Metalle mit nc Mikrostruktur herstellen [26]. Anschließend lässt sich Material durch Heißisostatisches Pressen zu einem makroskopischen Festkörper zu-

sammenfügen. In Abbildung 2.5 sind Aufbau und Mechanismen der Kornfeinung beim Kugelmahlen dargestellt.

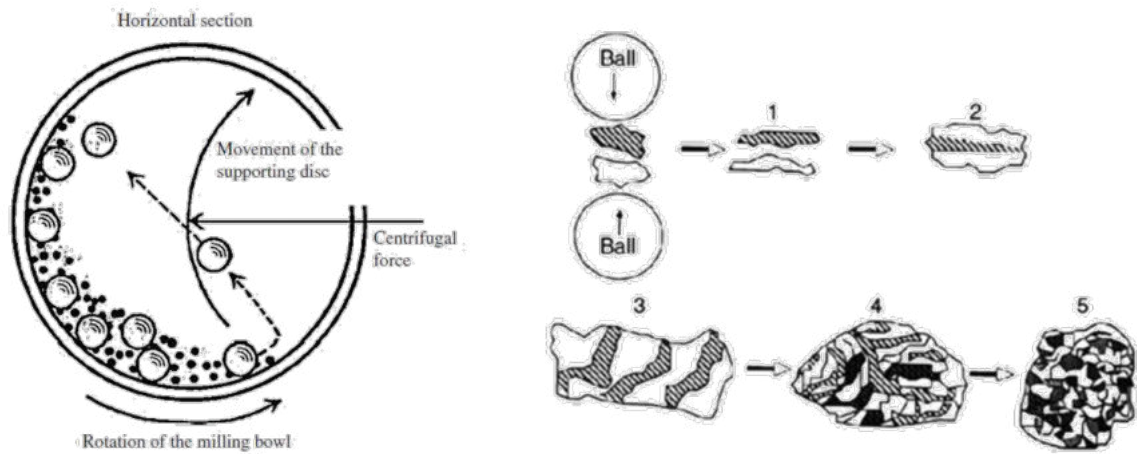


Abbildung 2.5.: Prinzip beim Kugelmahlen metallischer Werkstoffe [27,28].

Obwohl sich mittels dieser Technik sehr geringe Korngrößen nanokristalliner Materialien herstellen lassen, gibt es doch einige Nachteile. Zum einen lagern sich aufgrund von Abrasion, Kontamination oder verwendeten Additiven in der Kammer teilweise erhebliche Verunreinigungen im Probenmaterial ein. Zum anderen ist die Defektdichte der so hergestellten Materialien relativ hoch und die Bindung zwischen den Partikeln nach dem Konsolidieren eine Schwachstelle im Material [29].

2.1.2. Bottom-Up Verfahren

Inertgaskondensation

Bei der Inertgaskondensation [3] wird in einer Kammer zunächst ein Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt und diese anschließend mit einem Edelgas neu befüllt. In der Kammer befindet sich ein Metall, das durch unterschiedliche Techniken wie z. B. durch einen Laser, durch Plasmaheizen, Widerstandsheizen etc. thermisch verdampft wird. Der Druck des Edelgases in der Kammer ist dabei relativ gering, jedoch ausreichend, damit die Geschwindigkeit der evaporierten Metallatome durch Kollisionen mit den Gasatomen reduziert wird. Aufgrund der Abgabe eines Großteils ihrer kinetischen Energie konden-

sieren die Metallatome zu kleinen, nanoskaligen Clustern. Durch Heizen der Kammer und gleichzeitiges Kühlen eines Kühlfingers werden Konvektionsströme erzeugt, welche die Nanopartikel zu dem Kühlfinger hinbewegen und an dessen Oberfläche adsorbieren. Dort werden sie von einer Vorrichtung abgekratzt und fallen in einen Sammelbehälter zur Verdichtung. Das Abkratzen und anschließende Kompaktieren finden dabei erneut unter UHV statt, um eine saubere Partikeloberfläche zu gewährleisten und die Einlagerung von Gasatomen zu reduzieren. Nach Gleiter [3] kommen die hauptsächlichsten Verunreinigungen durch den Kolben der Kompaktiereinheit, das Material des Verdampfers oder das Abkratzen am Kühlfinger. Folglich ließe sich die Menge an Verunreinigungen um eine Größenordnung reduzieren, wenn man entsprechende Bauteile mit dem gleichen Material beschichtet, welches hergestellt werden soll und zusätzlich die Metallatome durch Sputtern und nicht durch Verdampfen erzeugt.

Der Aufbau einer Anlage zur Inertgaskondensation ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

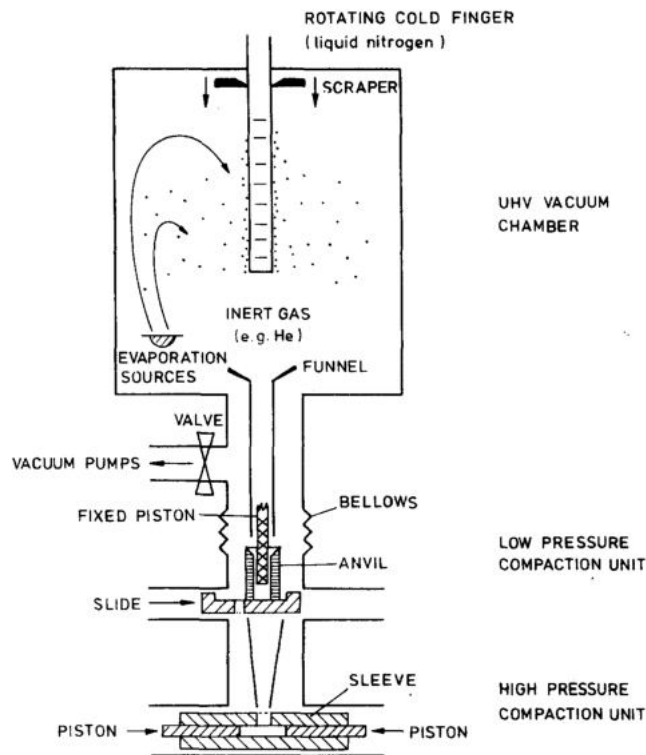


Abbildung 2.6.: Schematischer Aufbau einer Anlage zur Inertgaskondensation nach Gleiter [3].

Mit der IGC lassen sich eine Vielzahl extrem reiner nanokristalliner Metalle und Legierungen herstellen. Allerdings ist der Prozess relativ langwierig und liefert nur eine geringe Menge an Probenmaterial. Übliche Probengrößen umfassen zwar eine Fläche von einigen cm^2 , sind aber meist nur einige μm bis wenige $10 \mu\text{m}$ dick. Zudem ist der Prozess technisch deutlich aufwändiger als alternative Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Materialien. Dies liegt allein schon an der Notwendigkeit der Erzeugung eines UHVs in einem vergleichsweise großen Rezipienten.

Elektrodeposition (ED)

Da in Kapitel 4 detailliert auf die Grundlagen, die Funktionsweise und Einflussparameter der Elektrodeposition eingegangen wird, sollen an dieser Stelle im Wesentlichen nur Vor- und Nachteile der ED genannt werden.

Die ED bietet sehr viele Vorteile verglichen mit anderen Herstellungsverfahren nanokristalliner Werkstoffe. Neben der Möglichkeit der Herstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Materialien und auch einiger Materialsysteme als Legierungen [30–33] oder Multilayer [34–37] bietet sie die Möglichkeit, das Gefüge über eine breite Variationsmöglichkeit der Abscheideparameter zu modifizieren. In Arbeiten von Wasekar [38] wird z. B. der Einfluss des Abscheidemodus (Gleichstrom, gepulste Abscheidung oder Pulssumkehrabscheidung), der Stromdichte und des Additivs Saccharin auf die Entwicklung der Mikrostruktur und der Oberfläche von nc Nickel geschildert. Um solche Einflüsse zu bestimmen, muss der Großteil der übrigen Prozessparameter natürlich konstant gehalten werden. Ändert man beispielsweise den Elektrolyten, können sich beobachtete Abhängigkeiten sogar gegensätzlich verhalten. Dies verdeutlicht die Komplexität der Elektrodeposition und erklärt, warum die meisten Studien nach dem „Trial and Error“ Prinzip durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil der ED besteht darin, dass sie relativ einfach skalierbar ist, komplexere Geometrien beschichtet werden können und es zu den kostengünstigeren Verfahren gehört. Da industriell bereits eine Vielzahl großtechnischer Anlagen zur Beschichtung von Bauteilen mittels ED für unterschiedliche Metalle existieren, bietet sich auch die Möglichkeit, diese zur Herstellung von nc Mikrostrukturen zu verwenden und gewonnene Erkenntnisse einfach in industrielle Anwendungen zu übertragen. Mit solchen Anlagen können Bauteile mit Flächen im Bereich einiger Quadratmeter relativ schnell mehrere Millimeter dick beschichtet werden. Da große Probedimensionen und die vergleichsweise schnelle Herstellung derer die Voraussetzung bieten, um eine umfangreiche mechanische Charakterisierung durchzuführen, wurde in der vorliegenden Arbeit das Verfahren der Elektrodeposition gewählt. Dazu bietet dieses aus demselben Grund mitunter die größte technische Relevanz.

Nachteilig an der Nutzung der ED zur Herstellung nanokristalliner Gefüge sind die dazu meist nötigen Additive, die während der Abscheidung dem Elektrolyten hinzugegeben werden müssen. Je nach Material das hergestellt werden soll, enthalten diese oft Elemente wie Schwefel oder Phosphor, die bekannt dafür sind, sich negativ auf die Festigkeit der Korngrenzen im Material auszuwirken. Dies betrifft insbesondere die Abscheidung von nc Nickel, welches meist auf die Verwendung von Saccharin, Thioharnstoff oder anderen auf Schwefel basierten Additiven angewiesen ist.

2.2. Eigenschaften

Dass durch Kornfeinung eine Festigkeitssteigerung metallischer Werkstoffe erreicht werden kann, ist bereits seit Hall [1] und Petch [2] bekannt. Gleiter [3] hat zudem gezeigt, dass sich dieser positive Effekt auch bis in den nc Bereich fortsetzt. In Abbildung 2.7 ist eine klassische Hall-Petch Auftragung von Kupfer unterschiedlicher Korngrößen dargestellt. Allerdings ändern sich mit zunehmend kleiner werdenden Kristalliten auch andere Eigenschaften der Materialien signifikant. Ab einer bestimmten Korngröße, ist der Anteil an Grenzflächen so hoch, dass diese die makroskopisch messbaren Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Dies betrifft neben elektrischen und magnetischen Materialeigenschaften z. B. auch die mechanischen Eigenschaften. Die üblichen Verformungsprozesse über Versetzungen verlieren zunehmend an Bedeutung bis sie ab einer gewissen Korngröße gar nicht mehr ablaufen können. Parallel dazu wird die plastische Verformung über andere Mechanismen getragen, die an Korngrenzen ablaufen und die bei Metallen mit technischen Korngrößen eine untergeordnete Rolle spielen. In der klassischen Auftragung nach Hall-Petch äußert sich dies durch eine abweichende Steigung ab einer bestimmten Korngröße [39].

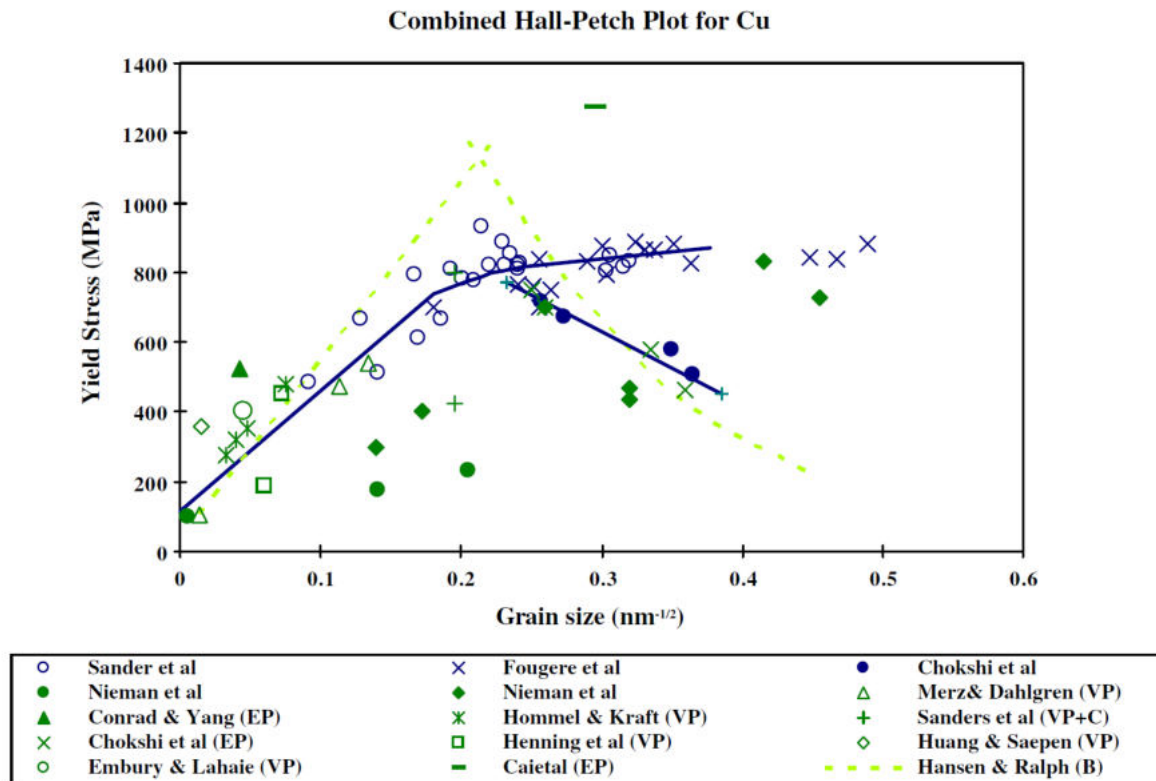


Abbildung 2.7.: Zusammenstellung von Daten zur Streckgrenze von Kupfer unterschiedlicher Korngrößen aus verschiedenen Quellen.

Bis ca. 25 nm ($d^{-0,5}=0,2$) scheint die klassische Hall-Petch Beziehung gültig zu sein. Ab dann deuten einige Daten ein Plateau an, während die Streckgrenze anderer Daten mit sinkender Korngröße abnimmt [26]. In der Literatur wird die abnehmende Festigkeit (Streckgrenze oder Härte) aber einer gewissen Korngröße häufig als inverser Hall-Petch Effekt diskutiert. Bekannt ist dieser Effekt bereits seit Ende der 80er Jahre [40, 41]. Als Ursache für den Effekt sehen Chokshi, Rosen, Karch und Gleiter [40] das Diffusionskriechen bei kleinen Korngrößen. Schiøtz et al. fanden durch Molekulardynamik-Simulationen heraus, dass die Ursache des inversen Hall-Petch Effektes vermutlich im Korngrenzgleiten zu finden ist [42].

Neben den Änderungen der Verformungsmechanismen von nc Metallen, auf die in Kapitel 3 detaillierter eingegangen wird, weisen nc Metalle auch eine Reihe anderer Besonderheiten auf. So fasst Herzer [43] einige Arbeiten zur Bestimmung der Koerzitivfeldstärke

von Eisen- und Nickellegierungen unterschiedlicher Korngrößen zusammen. Während im grobkristallinen Bereich mit Korngrößen von mehr als $10\ \mu\text{m}$ die klassische $\frac{1}{D}$ Beziehung zwischen Koerzitivfeldstärke und Korngröße gilt, verhält diese sich bei ufg und nc Strukturen proportional zur sechsten Potenz (D^6) des Korndurchmessers. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Als Ursache für diesen Effekt sieht Herzer die Größenordnung der Kristallite, die für nc Metalle den Bereich der magnetischen Domänenwanddicke erreicht. Dadurch verhält sich das Material magnetisch isotrop und lässt sich leichter ummagnetisieren.

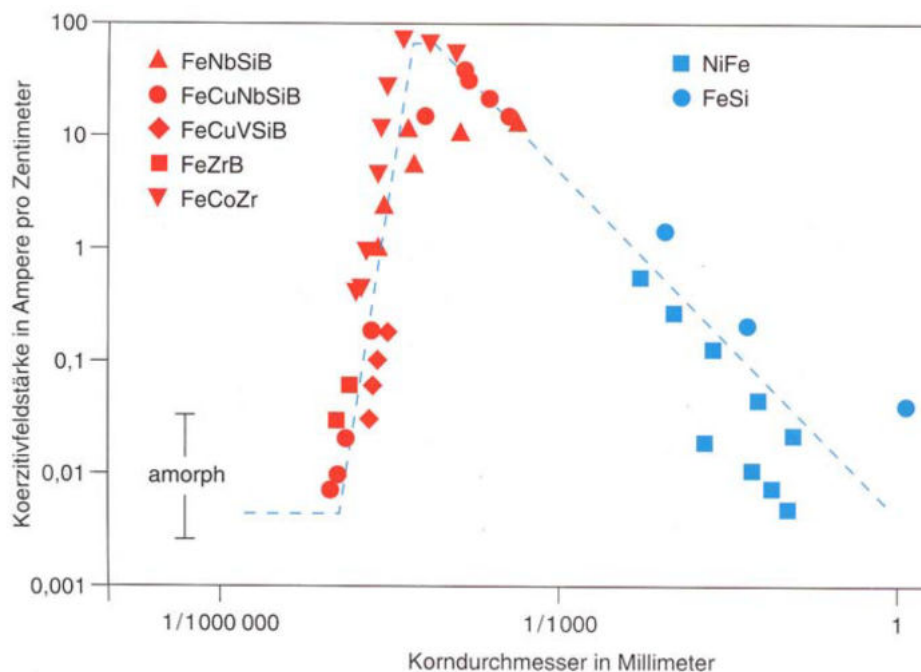


Abbildung 2.8.: Koerzitivfeldstärke unterschiedlicher Eisen- und Nickellegierungen in Abhängigkeit der Korngröße [44] nach [43].

Der Einfluss der Korngröße bzw. des Korngrenzenanteils im Metall auf die elektrischen Eigenschaften lässt sich über die Elektronenbeweglichkeit erklären. Diese ist an Korngrenzen reduziert was zu vermehrter Streuung der Elektronen in den Korngrenzen des Materials führt [45]. Infolgedessen sinkt die Leitfähigkeit mit abnehmender Korngröße. Dies ist insbesondere ein Problem für die Elektroindustrie, die an Materialien mit exzellenter Leitfähigkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften interessiert ist. Eine Lösungsstrategie für dieses Problem ist die Erhöhung des Anteils kohärenter

$\Sigma 3$ Korngrenzen (Zwillinge). Zwillinge sind aufgrund ihrer genauen geometrischen Beziehung weniger gestörte Korngrenzen als höhere Σ Korngrenzen oder allgemeine Großwinkelkorngrenzen. Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit weniger stark beeinflusst. Bei sehr hohen Zwillingsdichten des Materials skaliert die Breite der Zwillinge invers mit der Festigkeit analog zur Korngröße von herkömmlichen Polykristallen [46]. Die Hall-Petch Beziehung lässt sich also anstelle der Korngrenze gegen die Lamellenbreite der Zwillinge auftragen [46]. Untersuchungen von Lu et al. [47] haben gezeigt, dass die Festigkeit von nano-verzwillingtem (nt) Kupfer die von nc Kupfer bei einer gleichzeitigen Verbesserung der Duktilität übersteigt (Abbildung 2.9). Lu et al. untersuchten zudem die elektrische Leitfähigkeit von nc Cu, nt Cu und grobkörnigem Cu. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

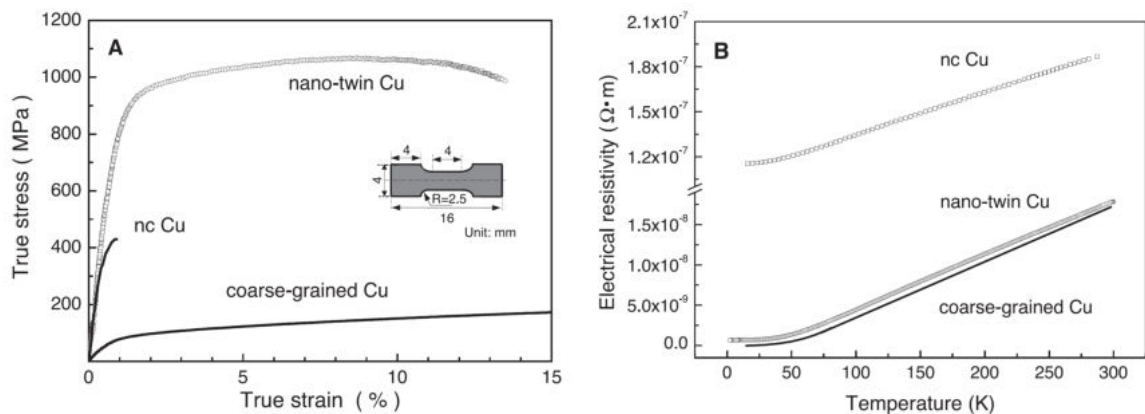


Abbildung 2.9.: Spannungs-Dehnungsdiagramm von nt Cu, nc Cu und grobkristallinem Cu (A) und Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur für die drei unterschiedlichen Cu Werkstoffe (B) [47].

Es ist deutlich erkennbar, dass der elektrische Widerstand des nt Cu nur unwesentlich höher ist als der des grobkörnigen Materials. Dagegen ist bei der nc Struktur der Widerstand aufgrund der stärkeren Elektronenstreuung an den Korngrenzen um mehr als eine Größenordnung erhöht. An diesem Beispiel lässt sich erkennen wie vielseitig nc (und nt) Werkstoffe sind und dass sie eine Vielzahl von interessanten mechanischen und physikalischen Eigenschaften aufweisen. Die ED ist dabei ein hervorragendes Werkzeug, um gezielt Werkstoffe mit einer besonderen Mikrostruktur (wie das hier genannte nt

Cu) zu erzeugen. Über die Wahl der Parameter bei der Abscheidung lassen sich so eine Vielzahl unterschiedlicher Mikrostrukturen mit verschiedenen Texturen, Kornformen und Korngrößen herstellen. Dies ermöglicht es, die Eigenschaften des Materials an den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen.

3. Verformungsmechanismen metallischer Werkstoffe

Um das mechanische Verhalten von Werkstoffen verstehen zu können, ist das Verständnis der Verformungsmechanismen auf mikrostruktureller und atomarer Skala essentiell. Dabei gibt es zwischen verschiedenen Werkstoffklassen wie Keramiken, Gläsern, Kunststoffen, Naturstoffen und Metallen wesentliche Unterschiede. Dies erscheint nachvollziehbar, denkt man z. B. an den hierarchischen Aufbau von Naturstoffen und vergleicht diesen mit der meist geordneten Gitterstruktur metallischer Werkstoffe. Allerdings gibt es auch innerhalb einer Klasse wie den Metallen unterschiedliche Verformungsmechanismen und demzufolge ein anderes Werkstoffverhalten. Neben der Tatsache, welche Gitterstruktur ein Metall hat, spielt dabei auch die Kristallitgröße eine entscheidende Rolle. Die dominanten Verformungsmechanismen von nanokristallinen Werkstoffen sind dabei ganz andere als die von grobkristallinen Metallen¹. Im Folgenden wird daher zunächst auf die Verformungsmechanismen von „herkömmlichen“, grobkristallinen Metallen eingegangen, um im anschließenden Abschnitt die Unterschiede zu nc Werkstoffen herauszuarbeiten.

3.1. Verformungsmechanismen grobkristalliner Metalle

Die plastische Verformung von grobkristallinen Metallen lässt sich über die klassische Versetzungstheorie erklären [48–50]. Eine Versetzung ist dabei ein Linienfehler in einem periodisch aufgebauten Kristallgitter. Am einfachsten lässt sich dies anhand einer Stufenversetzung beobachten. Bei dieser ist, wie in Abbildung 3.1(a) gezeigt, eine zusätzliche

¹Unter grobkristallinen Metallen sind im Folgenden jene, mit einer Korngröße von mehr als 1 μm gemeint.

Ebene in den Kristall „geschoben“. Durch das Ende dieser eingeschobenen Ebene entsteht eine Störung des Gitters. Neben Stufenversetzungen, bilden Schraubenversetzungen den zweiten möglichen Versetzungstyp. Man kann sich diese so vorstellen, als wäre der Kristall an einer Seite abgeschert worden [49]. Bei einem Burgersumlauf entlang der Kristallebene entsteht dabei ein schraubenförmiger Pfad, der dem Versetzungstyp den Namen gab (Abbildung 3.1(b)).

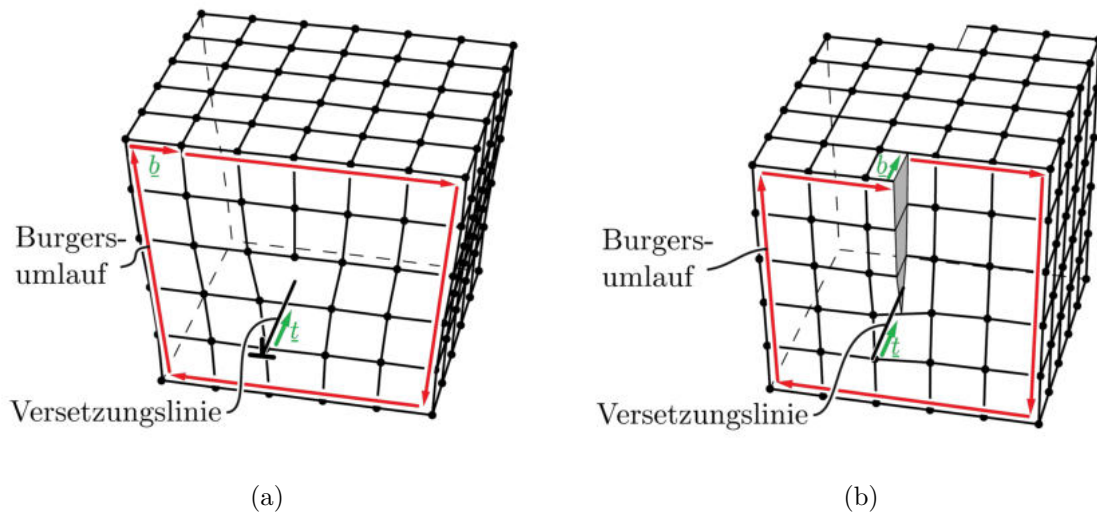


Abbildung 3.1.: Atomistische Darstellung einer (a) Stufen- und (b) Schraubenversetzung. Der Burgersvektor steht senkrecht bzw. respektive parallel zum Linienelement der Versetzung [49].

Versetzungen werden charakterisiert durch ihr Linienelement \vec{t} und den Burgersvektor \vec{b} . Im Fall einer Stufenversetzung stehen diese beiden senkrecht zueinander. Bei Schraubenversetzungen verlaufen sie parallel, wie in Abbildung 3.1(b) gezeigt.

Die makroskopische Verformung von grobkristallinen Werkstoffen läuft über Versetzungsbewegung und -nukleation ab. Die Erzeugung der Versetzungen, findet in Versetzungsquellen (z. B. Frank-Read-Quellen) im Korninneren mit dem Anliegen einer äußeren Schubspannung statt. Solange keine rücktreibende Kraft auf die Versetzungsquellen wirkt, emittieren diese pulsierend neue Versetzungsringe. Da in einem technischen Polykristall immer eine gewisse Versetzungsdichte vorherrscht, ist insbesondere die Bewegung von Versetzungen (über z. B. Versetzungsgleiten) essentiell für die plas-

tische Verformung. Übliche Versetzungsdichten liegen im Bereich von $10^{10} \frac{1}{m^2}$ für lange erholte und $10^{15} \frac{1}{m^2}$ für stark kaltverformte Werkstoffe. Damit sich eine Versetzung bewegen kann, ist eine gewisse Aktivierung nötig. Die erforderliche Spannung dafür wird Peierls-Spannung τ_P genannt und ist in Gleichung 3.1 dargestellt.

$$\tau_P = \frac{2 G}{1 - \nu} \exp\left(-\frac{2 \pi}{(1 - \nu)} \frac{d}{b}\right) \quad (3.1)$$

Dabei ist G der Schubmodul, ν die Poissonzahl, d der Netzebenenabstand und b der Betrag des Burgersvektors. An der Gleichung ist ersichtlich, dass τ_P für kleine Burgersvektoren und große Netzebenenabstände minimiert wird, Versetzungsgleiten für diese Bedingungen also am günstigsten ist. Für kubisch flächenzentrierte (kfz) Metalle, ist dies für die $\{111\}$ -Netzebenen und die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen der Fall. Bei vier nicht parallelen Netzebenen mit jeweils drei Gleitrichtungen ergeben sich so zwölf Gleitsysteme im kfz Gitter. Über das Schmid'sche Schubspannungsgesetz (Gleichung 3.2) lassen sich die wirkenden Schubspannungen τ_a in jedem Gleitsystem berechnen.

$$\tau_a = \sigma_a \cos \kappa \cos \psi = m \sigma_a \quad (3.2)$$

Dabei ist σ_a die von außen angelegte Spannung, κ der Winkel zwischen Belastungsrichtung und Gleitebenennormale und ψ der Winkel zwischen Belastungsrichtung und Gleitrichtung. Das Produkt $\cos \kappa \cos \psi$ wird auch als Schmid-Faktor m bezeichnet. Betragen beide Winkel 45° , wird dieser maximal mit einem Wert von 0,5. Die von außen angelegte Spannung muss dann doppelt so hoch wie die Peierls-Spannung sein, um das Gleitsystem zu aktivieren und die Versetzung zu bewegen. In einem Polykristall mit vielen unterschiedlich orientierten Körnern, beginnt also die Versetzungsbewegung in dem Korn mit dem höchsten Schmid-Faktor und dann sukzessive in weniger günstig orientierten Kristalliten. Dabei können die Versetzungen untereinander oder mit anderen Defekten wechselwirken und sich an Korngrenzen aufstauen. Jede dieser Wechselwirkungen ist die Grundlage eines Mechanismus zur Festigkeitssteigerung. Beispielsweise wird die Wechselwirkung von Versetzungen untereinander bei der Kaltverfestigung ausgenutzt. Die Versetzungsdichte steigt dabei durch die plastische Verformung so stark an, dass die Bewegung der Versetzungen zunehmend erschwert wird. Das makroskopische Resultat ist ein Anstieg der Festigkeit des Werkstoffs. Bei der Mischkristallhärtung erschweren hingegen lokale Gitterverzerrungen die Versetzungsbewegung. Kleine Ausscheidungen oder

Dispersoide im Material müssen von Versetzungen umgangen oder geschnitten werden (je nachdem ob diese kohärent oder inkohärent bzgl. der Gitterstruktur vorliegen) und erhöhen die Festigkeit des Werkstoffs auf diese Weise (Ausscheidungs- und Dispersionshärtung). Über die Wechselwirkungen von Versetzungen untereinander und damit auch mit den Versetzungsquellen, die sich im Inneren eines Kornes befinden, lässt sich der für die vorliegende Arbeit wichtigste Mechanismus zur Steigerung der Festigkeit erklären: die Kornfeinung. Werden Versetzungen von Quellen (z. B. Frank-Read-Quellen) emittiert, erreichen sie irgendwann die Korngrenzen und stauen sich daran auf. Der Aufstau geschieht dabei umso schneller, je geringer die Korngröße ist². Der Prozess läuft dabei so lange ab, bis die rücktreibende Kraft des Versetzungsaufstaus auf die Quelle so hoch wird, dass diese zum Erliegen kommt. Dabei skaliert die Abhängigkeit der Festigkeitssteigerung von der Korngröße D mit $\frac{1}{\sqrt{D}}$ und wird durch die Hall-Petch Beziehung beschrieben, welche bereits in Abbildung 2.7 verdeutlicht wurde. Eine grafische Übersicht der in grobkristallinen Materialien auftretenden Versetzungsmechanismen ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

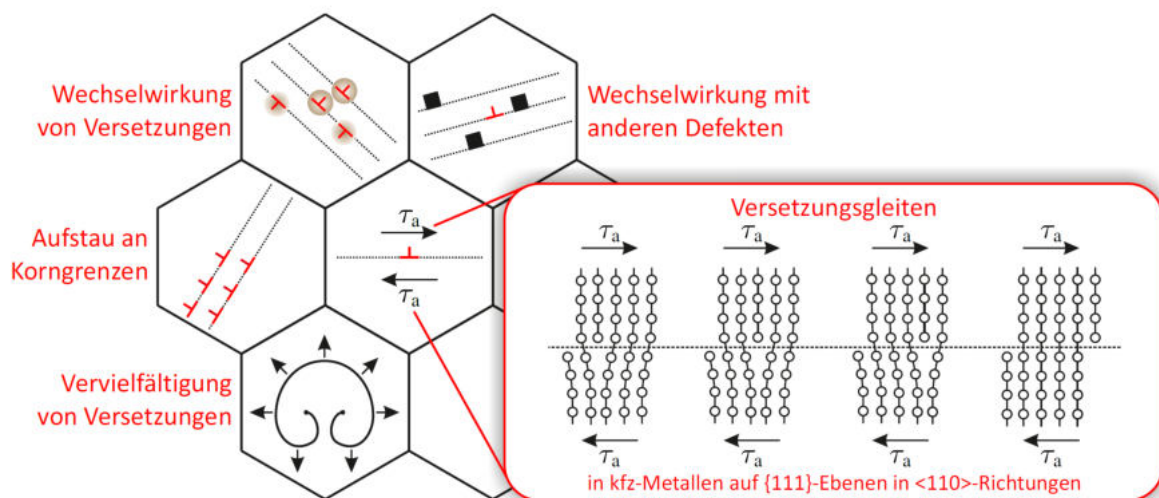


Abbildung 3.2.: Übersicht der wichtigsten Prozesse der Versetzungsplastizität in grobkristallinen, metallischen Werkstoffen [51].

²Ausgenommen von dem in der Literatur diskutierten inversen Hall-Petch Effekt bei Korngrößen im unteren nc Bereich.

3.2. Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle

Während bei grobkristallinen Materialien, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, die Verformung über die klassische Versetzungsplastizität getragen wird, spielen bei stetig kleiner werdenden Kristalliten im nc Bereich zunehmenden andere Mechanismen die tragende Rolle bei der Verformung. Auch der hohe Anteil an Grenzflächenatomen bei kleinen Korngrößen, der bereits in Abbildung 2.1 grafisch veranschaulicht wurde, beeinflusst makroskopisch messbare Größen wie z. B. die Dichte. Arbeiten von Leibner et al. zeigen, dass aufgrund des hohen Anteils an Korngrenzen die Dichte einer Pd-Au Legierung aufgrund der geringeren Ordnung der Korngrenzenatome um 10 % bis 20 % im Vergleich zu einem ungestörten Kristall reduziert ist [52]. Dies wirkt sich auf nahezu alle damit verbundenen Eigenschaften aus. Dazu kommen meist herstellungsbedingte Besonderheiten bei der Struktur nanokristalliner Materialien. Elektrolytisch hergestellte Proben weisen z. B. in Abhängigkeit der Abscheidparameter eine besondere Textur oder Kornform auf [38, 53, 54]. Bei Materialien mit anisotropen elastischen Konstanten führt dies, im Gegensatz zu untexturierten oder isotropen Materialien, zu makroskopisch richtungsabhängigen mechanischen Eigenschaften. In Abbildung 3.3 sind die richtungsabhängigen Elastizitätsmoduln für einige Werkstoffe dargestellt.

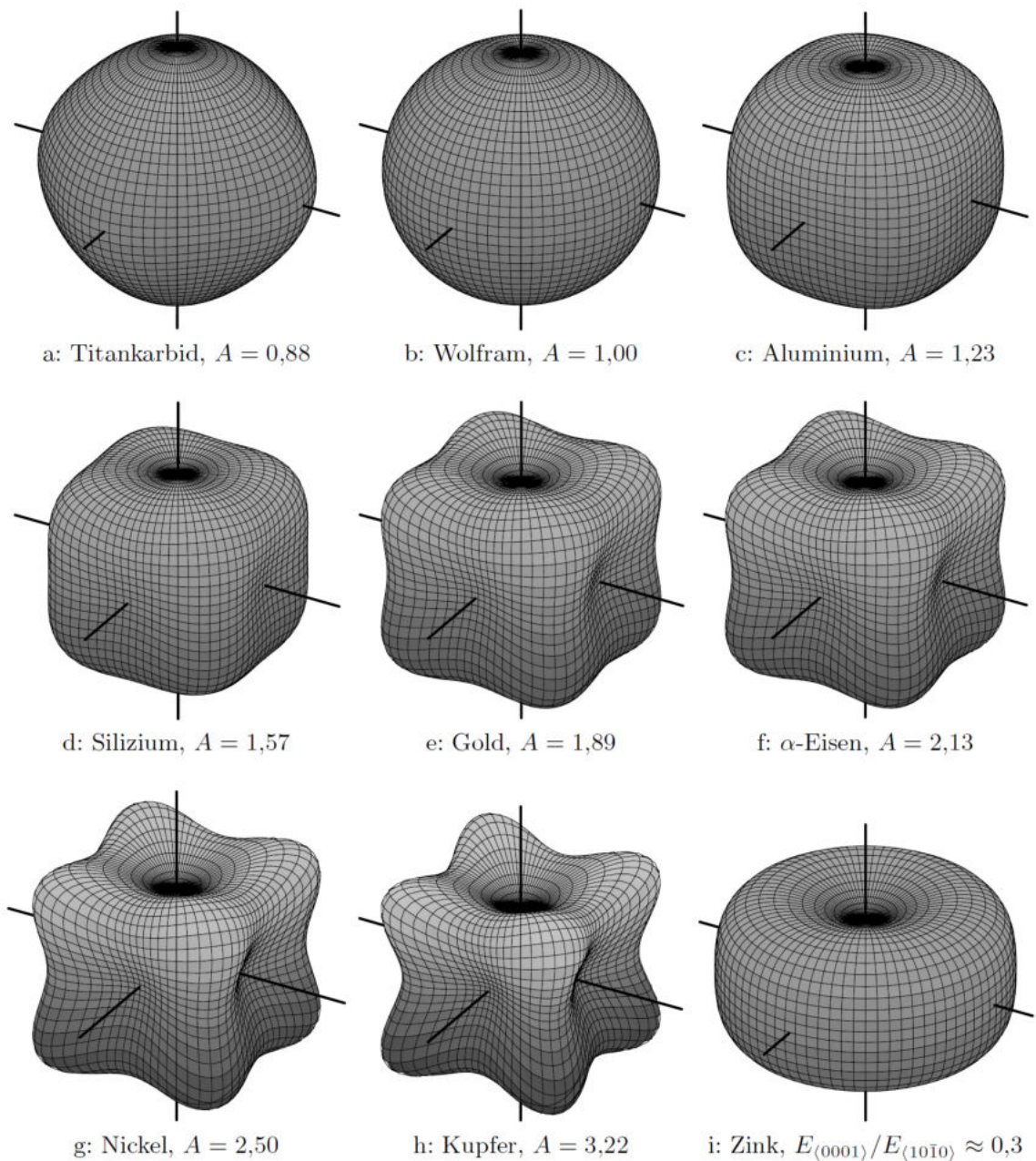


Abbildung 3.3.: Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls für verschiedene Materialien [49].

Die Ursache, warum mit kleiner werdenden Kristalliten zunehmend andere Mechanismen bei der Verformung nanokristalliner Materialien eine tragende Rolle spielen, lässt

sich über die Prozesse bei Frank-Read-Quellen beschreiben. Ausgehend von den Versetzungsquellen im Korninneren, bewegen sich die Versetzungen auf ihrem Gleitsystem radialsymmetrisch von der Quelle weg. Treffen sie dabei auf ein Hindernis wie die Korngrenze, kommt es an dieser zum Erliegen der Bewegung und daraufhin zu einem Aufstau folgender Versetzungen. Je kleiner dabei die Korngröße bzw. je näher die Korngrenze an der Versetzungsquelle ist, desto früher findet dieser Aufstau statt. Dies ist die Ursache für die Festigkeitssteigerung mit kleiner werdenden Körnern. Werden die Körner allerdings so klein, dass nahezu keine Versetzungen die Quelle verlassen können, ist die Verformung über diesen Mechanismus deutlich eingeschränkt. Um die makroskopische Verformung auf mikroskopischer Skala zu bewältigen, müssen folglich andere Mechanismen wirksam werden. Dazu gehören unter anderem Diffusionskriechen, Korngrenzengleiten, Kornrotation, Verzwillingung, verformungsinduzierte Korngrenzenmigration und mesoskopisches Gleiten [55–64].

Obwohl es bei konventionellen Metallen erst bei höheren homologen Temperaturen auftritt, wird Diffusionskriechen häufig als Verformungsmechanismus nanokristalliner Materialien diskutiert. Die Verformung wird dabei rein über Leerstellendiffusion von und zu den Korngrenzen im Korninneren (Nabarro-Herring-Kriechen) oder entlang der Korngrenzen (Coble-Kriechen) getragen. Bei letzterem skaliert die Kriechrate mit $\frac{1}{d^3}$, weswegen der Mechanismus bei kleinen Korngrößen dominierend ist³. Aufgrund der geringeren Ordnung im Bereich der Korngrenze ist zudem die Aktivierungsenergie für die Leerstellendiffusion geringer. Dadurch findet die Diffusion der Leerstellen bevorzugt entlang der Korngrenzen und dies auch bei geringeren Temperaturen als beim Nabarro-Herring-Kriechen statt. Durch den Prozess der Leerstellendiffusion muss sich zudem die Kornform ändern, was die Ursache für den Mechanismus des Korngrenzengleitens ist [49]. Dieser dient zur Wahrung der Kompatibilität und ermöglicht es, dass sich Körner gegeneinander bewegen. An Tripelpunkten im Material kommt es aufgrund dessen allerdings zu starken Spannungsüberhöhungen, was zur Schädigung durch Aufreißen der Korngrenze führen kann [49].

In Arbeiten von Wang et al. [66] wird neben dem Diffusionskriechen und Korngrenzengleiten auch eine versetzungsgesteuerte Kornrotation als möglicher Verformungsme-

³Beim Nabarro-Herring-Kriechen skaliert die Kriechrate mit $\frac{1}{d^2}$. Korngrenzen dienen als Quelle und Senke für Leerstellen [65]

chanismus von nc Platin mit extrem kleinen Körnern (<6 nm) bei Raumtemperatur beobachtet. Die Untersuchungen wurden anhand von in situ Versuchen an Dünnschichten im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Aufgrund der extrem dünnen Schichten und der damit verbundenen großen freien Oberfläche, mag der Prozess der Kornrotation zwar erleichtert ablaufen, wäre aber auch im Bulkmaterial durch einen stärkeren Ausgleich durch Korngrenzendiffusion und -bewegung möglich.

In Arbeiten von Ivanisenko et al. [57] wird an nc Proben, die mittels HPT verformt wurden, sowohl mikroskopische als auch mesoskopischen Gleitbänder festgestellt. Diese treten dabei erst bei höheren Dehnungen auf, da die Plastizität zu Beginn der Verformung zunächst über Korngrenzgleiten und Kornrotation abläuft. Auch die Bildung verformungsinduzierter Zwillinge spielt bei der Verformung von nc Materialien eine mitunter entscheidende Rolle. Die durch diese erreichbare Scherverformung ist allerdings nicht ausreichend, um die Verformung bei hohen Dehnungen/Scherungen alleine zu bewerkstelligen [57]. Außerdem ist die Bildung von Wachstums- und Verformungszwillingen abhängig von der Stapelfehlerenergie des Materials und entsprechend erleichtert, bei Werkstoffen mit geringer Stapelfehlerenergie. In Arbeiten von Liao et al. [67] wird Zwillingsbildung als hauptsächlicher Verformungsmechanismus bei nc Kupfer unter Raumtemperatur und geringen Dehnraten diagnostiziert. Da Kupfer mit ca. $30\text{-}60 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ eine eher geringe Stapelfehlerenergie besitzt, erscheint diese Beobachtung nur plausibel [68]. Die Stapelfehlerenergie von Nickel liegt zum Vergleich bei ca. $200 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$.

Ein weiterer, in der Literatur zunehmend häufig diskutierter Fall, ist die spannungs- oder dehnungsinduzierte Korngrenzenmigration bzw. Kornwachstum. Anhand von MD-Simulationen beschreiben Cahn et al. [58] ausführlich die Wechselwirkung zwischen Korngrenzenmigration und inneren Spannungen. Dabei kann spannungsinduzierte Korngrenzenmigration Änderungen der Kornform und Kornrotation verursachen, ohne das Mitwirken von Gleit- oder Diffusionsprozessen im Korninneren. Es handelt sich dabei um einen Deformationsmechanismus von Polykristallen der ausschließlich über die Korngrenzen getragen wird und daher von entsprechend hoher Bedeutung für nc Metalle ist. Bei Zugversuchen unter Raumtemperatur wird durch diesen Prozess Kornwachstum an nc Aluminium beobachtet [58,69]. Legros et al. beobachten ebenfalls Kornwachstum in in situ TEM Untersuchungen an Aluminium Dünnschichten [59]. Dabei tritt Kornwachstum in den Probenbereichen auf, die unter erhöhten Spannungen stehen, wie beispielsweise

an der Front von Rissspitzen. In Bereichen geringerer Spannungskonzentrationen wird hingegen kein Kornwachstum beobachtet. Glushko et al. beobachten dehnungsinduziertes Kornwachstum vor allem an Gold Dünnschichten [70]. Dabei wachsen die Kristallite ausgehend von einer durchschnittlichen Korngröße von 200 nm nach 500 Zyklen bei 2 % Dehnung bis auf 800 nm Größe. Ein interessantes Ergebnis wurde zudem von Liao et. al veröffentlicht, welche elektrolytisch hergestelltes nc Nickel mittels HPT verformt haben [71]. Die Autoren fanden heraus, dass es entgegen der Hochdruck-Torsion von grobkristallinem Nickel bei nc Nickel zu Kornwachstum kommt. Die resultierende Korngröße nach dem HPT Prozess ist dabei in beiden Fällen (also ausgehend vom grob- oder nanokristallinen Material) die gleiche [71].

3.2.1. Verformung von nanokristallinem PED-Nickel

Die oben beschriebenen Mechanismen umfassen die am häufigsten diskutierten Verformungsprozesse nanokristalliner Materialien. Welche davon genau wirksam werden, hängt dabei von vielen Einflussfaktoren ab. Darunter z. B.:

- Von dem untersuchten Material,
- der Art dessen Herstellung,
- der Korngrößenverteilung,
- der Kornform und Textur,
- des Charakters der Korngrenzen (z. B. Kleinwinkel- oder Großwinkelkorngrenzen, kohärente Σ_3 -Korngrenzen, etc.),
- Fremdatomen im Material und insbesondere deren Segregationsverhalten,

sowie weiteren Effekten, die die oben beschriebenen Mechanismen beeinflussen können. Da sich die vorliegende Arbeit auf die Untersuchung elektrolytisch hergestellten Nickels beschränkt, sind im Folgenden insbesondere dessen wirksame Verformungsmechanismen von besonderer Relevanz. In Arbeiten von Kumar et al. [64] wird die Deformation und Schadensentwicklung von elektrolytisch hergestelltem Nickel untersucht und daher hier

kurz zusammengefasst. Die Autoren untersuchen zwei unterschiedlich hergestellte Materialien aus verschiedenen Quellen. Bei dem ersten Material handelt es sich um PED-Nickel mit einer mittleren Korngröße von ca. 30 nm. Der Elektrolyt ist eine Mischung aus Nickelsulfat und Nickelchlorid (Watts-Elektrolyt) zusammen mit üblichen Additiven wie Borsäure, Natriumlaurylsulfat und Saccharin. Der pH-Wert wurde auf einem Wert von 2,0 konstant gehalten und die Abscheidetemperatur lag bei 65°C. Die Stromdichte während des Prozesses lag bei 50 mA/cm² [72]. Die zweite Quelle wird in [73] beschrieben und basiert ebenfalls auf einem Watts-Elektrolyten. Genaue Prozessparameter sind der Veröffentlichung nicht zu entnehmen. Das Material weist eine Korngröße von ca. 40 nm auf. Die Autoren beschreiben sowohl ex situ Experimente (Druckversuche, Walzen und Nanoindentation) mit anschließender Charakterisierung im TEM als auch in situ Zugversuche im TEM. Bei allen ex situ Verformungsexperimenten war die im Material verbliebene Versetzungsdichte nicht ausreichend, um die hohen plastischen Dehnungen zu erklären. Anhand der in situ Zugversuche konnten die Autoren feststellen, dass die Verformung durch Emission von Versetzungen an Korngrenzen initiiert wird. Dadurch entstehen Poren und/oder Risse entlang von Korngrenzen und an Tripelpunkten, welche mit zunehmender Verformung wachsen und zu einer Separation einzelner Kristallite führen. Die separierten Körner werden dann als lokaler Einkristall verformt. Eine schematische Darstellung dieser Verformungsmechanismen ist in Abbildung 3.4 gegeben.

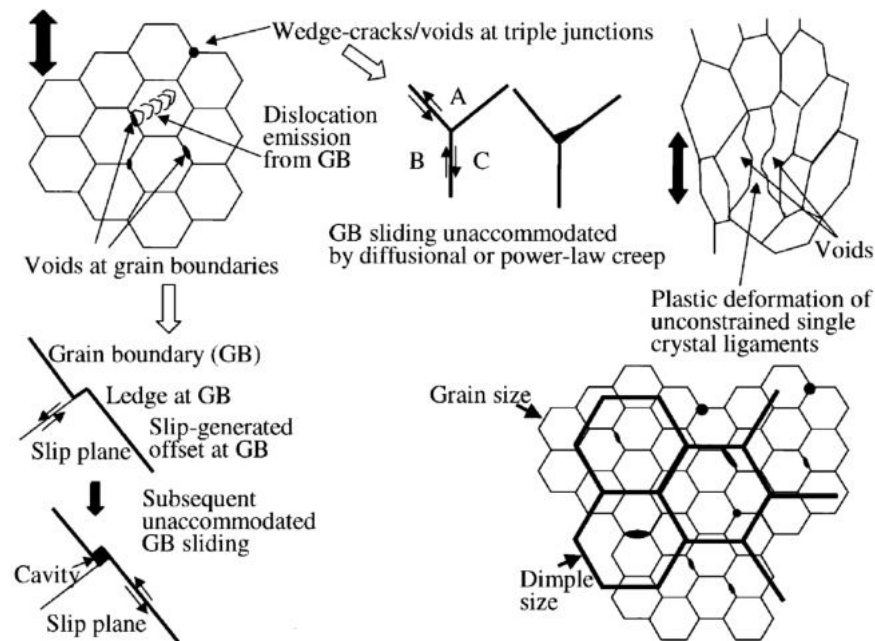


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Verformung von nc Nickel durch Korn-grenzgleiten nach Kumar et al. [64].

Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Mechanismus, beobachten die Autoren ebenfalls die Bildung von Verformungszwillingen. Die beobachteten Bruchflächen von sowohl in situ als auch ex situ Proben weisen dabei Dimpel auf, die sechs bis zehnmal so groß sind, wie die Korngröße des Materials. Diese Dimpel bilden sich dabei an den Poren des Materials. Dass die Porenbildung ein wichtiger Schädigungsmechanismus nanokristalliner Materialien ist, bestätigen auch weitere Arbeiten wie z. B. die von Pippan und Hohenwarter [74], welche die Bruchzähigkeit nc Materialien untersuchen.

In Arbeiten von Padilla und Boyce [75] wird der Einfluss der zyklischen Belastung auf das Kornwachstum thematisiert. Witney und Weertman [76] berichten zuvor schon von einem mechanisch induziertem Kornwachstum von nc Kupfer um ca. 30 % verglichen mit der initialen Korngröße. Padilla und Boyce fanden im Rahmen von Untersuchungen zur Rissinitiierung und Risswachstum in nc Ni-Mn ein signifikantes Kornwachstum durch zyklische Belastung. Die lokal gewachsenen Kristallite sind dabei von ca. 38 nm auf mehr als 400 nm gewachsen und gehen mit einer Rissinitiierung sowie eines initialen

Risswachstums einher (Abbildung 3.5).

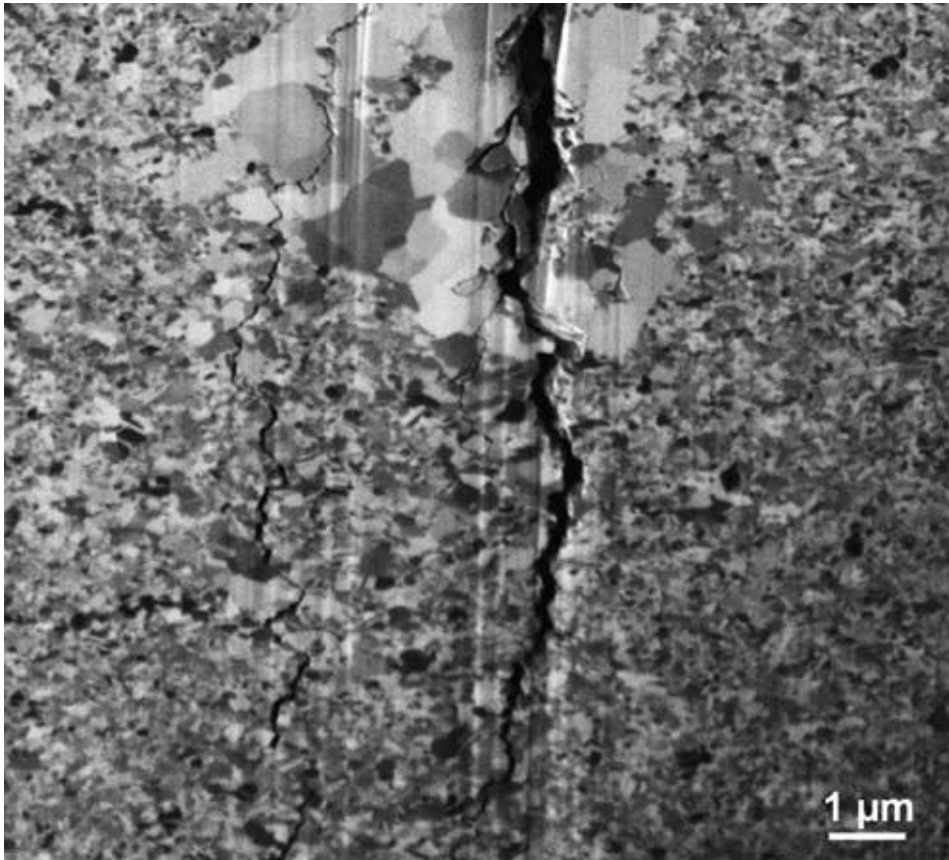


Abbildung 3.5.: RE-Aufnahme eines ermüdungsinduzierten Kornwachstums in nc Ni-Mn. Vor der zyklischen Belastung war das komplette Gefüge nc. Nach der zyklischen Belastung wurde der Rissursprung in einem Bereich gewachsener Kristallite gefunden [75].

In Arbeiten von Dalla Torre et al. [77] werden im Rahmen von Untersuchungen zur Dehnratenempfindlichkeit von technisch reinem und kommerziell erhältlichen nc ED Nickel ähnliche Ergebnisse beobachtet. Die Autoren führen das Wachstum der Kristallite von ca. 44 nm Korngröße auf lokal ca. 200 nm Korngröße im Bereich von Scherbändern auf die bei deren Bildung entstehende Wärme zurück. Gestützt wird die These nach Meinung der Autoren dadurch, dass keinerlei Anzeichen für Versetzungsaktivitäten im rekristallisierten Bereich zu beobachten sind. Ein weiteres, wesentliches Fazit ihrer Untersuchungen ist allerdings auch, dass Vergleiche von unterschiedlich Herstell-

ten nc Nickel Proben (durch Elektrodeposition) nur schwer möglich sind. Die Ursache wird vornehmlich in der unterschiedlichen Art und Menge von Verunreinigungen sowie in dem Vorhandensein von Mikro- bzw. Nanoporen im Material gesehen. Diese Effekte führen zu nicht zu vernachlässigenden Unterschieden insbesondere der mechanischen Eigenschaften des abgeschiedenen Probenmaterials [77].

In einem Übersichtsartikel beschreiben Pineau et al. [78] unter anderem den Einfluss von nc Gefügen auf Rissinitiierung und Risswachstum. Die Autoren folgern anhand der publizierten Daten, dass nc Materialien – verglichen mit ihren grobkristallinen Gegenstücken – eine höhere Risswachstumsrate zeigen und häufig zudem empfindlicher hinsichtlich der Rissinitiierung sind. Als Ausnahme werden nc Ni-Co Legierungen genannt. Eine elektrolytische Legierungsabscheidung geringer Mengen an Co hat nach Sangid et al. [79] eine kornfeinende Wirkung auf Nickel und reduziert zusätzlich dessen Stapelfehlerenergie. Das Resultat ist eine erhöhte Zwillingsdichte, die sich wiederum günstig auf das Risswachstum auswirkt. Wie in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt ist, blockieren sowohl Zwillingsgrenzen als auch Großwinkelkorngrenzen die von der Risspitze emittierten Versetzungen. Diese Versetzungsbewegung ist allerdings für weiteres Risswachstum erforderlich, weswegen auf die Rissausbreitung eine rüctreibende Kraft wirkt.

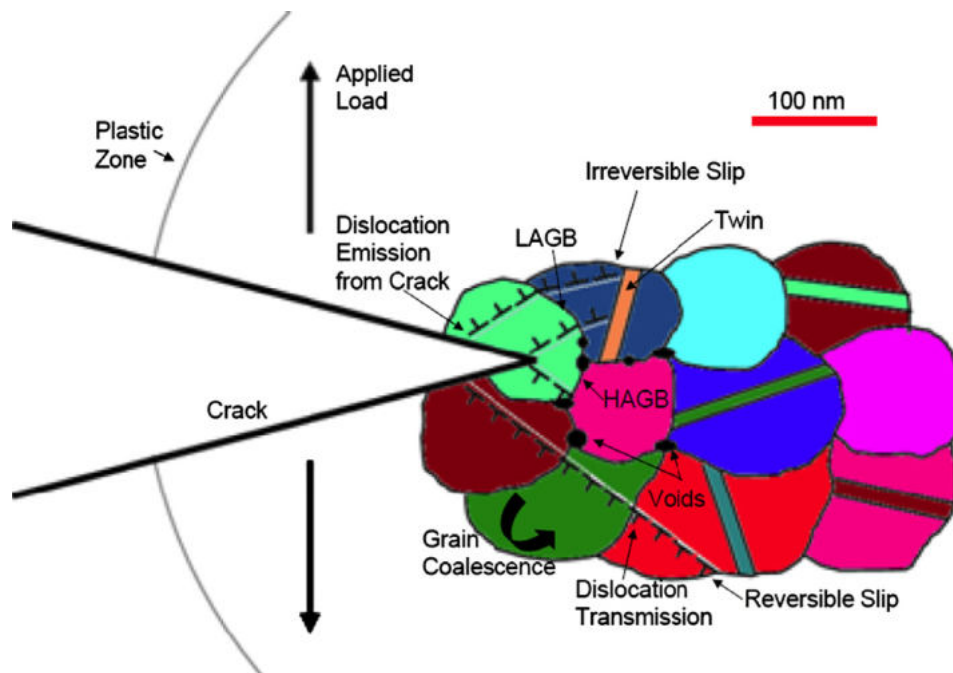


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung eines Risses vor einem nc Gefüge mit Zwillingen und Großwinkelkorngrenzen. Beide blockieren die Emission von Versetzungen aus der Risspitze und wirken damit entgegen der Rissausbreitung [79].

Wird der Verformungsmechanismus über Entzwilligung unterbunden, wäre eine logische Konsequenz, dass eine Erhöhung der Zwillingsdichte sich durch die Reduktion der Risswachstumsgeschwindigkeit positiv auf die Ermüdungseigenschaften auswirkt. Voraussetzung dafür ist allerdings eine ausreichende Festigkeit der (Zwillings-)Korngrenzen.

3.2.2. Ermüdungsverhalten bimodaler Werkstoffe

Das Wachstum bestimmter Kristallite aufgrund einer günstigeren Orientierung, Nachbarschaftsbeziehungen oder eines inhomogenen Pinnings der Korngrenzen wird als abnormal bezeichnet. Abnormal wachsende Körner „fressen“ dabei ihre Nachbarkörner auf und nehmen so eine signifikant größere Dimension an als die restlichen Körner der Mikrostruktur. Stoppt der Prozess bevor alle kleineren Körner verschwunden sind, bildet sich eine bimodale Korngrößenverteilung. Während kleine Kristallite für eine hohe Festigkeit sorgen, ist auch bekannt, dass größere Körner durch Versetzungsplastizität ein

gutes Verfestigungsverhalten und eine hohe Duktilität bereitstellen. Eine in der Literatur mehrfach diskutierte Strategie ist es daher, durch eine Kombination von kleinen und großen Körnern einen guten Kompromiss zwischen Festigkeit und Duktilität bzw. Verfestigung zu erzielen [80, 81]. Tellkamp et al. beschreiben in [82] ein solches Verhalten anhand von nc 5083 Aluminium mit vereinzelt großen Körnern. Das Material zeigt eine um bis zu 30 % bessere Zugfestigkeit verglichen mit kommerziellen 5083 Al-Legierungen, bei einer gleichzeitig sehr guten Duktilität. Diese führt Tellkamp auf die im Material enthaltenen größeren Körner zurück. Die größeren Körner sollen zudem die Rissausbreitung ausbremsen, was Arbeiten von Hosseini bestätigen [83]. Auch Ferguson et al. untersuchen bimodale Gefüge von Al-5083 und entwickeln ein analytisches Modell zur Vorhersage der Streckgrenze in Abhängigkeit der jeweiligen Gefügeanteile des Materials [84]. Werkstoffkennwerte wie die Zugfestigkeit, die Dehngrenze oder ein neu definierter Parameter für die Duktilität lassen sich bei der von Ferguson untersuchte Aluminium-Legierung gut anhand einer Mischungsregel für die Anteile von groben Kristalliten berechnen. Die Duktilität nimmt dabei mit einem steigenden Anteil großer Kristallite zu. Dies gilt leider für das in der vorliegende Arbeit hergestellte Material nicht, weswegen sich die Ergebnisse von Ferguson nicht übertragen lassen.

Hanlon berichtet in seinen Arbeiten von einer deutlich besseren Dauerfestigkeit im Fall spannungsgeregelter Ermüdung (Abbildung 3.7(a) von nc und ufg Nickel verglichen mit grobkristallinem Nickel [85, 86]. Allerdings beschreibt er auch, die Kornfeinung habe einen schädlichen Effekt auf die Rissausbreitung 3.7(b) und deren Schwellwert. Meyer et al. fanden dagegen eine Steigerung der Schwellwerte durch bimodale Gefüge anhand der Al-Legierung 6060 welche mittels ECAP und Alterung hergestellt wurde [87]. In Arbeiten von Cavaliere [88] wird ebenfalls beschrieben, dass die Risswachstumsgeschwindigkeit mit abnehmender Korngröße zunimmt. Tingaud et al. beschreiben das Risswachstum in bimodalen Gefügen aus pulvermetallurgisch hergestelltem Nickel. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass das Risswachstum bevorzugt in Bereichen von nc Körnern verläuft, da hier der geringere Widerstand gegen eine Rissöffnung besteht [89]. Die Ursache dafür liegt im Herstellungsprozess des Materials. Das bimodale Gefüge wurde durch die Konsolidierung von zwei Pulvern (eines mit Partikeln im Nanometerbereich und eines mit Partikeln einer Größe von mehreren Mikrometern) hergestellt. Durch die Oxidation der Partikeloberfläche der Pulver, ist die Bindung im nc Bereich des konsolidierten Me-

talls deutlich schwächer, was die Rissausbreitung begünstigt. Im Bereich der größeren Körner wird die Rissausbreitung hingegen durch Versetzungsplastizität verlangsamt. Die zur Verformung benötigte Energie wirkt dem Energiegewinn durch das Risswachstum entgegen. Liu et al. berichten über ein Modell zur Bestimmung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{IC} von nc und bimodalen (bestehend aus nc und grobkristallinen Bereichen) Gefügen [90]. Die Autoren betonen den starken Einfluss der groben Körner und konstatieren dem bimodalen Gefüge höhere K_{IC} -Werte.

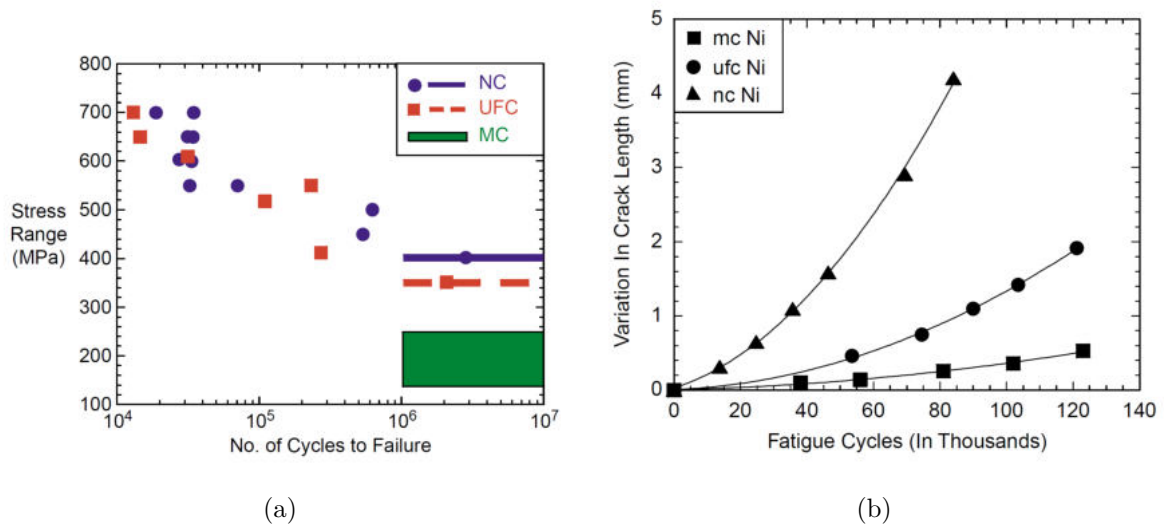


Abbildung 3.7.: (a) Wöhler Diagramm bzw. Dauerfestigkeitsbereich für mikrokristallines (mc), ufg und nc Nickel. (b) Risslängenänderung gegen die Zyklenzahl bei einem initialen ΔK -Wert von $9,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und einem R-Wert von $-0,3$ [85].

Höppel et al. führten spannungs- und dehnungsgeregelte Ermüdungsversuche an mittels ECAP hergestellten Kupferproben unterschiedlicher Gefügestände durch [4]. Die Autoren verglichen grobkörnige, feinkörnige (ECAP) und bimodale Proben miteinander. Dabei fanden sie heraus, dass bei spannungsgeregelter Ermüdung das grobkörnige Material am schlechtesten abschneidet, während die höchsten Werte mit den feinkörnigen Proben erzielt wurden. Interessant ist allerdings, dass im Fall der dehnungsgeregelten Ermüdung die bimodalen Proben am besten abschneiden, während sich das feinkörnige Material sogar schlechter als das Grobkristalline verhält.

4. Grundlagen der Elektrodeposition

Da die Proben der vorliegenden Arbeit mittels Elektrodeposition hergestellt wurden, sollen die Grundlagen dieses Verfahrens in diesem Kapitel etwas näher beschrieben werden. Dabei wird zunächst auf die atomaren Prozesse bei der kathodischen Metallabscheidung eingegangen, sowie die dabei auftretenden Unterschiede zwischen Gleichstromabscheidung (DC, engl. direct current), gepulster Elektrodeposition (PED, engl. pulse electro deposition) und Strompulssumkehrabscheidung (PRP, engl. pulse reverse plating) erörtert. Im Anschluss werden die Möglichkeiten beschrieben, das Verfahren für die Herstellung von Materialien zu verwenden und die Voraussetzungen, die dafür nötig sind. Im letzten Abschnitt wird der Einfluss einiger Prozessparameter auf die Eigenschaften der hergestellten Schichten exemplarisch zusammengefasst. Eine umfassende Beschreibung der Elektrodeposition verschiedener Metalle und Legierungen ist in den Werken von Gamburg [91] und Brenner [92] zu finden.

4.1. Kathodische Metallabscheidung

Die kathodische Metallabscheidung wird anhand des Aufbaus einer simplen galvanischen Zelle beschrieben. Diese besteht aus der Anordnung zweier Elektroden (der Kathode und der Anode) in einem sog. Elektrolyt. Dieser flüssige Elektrolyt besteht dabei aus den in einem Medium gelösten Ionen eines Metallsalzes, das die Metallionen für die Abscheidung bereitstellt. Bei der Abscheidung von Nickel wird z. B. in Wasser gelöstes Nickelsulfat, Nickelsulfamat oder Nickelchlorid verwendet [91]. Zwischen den Elektroden ist über die Bewegung der Ionen als Ladungsträger die Leitfähigkeit gewährleistet. An der Grenzfläche zwischen metallischer Elektrode und Elektrolyt kann es nun zu einem

Stoffaustausch kommen (Abbildung 4.1).

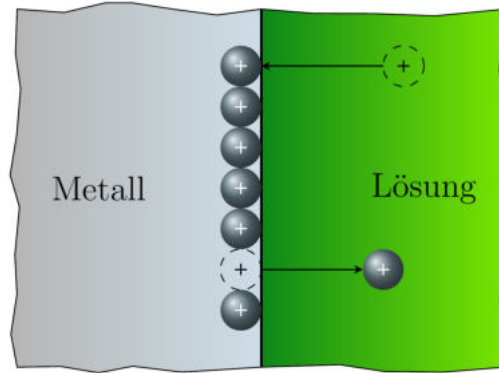


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Oxidation und Reduktion an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt [93].

Dieser kann in zwei Richtungen ablaufen:

- Bei der Oxidation verlassen Atome unter Abgabe von Elektronen¹ das Metallgitter und gehen im Elektrolyten in Lösung.
- Bei der Reduktion können sich analog dazu Ionen in der Lösung unter Aufnahme von Elektronen an der Grenzfläche der Elektrode anlagern und ins Metallgitter einbauen.

Entsprechend sind die Reaktionsgleichungen für Oxidation



und Reduktion



Abhängig vom Vorzeichen des Standardelektrodenpotentials E^0 zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt, läuft dabei die Reaktion in die eine oder andere Richtung ab. Das konzentrationsabhängige Elektrodenpotential E lässt sich dabei über die Nernst-Gleichung bestimmen.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln [c(Me^{z+})] \quad (4.3)$$

¹Die Anzahl der abgegebenen Elektronen korrespondiert mit der Wertigkeit des Metallions.

Dabei ist R die Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante und $c(Me^{z+})$ die Metallionenkonzentration. Bei zwei Elektroden mit unterschiedlichem Vorzeichen findet eine Redox-Reaktion statt. Die Reduktion läuft dabei an der Elektrode mit positivem Vorzeichen, die Oxidation analog an der Elektrode mit negativem Vorzeichen ab. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden ergibt sich dann aus der Differenz beider Elektrodenpotentiale $E_{Red} - E_{Ox}$. Auf diesem Prinzip beruht der Aufbau jeder Batterie. Wird nun eine externe Spannung zwischen beiden Elektroden angelegt, lässt sich die Reaktion beeinflussen. Die Potentialdifferenz zwischen Gleichgewichtspotential und dem Potential bei angelegter Spannung wird als Überspannung η bezeichnet und stellt eine der wichtigsten Größen bei der Elektrodeposition dar. Über die Überspannung lässt sich der Stromfluss zwischen den Elektroden einstellen. Da der Stromfluss aufgrund der Geometrieabhängigkeit der Elektroden wenig Aussagekraft besitzt, wird er üblicherweise auf die Elektrodenfläche normiert, um unterschiedliche Arbeiten miteinander zu vergleichen. Stromdichten werden dabei anodisch genannt (i_a), wenn sie ein positives Vorzeichen besitzen, was bei einer positiven Überspannung der Fall ist. Analog heißen negative Stromdichten kathodische Stromdichten (i_k). Während die anodischen Stromdichten die Metallauflösung an der Anode beschreiben, sind die kathodischen Stromdichten Grundlage für die Metallabscheidung an der Kathode und damit ein wichtiger Parameter für die Elektrodeposition. Für einen idealen Aufbau der Elektrodeposition wird daher die Reduktion an einer Elektrode (Kathode, Arbeitselektrode) mit geeignetem Substratmaterial erzwungen, um die Metallabscheidung zu realisieren. Das Material der Anode sollte dabei dem des abgeschiedenen Metalls entsprechen, da von ihr Atome unter Abgabe von Elektronen im Elektrolyt gelöst werden und somit den Verbrauch der Ionen an der Kathode ausgleichen. Dadurch bleibt die Ionenkonzentration im Elektrolyten nahezu konstant. Dieser Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt.

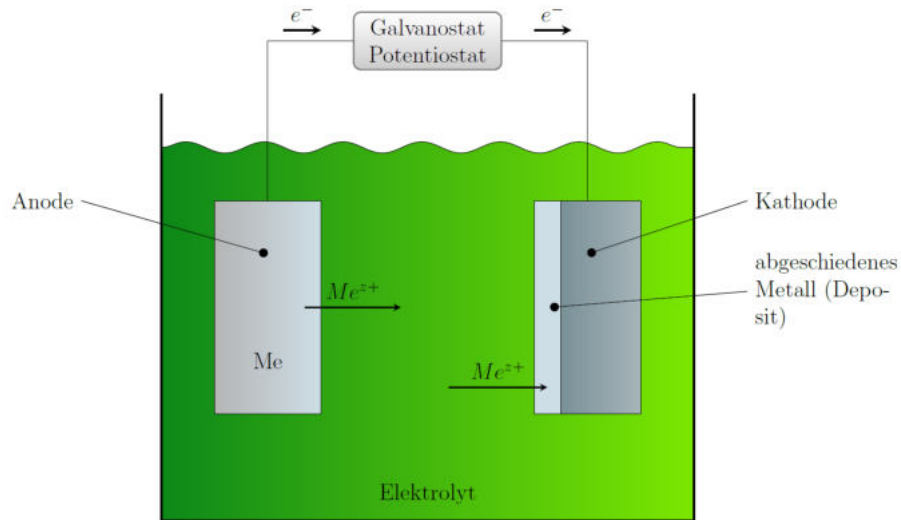


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau der Elektrodeposition [93].

Bei der Einstellung der Überspannung ergeben sich darüber hinaus zwei prinzipielle Regelarten. Im potentiostatischen Betrieb wird die Stromstärke so angepasst, dass während der Abscheidung eine konstante Spannung an der Kathode anliegt. Dies liefert kontrolliertere Reaktionsbedingungen, erfordert aber auch die Spannungsmessung einer Referenzelektrode in unmittelbarer Kathodennähe und ist technisch aufwändiger. Beim einfacheren, galvanostatischen Betrieb wird die Spannung so geregelt, dass sich ein konstanter Stromfluss ergibt. In der vorliegenden Arbeit wird die Abscheidung ausschließlich im galvanostatischen Modus betrieben.

4.1.1. Ionenbewegung im Elektrolyten

Die Ionenbewegung im Elektrolyten und an der Grenzfläche Substrat-Elektrolyt bestimmt maßgeblich die Abscheidung und damit die Eigenschaften des Deposits. In [94] ist eine detaillierte Beschreibung der dabei wirksamen Mechanismen gegeben. Im Folgenden werden die wesentlichen Prozesse kurz zusammengefasst.

Obwohl es naheliegend erscheint, dass das elektrische Feld zwischen beiden Elektroden einen Einfluss auf die Bewegung der Ionen im Elektrolyten hat, ist diese Bewegung – auch als Migration bezeichnet – eher vernachlässigbar [95]. Die Geschwindigkeiten der

Ionen durch Migration liegen dabei nur im Bereich von einigen $\frac{\mu m}{s}$ [93]. Die Metallionenbewegung im Elektrolyten wird maßgeblich durch Konvektion und Diffusion bestimmt. Da die Anode für einen ständigen Ausgleich der Metallionenkonzentration sorgt, ist die Konzentration c_∞ der Metallionen im Elektrolyten durch Konvektion und thermische Fluktuation nahezu konstant. Eine ausreichende Konvektion wird üblicherweise durch Badbewegung wie Rühren erreicht. Direkt an der Kathode findet allerdings ein ständiger Verbrauch der Ionen im Elektrolyten statt, weswegen dieser in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche verarmt. Daraus resultiert ein Konzentrationsgradient zwischen Kathodenoberfläche c_k und konstanter Elektrolytkonzentration c_∞ weiter weg von der Kathode, was eine Triebkraft für die Diffusion der Ionen darstellt. Der Bereich, durch den die Ionen aufgrund des Konzentrationsgradienten diffundieren wird auch als Nernst'sche Diffusionsschicht bezeichnet. Ihre Dicke δ_N liegt ohne nennenswerte Konvektion im Bereich von ca. $100 \mu m$, kann aber durch eine starke Konvektion um Größenordnungen reduziert werden [94]. Eine schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs vor der Kathode ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

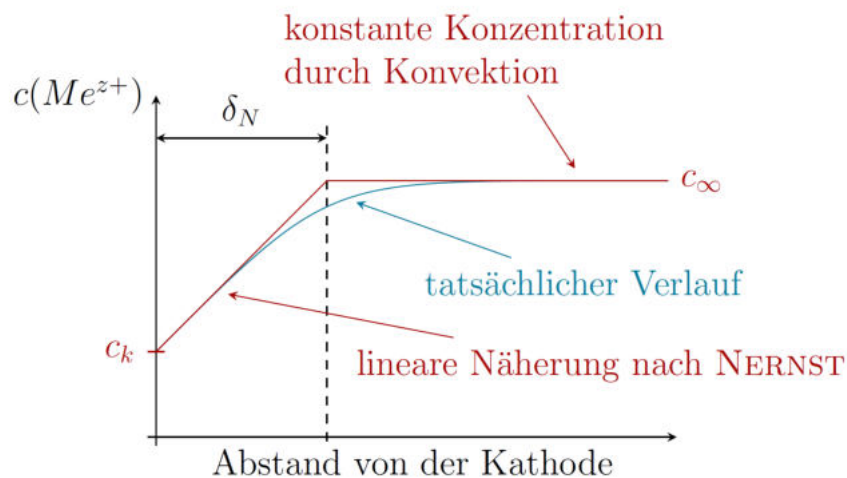


Abbildung 4.3.: Schematischer Konzentrationsverlauf in unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche und lineare Näherung nach Nernst [93].

In der Nernst-Schicht ist Diffusion der einzige Mechanismus zur Bewegung der Metallionen. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Abscheidebedingungen und muss insbesondere bei der Gleichstromabscheidung besonders berücksichtigt werden. Liegt

über einen längeren Zeitraum ein konstanter Strom an, verarmt der Elektrolyt unmittelbar an der Kathodenoberfläche zunehmend mehr an Ionen, bis deren Konzentration gegen Null geht. Die Abscheidungsrate ist dann ausschließlich über die Zeit definiert, die die Ionen zur Überwindung der Nernst-Schicht benötigen. Dies wird als massetransportkontrolliertes Verhalten bezeichnet. Das Resultat ist ein langsames und tendenziell stängelförmiges Wachstum der Kristallite. Je schneller die Ionen an der Kathodenoberfläche verbraucht werden, umso schneller tritt reines massetransportkontrolliertes Wachstum ein. Dies muss beispielsweise bei der Wahl der Stromdichte während der DC berücksichtigt werden. Während gerade hohe Stromdichten aus Gründen der schnelleren Abscheidungsrate und erhöhten Keimbildung bevorzugt werden, darf diese nicht zu hoch gewählt werden, um einen flacheren Konzentrationsgradienten zu gewährleisten. Einige Verfahren zielen daher auch auf die Erhöhung der Konvektion unmittelbar vor der Kathodenoberfläche ab. Ein Beispiel dafür sind rotierende Scheibenelektroden und alle weiteren Verfahren, bei denen die Kathode selbst während der Abscheidung bewegt wird [94].

Eine Zusammenfassung des genauen Mechanismus der Schichtbildung und des Schichtwachstums nach Pletcher [94] bei der Elektrodeposition ist bereits in der Dissertation von Jung [96] gegeben und wird hier kurz rezitiert. Jung teilt den Prozess in die sieben nachfolgenden Schritte ein:

- a) Diffusion der solvatisierten/hydratisierten Metallionen zur Kathode
- b) Elektronenaustausch
- c) partielles oder totales Abstreifen der Hydrathülle und Adatom-Bildung
- d) Oberflächendiffusion der Adatome auf Substrat
- e) Keimbildung und Clusterbildung
- f) Keimwachstum durch Einbau weiterer Adatome
- g) Ausbildung kristallographischer und morphologischer Eigenschaften des Deposits

Abbildung 4.4 veranschaulicht diese Schritte grafisch.

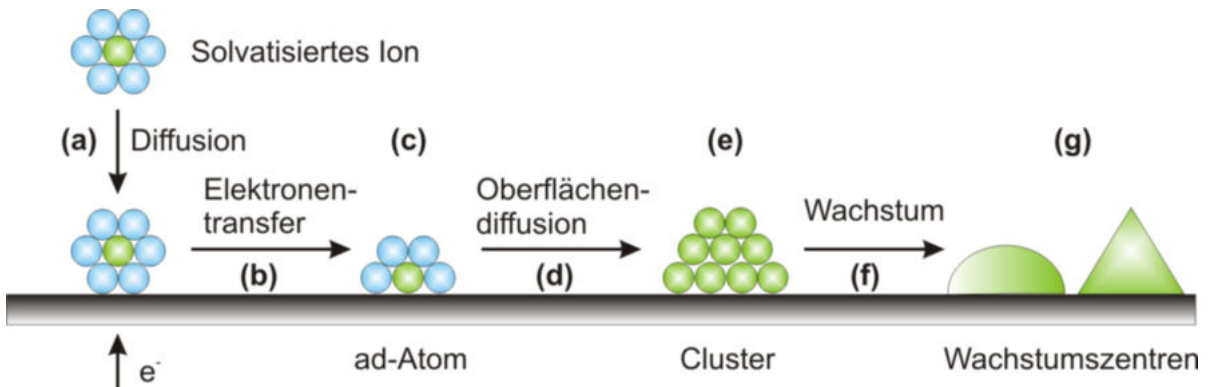


Abbildung 4.4.: Schematischer Ablauf der Elektrokristallisation nach Pletcher und Jung [96].

Um ein möglichst feinkörniges Gefüge zu erhalten, muss daher die Keimbildungsrate erhöht und die Keimwachstumsrate so niedrig wie möglich gehalten werden. Die Keimbildungsrate lässt sich beispielsweise durch eine Erhöhung der Stromdichte realisieren. Dabei müssen allerdings die zuvor erwähnten Aspekte hinsichtlich des massetransportkontrollierten Wachstums berücksichtigt werden. Die Herstellung von Metallen ist daher mittels DC deutlich schwerer und kann lediglich über die Behinderung der Oberflächendiffusion der Adatome durch Inhibitoren erreicht werden. Eine Alternative bieten unterschiedliche Abscheidebedingungen hinsichtlich der Strom-Zeit-Verläufe.

4.1.2. Gepulste Elektrodeposition (PED) und Strompulsumkehrabscheidung (PRP)

Die Probleme der DC Abscheidung wurden bereits erwähnt und in Abbildung 4.3 anhand der Verarmung der Metallionenkonzentration in der Nähe der Kathode grafisch veranschaulicht. Durch den Übergang von kontinuierlichem Stromfluss zu Strompulsen mit einer Ruhezeit t_{off} zwischen den Pulsen, in der kein Strom fließt, lässt sich der Konzentrationsverlauf der Nernst-Schicht positiv beeinflussen. Mittels PED können auf diese Art sehr hohe Peak-Stromdichten erzielt werden, ohne dass der Elektrolyt in gleichem Maße verarmt wie bei der DC Abscheidung. In der kurzen Ruhephase steigt dabei durch Konvektion und weitere Diffusion die Konzentration der Metallionen an der Grenzfläche erneut an, wodurch die Keimbildung wieder gefördert wird. Typische Pulsdauern

und Off-Zeiten befinden sich dabei meist im Bereich einiger Millisekunden. Eine schematische Darstellung der Strom-Zeit-Verläufe von DC und PED ist in Abbildung 4.5(a) und 4.5(b) dargestellt.

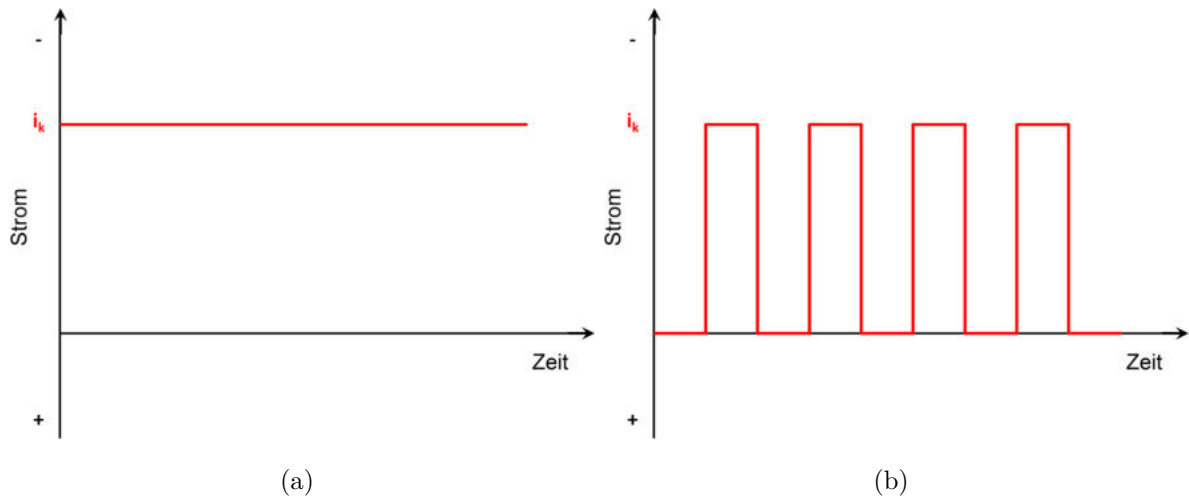


Abbildung 4.5.: Charakteristischer Strom-Zeit-Verlauf für die (a) DC und (b) PED Abscheidung.

Durch die gepulste Abscheidung ändert sich der Konzentrationsverlauf vor der Kathode zyklisch. Abbildung 4.6 zeigt, wie sich der Verlauf aus Abbildung 4.3 durch die Verwendung von Strompulsen mit der Zeit ändert.

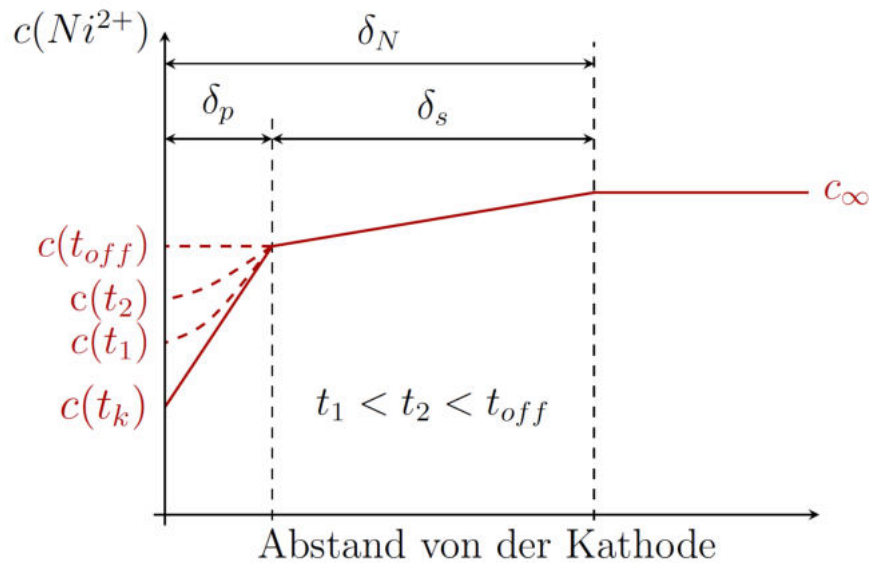


Abbildung 4.6.: Schematischer Konzentrationsverlauf in unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche und lineare Näherung nach Nernst bei gepulster Abscheidung [93].

Dabei spaltet sich die Nernst-Schicht in zwei Bereiche auf. Einen stationären Bereich, dessen Konzentrationsgradient nach wie vor aufgrund der Verarmung und nicht vollständigen Regeneration der Metallionenkonzentration während der off-Zeit entsteht und einen pulsierenden Bereich. Der Konzentrationsgradient des stationären Bereichs ist damit vergleichbar mit dem der Nernst-Schicht der DC bei gleicher mittlerer Stromdichte. Der pulsierende Bereich entsteht aufgrund des zyklischen Charakters des anliegenden Pulsstroms. Während der Pulsdauer t_{on} bzw. t_k ² fließt ein relativ hoher Strom, der dafür sorgt, dass die Metallionenkonzentration an der Grenzfläche abnimmt. In der Ruhephase regeneriert sich der Elektrolyt von dieser Verarmung wieder teilweise. Damit die Regeneration auch ausreichend funktioniert, müssen entsprechend lange off-Zeiten gewählt werden. In der Praxis sind die off-Zeiten dabei meist länger als die on-Zeiten der Pulse. Je höher dabei die Stromdichte während des Pulses ist, desto mehr Ionen werden an der Kathode verbraucht und desto länger muss die off-Zeit gewählt werden. Bei gleicher mittlerer Stromdichte setzt demnach massentransportkontrollierte Abscheidung deutlich

²Der Index k bedeutet, dass es sich um einen kathodischen Puls handelt.

später bei PED im Vergleich zur DC Abscheidung ein.

Der große Vorteil der gepulsten Elektrodeposition sind die damit erreichbaren hohen Pulsstromdichten, die für eine Erhöhung der Keimbildungsrate und damit einer Herstellung feinkörnigerer Gefüge sorgen. Im Vergleich zur DC Abscheidung lassen sich um Größenordnungen höhere Stromdichten verwenden, da diese nur über die Dauer eines kurzen Pulses aufrechterhalten werden müssen. Die Folge dieser hohen Stromdichte ist eine hohe Keimbildungsrate an der Kathode. Durch die kurze Pulsdauer ist die Spannung vergleichbar mit der DC Abscheidung, was dem Risiko unerwünschter Wasserstoffbildung entgegenwirkt. Bei dauerhaft hohen Stromdichten, kann es durch Elektrolyse neben der Wasserstoffbildung auch zu einer Zersetzung einiger Elektrolytbestandteile kommen [97, 98]. Um Gefüge im μm Bereich herstellen zu können, sind jedoch meist zusätzlich Additive erforderlich, die als Inhibitoren die Oberflächendiffusion der Adatome behindern und somit das Keimwachstum hemmen. Gängige Inhibitoren bei der Abscheidung von Nickelschichten werden im Abschnitt 4.2 aufgelistet und beschrieben.

Eine weitere Variation der Pulsparameter³ lässt sich dadurch erreichen, dass positive bzw. anodische Stromdichten i_a der Pulsperiode zugefügt werden. Dies wird als PRP bezeichnet. Ein exemplarischer Strom-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

³Als Puls- oder Stromparameter werden jene Parameter bezeichnet, die den Stromverlauf der Abscheidung beschreiben. Die Definition dient der Abgrenzung weiterer Parameter der Elektrodeposition wie z. B. pH-Wert, Temperatur, Badbewegung, Additivkonzentrationen, Badzusammensetzung. Zu den Pulsparameter gehören die verschiedenen Stromdichten und Puls- bzw. Ruhezeiten.

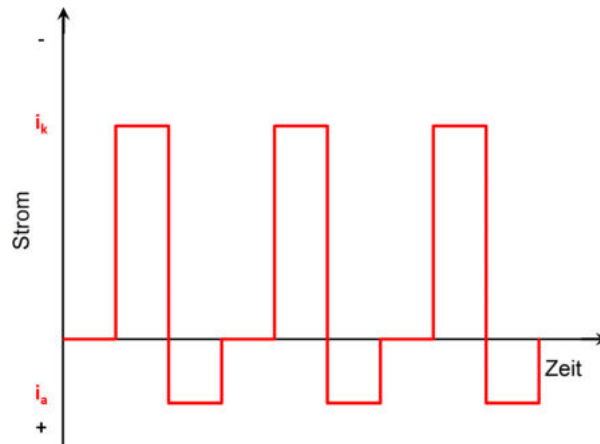


Abbildung 4.7.: Exemplarischer Strom-Zeit-Verlauf beim PRP. Neben den kathodischen Pulsen und off-Zeiten, werden beim PRP zusätzlich anodische Pulse mit geringerer Stromdichte als die der kathodischen verwendet [93].

Dabei ist wichtig, dass die mittlere Stromdichte im kathodischen, also negativen Bereich bleibt, da sonst keine Metallabscheidung stattfindet und das Substrat im schlimmsten Fall aufgelöst wird. Für die Berechnung der mittleren Stromdichten i_m müssen also die anodischen Stromdichten abgezogen werden.

$$i_m = \frac{i_k \cdot t_k - i_a \cdot t_a}{t_k + t_a + t_{off}} \quad (4.4)$$

Zur Berechnung der Masse m einer galvanisch abgeschiedenen Metallschicht, kann das Faradaysche Gesetz verwendet werden.

$$m = \frac{M \cdot i_m \cdot t}{z \cdot F} \quad (4.5)$$

Dabei ist M die Molmasse, t die Abscheidezeit, F die Faradaykonstante und z die Anzahl der bei der Elektrolyse ausgetauschten Elektronen. In der Praxis liegt die reale Masse des abgeschiedenen Deposits immer unter der theoretischen, mittels des Faradayschen Gesetzes bestimmten Masse. Dies liegt unter anderem an Nebenreaktionen, die an der Kathode stattfinden wie z. B. die Bildung von Wasserstoff. Das Verhältnis aus der real umgesetzten Masse und der theoretisch vorhergesagten heißt kathodische Stromausbeute und liegt meistens bei der Abscheidung von Nickel über 0,9.

Wie beim PED-Verfahren kommt es auch beim PRP zur Aufspaltung der Nernst-Schicht

vor der Kathode. Aufgrund der anodischen Pulse, wird jedoch ein Teil des abgeschiedenen Metalls über eine Oxidbildung aufgelöst, weswegen die Dicke der Diffusionsschicht geringer ist. Durch die anodischen Pulse kommt es neben der Bildung von Oxiden an der Kathodenoberfläche zu einer Oxidation des adsorbierten Wasserstoffs, was die Einlagerung dessen reduziert und damit einer möglichen Wasserstoffversprödung entgegenwirkt. Ein weiterer Vorteil ist die Einebnung von Unebenheiten auf der Oberfläche der Schicht. Ähnlich zum Verfahren der Elektropolitur⁴ werden dabei Erhebungen der Schicht aufgrund eines kürzeren Diffusionsweges bevorzugt abgetragen. Daneben ist die Bildung von Oxiden durch anodische Pulse gerade bei der Herstellung von nc Metallen von besonderem Interesse. Da die geringe thermische Stabilität nanokristalliner Werkstoffe eine zentrale Herausforderung ihrer Anwendbarkeit darstellt, sind Methoden gefragt, die diese erhöhen. Die durch die anodischen Pulse gebildeten Metalloxide lagern sich in das Material mit ein und behindern die Korngrenze in ihrer weiteren Bewegung, was zu einer Stabilisierung der Mikrostruktur zu höheren Temperaturen führt [99].

Trotz der erhöhten Keimbildung durch PED- und PRP-Verfahren ist oft der Einsatz von Additiven zur Inhibierung der Elektrokristallisation metallischer Schichten unerlässlich, um nc Gefüge herstellen zu können. Dies ist insbesondere wichtig bei der Herstellung dickerer Schichten im Millimeterbereich, da die Abscheidung der Kristallite mit zunehmender Schichtdicke ohne Kornfeiner nicht mehr keimbildungs- sondern hauptsächlich wachstumsdominiert verläuft [96].

4.2. Inhibierung und Elektrokristallisation

In der Dissertation von Jung [96] sind die wesentlichen Effekte bei der Inhibierung während der Elektrodeposition bereits auf Basis der Arbeiten von Fischer [100] und Franklin [101] zusammengefasst und werden daher an dieser Stelle nur wiederholt.

Jung teilt die Elektrokristallisation dabei in die folgenden drei Teilschritte ein:

1. Stofftransport im Elektrolyten,

⁴Die Elektropolitur ist ein metallografisches Präparationsverfahren, bei dem die anodische Metallauflösung verwendet wird, um eine möglichst glatte und verformungsfreie Probenoberfläche herzustellen.

2. Durchtritt durch die Phasengrenze (elektrolytische Doppelschicht \rightleftharpoons Metalloberfläche) und
3. Einordnung in das Gitter (Metalloberfläche \rightleftharpoons Metallgitter).

Dabei hat jede Beeinflussung einer oder mehrerer dieser drei Schritte Auswirkungen auf das Schichtwachstum und damit auf die Mikrostruktur⁵ des Deposits. Nach Fischer [100] beschreibt Inhibition die Hemmung bzw. Verlangsamung eines oder mehrerer der oben genannten Teilschritte durch andere Stoffe. Dabei wird zwischen Elektrolytfilminhibition und Oberflächeninhibition unterschieden. Bei ersterer hemmen die Inhibitoren den Stofftransport durch die Nernst-Schicht, während bei der Oberflächeninhibition Inhibitoren an der Elektrodenoberfläche adsorbieren und die wirksame Überspannung dadurch erhöhen. Dies begünstigt die Keimbildungsrate. Zudem wird die Oberflächendiffusion der Adatome und damit das Keimwachstum gehemmt. Es wird zwischen primären und sekundären Inhibitoren unterschieden. Primäre Inhibitoren bleiben während der Hemmung unverändert in ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung, wohingegen sekundäre Inhibitoren erst während der Abscheidung entstehen.

Andere Autoren wie z. B. Franklin [101] unterscheiden eine ganze Reihe zusätzlicher Mechanismen der Inhibition bzw. der Wirkung von Additiven auf die Metallabscheidung. Dazu gehören nach Franklin:

- Blockieren der Oberfläche „dirt mechanisms“
- Änderung im Helmholtz-Potential
- Komplexbildung
- Ionenpaarbildung
- Änderung der Grenzflächenspannung und des Elektrodenfilms
- Einfluss der Additive auf die Wasserstoffbildung und Absorption

⁵An dieser Stelle sei noch einmal vermerkt, dass der Autor mit „Mikrostruktur“ mehr als nur Morphologie und Textur der Kristallite meint. Gerade bei nanokristallinen Materialien und Herstellungsverfahren wie der Elektrodeposition spielen Effekte wie Segregation von geringen Mengen an Fremdatomen, Verteilung und Auftreten unterschiedlicher Korngrenztypen, die Dichte, sowie Fehlstellen des Materials etc. eine entscheidende Rolle auf alle in der vorliegenden Arbeit betrachteten Eigenschaften.

- Anomale Kodeposition⁶
- Effekt der Additive auf Zwischenprodukte

Anhand dieser vielfältigen Einflussfaktoren wird deutlich, wie komplex die gegenseitige Wechselwirkung der Elektrolytbestandteile bei der Metallabscheidung sein kann. Aus diesem Grund ist die Elektrolytentwicklung nach wie vor nicht berechenbar und wird rein empirisch verfolgt [96].

4.3. Einfluss der Prozessparameter

Neben dem Einfluss der verwendeten Additive bei der Abscheidung, wirken sich auch alle weiteren Prozessparameter auf das Schichtwachstum, die entstehende Mikrostruktur und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften des Deposits aus. Im Folgenden soll der Einfluss der wichtigsten Prozessparameter erläutert werden. Zur klareren Abgrenzung soll zwischen Badparametern und Stromparametern unterschieden werden. Zu den letzteren gehören:

- Abscheidemodus (DC, PED, PRP)
- Stromdichte der Abscheidung (mittlere Stromdichte i_m , kathodische Stromdichte i_k und anodische Stromdichte i_a)
- im Fall von PED oder PRP: Pulsdauern t_k und t_a bzw. Ruhezeit t_{off}

Unter den Badparametern werden folgende Größen zusammengefasst:

- Basiselektrolyt (Art, Zusammensetzung, Ionenkonzentration) und Additive
- pH-Wert
- Abscheidetemperatur
- Badbewegung

⁶Additive können bei der Kodeposition zweier Metalle, die Abscheidetkinetik qualitativ ändern. So kann es z. B. vorkommen, dass nicht das Metall, welches aus thermodynamischer Sicht hauptsächlich abgeschieden werden sollte, sondern das Legierungselement primär abgeschieden wird.

- Filtration
- Kathodenmaterial
- Badgeometrie

Aufgrund der Vielfalt der möglichen Prozessparameter und des komplexen Zusammenspiels dieser untereinander, lässt sich erahnen, wie groß das Spektrum möglicher Werkstoffeigenschaften der so hergestellten Schichten ist. Auch wenn im Folgenden die prinzipiellen Tendenzen des Einflusses einer Variation der einzelnen Prozessparameter dargestellt werden, kann es bei der praktischen Anwendung aufgrund der Wechselwirkung der Parameter untereinander zu Abweichungen dieses Verhaltens kommen.

4.3.1. Abscheidemodus und Stromdichte

Der Abscheidemodus und die Stromdichte lassen sich nicht getrennt voneinander betrachten. Die Unterschiede zwischen DC, PED und PRP Verfahren lassen sich nur anhand gleicher mittlerer Stromdichten vergleichen. Der bereits zuvor erwähnte Übergang von keimbildungsdominierter zu wachstumsdominierter Abscheidung bei der Herstellung dickerer Schichten macht sich besonders bei der DC Abscheidung bemerkbar. Beim PED-Verfahren ist die Abscheidung überwiegend von Beginn bis Schluss keimbildungsdominiert. Dadurch lässt sich ein globulares, nanokristallines Gefüge über eine Schichtdicke von mehreren Millimetern herstellen. Für die Herstellung von nc Materialien ist zum einen eine hohe Keimbildungsrate und zum anderen eine geringe Oberflächendiffusion erforderlich. Erstere wird durch die hohe Stromdichte (verglichen mit der Stromdichte bei der DC Abscheidung) während der Pulse erreicht. Um möglichst feinkörnige Metalle herstellen zu können, muss die Stromdichte daher so hoch wie möglich gewählt werden, ohne massetransportkontrolliertes Wachstum zu fördern. In Fall von massentransportkontrolliertem Wachstum wären Kristallite, die in Bereiche einer höheren Ionenkonzentration wachsen, begünstigt und würden umso schneller weiterwachsen. Die Folge ist eine Ausbildung einer kolumnaren Wachstumsmorphologie. Bei dickeren Schichten kann es zudem dazu kommen, dass es zu einem Texturumschlag zwischen energetisch begünstigten Orientierungen zu Beginn und schneller wachsenden Orientierungen bei längerer Abscheidedauer kommt [102]. Abbildung 4.8 zeigt schematisch den Unterschied des be-

schriebenen Wachstums bei konventioneller Abscheidung mit Gradient der Wachstumsmorphologie über die Schichtdicke und im Vergleich dazu ein vollständig nanokristallines und globulares Gefüge.

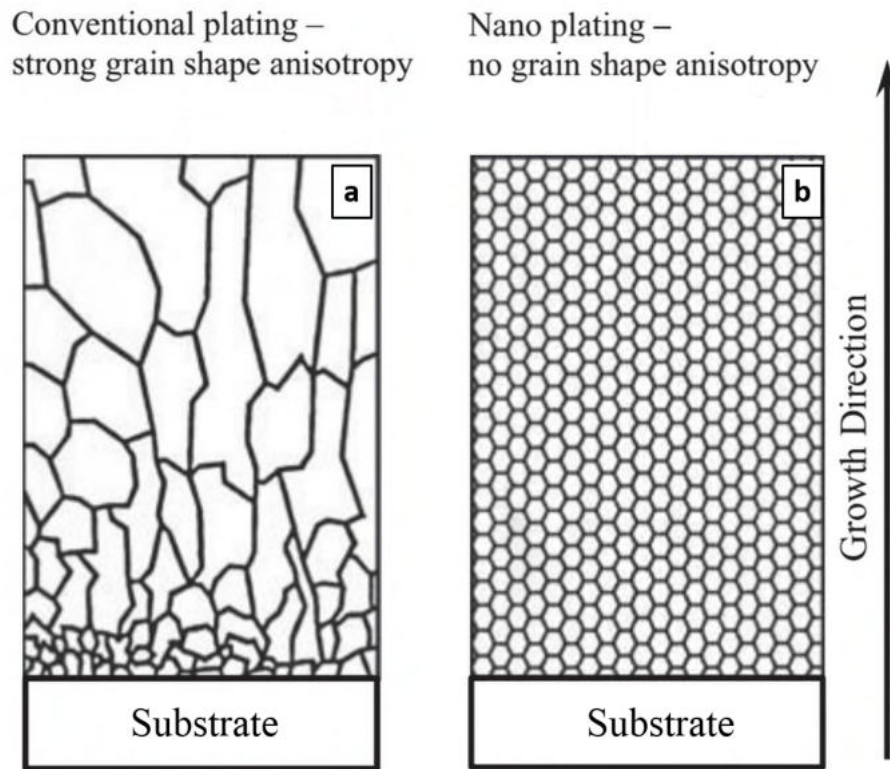


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung einer konventionellen Abscheidung mit Gradient der Kornform über die Schichtdicke (a) und vollständig nanokristallines, globulares Gefüge (b) [103].

4.3.2. Pulsdauer

Auch bei der Wahl geeigneter Pulsdauern muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen adäquater Wachstumsgeschwindigkeit aus Gründen der Kosten- und Zeitersparnis und ausreichender Regeneration der Metallionenkonzentration direkt an der Kathodenoberfläche. Während sich anhand von Gleichung 4.6 die maximale Stromdichte bei der DC abschätzen lässt, muss beim PED-Prozess die maximal mögliche on-Zeit des katho-

dischen Pulses t_k bestimmt werden.

$$i_{max} = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot c_{\infty}}{\delta_N} \quad (4.6)$$

Dazu wird ausgehend von Gleichung 4.6 die Diffusion durch den pulsierenden Teil der Nernst-Schicht betrachtet. Bei dem Extremfall, dass die Konzentration der Ionen an der Grenzfläche gerade Null ist ($c_k = 0$) und ausgehend davon, dass die Konzentration nach ausreichender off-Zeit gleich der Konzentration im Elektrolyten c_{∞} ist, ergibt sich die Übergangszeit τ zu:

$$\tau = \frac{D}{2} \cdot \left(\frac{z \cdot F \cdot c_{t_{off}}}{i_k} \right)^2 \quad (4.7)$$

Bei gegebener Pulsstromdichte i_k und Ionenkonzentration des Elektrolyten kann so also die maximale on-Zeit ermittelt werden.

4.3.3. Elektrolytzusammensetzung

Für die Nickelabscheidung existieren hauptsächlich drei Basiselektrolyten, die entweder auf Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelsulfamat oder einer Mischung dieser bestehen. Der wohl gängigste Elektrolyt ist der sog. Watts Elektrolyt der aus einer Mischung zwischen Nickelchlorid und Nickelsulfat besteht [104]. Neben diesem werden meist noch Sulfamatbäder eingesetzt, da diese eine deutlich höhere Nickelionenkonzentration liefern können [105]. Weitere Vorteile von Sulfamatbädern sind die mit ihnen erreichbare, hohe Reinheit und die deutlich geringeren Eigenspannungen des Deposits, was sich positiv auf die Herstellung dickerer Schichten auswirkt. Der Vorteil von Nickelchlorid liegt darin, dass dieser die anodische Metallauflösung begünstigt und somit für einen ausreichenden Nachschub an Metallionen im Elektrolyten sorgt [91]. Die mechanischen Eigenschaften von Nickelschichten aus Chloridbädern sind laut Gamburg allerdings schlechter [91].

Neben diesen Basiszusammensetzungen gibt es eine Reihe von Additiven, die den Bädern aus unterschiedlichen Gründen zugegeben werden. Bei der Herstellung dekorativer Nickelschichten geht es hauptsächlich um Eigenschaften wie den Glanz der Schicht, während andere Anwendungen auf die Verbesserung des Korrosionsschutzes oder die Verschleißigenschaften eines Bauteils abzielen. Je nach Anwendungsfall kommen unterschiedliche Additive zum Einsatz, die historisch bedingt teilweise noch in die Klassen Leveler und Brightener eingeteilt werden. Unter Leveling versteht man die fortlaufende

Reduzierung der Rauheit der Oberfläche, also deren zunehmende Einebnung. Leveler wirken dabei hauptsächlich durch die Adsorption an Erhebungen der Wachstumsfläche, wodurch ein weiteres Wachstum an diesen Erhebungen unterbunden bzw. reduziert wird. Grübchen und vertieft liegende Stellen werden so schneller aufgefüllt, wodurch sich die Oberfläche angleicht [106]. Brightener funktionieren in gewisser Weise ähnlich und reduzieren ebenfalls die Rauheit auf einer Mikroebene durch diffusionskontrolliertes Leveling. Darüber hinaus spielt die Kornfeinung und eine zufälliger Orientierungsverteilung der Kristallite eine Rolle für den Glanz der Oberfläche [106, 107]. Typische Leveler bei der ED von Nickel sind z. B. Butindiol (BD), Thioharnstoff oder Cumarin. Der bekannteste Brightener und Kornfeiner ohne Leveling Eigenschaften ist Saccharin [108].

Weitere Additive, die bei der Abscheidung eine wichtige Rolle spielen, sind unter anderem das Tensid Natriumlaurylsulfat als Netzmittel, um die Einlagerung von Wasserstoff(bläschen) in das Deposit zu verhindern, sowie Borsäure als pH-Puffer. Eine umfassendere Beschreibung von Levelern und Brightenern sowie weiteren Additiven ist in [91, 92, 106, 108] zu finden.

4.3.4. Badparameter

Abhängig von der Wahl des Elektrolyten müssen auch entsprechend die anderen Parameter gewählt werden. Übliche Grenzen bei der Temperatur liegen z. B. für Watts- und Sulfamatbäder zwischen 40°C und 60°C . Begrenzt wird die anwendbare Elektrolyttemperatur meist durch das Stattfinden unerwünschter Nebenreaktionen ab einer gewissen Temperatur sowie z. B. durch die Hydrolyse durch das im Bad enthaltene Wasser. Aus diesem Grund ist der pH-Wert ebenfalls begrenzt und sollte für Sulfamatbäder zwischen 3,6 und 4,2 liegen [91]. Die Badbewegung sollte ausreichend sein, um eine konstante Konzentration im Elektrolyten zu gewährleisten und unmittelbar vor der Kathode für eine nötige Strömung zu sorgen, die die Metallionen möglichst nah zur Grenzfläche befördern. Die Strömung an der Kathode unterstützt dazu den Abtransport von sich eventuell bildenden Wasserstoffbläschen an deren Oberfläche. Eine Filtration sorgt für die Reinigung des Elektrolyts von entstandenen Partikeln. Als Richtwert sollte eine Filtration so durchgeführt werden, dass das gesamte Elektrolytvolumen pro Stunde mindestens zwei bis dreimal umgewälzt wird und Filterpapier für die Filtration von Schwebstoffen bis $5\ \mu\text{m}$ verwendet wird [109].

5. Thermische und mechanische Stabilität nanokristalliner Materialien

Einer der größten Forschungsschwerpunkte im Kontext nanokristalliner Metalle befasst sich mit der Stabilität deren Mikrostruktur bei erhöhten Temperaturen oder mechanischen Lasten. Die thermische Stabilität beschreibt bis zu welcher Temperatur keine signifikanten Veränderungen der Mikrostruktur (z. B. Kornwachstum) eintreten. Analog wird im Folgenden der Begriff der mechanischen Stabilität verwendet, um zu beschreiben, ob und wann Kornwachstum unter dem Einwirken externer Lasten eintritt. Dieses Verhalten ist von tragender Bedeutung für die guten mechanischen Eigenschaften nanokristalliner Metalle, da diese auf der geringen Korngröße beruhen. Im Fall von Kornwachstum gehen diese zum Teil verloren.

5.1. Thermische Stabilität

In der vorliegenden Arbeit geht es hauptsächlich um die Herstellung nanokristalliner Proben mittels Elektrodeposition. Die allgemeinen Voraussetzungen dafür wurden bereits im vorangegangenen Kapitel erörtert:

- Eine hohe Keimbildungsrate
- Geringes Keimwachstum durch Inhibierung

Neben diesen Voraussetzungen muss zusätzlich gewährleistet sein, dass es bei der Herstellungstemperatur nicht bereits zu Kornwachstum kommt. Dies ist für viele Metalle keine Selbstverständlichkeit, da diese oft bei vergleichsweise niedrigen Temperatu-

ren oder sogar bei Raumtemperatur bereits rekristallisieren. In Arbeiten von Ames et al. [110] wird bei mittels Inertgaskondensation hergestelltem nc Palladium Kornwachstum bei Raumtemperatur beobachtet. Die Beobachtungen der Autoren sind dabei aus zwei Gründen bemerkenswert: Zum einen ist dies eine sehr geringe homologe Temperatur für Kornwachstum, da der Schmelzpunkt von Palladium bei 1555°C liegt. Zum anderen setzt sich das Kornwachstum so lange fort, bis sich nach etwa zwei Monaten eine mittlere Korngröße von mehr als $10\ \mu\text{m}$ eingestellt hat.

Die treibende Kraft für das Auftreten von Kornwachstum ist das Bestreben des Polykristalls zur Reduzierung der Grenzflächen- bzw. Exzessenergie [111–113]. Bei konventionellen Metallen mit Korngrößen im Mikrometerbereich und größer, ist diese Triebkraft aufgrund des geringen Korngrenzenanteils verhältnismäßig klein. Erst bei höheren Temperaturen kommt es zur Aktivierung der Korngrenzenbewegung und damit zu Kornwachstum. Je kleiner die Kristallite werden, umso mehr Korngrenzen gibt es im Polykristall und umso höher ist auch die Grenzflächenenergie und damit die treibende Kraft für Kornwachstum. Im Fall von nc Nickel setzt Kornwachstum schon bei Temperaturen von etwa $200\ ^{\circ}\text{C}$ ein, was einer homologen Temperatur von $0,27\ T_m$ entspricht (die Schmelztemperatur von Nickel liegt bei 1455°C) [114]. Typischerweise beginnt die Rekristallisation bei homologen Temperaturen zwischen ca. $0,4 - 0,6\ T_m$. Die Erhöhung der thermischen Stabilität ist eines der wichtigsten Forschungsgebiete nanokristalliner Metalle. Um dies zu erreichen, muss die Bewegung der Korngrenzen verhindert bzw. reduziert werden. Die Geschwindigkeit der Korngrenzenbewegung v ergibt sich aus der Korngrenzenmobilität M und der treibenden Kraft P [115] in die unter anderem die Krümmung der Korngrenze einfließt.

$$v = M \cdot P \quad (5.1)$$

Um Kornwachstum zu verhindern, muss also entweder M oder P reduziert werden. Im Folgenden werden die drei wichtigsten Methoden dafür vorgestellt.

5.1.1. Reduzierung der treibenden Kraft der Korngrenzenbewegung

Um die Stabilität der Korngrenzen zu erhöhen, kann deren treibende Kraft P reduziert werden. Diese ist proportional zur Korngrenzenenergie γ_{GB} und umgekehrt proportional

zum Korndurchmesser D .

$$P = \frac{2\gamma_{GB}}{\alpha_{GB}D} \quad (5.2)$$

Dabei ist α_{GB} eine Proportionalitätskonstante zwischen Krümmungsradius und Korndurchmesser. Die Korngrenzenenergie γ_{GB} ist dabei eine komplexe Funktion mehrerer Einflussfaktoren wie z. B. des Korngrenzentyps, der Misorientierung, eventueller Segregationselemente etc. [116], sodass eine genaue Quantifizierung schwierig ist. Der Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie vor allem der Orientierungsbeziehungen benachbarter Körner auf die Korngrenze, wurde in Arbeiten von Olmsted et al. untersucht [117]. Die Autoren halten fest, dass sich keine eindeutige Abhängigkeit zwischen Orientierungsbeziehungen und Korngrenzenenergie feststellen lässt.

Allerdings weisen kohärente Zwillingskorngrenzen generell eine geringere Korngrenzenenergie auf. Diese Erkenntnis ist für kfz Metalle und Herstellungstechniken wie die ED, Magnetronspütern oder andere Prozesse, bei denen das Material schichtweise aufgebaut wird von besonderem Interesse, da sich die Zwillingsdichte über die Wahl geeigneter Prozessparameter gezielt beeinflussen lässt [118]. Auf diese Weise lassen sich nanoverzwilligte (nt) Materialien herstellen, die sich durch eine sehr hohe thermische Stabilität auszeichnen. Die Stabilität von nt Metallen soll dabei jene von nc Metallen mit einer zur Lamellenbreite äquivalenter Korngröße übertreffen [119–121]. Die minimal erreichbare Lamellenbreite nt Metalle reicht bis in den einstelligen Nanometerbereich [119, 122]. Zhang et al. untersuchten die thermische Stabilität von nt Cu mit einer Lamellenbreite von wenigen Nanometern. Die Autoren fanden dabei heraus, dass nach einer Wärmebehandlung bei 800°C die Korngröße der Säulen um ca. eine Größenordnung auf ca. 500 nm angestiegen ist, während die Lamellenbreite der Zwillinge sich noch im Bereich von ca. 20 nm bewegt. Da die Korngrenzenenergie eines Zwillings mehr als eine Größenordnung kleiner ist als die einer Großwinkel-Korngrenze, ist die thermische Stabilität entsprechend höher [119].

Eine weitere Möglichkeit die Korngrenzenenergie zu reduzieren, liegt in der Segregation von Fremdatomen an Korngrenzen [111, 112, 123–127]. Kirchheim berichtet von einem Experiment an einem Trikristall, um den Einfluss der Segregation auf die Korngrenzenenergie zu bestimmen [111, 112]. Krill beschreibt eine Formel um die Energie der

Korngrenze in Abhängigkeit der Segregation zu bestimmen [128]:

$$\gamma_{GB} = \gamma_0 - \Delta H^{seg} \left(\frac{n_B^{seg}}{A} \right) \quad (5.3)$$

Anhand von Gleichung 5.3 zeigt sich, dass in Abhängigkeit der Segregationenthalpie ΔH^{seg} und der Grenzflächenkonzentration n_B^{seg}/A der Segregate die Energie der Korngrenze theoretisch auf Null reduziert werden kann. In diesem Fall wäre die Mikrostruktur thermodynamisch stabil.

Fremdatome sind neben deren Einfluss auf die Korngrenzenenergie auch Ursache eines anderen Mechanismus, der die Korngrenzen „pinnen“ und so in ihrer Bewegung (kurzzeitig) festhalten kann. Dieser Mechanismus wird im englischen Sprachgebrauch als impurity- oder solute-drag effect bezeichnet und im folgenden Abschnitt erläutert.

5.1.2. Solute-drag effect

Bei dem solute-drag effect handelt es sich um einen Stabilisierungsmechanismus, den Cahn [129], Lücke und Stüwe [130] bereits um die 60er Jahre diskutiert haben. Dabei geht es um den Effekt von Verunreinigungen auf die Mobilität der Korngrenze. Die Autoren thematisieren die Bremswirkung von Verunreinigungsatomen auf die Korngrenzenbewegung in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren wie u. a. der Diffusionsgeschwindigkeit der Fremdatome bezogen auf die Geschwindigkeit der Korngrenze. Die Verunreinigungen wirken dabei einen gewissen „pinning pressure“ auf die Korngrenze aus, der bei hohen Korngrenzengeschwindigkeiten umso größer ist, je höher die Diffusivität der Atome ist. Bei langsamen Geschwindigkeiten der Korngrenzen weisen Verunreinigungen mit einer geringeren Diffusivität den stärkeren Effekt auf. Diese scheinen aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit eine stärkere Bremswirkung auf die Korngrenze auszuüben. Der solute-drag effect ist dabei so stark, dass eine extrem geringe Konzentration an Verunreinigungen schon eine merkliche Reduzierung der Korngrenzenbeweglichkeit verursacht und damit die thermische Stabilität nanokristalliner Materialien signifikant erhöht.

In Abbildung 5.1 ist die Bremswirkung der Verunreinigungen nach Cahn gegen die Korngrenzengeschwindigkeit aufgetragen. Der Verlauf der Kurve ergibt sich aus Gleichung 5.4

$$p_i = \frac{\alpha v C_0}{1 + \beta^2 v^2} \quad (5.4)$$

mit

$$\alpha = 4N_V kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2 \frac{E(x)}{2kT} dx}{D(x)} \quad (5.5)$$

und

$$\alpha/\beta^2 = \frac{N_V}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dE}{dx} \right) D(x) dx \quad (5.6)$$

Dabei ist p_i die rücktreibende Kraft der Verunreinigungen, v die Geschwindigkeit der Korngrenze, C_0 die Konzentration der Verunreinigungen im makroskopischen Festkörper, E die Wechselwirkungsenergie, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und $D(x)$ der ortsabhängige Diffusionskoeffizient. Wie an Gleichung 5.4 zu sehen ist, ist p_i temperaturabhängig und damit bei unterschiedlichen Temperaturen nicht gleich wirksam. In der Literatur finden sich verschiedene Arbeiten, die zu dem Ergebnis kommen, dass der solute-drag effect bei niedrigen Temperaturen zwar sehr wirksam ist, bei hohen Temperaturen jedoch zunehmend an Bedeutung verliert [131, 132].

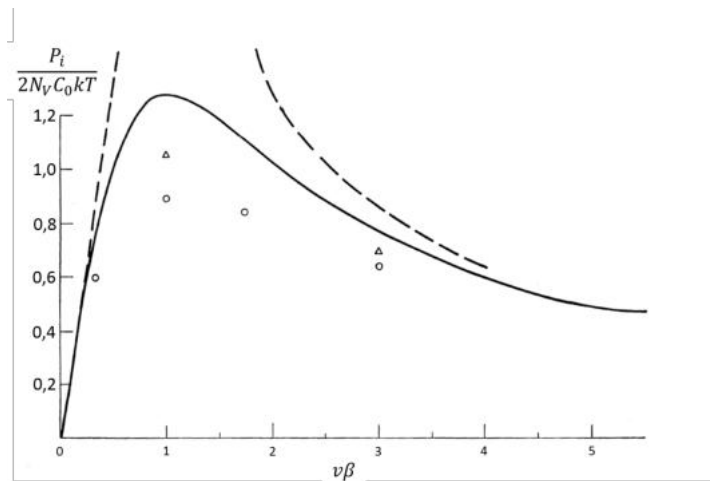


Abbildung 5.1.: Bremswirkung der Verunreinigungen nach Cahn für verschiedene Korngrenzengeschwindigkeiten. Die durchgezogene Linie resultiert aus der Abschätzung nach Gleichung 5.4, die gestrichelte Linie stellt beide Grenzbetrachtungen für hohe und niedrige Geschwindigkeiten dar. Modifiziert nach [129].

Technische Relevanz besitzt der Effekt insbesondere bei der Verwendung von Kornfeinern bei der elektrolytischen Abscheidung. Dabei handelt es sich um Additive, oft auf

organischer Basis, welche im Elektrolyten gelöst werden und sich während des Abscheidvorgangs an der Kathode teilweise mit ins Material einlagern. Dass z. B. Saccharin eine kornfeinende Wirkung bei der elektrolytischen Abscheidung aufweist, ist bereits seit längerem bekannt [54]. Eine genaue Untersuchung der Abscheidemechanismen ist in Arbeiten von Osaka et. al. [133] für Saccharin und Thioharnstoff in Nickel gegeben. Osaka beschreibt die Abscheidung dabei in zwei Stufen mit dem Fazit, dass sich ausschließlich das zuvor ionisierte Schwefelatom des Saccharin-Moleküls im Deposit einlagert. In [134] beschreibt Mockute die Reaktionsmechanismen von verschiedenen Additiven (darunter auch Saccharin) an der Kathodenoberfläche während der ED von Nickel in einem Watts Elektrolyten. Die Ergebnisse der Arbeit stützen die These von Osaka, dass es möglich ist, dass allein der Schwefel des Moleküls eingelagert werden kann. Durch die Adsorption des Moleküls wachsen die Metallionen bevorzugt mit einer anderen Orientierung. Durch Inhibierung wird dabei wie bereits in Kapitel 4 erläutert, die Keimbildungsrate erhöht, wodurch sich unter anderem auch die Morphologie der wachsenden Kristallite ändert. Die Zugabe von Additiven wirkt somit in zweierlei Hinsicht: Die Keimbildungsrate wird erhöht und gleichzeitig wird das Wachstum der Kristallite durch den solute-drag effect bei gängigen Abscheidetemperaturen von ca. 45°C verhindert. Ausgehend davon, dass Schwefel gleichmäßig in das Deposit eingelagert wird (also nicht bevorzugt an Korngrenzen) und wie in Arbeiten von Allart [135] dargestellt nur eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit im Kristallgitter von Nickel besitzt, könnte auch nach der Abscheidung keine bevorzugte Segregation von Schwefel an den Korngrenzen vorliegen. Allerdings wird in Arbeiten von Legros, Dehm, Arzt und Balk beschrieben, dass die Diffusionsgeschwindigkeit entlang von Versetzungen (oder auch Korngrenzen) um Größenordnungen höher liegen kann, als im ungestörten Kristallgitter [136].

5.1.3. Zener Pinning

Einer der bekanntesten Mechanismen, wenn es um das „Pinning“ von Korngrenzen geht, wurde schon in den 40er Jahren von Zener beschrieben [137]. Dieser entwickelte eine Gleichung, welche die Pinning-Kraft p_z von wenigen sphärischen Teilchen einer zweiten Phase auf eine Korngrenze beschreibt.

$$p_z = \frac{3F_V\gamma}{2r} \quad (5.7)$$

Dabei ist F_V und r der Volumenanteil bzw. der Radius der Teilchen und γ die Grenzflächenenergie. Das Pinning der Korngrenzen ist dabei so lange wirkungsvoll, wie die treibende Kraft der Korngrenzenbewegung die Zener-Kraft nicht überschreitet. Über die Gleichsetzung von Gleichung 5.2 und 5.7 lässt sich die daraus resultierende maximale Korngröße bestimmen. Der Mechanismus ist vielfach überprüft und wird bei vielen Materialsystemen ausgenutzt. Neuere Modelle bestätigen das Modell von Zener und erweitern es hinsichtlich z. B. unterschiedlicher Annahmen zu Kornform und Krümmung der Korngrenzen [138–141]. In der Literatur finden sich Arbeiten, die eine thermische Stabilisierung von nc Cu mittels Nanopartikeln (NP) aus ZrO_2 bzw. ZrC bis hin zu ca. $700^\circ C$ beobachtet haben [132]. Koch fasst in [131] diese und weitere Ergebnisse zusammen und kommt zu dem Schluss, dass Zener Pinning von nc Gefügen bei höheren Temperaturen vielversprechender ist als der solute-drag effect. Dies entspricht insofern den Erwartungen, da in Gleichung 5.7 keine Temperaturabhängigkeit enthalten ist, beim solute-drag effect hingegen schon. Viele weitere Arbeiten berichten von einer Stabilisierung nanokristalliner Gefüge bei Temperaturen von einigen hundert Grad [142–144]. Bei den verwendeten Partikeln zum Pinning handelt es sich dabei oft um wenige Nanometer große keramische Teilchen wie SiO_2 oder Al_2O_3 . Typische Volumenanteile liegen unterhalb von 1 %. In den vergangenen zehn Jahren sind auch zunehmend Veröffentlichungen mit der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs, engl. carbon nanotubes) in metallischer Matrix erschienen [145–147]. Die metallische Matrix wurde dabei entweder mittels Elektrodeposition um die vorhandenen CNTs abgeschieden, oder diese wurden dem Bad zugegeben. In beiden Fällen wurden allerdings lediglich dünne Schichten im Mikrometerbereich hergestellt. In Arbeiten von Suarez wurde die thermische Stabilität von CNT verstärktem nc Nickel untersucht, welches mittels HPT hergestellt wurde [148].

5.1.4. Abnormales Kornwachstum

Die bisher beschriebenen Mechanismen zur Stabilisierung der Mikrostruktur gegen thermisch induziertes Kornwachstum können sich unterschiedlich auf das Wachstum der einzelnen Kristallite in einem Metall auswirken. Konkret bedeutet dies, dass das Wachstum bestimmter Kristallite aufgrund einer z. B. günstigeren Orientierung, Nachbarschaftsbeziehungen oder eines inhomogenen Pinnings der Korngrenzen bevorzugt ablaufen kann. Dieser spezielle Fall wird im Folgenden als abnormales Kornwachstum (AGG; engl. ab-

normal grain growth) bezeichnet. Wie bereits beschrieben, „fressen“ Abnormal wachsende Körner dabei ihre Nachbarkörner auf und nehmen selbst so um Größenordnungen größere Dimensionen an. In Arbeiten von Jung [149], Darnbrough [150] oder auch in eigenen, bereits veröffentlichten Arbeiten [114] wurde AGG an elektrolytisch hergestelltem Nickel untersucht. Das Interessante an dem durch den Kornfeiner Saccharin hergestellten nc Nickel ist das Auftreten von zwei unterschiedlichen Stufen von AGG. Die erste Stufe ist bei einer Erwärmung des Materials auf 200°C bis 400°C wirksam und führt zu abnormal wachsenden Körnern, die eine Größe von einigen hundert Nanometer erreichen. Bei ausreichend langer Erwärmung läuft das Wachstum so lange ab, bis das Gefüge erneut einer nahezu monomodalen Verteilung annähert. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf ca. 500°C beginnt dann eine weitere Stufe des AGG. Entgegen der ersten Stufe kommt bei dieser das Kornwachstum ab einem gewissen Anteil abnormal gewachsener Kristallite zum Erliegen. Das resultierende Gefüge weist eine bimodale Korngrößenverteilung auf. Die größeren Kristallite werden dabei bis teilweise über $100\mu\text{m}$ groß und haben eine kubische Form. Dies deutet auf einen unterschiedlichen Wachstumsmechanismus der beiden Stufen des AGG hin. Darnbrough führt den Wechsel des Wachstumsmechanismus auf eine kritische Schwefelkonzentration an den Korngrenzen des Materials zurück [150]. In eigenen Arbeiten werden hingegen zwei Mechanismen als mögliche Ursache für das beobachtete AGG erläutert. Der Erste beschreibt das Pinning durch feine Partikel einer Ni_3S_2 Phase wohingegen der Zweite ein „wetting“ der Korngrenzen, also eine Benetzung mit einer flüssigen Phase für die Bildung kubischer Körner verantwortlich macht [114].

5.2. Mechanische Stabilität

Wie bereits erwähnt, kann Kornwachstum nicht nur durch eine Temperaturerhöhung, sondern auch durch extern aufgebrachte, mechanische Spannungen bzw. Dehnungen in nc Metallen ausgelöst werden. Die prinzipiellen Mechanismen zur Steigerung der Stabilität der Mikrostruktur aus dem vorangegangenen Abschnitt bleiben dabei grundsätzlich erhalten. Dies bedeutet, dass eine erhöhte thermische Stabilität auch mit einer höheren Stabilität gegen spannungs- oder dehnungsinduziertes Kornwachstum einhergeht. Die genaue Ursachen, sowie ein formaler Zusammenhang zwischen anliegender Spannung bzw. aufgebrachter Dehnung und Ausmaß der Kornvergrößerung sind nicht hinreichend

geklärt. Arbeiten von Chen et al. [151] versuchen die Kinetik des mechanisch induzierten Kornwachstums mit Hilfe einer spannungsabhängigen freien Aktivierungsenergie zu beschreiben. Die zugrundeliegenden Messdaten stammen dabei von nc Cu mit Korngrößengradient. Arbeiten von Liao, Valiev et al. beschreiben die HPT-Verformung von nc Ni, welches mittels ED hergestellt wurde und beobachteten ebenfalls Kornwachstum [71]. Meiom et al. beschreiben bei der Untersuchung von Dünnschichten aus nc Platin kein Kornwachstum nach statischen Belastungen (Zugversuche, Indentation), beobachten dies aber im Fall von Ermüdungsversuchen in der Nähe des Risspfades [152]. Dass Kornwachstum bei zyklischen Versuchen und insbesondere in der Nähe von Rissen deutlich eher zu beobachten ist, ist insofern nachvollziehbar, da bei der Ermüdung über die Zyklen eine sehr hohe kummulierte Dehnung in das Material eingebracht wird. Dies betrifft insbesondere die Rissspitze und dessen plastische Zone. Kobler et al. berichten von Kornwachstum bei höheren Dehnungen bei in situ Zugversuchen im TEM mit nc Gold [153]. Die Autoren können zudem den Verformungsmechanismus der Kornrotation sowie Zwillingsbildung und -auflösung anhand von ACOM¹ Messungen im TEM nachweisen. Ähnliche Ergebnisse sind ebenfalls in [154] anhand von nc Nickel Proben beschrieben. In einer Reihe weiterer Arbeiten wird ebenfalls von spannungs- oder dehnungsinduziertem Kornwachstum bei Magnesium [155], Aluminium [156, 157], Cobalt [158], sowie Nickel und Kupfer [159, 160] berichtet. Sehr eindeutig sind die Ergebnisse von Glushko et al., welche ein starkes Kornwachstum (von 200 nm auf 800 nm) von Gold nach einer zyklischen Belastung von 500 Zyklen bei einer Dehnungsamplitude von 2 % beobachten [70]. Zhang und Weertman untersuchten zusätzlich den Einfluss der Temperatur und Reinheit der Proben auf das spannungsgetriebene Kornwachstum von nc Cu, welches durch IGC hergestellt wurde [161]. Die Autoren untersuchten die thermische Stabilität anhand von TEM-Aufnahmen unter zuvor platzierten Härteeindrücken bei unterschiedlichen Haltezeiten. Überraschenderweise fanden die Autoren heraus, dass bei der Probertemperatur von -190°C deutlich mehr Kornwachstum stattgefunden hat, als bei den Härteeindrücken, die unter Raumtemperatur durchgeführt wurden. Es kann sich daher nicht um einen diffusionsgesteuerten Mechanismus des Kornwachstums handeln. Vielmehr ist die höhere mechanische Spannung, die aufgrund der kryogenen Tempera-

¹engl.: Automatic Crystal Orientation Mapping. Verfahren, dass im TEM zur hochauflösenden Bestimmung der Kristallorientierung genutzt werden kann.

turen unterhalb des Eindringkörpers herrscht, die Ursache für das beschleunigte Kornwachstum. Haslam et al. diskutieren auf Basis von MD-Simulationen einen möglichen Einfluss der Korngrenzendiffusion auf die Kopplung zwischen Verformung und Kornwachstum [162].

Die Aktualität dieser Arbeiten zeigt, dass längst nicht alle Fragen bzgl. der mechanischen Stabilität von Metalle geklärt sind.

Teil II.

Material und Methoden

6. Elektrodeposition

Im Folgenden Kapitel soll der in der vorliegenden Arbeit verwendete Aufbau der Elektrodepositionsanlage sowie die exakte Probenherstellung zusammen mit den gewählten Parametern beschrieben werden. Da die Abscheidung aller Proben überwiegend mittels gepulstem Strom erfolgt, wird im Folgenden die Versuchsanlage auch als „PED-Anlage“ bezeichnet.

6.1. Aufbau der PED-Anlage

In Abbildung 6.1 ist der schematische Aufbau der Versuchsanlage für die elektrolytische Abscheidung dargestellt. Viele Komponenten wurden dabei in der lehrstuhleigenen Werkstatt angefertigt. Dies ermöglichte eine hohe Flexibilität was die Wahl und Anpassung verschiedener Versuchsaufbauten angeht.

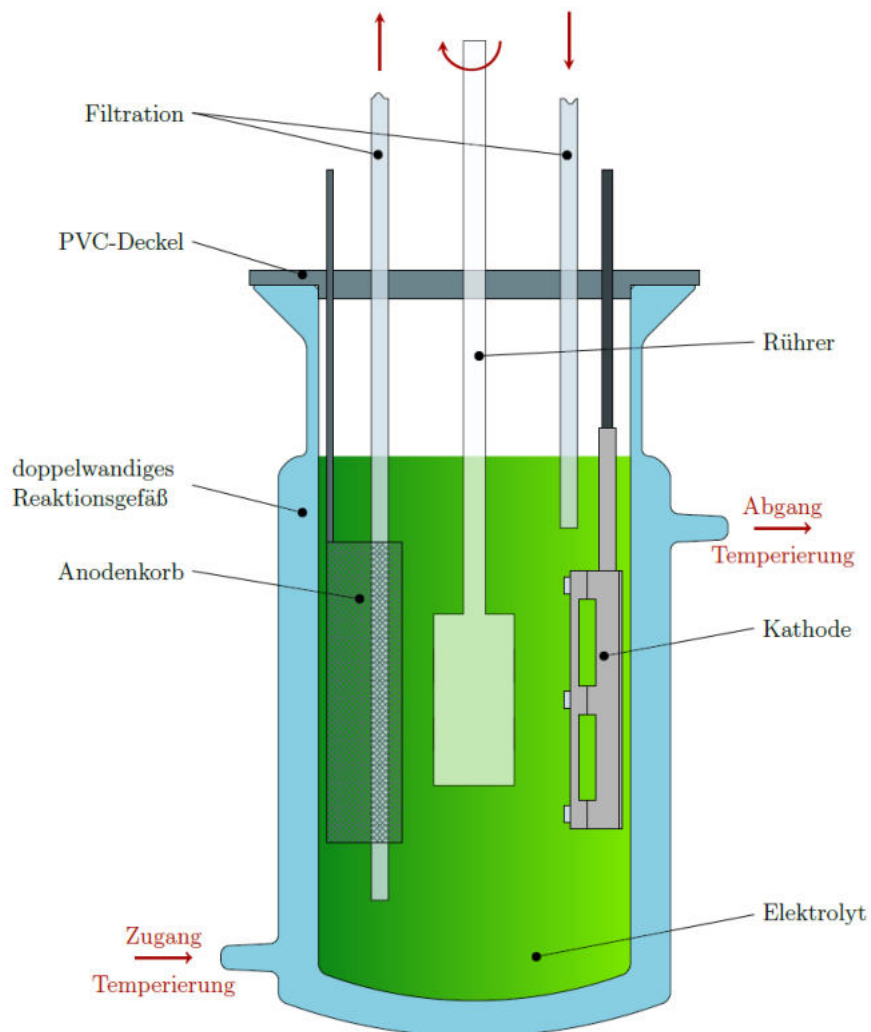


Abbildung 6.1.: Schematischer Aufbau der PED-Anlage die zur Herstellung der Proben verwendet wurde [93].

Die Kernkomponente des Versuchsaufbaus ist ein doppelwandiges Reaktionsgefäß mit zwei Anschlüssen für Zu- und Ableitung der Temperierflüssigkeit. Das Gefäß umfasst ein Volumen von ca. 1,6 l und bietet genug Platz für alle nötigen Komponenten. Dazu zählen:

- ein Anodenkorb aus Titan, welcher mit Nickelkugeln einer Reinheit von $> 99,9\%$

bestückt und mit einem teildurchlässigen Kunststoffschlauch umschlossen wird ¹

- Die Kathodenhalterung mit einer Kupferkathode bestehend aus einem $64\text{ mm} \times 34\text{ mm}$ Kupferblech einer Stärke von 2 mm
- einem Flachbrettrührer aus PVC
- zwei Glasröhrchen für Zu- und Ableitung der Filtration
- der verwendete Elektrolyt auf Basis von Nickelsulfamat

Titan eignet sich als Material für den Anodenkorb aus mehreren Gründen hervorragend. Zum einen bietet es eine hohe Stabilität, zum anderen leitet es dem Strom zu den Nickelkugeln ohne dabei selbst anodisiert zu werden. Der Grund dafür ist die oxidische Schutzschicht, die sich während der Elektrolyse ausbildet und dazu beiträgt, dass die Lebensdauer solcher Bauteile in einem Elektrolyten verhältnismäßig lang ist [109]. Bei der Wahl des Anodenmaterials (Nickel) sind Reinheit und eine ausreichend große Oberfläche² am entscheidendsten. Um die Oberfläche zu erhöhen wurden viele kleinere Nickelkugeln verwendet.

Bei der Wahl des Kathodenmaterials wurde darauf geachtet, dass eine gute Haftung gewährleistet ist, damit sich das Deposit bei der Herstellung von dicken Schichten im Bereich von 1 mm bis 2 mm nicht vom Substrat ablöst oder aufgrund von Eigenspannungen verformt. In vorangegangenen Arbeiten am Lehrstuhl wurden Stahlkathoden verwendet, von denen das Deposit nach der Abscheidung abgelöst werden konnte. Teilweise ist dieses mechanische Trennen der Ni-Schicht von der Kathode mit einem hohem Kraftaufwand verbunden, welcher dazu führt, dass sich die Ni-Schicht verformt und für weitere Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften unbrauchbar wird. Als geeignetes Kathodenmaterial wurde daher Kupfer verwendet. Auf diesem wächst Nickel nahezu untrennbar auf. Dies ermöglicht eine sehr guten Querschliffpräparation bei der es zu keiner Kantenabrundung kommt. Das Deposit kann so auch unmittelbar an der Position untersucht werden, an der das Schichtwachstum beginnt. Ist das Kathodenmaterial störend (z. B. bei der Herstellung von Proben für die mechanische Prüfung), kann es

¹Durch die Teildurchlässigkeit, können Nickelionen in den Elektrolyt gelangen und größere Verunreinigungen wie z. B. oxidierte Nickelpartikel werden von diesem ferngehalten.

²Die Anodenoberfläche sollte ca. zehnmals so groß sein, wie die Kathodenoberfläche.

durch Fräsen und Schleifen schnell und einfach vom Deposit entfernt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die Agitation des Bades eine entscheidende Einflussgröße auf die Abscheidung der Nickelschichten. Daher ist die Wahl eines geeigneten Rührers entsprechend wichtig. Die homogenste Abscheidung über die gesamte Kathodenfläche wurde mit einem Flachbrettrührer erzielt, der in seiner Ausdehnung die Länge der Kathode überschreitet. Auf diese Art wird auf der gesamten Oberfläche der Kathode eine möglichst gleichmäßige Strömung erzielt. Das Material des Rührers besteht aus PVC, da dies eine ausreichende Beständigkeit im Elektrolyten und gute Verarbeitungseigenschaften aufweist. Der Antrieb des Rührers wurde über einen kugelgelagerten Motor, welcher im Deckel des Reaktionsgefäßes integriert wurde, bewerkstelligt. Auf diese Art wurde auch die reproduzierbar exakte Positionierung des Rührers gewährleistet.

Für die Filtration wurden verschiedene Laborfilter getestet. Da Sulfamatbäder relativ anfällig für Verunreinigungen sind, ist das regelmäßige Wechseln des Filters entscheidender als Unterschiede verschiedener Filtertypen. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass die Wahl eines kostengünstigen Kraftstofffilters (MAHLE KL 13 OF) die Anforderungen deutlich erfüllen. Dieser wurde nach jeder Abscheidung getauscht und entsorgt, wodurch eine immer gleichbleibende Qualität der Depositoberfläche erzielt wurde.

Bei dem Elektrolyten der zur Probenherstellung aller Proben der vorliegenden Arbeiten verwendet wurde, handelt es sich um einen auf Basis von Nickelsulfamat angesetzten Elektrolyten. Dieser zeichnet sich, wie bereits in Abschnitt 4.3 erwähnt, durch eine hohe Flexibilität bei der Wahl möglicher Stromdichten, sowie sehr geringen Eigenspannungen im Depositmaterial aus. Gerade der letzte Punkt ist besonders wichtig für die Herstellung von Proben zur mechanischen Prüfung. Die genaue Elektrolytzusammensetzung ist in Tabelle 6.1 gegeben.

Inhaltsstoff	Summenformel	Menge (ml/l)
Nickelsulfamat	$Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	595
Nickelchlorid (Hexahydrat)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	5
Borsäure	H_3BO_3	35
Natriumlaurylsulfat	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	0,2
dest. Wasser	H_2O	Rest (404)

Tabelle 6.1.: Elektrolytzusammensetzung des Basiselektrolyten. Additive, die im Rahmen unterschiedlicher Versuchsserien variiert wurden, sind nicht aufgelistet.

Zusätzlich zu dem hier beschriebenen Basiselektrolyten wurden für unterschiedliche Versuchsserien noch diverse Additive beigemischt. Hauptsächlich kamen dabei die Kornfeiner Saccharin sowie dessen Natrium-Salz, Butindiol und Manganchlorid zum Einsatz.

6.2. Additive

Ohne den Einsatz von kornfeinenden Additiven ist es nicht möglich, makroskopische Proben mit nc Gefüge herzustellen. In der Literatur wird zwar vereinzelt davon berichtet, bei der ED von Nickel Korngrößen von ca. 100 nm ohne die Verwendung organischer Additive zu erreichen [163], diese Ergebnisse sind allerdings oft der Tatsache geschuldet, dass nur dünne Schichten hergestellt werden oder die Korngröße nur nahe des Substrats bestimmt wird. Abbildung 6.2 veranschaulicht, dass das Kornwachstum zu Beginn des Abscheidvorgangs noch sehr keimbildungsdominiert verläuft, sich aber nach wenigen Mikrometern ändert, was sich in deutlich größeren Korngrößen äußert.

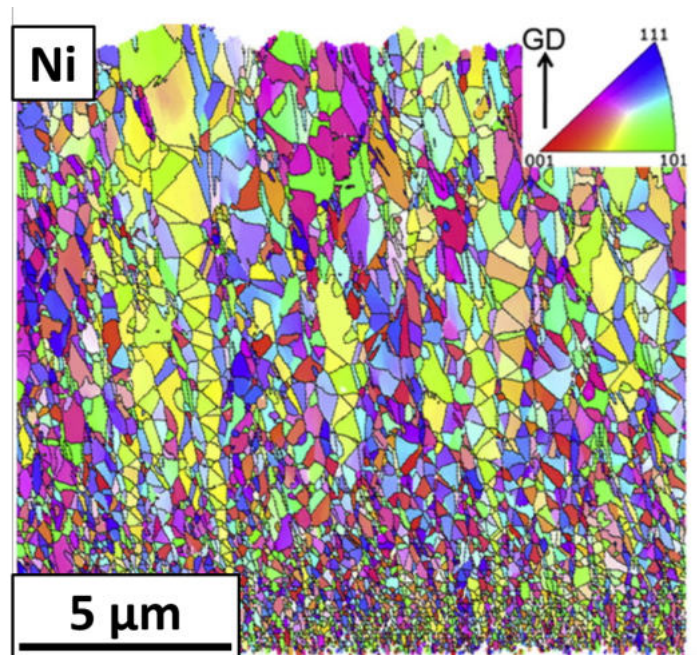


Abbildung 6.2.: EBSD-Aufnahme (Inverse Polfigur) eines Querschliffs einer Nickel-Schicht. Die Schicht wurde mittels eines Watts Elektrolyten ohne die Verwendung organischer Additive hergestellt (modifiziert nach [53]).

Da für die mechanische Prüfung der Proben allerdings makroskopische Proben und somit Schichtdicken von mindestens 1 mm sowie Korngrößen im Bereich deutlich kleiner als 100 nm erzielt werden sollten, ist die Verwendung von Additiven unumgänglich.

Als eines der verbreitetsten Additive bei der Nickelabscheidung wurde Saccharin bzw. dessen Natriumsalz verwendet. In erster Linie wirkt Saccharin als Inhibitor, Glanzbildner und Kornfeiner. Zudem wirkt sich dessen Verwendung auf die Textur des Deposits aus. Während ohne Saccharin das Wachstum der Kristallite kolumnar und mit einer deutlichen (100) Vorzugsorientierung verläuft, ändert sich die Morphologie unter Verwendung von Saccharin zu einer gleichmäßigen, eher globularen Kornform und die Textur zugunsten der (111) Orientierungen [164–166]. In Sulfamatbädern tritt eine Sättigung der Wirkung von Saccharin bei Konzentrationen von ca. 2 g/l auf [93].

Neben Saccharin wurde teilweise auch noch Butindiol in geringen Konzentrationen dem Elektrolyten beigemischt. Neben seiner Funktion als Leveler während der Abscheidung erzeugt das Additiv Zugeigenspannungen im Deposit. Diese wirken den durch eine hohe

Dosierung von Saccharin erzeugten Druckeigenstressungen entgegen und sorgen damit für ein eigenspannungsarmes Deposit [96].

Für wenige Versuchsserien wurde zudem das metallische Additiv Manganchlorid substituierend oder in Kombination mit den organischen Additiven verwendet. Leider konnte die alleinige Zugabe von Manganchlorid keine Kornfeinung in den nc Bereich ermöglichen.

6.3. Prozessparameter

Da in vorangegangenen Arbeiten am Lehrstuhl für experimentelle Methodik eine detaillierte Parameterstudie zur optimalen Abscheidung von nc Nickel durchgeführt wurde [93], sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abscheidebedingungen bis auf die Variation der Additive nahezu immer gleich (sofern es nicht an entsprechender Stelle anders angegeben ist). Die Abscheidetemperatur wurde auf 45°C eingestellt, die Zusammensetzung des Basiselektrolyten, die Badbewegung und Filtration nie verändert und der pH-Wert auf ca. 3,5 durch manuelle Nachdosierung konstant gehalten. Zu Beginn der Arbeit wurde die PED-Anlage hinsichtlich einiger Bedingungen wie Badbewegung und Filtration optimiert.

Die Abscheidung wurde galvanostatisch durchgeführt bei einer Stromdichte von $45 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, einer on-Zeit von 5 ms und einer off-Zeit von 10 ms. Der Abstand zwischen Kathode, Anode und Rührer konnte durch die Optimierung der Anlage ebenfalls mit einer hohen Positioniergenauigkeit konstant gehalten werden. Für die Abscheidung einer ca. 2 mm dicken Probenplatte unter den gewählten Parametern wird eine Zeit (inklusive Vorbereiten und Reinigen der Anlage; Ansetzen eines frischen Elektrolyten) von ca. 9 Tagen benötigt. In den Tabellen 6.3 und 6.4 sind die wichtigsten Parameter, die in der vorliegenden Arbeit zur Probenherstellung verwendet wurden aufgeführt. Dabei ist J_- bzw. J_+ die anodische bzw. kathodische Stromdichte während der Abscheidung und t_- , t_+ , bzw. t_0 die Pulsdauer der entsprechenden Pulse bzw. Ruhephase. Der Wahl dieser Stromparameter geht eine umfangreiche, wissenschaftliche Parameterstudie geeigneter Stromparameter für die Herstellung von dicken nc Nickelproben voraus.

Abbildung 6.3.: Probentabelle der wichtigsten Additivkonzentrationen und Stromparameter, welche in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Die umfangreichsten Untersuchungen wurden mit den fettgedruckten Probenparametern durchgeführt.

Additive	J_+ (mA/cm ²)	J_- (mA/cm ²)	t_+ (ms)	t_- (ms)	t_0 (ms)	Bemerkung
ohne	0	45	0	5	10	Referenz "mc"
3,2 g/l MnCl ₂	0	45	0	5	10	
0,1 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S	0	45	0	5	10	Einfluss Saccharin Konzentration
0,2 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S	0	45	0	5	10	
0,4 g/l C₇H₅NO₃S	0	45	0	5	10	
0,6 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S	0	45	0	5	10	
0,8 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S	0	45	0	5	10	
1,0 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S	0	45	0	5	10	
2,0 g/l C₇H₅NO₃S	0	45	0	5	10	
10,0 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S	0	45	0	5	10	
0,4 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	0	45	0	5	10	Natriumsalz des Saccharin (pH- neutral)
0,8 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	0	45	0	5	10	
1,0 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	0	45	0	5	10	
2,0 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	0	45	0	5	10	
0,1 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂ 3,2 g/l MnCl ₂	0	45	0	5	10	
0,2 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂ 3,2 g/l MnCl ₂	0	45	0	5	10	
0,4 g/l C ₇ H ₅ NO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂ 3,2 g/l MnCl ₂	0	45	0	5	10	
0,4 g/l C₇H₄NNaO₃S 0,02 g/l C₄H₆O₂	0	45	0	5	10	
0,4 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂ 3,2 g/l MnCl ₂	0	45	0	5	10	

Abbildung 6.4.: Probentabelle einiger Parameter zur Stromumkehrabscheidung („pulse reverse plating“), welche in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

Additive	J₊ (mA/cm ²)	J₋ (mA/cm ²)	t₊ (ms)	t₋ (ms)	t₀ (ms)	Bemerkung
3,0 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂	45	60	3	5	10	"pulse reverse plating"
3,0 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂	45	60	5	5	10	
0,4 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂	45	60	3	5	10	
0,4 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂	45	60	4	5	10	
0,4 g/l C ₇ H ₄ NNaO ₃ S 0,02 g/l C ₄ H ₆ O ₂	45	45	4	5	10	

7. Probenpräparation

Die Anforderungen an die Probenpräparation sind je nach Messverfahren und Fragestellung sehr hoch. Diese umfassen in der vorliegenden Arbeit Schliﬀpräparationen für verschiedene Messverfahren im REM sowie die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften unter statischen und zyklischen Belastungen. Bedingt durch die Tatsache, dass in der vorliegenden Arbeit vornehmlich Mikrostrukturen im μm Bereich untersucht werden, müssen metallografische Schliﬀe entsprechend gut präpariert werden. Für die mechanische Prüfung ist es ebenso wichtig, möglichst glatte Oberflächen zu erzielen, damit nicht eventuelle Fehlstellen bei zyklischer Belastung zu vorzeitigem Probenversagen durch eine verfrühte Rissinitiierung führen. Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte der Probenpräparation für die unterschiedlichen Anwendungsfälle kurz erläutert.

7.1. Probenentnahme

Der erste Schritt nach Beendigung des Abscheideprozesses liegt in der Probenentnahme. Nach dem Entfernen der mit Nickel beschichteten Kupferkathode aus dem Elektrolyten, wird diese für die weitere Bearbeitung gereinigt. Dies geschieht durch gründliches Abspülen mit Wasser, gefolgt von einer anschließenden Reinigung im Ultraschallbad mit Ethanol. Da sich die Nickelschicht nicht ohne weiteres mechanisch vom Kupfersubstrat trennen lässt, muss dieses (falls erforderlich) entfernt werden. Lediglich für die Untersuchung von Querschliffen, ist es sinnvoll, das Substratmaterial nicht vom Deposit zu trennen, da so auch der anfängliche Bereich der Deposition durch die Grenzfläche gut erkennbar ist. Für alle weiteren Proben, insbesondere für die Präparation von Proben für die mechanische Prüfung wird die Kupferplatte mittels Fräsen grob entfernt. Anschließend werden die Proben aus der Platte mittels Funkendrahterosion in die gewünschte Form geschnitten. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für die komplexen Geo-

metrien der Proben für die mechanische Prüfung. Eigene Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass die Wärmeeinflusszone beim Erodieren vernachlässigbar klein ist¹. Abbildung 7.1 zeigt ein Bild einer fertig abgeschiedenen Nickel-Platte (von oben).

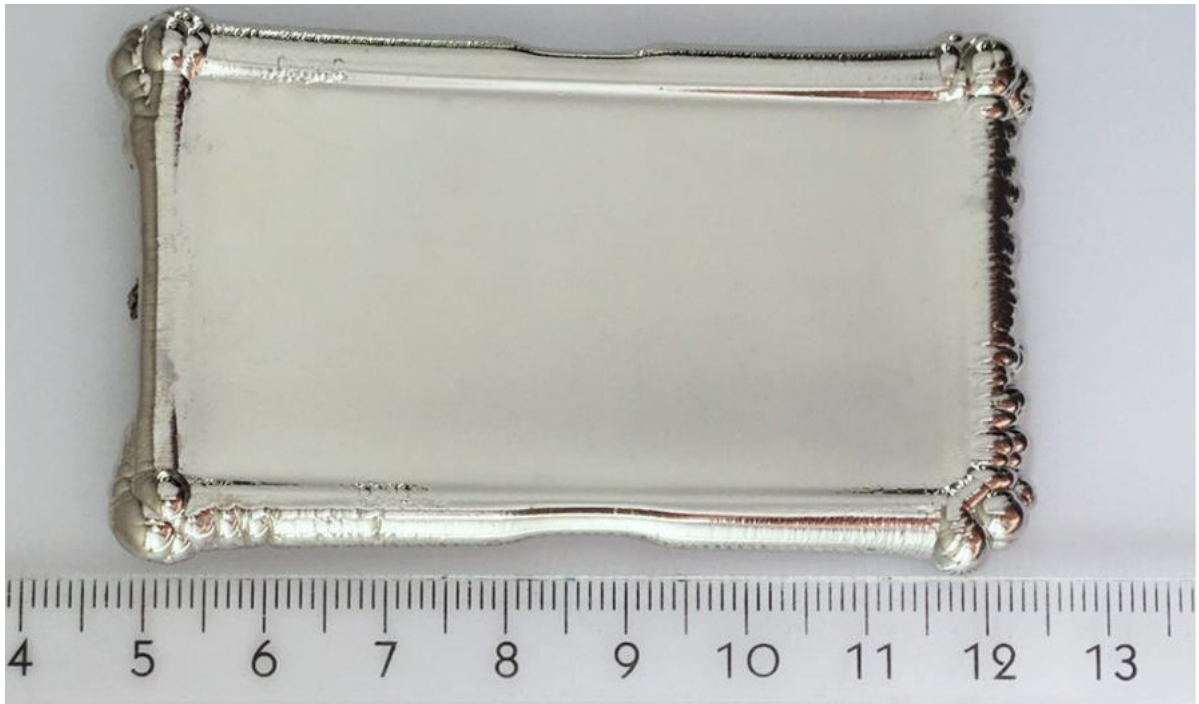


Abbildung 7.1.: Fertig abgeschiedene PED-Platte aus nc Nickel. Die glänzende Oberfläche spricht für die gute Badqualität.

7.2. Schliffpräparation

Da durch das Fräsen nicht die kompletten Kupferrückstände entfernt werden und sich zudem durch die zerspanende Fertigung innerhalb einiger zehn Mikrometer nahe der Oberfläche teilweise sehr starke Eigenspannungen ausbilden können, wird diese durch Schleifen entfernt. Dabei wird unter Wasserkühlung beginnend mit einer Körnung von 600 die Oberfläche sukzessive abgetragen. Dienen die Proben der mechanischen Prü-

¹Es wurden an diversen REM Aufnahmen versucht, eine Gefügeänderung im erodierten Randbereich auszumachen, allerdings muss diese kleiner als die durchs Schleifen und Polieren resultierende Kantenabrundung – und damit maximal wenige Mikrometer – sein, da keine Änderungen festgestellt werden konnten.

fung, genügt ein letzter Schleifgang bei einer Körnung von 4000. Danach wird die Probe gründlich im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt. Das Entfernen dieser Schicht sorgt zusätzlich dafür, dass ein Einfluss des Substrats auf die Eigenschaften des Deposits ausgeschlossen wird. Diverse Voruntersuchungen und Literaturaussagen [167–172] bestätigen, dass der Einfluss des verwendeten Substrats auf die Mikrostruktur des abgeschiedenen Materials sich nur auf einen relativ kleinen Bereich von ca. $1\ \mu\text{m}$ der Schichtdicke beschränkt. Sollen REM Aufnahmen, XRD-Messungen oder andere oberflächensensitive Messungen durchgeführt werden, muss die Probe im Anschluss weiter poliert werden. Die Polierstufen werden mittels Lubrikant und Diamantsuspensionen der Körnung $3\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ jeweils mindestens 5 min durchgeführt. Danach folgt eine zusätzliche Politur mit einer oxidischen Poliersuspension (OPS). Diese enthält feine Al_2O_3 oder SiO_2 Nanopartikel einer Größe von ca. $40\ \text{nm}$. Nach jedem Schritt (insbesondere nach der OPS-Politur) müssen die Proben sehr gründlich mit Wasser und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt werden. Gerade OPS-Partikel bleiben sonst leicht an der Oberfläche haften und erschweren die Analyse im REM.

Für die Proben zur Bestimmung der Dauerschwingfestigkeit, ist es zusätzlich erforderlich die Randbereiche, welche durch das Erodieren oxidiert sind, zu präparieren. Mit der gleichen Körnungen, die beim Schleifen der Flächen verwendet werden, wird dieser Randbereich mit einem Dremel geschliffen.

7.3. Ionenstrahlpräparation

Für besonders oberflächensensitive Messungen wie z. B. EBSD-Aufnahmen² ist manchmal eine rein mechanische Politur nicht ausreichend. Gerade bei weichen Materialien bildet sich durch den Schleif- und Poliervorgang eine verformte Schicht an der Probenoberfläche. Der Sinn der Politur besteht nun darin – neben einer zusätzlichen Einebnung der Probenoberfläche – diese Schicht zu entfernen. Gelingt dies auf konventionellem Weg nicht, müssen alternative Präparationsmethoden wie die Elektropolitur oder die Ionenpolitur angewendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde lediglich bei wenigen Messungen auf das Verfahren der Ionenstrahlpräparation zurückgegriffen. Meistens genügt der mechanisch-chemische An-

²Electron backscatter diffraction.

griff der OPS-Politur um die verformte Schicht, welche bei nc Materialien aufgrund der hohen Härte ohnehin nicht sehr ausgeprägt ist, zu entfernen. Wurden OPS-Partikel auf der Probenoberfläche nicht vollständig durch die Reinigung im Ultraschallbad entfernt, konnte dies durch eine Ionenstrahlpräparation nachträglich bewerkstelligt werden. Neben der Präparation von makroskopischen Proben wurde das Verfahren zum Dünnen von TEM-Proben eingesetzt.

7.4. Präparation von TEM-Proben

Für die Bildanalyse im TEM, STEM-Aufnahmen³ im REM oder TKD-Aufnahmen⁴ ist es notwendig, elektronentransparente Schichten herzustellen. Dafür muss die Probe bis auf ca. 100 nm Dicke gedünnt werden. Prinzipiell gibt es zwei unterschiedliche Arten von TEM-Proben:

- Zielpräparationen mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB, engl. focused ion beam) und
- gedünnte und lochgeätzte Proben.

Bei der Zielpräparation mittels FIB kommen meist Galliumionen zum Einsatz, die bei dem Großteil der Geräte verwendet wird. Alternativ existieren auch modernere FIB Systeme, die mit Xenonionen arbeiten. Mit solchen Geräten sind zum einen höhere Ströme erreichbar, was einen Geschwindigkeitsvorteil bei der Präparation mit sich bringt [173], zum anderen und weitaus wichtigeren Vorteil gehört allerdings die deutlich geringere Schädigung der Probe durch Implantation von FIB Ionen [174,175] aufgrund der inerten Natur von Xenon. Da so ein Gerät im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung stand, mussten anfallende Zielpräparationen mit einem Gallium-FIB durchgeführt werden.

Da in den hier untersuchten Proben meist keine Zielpräparation nötig war, wurden gedünnte und lochgeätzte Proben hergestellt. Die Vorbereitung der Proben geschieht dabei wie folgt:

- Schleifen einer Probenseite bis 2500er Körnung.

³Scanning transmission electron microscopy

⁴Transmission kikuchi diffraction

- Aufkleben der Probe mit der glatten Seite auf eine Halterung.
- Schleifen der anderen Probenseite auf eine Dicke von wenigen 100 μm .
- Ablösen der Probe und Ausstanzen zu einer Scheibe mit 3 mm Durchmesser.
- Erneutes Aufkleben der Scheibe und weiteres Dünnen auf ca. 50 μm . Letzte Stufe ebenfalls bei einer Schleifkörnung von 2500.

Nach diesen Schritten stehen zwei Möglichkeiten zu Verfügung, die beide in der vorliegenden Arbeit Anwendung fanden. Entweder werden die Proben elektrolytisch gedünnt, oder sie werden mittels Kalottenschliff auf eine Dicke von ca. 10 μm geschliffen und anschließend mittels Argonionen weiter gedünnt. In beiden Fällen wird die Probenmitte abgetragen bis ein feines Loch entsteht. Die Probenkanten in unmittelbarer Nähe zum Loch weisen bei richtiger Präparation eine geeignete Dicke zur Transmission von Elektronen auf. Beim elektrolytischen Dünnen wird die Probe in einem entsprechenden Gerät ⁵ eingebaut und in einen Elektrolyten getaucht. Die Probe ist dabei als Anode geschaltet und wird beim Starten des Prozesses teilweise aufgelöst. Der Abtrag wird in der Probenmitte dadurch unterstützt, dass der Elektrolyt in einem feinen Strahl auf das Zentrum der Probe gerichtet wird. Entsteht ein Loch, stoppt der Prozess automatisch. Das Verfahren ist relativ zeiteffizient und eignet sich insbesondere für die Präparation gleich mehrerer Proben hintereinander, da die Vorbereitungszeit und das Säubern der Anlage nach der Präparation den Großteil der Zeit in Anspruch nimmt.

Beim Kalottenschliff wird hingegen eine (oder wahlweise beidseitig je eine) Mulde in der Probenmitte erzeugt. Nach dem Vorgang sollte die Probendicke in der Mitte nur noch ca. 10 μm betragen. Die so präparierte Probe wird dann in ein spezielles Gerät zum Dünnen mittels Argonionen eingebaut. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um das „precision ion polishing system“ (PIPS) der Firma Gatan. Dabei wird die Probe von beiden Seiten mit einem Ar-Ionenstrahl beschossen bis ein Loch in der Probenmitte entsteht. Einige Präparationsversuche haben gezeigt, dass eine Kombination aus elektrolytischem Dünnen gefolgt von einem „Nachdünnen“ mittels PIPS mitunter die besten Ergebnisse zeigt.

⁵In der vorliegenden Arbeit wurde die Präparation mit der TenuPol-5 der Firma Struers durchgeführt.

In jedem Fall sollten zu lange Präparationsdauern unter dem Ionenstrahl vermieden werden, da dies aufgrund des Energieeintrags (Temperatur und/oder Impuls) unter Umständen bei nc Metallen zu Kornwachstum führen kann [176].

7.5. Probendesign

Abbildung 7.2 zeigt eine Zusammenstellung der gewählten Probengeometrien für die unterschiedlichen Versuche. Es wurde darauf geachtet, dass die abgeschiedene Platte möglichst ideal ausgenutzt wurde, da die Herstellung des Probenmaterials oft den zeit- aufwändigsten Faktor für das Produzieren von Versuchsergebnissen darstellt.

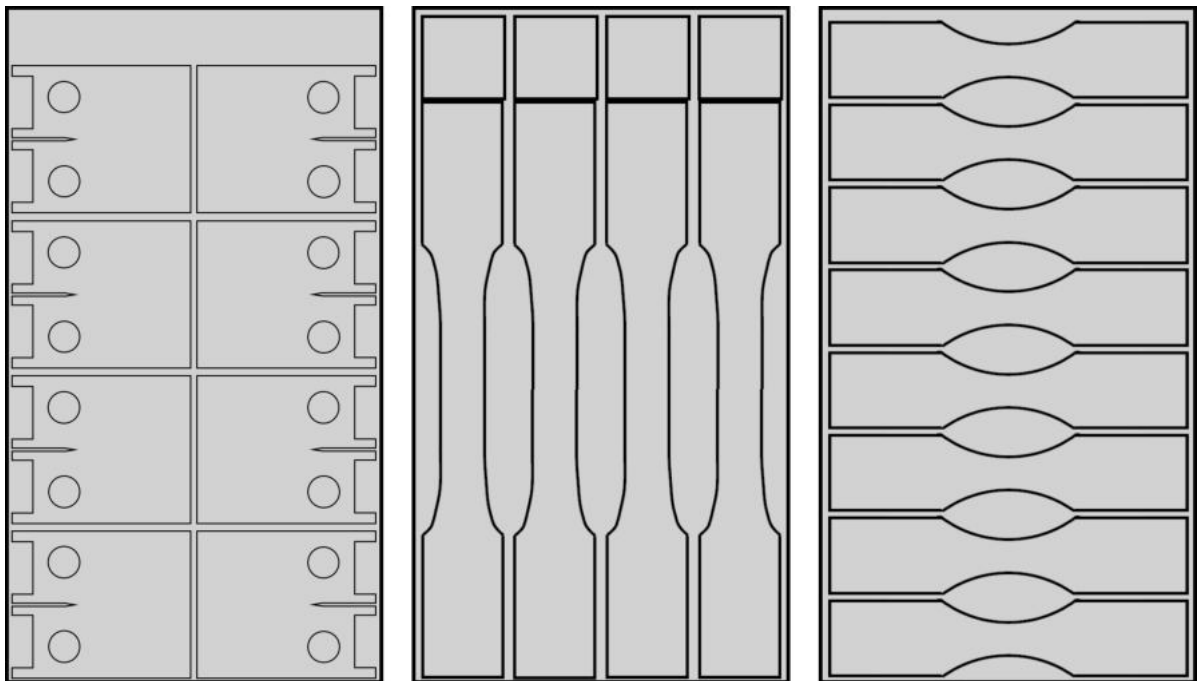


Abbildung 7.2.: Schematische Darstellung der gewählten Probengeometrien für die unterschiedlichen Versuche. Links: Modifizierte CT-Proben. Mitte: Zugproben und Reststücke zur Charakterisierung. Rechts: Proben für Dauerschwingversuche.

Die Probenform der Zugproben war bereits am Lehrstuhl etabliert und wurde in früheren Arbeiten hinsichtlich einer möglichst homogenen Spannungsverteilung simuliert. Für die CT-Probengeometrie, welche auf der Probengeometrie der Norm ASTM 674-13

beruht, musste eine neue Halterung konzipiert werden. Aufgrund der Plattengröße der PED-Platten, musste vom vorgeschlagenen minimalen Wert für die Probengröße W abgewichen werden. Es wurde eine deutlich kleinere Probengeometrie mit $W = 12 \text{ mm}$ gewählt, was eine teilweise sehr schwierig zu realisierende Versuchsdurchführung bedingt. Ebenso die geringe Probendicke von $B = 1 \text{ mm}$ erschwert die Befestigung der Stromeinleitung für Risslängenmessungen nach der Potentialmethode. Die Befestigung der Stromeinleitung und der Messstellen erfordern es, die Probe lokal zu erhitzen (Löten, Punktschweißen). Außerdem ist die Anbringung der Kabel an Proben so kleiner Dicke nicht wie üblich realisierbar. Aus diesem Grund wurden vier „Stützstellen“ in das Probendesign integriert, an denen die Kabel befestigt werden konnte. Diese Stützstellen sind ausreichend weit von dem untersuchten Probenbereich entfernt, sodass eine Beeinflussung des Gefüges durch das Erwärmen beim Löten ausgeschlossen werden kann. Die Wahl der Stellen wurde ansonsten nach den Ergebnisse der Arbeiten von Aronson und Ritchie [177] getroffen. Als Kerbgeometrie wurde ein Chevron-Kerb zur besseren Risssinitiierung gewählt. Da diese miniaturisierte CT-Probengeometrie inklusive Halterung und Möglichkeiten der Befestigung der Stromeinleitung und Messstellen erst im Laufe der Promotion am Lehrstuhl etabliert wurde, wurden teilweise Risswachstumsuntersuchungen an einseitig gekerbten Proben (SENT-Proben, engl.: single edge notch tensile) auf Basis der Zugproben durchgeführt. Im Rahmen der Etablierung der Potentialmethode, wurde diese Geometrie auch mit Stützstellen für die Potentialmessstellen versehen. Abbildung 7.3 zeigt eine detaillierte Darstellung von CT- und Zug- bzw. SENT-Probe.

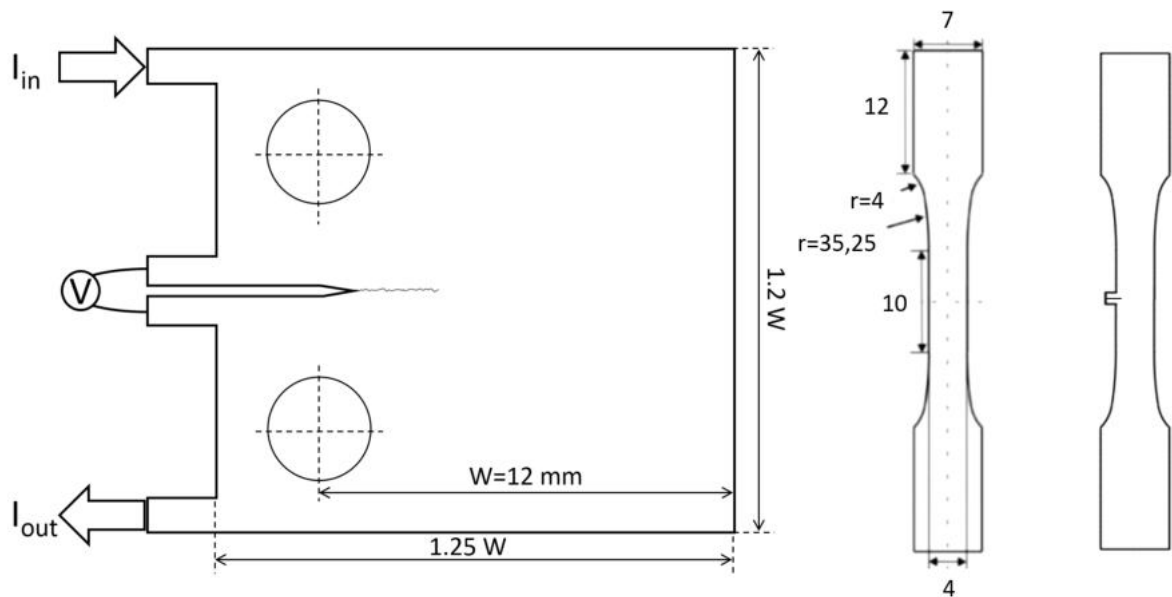


Abbildung 7.3.: Schematische Darstellung der gewählten Probengeometrien für die Untersuchung des Risswachstums. Links: CT-Probe mit Potentialmessstellen und Stromeinleitung. Rechts: Zugproben und SENT-Probe mit Stützstellen zur Potentialmessung. Diese verhindern bei der SENT-Geometrie auch eine Gefügeveränderung durch die Wärmeeinflusszone beim Löten.

8. Experimentelle Methoden

8.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Funktionsweise und der prinzipielle Aufbau eines REMs werden als bekannt angenommen. Daher wird im Folgenden nur auf die für die vorliegende Arbeit essentiellen Messverfahren eingegangen.

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Sigma (VP) der Firma Zeiss mit Schottky-Emitter. Die praktisch erzielbare Auflösung liegt bei ca. 10 *nm*. Neben einem Standard Sekundärelektronen-Detektor (SE-Detektor), ist ein Inlens-Detektor für topographische Aufnahmen in hoher Auflösung integriert sowie ein unter der Säule sitzender Rückstreu-Detektor. Durch die sog. Gemini-Optik¹ der Firma Zeiss wird dafür gesorgt, dass der Bereich unter der Elektronensäule nahezu feldfrei ist und somit eine ausgezeichnete Abbildung auch bei magnetischen Proben wie Nickel gewährleistet. Neben einem EBSD-Detektor für die Bestimmung der Kristallorientierung ist zur chemischen Analyse zudem ein EDX Detektor montiert. Beide Detektoren sind Produkte der Firma Oxford Instruments.

Zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden am REM gehören:

- Abbildungen im SE- und RE-Kontrast,
- STEM-Aufnahmen,
- EBSD-Messungen,
- TKD-Messungen,
- EDX-Analysen,

¹Markenname der Firma Zeiss für einen speziellen Aufbau der Objektivlinsen.

- in situ Versuche (Zug, Ermüdung) mit digitaler Bildkorrelation (DIC)

Während Abbildungen im SE-Kontrast den entsprechenden Bedingungen wie Vergrößerung und Art der Probe (z. B. Bruchfläche, Höhenunterschiede) angepasst werden müssen, haben sich für RE-Aufnahmen folgende Aufnahmebedingungen als optimal herausgestellt:

- Arbeitsabstand von 4 *mm* oder weniger
- Beschleunigungsspannung zwischen 10 *kV* und 15 *kV*
- Blendengröße: 60 μm
- Rauschreduzierung: „line avg.“ mit $N = 5$
- Scangeschwindigkeit für die Bildaufnahme: 8 oder 9

Für STEM-Messungen muss die Beschleunigungsspannung an die Probendicke angepasst oder eine geeignete Probenstelle gesucht werden. Allgemein werden STEM-Aufnahmen allerdings bei höheren Beschleunigungsspannungen bis 30 *kV* durchgeführt. Der Arbeitsabstand sollte dabei so gering wie möglich sein. Praktisch empfiehlt sich ein Arbeitsabstand von 1,5 *mm* bis 2 *mm*.

Bei EDX-Messungen sollte die Probe nach Möglichkeit exakt auf einen Arbeitsabstand von 8,5 *mm* gebracht und die Beschleunigungsspannung den zu analysierenden Elementen angepasst werden. Als Faustregeln gilt:

$$\text{Beschleunigungsspannung} = 2 \cdot \text{Energie der charakteristischen Strahlung.}$$

Zudem muss die Verweilzeit lang genug gewählt werden, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Dies ist durch die Wahl einer größtmöglichen Blende (im Fall des Zeiss Sigma entspricht dies einer 120 μm Blende) gewährleistet.

Die besten Ergebnisse bei EBSD-Messungen für nc und ufg Proben wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 12 *kV*, einer Detektorposition von 205 *mm* (bezogen auf die Ausgangsposition des Detektors in horizontaler Richtung), einem Arbeitsabstand von 15 *mm*, der 60 μm -Blende und einer Schrittweite von 20 *nm* erzielt. Eine größere Blende bringt keinen Geschwindigkeitsvorteil und verschlechtert nur die Auflösung,

während bei einer kleineren Blende die Messzeiten zu lang und der Kontrast der Kikuchi-Pattern zu schlecht wird. Da bei hohen Vergrößerungen und langen Messzeiten Proben- und Strahldrift ein generelles Problem darstellen, empfiehlt es sich Probenpositionierung, Fokussierung und Einstellen aller Parameter vorzunehmen und dann das System mindestens eine halbe Stunde „ausdriften“ zu lassen. Wichtig ist auch eine möglichst konstante Temperatur im Labor. Um eine auftretende Drift während der Messung bewerten und korrigieren zu können, wird unmittelbar vor und hinter jeder Messung ein Bildeinzug mit den am EBSD-Detektor befindlichen „forward-scatter-Detektoren“ gemacht. Durch Vergleich beider Bilder lässt sich die Drift über die Messung relativ gut korrigieren. Wichtig ist zudem die Optimierung der Kikuchi-Pattern-Erkennung in der Software. Ein guter Kompromiss zwischen Messzeit und Indizierungsrate ist:

- Binning: 4 x 4
- Verstärkung: hoch
- statischer Untergrund mit 200 Frames
- dynamischer Untergrund mit 2 oder 3 Frames zur Mittelung

Da der größte Störfaktor (neben der Drift) bei der Aufnahme die Kontamination der Probenoberfläche ist, sollten Probenkammer und Probe entsprechend sauber und gründlich gereinigt sein und die Messung bei einem möglichst guten Vakuum gestartet werden. Im letzten Abschnitt vor Vollendung der vorliegenden Arbeit wurde zudem ein Plasmacleaner angeschafft, um das Problem der Probenkontamination noch weiter zu reduzieren. Für TKD-Messungen in Transmission wurden ähnliche Einstellungen verwendet. Allerdings eine höhere Beschleunigungsspannung von 22 *kV*. Der Arbeitsabstand ist bedingt durch das Messverfahren so gering wie möglich zu wählen. Praktisch haben sich 2 *mm* als sehr gut herausgestellt. Die Probe ist dabei nicht gekippt und damit senkrecht zum einfallenden Strahl. Bedingt durch diesen geometrischen Messaufbau, wird der Detektor 5 *mm* weiter auf eine Position von 210 *mm* gefahren. Dadurch wird der Detektor trotz senkrechter Probenstellung genug ausgeleuchtet. Prinzipiell wurde sich am Aufbau an den Arbeiten von Keller und Geiss [178], sowie Trimby [179] orientiert.

8.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wurde in der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen dazu verwendet, die Korngröße des nc Ausgangsmaterials zu bestimmen. Zudem können ergänzend zu EBSD-Messungen Informationen über die Textur gewonnen werden. Da es sich bei der röntgenographischen Texturanalyse und Korngrößenbestimmung allerdings um integrale Messverfahren handelt, werden keine lokalen Informationen gewonnen und es können keine Aussagen über z. B. die Kornform gemacht werden. Aus diesem Grund wurde der Großteil der Charakterisierung der Textur auch anhand von EBSD-Messungen durchgeführt.

Scherrer zeigte bereits 1918, dass eine Verbreiterung der Beugungspeaks bei der Röntgendiffraktometrie mit der Kristallitgröße des untersuchten Materials korreliert ist [180]. Die Grundlage für die Bestimmung der Korngröße liefert die Scherrer-Gleichung:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B_D \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (8.1)$$

Dabei ist D_{hkl} die Ausdehnung des zum Beugungspeak beitragenden Kristalliten, λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, B_D die Breite des Reflexes (entweder Integralbreite IB oder die Halbwertsbreite FWHM) aufgrund der Korngröße und K ein Faktor, der die Geometrie der Kristallite widerspiegelt [181]. Da die Breite der Beugungspeaks aus einer Überlagerung von verschiedenen Einflussfaktoren besteht, müssen diese zur Auswertung getrennt werden. Zu diesen Einflussfaktoren gehören die durch das Gerätesystem erzeugte Verbreiterung B_G , eine Verbreiterung B_ϵ durch lokale Differenzen der Ausdehnung unterschiedlicher Netzebenen (Mikroeigenstress) und die Verbreiterung aufgrund der Kristallitgrößen B_D . Es gilt:

$$B_{Gesamt} = B_D + B_\epsilon + B_G \quad (8.2)$$

Um die reine Verbreiterung durch die Korngröße zu erhalten und damit die Korngröße bestimmen zu können, muss zunächst die durch das Messinstrument bedingte Verbreiterung B_G erfasst und von der Gesamtbreite B subtrahiert werden. In der Praxis wird die Geräteverbreiterung der Peaks durch Referenzmessungen an spannungsfreien Pulvern erfasst. Üblich ist dabei die Messung eines Pulvers aus LaB_6 ². Der Term für den

²Lanthanhexaborid.

Einfluss der Mikrodehnungen auf die Peakbreite ergibt sich zu:

$$B_{\epsilon} = \epsilon_{hkl} \cdot 4 \tan(\Theta) \quad (8.3)$$

Einsetzen von Gleichung 8.1 und 8.3 in Gleichung 8.2 liefert folgenden Zusammenhang:

$$B \cdot \cos(\Theta) = \frac{K\lambda}{D} + \epsilon \cdot 4 \sin(\Theta) \quad (8.4)$$

mit

$$B = B_{Gesamt} - B_G$$

Bei der Auswertung nach Williamson und Hall [182] wird nun $B \cdot \cos \Theta$ gegen $4 \sin \Theta$ aufgetragen. Durch die Messpunkte wird eine lineare Regression durchgeführt. Gemäß der Geradengleichung ergibt sich somit die Dehnung ϵ aus der Steigung der Geraden und der y-Achsenabschnitt zu $\frac{K\lambda}{D}$. Da der Faktor K für die verwendete Bestimmung der Breiten³ ebenso bekannt ist wie die Wellenlänge λ , ist die Korngröße so bestimmbar.

Bei Korngrößen im Bereich von ca. 150 nm und kleiner ist die Genauigkeit der Auswertung der Peakbreite ausreichend, um darüber die Korngröße des Materials zu bestimmen. Daher gehört die Röntgendiffraktometrie mittlerweile zum Standardwerkzeug zur Bestimmung der Korngröße nanokristalliner Materialien. Ein Grund dafür ist auch, dass andere Messverfahren, die zu gleichen Ergebnissen führen, meist ungleich aufwändiger sind, was die Probenpräparation und Auswertung angeht (z. B. TEM-Messungen).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Korngrößenbestimmung im nc Bereich mit XRD-Messungen an einem X-Pert Pro MRD Diffraktometer der Firma Panalytical durchgeführt. Der Messbereich in 2Θ umfasst einen Bereich von 40° bis 120° . Damit wurden die Reflexe (111), (200), (220), (311) und (222) erfasst und ausgewertet.

8.3. Mechanische Prüfung

Die mechanische Prüfung der Proben umfasst verschiedene Bereiche. Durchgeführt wurden Härtemessungen nach Vickers, Zugversuche, Schwingfestigkeitsversuche an ungekerbten Proben mittels sowohl spannungs- als auch dehnungsgeregeltem Versuchsablauf und in situ Zug und Ermüdungsversuche gekoppelt mit digitaler Bildkorrelation.

³ $K=1$ bei Verwendung von IB, $K=0,89$ bei Verwendung von FWHM.

Darüber hinaus wurde das Risswachstumsverhalten intensiv an unterschiedlichen Probengeometrien untersucht, vereinzelt Biegeversuche und Versuche zur Untersuchung des Kriechbruchverhaltens durchgeführt.

8.3.1. Härteprüfung

Die Härteprüfung wurde an dem Härteprüfgerät DuraScan der Firma Struers durchgeführt. Zur statistischen Absicherung wurden immer mindestens fünf Messungen je Probenzustand durchgeführt. Zur Bestimmung der Härteverläufe entlang des Probenquerschnitts wurde ein Probenraster von je zehn Messpunkten im Abstand von $150\ \mu\text{m}$ definiert und automatisiert durchgeführt. Bei der Wahl des Messpunktabstands wurde darauf geachtet, dass der Abstand zwischen den Indents ausreichend groß ist und die Messung auch sonst in Anlehnung an die Norm für die Vickershärteprüfung DIN EN ISO 6507 durchgeführt wurde. Die meisten Härteprüfungen wurden bei HV 0,2, d. h. mit einer Prüfkraft von $2\ \text{N}$ durchgeführt.

8.3.2. Zugversuche

Alle Zug- und Ermüdungsversuche wurden an einer INSTRON 8511 Prüfmaschine mit einer Kraftmessdose bis $20\ \text{kN}$ durchgeführt. Die Steuerung der Prüfmaschine wurde 2012 von DOLI modernisiert. Zur Dehnungsmessung wurde ein MTS Axial Extensometer 634 mit einer Messlänge von $10\ \text{mm}$ verwendet. Die Probengeometrie der Zugversuche wurde bereits in Abschnitt 7.5 beschrieben. Die Messlänge der Proben beträgt ebenfalls $10\ \text{mm}$. Die Versuche wurden weggeregelt mit einer Geschwindigkeit von $0,1\ \text{mm}/\text{min}$ ($\approx 0,006\ \text{s}^{-1}$) durchgeführt.

8.3.3. Schwingfestigkeitsversuche

Die Probengeometrie für die Schwingfestigkeitsversuche beruht auf Flachzugproben mit einfachem Radius wie sie in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Aufgrund der geringen Knickstabilität der Proben (insbesondere mancher Probenzustände) wurden nahezu alle Versuche bei einem Spannungsverhältnis von $R = 0,1$ durchgeführt.

Im Fall der spannungs- bzw. kraftgeregelten Ermüdung wurde kein Extensometer verwendet. Die Versuche wurden alle bei einer Prüffrequenz von $1\ \text{Hz}$ gestartet und inner-

halb von 20 s auf eine Frequenz von 50 Hz hochgeregelt um Überschwinger beim Start zu vermeiden. Als Schädigungskriterium zum Beenden des Versuchs wurde der Probenbruch definiert. Trat kein Bruch innerhalb von $2 \cdot 10^6$ Zyklen auf, wurde der Versuch beendet und die Probe als Durchläufer gewertet.

Analog wurden weggeregelte Versuche durchgeführt, die zuvor mittels Extensometer auf ein entsprechendes Dehnungssignal kalibriert wurden.

8.3.4. Untersuchung des Risswachstums

Die Untersuchung des Risswachstumsverhaltens wurde in Anlehnung an die ASTM Norm E647 durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 7.5 erwähnt, wurden dabei sowohl SENT-Proben als auch CT-Proben verwendet. Die SENT-Proben wurden kraftschlüssig eingespannt und bei einer maximalen Spannung σ_{max} von 300 MPa und einem Spannungsverhältnis von $R = 0,1$ ermüdet. Zur Berechnung des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors ΔK gemäß Gleichung 8.5

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = \Delta\sigma\sqrt{\pi a} \cdot Y \quad (8.5)$$

wurden verschiedene Geometriefaktoren Y überprüft. Dazu wurde für jeden gewählten Geometriefaktor je eine Probe bei konstantem ΔK ermüdet und das Risswachstum gemessen. Bei dieser Versuchsführung und korrekt bestimmtem ΔK , sollte der Riss die ganze Zeit mit konstanter Geschwindigkeit wachsen. Die Messung der Risslängen hat ergeben, dass der Geometriefaktor nach [183] in Gleichung 8.6 diese Bedingung am besten erfüllt hat, weswegen er für die weitere Auswertung verwendet wurde.

$$Y_I = \frac{K_I}{\sigma\sqrt{\pi a}} = \frac{1}{1 - \frac{a}{d}} \cdot \sqrt{\frac{1,26 + 82,7 \cdot \frac{a}{d-a}}{1 + 76,7 \cdot \frac{a}{d-a} - 36,2 \cdot \left(\frac{a}{d-a}\right)^2}} \quad (8.6)$$

Dabei ist a die Risslänge und $2d$ die Breite der SENT-Probe. Der Geometriefaktor ist im Bereich $0 \leq \frac{a}{d} \leq 0,9$ gültig.

Für die Messung der Risslänge stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Die in dieser Arbeit angewendeten Methoden umfassen die Replikatechnik, die optische Risslängenmessung mittels eines Mikroskopes mit langem Arbeitsabstand (LD-Mikroskop) und die Elektropotentialmethode. Die Zeitaufwändigste Methode ist die Replikatechnik.

Bei dieser wird die Risslänge gemessen, indem mittels einer acetonlöslichen Kunststoffolie (Acetatfolie) ein Negativabdruck der Oberfläche gemacht wird. Dazu wird die Probe mit Aceton benetzt und unmittelbar danach die Folie auf die Oberfläche gedrückt. Damit ein möglichst gutes Relief des Risses entsteht, wird der Abdruck angefertigt, während die Probe auf maximaler Kraft aufgezogen ist. Durch Kapilarkräfte zieht sich die ange löste Folie in den Rissgrund und trocknet dort innerhalb weniger Minuten. Anschließend kann sie entfernt und unter einem Lichtmikroskop (oder auch beschichtet im REM) untersucht werden. Der Nachteil der Methode ist, dass für jeden Datenpunkt der Versuch um ca. zehn Minuten pausiert werden muss und keine online Überwachung der Risslänge möglich ist. Vorteilhaft hingegen ist die gute Auflösung von ca. $1 \mu\text{m}$ an der Probenoberfläche.

Bei optischen Verfahren wie der Beobachtung und Messung der Risslänge durch ein LD-Mikroskop wird der Nachteil der langen Prüfdauer ausgeglichen. Um eine gute Aufnahmequalität zu erzielen, muss der Versuch zwar pausiert werden, es ist jedoch möglich, einen Rissfortschritt während der zyklischen Belastung online zu erkennen. Moderne Systeme mit digitalen Kameras und entsprechenden Softwarelösungen, erlauben zudem die automatisierte Versuchsdurchführung. Ein solches System stand im Rahmen der Versuchsdurchführung der vorliegenden Arbeit leider nicht zur Verfügung, weswegen die Daten manuell aufgenommen werden mussten. Das Verfahren ist gegenüber der Replika-Methode dennoch zeitlich effizienter und macht es leichter, eine größere Datenmenge zu produzieren. Es bietet aber abhängig von der verwendeten Optik auch eine schlechtere Auflösung. Im Fall der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Optik beträgt diese ca. $10 \mu\text{m}$.

Die Methode mit dem höchsten Grad an Automatisierung und der besten Datenerfassung ist die Elektropotentialmethode. Bei dem Verfahren wird in die Probe ein Strom eingeleitet und an Punkten nahe dem Kerb das Potential gemessen. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf einer Änderung des elektrischen Widerstandes der Probe infolge des Rissfortschritts und der damit verbundenen Querschnittsreduktion. Für unbekannte Probengeometrien ist allerdings die Erstellung einer Kalibrierkurve erforderlich, die den genauen Zusammenhang zwischen Risslänge und gemessener Potentialänderung $\frac{V}{V_r}$ beschreibt. Die ASTM Norm E647 gibt hingegen übliche Probengeometrien (wie die beschriebene CT-Proben) an, welche hinreichend untersucht wurden und für die be-

reits Kalibrierkurven erstellt wurde. Der formale Zusammenhang zwischen der auf die Probenbreite W normierten Risslänge a und der Änderung des Potentials ist gegeben durch:

$$a/W = -0,5051 + 0,8857 \cdot \left(\frac{V}{V_r}\right) - 0,1398 \cdot \left(\frac{V}{V_r}\right)^2 + 0,0002398 \cdot \left(\frac{V}{V_r}\right)^3 \quad (8.7)$$

für

$$0,24 \leq \frac{a}{W} \leq 0,7$$

Dabei ist V_r das Referenzpotential bei einem $\frac{a}{W}$ -Verhältnis von 0,24. Die Bestimmung des Referenzpotentials wird somit nicht beim gekerbten Ausgangszustand der Probe durchgeführt, sondern erfordert ein kurzes Risswachstum auf besagtes $\frac{a}{W}$ -Verhältnis. Dadurch wird es notwendig, die Risslänge bis zu diesem Punkt mit einer alternativen Methode zu messen. Für eine gleichbleibende Probengeometrie und Material, ist dies allerdings nur einmalig (oder zur Verifizierung wenige Male) erforderlich und es kann in anschließenden Versuchen von einem konstanten Verhältnis zwischen Anfangspotential V_0 und Referenzpotential V_r ausgegangen werden. Nach dem Versuch wird die Risslänge anhand beider Oberflächenrisse und der Bruchfläche untersucht und mit der durch das Potential berechneten verglichen. Bei Abweichungen kann das Referenzpotential entsprechend korrigiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode am Lehrstuhl etabliert und zu einem reproduzierbar präzisen Verfahren mit hohem Automatisierungsgrad entwickelt. Es wurden Risswachstumskurven und Schwellwertuntersuchungen durchgeführt.

Ein Gleichstrom von 20 A wurde mittels einer präzisen Konstantstromquelle eingestellt. Der Strom ist hoch genug für eine gute Messauflösung und führt zu keiner nennenswerten Probenerwärmung⁴. Für die Stromeinleitung müssen entsprechend dicke Kupferleitungen gewählt und mit Stützstellen der Probe verbunden werden. Bei längeren Versuchen ist es aufgrund der hohen, maximalen Datenaufnahmerate der Prüfmaschine⁵ erforderlich, eine Datenreduktion durchzuführen. Ansonsten beträgt die maximale Versuchsdauer wegen Speicherengpässen nur wenige Minuten. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass es bei einer Ermüdungsfrequenz von 10 Hz ausreicht, nur jeden 10. Zyklus und dabei jeden 100. Datenpunkt zu speichern. Auf diese Weise werden pro Zyklus 5

⁴Die Probentemperatur wurde im Rahmen von Vorversuchen gemessen und lag bei 20 A unterhalb 30°C.

⁵Diese beträgt 5000 Hz.

Datenpunkte generiert, über die gemittelt werden kann. Zur automatisierten Aufnahme von Risswachstumskurven wurde ein freiprogrammierbarer Versuch mit folgendem Aufbau erstellt.

- Berechnung von Mittellast und Amplitude auf Basis der Benutzereingabe (F_{min} , F_{max}).
- Durchführung von 1000 sinusförmiger Zyklen mit schrittweiser Erhöhung („sweeping“ über 10 s) der Frequenz von 1 Hz auf 10 Hz.
- Definition der Variablen V_0 als Mittelwert des gemessenen Potentials der ersten 1000 Zyklen.
- Umrechnung von V_0 zu V_r auf Basis des in Vorversuchen ermittelten Zusammenhangs.
- Berechnung der Risslänge über $\frac{V}{V_r}$.
- Durchführung von 1000 sinusförmiger Zyklen mit schrittweiser Erhöhung („sweeping“ über 10 s) der Frequenz von 1 Hz auf 10 Hz.
- if-Abfrage ob $\frac{a}{W} \leq 0,65$. Wenn ja: eine Zeile zurück (Versuch weiterlaufen). Wenn nein: Versuchsstopp und fahren auf F_{min}

Durch diesen Versuchsablauf, wird der Versuch nach Probeneinbau und Start des Versuchs seitens des Benutzers selbstständig durchgeführt und stoppt, sobald die gewünschte Endrisslänge erreicht ist.

Zur Bestimmung der Schwellwerte der untersuchten Proben wurde die Methode nach konstantem K_{max} verwendet. In Arbeiten von Zerbst et al. [184] wird die Methode neben anderen gängigen Verfahren zur Schwellwertbestimmung erläutert. Bei dieser Vorgehensweise wird, entsprechend dem Namen, die Kraft auf einen konstanten Wert von K_{max} geregelt. nach einem definierten Rissfortschritt wird K_{min} entsprechend erhöht, sodass sich eine Reduktion in ΔK ergibt. K_{min} wurde für die entsprechenden Intervalle so geändert, dass sich folgende ΔK Werte je Intervall ergeben:

ΔK in $MPa\sqrt{m}$	18	16	14	12	10	8	6	5	4	3	2
Risslänge (mm)	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6	6,2

Tabelle 8.1.: ΔK Schritte für die Schwellwertbestimmung nach der K_{max} -Methode.

Die Rissinitiierung und das Risswachstum bis zu einer Länge von 4 mm findet bei einem K_{max} -Wert von $20 MPa\sqrt{m}$ statt.

Teil III.

Ergebnisse

9. Charakterisierung der Mikrostruktur

9.1. REM-Messungen

Das Ziel der Mikrostruktur-Charakterisierung ist es in erster Linie eine geeignete Korngrößenverteilung der unterschiedlichen Probenzustände zu erstellen, Texturinformationen zu erhalten und die Änderungen mit den Einflussgrößen auf die Mikrostruktur verknüpfen zu können. Das Problem der Mikrostrukturcharakterisierung liegt dabei in den unterschiedlichen Größenordnungen der untersuchten Korngrößen. Besonders im Fall bimodaler Verteilungen stellt sich die Frage nach dem gewählten Bildausschnitt. Um einen repräsentativen Probenzustand darzustellen, muss der Ausschnitt groß genug sein, um genügend der größeren Körner zu enthalten. Bei solchen Vergrößerungen sind die nanokristallinen Probenanteile entsprechend schwierig aufzulösen/darzustellen. Dies ist insbesondere bei EBSD-Messungen und der Wahl einer geeigneten Schrittweite essentiell.

9.1.1. RE-Aufnahmen

Im Fall einfacher Rückstreuenaufnahmen, werden Bilder bei unterschiedlichen Vergrößerungen gemacht, um die jeweilige Korngröße deutlich abzubilden. Die RE-Aufnahmen dienen zum einen dem ersten optischen Eindruck des Probenzustandes, zum anderen sind sie die Basis einer Auswertung mittels klassischer Bildanalyse. Abbildungen 9.1 und 9.2 zeigen einen Überblick einer Probenserie mit $0,4 \text{ g/l}$ NaSa (Natriumsalz des Saccharin) und $0,02 \text{ g/l}$ BD (Butindiol) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungsdauern bei 210°C .

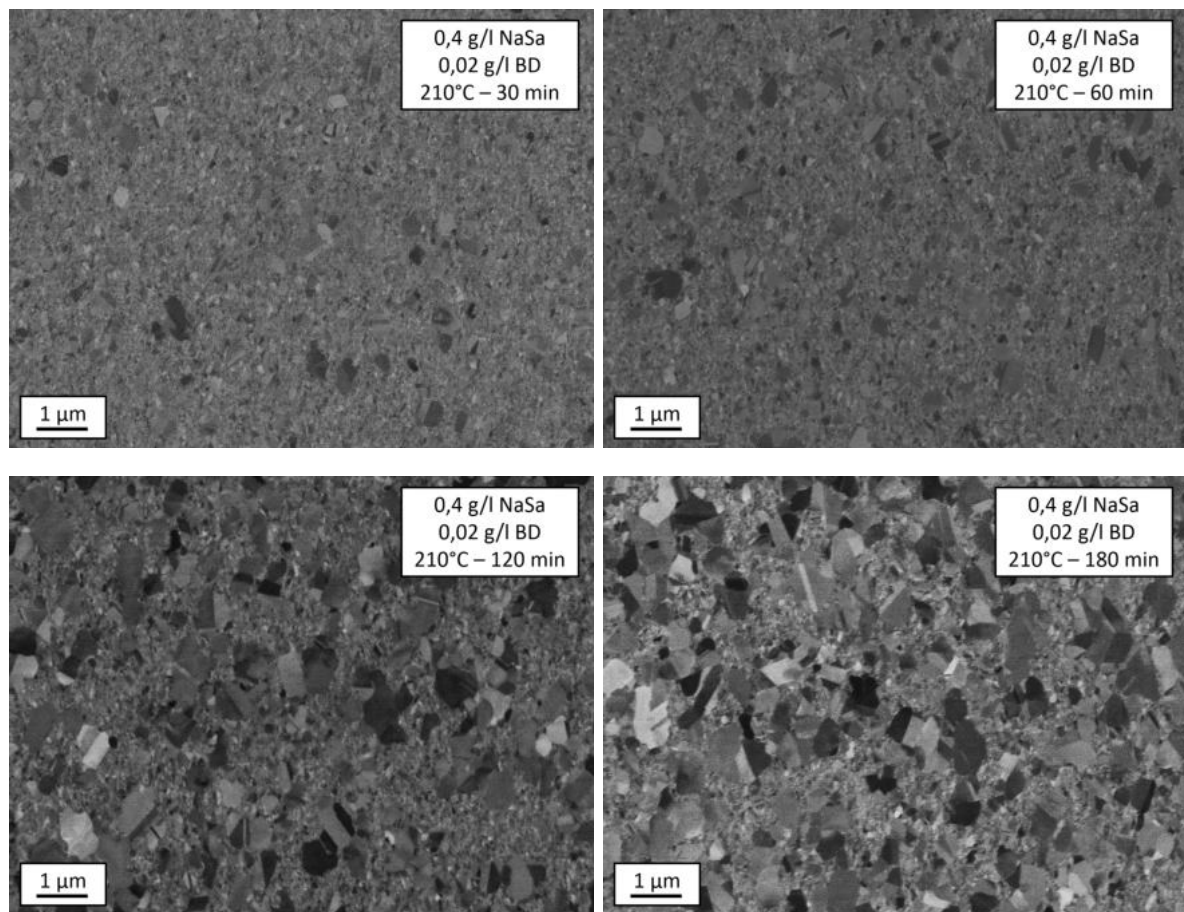


Abbildung 9.1.: RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 210°C und unterschiedlichen Zeiten.

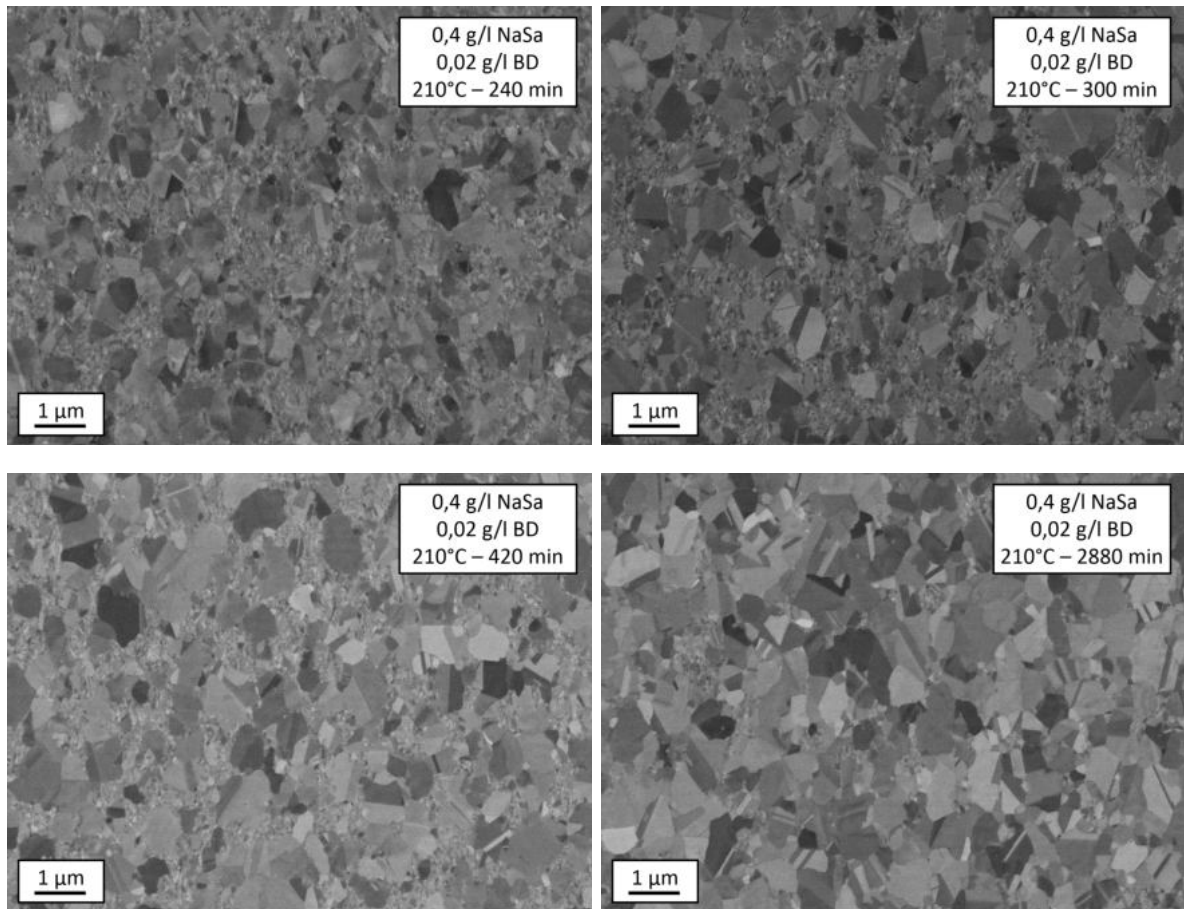


Abbildung 9.2.: RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 210°C und unterschiedlichen Zeiten.

Analog wurde auch für die Proben mit 2,0 g/l Saccharin verfahren. Da die Unterschiede gering sind und erst in der Auswertung sichtbar werden, wird auf deren Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

Neben isothermen wurden auch isochrone Wärmebehandlungen durchgeführt, um die thermische Stabilität des Materials detaillierter zu untersuchen. Abbildungen 9.3 und 9.4 zeigen die beiden Materialien (Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD, sowie Probe mit 2,0 g/l Saccharin) nach einer Wärmebehandlung bei 150 min und unterschiedlichen Temperaturen.

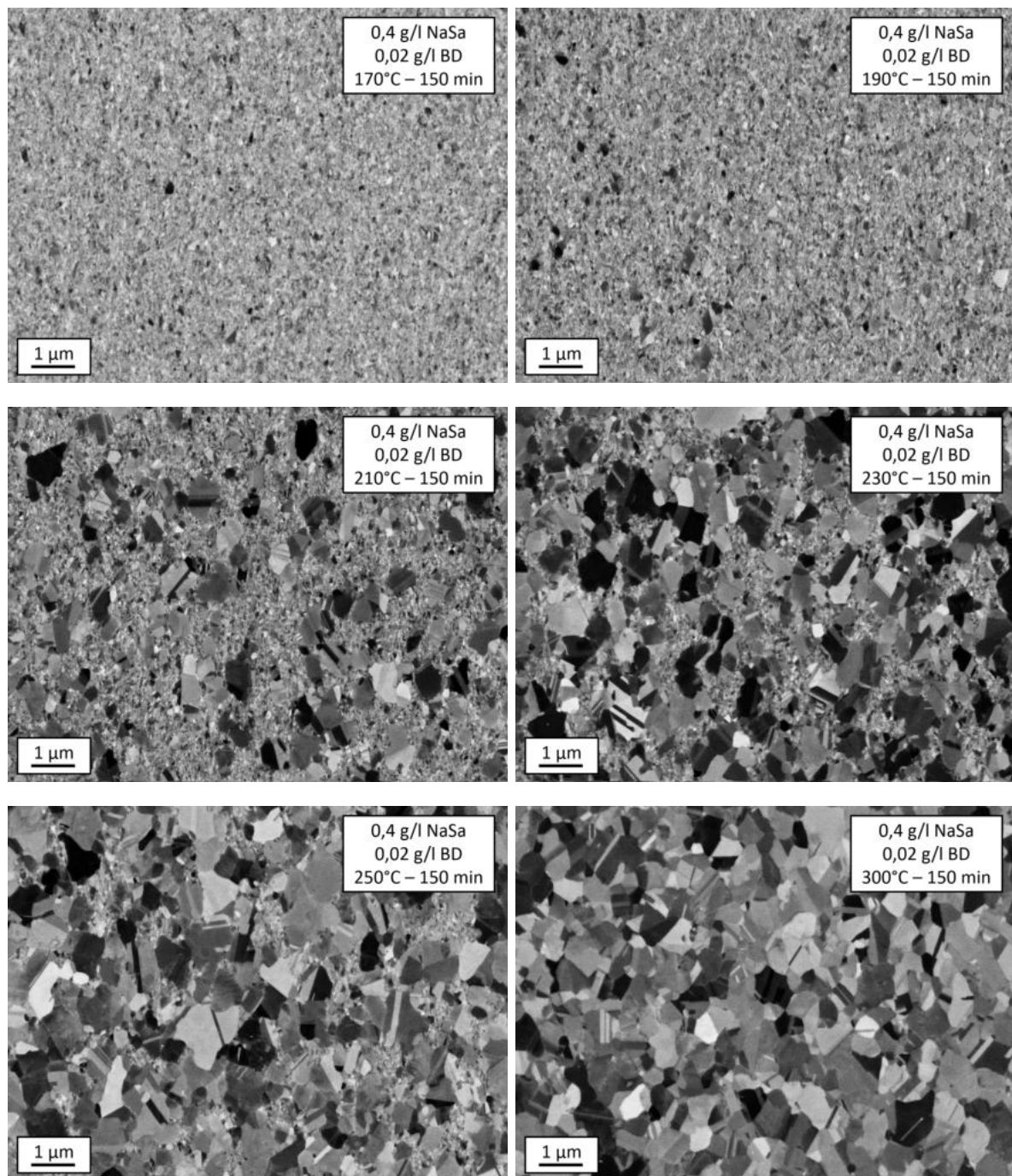


Abbildung 9.3.: RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer 150-minütigen Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen.

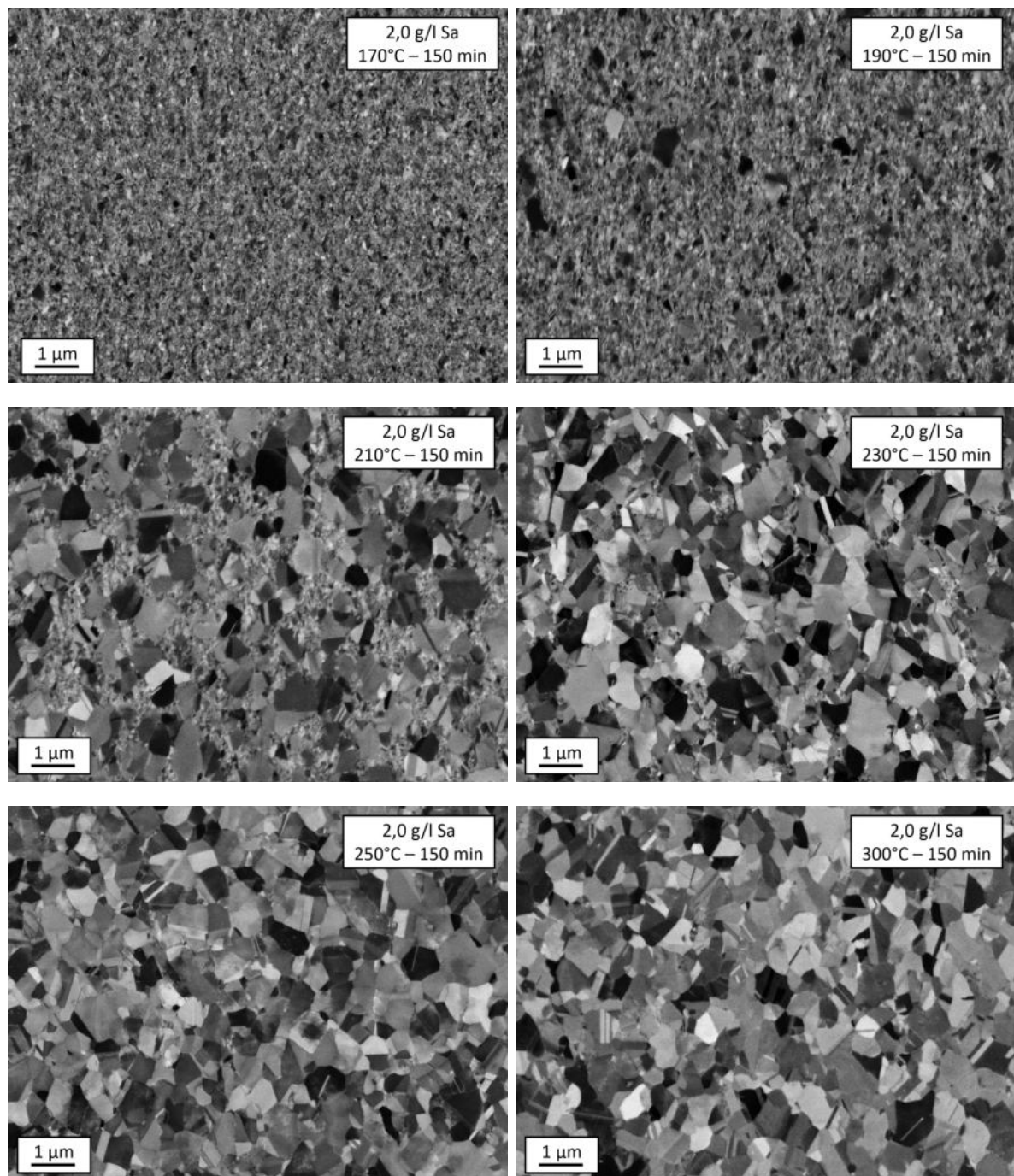


Abbildung 9.4.: RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 2,0 g/l Saccharin nach einer 150-minütigen Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Während bei den niedrigeren der verwendeten Temperaturen auch hier kaum Unterschiede erkennbar sind, zeigt sich, dass ab 250°C der nc Anteil der Probe mit $0,4\text{ g/l}$ NaSa und $0,02\text{ g/l}$ BD höher ist als bei der Probe mit $2,0\text{ g/l}$ Saccharin. Die thermische Stabilität scheint sich also in diesem Bereich durch die Zugabe von BD stärker zu erhöhen als durch die Steigerung der Saccharinkonzentration im Elektrolyten. Bei weiterer Temperaturerhöhung lassen sich allerdings einige Besonderheiten feststellen. Zum einen lassen die Gefügaufnahmen erkennen, dass bei höheren Temperaturen die thermische Stabilität der Probe mit höherer Saccharinkonzentration und ohne BD die bessere thermische Stabilität aufweist und zum anderen lassen sich Inhomogenitäten in der Gefügeentwicklung über die Probendicke feststellen. Abbildung 9.5 und Abbildung 9.6 zeigen beide Probenzustände nach einer Wärmebehandlung bei 400°C und 500°C .

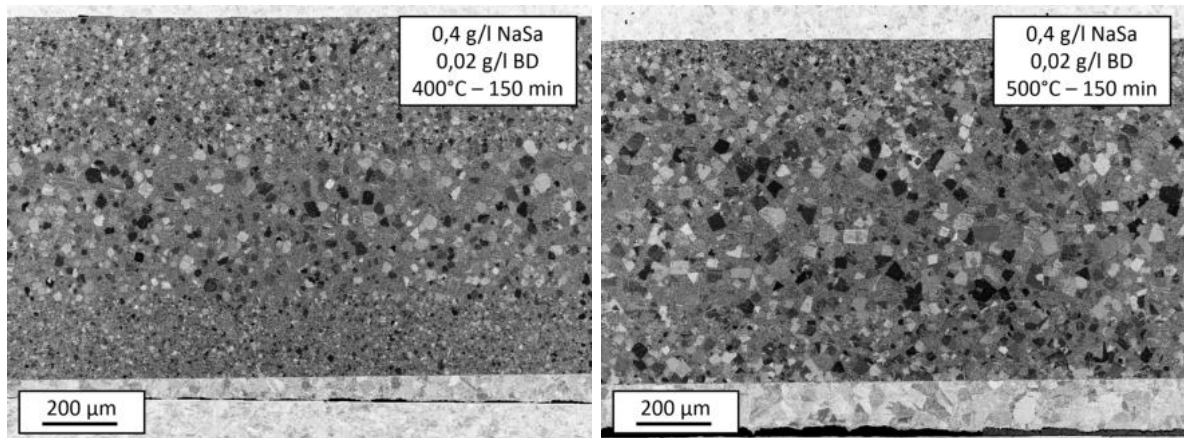


Abbildung 9.5.: RE-Aufnahmen der Probe mit $0,4\text{ g/l}$ NaSa und $0,02\text{ g/l}$ BD nach einer Wärmebehandlung bei 400°C und 500°C für 150 min. Die Abbildung zeigt den Querschnitt über die gesamte Probendicke (dunkelgrau). Bei dem hellgrauen Bereich am oberen und unteren Bildrand handelt es sich um die Klemmvorrichtung für die Proben bzw. das Cu-Substrat.

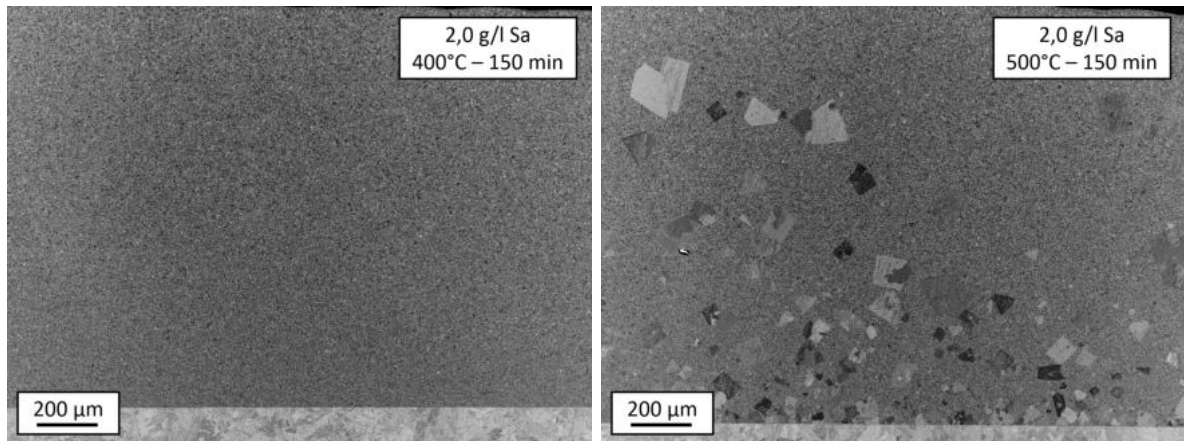


Abbildung 9.6.: RE-Aufnahmen der Probe mit 2,0 g/l Saccharin nach einer Wärmebehandlung bei 400°C und 500°C für 150 min. Die Abbildung zeigt den Querschnitt über die gesamte Probendicke. Bei dem hellgrauen Bereich am unteren Bildrand handelt es sich um das Cu-Substrat.

Bei der Probe mit geringerem Saccharingehalt tritt die zweite Stufe des abnormalen Kornwachstums bereits bei 400°C auf. Dies wird bei der Probe mit 2,0 g/l Saccharin nicht beobachtet. Die Probe mit geringerem Additivgehalt weist eine zur Probenmitte symmetrische Mikrostruktur auf. Das Gefüge ist bimodal, aber entlang der Längsrichtung der Platte relativ gleichmäßig. Bei der Probe mit 2,0 g/l Saccharin wird AGG erst bei 500°C beobachtet. Das resultierende Gefüge ist dabei weder symmetrisch zur Probenmitte noch innerhalb der Längsrichtung der Platte (bei konstanter Dicke) gleichmäßig ausgebildet. Dies ist insbesondere bemerkenswert, da eine Konzentration von 2,0 g/l Saccharin im Elektrolyten zu einer Sättigungskonzentration von eingelagertem Schwefel in der Probe führt und sich demzufolge kein Gradient aufgrund der Verarmung der Additivkonzentration im Elektrolyten ausbilden sollte. Um ebenfalls Texturgradienten über die Probendicke als möglich Ursache auszuschließen, wurde ein EBSD-Scan über die komplette Probendicke aufgenommen. Abbildung 9.7 zeigt erneut das REM Bild der Probe nach Wärmebehandlung bei 400°C zusammen mit den überlagerten IPF-Maps des EBSD Scans. Die Messdaten wurden mit einer Schrittweite von 0,5 µm aufgenommen.

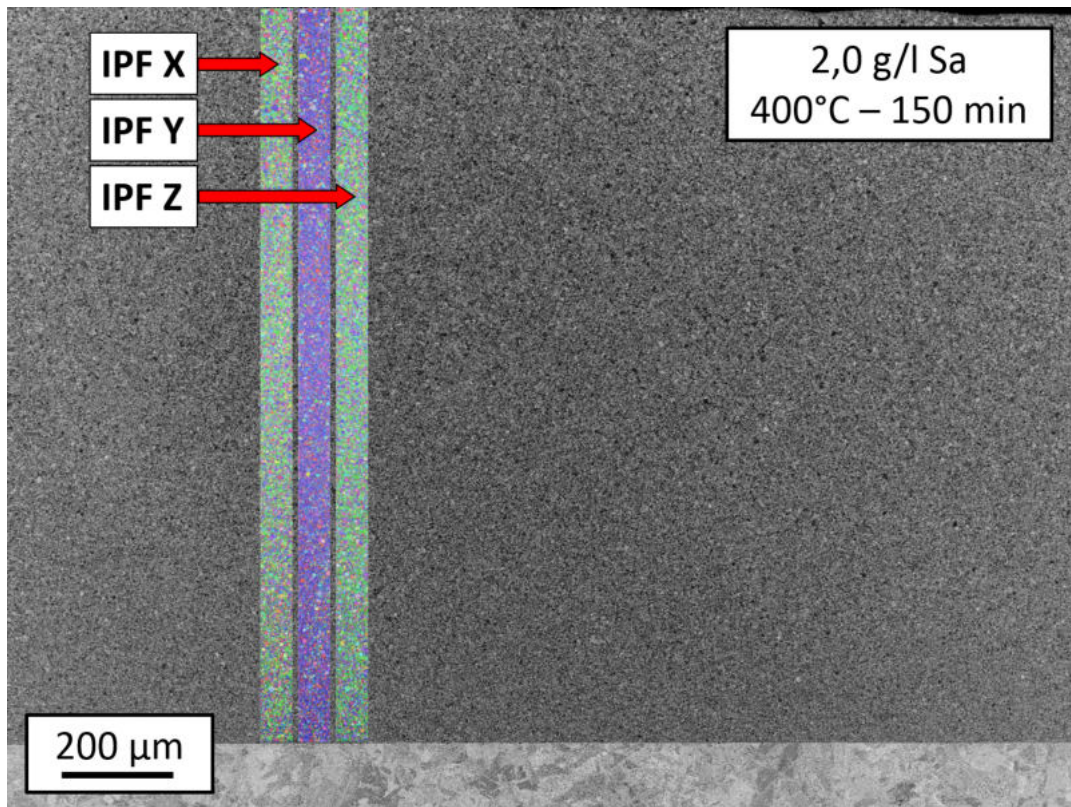


Abbildung 9.7.: RE-Aufnahme der Probe mit 2,0 g/l Saccharin nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 150 min zusammen mit den überlagerten IPF-Maps der EBSD-Messung. Es konnten keine Texturgradienten über die Probendicke festgestellt werden.

Eine mögliche Ursache für diese Gradienten im Gefüge können Eigenspannungen im Material sein. Im Fall der Probe mit geringer Additivkonzentration könnte sich so die zur Probenmitte symmetrische Verteilung erklären lassen, da an den jeweiligen Probenoberflächen der ebene Spannungszustand (ESZ) und in der Probenmitte eher ein ebener Dehnungszustand (EDS) vorliegt. Für die Gefügeausbildung der Probe mit hoher Additivkonzentration ist dies allerdings keine plausible Erklärung. Möglich wäre es, dass sich mit zunehmendem Badalter unterschiedliche Konzentrationen der Additive oder andere Stoffe (z. B. Komplexverbindungen) mit in die Probe einlagern und bei Erwärmung der Probe zu den beobachtbaren Effekten führen.

Interessant ist auch, dass eine längere Wärmebehandlungsdauer in dieser zweiten Stufe des AGG nicht zu einer weiteren Zunahme der größeren Körner führt. Das Kornwachs-

tum stagniert und es bildet sich ein Sättigungszustand ab einer gewissen Dauer. In Abbildung 9.8 sind RE-Aufnahmen der Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 300 min dargestellt. Trotz der doppelten Wärmebehandlungsdauer zeigt das Gefüge eine nahezu identische Korngrößenverteilung.

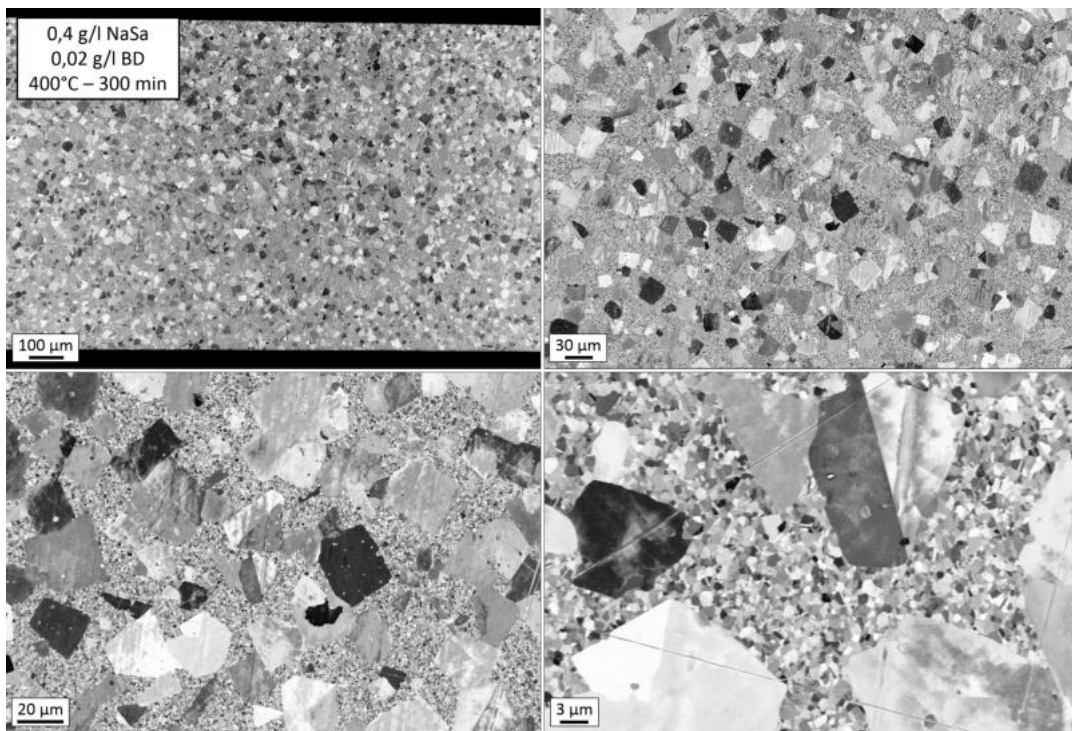


Abbildung 9.8.: RE-Aufnahme der Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 300 min (unterschiedliche Vergrößerungen).

Um zu untersuchen, ob Kristallite mit bestimmten Orientierungen eine besondere Tendenz zum Kornwachstum in dieser zweiten Stufe aufweisen, wurde an der gleichen Probe eine EBSD-Messung durchgeführt. Die IPF-Maps und die Darstellung des Bandkontrastes der Messung sind in Abbildung 9.9 dargestellt.

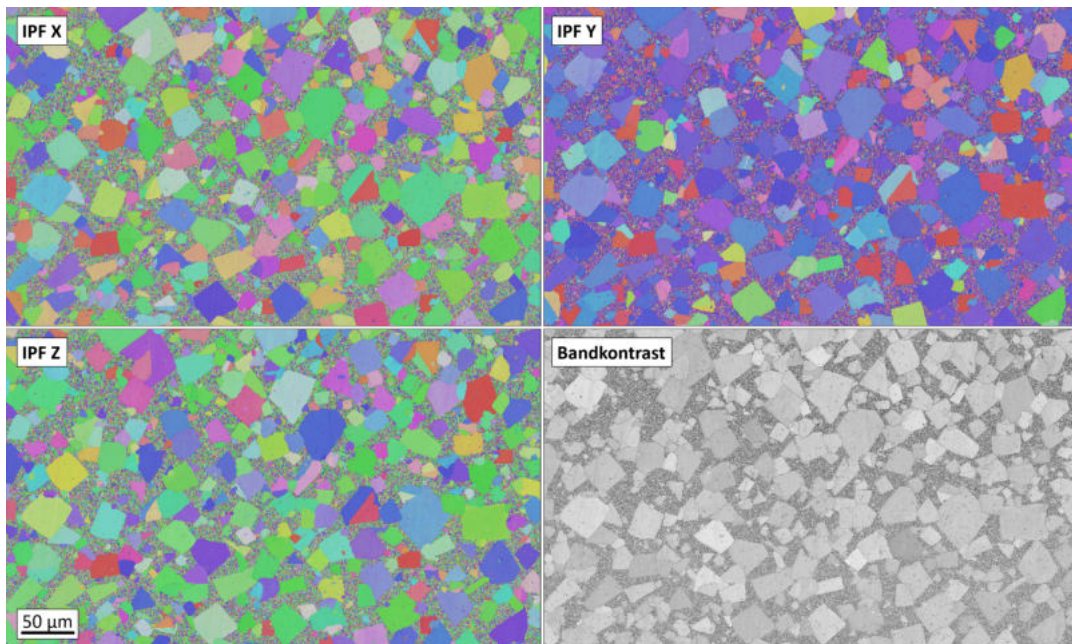


Abbildung 9.9.: IPF-Maps und Darstellung des Bandkontrastes der Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 300 min.

Die Proben zeigen die typische Wachstumstextur, wie auch die nc, ufg und bimodalen Proben ((111) Vorzugsorientierung bezogen auf die Wachstumsrichtung (IPF Y)). Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 9.10 die zugehörigen Standarddreiecke der IPF dargestellt.

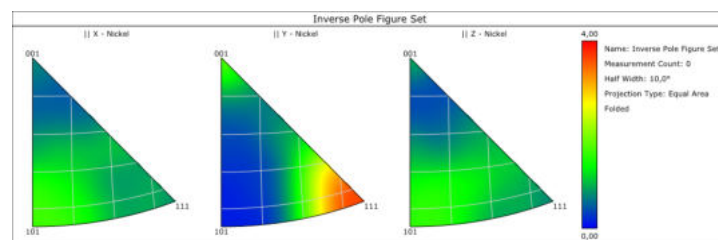


Abbildung 9.10.: Standarddreieck der IPF in allen Raumrichtungen. Genau wie bei den nc, ufg und bimodalen Proben zeigt sich eine (111) Vorzugsorientierung bezogen auf die Wachstumsrichtung der Probe (IPF Y).

Korngrößenauswertung anhand der RE-Aufnahmen

Zur Bildanalyse wurden die Bilder alle manuell segmentiert. Dazu wurde die Software Amira 3D verwendet, welche eigentlich für die Erstellung von 3D-Analysen konzipiert wurde. Abbildung 9.11 zeigt ein Beispiel eines segmentierten Bildes anhand einer bimodalen Korngrößenverteilung. Aufgrund der Auflösungsbegrenzung im REM, der Qualität der Rückstreuenaufnahme und der Besonderheiten dieser, konnte keine automatisierte Auswertung über die Wahl geeigneter Filter (z. B. Wasserscheide, Euklidische-Distanztransformation o. ä.) erreicht werden.

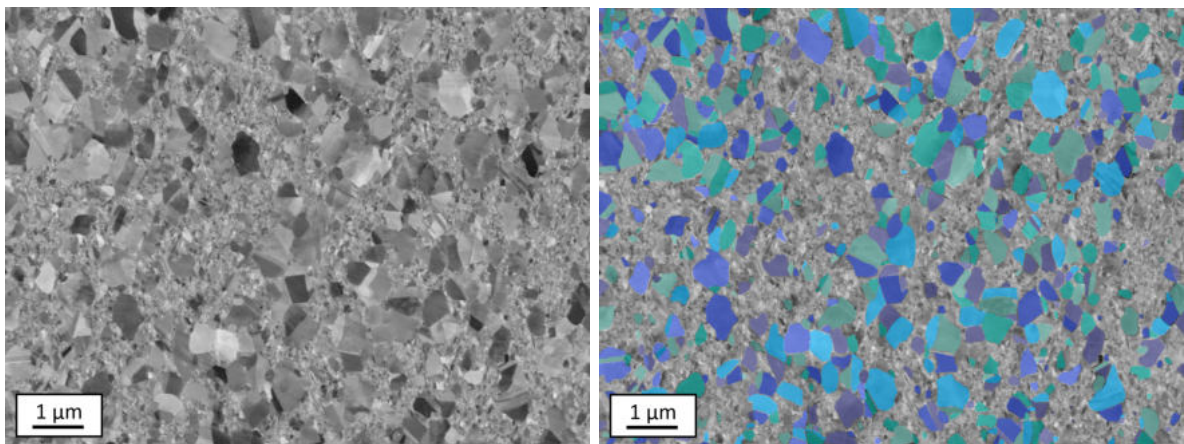


Abbildung 9.11.: RE-Aufnahmen einer bimodalen Mikrostruktur (links) und überlagerte Darstellung mit der Segmentierung der ufg Anteile mittels Amira (rechts). Die unterschiedlichen Blautöne haben keine Bedeutung und dienen lediglich der Serparierung benachbarter Körner ähnlich zur „unique grain color“-Darstellung bei EBSD-Messungen.

Die so segmentierten Bilder wurden im Anschluss weiter mit der Bildanalysesoftware a4i-Analysis ausgewertet. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

- Binarisierung der Bilder auf Basis der Segmentierung mittels AMIRA
- Bestimmung der äquivalenten Korndurchmesser auf Basis der Flächeninhalte
- Bereichsklasseneinteilung aller erfassten Kristallite
- Erstellung einer Korngrößenverteilung auf Basis der gewählten Bereichsklassen

Da benachbarte Kristallite bereits durch die Segmentierung mittels AMIRA getrennt wurden¹, ist keine weitere Erosion und Dilatation (morphologisches Öffnen) der binarisierten Bilder erforderlich. Bei der Segmentierung wurde darauf geachtet, alle ufg-Kristallite bis zu einer Größe von ca. 100 nm einzuschließen. Zur Erstellung der Verteilungsfunktion wurde dann der nicht markierte Flächenanteil jedes Bildes zu der Bereichsklasse „nc“ also 0 nm – 100 nm gezählt. Die Breite der restlichen Bereichsklassen beträgt 200 nm².

Das Ziel dieser genauen Charakterisierung besteht in der Möglichkeit der Einstellung vergleichbarer Korngrößenverteilungen unterschiedlicher Proben, auch wenn diese ganz unterschiedlich hergestellt wurden. Dadurch kann untersucht werden, inwiefern die Wirkung der Additive über die Beeinflussung der thermischen Stabilität und der Entwicklung der Mikrostruktur hinaus geht. Unterschiedliche mechanische Eigenschaften zweier Proben mit gleicher Korngrößenverteilung können bedeuten, dass z. B. die Korngrenzenfestigkeit eine andere ist. Dass das Einstellen ähnlicher Korngrößenverteilungen nach den Ergebnissen zahlreicher Wärmebehandlungsversuche und Charakterisierungen sehr gut funktioniert, wird anhand von Abbildung 9.12 deutlich.

¹Zwei benachbarte Kristallite werden durch die Segmentierung getrennt erfasst und als separate Körner ausgewertet.

²Also alle von 100 nm-300 nm usw.

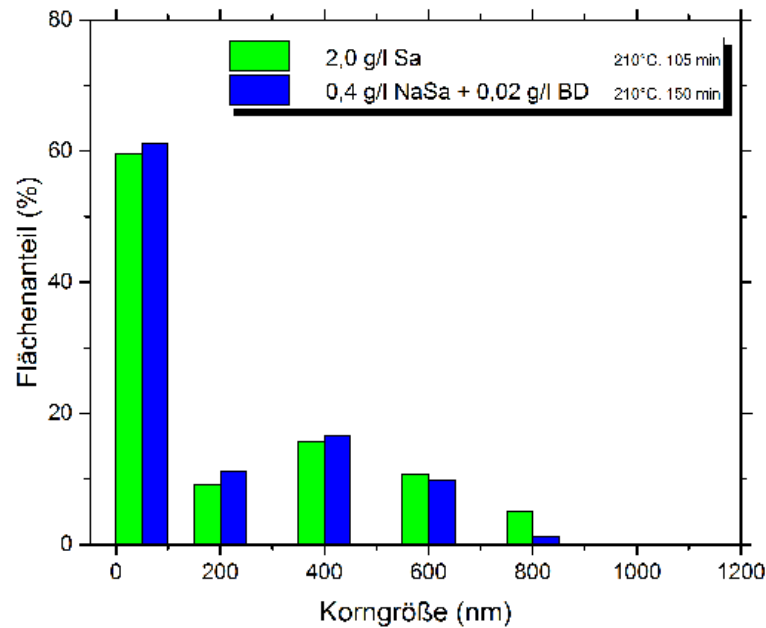


Abbildung 9.12.: Korngrößenverteilung zweier bimodaler Proben, die unterschiedlich hergestellt wurden. Trotz Herstellung über unterschiedliche Additive und Konzentrationen konnte eine nahezu identische Verteilung über die Anpassung der Wärmebehandlungsparameter erreicht werden.

Im Hinblick auf die thermische Stabilität beider Proben, lässt sich der Einfluss des Additivs BD erkennen. Trotz geringerer Saccharinkonzentration verbessert der Zusatz von nur 0,02 g/l BD die thermische Stabilität des Materials in soweit, dass eine nahezu gleiche Korngrößenverteilung eine längere Wärmebehandlungsdauer erforderlich macht.

9.1.2. EBSD-Messungen

Ein zweites, sehr wichtiges Charakterisierungsverfahren im REM stellen EBSD-Messungen dar. Diese ermöglichen eine automatisierte Auswertung der Kristallite hinsichtlich Morphologie und Textur. Die Herausforderung bei dem untersuchten Material stellt dabei allerdings der Kompromiss zwischen Messdauer und Auflösung sowie die Auflösungsbegrenzung dar. Sind Parameter wie Beschleunigungsspannung, Blendenöffnung und Belichtungszeit bereits optimal eingestellt, ist die für die Messdauer ausschlaggebendste

Größe die Schrittweite (engl.: step size) des Scans. Diese geht quadratisch in die Berechnung der Messdauer ein. Es bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten, um mit diesem Problem umzugehen:

- je eine Aufnahme bei unterschiedlicher Vergrößerung und angepasster Schrittweite um die n_c und u_{fg} Kristallite einzeln zu messen.
- eine Aufnahme mit einer repräsentative Größe für die Abbildung der u_{fg} -Körner und ausreichender Schrittweite, um die n_c Kristallite messen zu können.

Da sich bei größeren Volumenanteilen an u_{fg} Kristalliten nur sehr kleine n_c Bereiche finden, die keine repräsentative Messung ermöglichen, wurden hauptsächlich EBSD-Messungen nach der zweiten Variante durchgeführt. Dies hat zudem den Vorteil einer „vollständigen“ Darstellung der Mikrostruktur innerhalb einer Messung und liefert so einen guten Eindruck dieser. Die Größe des Messbereichs umfasst bei allen Messungen mindestens $50 \mu m^2$ und wurde bei einer Schrittweite von $20 nm$ durchgeführt. Für die Aufnahme wurde im REM eine Blendengröße von $60 \mu m$ verwendet, da diese den besten Kompromiss zwischen Strahlstrom (Messzeit) und Auflösungsvermögen bietet.

Ein beispielhafter EBSD-Scan einer bimodalen Probe ist in Abbildung 9.13 dargestellt. Bei der Probe sind noch größere Bereiche nanokristalliner Körner vorhanden. Die Probe wurde $240 min$ bei $210^\circ C$ wärmebehandelt.

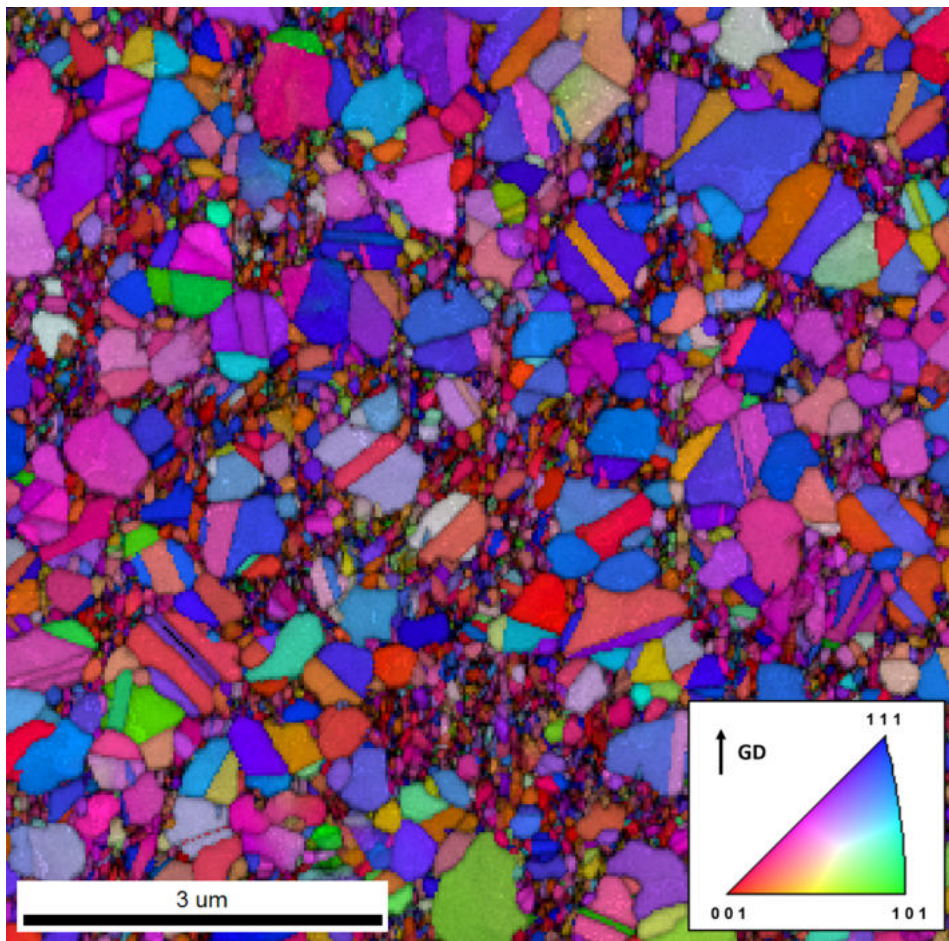


Abbildung 9.13.: EBSD-Aufnahme (IPF) einer bimodalen Probe (0,4 g/l-NaSa, 0,02 g/l BD) nach einer Wärmebehandlung bei 210°C für 240 min. Die IPF ist bezogen auf die Wachstumsrichtung (GD) der Platte.

Zusammen mit den IPF-Darstellungen bezogen auf die anderen beiden Raumrichtungen (Abbildung 9.1.2) lässt sich der Charakter der Wachstumstextur erkennen.

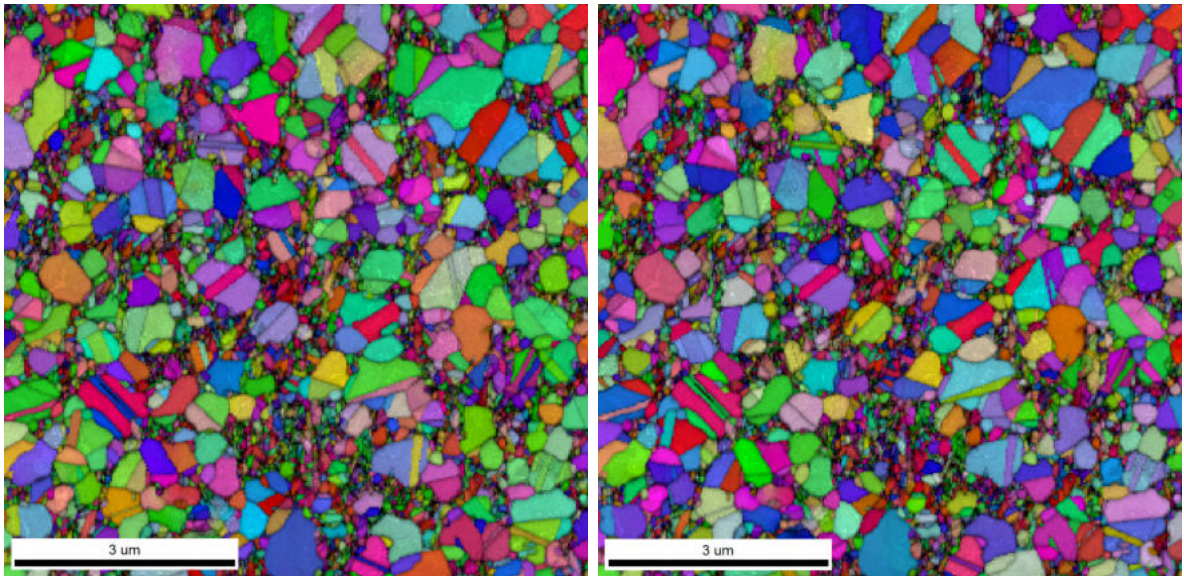


Abbildung 9.14.: IPF-Karten der Probe aus Abbildung 9.13 bezogen auf die beiden verbliebenen Raumrichtungen.

Bezogen auf die Wachstumsrichtung $[010]$ liegt eine (100) bis (111) Vorzugsorientierung vor, wobei der Hauptanteil der Kristallite eine (100) Orientierung aufweist. Deutlicher ersichtlich ist dies bei Betrachtung der Einzelmesspunkte des Standarddreiecks in Abbildung 9.15.

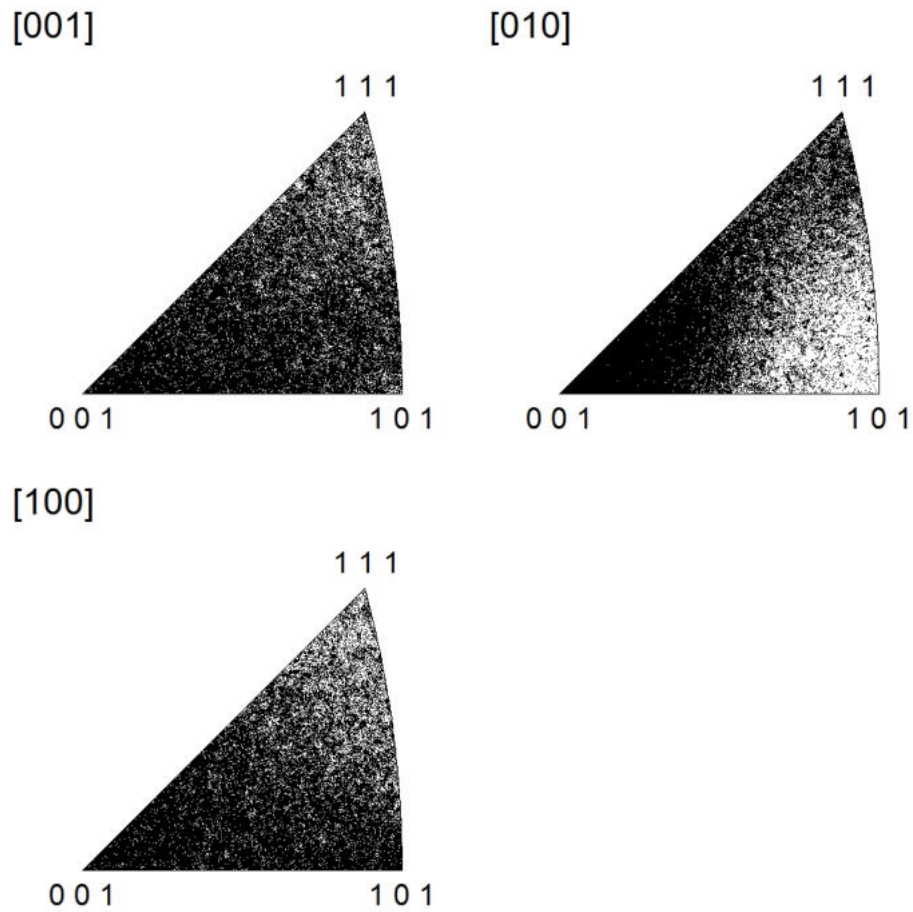


Abbildung 9.15.: Standarddreiecke einer bimodalen Probe ($0,4 \text{ g/l-NaSa}$, $0,02 \text{ g/l BD}$) nach einer Wärmebehandlung bei 210°C für 30 min . Jeder Punkt stellt einen einzelnen Messpunkt im EBSD-Scan dar. Die IPF-Darstellung zeigt eine hauptsächliche Vorzugsorientierung der (100) und teilweise (111) Kristallite bezogen auf die Wachstumsrichtung [010] der Platte.

Wie sich die Wärmebehandlung auf die Entwicklung der Textur auswirkt, wird bei dem Vergleich einer Probe mit nahezu 100 % ufg-Anteil deutlich. In Abbildung 9.16 sind die Standarddreiecke einer bei 210°C und 48 Stunden wärmebehandelten Probe dargestellt.

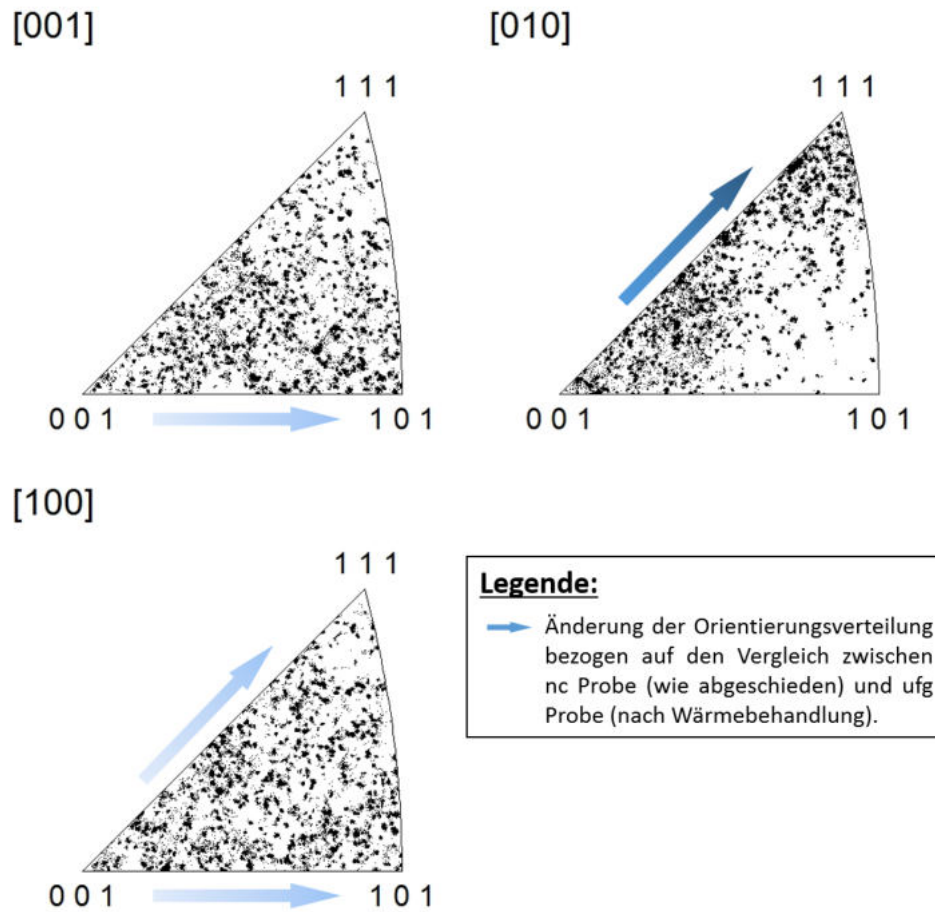


Abbildung 9.16.: Standarddreiecke einer ufg Probe ($0,4 \text{ g/l-NaSa}$, $0,02 \text{ g/l BD}$) nach einer Wärmebehandlung bei 210°C für 48 h . Die IPF-Darstellung zeigt, dass die Wärmebehandlung bezogen auf die Wachstumsrichtung $[010]$ zu einem bevorzugten Wachstum der (111) orientierten Kristallite führt. Bei Betrachtung des Standarddreiecks in $[010]$ Richtung sind Punktcluster (größere Kristallite) hauptsächlich nahe der (111) Orientierung zu erkennen. Im Bereich der (001) Orientierung befinden sich mehr Einzelmesspunkte (nc Körnern).

Eine Übersicht unterschiedlicher EBSD-Messungen bei verschiedenen Wärmebehandlungsdauern ist in Abbildung 9.1.2 dargestellt. An der Darstellung wird die Entwicklung der Mikrostruktur über die Wärmebehandlungsdauer deutlich.

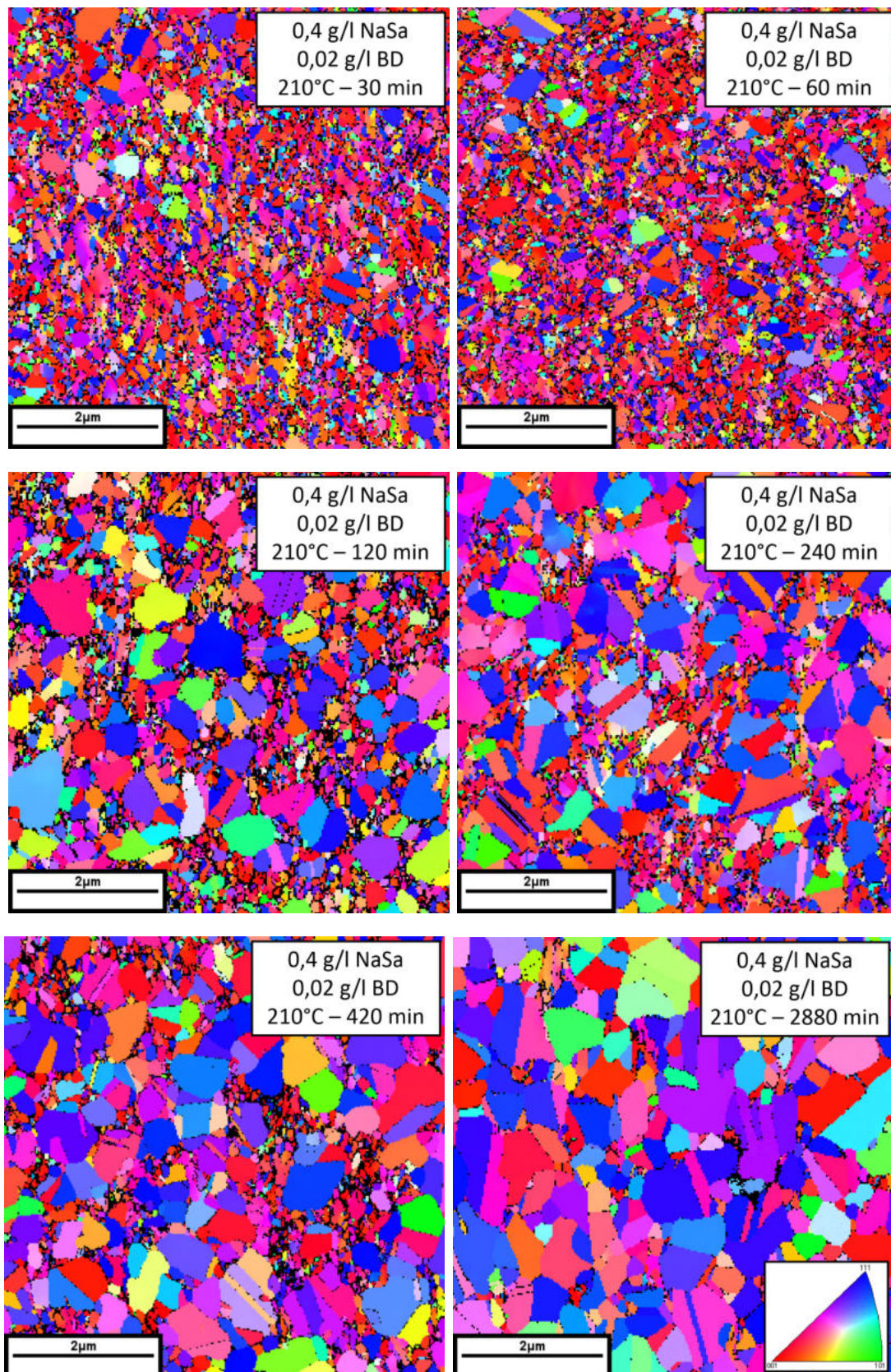


Abbildung 9.17.: IPF-Map bezogen auf die Wachstumsrichtung der Kristallite bei unterschiedlichen Wärmehandlungsdauern.

Neben den Informationen über die Textur und das Kornwachstum, dienen die EBSD-Messungen auch als Basis für eine Erstellung der Korngrößenverteilung. Das Erstellen von Korngrößenverteilungen ist prinzipiell auch mit der Software der verschiedenen EBSD-Detektor Hersteller möglich. Da diese oft aber nur begrenzte Möglichkeiten der Darstellung und Auswertung bieten, wurde die Software lediglich verwendet, um eine Liste aller gemessenen Kristallite zu erstellen und zu exportieren. Diese Liste wurde als Basis für eine selbst erstellte Auswertung mittels Microsoft Excel und Origin verwendet. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte dieser Vorgehensweise detaillierter erläutert.

Erstellung einer Liste aller Kristallite eines Scans

Zur Erstellung der Liste aller Kristallite einer EBSD-Messung wurde die Software „Tango“ der Firma Oxford Instruments verwendet. Um die indizierten Punkte zugehörigen Kristalliten zuzuordnen, können Angaben über tolerierbare Misorientierungen gemacht werden. Zudem lässt sich auswählen, wie mit bestimmten Korngrenzen umgegangen werden soll. Dies ist insbesondere bei der Betrachtung von kohärenten $\Sigma 3$ -Korngrenzen (also Zwillingskorngrenzen) wichtig. Da für die mechanischen Eigenschaften kohärente $\Sigma 3$ -Korngrenzen eine entscheidende Rolle spielen, wurden Zwillinge als separate Kristallite betrachtet. Dies ist konsistent zu den bereits vorgestellten Arbeiten von Shen und Lu, welche für die Hall-Petch Beziehung die Korngröße von n_c Cu durch die Lamellenbreite von n_t Cu [46, 47] ersetzen. Die Wahl der tolerierbaren Misorientierung benachbarter Punkte für eine Zuordnung zu einem Kristalliten wurde auf 5° festgelegt. Randkörner wurden für die Auswertung ausgeschlossen und es wurden ebenso die nicht indizierten Bereiche exportiert. Die exportierte Liste beinhaltet dabei die Flächen der einzelnen Kristallite, deren äquivalenter Korndurchmesser sowie die Information, ob es sich um ein Randkorn handelt.

Auswertung der Korndaten mit Excel

Nach dem Aussortieren der Randkörner werden die übrigen Kristallite in Bereichsklassen eingeteilt. Eine Klasseneinteilung in Schritten von je 100 nm hat sich dabei als sinnvoll für die Darstellung der Ergebnisse herausgestellt³. Die Wahl der Klassenbreite

³Im Gegensatz zur manuellen Auswertung der RE-Aufnahmen mittels Amira, lässt sich die Klassenbreite auch sinnvoll kleiner als 200 nm wählen (kein Benutzereinfluss).

beeinflusst dabei entscheidend die Form der Verteilung. Der bimodale Charakter, der bei Betrachtung der RE-Aufnahmen und EBSD Scans ersichtlich ist, ist teilweise nur schwer darstellbar. Zudem erschwert die Einteilung in den recht „groben“ Schritten von 100 nm diesen Sachverhalt zusätzlich. Dieses Problem wurde mit einer Art Glättung der Daten behoben.

Dazu wurden die Klasseneinteilung beginnend mit einem Durchmesser von 0 nm bis 100 nm iterativ um je $\frac{1}{10}$ der Klassenbreite verschoben und eine neue Verteilung erstellt. Nach neun Iterationen erhält man auf diese Weise zehn leicht verschobene Histogramme. Anstelle der üblichen Darstellung im Säulendiagramm werden die Daten lediglich in einem Punktdiagramm dargestellt, wobei jeder Punkt in der Mitte der jeweiligen Klassenbreite eingetragen wird und die Häufigkeit dieser Klasse repräsentiert. Durch diese Herangehensweise erhält man eine „geglättete“ Darstellung mit einer um den Faktor zehn größeren Datenpunktmenge. Außerdem ist dadurch eine Reduzierung der Klassenbreite (wodurch die Streuung zunimmt) obsolet. Die so ermittelten Datenpunkte sind zusammen mit deren Fit exemplarisch in Abbildung 9.18 dargestellt.

Anpassen der Daten mit Origin - Gauß-Fit

Für die Datenanpassung (fitting) wurde die Software Origin verwendet. Die mit Excel ge-glätteten Daten wurden dazu in Origin importiert und mit jeweils zwei Gauß-Funktionen angefitet. Ein Beispiel für eine so erstellte Korngrößenverteilung ist in Abbildung 9.18 dargestellt.

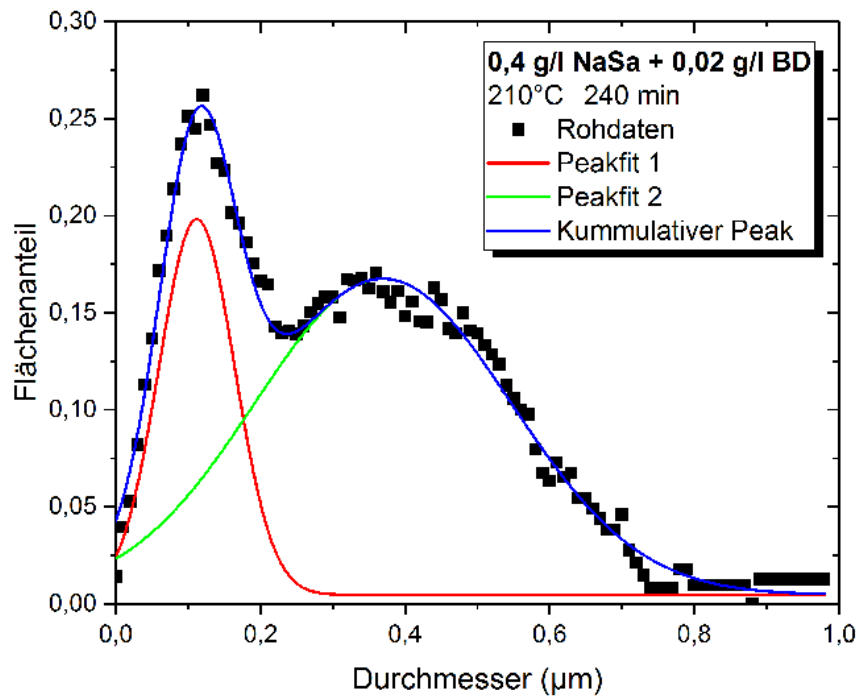


Abbildung 9.18.: Beispiel einer Korngrößenverteilung nach der zuvor beschriebenen Glättung mit Excel und einem anschließenden Fit zweier Gauß-Funktionen mit Origin.

Durch dieses Vorgehen konnte der Charakter der bimodalen Korngrößenverteilungen bei allen Messungen erfolgreich dargestellt werden. Abhängig von der Wärmebehandlungsdauer und/oder Temperatur kann so eine Verschiebung beider Peaks beobachtet werden. In Abbildung 9.19 sind alle so erstellten Verteilungsfunktionen der Proben mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD dargestellt.

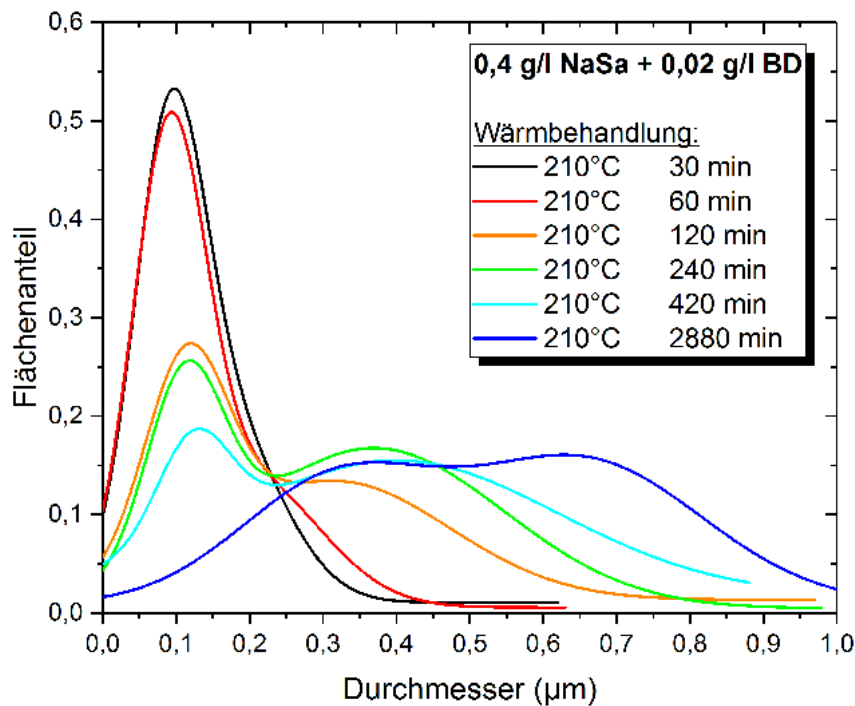


Abbildung 9.19.: Korngrößenverteilungsfunktionen der Proben mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach unterschiedlich langen Wärmebehandlungen bei 210 °C.

Die Änderung beider Peaks durch die zunehmende Wärmebehandlungsdauer ist in der Abbildung deutlich erkennbar. Die Daten deuten auch auf die Besonderheit des abnormal stattfindenden Kornwachstums hin, da die Verschiebung des zweiten Maximums deutlich schneller voranschreitet als die des Ersten.

Vergleicht man die Ergebnisse der RE-Aufnahmen mit den EBSD-Messungen, werden die Nachteile der manuellen Auswertung deutlich. Durch das händische Auswählen einzelner Kristallite im ufg-Bereich wird der nc Anteil überschätzt. Kristallite knapp größer als 100 nm werden beim Markieren leicht übersehen und fließen somit noch in die ersten Klasse (nc) ein. Der Volumenanteil dieser Körner ist dabei offensichtlich relativ groß. Ein Nachteil der EBSD-Messung ist allerdings darin zu finden, dass es sich bei den nicht indizierten Punkten (welche nicht in die Berechnung mit einfließen) hauptsächlich um nc Bereiche handelt (aufgrund der in diesem Bereich schwierigeren Trefferquote). D.h. bei

der EBSD-Messung wird der Volumenanteil von nc Kristalliten leicht unterschätzt. Um diesen Fehler abschätzen zu können, wurden vereinzelt auch TKD-Messungen durchgeführt. Der Vorteil besteht hierbei in einer besseren lateralen Auflösung, die es ermöglicht, kleinere Schrittweiten bei der Messung einzustellen. Dadurch können mehr Messpunkte innerhalb der nc Anteile erfasst werden. Abbildung 9.20 zeigt die IPF-Maps und die Darstellung des Bandkontrasts einer solchen TKD Messung an einer nc Probe (2,0 g/l Saccharin). Die Daten wurden mit der Software AZtec Crystal ausgewertet und aufbereitet. Außer einem leichten Cleanup wurden keine weiteren Operatoren angewandt.

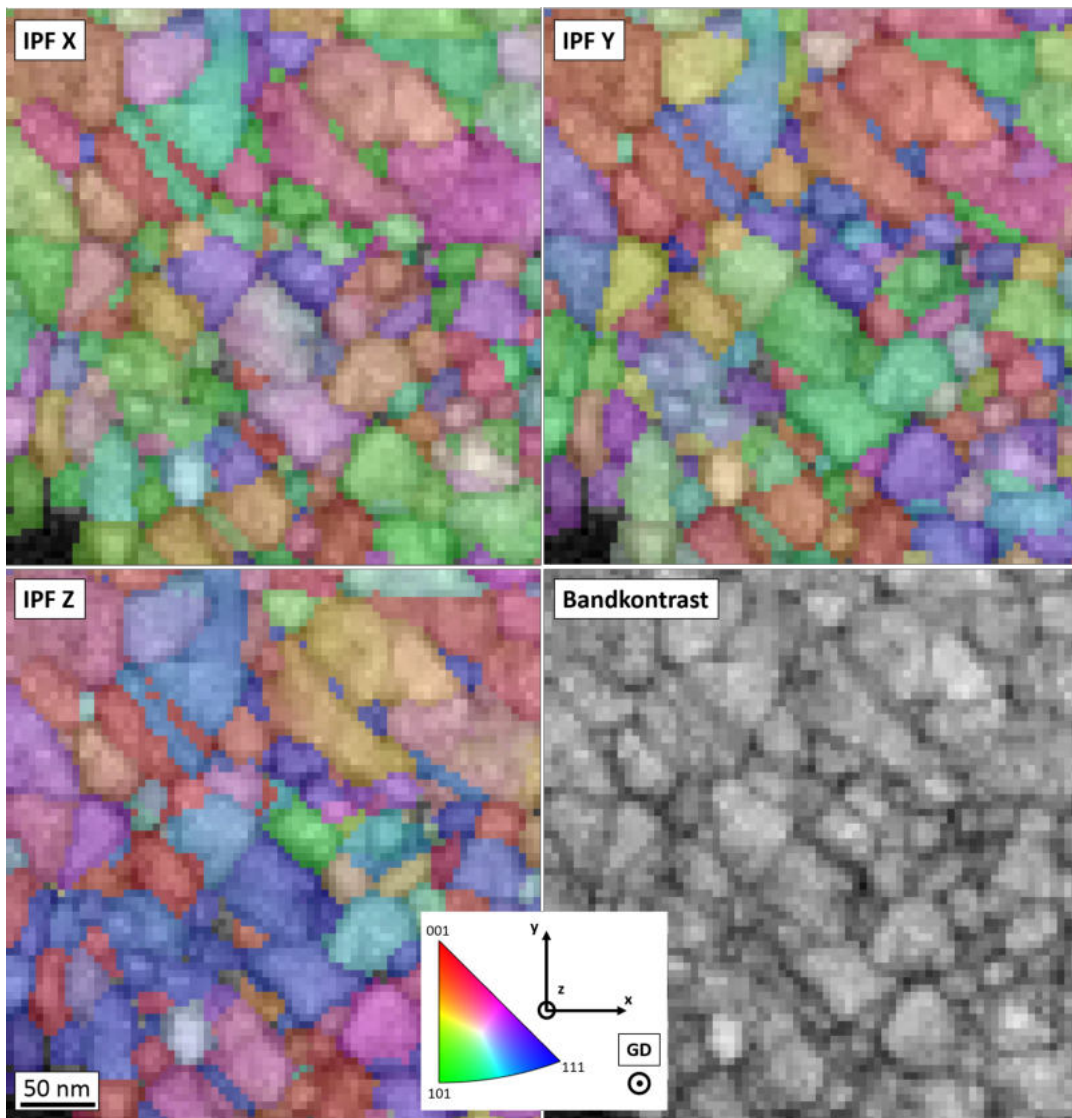


Abbildung 9.20.: IPF-Maps in allen Raumrichtungen und Bandkontrast einer nc Probe, die mittels TKD gemessen wurde.

Bei der Messung wurde ein Schrittweite von 5 nm eingestellt. Noch geringere Schrittweite wurden untersucht, weisen allerdings eine schlechtere Indizierungsrate auf. Der Grund dafür liegt in der bezogen auf die Messfläche längeren Verweildauer des Elektronenstrahls und der damit zunehmenden Probenkontamination. Durch die Kohlenstoffschicht, die sich mit der Zeit auf der Probenoberfläche bildet, wird eine weitere Indizierung stark erschwert. Analog zu den TKD-Messungen der nc Proben, wurden ebenfalls

bimodale Proben untersucht. Abbildung 9.21 zeigt die TKD-Messung einer bimodalen Probe (2,0 g/l Saccharin).

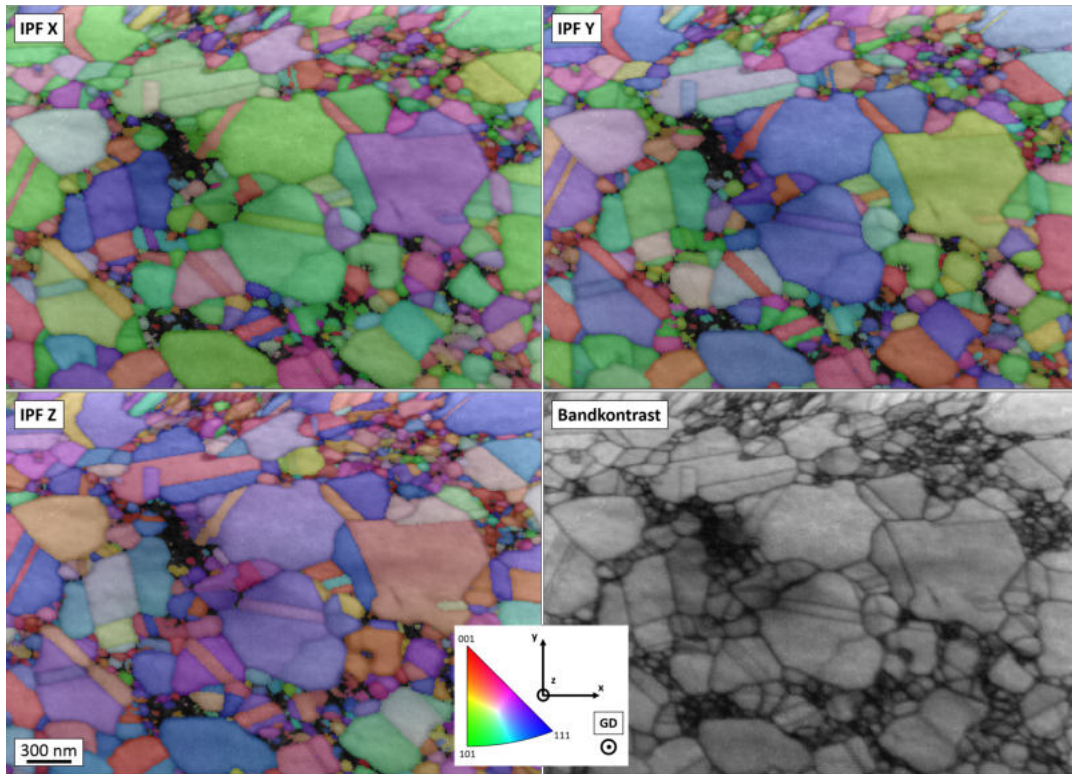


Abbildung 9.21.: IPF-Maps in allen Raumrichtungen und Bandkontrast einer bimodalen Probe, die mittels TKD gemessen wurde.

Da das Messfeld der bimodalen Probe deutlich größer ist, wurde die Schrittweite auf 10 nm erhöht. Dennoch sind einige Positionen mit reduzierter Indizierungsrate erkennbar.

9.2. XRD-Ergebnisse

9.2.1. Korngrößenbestimmung

Um die Korngröße des Probenmaterials vor einer Wärmebehandlung zu bestimmen, wurden exemplarisch für die unterschiedlichen Probenzusammensetzungen XRD-Messungen durchgeführt. Bei dem verwendeten Diffraktometer handelt es sich um ein X'Pert Pro

MPD der Firma Panalytical (ehemals Philips). Das Gerät verfügt über einen Goniometerkreis mit einer Winkelgenauigkeit (Schrittweite) von $0,0001^\circ$, kann eine Rotation von $\pm 92^\circ$ in χ und 360° in ϕ durchführen und hat einen maximalen Verfahrweg in x- und y-Richtung um je 100 mm . Die minimale Schrittweite in z-Richtung beträgt $1\ \mu\text{m}$. Als Röntgenquelle wurde eine Kupferröhre verwendet. Sonstige verwendete Optiken umfassen einen primärseitigen eingesetzten Plattenkollimator, eine 5 mm Maske und einen Kreuzschlitzkollimator.

Für die Messung wurde die Schlitzgröße konstant gehalten, was dazu führt, dass die beleuchtete Länge während der Messung variiert. Die maximale beleuchtete Länge wurde an die jeweilige Probendimension angepasst. Ein Scanbereich von 20° bis 120° wurde gewählt. Die Schrittweite bei der Messung lag bei $0,0131303^\circ$ und die Messdauer je Schritt bei $18,87\text{ s}$.

Die Korngrößenbestimmung auf Basis der Messungen wurde mit der Methode nach Williamson-Hall (welche in Abschnitt 8.2 bereits erläutert wurde) durchgeführt. Es wurden Messungen für die verschiedenen Materialzusammensetzungen bzw. Additivkonzentrationen im Ausgangszustand (wie abgeschieden; ohne Wärmebehandlung) durchgeführt. Diese sind zusammengefasst in Tabelle 9.1 dargestellt.

Probenart	Korngröße (nm)
0,4 g/l Saccharin	$44,5 \pm 11,3$
0,6 g/l Saccharin	$40,2 \pm 9,8$
0,8 g/l Saccharin	$37,7 \pm 9,2$
2,0 g/l Saccharin	$35,7 \pm 6,9$
0,4 g/l NaSa, 0,02 g/l BD	$38,6 \pm 12,5$
2,0 g/l NaSa, 0,02 g/l BD	$29,5 \pm 8,9$
0,4 g/l NaSa, 0,02 g/l BD, 3,2 g/l MnCl_2	$27,9 \pm 10,7$

Tabelle 9.1.: Einfluss der Elektrolytzusammensetzung bzw. Additivmenge auf die Korngröße des Materials.

Die Messungen wurden alle auf der gleichen Probenseite (substratseitig) durchgeführt, um den Einfluss eines Gradienten in der Korngröße über die Plattendicke zu minimieren. Anhand der Daten ist der Einfluss der Saccharin Konzentration zu erkennen. Während

geringe Konzentrationen ausreichen, um Korngrößen im nc Bereich zu erzielen, lässt sich dennoch eine Reduzierung der Korngröße durch den Effekt des Additivs bis zu einer Konzentration von ca. $0,8 \text{ g/l}$ beobachten.

Die geringe Zugabe von BD scheint den kornfeinenden Effekt noch zu verstärken. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen in Abbildung 9.5 und Abbildung 9.6. Bei Betrachtung der Proben mit $0,4 \text{ g/l}$ NaSa und $0,02 \text{ g/l}$ BD mit $0,4 \text{ g/l}$ Saccharin wird die Wirkung von BD als Kornfeiner und Stabilisator ebenfalls deutlich. Das NaSa hat eine größere Molekülmasse und enthält damit auf das Gewicht normiert weniger Schwefel als das Saccharin. Damit ist die kornfeinende Wirkung des NaSa eigentlich geringer als die des normalen Saccharins. Dennoch ist die Korngröße der Probe mit $0,4 \text{ g/l}$ NaSa geringer. Der logische Schluss ist, dass dafür das ebenfalls verwendete Additiv BD verantwortlich ist. Auch bei den beiden Proben, welche hinsichtlich des Saccharingehaltes in der Sättigung liegen, sieht man diesen Unterschied. Durch die Zugabe von BD wird die Korngröße auch hierbei weiter reduziert. Zusätzlich wurden an einigen Proben Messungen auf beiden Seiten der Probenplatte durchgeführt, um mögliche Gradienten in der Korngröße über die Abscheidendauer abzubilden. Die Messungen zeigen eine geringfügig größere Korngröße auf der Oberfläche des Deposits. Dieser Gradient lässt sich an allen Proben unabhängig ihrer Additivkonzentration nachweisen. Grob zusammengefasst, ist die Korngröße an der Probenoberfläche ca. 10 nm bis 20 nm größer als auf der Substratseite.

9.2.2. Textur

Texturanalysen zu verschiedenen Probenzuständen wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten durchgeführt und durch die in der vorliegenden Arbeit dargestellten EBSD-Messungen bestätigt und erweitert. Dabei wurde sowohl der Einfluss des Kornfeiners Saccharin als auch der Einfluss der Pulsparameter auf die Textur untersucht.

Im Fall einer additivfreien Abscheidung wachsen bevorzugt (100)-orientierte Kristallite mit stängelförmiger Morphologie (siehe dazu Abschnitt 9.1). Durch eine Zugabe von Saccharin während der Abscheidung ändert sich dieses Verhalten dahingehend, dass der Anteil von (111)-orientierten Kristalliten mit steigender Saccharinkonzentration zunimmt. Die Morphologie ist dabei weitestgehend globular. In Abbildung 9.22 sind die Diffraktogramme von vier Probenzuständen unterschiedlicher Saccharinkonzentration

dargestellt. Qualitativ lässt sich bei gleichen Messbedingungen sagen, dass je größer die Peakhöhe ist, umso größer ist der Anteil der jeweiligen Orientierung. Innerhalb einer Messung/Probe gibt das Verhältnis der verschiedenen (hkl) Peakhöhen Aufschluss über den Texturzustand.

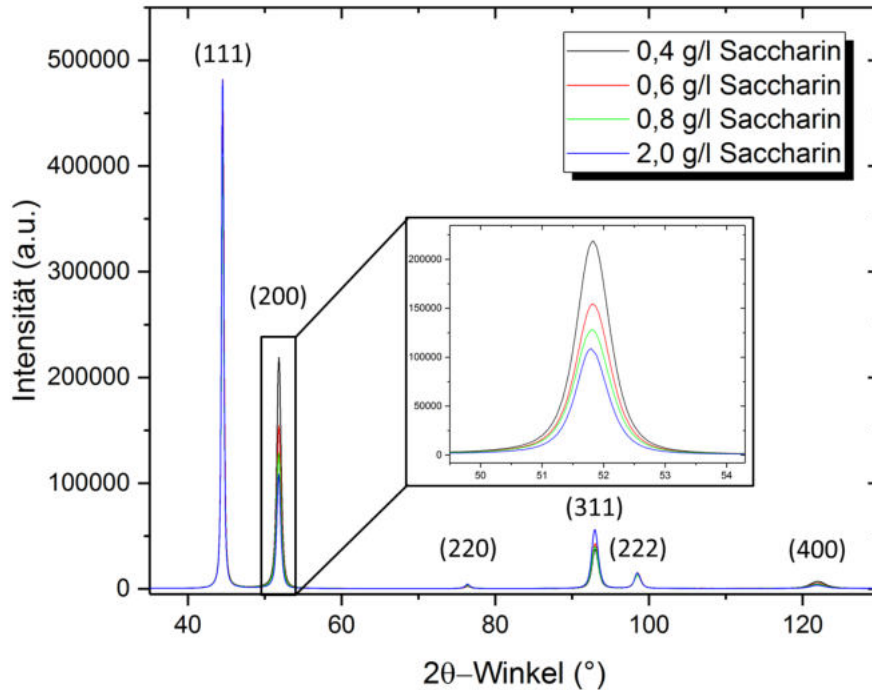


Abbildung 9.22.: Diffraktogramme von vier Proben unterschiedlicher Saccharinkonzentration. Die Intensität des (200)-Reflexes wird mit zunehmender Saccharinkonzentration geringer.

Anhand der Diffraktogramme von Probenoberfläche und Substratseite (Abbildung 9.23) lässt sich zudem eine Änderung der Wachstumstextur im Verlauf der Abscheidung erkennen. An der Oberfläche der Probe (zuletzt abgeschiedenes Material) ist ein deutlich stärkerer (111)- und (311)-Reflex erkennbar als an der Substratseite (zuerst abgeschiedene Schicht). Noch deutlicher wird dies in umgekehrter Weise anhand des (200)-Reflexes. Dieser ist substratseitig deutlich stärker ausgeprägt.

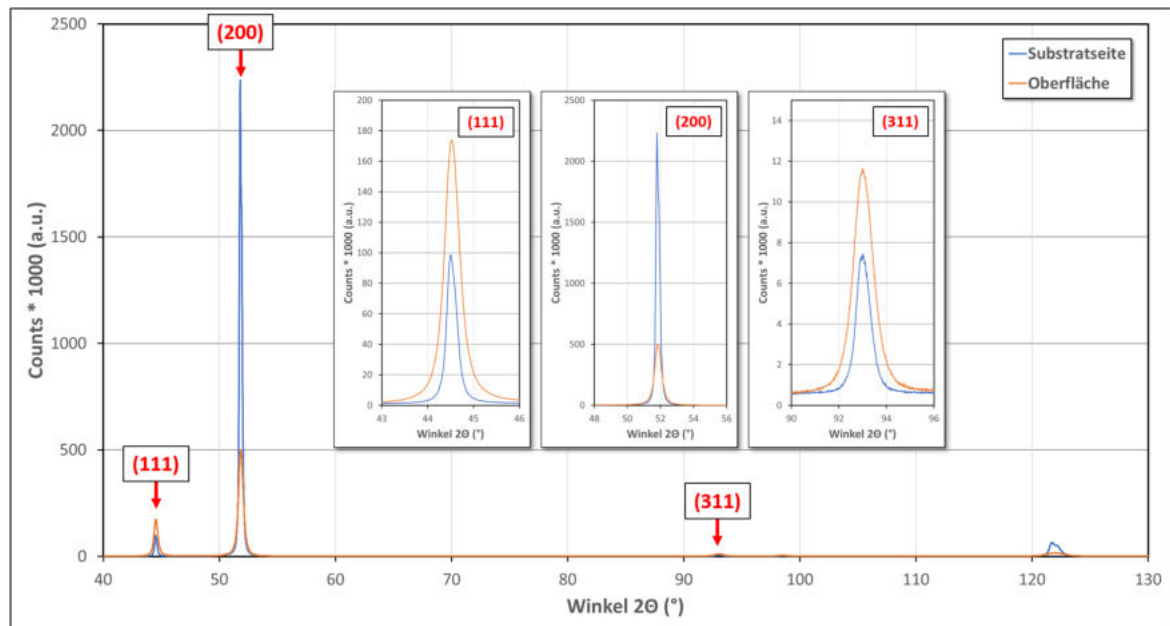


Abbildung 9.23.: Diffraktogramme einer Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD an der Oberfläche und der Substratseite der Probe.

Neben dem Einfluss der Textur, lässt sich auch eine um ca. 20 nm größere Korngröße an der Oberfläche der Probe feststellen. Da die Streuung der röntgenographisch ermittelten Korngröße sehr groß und der Einfluss der Auswertemethode unter Umständen noch größer ist, sind die Absolutwerte der Korngröße kritisch zu betrachten. Eine qualitative Aussage im Relativvergleich korreliert allerdings gut mit den Erwartungen.

9.3. Chemische Analyse

Für die Herstellung des Probenmaterials wurden Nickelkugeln verwendet, die nach dem sog. Mond-Verfahren⁴ hergestellt wurden. Die hohe Reinheit dieses Ausgangsmaterials soll die Herstellung möglichst reiner Nickelschichten gewährleisten. Da während der Abscheidung zusätzlich Additive verwendet wurden, welche sich mit ins Material einlagern, wurde deren Gehalt im Probenmaterial bestimmt und mit der verwendeten Konzentration im Elektrolyten verglichen. Der Anteil an Fremdatomen bewegt sich unterhalb der spektralen Auflösungsgrenze von EDX, weswegen die Bestimmung der chemischen

⁴Von Ludwig Mond entwickeltes Verfahren zur Reinigung von Nickel.

Zusammensetzung durch Messungen mittels eines Funkenspektrometers durchgeführt wurden. Durch die Verwendung von Additiven wie Saccharin kann sich im wesentlichen Schwefel und Kohlenstoff ins Material einlagern. Abbildung 9.24 zeigt den gemessenen Schwefelgehalt unterschiedlicher Proben, welche mit verschiedenen Konzentrationen Saccharin im Elektrolyten hergestellt wurden.

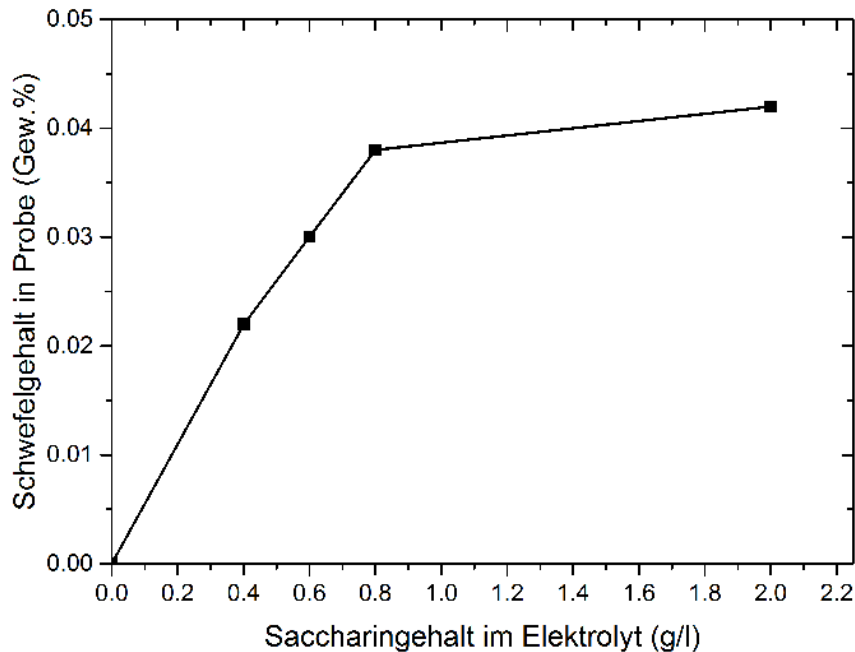


Abbildung 9.24.: Mittels Funkenspektrometer gemessener Schwefelgehalt von Proben, welche mit unterschiedlichen Saccharinkonzentrationen im Elektrolyten hergestellt wurden.

Neben Schwefel wurde bei der Messung auch der Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff überprüft. Beide sind Bestandteil des Saccharinmoleküls und überwiegen die Masse des Schwefelatoms im Molekül. Dennoch wurde keine messbare Erhöhung dieser Elemente in den Proben mit steigender Saccharinkonzentration im Elektrolyten nachgewiesen. Dies unterstützt die eingangs erwähnte Beobachtung von Osaka et al. [133], dass sich hauptsächlich der im Saccharinmolekül enthaltene Schwefel mit in das Deposit einlagert. Neben der Frage der Einlagerungsmenge sollte zudem geklärt werden, wie sich der Schwefel im Material verteilt. Da Korngrenzen im Material Stellen mit unterschiedlicher Nah-

ordnung und einem anderen chemischen Potential darstellen, lagern sich Fremdatome oft gerne an diesen Stellen an. Je nach Typ der Korngrenzen ist dabei die Neigung zur Segregation unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies ist insbesondere für die Wärmebehandlung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben relevant. Oft handelt es sich trotz der lokal erhöhten Konzentration an Fremdatomen dabei nur um geringe Mengen, weswegen der Nachweis hochauflösende spektroskopisch Verfahren wie die Atomsondentomographie benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurden an unterschiedlichen Proben solche Messungen durchgeführt. Alle verwendeten Proben waren hinsichtlich der Saccharinkonzentration in einem gesättigten Zustand, um den Nachweis zu erleichtern. Mittels FIB-Zielpräparation wurden Proben aus einer nc Probe, einer wärmebehandelten Probe mit bimodalem Gefüge bestehend aus nc und ufg Kristalliten und einer bimodalen Probe mit deutlich größeren Kristalliten entnommen. Bei letzterer wurde eine Korngrenze eines abnormal gewachsenen Kornes mit Durchmesser von mehreren zehn Mikrometern untersucht. Abbildung 9.25 zeigt die Rekonstruktion der Atomsondentomographie und ihre Lokalisation in der zugehörigen Probe.

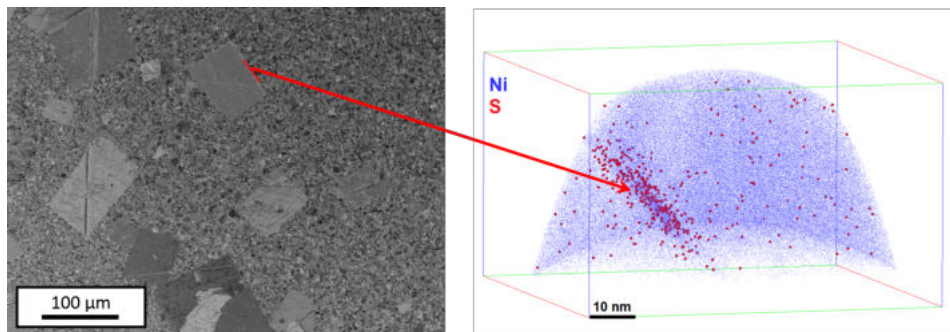


Abbildung 9.25.: Atomsondentomographie einer Korngrenze (Rückstreuaufnahme) von einer bimodalen Probe bestehend aus ufg Kristalliten und welchen im Bereich mehrerer zehn Mikrometer. An der Korngrenze lässt sich die Segregation von Schwefelatomen messen.

Bei beiden anderen Proben⁵ war die Konzentration an Schwefelatomen zu gering, um sie mit dem Verfahren so deutlich aufnehmen bzw. rekonstruieren zu können. Nur durch eine Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen⁶ konnte der Anteil an Korngrenzen so

⁵Aus jedem Probenzustand wurden mehrere Atomsondenspitzen für Wiederholmessungen gefertigt.

⁶Die Probe wurde bei 500°C für mehrere Stunden wärmebehandelt.

stark reduziert werden, dass die lokale Schwefelkonzentration ausreichend hoch für eine valide Messung ist. Das mechanische Verhalten von ufg Proben nach einer Wärmebehandlung spricht allerdings stark dafür, dass Segregation bereits deutlich früher einsetzt und die Festigkeit des Materials schon in diesem Stadium negativ beeinträchtigt. Durch die Messung konnte damit eindeutig die Tendenz der Schwefelsegregation an Nickel-Korngrenzen gezeigt werden. Dass dies auch schon bei moderateren Temperaturen um die 200°C geschieht, wird durch die makroskopische Versprödung ersichtlich.

Neben der integralen Messung mittels Funkenspektrometrie wurde auch lokal nach den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff gesucht. Bei beiden Messmethoden, konnte allerdings kein nennenswerter Anstieg von Kohlenstoff oder Sauerstoff mit zunehmender Saccharinkonzentration im Elektrolyten nachgewiesen werden.

10. Erhöhung der thermischen Stabilität

In diesem Kapitel werden Möglichkeiten und erste Versuche vorgestellt, welche die thermische Stabilität nanokristallinen Nickels erhöhen. Im Wesentlichen gibt es drei Ansätze, um dieses Ziel zu erreichen:

- Ausnutzen des solute drag effects durch Zugabe von Additiven bei der Abscheidung
- „Grain boundary engineering“, d. h. gezielte Beeinflussung/Einstellen von Korngrenzen, um die Korngrenzenenergie zu reduzieren
- Einbringen von in der Matrix nicht löslichen Partikeln, die mittels Zener Pinning das Gefüge stabilisieren

Neben der Notwendigkeit von Additiven, um überhaupt makroskopische Proben mit einem nc Gefüge herstellen zu können, erhöhen diese Additive auch deren thermische Stabilität. In der vorliegenden Arbeit wurde bereits die Auswirkung der Additive Saccharin, Butindiol und Manganchlorid auf die Kristallisation, die thermische Stabilität und die mechanischen Eigenschaften untersucht. Problematisch ist allerdings, dass eine signifikante Kornfeinung meist nur mit Additiven auf organischer Basis erreicht werden kann. Diese beinhalten aber Elemente mit einer hohen Segregationsenthalpie wie Phosphor oder Schwefel. Ist die Konzentration dieser Segregate an den Korngrenzen des Materials hoch genug, führt dies zu einer erheblichen Reduktion der Korngrenzenfestigkeit und damit zu einer Versprödung des Materials. Dies spielt insbesondere eine Rolle, wenn die nötige Temperatur für Kornwachstum überschritten wird und sich dadurch der Anteil an Korngrenzen im Material reduziert.

Eine Alternative bietet die Variation der Abscheideparameter mit dem Ziel, die Mikrostruktur in günstiger Weise zu beeinflussen. Erste Ergebnisse mittels Stromumkehrabscheidung und Anpassung der Stromdichte zeigen, dass eine signifikante Erhöhung der Anteile kohärenter $\Sigma 3$ -Korngrenzen senkrecht zur Wachstumsrichtung der Nickelschicht erreicht werden konnte. Das Schichtwachstum läuft dabei anscheinend wachstumsdominiert ab, was zu einer kolumnaren Wachstumsmorphologie führt. Abbildung 10.1 zeigt eine RE-Aufnahme eines Querschnitts durch das so hergestellte Material im Ausgangszustand und nach einer Wärmebehandlung bei 500°C .

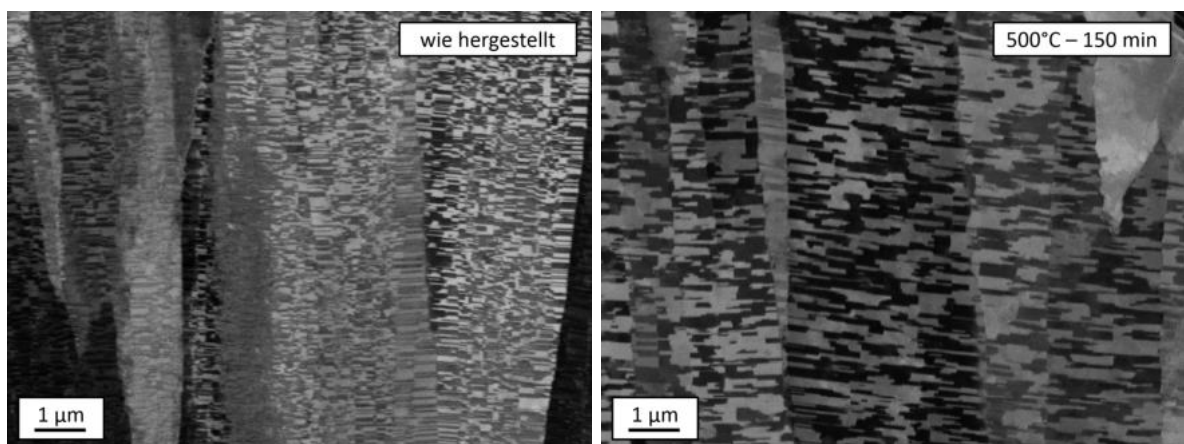


Abbildung 10.1.: RE-Aufnahmen des Querschnitts der Proben, welche mittels PRP hergestellt wurden. Die Aufnahmen zeigen das Gefüge im Herstellungszustand und nach einer Wärmebehandlung bei 500°C .

Die Lamellenbreite der Zwillinge liegt dabei eindeutig im nc Bereich mit und die Lamellen sind senkrecht zur Wachstumsrichtung orientiert. Nach einer Wärmebehandlung bei 500°C ist eine geringe Zunahme der Lamellenbreite erkennbar, die Struktur bleibt aber weitestgehend stabil und befindet sich immer noch im nt Bereich.

Anhand der EBSD-Aufnahme in Abbildung 10.2 des kompletten Probenquerschnitts ist zusätzlich zu erkennen, dass sich die Wachstumstextur dabei über die Dauer der Abscheidung ändert. Die zu Beginn des Wachstums dominierende (111)-Vorzugstextur (bezogen auf die Wachstumsrichtung) wandelt sich im Laufe der Abscheidung in eine (100)-Vorzugstextur um.

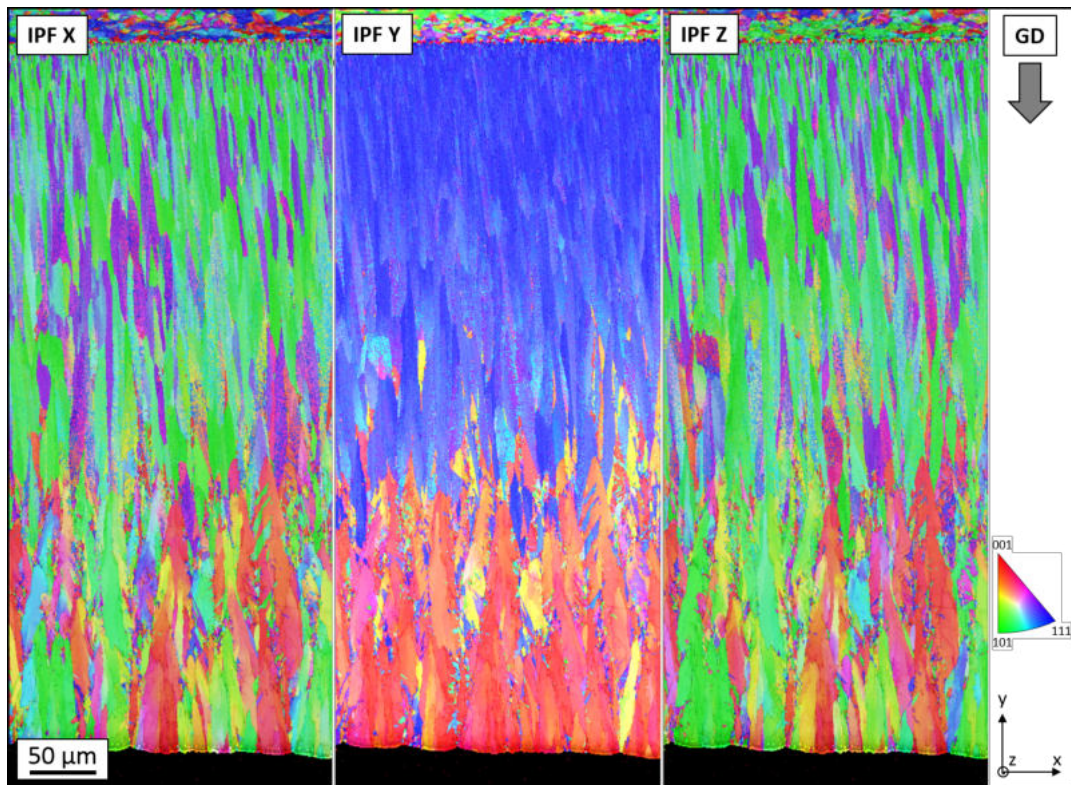


Abbildung 10.2.: IPF-Karten des Probenquerschnitts einer Probe die mittels PRP hergestellt wurde. Die Wachstumsmorphologie zeigt stängelförmige Kristallite, die aus vielen nano-Zwillingen bestehen. Über die gesamte Probendicke ist ein Texturgradient zu erkennen. Das Substrat ist oben im Bild und die Wachstumsrichtung mit „GD“ gekennzeichnet.

Die verzwilligte Struktur ist nur im Bereich der (111) orientierten Kristallite erkennbar. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abbildung 10.3 der Bandkontrast und die darin eingezeichneten kohärenten $\Sigma 3$ -Korngrenzen dargestellt.

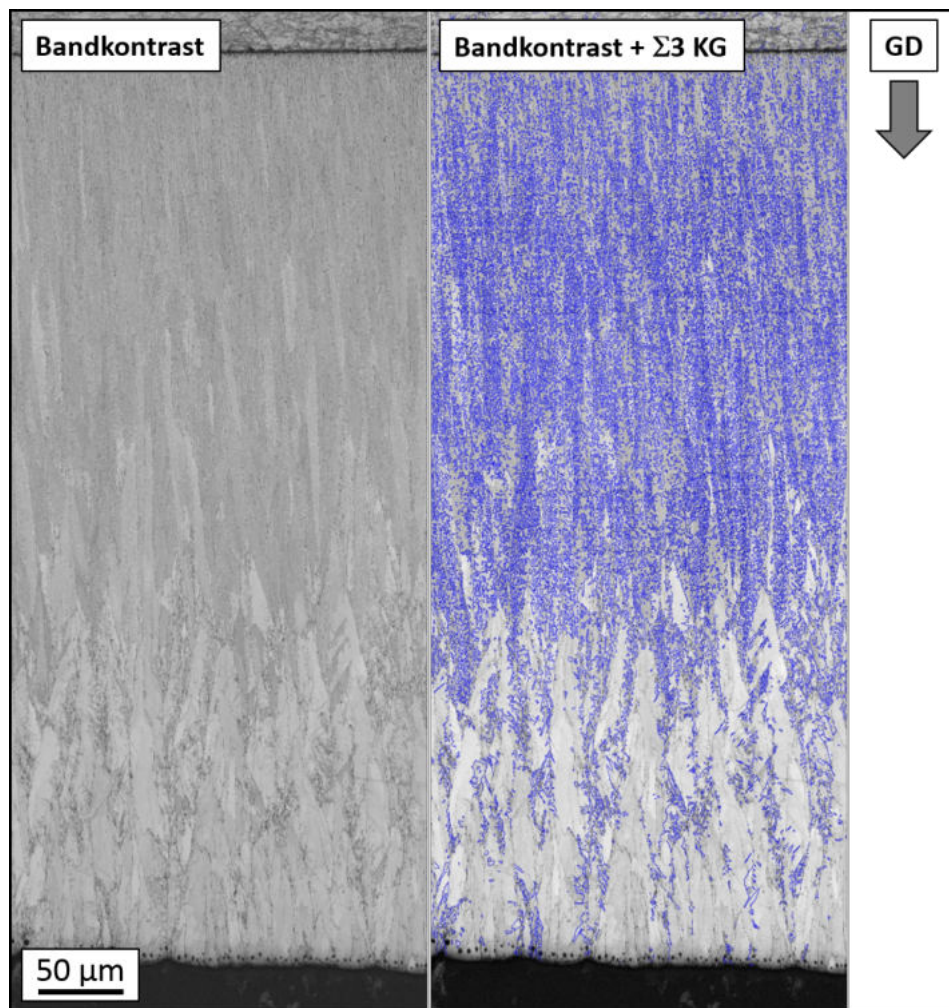


Abbildung 10.3.: Darstellung des Bandkontrasts und der darin eingezeichneten $\Sigma 3$ -Korngrenzen der EBSD-Messung aus Abbildung 10.3.

Neben dieser Herangehensweise wurde in der vorliegenden Arbeit auch der Ansatz verfolgt, die thermische Stabilität durch den Einbau nicht löslicher Partikel zu erhöhen. Der zugrundeliegende Pinning-Mechanismus ist gemäß der Zener Gleichung bei einem hohen Anteil kleiner Partikel besonders effektiv. Allerdings liegt genau hier die verfahrenstechnische Herausforderung. Um Nanopartikel möglichst homogen verteilt in eine metallische Matrix einzubauen, müssen sie dem Elektrolyt hinzugegeben und in diesem stabilisiert und dispergiert werden. Durch die geringe Partikelgröße ist die Neigung zur Agglomeration sehr hoch. Zudem erschwert die hohe Ionenkonzentration des Elektrolyten die Herstellung einer geeigneten Suspension. Werden Liganden zur Stabilisierung der

Partikel eingesetzt, bzw. deren Oberfläche durch größere Moleküle modifiziert, können diese mit ins Deposit eingebaut werden. Dies könnte die mechanischen Eigenschaften in negativer Weise beeinflussen. Auf Basis dieser Überlegungen wurde versucht, keramische Partikel aus TiO_2 oder Al_2O_3 durch mechanisches Dispergieren im Elektrolyten zu verteilen und stabil zu halten. Dazu wurde ein Ultra Turrax Dispergierer der Firma IKA verwendet. Abbildung 10.4 zeigt den Querschnitt einer Nickelprobe die mit einer Konzentration von 20 g/l TiO_2 Nanopartikeln einer Größe von 25 nm hergestellt wurde.

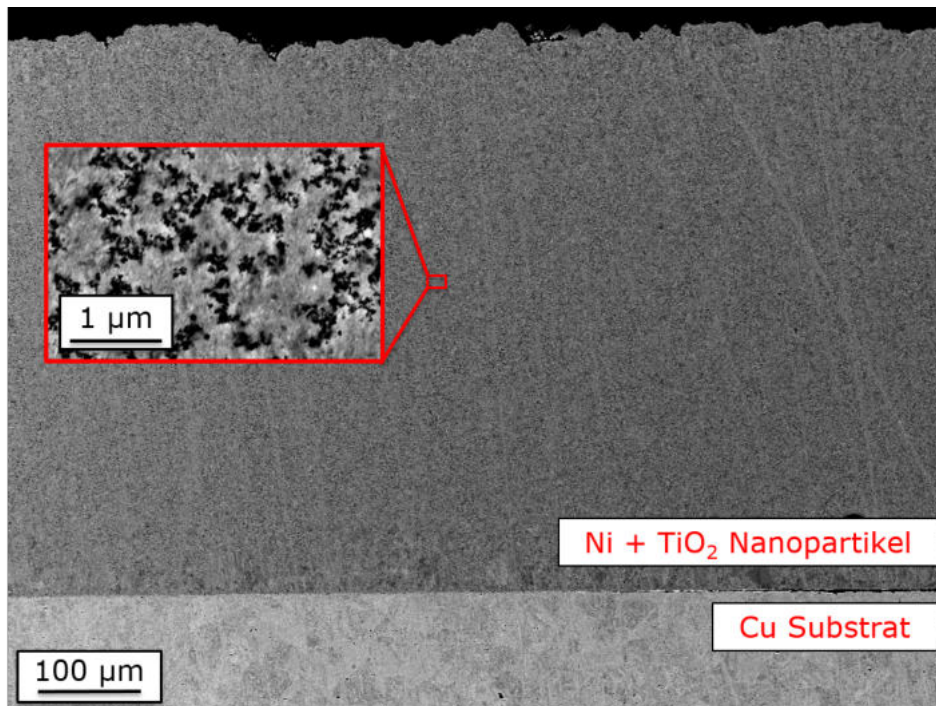


Abbildung 10.4.: RE-Aufnahme einer Probe mit 20 g/l TiO_2 Nanopartikeln. Der Einbau der Partikel wurde relativ gleichmäßig über die gesamte Probendicke erreicht. Das Auftreten lokaler Agglomeration konnte nicht gänzlich verhindert werden.

Anhand des Querschnitts fällt positiv auf, dass der Einbau der Partikel recht gleichmäßig über die gesamte Probendicke realisiert werden konnte. Anhand des vergrößerten Bildbereichs lässt sich allerdings erkennen, dass lokale Agglomerationen auftreten, die von der gewünschten homogenen Verteilung der Partikel abweichen.

Die Proben wurden anschließend wärmebehandelt und mit dem identisch hergestellten

Material ohne Nanopartikel verglichen. In Abbildung 10 ist der Vergleich beider Proben nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für drei Stunden zu sehen.

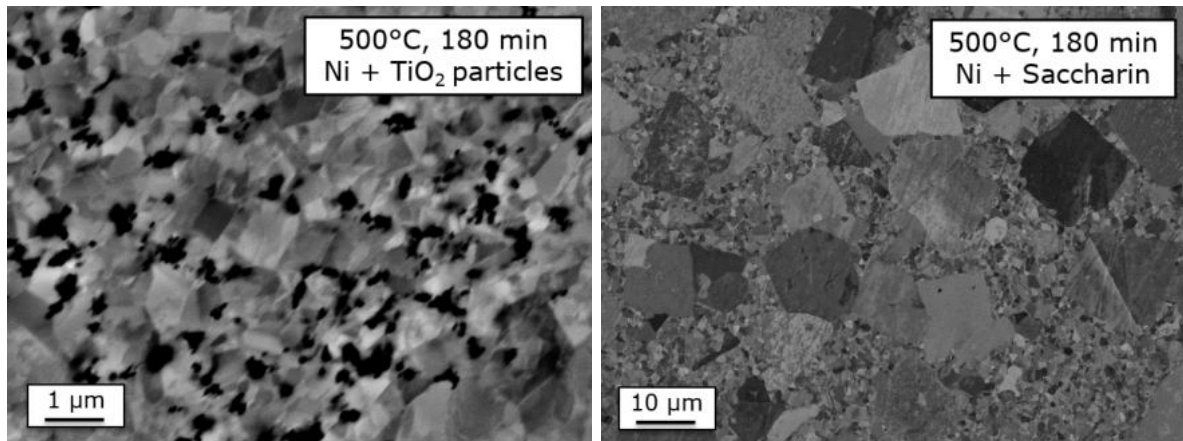


Abbildung 10.5.: RE-Aufnahmen zweier Proben mit und ohne Nanopartikel aus TiO_2 . Die Aufnahmen zeigen das Gefüge nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 180 Minuten.

Die Aufnahme der Probe ohne Nanopartikel wurde bei einer zehnfach geringeren Vergrößerung aufgenommen. Während die Korngröße der größeren Kristallite bereits mehr als $10\ \mu\text{m}$ beträgt, ist die maximale Korngröße der Probe mit TiO_2 Nanopartikeln im μm bis nm Bereich.

Um eine bessere Verteilung der Nanopartikel im Matrixgefüge zu realisieren, wurde versucht deren Konzentration auf $10\ \text{g/l}$ zu reduzieren und doppelt so lange zu dispergieren. Abbildung 10.6 zeigt das Gefüge im abgeschiedenen Zustand. Es zeigt sich, dass das Problem der lokalen Agglomeration auch mit diesem Ansatz nicht verhindert werden konnte. In der Vergrößerung wird deutlich, dass eine Art Insel-Bildung dieser Agglomerate in der Nickelmatrix stattfindet.

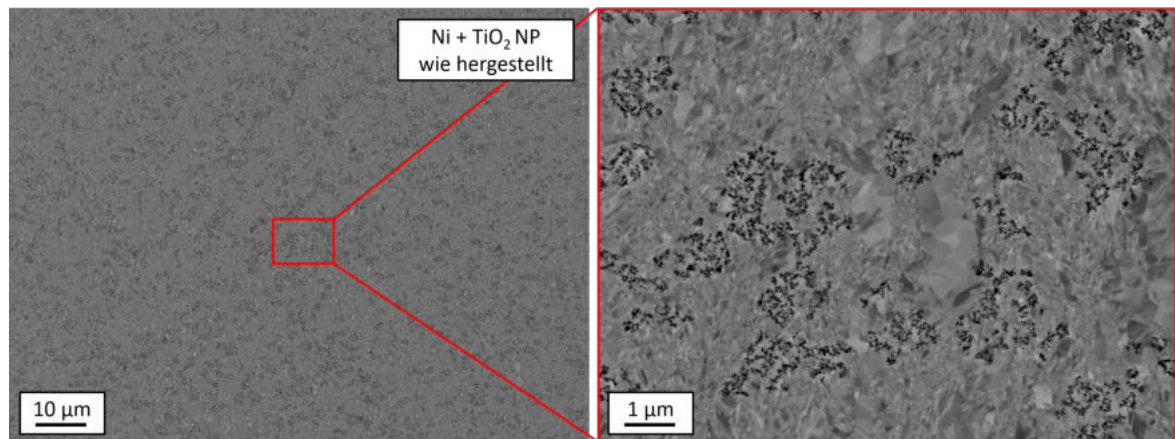


Abbildung 10.6.: RE-Aufnahme einer Probe mit 10 g/l TiO_2 Nanopartikeln. Der Einbau der Partikel wurde relativ gleichmäßig über die gesamte Probendicke erreicht. In der Vergrößerung zeigen sich lokale Agglomerationen von Nanopartikeln und Bereiche, in denen entsprechend keine Partikel eingelagert wurden.

Analog wurde auch die Probe mit geringer Konzentration wärmebehandelt. Abbildung 10.7 zeigt eine Aufnahme des kompletten Probenquerschnitts vor und nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 180 Minuten.

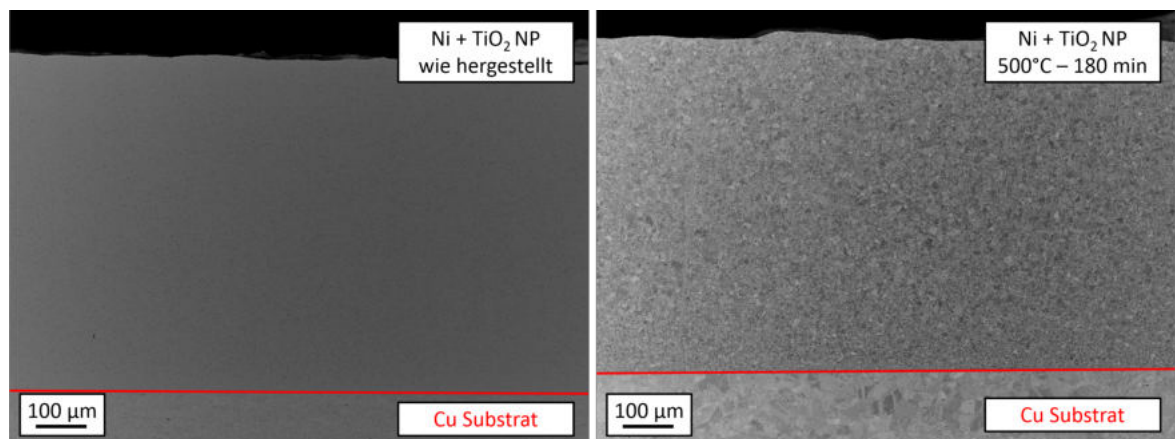


Abbildung 10.7.: RE-Aufnahme des kompletten Probenquerschnitts mit 10 g/l TiO_2 Nanopartikeln vor und nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 180 Minuten.

Bei dem Vergleich beider Zustände ist auch bei der geringen Vergrößerung bereits Kornwachstum erkennbar. Dieses ist allerdings immer noch erheblich gehemmt, was der Vergleich mit einer Referenzprobe gleicher Zusammensetzung ohne Nanopartikel zeigt (Abbildung 10.8).

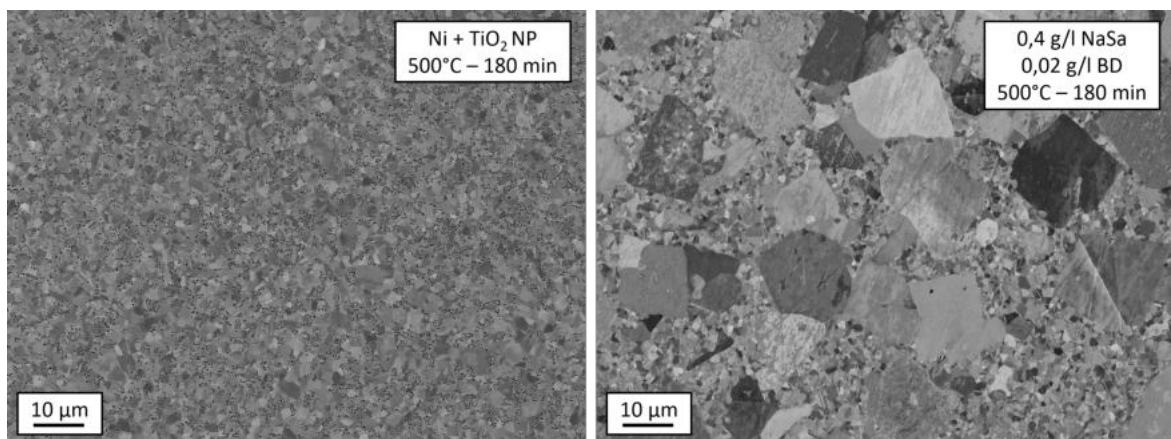


Abbildung 10.8.: RE-Aufnahme der Probe mit 10 g/l TiO_2 Nanopartikeln und einer Referenzprobe ohne Nanopartikel mit ansonsten gleicher Zusammensetzung nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 180 Minuten.

11. Mechanische Eigenschaften

11.1. Mikrohärte

Die Bestimmung der Mikrohärte liefert einen ersten Anhaltspunkt der mechanischen Eigenschaften des Materials und korreliert meist sehr gut mit dessen Streckgrenze. Die Messung der Mikrohärte nach Vickers ¹ ist ein relativ schnelles Verfahren und erlaubt mit dem in dieser Arbeit verwendeten Indenter (DuraScan der Firma Struers) eine automatisierte Messung eines zuvor definierten Punktrasters. Dies ermöglicht es in relativ kurzer Zeit einen Tiefenverlauf der Mikrohärte entlang eines Querschnitts der Proben zu erstellen. Auf diese Weise wird ein Eindruck von der Homogenität der Abscheidung über die Dauer der Deposition gewonnen. Da die Härteeindrücke bei allen Proben um ein Vielfaches größer als die durchschnittliche Korngröße waren, entsprechen die Werte einem repräsentativen Probenausschnitt.

Anhand der Härtemessungen von Proben mit unterschiedlichem Saccharingehalt (Abbildung 11.1) lässt sich gut die bereits beschriebene Sättigungskonzentration von eingelagertem Schwefel in die Probe erkennen.

¹Für dünnere Schichten im Bereich weniger zehn Mikrometer empfiehlt sich die Messung der Schicht-
härte im Querschliff mittels Knoop-Verfahren.

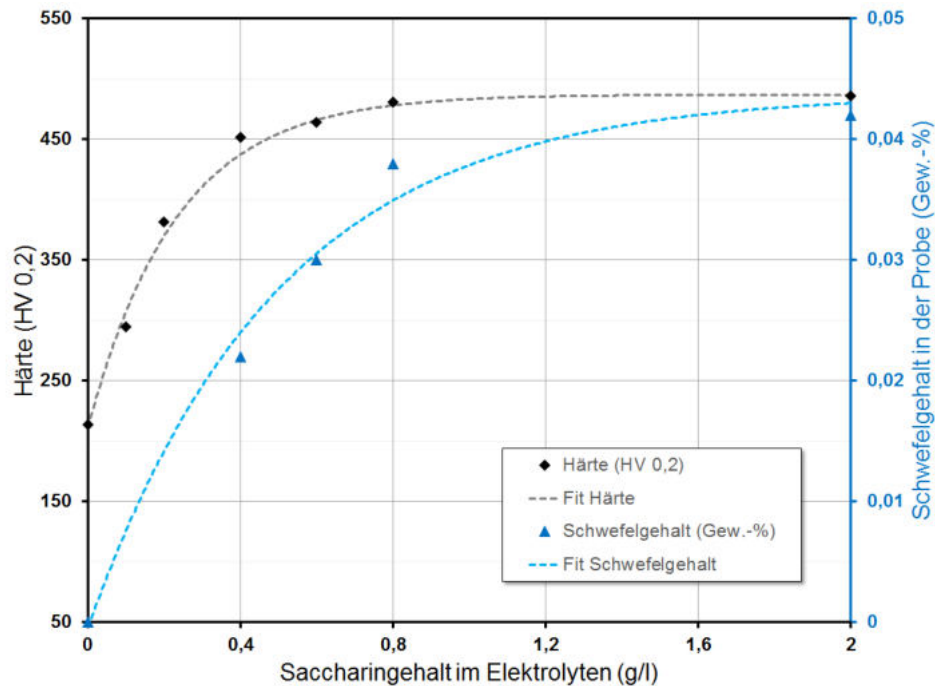


Abbildung 11.1.: Härte gegen Saccharinkonzentration im Elektrolyten. Der Kurvenverlauf passt gut zu der gemessenen Schwefelkonzentration in der Probe.

Wie sich anhand dieser Messwerte ablesen lässt, ist eine Erhöhung der Saccharinkonzentration im Elektrolyten über mehr als $2,0 \text{ g/l}$ Saccharin nicht zielführend zur Steigerung der Härte. Die Mikrohärt stellt zudem eine etablierte Größe zur Bestimmung der thermischen Stabilität nanokristalliner Materialien dar, da ein Abfall der Härte nach einer Wärmebehandlung meist auf Kornwachstum zurückzuführen ist. Alternativ muss die Korngröße, wie bereits im Kapitel zuvor beschrieben, nach verschiedenen Wärmebehandlungen (unterschiedliche Temperatur/Zeit) bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Verläufe der Mikrohärt über die Plattendicke bestimmt. Für die Darstellung der Härte über Größen wie Wärmebehandlungsdauer oder Temperatur wurde daher darauf geachtet, die Härte immer nahe des Substrats und immer im gleichen Abstand von diesem zu messen.

Eine Darstellung der Härtegradienten über die Proben mit $2,0 \text{ g/l}$ Saccharin und jene mit $0,4 \text{ g/l}$ NaSa sowie $0,02 \text{ g/l}$ BD ist in Abbildung 11.1 dargestellt.

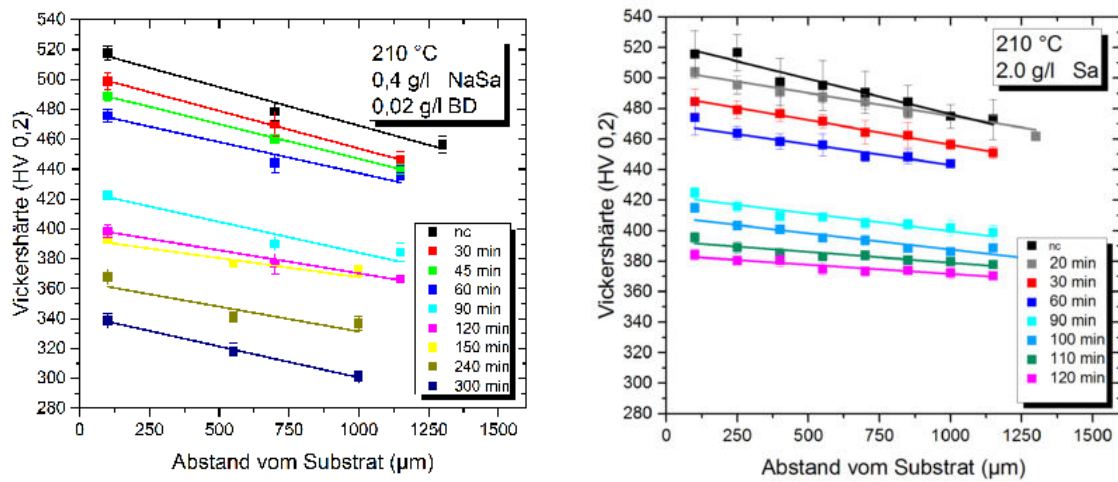


Abbildung 11.2.: Verläufe der Mikrohärtigkeit über die Plattendicke zweier Probenzustände in Abhängigkeit einer isothermen Wärmebehandlung bei 210°C.

Wie sich eine Temperaturerhöhung um nur 20°C auf das Kornwachstum auswirkt, ist an dem Härteverlauf in Abbildung 11.3 zu sehen. Dargestellt ist der Härteverlauf der gleichen Probe aus Abbildung 11.1 mit 2,0 g/l Saccharin. Der Härteabfall durch die Wärmebehandlung findet deutlich abrupter statt und nach nur 60 min bei 230°C ist ein ähnlicher Härteverlauf erreicht.

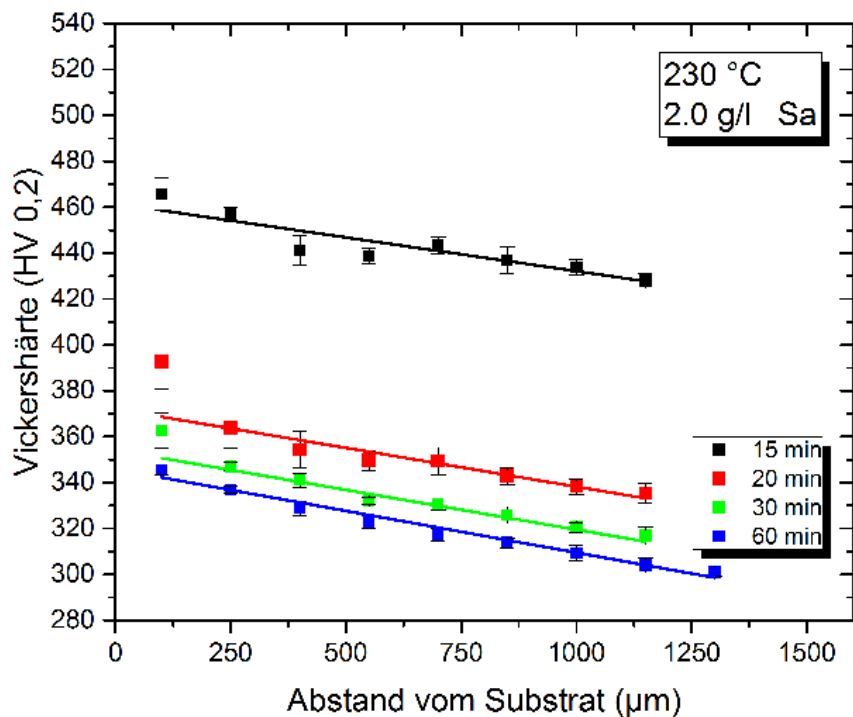


Abbildung 11.3.: Verläufe der Mikrohärtigkeit der Probe mit 2,0 g/l Saccharin über die Plattendicke in Abhängigkeit einer isothermen Wärmebehandlung bei 230°C.

Generell lässt sich feststellen, dass der Härtegradient der Proben mit 2,0 g/l Saccharin etwas flacher ist als jener der anderen Proben. Dies mag auf die höhere Additivkonzentration zurückzuführen sein. Konsistent zu den Beobachtungen aus Kapitel 9 lässt sich eine Sättigung des Härteverlaufs über die Zeit ab ca. 10 Stunden auf knapp über 300 HV feststellen. Dies ist in Abbildung 11.4 anhand der angefütteten Messdaten ersichtlich.

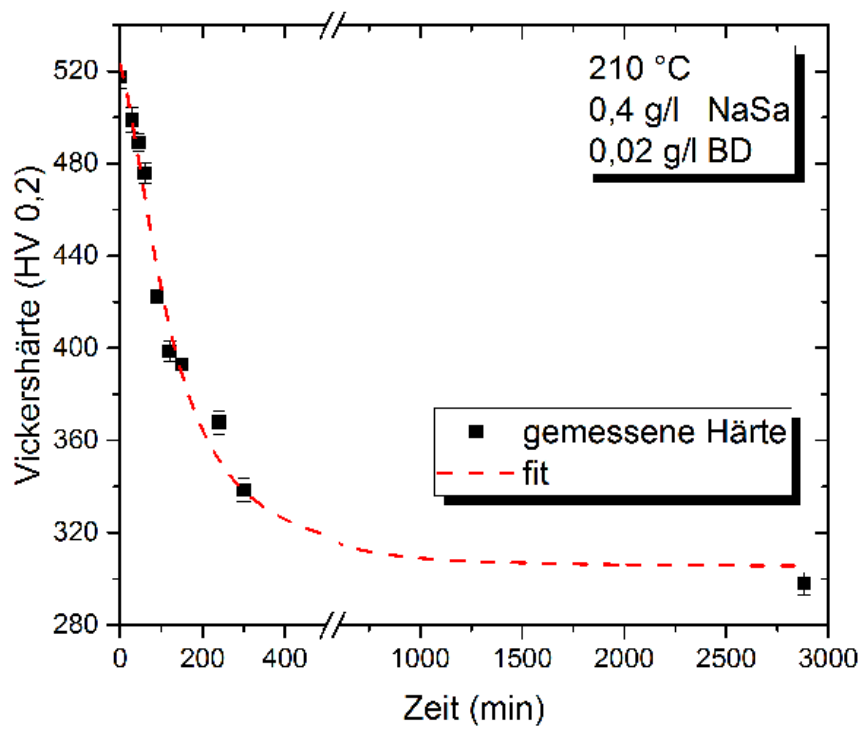


Abbildung 11.4.: Härteverlauf einer Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD über die Zeit bei einer isothermen Wärmebehandlung bei 210°C.

Analog ist in Abbildung 11.5 für beide Probenzustände die Härte gegen die Temperatur nach einer isochronen Wärmebehandlung über 150 min bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

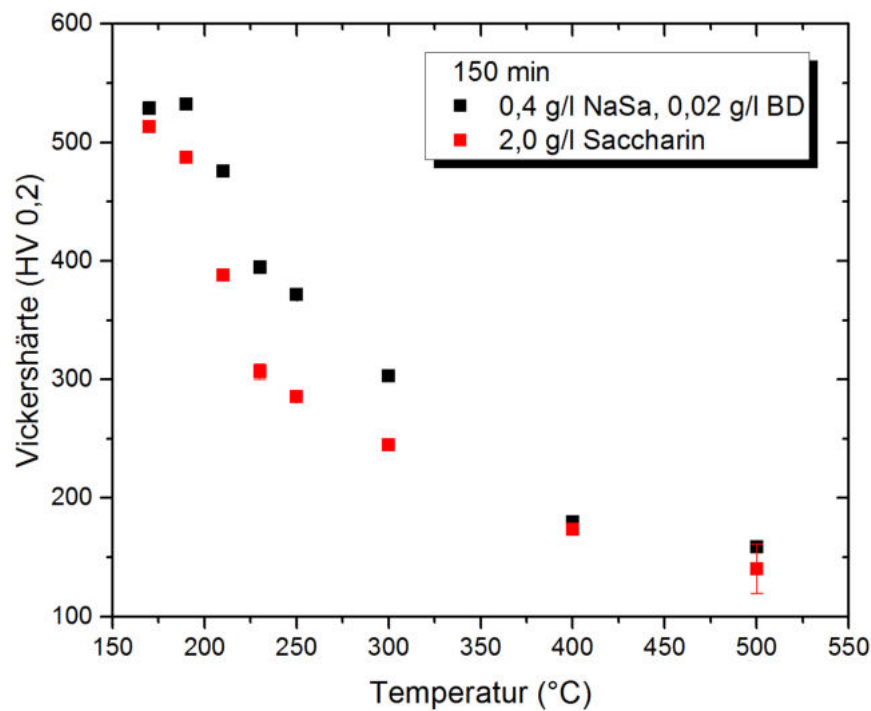


Abbildung 11.5.: Härteverlauf zweier Proben mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD, sowie 2,0 g/l Saccharin gegen die Temperatur nach isochroner Wärmebehandlung für 150 Minuten.

11.2. Zugversuche

Um neben der Festigkeit auch Informationen über die Duktilität des Materials zu gewinnen, wurden Zugversuche durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls Proben unterschiedlicher Saccharinkonzentrationen untersucht und deren Festigkeit und Bruchdehnung ausgewertet. Abbildung 11.6 zeigt Spannungs-Dehnungs- bzw. Spannungs-Weg-Diagramme von Proben unterschiedlicher Saccharinkonzentration. Ein deutlicher Festigkeitsanstieg mit zunehmendem Saccharingehalt ist erkennbar.

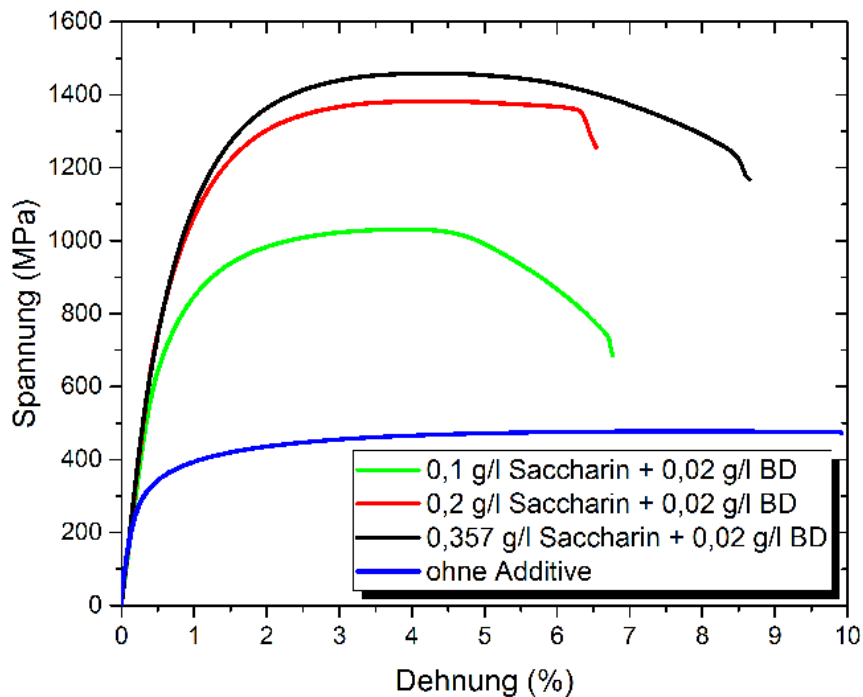


Abbildung 11.6.: Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener nc Proben mit unterschiedlichem Saccharingehalt. Eine Steigerung der Saccharinkonzentration während der Abscheidung bewirkt eine Erhöhung der Zugfestigkeit bei nahezu gleicher Bruchdehnung. Die Probe mit $0,4 \text{ g/l NaSa}$ ($=0,357 \text{ g/l Saccharin}$) hat eine mittels XRD bestimmte Korngröße von ca. 39 nm.

Es wird ein Anstieg der Zugfestigkeit mit steigender Additivkonzentration beobachtet. Die Festigkeitssteigerung korreliert gut mit den Härtewerten (vgl. Abbildung 11.1) und ist auf die kornfeinende Wirkung der Additive zurückzuführen. Unterschiede in der Bruchdehnung der unterschiedlichen Proben lassen keinen eindeutigen Trend erkennen und liegen im Bereich der Streuung unterschiedlicher Chargen. Lediglich der Verzicht auf Additive bringt eine signifikante Steigerung der Duktilität – allerdings zu Lasten der Festigkeit. Die Probe ohne Additive erreicht eine maximale Zugfestigkeit von ca. 470 MPa bei einer Bruchdehnung von ca. 20 %².

²Zwecks Übersichtlichkeit der Darstellung ist der Dehnungsbereich begrenzt und bildet nicht den

Um die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften und insbesondere der Duktilität der Proben nach thermischer Belastung zu untersuchen, wurden Zugversuche an wärmebehandelten Proben durchgeführt. In Abbildung 11.7 sind Zugkurven zweier Proben unterschiedlichen Saccharingehalts nach einer Wärmebehandlung bei 210°C und 105 min dargestellt.

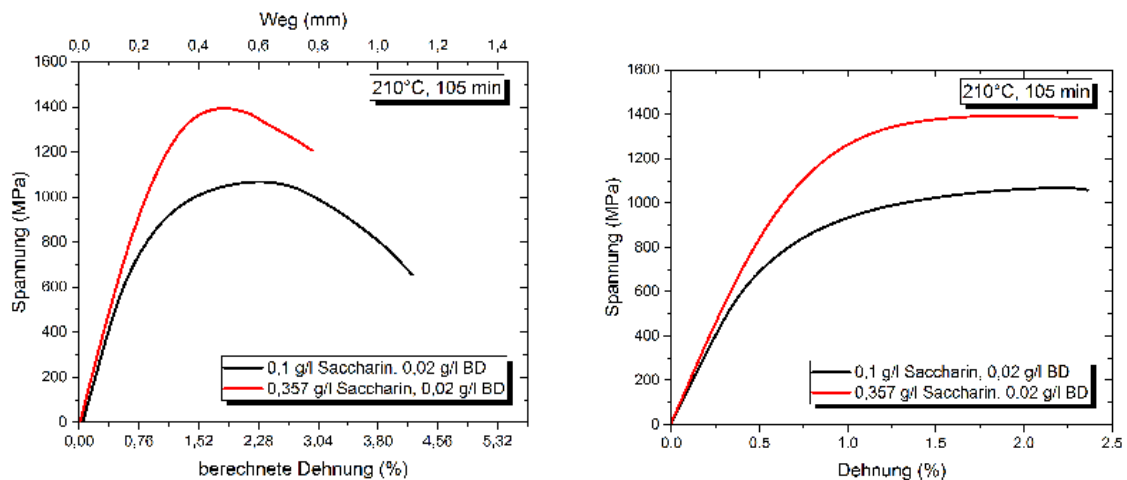


Abbildung 11.7.: Spannungs-Weg-Diagramm zweier Proben unterschiedlicher Saccharinkonzentration (a) und zugehöriges Spannungs-Dehnungsdiagramm bis zur Gleichmaßdehnung (b).

Das Extensometer wurde bei Erreichen der Gleichmaßdehnung entfernt und der Versuch ohne weitere Dehnungsaufzeichnung fortgesetzt. Durch Anfitzen der Daten von Weg und Dehnung bis zur Demontage des Extensometers kann der weitere Verlauf der Proben-Dehnung abgeschätzt werden. Die so ermittelte Dehnung ist in Abbildung 11.7(a) als „berechnete Dehnung“ bezeichnet. Vergleicht man die Kurven mit jenen aus Abbildung 11.6, wird deutlich, dass sowohl Bruchdehnung als auch Zugfestigkeit beider Proben durch die Wärmebehandlung abnimmt. Die Probe mit dem höheren Saccharingehalt zeigt eine deutlich höhere Festigkeit und eine bessere thermische Stabilität – allerdings eine geringere Bruchdehnung. Dies ist insofern interessant, da bei dieser Probe das Gefüge einen größeren Anteil an nc Kristalliten aufweist und die Bruchdehnung

Probenbruch der additivfreien Probe ab.

reiner nc Proben höher ist. Da dies im nc Ausgangszustand bei beiden Probenzuständen noch genau umgekehrt war, scheint sich eine höhere Additivkonzentration folglich nach einer Wärmebehandlung negativer auf die Duktilität des Materials auszuwirken.

Untersuchungen an Proben ohne organische, dafür aber mit dem metallischen Additiv $MnCl_2$ zeigen, dass eine Festigkeitssteigerung in gewissem Rahmen erreicht werden kann, ohne die Duktilität zu reduzieren (Siehe Abbildung 11.8). Dies konnte durch die Verwendung organischer Additive nicht erreicht werden.

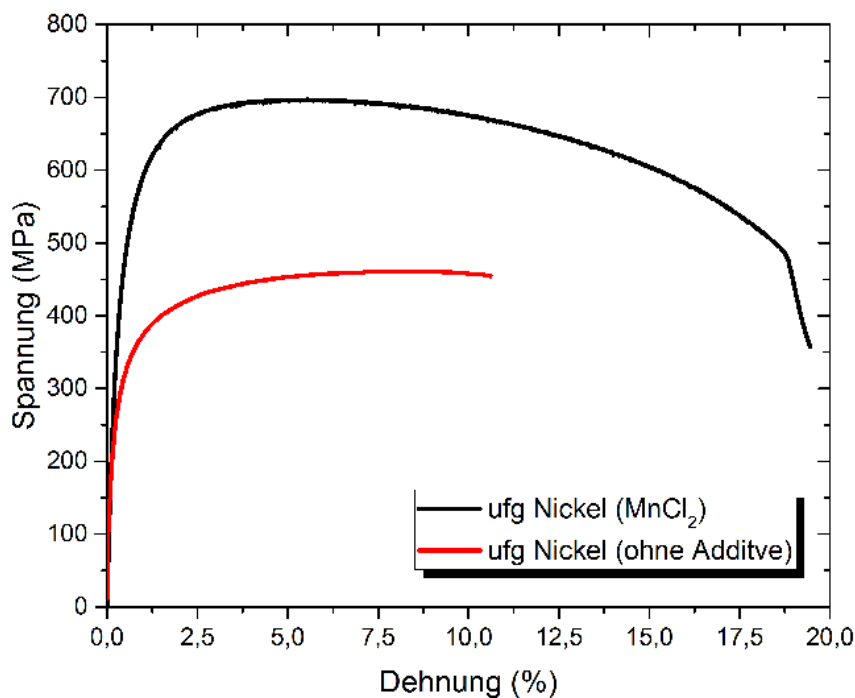


Abbildung 11.8.: Spannungs-Dehnungs-Diagramme zweier ufg Proben. Der Zugversuch der additivfreien Probe wurde bei Erreichen der Gleichmaßdehnung gestoppt. Die Bruchdehnung liegt allerdings ebenfalls in der Größenordnung von 20%.

Durch Zugabe von $MnCl_2$ zu dem Elektrolyten lässt sich allerdings auch kein nc Gefüge herstellen, was sich in den im Vergleich zu den Proben mit organischen Additiven deutlich geringeren Zugfestigkeit widerspiegelt. Beide Proben zeigen stängelförmige

Kristallite deren Durchmesser im Querschnitt wenige Mikrometer beträgt. Um den Einfluss der Wärmebehandlung und die dadurch bedingten Änderung der Mikrostruktur auf die Duktilität zu untersuchen, wurden zudem Zugversuche bei unterschiedlich lang wärmebehandelten Proben durchgeführt. Um den Versuchsaufwand zu begrenzen wurden wie bereits in Kapitel 9 erwähnt, drei charakteristische Gefügestände untersucht. Eine nc Probe, die „wie hergestellt“ untersucht wurde, eine bimodale Probe mit einem ufg-Anteil von ca. 60 % und eine Probe mit fast ausschließlich Kristalliten im ufg-Bereich. Die Spannungs-Weg-Diagramme dieser Proben sind in Abbildung 11.9 dargestellt.

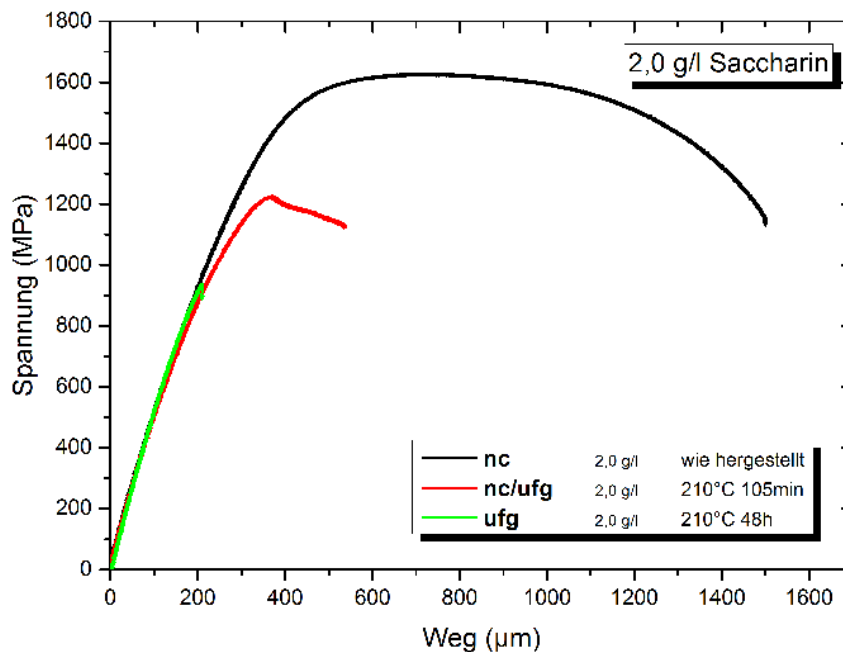


Abbildung 11.9.: Spannungs-Weg-Diagramme dreier Proben gleicher Zusammensetzung, die unterschiedlich lang wärmebehandelt wurden. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung nehmen sowohl Zugfestigkeit als auch Bruchdehnung ab. Das Material versprödet.

Obwohl der Anteil an ufg-Kristalliten mit steigender WB-Dauer zunimmt, verschlechtern sich sowohl Zugfestigkeit als auch Bruchdehnung. Eine Abnahme der Bruchdehnung ist insofern untypisch, da größere Kristallite im Allgemeinen die Möglichkeit bieten,

höhere plastische Verformungen zu tragen. Ein Blick auf die jeweiligen Bruchflächen der Proben bestätigt die durch die Wärmebehandlung fortschreitende Versprödung des Werkstoffs (Abbildung 11.10).

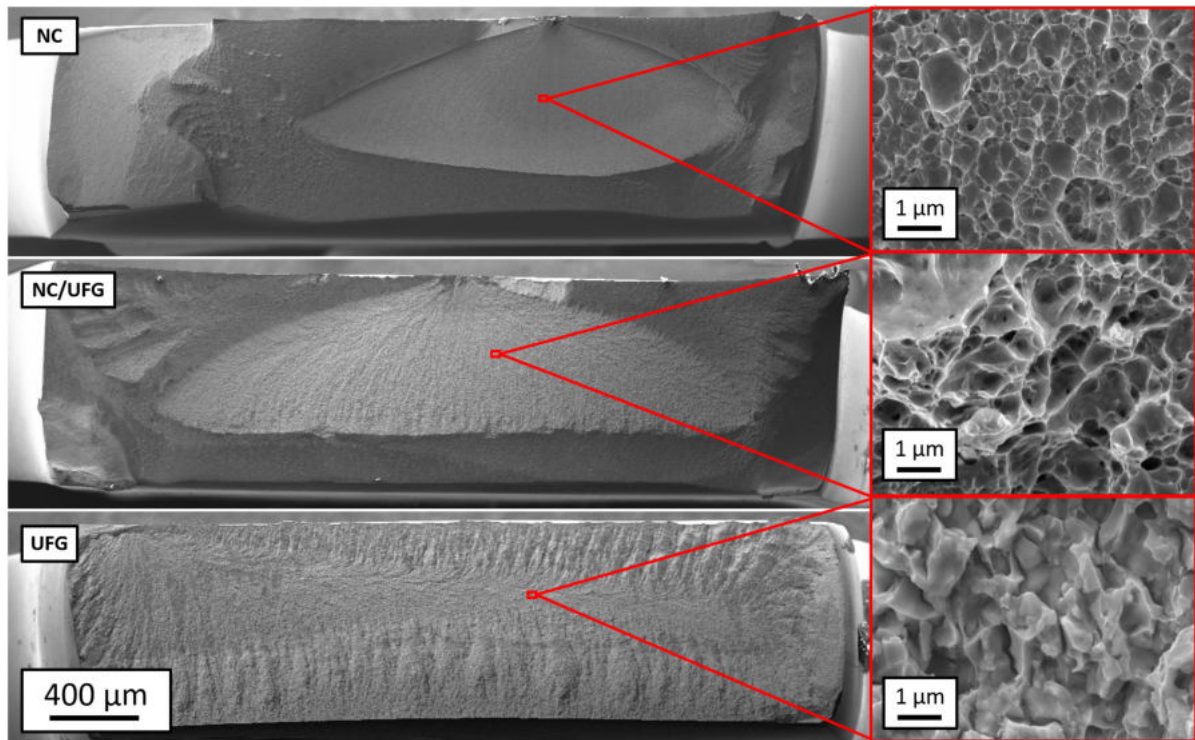


Abbildung 11.10.: REM Aufnahmen der Bruchflächen dreier Proben gleicher Zusammensetzung ($0,4 \text{ g/l NaSa} + 0,02 \text{ g/l BD}$), die unterschiedlich lang wärmebehandelt wurden. Während das nc Ausgangsmaterial Anzeichen von duktilem Werkstoffversagen aufweist, zeigen mit zunehmendem ufg-Anteil die Bruchflächen typisches Sprödbbruchverhalten.

Während bei der nc Probe eine Wabenstruktur der Bruchfläche erkennbar ist, wird deutlich, dass dieser Wabenanteil mit steigender Wärmebehandlungsdauer bzw. ufg Anteile in der Probe abnimmt. Die Wabengröße der nc Probe ist dabei um einiges größer als die anfängliche Korngröße des Materials. Dies bestätigt die Beschreibung des Bruchverhaltens nach Kumar et al. [64], welche bereits in Abschnitt 3.2 näher beschrieben wurde. An der Bruchfläche der ufg-Probe lassen sich herausstehende Kristallite erkennen. Die Größenordnung dieser Strukturen deckt sich mit den Gefügeaufnahmen des Probenzu-

standes und deuten auf einen vollständig interkristallinen Sprödbruch hin. Neben der Untersuchung der Bruchflächen wurden REM-Aufnahmen des Gefüges der nc Zugprobe nach dem Versuch an unterschiedlichen Probenstellen durchgeführt. Abbildung 11.11 zeigt das Gefüge im Schulterbereich der Probe, welcher kaum äußeren Spannungen während des Versuchs ausgesetzt war neben einer Aufnahme nahe der Bruchfläche und somit dem Ort maximaler auftretender Spannung bzw. Dehnung.

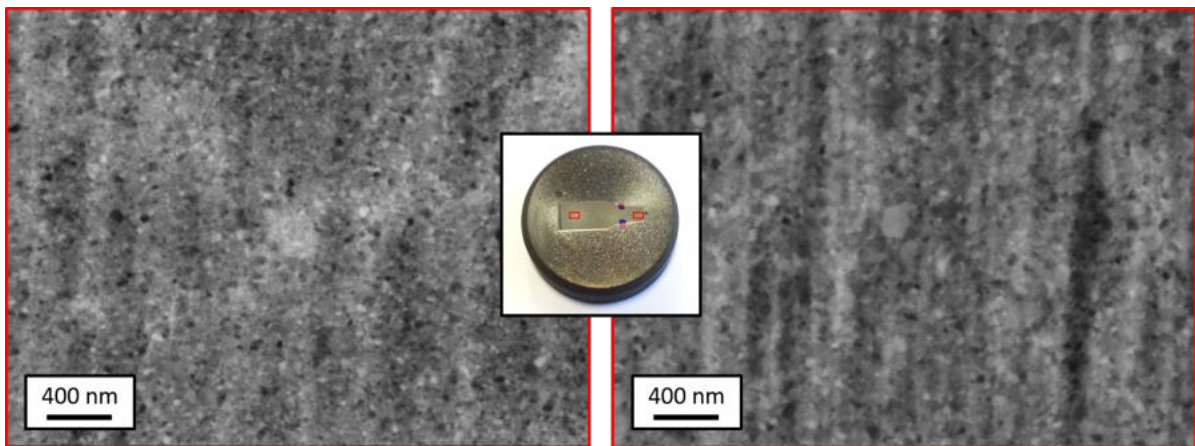


Abbildung 11.11.: REM Aufnahmen des nc Gefüges an verschiedenen Probenstellen nach einem Zugversuch. Zu erkennen ist eine leichte Kornvergrößerung im Bereich nahe der Bruchfläche.

Auch ohne eine genaue Quantifizierung wird deutlich, dass eine leichte Kornvergrößerung nahe der Bruchfläche durch die statische Belastung des Materials stattgefunden hat. Dieses verformungsinduzierte Kornwachstum wird in Kapitel 12 noch näher untersucht.

12. Spannungs- bzw. dehnungsinduziertes Kornwachstum

In Abschnitt 5.2 wurden bereits einige in der aktuellen Literatur kontrovers diskutierte Thesen zum Thema spannungs- bzw. dehnungskontrolliertem Kornwachstum beschrieben. In einigen Arbeiten wird dabei nicht genau zwischen der Ursache des Kornwachstums differenziert (Spannung oder Dehnung). Der Grund dafür ist, dass die meisten Untersuchungen hinsichtlich dieser Thematik im Bereich plastischer Verformung der untersuchten Materialien durchgeführt wurden. Es treten also relativ hohe Spannungen, aber auch Dehnungen im plastischen Bereich auf. Da die Rekristallisationstemperatur der meisten *nc* Werkstoffen aufgrund ihrer hohen Anzahl an Gitterdefekten ¹ deutlich herabgesetzt ist, genügen in diesen Fällen auch geringere Verformungen, damit dynamische Rekristallisation bzw. Kornwachstum einsetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Spannung und plastischer Dehnung auf das Auftreten von Kornwachstum anhand unterschiedlicher Experimente qualitativ untersucht. Um festzustellen, ob bereits Spannungen im makroskopisch elastischen Bereich des Materials Kornwachstum auslösen, wurden *in situ* Biegeversuche im XRD durchgeführt. Der Einfluss hoher akkumulierter Dehnungen auf das Kornwachstum wurde anhand von Versuchen mittels Mikro-Tribometer untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

¹Korngrößen werden ebenfalls als 2D-Gitterdefekte betrachtet.

12.1. In situ Biegeversuche

Um den Einfluss eines konstant anliegenden Spannungsfeldes auf die *in situ* Mikrostruktur zu untersuchen, wurde ein *in situ* Biegeversuch im XRD durchgeführt. Dazu wurde der in Abbildung 12.1 dargestellte Aufbau eines *in situ* Biegemoduls der Firma Kamrath & Weiss verwendet. Die Biegespannung der Probe wurde gemäß Gleichung 12.1 für 4-Punkt-Biegung auf 400 MPa eingestellt. Als Referenzmessung wurde die Probe zuvor ohne aufgebrachte Biegespannung im XRD gemessen. Die Spannung von 400 MPa ist dabei noch am Ende des makroskopisch elastischen Bereichs des untersuchten Materials.

$$\sigma_B = \frac{3F_{max}(L - l)}{2bh^2} \quad (12.1)$$

Dabei ist σ_B die Biegespannung zwischen beiden Lagern, F_{max} die maximal aufgebrachte Kraft, L die Länge zwischen den beiden äußeren und l die Länge zwischen den beiden inneren Auflagern. b und h definieren den Probenquerschnitt und stehen für dessen Breite und Höhe. Eine 4-Punkt-Biegung wurde aufgrund des konstanten Biegemomentes zwischen den beiden inneren Lagern gewählt. So konnte ein Spannungsgradient entlang der Probenrichtung bei der XRD-Messung ausgeschlossen werden.

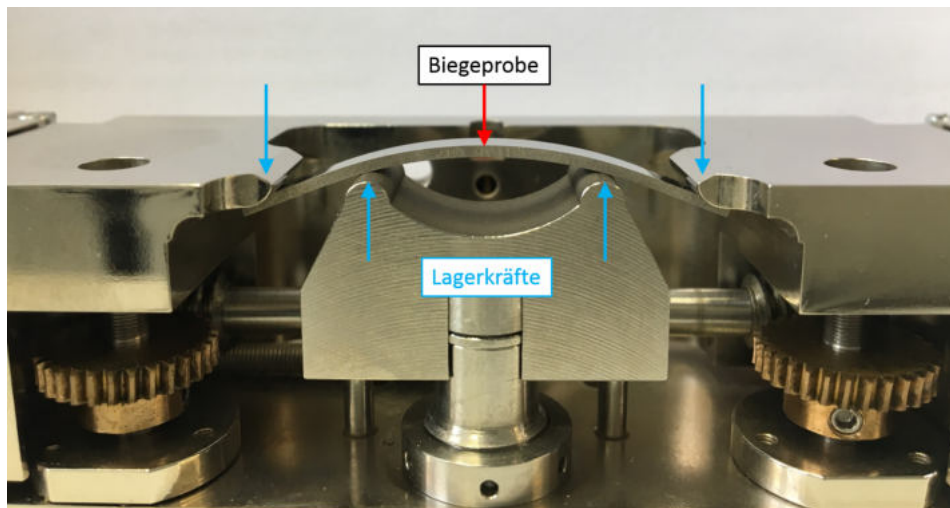


Abbildung 12.1.: Aufbau der 4-Punkt-Biegung zu *in situ* Messung im XRD.

Beide gemessenen XRD-Spektren sind in Abbildung 12.2 dargestellt.

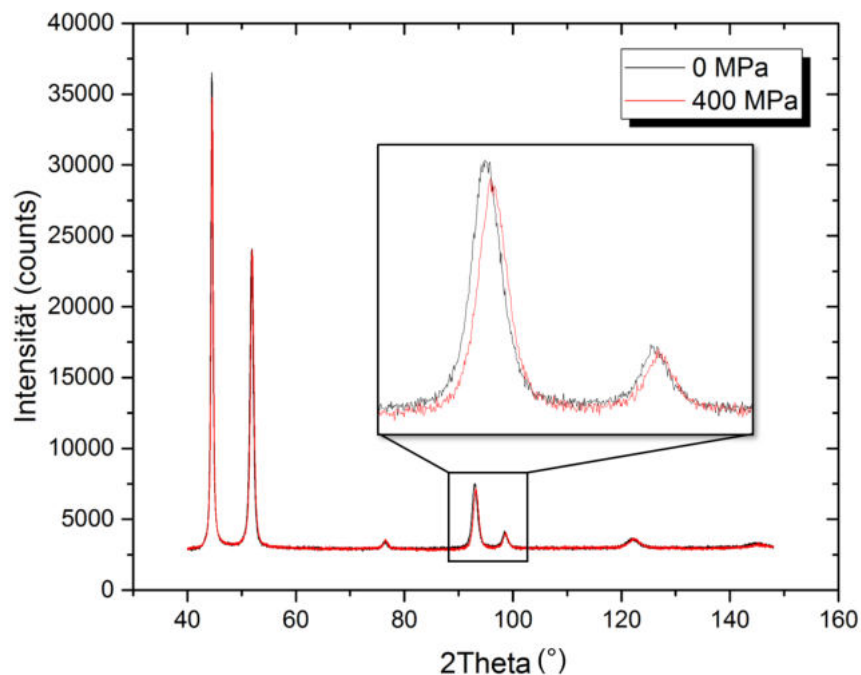


Abbildung 12.2.: Gemessene 2Θ -Scans der Probe unter 0 MPa extern aufgebrachtter Biegespannung und unter 400 MPa aufgebrachtter Biegespannung an der Probenoberfläche.

Wie am vergrößerten Bereich zu erkennen ist, sind beide Spektren erwartungsgemäß zueinander verschoben. Die Verschiebung resultiert aus der aufgetragenen Spannung. Eine etwaige Änderung der Korngröße, sollte sich in einer Abweichung der Peakbreite äußern. Qualitativ lässt sich eine geringfügig geringere Peakbreite bei der Probe unter Spannung feststellen. Weitere Messungen bei längeren Haltezeiten der aufgetragenen Spannung und ebenfalls höheren Biegespannungen sollten zeigen, wie sich dieser Trend fortsetzt. Dies war leider aufgrund des unerwarteten Versagens der Probe nicht mehr möglich. Die Messdauer im Diffraktometer betrug ca. zwei Stunden und die Messdaten waren vollständig. Nach einer Rückkehr zum Diffraktometer nach ca. drei Stunden von Messbeginn an, befand sich die Probe allerdings zerstört am Boden der Einhausung. Die Probe muss also nach Vollendung der Messung gebrochen sein. Eine anschließende Untersuchung der Bruchflächen deutet auf ein Versagen durch Spannungsrisskorrosion hin (Abbildung 12.3).

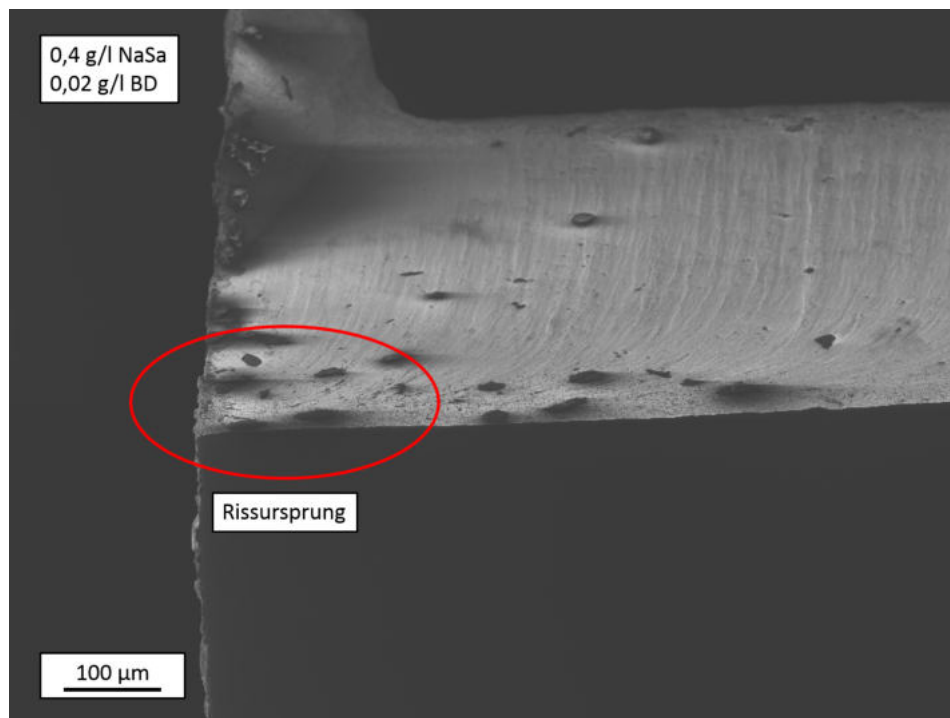


Abbildung 12.3.: Bruchfläche der untersuchten Biegeprobe. Der Rissursprung ist im Bild markiert. Neben diesem Hauptriss lassen sich mehrere teilweise verzweigte Nebenrisse an der Probenoberfläche erkennen, die ihren Ursprung an den äußeren Probenkanten haben.

An der Oberseite der Probe ließen sich mehrere Nebenrisse senkrecht zur Belastungsrichtung finden. Die Rissinitiierung fand jeweils ausschließlich an den beiden erodierten Probenkante statt. Abbildung 12.4 zeigt beispielhaft einen solchen Nebenriss.

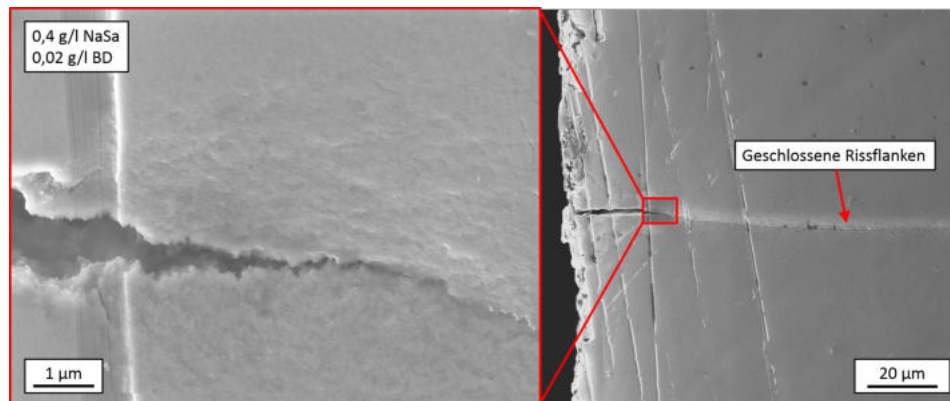


Abbildung 12.4.: Nebenriss auf der Probenoberfläche. Es lassen sich zahlreiche, ähnlich aussehende Risse auf der Probe feststellen.

Da bedingt durch die Probenherstellung Wasserstoff entstehen und sich in das Material einlagern kann, ist die wahrscheinlichste Ursache eine Wasserstoffversprödung an lokalen Spannungskonzentrationen und einer damit einhergehenden Spannungsrissskorrosion durch die konstant aufgebrachte Belastung der Probe.

Qualitativ lässt sich allerdings festhalten, dass ein geringfügiges, leider nicht quantitativ messbares Kornwachstum aufgetreten sein könnte, obwohl die Probe im makroskopisch elastischen Bereich (mit einer Spannung kleiner als $R_{p0,2}$) gemessen wurde. Eine etwaige Änderung der Korngröße ist dabei allerdings so gering, dass bei einer anschließenden Untersuchung der Gefügestände im REM kein Unterschied zwischen vorher und nachher festgestellt werden konnte.

12.2. Tribologische Charakterisierung

Die tribologischen Versuche wurden mit einem Stift-Scheibe Tribometer von CSM Instruments, bidirektional in linearer Prüfrichtung durchgeführt. Die Kugel besteht aus Al_2O_3 und hat einen Durchmesser von 1,5 mm. Das Tribometer wurde in einer Prüfkammer mit kontrollierten Umweltbedingungen positioniert. Es wurden Versuche bei verschiedenen Prüfkraften durchgeführt und die Proben nach einer unterschiedlichen Anzahl an aufgebrachten Zyklen untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Materialzustände analysiert. Neben dem nc Ausgangsmaterial welches mittels 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD hergestellt wurde, wurde eine bimodale Probe (gleiches Ausgangsmaterial +

Wärmebehandlung bei 210 °C und 150 min) und eine grobkristalline Probe verwendet. Die Versuchsdetails und Ergebnisse wurden bereits in einem wissenschaftlichen Artikel veröffentlicht [185]. Eine Übersicht der genauen Versuchsparameter ist in Tabelle 12.1 gegeben.

Parameter	Einheit	Wert
Temperatur T	°C	25
Relative Luftfeuchtigkeit H_{rel}	%	35
Kraft F_N	N	1, 2, 5
Gleitgeschwindigkeit v	mm/s	5
Prüflänge Δ	mm	2,5

Tabelle 12.1.: Parameter für die tribologischen Versuche.

Nach den Versuchen, wurde die Proben im Querschliff analysiert, um den Einfluss der Experimente auf die Mikrostruktur zu untersuchen. Die Ergebnisse zweier Proben sind in Abbildung 12.5 dargestellt.

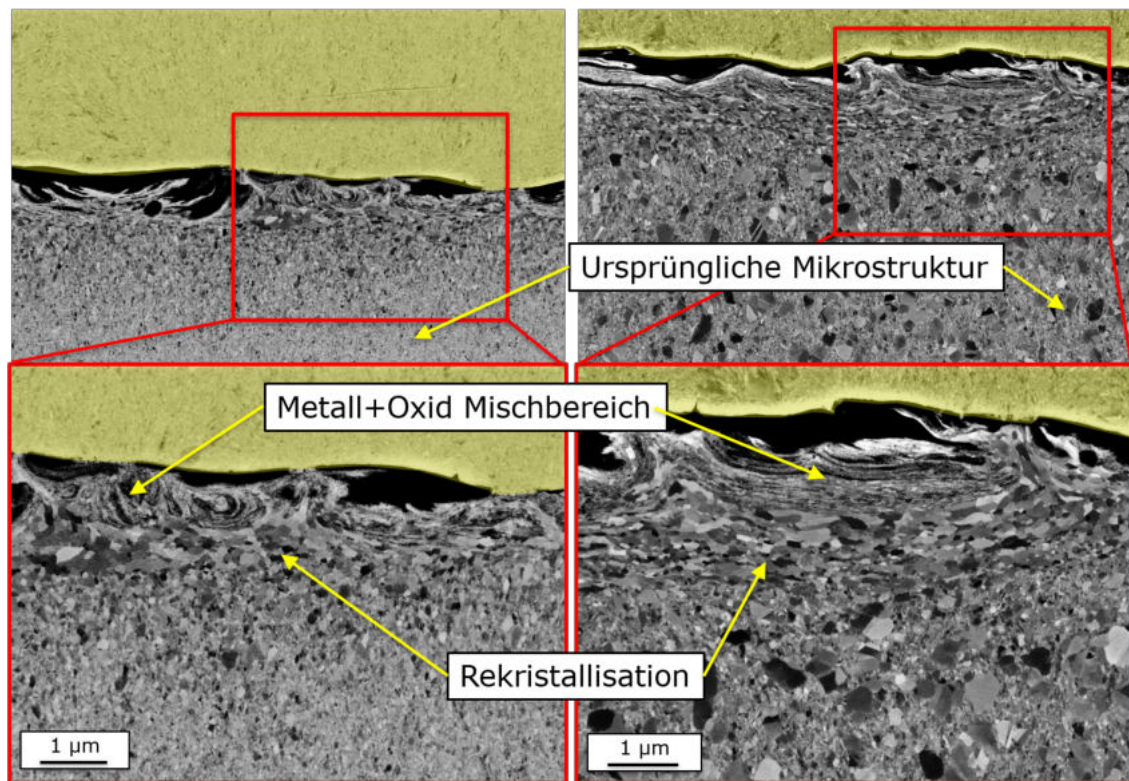


Abbildung 12.5.: Querschliff zweier Proben nach Triboversuchen bei 5 N und 250 Zyklen.
Links: nc Ausgangsmaterial. Rechts: bimodale Probe.

An beiden Proben lassen sich drei verschiedene Bereiche charakterisieren:

- Bereich der initialen Mikrostruktur, der tief genug unterhalb der Oberfläche ist, um nicht von der der Verformung beeinträchtigt zu werden
- Bereich der Rekristallisation ca. 1 μm unterhalb der Oberfläche
- Bereich einer Durchmischung von oxidischen Partikel, die in die metallische Matrix eingeformt werden

Anhand des Bereichs, der keine Gefügeänderung erkennen lässt, wird die Reichweite der aufgetragenen Verformung deutlich. Durch die zyklische Bewegung der Tribometerspitze auf der Probe, werden hohe Dehnungen in das Probenmaterial akkumuliert. Direkt an und unterhalb der Probenoberfläche führt dies zu einer dynamischen Rekristallisation, die ähnlich zum HPT eine Mikrostruktur mit nahezu konstanter Korngröße hinterlässt.

Wie bei der HPT ist die resultierende Korngröße weitestgehend unabhängig von dem Zustand der initialen Mikrostruktur. Kleinere Kristallite wachsen, während größere aufgrund von Polygonisation und Subkorngrenzenbildung verkleinert werden. Letzteres ist in Abbildungen 12.6 und 12.7 anschaulich dargestellt. Es handelt sich um ein grobkristallines Nickel nach tribologischer Belastung. Bei Betrachtung der IPF-Karten und des Bandkontrastes aus Abbildung 12.6 lassen sich die ursprünglichen Kornformen bereits erahnen. Auch die Polygonisation von Versetzungen bzw. die Bildung von Subkorngrenzen ist erkennbar.

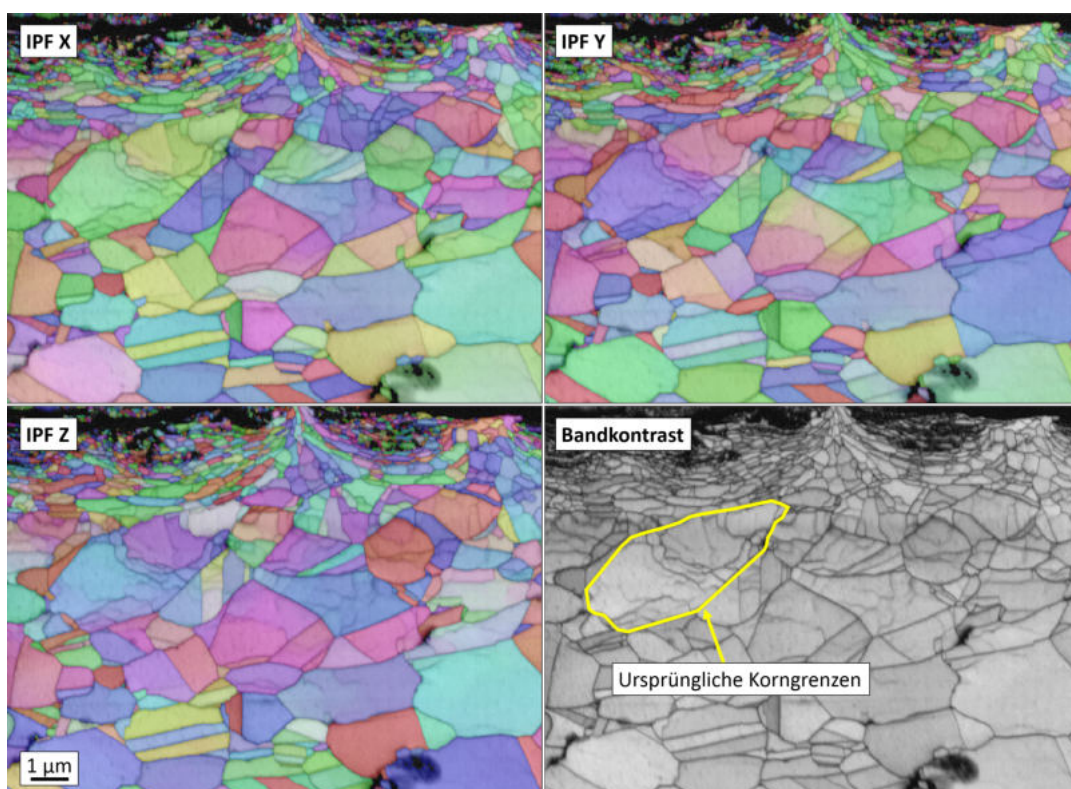


Abbildung 12.6.: IPF-Karten und zugehöriger Bandkontrast einer ursprünglich grobkristallinen Nickelprobe nach tribologischer Belastung. Die Messung wurde im Querschliff der Tribospur durchgeführt.

Noch deutlicher wird die Subkorngrenzenbildung bei Betrachtung von Abbildung 12.7. Dargestellt ist die sog. „Kernel Average Misorientation“ (KAM), also die Orientierungsabweichung jedes Messpunktes bezogen auf die mittlere Kornorientierung. Dem Bild ist außerdem der Bandkontrast überlagert und die Korngrenzen sind eingezeichnet. Groß-

winkelkorngrenzen ($\geq 10^\circ$) sind dabei mit schwarzen Linien dargestellt und Korngrenzen mit einem Winkel zwischen 3° und 10° sind weiß eingezeichnet.

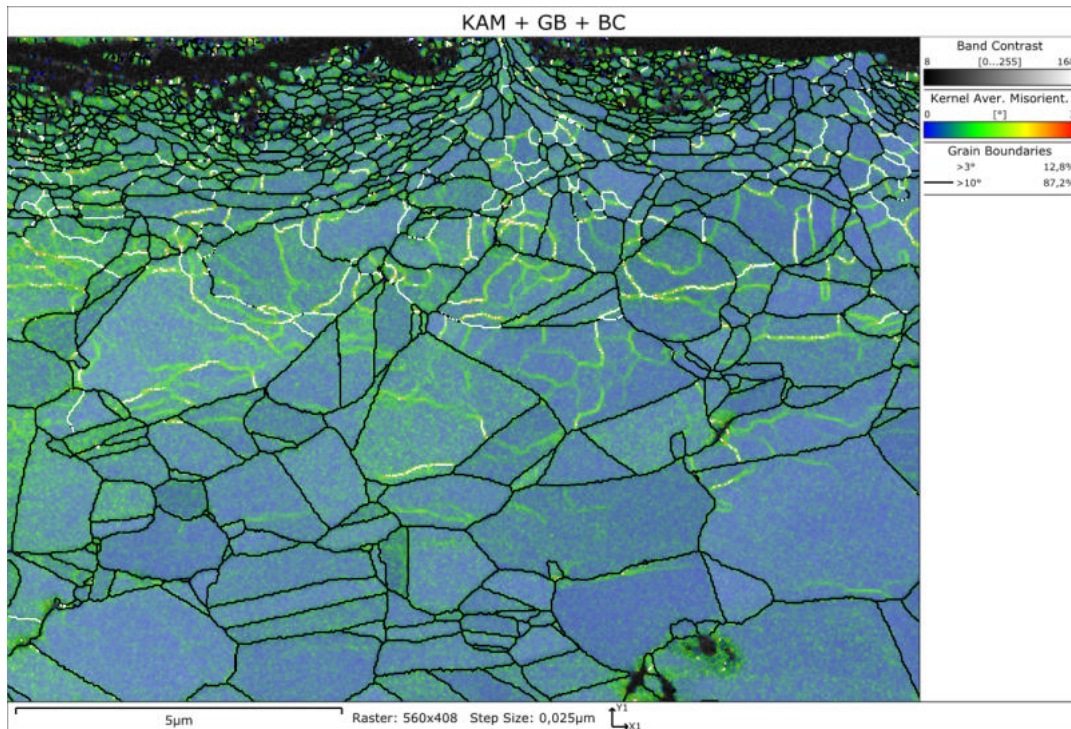


Abbildung 12.7.: KAM-Karte mit eingezeichneten Korngrenzen der grobkristallinen Nickelprobe. Die Subkorngrenzenbildung ist deutlich anhand der Misorientierung erkennbar.

Aufgrund der Normalkraft, wird nach der Verformung eine „Pancake“-Struktur beobachtet. Direkt an der Oberfläche sind die wirkenden Scherkräfte so groß, dass eine Tribooxidation der Oberfläche stattfindet. Die Oberfläche wird dabei oxidiert und durch die fortlaufende Reibung zerrüttet. Sich dabei lösende Oxidpartikel werden in die metallische Matrix eingeformt und bilden eine oberflächige Kompositschicht. Die Metallmatrix ist dabei so feinkristallin, dass mittels REM kaum Kristallite mehr erkannt werden können. Lokal ist dabei nicht auszuschließen, dass amorphe Bereiche der Metallmatrix existieren. Die fein verteilten Oxidpartikeln stabilisieren diese Mikrostruktur gegen Kornwachstum durch Zener Pinning. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse dieser Versuche, dass dehnungsinduziertes Kornwachstum durch hohe akkumulierte Dehnungen auftritt und sich ein Gleichgewichtszustand bei der resultierenden Korngröße einstellt.

13. Ermüdungsverhalten

13.1. Spannungs- und dehnungskontrollierte Ermüdung

Ausgehend von den Untersuchungen von Höppel, Mughrabi et al. [4] wurden spannungs- und dehnungsgeregelte Ermüdungsversuche an ungekerbten Proben durchgeführt. Dabei wurde das nc Ausgangsmaterial mit dem bimodalen Probenzustand verglichen. Auf Untersuchungen der ufg-Proben wurde an dieser Stelle verzichtet, um den Probenaufwand zu limitieren. Zudem deuten die Ergebnisse der statischen Versuche darauf hin, dass die ufg-Proben aufgrund ihrer Versprödung keine vorteilhaften Eigenschaften im Ermüdungsfall aufweisen werden.

Die Versuche wurden bei einem R-Wert von -0,1 durchgeführt. Anhand einer Probencharge mit optimierter Knickstabilität¹ wurde zur Untersuchung des Mittelspannungseinflusses eine Serie von Versuchen mit R=-1 durchgeführt. Da sich die Maschinenregelung auf die Dehnung, welche mittels Extensometer erfasst wird, als zu fehleranfällig herausgestellt hat, wurde auf das Wegsignal der Maschine geregelt und die Dehnung parallel mit aufgezeichnet. Dadurch konnte die Wegamplitude vor Versuchsbeginn auf die gewünschte Dehnungsamplitude eingestellt werden. Die Versuche im spannungsregelten Fall wurden bis zu einer maximalen Zyklenzahl von 2.000.000 Zyklen gefahren. Das Abbruchkriterium ist der Probenbruch. Proben, die nicht im gültigen Messbereich (also zu weit entfernt von der Probenmitte bei Uhrenglasgeometrie oder außerhalb des Probenbereichs mit konstantem Querschnitt) gebrochen sind, wurden von der Auswertung ausgeschlossen. Ebenso wurde durch eine anschließende Analyse der Bruchfläche

¹Die Probenlänge wurde reduziert und die Proben dicker gefertigt, um einen für den Belastungsfall günstigeren Probenquerschnitt zu erhalten.

und der Stelle der Rissinitiierung festgestellt, ob es sich um einen „Ausreißer“ aufgrund einer besonderen Fehlstelle handelt. Dazu zählen z. B. grobe Kratzer auf der Probenoberfläche, die von einer fehlerhaften Probenpräparation herrühren oder größere Poren eines ansonsten nahezu porenfreien Materials. Ein Beispiel eines solchen Ausschlusses wegen einer größeren Pore im Material ist in Abbildung 13.1 zu sehen.

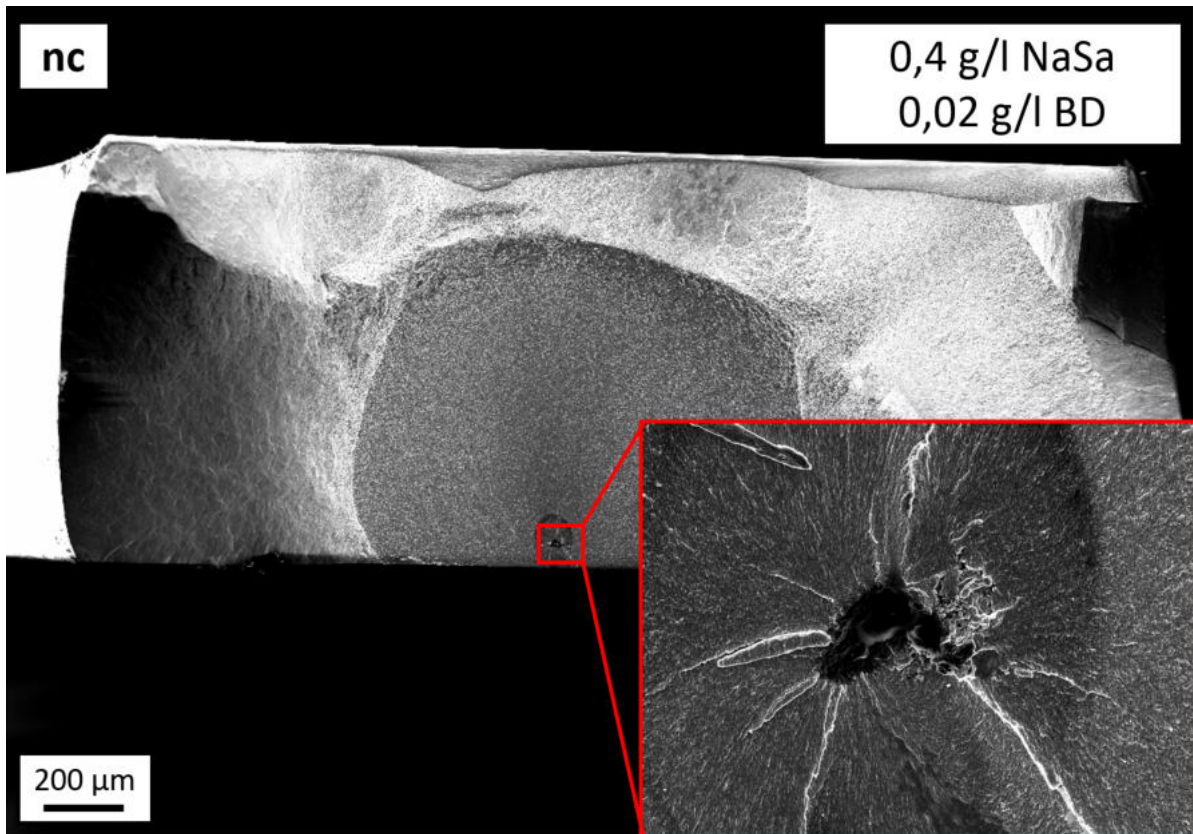


Abbildung 13.1.: Rissinitiierung in der Probenmitte aufgrund einer größeren Pore im Material.

In Abbildung 13.2 sind die Daten aller Ermüdungsversuche unter spannungskontrolliertem Versuchsablauf in einem Wöhlerdiagramm dargestellt. Werden die Daten unter Berücksichtigung der Streuung betrachtet, lässt sich für die Proben, welche mittels Na-Sa und BD hergestellt wurden, nur ein geringer Einfluss der Wärmebehandlung auf die Lebensdauer erkennen. Bei den Proben die mit 2,0 g/l Saccharin hergestellt wurden, trifft dies nicht zu. Zudem ist deren Lebensdauer im Vergleich zu der anderen Probencharge sowohl im Bereich der Zeitfestigkeit als auch im Bereich der Langzeitfestigkeit

reduziert. Dieser Unterschied kann auf die unterschiedliche Saccharinkonzentration und auf die Verwendung des Additivs BD zurückgeführt werden.

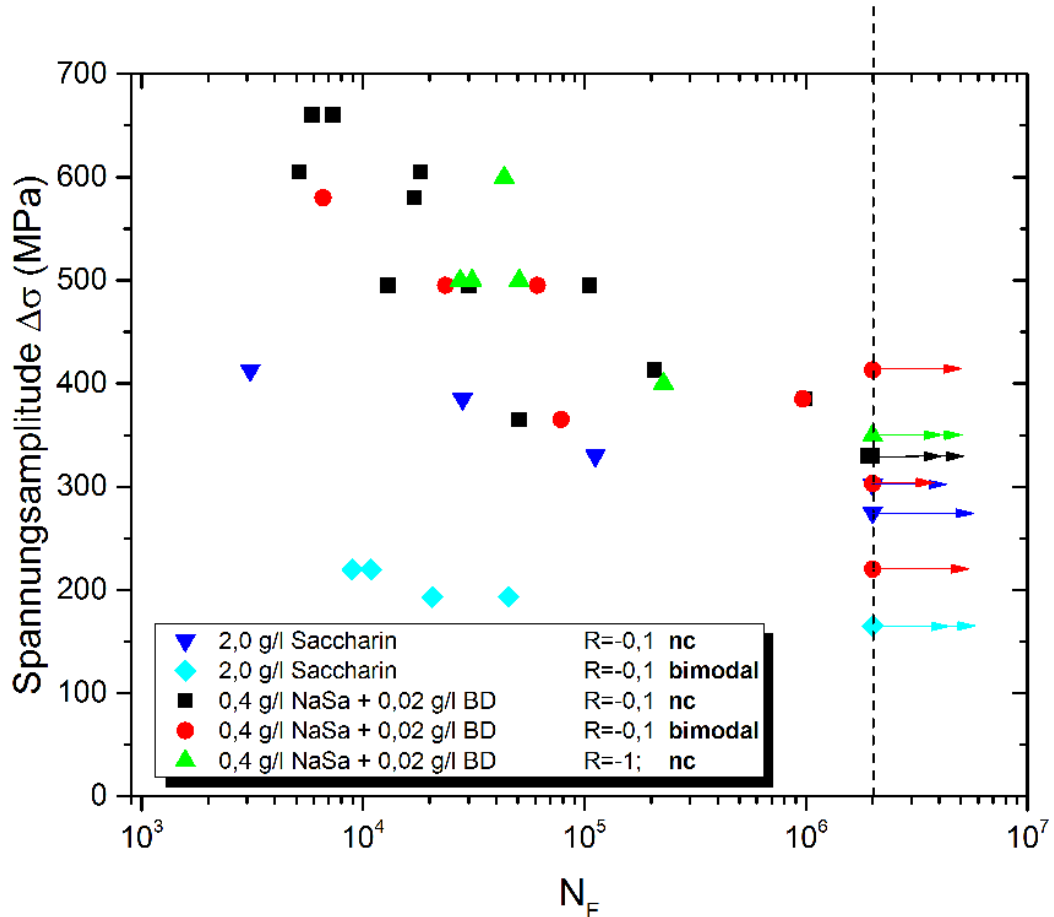


Abbildung 13.2.: Wöhlerdiagramm aller gemessenen Probenzustände. Die Spannungsamplitude $\Delta\sigma$ wird gegen die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen der Probe N_F (Probenbruch) aufgetragen.

Um dieses Verhalten zu erklären, wurden die Bruchflächen im REM untersucht. In Abbildung 13.3 ist eine Bruchfläche der Probencharge mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einem Ermüdungsversuch bei 900 MPa Maximalspannung dargestellt. Anhand der Aufnahme lassen sich Ermüdungsriss und Restbruchfläche gut erkennen. Letztere zeichnet sich durch eine stark zerklüftete Oberfläche und der Präsenz einiger Scherstufen aus. Das Bruchverhalten zeigt damit eine Rissausbreitung bis zu einem Restbruch, der

charakteristisch für ein duktilen Materialversagen ist.

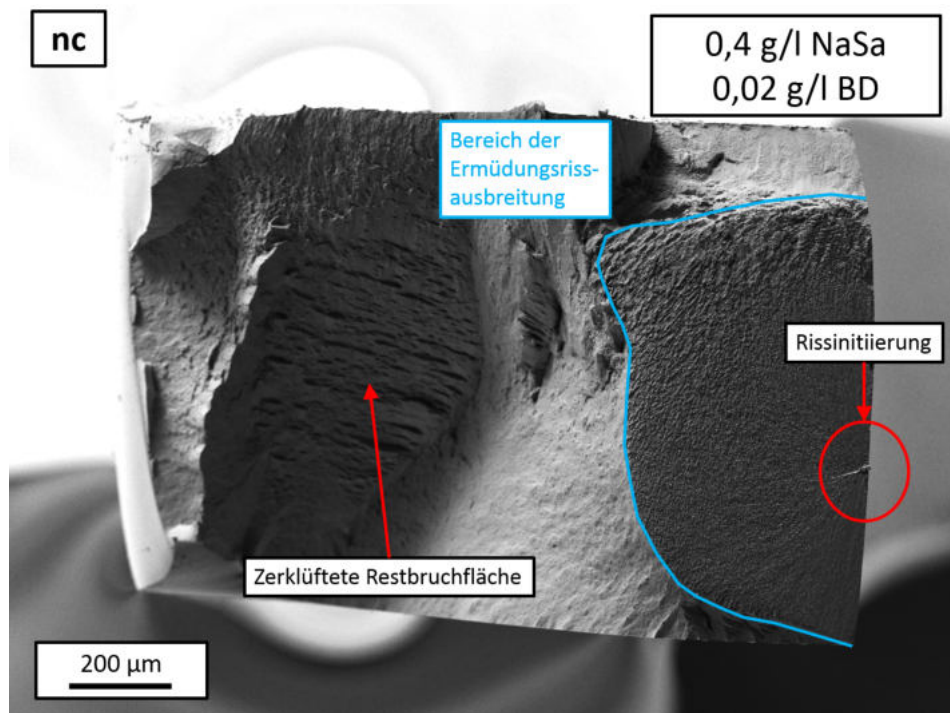


Abbildung 13.3.: Bruchfläche einer nc Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Der Bruch fand nach 13000 Zyklen statt. Ermüdungsrisserausbreitung und Restbruchfläche sind gut erkennbar. Die Restbruchfläche weist starke Zerklüftungen auf, die auf relativ duktilen Probenversagen hindeuten.

Analog ist in Abbildung 13.4 die Bruchfläche einer bimodalen Probe nach gleicher Belastung dargestellt. Auch hier lässt sich gut zwischen Ermüdungsbruchfläche und Restbruchfläche unterscheiden. Letztere zeigt zwar auch ein duktilen Bruchverhalten, ist jedoch in Summe etwas glatter und weniger zerklüftet als die der nc Probe.

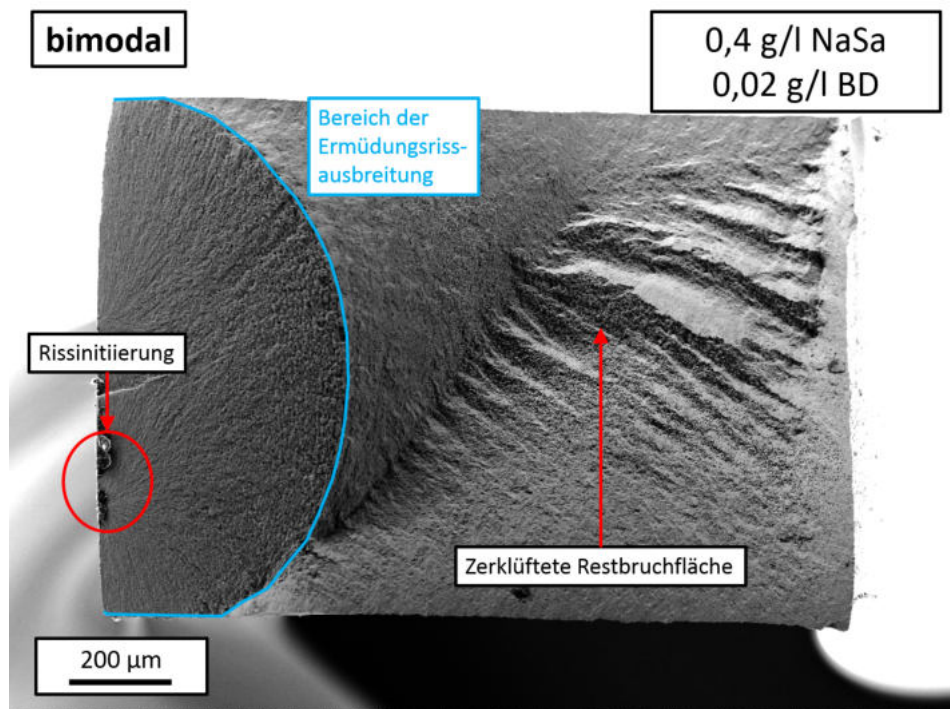


Abbildung 13.4.: Bruchfläche einer bimodalen Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Der Bruch fand nach 23500 Zyklen statt. Ermüdungsriss und Restbruchfläche sind ebenfalls gut erkennbar. Die Restbruchfläche weist auch hier Zerklüftungen auf, die Bruchfläche ist jedoch glatter verglichen zur nc Probe.

Zudem lassen sich wie in Abbildung 13.5 zu sehen ist, einige Stellen mit Nebenrissen senkrecht zur auftretenden Last erkennen. Die Erscheinung der Bruchflanken deutet dabei auf Anteile eines interkristallinen Sprödbruchs hin.

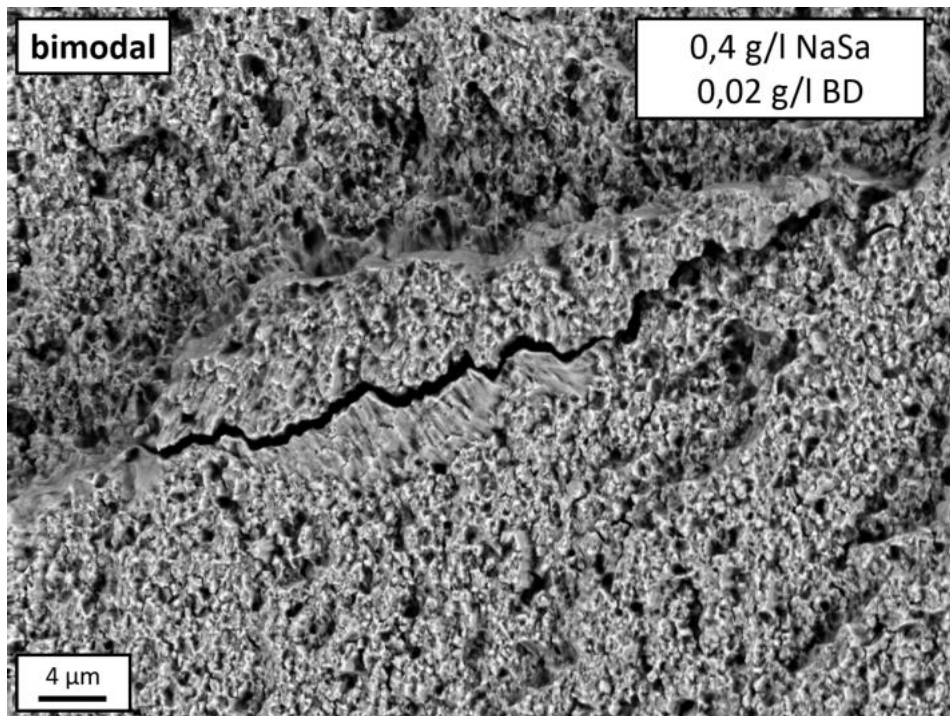


Abbildung 13.5.: Vergrößerter Bereich einer Probenstelle auf der Bruchfläche der bimodalen Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Lokal begrenzt finden sich auf der Bruchfläche Nebenrisse, an denen das Material lokal spröde versagt hat.

Auch vergrößerte Aufnahmen der Restbruchfläche beider Proben, wie sie in Abbildung 13.6 dargestellt sind, lassen erkennen, dass das Bruchverhalten durch die Wärmebehandlung Kennzeichen von Sprödigkeit aufweist. Im Fall der nc (Abbildung 13.6(a)) Probe ist die bereits bei den Zugversuchen beobachtete Wabenstruktur zu erkennen, welche auf ein duktileres Versagen hindeutet. Die Größe der Waben ist dabei wieder ein vielfaches der Korngröße des Materials. Bei der bimodalen Probe (Abbildung 13.6(b)) sind die Anzeichen für duktileres Materialversagen etwas schwächer ausgeprägt und es sind einzelne, herausstehende Kristallite zu sehen.

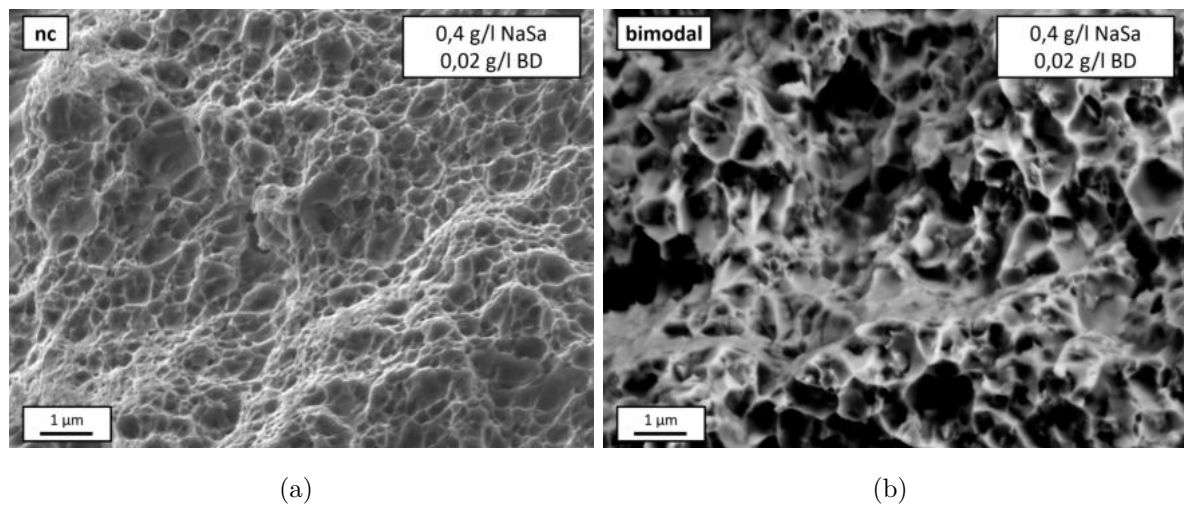


Abbildung 13.6.: Restbruchflächen der nc (a) und der bimodalen Probe (b). Im Fall der nc Probe lässt sich eine Wabenstruktur erkennen, die auf eine duktile Materialversagen hindeutet. Bei der bimodalen Probe ist dies deutlich weniger ausgeprägt und es sind einige herausstehende Kristallite sichtbar.

Noch deutlicher wird diese Beobachtung, bei der Analyse von bimodalen Proben mit höherer Saccharinkonzentration ($2,0 \text{ g/l}$). In Abbildung 13.7 ist die Bruchfläche einer solchen Proben nach 11000 Zyklen bei einer Belastung von 400 MPa Spannungsamplitude dargestellt. Trotz der deutlich geringeren Belastung verglichen mit den beiden zuvor gezeigten Proben, ist die erreichte Schwingenspielzahl in der gleichen Größenordnung. Die Bruchfläche weist nur einen geringen Ermüdungsbruchanteil und einen dafür dominierenden spröden Gewaltbruch auf.

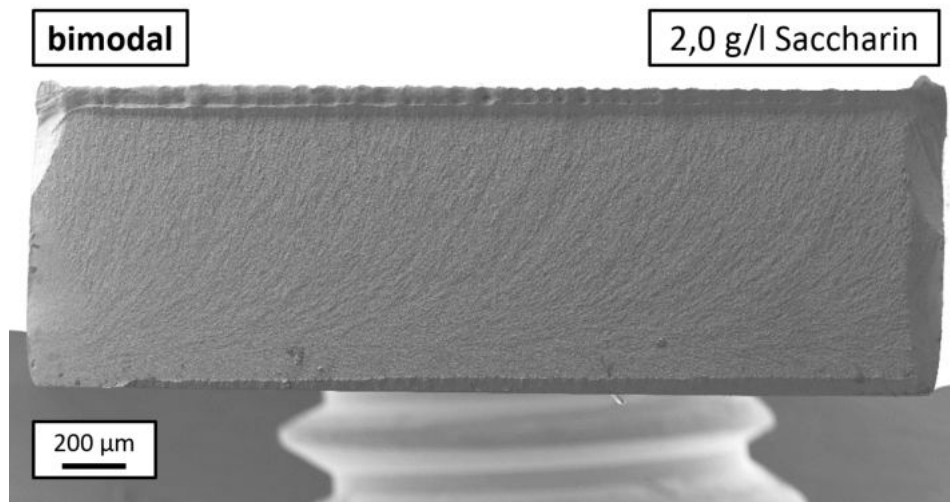


Abbildung 13.7.: Bruchfläche einer bimodalen Probe mit 2,0 g/l Saccharin. Der Bruch fand nach 11000 Zyklen statt. Die Bruchfläche weist ein typisch sprödes Bruchbild auf. Ein kleiner Ermüdungsrissbereich ist nur schwer am linken Probenrand erkennbar.

Die Bruchfläche verdeutlicht die Ergebnisse der Gesamtheit der Wöhlerversuche aus Abbildung 13.2. Bei den Proben mit geringer Saccharinkonzentration und dem Additiv Butindiol ist nach der Wärmebehandlung noch ein deutlich höheres Maß an Duktilität vorhanden, was zu besseren Ermüdungseigenschaften führt – verglichen mit den Proben der hohen Saccharinkonzentration.

Neben den Bruchflächen wurde zudem der Einfluss der Ermüdung auf das Ausgangsgefüge untersucht. Dazu wurden die Rissflanken im REM untersucht. In Abbildung 13.8 ist ein Nebenriss zum eigentlichen Ermüdungsriss abgebildet. Direkt an den Rissflanken ist die Korngröße des Materials größer als weiter vom Riss entfernt. Die Ursache dafür ist die durch die plastische Zone des wachsenden Risses aufgebrachte plastische Dehnung in diesem Bereich.

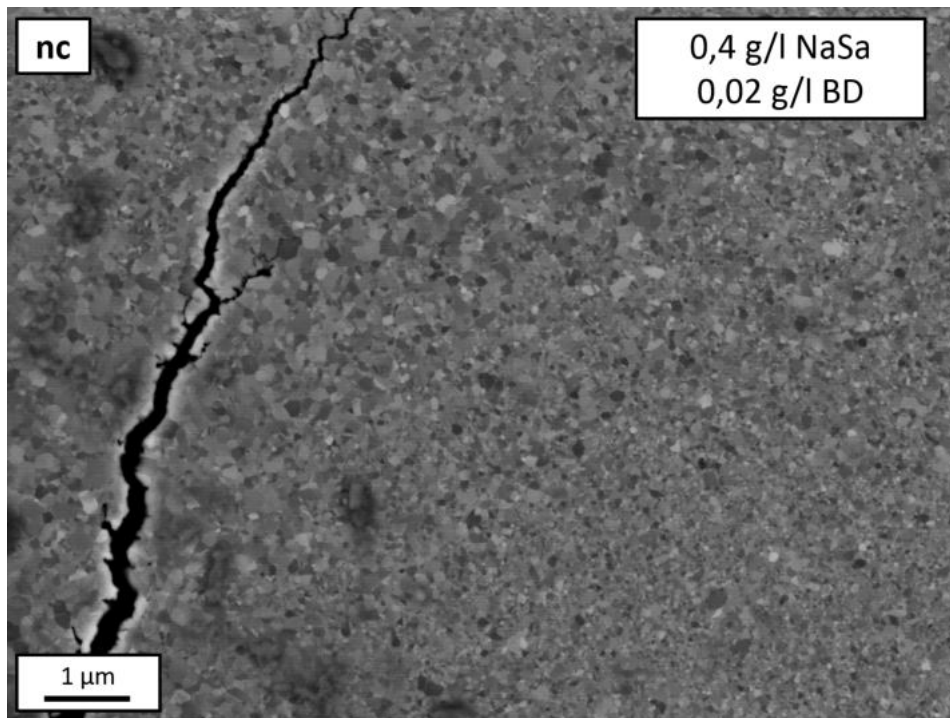


Abbildung 13.8.: Kornwachstum an den Rissflanken eines Nebenrisses zum eigentlichen Ermüdungsriß.

Bei genauer Betrachtung der Rissflanken ist zu erkennen, dass der Riss zunächst durch seine plastische Zone das Material vor der Risspitze vergrößert und sich anschließend interkristallin durch das gröbere Gefüge ausbreitet.

Die Ergebnisse der dehnungs- bzw. weggeregelten Ermüdung zeigen entgegen den Beobachtungen von Höppel et al. [4] keine höhere Lebensdauer der bimodalen Proben im Vergleich zum nc Ausgangsmaterial. Geprüft wurden Proben bei einer Dehnungsamplitude von 0,4 %. Während die durchschnittliche Schwingspielzahl bis zum Bruch für das nc Material bei ca. 10^5 liegt, versagten die bimodalen Proben bereits nach ca. 1400 Zyklen.

Bei der Versuchsdurchführung wurde zudem das Kraftsignal aufgezeichnet, um Erkenntnisse über das Ver- bzw. Entfestigungsverhalten des Materials zu gewinnen. In Abbildung 13.9 ist der aus der Kraft errechnete Spannungsverlauf der nc Probe während des Versuchs dargestellt. Dieser zeigt einen anfänglich steilen Abfall über ca. 5000 Zyklen, gefolgt von einem kontinuierlichen, nahezu linearen Abfall über den restlichen Versuch.

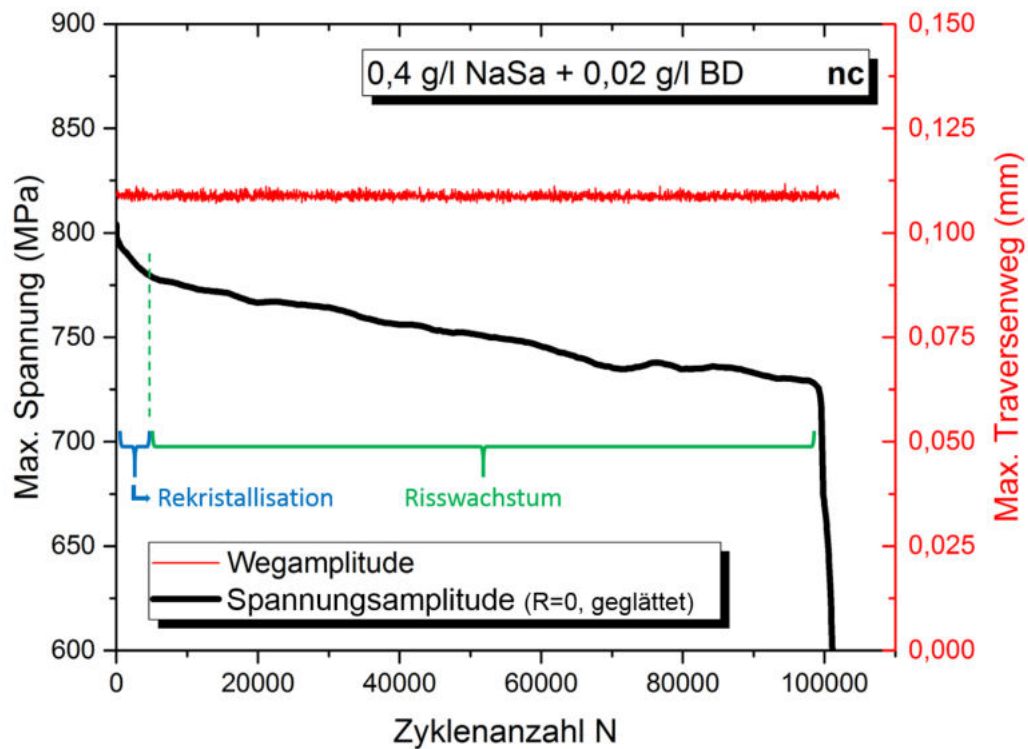


Abbildung 13.9.: Spannungsverlauf während des dehnungs- bzw. weggeregelten Versuchs der nc Probe. Der Verlauf zeigt zwei abfallende Bereiche: einen anfänglich steileren Abfall, gefolgt von einem weiteren, weniger steilen bis zum Versuchsende.

Da die Probe bis zum Bruch bei etwas mehr als 100.000 Zyklen belastet wurde, ist dem Spannungsverlauf eine Rissinitiierung und dessen Wachstum überlagert. Der kontinuierliche Spannungsabfall ab ca. 5000 Zyklen bis zum Probenbruch ist vermutlich auf den durch das Risswachstum abnehmenden Probenquerschnitt zurückzuführen. Der anfängliche, deutlich steilere Abfall, muss hingegen eine andere Ursache haben. Eine wahrscheinliche Erklärung ist eine dynamische Rekristallisation des nc Gefüges, die sich in einem moderaten Kornwachstum über den gesamten Probenquerschnitt äußert.

13.2. Risswachstumsverhalten

Eine der wesentlichen Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit war die verlässliche und reproduzierbare Untersuchung des Risswachstums in den unterschiedlichen Probenmaterialien. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Risslänge wurden bereits in Abschnitt 8.3.4 erklärt. Sie umfassen:

- die Replikatechnik
- die Messung der Risslänge mittels eines LD-Mikroskopes
- das Elektropotentialverfahren

Neben der Wahl des Messverfahrens kommen unterschiedliche Probengeometrien für die Untersuchungen in Frage. Zwei geeignete Probenformen sind die CT-Probe und die SENT-Probe, wie sie bereits in Abschnitt 7.5 beschrieben wurden. Da ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit darin bestand, sowohl ein geeignetes Messverfahren als auch die dafür bestmögliche Probengeometrie zu eruiieren, werden im Folgenden die Ergebnisse aller Verfahren vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eignung verglichen. Zwei der oben erwähnten Methoden (die Risslängenmessung mittels LD-Mikroskop und das Elektropotentialverfahren) wurden erst im Verlauf der vorliegenden Arbeit am Lehrstuhl etabliert. Die Ergebnisse werden daher in der Chronologie ihrer Anwendung dargestellt.

13.2.1. Replikaverfahren

Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurden SENT-Proben in Kombination mit der Replikatechnik verwendet, um die Risslänge zu bestimmen und somit eine Risswachstumskurve erstellen zu können. Bei der Probenform handelt es sich um Flachzugproben mit einer Dicke von 1 mm und einer Stegbreite von 4 mm die einseitig mit einem ca. 200 µm langen Kerb versehen sind. Die Proben werden in der Prüfmaschine kraftschlüssig montiert, um die Verwendung negativer R-Werte zu ermöglichen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Rissinitiierung von Interesse. Die Proben werden fast ausschließlich bei einer maximalen Spannung von 300 MPa ermüdet. Abweichungen davon stellen nur die Proben dar, die ohne die Verwendung von Additiven hergestellt wurden, da deren

Zugfestigkeit nur unwesentlich höher als 300 MPa ist und Proben, die so lange wärmebehandelt wurden, dass eine monomodale ufg Korngrößenverteilung vorliegt. Alle wenigen tausend Zyklen wird dabei je ein Replikaabdruck angefertigt, um zu überprüfen, ob die Rissinitiierung bereits stattgefunden hat. Nach der Rissinitiierung werden regelmäßig weitere Abdrücke angefertigt, wozu die Probe auf die mit der im Ermüdungsversuch auftretenden Maximalkraft belastet wird. Auf diese Art kann sichergestellt werden, dass der Riss geöffnet ist und die angelöste Folie durch Kapillarkräfte in den Rissgrund gezogen wird.

Der Vorteil der Replikatechnik liegt in ihrer vergleichsweise hohen Auflösung, welche – abhängig von der Güte des Abdrucks – eine Risslängenänderung im einstelligen Mikrometerbereich ermöglicht. Aufgrund dieser Tatsache eignet sich das Verfahren auch zur Risslängenmessung kleiner Risslängen an Proben, welche mit einem (oder mehreren) FIB-Kerb zur Rissinitiierung versehen werden. Nachteilig an der Methode ist, dass nur eine Information über die Risslänge an der Oberfläche und nicht im Materialinneren gewonnen wird. Dazu kommt der hohe Messaufwand, da jeder Abdruck einen Stopp des Versuchs für ca. zehn Minuten und die ständige Anwesenheit des Prüfers erfordert. Aufgrund dieser Tatsache ist es nur möglich ein relativ begrenztes Maß an Datenpunkten aufzunehmen.

In Abbildung 13.10 sind die Ergebnisse einiger Messungen mittels Replikatechnik anhand von Risswachstumskurven dargestellt.

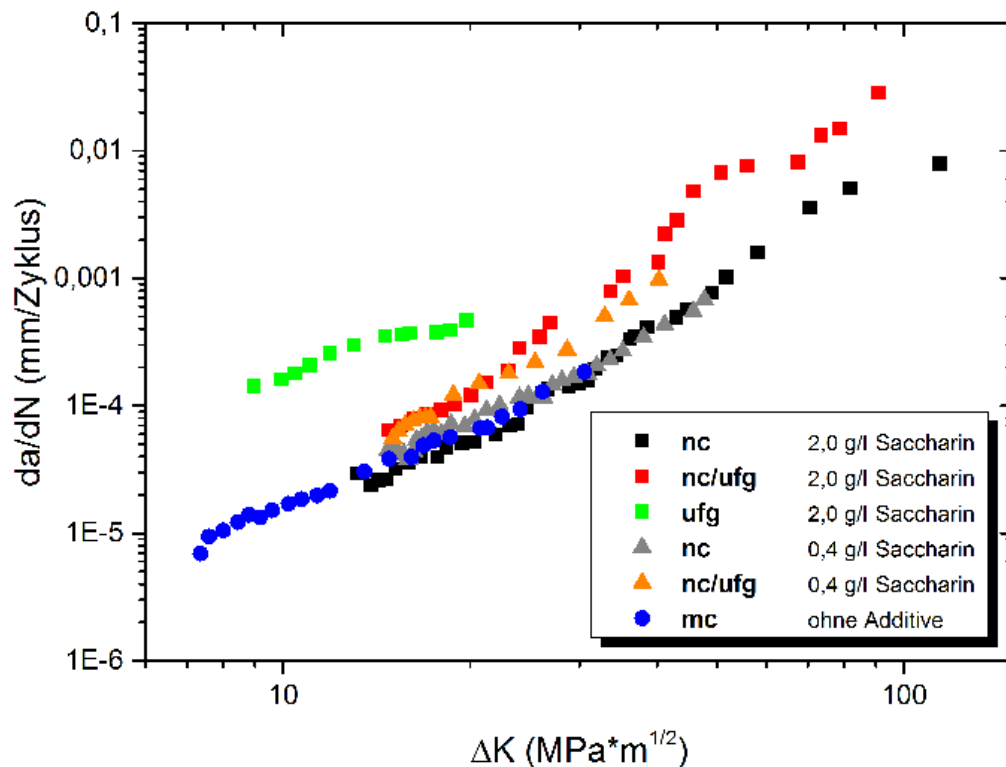


Abbildung 13.10.: Risswachstumskurven verschiedener Probenzusammensetzungen aufgenommen mit der Replika Technik. Bei der verwendeten Probengeometrie handelt es sich um SENT-Proben.

An den Diagrammen ist ersichtlich, dass mit der Methode nur relativ wenige Datenpunkte generiert werden. Gerade bei unbekanntnen Proben stellt dies eine Herausforderung dar, da die Risswachstumsgeschwindigkeit für die Wahl sinnvoller Messintervalle abgeschätzt werden muss. Unterschiede in den jeweils gleichen bzw. ähnlichen Gefügezustände sind kaum vorhanden und verschwinden in der Streuung der Messergebnisse. Der Additivgehalt bei der Herstellung scheint somit in dem dargestellten Konzentrationsbereich nur einen geringen bis gar keinen Einfluss auf die Risswachstumsgeschwindigkeit zu haben. Der Einfluss der Wärmebehandlung wird hingegen recht deutlich. Mit steigender Wärmebehandlungsdauer nimmt die Risswachstumsrate zu. Die Probe, welche ohne die Verwendung von Additiven hergestellt wurde, zeigt hingegen eine nahezu gleiche Risswachstumsgeschwindigkeit wie die nc Proben. Jedoch versagt diese aufgrund der deutlich

geringeren Zugfestigkeit von 400 MPa (verglichen mit ca. 1600 MPa der mc Proben) bereits bei einem deutlich kleineren ΔK -Wert. Die kritische Spannungsintensität der ufg-Probe liegt deutlich unter jenen der anderen Proben².

13.2.2. Messung mittels LD-Mikroskop

Eine Verbesserung der Datenmenge bietet die Messung der Risslänge mit einem LD-Mikroskop. Dieses hat zudem den Vorteil, dass der Rissfortschritt nahezu in situ verfolgt werden kann. Insbesondere für die Rissinitiierung ist dies eine deutlicher Erleichterung des Messablaufs. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, wird die Bildaufnahme allerdings bei Unterbrechung des Versuchs und belasteter Probe durchgeführt. In einer Dunkelfeld Abbildung ist so der Kontrast maximal für eine Bestimmung der Risslänge. Da die Datenaufnahme bis auf die verkürzte Messzeit und eine leicht reduzierte Messgenauigkeit (bedingt durch das verwendete LD-Mikroskop) analog zum Replikaverfahren erfolgt, ergeben sich keine signifikanten Änderungen in der Aufnahme der Risswachstumskurven. Hierbei gilt es zu beachten, dass in beiden Verfahren lediglich die Risslänge auf Basis des an der Oberfläche sichtbaren Risses bestimmt wird. Eine grundsätzliche Verbesserung dieses Sachverhaltes ist durch die Messung mittels des Elektropotentialverfahrens möglich.

13.2.3. Elektropotentialverfahren

Da die Risslängenbestimmung mittels des Elektropotentialverfahrens abhängig von der Probengeometrie ist, muss für unbekannte Probengeometrien zunächst eine Kalibrierkurve erstellt werden, um die Potentialänderung mit der realen Risslänge zu verknüpfen. Werden genormte Probengeometrien verwendet, wie die in Abschnitt 7.5 beschriebene CT-Probengeometrie, kann der Potentialverlauf auf Basis der ASTM Norm E647 in eine Risslänge umgerechnet werden. In Gleichung 8.7 ist der formale Zusammenhang dazu gegeben. Neben diesem Sachverhalt ist die CT-Probengeometrie für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material zudem aus anderen Gründen geeigneter, die im Folgenden erläutert werden.

In Abbildung 13.11 ist die mittels aller drei Verfahren gemessene Risslänge einer SENT-

²Beide Proben (ufg und mc) wurden bis zum Versagen geprüft.

Probe gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Um zu überprüfen, ob das Risswachstum asymmetrisch durch die Probe verläuft, wurden die Replikafolien von der Probenrückseite angefertigt, während die Risslängenmessung mittels LD-Mikroskop an der Vorderseite der Probe durchgeführt wurde.

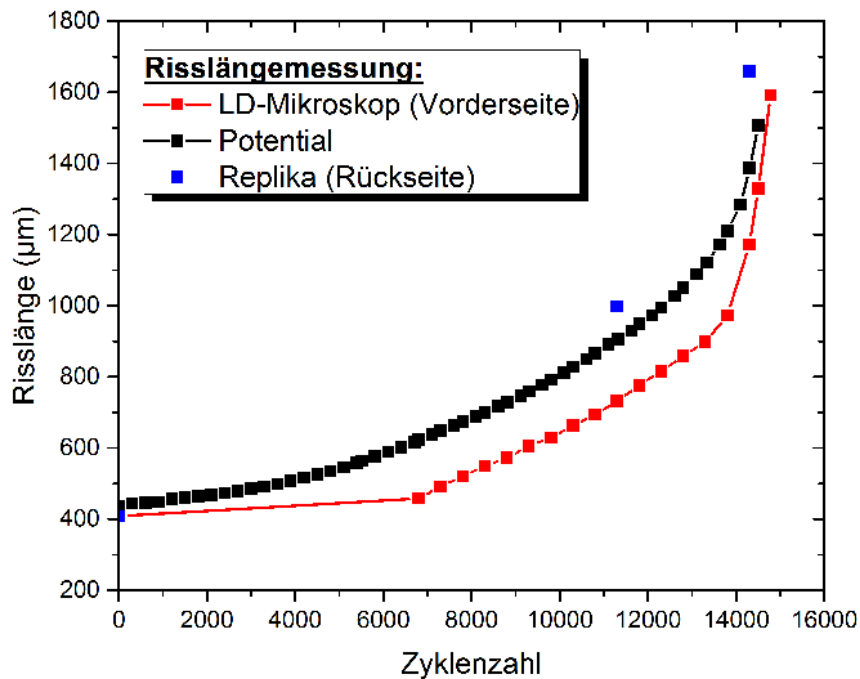


Abbildung 13.11.: Risslängenmessung mittels der drei beschriebenen Verfahren. Die Replikatechnik und die Messung mittels LD-Mikroskop wurden von unterschiedlichen Proben Seiten durchgeführt.

Trotz der wenigen Messungen mittels Replikatechnik wird deutlich, dass die Oberflächenrisse zwischen Probenvorder- und Probenrückseite voneinander abweichen. Da die Abweichung der Risslänge bei ca. 11.000 Zyklen über $300 \mu\text{m}$ (und damit um Größenordnungen höher ist, als die Auflösung der jeweiligen Messmethode) beträgt, kann ausgeschlossen werden, dass die Messmethode ursächlich für die Diskrepanz ist. Der Einfluss einer eventuell dezentrierten Probenmontage in der Prüfmaschine konnte dabei ebenfalls ausgeschlossen werden. Zur Ursachenforschung wurden daher mehrere SENT-Proben ermüdet, die Risslänge mittels Elektropotentialverfahren bestimmt und der Versuch vor

Erreichen der kritischen Risslänge gestoppt. Die so entstandenen Rissfortschrittskurven zweier Probenchargen gleicher Zusammensetzung sind in Abbildung 13.2.3 dargestellt. Danach wurden unter einem Lichtmikroskop die Oberflächenrisslängen auf beiden Proben Seiten vermessen. Zusätzlich wurden die Proben im Anschluss bis zum Bruch aufgezogen, sodass anhand der Restbruchfläche der Rissverlauf zum Versuchsende untersucht werden konnte.

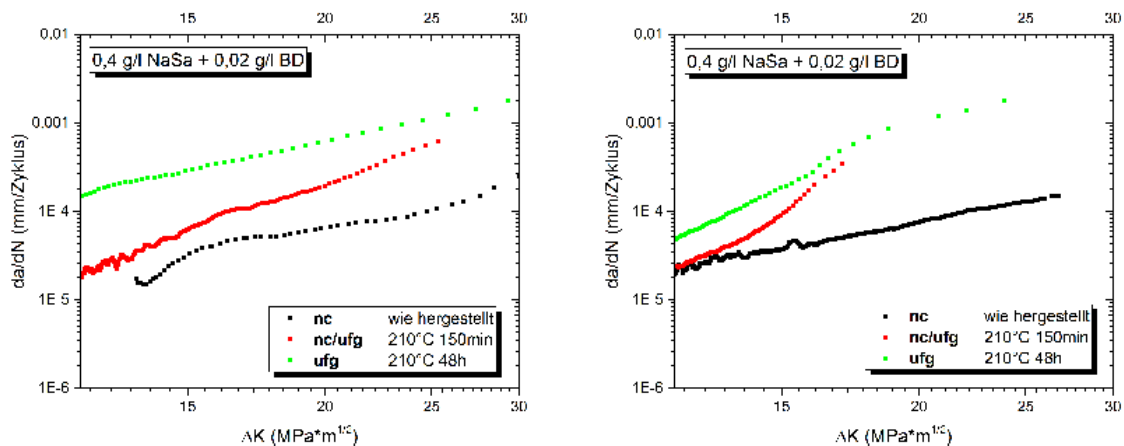


Abbildung 13.12.: Rissfortschrittskurven zweier Probenchargen mit gleicher Zusammensetzung. Die Kurven wurden mittels Elektropotentialverfahren an SENT-Proben aufgenommen.

Die Messung der Oberflächenrisse nach Versuchsende ergab teilweise eklatante Abweichungen zwischen Risslänge auf der Vorder- bzw. Rückseite der Proben. Auf der Bruchfläche war entsprechend ebenfalls ein stark asymmetrischer Rissverlauf (bzw. Rissfront) erkennbar. Besonders auffällig ist dieser Umstand bei den bimodalen Proben. Hier beträgt die Abweichung teilweise ca. 1 mm bei einer minimalen Risslänge von ca. 700 μm und einer maximalen Risslänge von ca. 1700 μm . Die Risslänge ist dabei auf der Proben Seite am längsten, die zuerst abgeschieden wurde (substratseitig), während die Risslänge an der Probenoberfläche in fast allen Fällen kürzer ist. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Probengeometrie geändert und alle weiteren Versuche an CT-Proben durchgeführt.

Der Präparations- und Fertigungsaufwand dieser ist zwar deutlich höher als jener der

SENT-Proben, allerdings bringen diese eine Reihe zusätzlicher Vorteile mit sich:

- genormte Probengeometrie mit definiertem und vielfach validiertem Gültigkeitsbereich
- längerer Messbereich
- Belastungssituation näher am idealen Mode I Riss
- besser definierte Stromeinleitungsstellen und Potentialmesspunkte für das Elektropotentialverfahren

Für die Montage der CT-Proben wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine geeignete Halterung konstruiert. Bedingt durch die kleinen Probendimensionen stellt diese eine Herausforderung an die Handhabung dar. Zwischen oberer und unterer Halterung ist bspw. nur ein Spalt von $0,6\text{ mm}$ beim Probeneinbau als Puffer. Insbesondere bei der Zentrierung der Halterung muss auf einen gründlichen Einbau geachtet werden. Da die Kraftmessdose für Kräfte bis 20 kN ausgelegt ist und der Aufbau der Maschine entsprechend groß, führen geringe Fehler beim Einbau zu einem Offset der Kraftanzeige. Bei Kräften von nur 300 N während der Ermüdung stellt ein geringer Offset bereits eine größere prozentuale Abweichung dar. Darüber hinaus ist die Probengröße im Vergleich zur Halterung so klein, dass eine Selbstzentrierung, wie sie bei CT-Proben üblich ist, nur schwer zu realisieren ist. Neben diesen Aspekten muss die Maschine von der Probe aufgrund des Elektropotentialverfahrens elektrisch isoliert sein. Auch diese Isolierung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruiert.

Zur Stromeinleitung wurde eine Konstantstromquelle verwendet, die einen Strom von 20 A durch die Probe leitet. Eine mögliche Probenerwärmung aufgrund des Stromflusses wurde dabei im Vorfeld durch Temperaturmessungen ausgeschlossen. In Abbildung 13.13 sind die Ergebnisse der optimierten Messungen dargestellt.

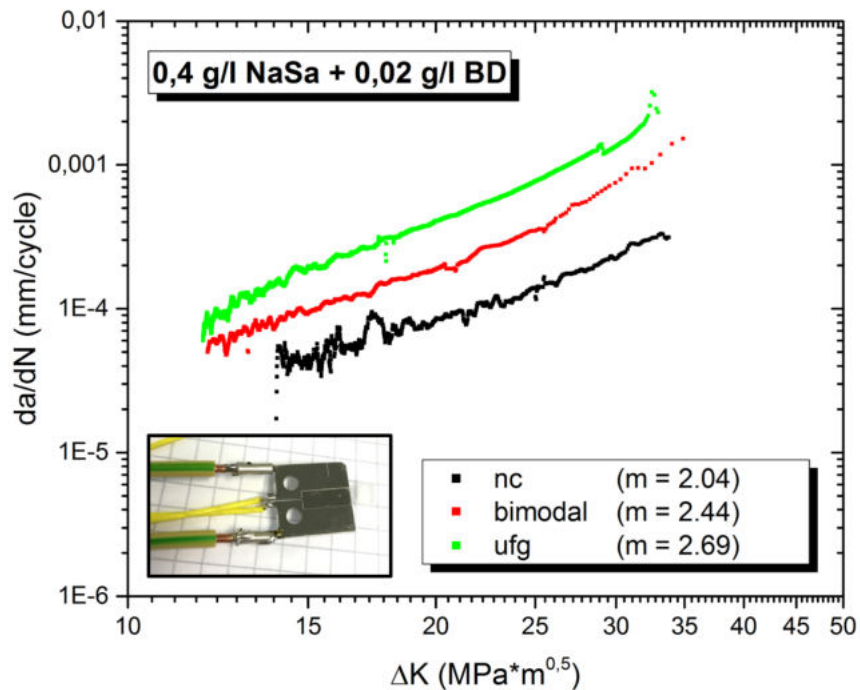


Abbildung 13.13.: Rissfortschrittskurven dreier Gefügestände der Proben mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Die Daten wurden nach ASTM E647 an CT-Proben mittels des Elektropotentialverfahrens aufgenommen. Zwischen $15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ wurde der jeweilige Parisexponent m ausgewertet.

Wiederholende Messungen haben die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestätigt. Ebenfalls wurde der Rissfortschritt an beiden Probenoberflächen untersucht. Dazu wurde analog zu dem oben beschriebenen Vorgehen die Risslänge auf beiden Seiten nach dem Versuch gemessen und danach die Probe aufgezogen, um die Bruchfläche zu betrachten. Abbildung 13.14 zeigt die Oberfläche und Abbildung 13.15 die Bruchfläche einer CT-Probe nach Versuchsende. Es ist gut zu erkennen, dass die anfänglichen Schwierigkeiten mit schiefer Rissfront durch die Wahl dieser Versuchsanordnung deutlich verbessert werden konnten.

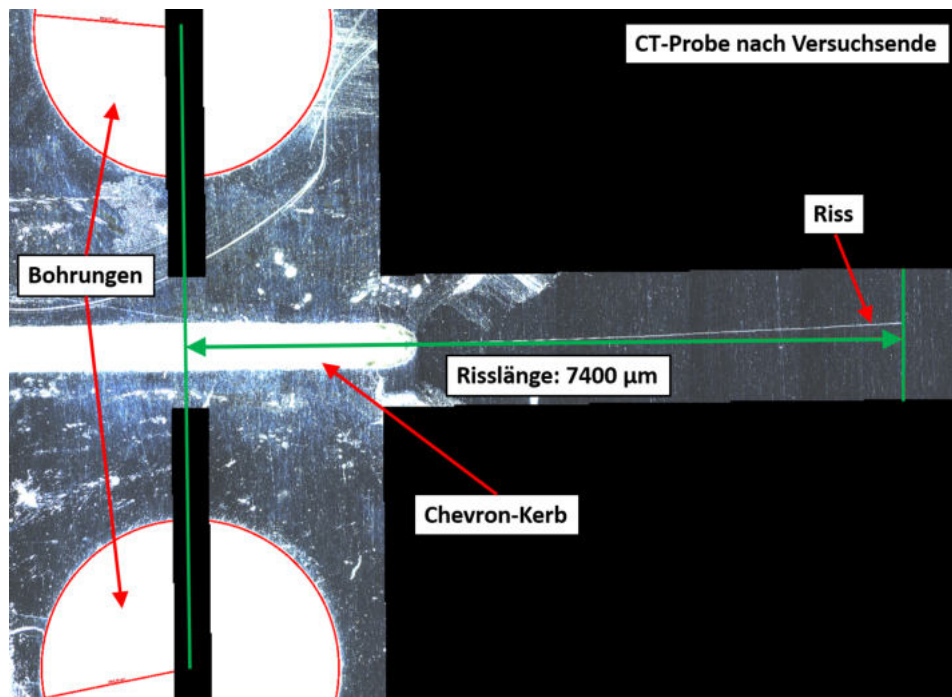


Abbildung 13.14.: Lichtmikroskopische Aufnahme (Dunkelfeld) der Oberfläche einer CT-Probe nach Versuchsende. Die Gesamtrisslänge beträgt nach dem Versuch ca. 7,4 mm.

Durch den deutlich längeren Messbereich der CT-Probe, lässt sich der Riss problemlos bis zu einer Länge von knapp 8 mm beobachten. Dies bedeutet eine Messbereichserweiterung von 300 % zu vorheriger Probengeometrie.

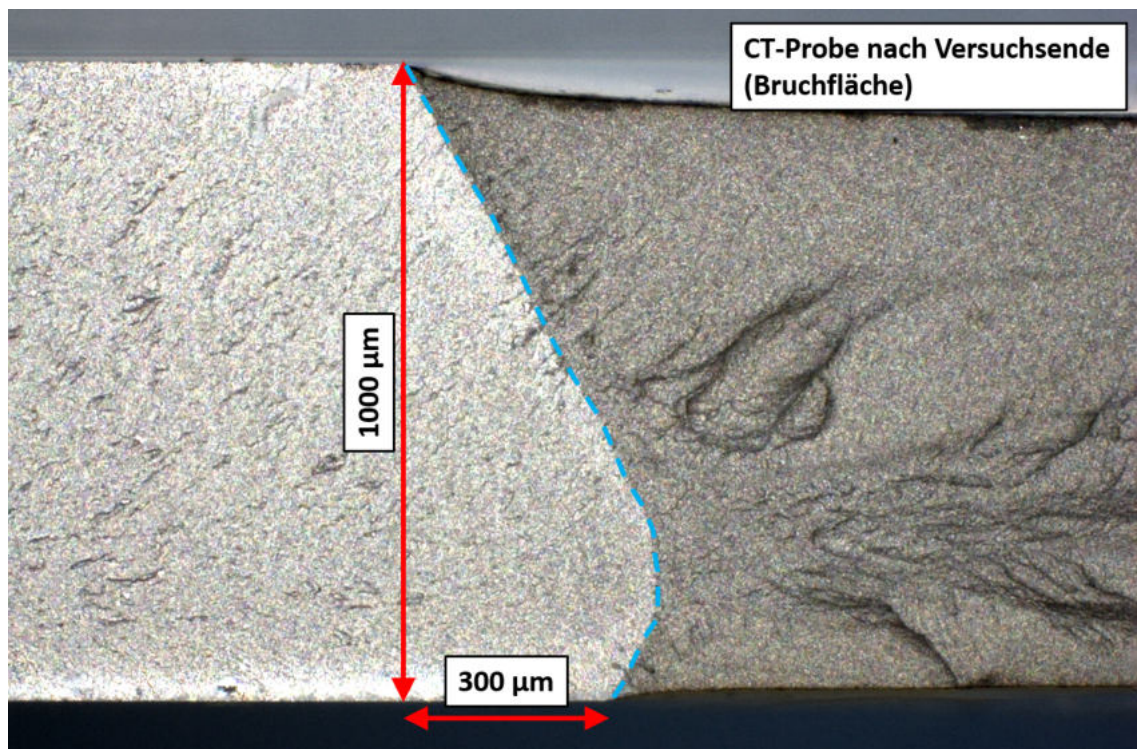


Abbildung 13.15.: Lichtmikroskopische Aufnahme (Hellfeld) der Bruchfläche einer CT-Probe nach Versuchsende. Die Gesamtrisslänge beträgt nach dem Versuch ca. 7,4 mm. Die Abweichung der beiden Oberflächenrisslängen hingegen nur ca. 300 μm.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Probenzustände bestätigen, dass sich die Risswachstumsgeschwindigkeit mit steigender Dauer der Wärmebehandlung erhöht. Eine Auswertung der Parisexponenten im Bereich zwischen $15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ergab die in der Abbildung 13.13 angegebenen Werte. Dabei lässt sich ein minimaler Trend von einem ebenfalls mit der WB-Dauer steigenden Parisexponenten erkennen. Der entscheidende Unterschied ist allerdings nicht die Steigung der Paris-Geraden, sondern deren Verschiebung abhängig vom Gefügestand. Zwischen nc und ufg Probe liegt fast eine Größenordnung in der Risswachstumsgeschwindigkeit bei gleichem ΔK .

13.2.4. Schwellwertbestimmung

Zur Bestimmung des Schwellwertes ΔK_{th} zur Rissausbreitung wurde die Methode nach konstantem K_{max} verwendet, wie sie in Abschnitt 8.3.4 bereits beschrieben wurde. In Abbildung 13.16 ist die Risslänge gegen die Zyklenzahl einer nc Probe mit $0,4g/l NaSa$ und $0,02g/l BD$ aufgetragen. Die letzten Stufen der Lastanpassung sind vergrößert dargestellt.

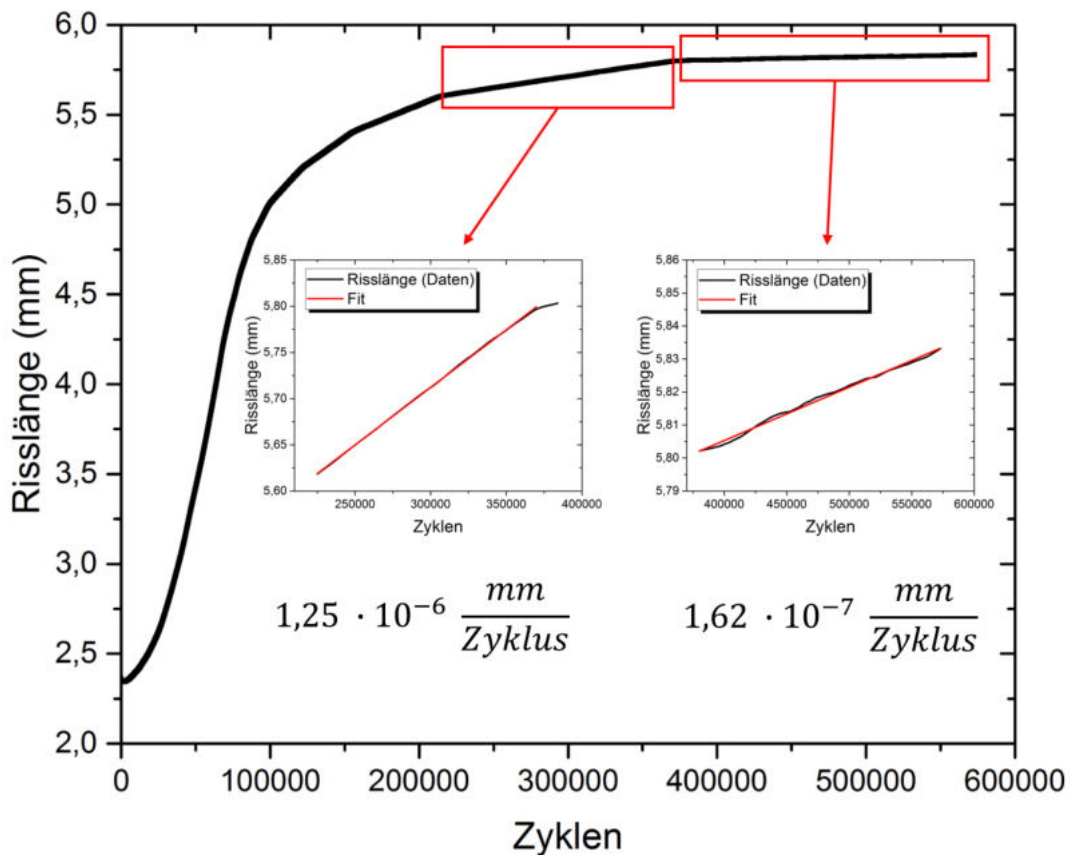


Abbildung 13.16.: Risslänge gegen die Zyklen bei einem Versuch zur Schwellwertbestimmung. Die genauen Werte der jeweiligen Laststufen sind in Abschnitt 8.3.4 zu finden. Die beiden letzten Segmente, welche zu einem ΔK_{th} von $3 MPa\sqrt{m}$ bzw. $2 MPa\sqrt{m}$ gehören, sind vergrößert dargestellt.

Der Versuch wurde bei einem konstanten K_{max} von $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ durchgeführt. Die letzten beiden ΔK - Segmente betragen $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. In diesen Abschnitten liegt die Risswachstumsgeschwindigkeit bereits im Bereich von $10^{-6} \frac{\text{mm}}{\text{Zyklus}}$ bzw. $10^{-7} \frac{\text{mm}}{\text{Zyklus}}$. Bei einem ΔK -Wert von knapp weniger als $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ist demnach mit keinem signifikanten Rissfortschritt mehr zu rechnen.

Teil IV.

Diskussion

14. Probenherstellung, Präparation und Charakterisierung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden ausgehend von der Probenherstellung und -optimierung über die Charakterisierung sowie die darauf folgenden Experimente selbstständig vom Autor durchgeführt bzw. betreut. Dies hat den großen Vorteil, dass eine direkte Rückmeldung und Einflussnahme jedes Teilaspektes der durchgeführten Arbeitspakete auf die Probenherstellung möglich war. Während sich viele wissenschaftliche Arbeiten mit der Analyse und Prüfung fremd hergestellter Materialien befassen, konnte dadurch iterativ eine Material- und Verfahrensoptimierung durchgeführt werden, was allerdings mit einem nicht zu vernachlässigenden experimentellen Aufwand verbunden ist. Im Rahmen dieser Iterationen wurden viele Versuche durchgeführt, die dem Leser vorenthalten werden. Teils, weil die Ergebnisse nicht zufriedenstellend ausfielen und teils, weil sie außerhalb der Fragestellung der vorliegenden Arbeit liegen. Dies soll an dieser Stelle erwähnt werden, um den Leser dafür zu sensibilisieren, die Literatur zu elektrolytisch hergestellten (nc) Materialien kritisch zu hinterfragen. Die Vielzahl der Einflussparameter bei der Probenherstellung macht den Prozess so komplex, dass selbst mit einer vermeintlichen Auflistung aller experimentellen Details nicht gewährleistet werden kann, die Ergebnisse vollständig zu reproduzieren. Ein Vergleich unterschiedlicher Quellen eines vermeintlich gleichen Materials ist daher schwierig. Relativvergleiche identisch hergestellter Proben (aus einer Hand und ohne Prozessänderungen) liefern jedoch verlässliche Aussagen. In den folgenden Abschnitten werden die Herausforderungen der Probenherstellung, deren Präparation und Charakterisierung diskutiert, um so auch nachfolgenden Arbeiten den Einstieg zu erleichtern.

14.1. Probenherstellung

Trotz einiger vorangegangenen Arbeiten musste die Probenherstellung neu etabliert und hinsichtlich einiger Aspekte optimiert werden. Da für viele Untersuchungen makroskopischen (bulk) Proben hergestellt werden müssen, dauert es meist mehrere Wochen, bis die Eigenschaften des Probenmaterials analysiert werden können und klar ist, ob sich die Proben für die mechanische Prüfung eignen. Einige Aspekte der Probenherstellung werden dabei nach wie vor manuell durchgeführt, daher ergibt sich auch das Problem einer gewissen „Chargenstreuung“. Dies betrifft unter anderem das Nachregeln des pH-Wertes. Eine Verbesserung dieses Aspekts könnte mit einer automatischen Dosierpumpe erzielt werden, welche durch das Messsignal eines pH-Meters den Prozess auf einen konstanten pH-Wert einstellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, auf Basis einer selbst programmierten LabView Anwendung diese automatische Regelung zu entwerfen. Zur Verfügung stand allerdings nur eine nicht programmierbare Schlauchpumpe. Um dennoch eine Regelung zu ermöglichen, wurde die Pumpe an eine Mehrfachsteckdose mit integriertem Relais angeschlossen. Das Relais der Mehrfachsteckdose konnte über LabView angesteuert werden, sodass eine simple on-off Regelung implementiert werden konnte. Um die Trägheit des Systems zu berücksichtigen, wurde nach jedem on-Intervall eine definierte Zeit gewartet, bis sich durch Konvektion ein konstanter pH-Wert im gesamten Bad eingestellt hat. Die Messung des pH-Werts wurde in einem galvanisch getrennten Gefäß über die gesamte Versuchsdauer durchgeführt¹. Leider haben sich die meisten pH-Elektroden als nicht stabil genug über einen längeren Zeitraum in dem Elektrolyten erwiesen und es gab zudem einige Schwierigkeiten mit der Funktionsweise der Pumpe, weswegen weitere Versuche eingestellt wurden. Für künftige Arbeiten ist durch die Optimierung dieses Systems jedoch eine Verbesserung der Chargenstreuung erreichbar. Eine kommerzielle Lösung mit steuerbarer Pumpe mit mehreren Kanälen für die Regelung mehrerer Versuchsanlagen wäre am effizientesten.

Eine weiteres Problem bei der Probenherstellung ist die Entstehung von Poren im Material aufgrund von Wasserstoffbildung an der Kathode oder durch Einlagerung von Verunreinigungen im Elektrolyten. Um die Wasserstoffbildung zu reduzieren ist die Wahl

¹Die galvanische Trennung ist daher nötig, da eine Messung im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode den pH-Wert beeinflusst.

geeigneter Stromdichten bei der Abscheidung die wichtigste Stellgröße. Die Zugabe des Netzmittels Natriumlaurylsulfat zum Elektrolyten ist ebenfalls hilfreich um der Einlagerung von molekularem Wasserstoff entgegenzuwirken. Dies reduziert die Oberflächenspannung des Elektrolyten, wodurch an der Kathode entstehende Gasbläschen leichter abperlen. Um das Bad möglichst rein von Verunreinigungen zu halten ist eine geeignete Filtration entscheidend. Neben der Verwendung zahlreicher (recht kostenintensiver) Laborfilter, hat sich im Rahmen von Voruntersuchungen herausgestellt, dass Kraftstofffilter, wie sie im Automobilbau eingesetzt werden, eine signifikante Verbesserung der Probenqualität erzielen und zudem sehr kostengünstig sind².

Bei der Herstellung eines nc Gefüges spielen insbesondere die Additive im Elektrolyten eine entscheidende Rolle. Da diese nur in sehr geringen Konzentrationen im Elektrolyten vorherrschen, sind sie anfällig für Konzentrationsschwankungen. Besonders beim Ansetzen des Elektrolyten bzw. der Zugabe der Additive muss daher gewährleistet sein, dass die gesamte abgewogene Menge des Additivs auch wirklich im Elektrolyt gelöst wird. Neben dieser Fehlerquelle ist zudem der Einfluss der langen Abscheidedauer bei geringen Konzentrationen nicht vernachlässigbar. Gerade wenn mit Konzentrationen gearbeitet wird, die weit entfernt von der Sättigungsgrenze liegen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Additivkonzentration im Elektrolyten über die Dauer der Abscheidung abnimmt. Dies wirkt sich auf die Kristallisation des Deposits aus und stellt eine mögliche Ursache der gemessenen Härtegradienten über die Probendicke dar. Die Additivkonzentration beeinflusst dabei sowohl die abscheidbare Korngröße als auch die Wachstumstextur. Für die Abnahme der Additivkonzentration über die Abscheidedauer spricht auch, dass Proben mit geringerem Saccharingehalt einen steileren Härtegradienten aufweisen, als welche mit einem höheren Gehalt. Ein Nachregeln der Additivkonzentration wäre daher sinnvoll, allerdings aufgrund der geringen verwendeten Konzentrationen und des kleinen Badvolumens nicht praktikabel. Soll dieser Ansatz für eine zukünftige Verbesserung weiter verfolgt werden, müssten für jede Badzusammensetzung Kalbrierkurven mittels eines spektroskopischen Messverfahrens wie HPLC³ durchgeführt werden. Dazu wäre eine professionelle Dosiervorrichtung mit hoher Genauigkeit erforderlich und

²Ein Kraftstofffilter liegt preislich im Bereich von ca. 1 € und wird daher nach jedem Prozess ausgetauscht.

³Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (englisch: high performance liquid chromatography).

idealerweise ein noch größeres Reaktionsgefäß, um Prozessschwankungen besser kompensieren zu können.

Allerdings lassen sich auch bei Konzentrationen über der Sättigungsgrenze Härtegradienten feststellen. Die Ursache hierfür kann die Badalterung, Verunreinigungen im Elektrolyten, Änderungen des pH-Wertes, abnehmende Qualität der Filtration oder die leichte Änderung des Wachstumsmechanismus an der Wachstumsfront sein. Durch Optimierung dieser Aspekte und einer geeigneten Wahl der Prüfmethode konnte das Ausmaß der Härtegradienten und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften allerdings minimiert werden, sodass eine reproduzierbare Probenqualität gegeben ist.

14.2. Probenpräparation

Bei der Probenentnahme und Präparation muss gewährleistet werden, dass diese keinen Einfluss auf die späteren Messungen ausübt. Dies betrifft insbesondere zwei Fälle. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten *nc* Materialien mit ihrer begrenzten thermischen Stabilität müssen jegliche ungewünschten Gefügeveränderungen ausgeschlossen werden. Zudem ist es bei der Prüfung der mechanischen Eigenschaften wichtig, dass durch Probenentnahme und Präparation keine Eigenspannungen in das Material eingebracht werden, die die Ergebnisse der Messungen verfälschen können.

Bei dem ersten Schritt der Probenentnahme wurde das Kupfersubstrat vom abgeschiedenen *nc* Nickel durch Fräsen grob entfernt. Um den Einfluss von Eigenspannungen durch den Fräsvorgang zu vermeiden, wurde nicht das gesamte Kupfer auf diese Art entfernt, sondern eine dünne Schicht übrig gelassen, die im Anschluss durch Schleifen weitaus schonender entfernt werden kann. Die durch das sukzessive Schleifen mit immer feinerer Körnung bis zu 4000 eingebrachten Eigenspannungen sind vernachlässigbar und reichen maximal bis in eine Tiefe von wenigen Mikrometern. Durch Polieren können diese gänzlich ausgeschaltet werden.

Die unterschiedlichen und teilweise komplexen Probengeometrien wurden mittels Funkendrahterosion aus der Probenplatte entnommen. Um eine mögliche Wärmeeinflusszone durch diesen Vorgang auszuschließen, wurden Querschliffe von *nc* Proben entlang eines solchen Schnittes präpariert und im REM untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass keine Gefügeveränderungen bis an den Probenrand festgestellt werden konnten. Die Un-

sicherheit dieser Beobachtungen beschränkt sich lediglich auf den durch die Präparation nicht mehr beobachtbaren Bereich aufgrund der Kantenabrundung beim Schleifen. Dieser Bereich liegt jedoch im Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ und ist damit für alle weiteren Untersuchungen vernachlässigbar. Bei der Probenprüfung zur Erstellung von Wöhlerkurven, wurde jedoch zudem der Randbereich der Proben bearbeitet, weswegen auch hier eine Einflussnahme des Erodierens auf die Rissinitiierung ausgeschlossen werden kann.

Als Methode der Wahl für die Erstellung von Gefügebildern im REM hat sich die mechanische Präparation mittels Schleifen und Polieren bis OPS als optimal herausgestellt. Vereinzelt wurden auch TEM oder STEM Aufnahmen angefertigt. Neben dem hohen Präparationsaufwand ist dabei jedoch das Risiko von Präparationsartefakten deutlich erhöht. Zum Dünnen der Proben ist das elektrolytische Lochätzen zwar recht gut geeignet, allerdings führt der selektive chemische Angriff an den Korngrenzen der Proben zu Problemen. Ein nachträgliches Dünnen der Proben mittels Argonionen liefert zwar die bessere Oberfläche und geeignet große Bereiche mit adäquater Probendicke, allerdings besteht hier die Gefahr des Kornwachstums durch den Energieeintrag des Ionenstrahls in das Probenmaterial. Bei geringen Ionenstrahldauern ist zwar kein Kornwachstum feststellbar, allerdings lassen sich geringe Änderungen der Korngröße auch nur schwer quantifizieren. Bei wenigen Proben die für über eine Stunde dem Ionenstrahl ausgesetzt waren, wurde allerdings ein deutliches Kornwachstum nachgewiesen. Die eigentlich nc Probe wies nach der Präparation eine Korngröße im ufg Bereich auf.

14.2.1. Probendesign

Alle REM-Bilder der Mikrostruktur, die für Relativvergleiche unterschiedlicher Probenzustände dienen, sind an identischen Probenpositionen im Querschliff (in der Nähe des Substratmaterials) aufgenommen. Dadurch wird der Gefügezustand zu Beginn der Abscheidung dargestellt und Schwankungen durch unterschiedlich lange Abscheidedauern sowie Gradienteneinflüsse minimiert. Die Tiefenabhängigkeit verschiedener Eigenschaften wurde separat untersucht (z. B. Härteverläufe). Da sich beim Schichtwachstum die Frage nach Keimbildungs- oder wachstumsdominierter Kristallisation stellt, ist die Abbildung der Querschliffe am besten geeignet. Ein stängelförmiges Kornwachstum wird so direkt erkannt.

Die Probengeometrie zur mechanischen Prüfung des Probenmaterials wurde im Lauf der vorliegenden Arbeit entwickelt. Für Zugversuche wurde eine Flachzugprobengeometrie mit zwei unterschiedlichen Radien verwendet, die eine möglichst homogene Spannungsverteilung im Messbereich der Probe gewährleisten.

Obwohl bei anderen Materialien positive Erfahrungen mit SENT Proben zur Risswachstumsmessung gemacht wurden, hat sich herausgestellt, dass diese Probengeometrie aufgrund der besprochenen Gradienten entlang der Probendicke zu Problemen führt. Die Ursache dafür ist vornehmlich in der ungünstigeren Belastungssituation zu finden. Durch die kraftschlüssige Probenbefestigung ist die lokale Spannung vor dem Kerb bzw. der Risspitze nur geringfügig höher als im Ligament der Probe. Bei der verwendeten CT-Probengeometrie ist dies nicht der Fall. Die Belastung ist nahezu ideal im Mode I, was eine Rissinitiierung und das weitere Wachstum vereinfacht. Um die Rissinitiierung weiter zu begünstigen, wurde die Probe mit einem miniaturisiertem Chevron-Kerb versehen.

14.3. Charakterisierung

Die in Kapitel 9 vorgestellten Ergebnisse der Korngrößenbestimmung müssen nach der Art ihrer Aufnahme interpretiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Korngrößenverteilung (KGV) der unterschiedlichen Proben durch verschiedene Messverfahren durchgeführt. Die Basis zur Auswertung des Ausgangsmaterials stellen XRD-Messungen dar. Vereinzelt wurden auch TKD (engl. transmission kikuchi diffraction) Messungen oder TEM Aufnahmen angefertigt. Die Schwierigkeit die Korngröße anhand von TEM-Aufnahmen zu bestimmen, besteht in der Notwendigkeit die Bilddaten manuell auszuwerten. Dies ist aufgrund von Abbildungsartefakten nicht immer einfach zu handhaben. Zusätzlich kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass durch die Präparation von elektronentransparenten Proben Änderungen der Mikrostruktur induziert werden. Tendenziell wird die gemessene Korngröße also leicht überschätzt. Bei TKD-Aufnahmen wird diese Überschätzung der Korngröße noch durch eine mögliche Strahldrift des Elektronenstrahls (und/oder der Probe) während der Messung im REM verstärkt. Darüber hinaus ist die minimal abbildbare Korngröße abhängig von der gewählten Schrittgröße der Messung. Bei TKD Messungen fällt der letzte Punkt weniger ins Gewicht, da praktikable Schrittgrößen kleiner als 10 nm sind. Bei herkömmlichen EBSD-Messungen an

bulk Proben ist eine Schrittgröße unter 20 nm allerdings nicht mehr sinnvoll anwendbar. Üblicherweise wird definiert, dass jeder individuelle Kristallit aus mindestens zwei Pixeln bestehen muss. Damit ergibt sich eine minimale äquivalente Korngröße von ca. 32 nm. Dies bedeutet, dass viele kleinere Kristallite nicht erfasst werden oder von einer Auswertung exkludiert werden. Zusammen mit den Datenpunkten, die nicht indiziert werden konnten⁴, wird somit der Flächen- bzw. Volumenanteil der n_c Korngrößen unterschätzt und deren Korngröße tendenziell leicht überschätzt. Auch hierbei verschlimmern Strahl- und/oder Probendrift die Problematik.

Bei der bildanalytischen Auswertung der RE-Aufnahmen ist eine große Fehlerquelle die subjektive Vorgehensweise des Benutzers. Daher sollte die Auswertung aller Messungen von der gleichen Person durchgeführt werden. Da jedes größere Korn (das geschätzt über 100 nm groß ist) mittels AMIRA umrandet wird, kann es dennoch vorkommen, dass es aufgrund eines lokal schwachen Kontrastes im Bild zu einer Fehleinschätzung kommt. Tendenziell werden also einige Kristallite „vergessen“, was bedeutet, dass der u_{fg} -Anteil der Proben durch diese Methode leicht unterschätzt wird. Dennoch zeigen die Ergebnisse eine recht zufriedenstellende und reproduzierbare KGV.

Bei der Bestimmung der n_c Korngröße mittels Röntgenbeugung muss ebenfalls vorsichtig vorgegangen werden. Ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis ist Grundlage für eine valide Datenauswertung. Besonders wenn geringfügige Änderungen dargestellt werden sollen. Da je nach Auswertemethode auch unterschiedliche Werte für die Korngrößenbestimmung erzielt werden, ist eine absolute Bewertung dieser nur begrenzt möglich. Die Ursache dessen liegt meist in der schwierigen Trennung der Überlagerung zwischen Gitterdehnungen aufgrund von Mikroeigenstressungen und dem Korngrößenanteil, welche sich beide auf die Peakbreiten der gemessenen Reflexe auswirken. Da sich die unterschiedlichen Additivmengen der Proben sowohl auf Korngröße, Textur als auch auf die Eigenstressungen auswirken, ist diese Trennung besonders erschwert. Allerdings ist die vergleichende Bewertung der Korngröße dennoch möglich und liefert plausible Ergebnisse. Um die systematisch bedingten Abweichungen zu vermeiden, wurde der Messaufbau und die Auswertemethode für alle Messungen identisch durchgeführt.

Bei der chemischen Analyse der Proben mittels Funkenspektrometrie wurde darauf ge-

⁴Referenzmessungen bestätigen, dass es sich bei nicht indizierten Punkten fast ausschließlich um n_c Bereiche der Probe handelt.

achtet, alle Messungen unmittelbar hintereinander und mit der gleichen zugrundeliegenden Kalibrierprobe durchzuführen. Zudem wurde die Kalibrierprobe so gewählt, dass die interessanten Elemente wie Schwefel und Kohlenstoff sicher erfasst werden. Die Ergebnisse sprechen für einen Einbau von Saccharin bzw. des darin enthaltenen Schwefels in das Probenmaterial. Da die Kohlenstoffkonzentration keinen äquivalenten Anstieg mit steigender Saccharinkonzentration zeigt, ist davon auszugehen, dass nicht das ganze Molekül eingelagert wird.

15. Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität nanokristalliner Materialien wird an der homologen Temperatur deutlich, ab der Rekristallisation bzw. Kornwachstum auftritt. Bei technisch reinem Nickel liegt die übliche Rekristallisationsschwelle bei ca. 600°C . Diese ist natürlich von verschiedenen Faktoren wie dem Grad der Kaltumformung und der Ausgangskorngröße abhängig. Als Indikator für das Auftreten von Kornwachstum und damit zur Untersuchung der thermischen Stabilität ist die Härtemessung eines der besten Verfahren. Bei unlegierten Werkstoffen wie dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten reinen Nickel, ist die Korngröße die festigkeitsbestimmende Komponente und damit sind Korngröße und Härte direkt miteinander verknüpft. Anhand von Abbildung 11.5 lässt sich deutlich erkennen, dass Kornwachstum bereits bei Temperaturen knapp unterhalb von 200°C einsetzt. Im Fall von elektrolytisch hergestelltem nc Nickel ist allerdings das Auftreten von abnormalem Kornwachstum eine Besonderheit. Die Additive, die bei der Abscheidung verwendet werden, erhöhen die Keimbildungsrate und werden in das Material eingelagert. Das wiederum bewirkt eine Reduktion der Korngrenzenenergie. Kombiniert mit dem solute-drag effect wird so das nc Gefüge stabilisiert. Da unterschiedliche Korngrenzen eine abweichende Segregationsenthalpie und damit einen anderen Bedeckungsgrad an Fremdatomen aufweisen, kommt es zum bevorzugten Wachstum bestimmter Kristallite. Dabei werden die Nachbarkörner „aufgefressen“. Der Vorgang setzt sich soweit fort, bis die Wachstumsfronten der Kristallite aneinander stoßen und ein weiteres Wachstum zum Erliegen kommt. Mit ausreichender Dauer stellt sich so wieder ein monomodales Gefüge im ufg Bereich ein. Aufgrund des reduzierten Anteils an Korngrenzen und der andauernden Segregation von Schwefel an diesen, ist die Triebkraft für weiteres Kornwachstum gehemmt. Dieser neue Gleichgewichtszustand ist bei weiterer Temperaturerhöhung zunächst stabil, bis ab einer Schwelle von knapp unter 500°C erneut AGG einsetzt. Die Besonderheit dieser zweiten Stufe des abnormalen Kornwachstums (engl. late stage ab-

normal grain growth, LS-AGG) liegt nun darin, dass sich würfelförmige Kristallite mit [100] Wachstumsfronten ausbilden. Dies passiert allerdings nicht solange, bis sich erneut ein monomodales Gefüge einstellt, sondern stagniert ab einer gewissen Zeit bzw. einem gewissen Anteil an gewachsenen Kristalliten. Hibbard et al. [186] erklären die Ursache als „wetting“ Mechanismus einer Schwefelphase während Xiao [187] die Ursache in der anfänglichen Textur sieht. Arbeiten von Jung [149] et al. widerlegen letztere Theorie jedoch auf Basis von Untersuchungen mittels gesinterter, untexturierter Proben und Wärmebehandlungen bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Jung et al. konnte in der vorliegenden Arbeit die Segregation von Schwefel an den Korngrenzen der kubischen, abnormal gewachsenen Kristallite mit Hilfe von Atomsondentomografien nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung, warum das Wachstum der kubischen Kristallite ab einem gewissen Zeitpunkt stoppt, könnte die Konzentration der an den Korngrenzen segregierten Schwefelatome sein. Erreicht diese einen kritischen Wert, ist die Pinningkraft auf die Korngrenzen größer als deren Triebkraft, wodurch ein weiteres Kornwachstum nur mit einer Erhöhung der Temperatur (Energie) möglich wird. Für die extrem hohe Schwefelkonzentration an den Korngrenzen spricht auch, dass die Proben in diesem Zustand ein maximal sprödes Verhalten aufweisen¹.

Für die vorliegende Arbeit ist aber vielmehr die erste Stufe des abnormalen Kornwachstums bzw. das nc Ausgangsmaterial interessant und die Rolle der bei der Herstellung verwendeten Additive auf die Eigenschaften des Materials. Um die in Kapitel 9 und 11 aufgezeigten Gradienten in Mikrohärtigkeit und Korngröße zu minimieren, ist ein Mindestmaß an Additiven bei der Herstellung notwendig. Ein guter Kompromiss wurde im Rahmen einiger Vorversuche durch die Verwendung der Konzentration von 0,4 g/l Saccharin erzielt. Ebenso konnte festgestellt werden, dass eine sehr geringe Zugabe von BD sich positiv auf die thermische Stabilität auswirkt. Dies wird insbesondere daran deutlich, dass die Proben mit 0,4 g/l NaSa² und 0,02 g/l BD einen vergleichbaren Gefügestand und Härtewerte bei einer längeren Wärmebehandlungsdauer erreichen, als jene Proben die nur durch Zugabe von 2,0 g/l Saccharin hergestellt wurden. Ihre thermische Sta-

¹Zugproben nach einer Wärmebehandlung bei 500°C und mit einem Querschnitt von 4 mm lassen sich teilweise bereits mit der Hand zerbrechen.

²Eine Konzentration von 0,4 g/l NaSa entspricht einer Saccharinkonzentration von 0,357 g/l.

bilität ist also erhöht. Zudem ist das Additiv BD dafür bekannt, den durch Saccharin eingebrachten Zugspannungen entgegenzuwirken.

Eine große Herausforderung ist die Erhöhung der thermischen Stabilität von elektrolytisch hergestellten Materialien ohne dabei die mechanischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Die Verwendung von Additiven bei der Herstellung ist dabei eine etablierte Methode, zumal ein nc Gefüge meist ohne die Verwendung von Additiven nicht erreicht werden kann. Einzelne Arbeiten berichten zwar über eine additivfreie Herstellung von nc Schichten, allerdings wird bei diesen meist nur das Gefüge in unmittelbarer Nähe zur Grenzfläche gezeigt. Innerhalb der ersten wenigen Mikrometer des Schichtwachstums sind die Wachstumsbedingungen noch gänzlich unterschiedlich und stark abhängig vom verwendeten Substrat. Ein eher keimbildungsdominiertes Wachstum wird allein aufgrund der Fehlpassung zwischen beiden Gitter (Substrat und Deposit) erzielt. Dies resultiert in einer geringen Kristallitgröße in den ersten paar Mikrometern der abgeschiedenen Schicht. Dieser Effekt wird auch anhand von Abbildung 6.2 deutlich. Die gängigen Additive bei der Abscheidung von nc Nickel umfassen jedoch fast ausschließlich Moleküle, die die grenzflächenaffinen Elemente Phosphor oder Schwefel enthalten. Beide haben eine starke Segregationsneigung an Korngrenzen und setzen deren Festigkeit bei hinreichend hoher Konzentration dramatisch herab. Diese Versprödung wird durch das Einsetzen von Kornwachstum verstärkt, da dadurch der Anteil an Korngrenzen im Material reduziert wird und die Konzentration der Segregate an ihnen steigt. Dieser Effekt wirkt dem Plastizitätsgewinn durch eine größere Kristallitgröße und damit einhergehender Steigerung der Versetzungsplastizität entgegen. Die nötige Konsequenz ist, den Einfluss dieser Additive auf ein Minimum zu reduzieren. Wünschenswert wären zudem Additive, welche zwar an Korngrenzen segregieren, deren Festigkeit jedoch steigern. Dem Autor ist bislang nur Bor als einziges Element bekannt, das diesen Effekt erzielt. Leider ist es bislang nicht gelungen ein nc Nickelgefüge mit einem Additiv auf Borbasis herzustellen.

Aufgrund des starken Einflusses von nur geringen Variationen bei der Herstellung elektrolytischer Schichten, finden sich auch in der Literatur teilweise widersprüchliche Aussagen zum Einfluss von Herstellungsparametern und Additiven auf die mechanischen Eigenschaften. In Arbeiten von Wang et al. [188] wird beispielsweise die Duktilität von nc Nickel durch eine Wärmebehandlung bei 200°C gegenüber dem nc Ausgangszustand gesteigert. Unterschiedliche Arbeiten sind daher nur schwer miteinander zu vergleichen

und eine systematische Untersuchung einer größeren Anzahl verschiedener Additive auf die mechanischen Eigenschaften von elektrolytisch hergestelltem Nickel würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen.

In den Ergebnissen zeigt das Ausgangsmaterial bei allen verwendeten Additivzusammensetzungen die höchste Duktilität, weswegen ein konsequentes Ziel die thermische Stabilisierung durch zusätzliche Mechanismen bis zu möglichst hohen Temperaturen ist. Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, bietet sich dafür die Reduzierung der Korngrenzenenergie und das Zener Pinning an. Eine Möglichkeit die Energie von Korngrenzen ohne zusätzliche Segregation zu senken, liegt im sog. „grain boundary engineering“, dem gezielten Einstellen der gewünschten Korngrenzen. Beim Schichtwachstum bietet sich hier die Möglichkeit der Erhöhung der Anteile an $\Sigma 3$ -Korngrenzen an. Gelingt dies, ohne die Einlagerung zu hoher Konzentrationen von Elementen, die die Korngrenzenfestigkeit herabsetzen, ließen sich Schichtwerkstoffe mit sehr hoher Festigkeit und Duktilität herstellen.

16. Erhöhung der thermischen Stabilität

In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich nc Proben untersucht, deren thermische Stabilität aus der Verwendung von organischen Additiven bzw. Kornfeinern bei der elektrolytischen Abscheidung beruht. Die Nachteile dieser Additive wurden mehrfach aufgezeigt und liegen im Wesentlichen in der makroskopischen Versprödung des Materials, die aufgrund zu hoher Temperaturen und in Folge des Kornwachstums auftritt. In den folgenden zwei Abschnitten werden daher Möglichkeiten einer alternativen Stabilisierung der Mikrostruktur dargestellt. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese die thermische Stabilität noch deutlich effizienter verbessern können.

16.1. Strom-Umkehrabscheidung (PRP)

In Kapitel 10 wurde bereits der Einfluss von PRP auf die Mikrostruktur des abgeschiedenen Materials dargestellt. Bei der PRP wird eine komplexe Pulsfunktion bestehend aus kathodischen und anodischen Strompulsen in Kombination mit Ruhephasen (Strompausen) eingestellt. Der kathodische Anteil bewirkt eine Abscheidung des Metalls auf dem Substrat, gefolgt von einer Strompause zur Regeneration der Metallionenkonzentration in der Nernst-Schicht. Während des anodischen Strompulses nimmt das Substrat einen positiven Ladungszustand an, der entsprechend die negativ geladenen Anionen im Elektrolyt anzieht. Auf diese Art findet eine Oxidation der Substratoberfläche statt und Sauerstoffatome werden in das Probenmaterial eingelagert. Ähnlich wie andere Verunreinigungselemente segregieren diese an den Korngrenzen des Deposits und blockieren die Korngrenzendiffusion. Dies führt zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität des abgeschiedenen Materials. In Arbeiten von Natter [99] wurde durch PRP nc Nickel mit

unterschiedlichen Sauerstoffanteilen hergestellt und dessen thermische Stabilität untersucht. Inspiriert durch diese Ergebnisse, wurden in der vorliegenden Arbeit ebenfalls Proben mittels PRP im nc Bereich hergestellt. In einer kleinen Versuchsreihe wurden zwei unterschiedliche Verhältnisse der jeweiligen Pulsstromdichten in Kombination mit zwei unterschiedlichen Pulsdauern des kathodischen Strompulses untersucht. Die Stromdichte des anodischen Pulses ist in allen Fällen $45 \frac{mA}{cm^2}$, die kathodische Stromdichte entweder gleich groß (bei dafür längerer Pulsdauer) oder um 50% erhöht. Auf diese Art konnte ein Deposit im nc Bereich mit nahezu globularer Kornform und das in Abbildung 10.1 dargestellte Gefüge mit nano-Zwillingen innerhalb stängelförmiger Kristallite hergestellt werden. Diese zeigen ein sehr moderates Wachstum auch bei Temperaturen bis $500^\circ C$, was eine deutliche Steigerung zu den ohne PRP hergestellten Proben darstellt. Leider konnte an diesen Proben kein auswertbarer Zugversuch durchgeführt werden, da das Material spröde in der Einspannung versagt. Die maximale Spannung beim Versagen lag bei $700 MPa$. Offensichtlich führt der eingelagerte Sauerstoff ebenfalls zu einer Versprödung des Materials. Ein Ziel künftiger Arbeiten könnte es sein, diesen Probenzustand zu optimieren und die mechanischen Eigenschaften entlang der Wachstumsrichtung (der stängelförmigen Kristallite) anhand von Mikroproben zu prüfen. In dieser Richtung werden aufgrund des texturierten Aufbaus unter Umständen deutlich bessere Eigenschaften erzielt, was das Verfahren für diverse Anwendungen bei der Beschichtung von Bauteilen zur Verschleißminimierung interessant machen könnte. Auch der eingelagerte Sauerstoff sollte mit höherer Konzentration an den Korngrenzen der stängelförmigen Kristallite auftreten und deutlich geringer an den Zwillingskorngrenzen segregieren. Beides ließe sich mittels Atomsondentomographie feststellen. Die Segregation sollte in einer iterativen Vorgehensweise für unterschiedliche Abscheideparameter untersucht werden, um die Probenherstellung weitestgehend zu optimieren. Durch die Herstellung eines nanoverzwilligten PED-Nickels könnten sehr duktile, aber dennoch harte und verschleißfeste Schichten erzielt werden. Dies wäre nicht nur von wissenschaftlichem, sondern gleichermaßen von industriellem Interesse, da solche Schichten einen entscheidenden Lebensdauervorteil für beschichteten Komponenten bieten, die ermüdungssicher ausgelegt werden müssen. Gelänge dies über eine Schichtdicke von ca. $30 \mu m$, böten sie eine interessante Alternative für chemisch (autokatalytisch) hergestellte Schichten wie z. B. Nickel-Phosphor.

16.2. Einlagerung von Nanopartikeln

Wie in Abschnitt 10 bereits gezeigt wurde, stellt die Einlagerung von Nanopartikeln einer in der Nickelmatrix nicht löslichen Phase (in diesem Fall keramische Partikel) eine Möglichkeit dar, Kornwachstum durch Zener-Pinning zu hemmen. Es konnten erfolgreich Partikel über einige hundert Mikrometer Probenquerschnitt mit einer relativ gleichmäßigen Konzentration eingelagert werden. Die Herausforderung besteht dabei in der Dispergierung der Partikel, um eine möglichst homogene Verteilung zu erreichen, ohne dass die Partikel agglomerieren. Dies konnte nur bedingt erreicht werden. Bei einer Konzentration von 10 g/l TiO_2 Nanopartikel im Elektrolyten konnte eine Art Inselbildung agglomerierter Partikelcluster beobachtet werden. Diese Inseln verteilen sich makroskopisch zwar relativ gleichmäßig über das Probenvolumen, der Pinningmechanismus wäre allerdings deutlich effizienter, wenn die Partikel so homogen verteilt wären, dass ein relativ konstanter Abstand zu allen Nachbarpartikeln besteht. Eine Möglichkeit dies in zukünftigen Arbeiten zu optimieren, wäre die Abscheidung mit kontinuierlicher Dispergierung der Partikel durch Ultraschall. Dies war mit der bestehenden Laborausstattung leider nicht möglich.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch bietet die Einlagerung von Nanopartikeln keine Vorteile. Aufgrund des begrenzten Probenvolumens konnten leider keine Zugproben geprüft werden, allerdings hat sich bei der mechanischen Bearbeitung bereits gezeigt, dass sich das Material deutlich spröder verhält. Dies ist wenig überraschend, da durch den hohen Grenzflächenanteil zwischen Nickelmatrix und keramischen Partikeln, die makroskopische Festigkeit aufgrund der schlechteren Haftung reduziert wird. Industriell relevant sind solche Komposit-Beschichtungen allerdings hinsichtlich Kontaktverschleiß. Hier wirken sich die harten, kolloidalen Partikel teilweise sehr verschleißmindernd aus. Da dieses Gebiet nicht Inhalt der vorliegenden Arbeit ist, können keine konkreten Ergebnisse präsentiert werden. Im Rahmen von künftigen Projekten kann eine weitere Untersuchung von Nickelbeschichtungen mit eingelagerten Nanopartikeln allerdings durchaus von wissenschaftlichem Interesse und industrieller Relevanz sein. Letzteres insbesondere da die verwendeten TiO_2 -Partikel relativ kostengünstig hergestellt werden können.

17. Statische und zyklische mechanische Eigenschaften

Sowohl die statischen als auch zyklischen mechanischen Eigenschaften des in der vorliegenden Arbeit untersuchten nc PED Nickels, lassen eindeutig die Vorteile der nc Mikrostruktur erkennen. Mit zunehmendem Kornwachstum (vornehmlich thermisch induziert) nimmt sowohl die Festigkeit als auch die Zähigkeit des Materials ab. Als Ursache wurde hinreichend der Einfluss des schwefelhaltigen Additivs Saccharin belegt. Im Rahmen der Arbeit wurden ebenfalls Versuche mit phosphorhaltigen Additiven durchgeführt, wobei jedoch qualitativ die gleiche Problematik festgestellt werden konnte. Weitere Versuche mit anderen organischen Additiven wurden daher eingestellt. Bei einem Vergleich der Proben mit bimodaler Korngrößenverteilung (nc/ufg), welche über unterschiedliche Saccharinkonzentrationen hergestellt wurden, wird deutlich, dass sich die zyklischen mechanischen Eigenschaften deutlich verbessern lassen, wenn der Einfluss der Schwefelversprödung reduziert wird. In Abbildung 13.2 zeigt sich dieser Unterschied deutlich. Das bimodale Material mit weniger Schwefel zeigt fast vergleichbar gute Eigenschaften, wie das nc Material mit gleicher Zusammensetzung. Gelänge es, den negativen Einfluss der Additive weiter zu reduzieren, ist mit einer weiteren Verbesserung der zyklischen mechanischen Eigenschaften zu rechnen.

Für die Ermüdungseigenschaften sind insbesondere die Empfindlichkeit zur Rissinitiierung und das Risswachstumsverhalten des Materials entscheidend. Je spröder das Materialverhalten ist, umso geringer wird der Einfluss des Risswachstums, da die Risswachstumsgeschwindigkeit entsprechend hoch ist. Dies wird im Fall der bimodalen und besonders der ufg Proben deutlich. In Abbildung 13.2 ist dieses Verhalten an der starken Streuung der Ergebnisse im HCF Bereich erkennbar. Oberflächige Defekte, die durch das mechanische Schleifen und Polieren nicht vollständig beseitigt wurden, wirken sich

deutlich auf die erreichte Schwingspielzahl aus. Insbesondere die schwierige Präparation des Probenrandbereichs (durch Dremeln) führt hier zu lokalen Unterschieden im Oberflächenzustand, die sich auf die Rissbildung auswirken. An dem Diagramm ist außerdem erkennbar, dass mit zunehmender Additivkonzentration im Elektrolyten die Steigung der Zeitfestigkeitsgeraden abnimmt. Der Mittelspannungseinfluss scheint relativ gering ausgeprägt zu sein.

Um die reduzierte Zähigkeit des Materials durch die Wärmebehandlung und die damit verbundene Zunahme der Korngrenzenversprödung zu verstehen, lässt sich eine einfache Abschätzung durchführen. Ausgehend von den Ergebnissen der Atomsondentomografie, ist der Schwefel vor einer Wärmebehandlung (also im *nc* Zustand) weitestgehend gleich im Material verteilt, bzw. lokale Anhäufungen liegen unterhalb der Auflösungsgrenze der Atomsonde. Durch thermisch induziertes Kornwachstum, segregiert dieser allerdings vermehrt an den Korngrenzen des Materials. Aber selbst unter der Annahme, dass bei einer Saccharinkonzentration im Elektrolyten ab $1,0 \text{ g/l}$ eine Sättigungskonzentration von $0,04 \text{ Gew.}\%$ Schwefel ins Material eingelagert wird und dieser vollständig an den Korngrenzen segregiert, ist die Konzentration an den Korngrenzen eines Gefüges aus 50 nm großen Kristalliten gerade einmal $0,67 \text{ Gew.}\%$ ¹. Wachsen die Kristallite nun auf eine Größe von $1 \mu\text{m}$ an, nimmt die Konzentration von Schwefeln an den Korngrenzen durch Diffusion und Segregation zu und erreicht einen Wert von über $13 \text{ Gew.}\%$. Dies erklärt die enorme Wirkung der thermisch induzierten Korngrenzenversprödung durch schwefelhaltige Additive und die dadurch bedingten Verschlechterung der Ermüdungseigenschaften. Zum Vergleich lassen sich die industriell sehr verbreiteten Nickel-Phosphor-Beschichtungen heranziehen, welche eine Konzentration zwischen ca. $2 \text{ Gew.}\%$ und $13 \text{ Gew.}\%$ Phosphor aufweisen und dabei eine Bruchdehnung von unter 2% zeigen. Diese Sprödigkeit wirkt sich ebenfalls stark auf die *ufg* Anteile eines bimodalen Gefüges aus. Betrachtet man die Risswachstumskurven in Abbildung 13.13 fällt interessanterweise auf, dass die Rissfortschrittskurve für das bimodale Gefüge auf einem Level von ca. 60% bezogen auf den Bereich zwischen den Verläufen der reinen *nc* und *ufg* Proben liegt. Der Gefügeanteil der *ufg* Körner in der bimodalen Probe liegt ebenfalls bei ca. 60% . Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass sich die Risswachstumsgeschwindigkeit

¹Bei dieser Abschätzung wurde aus Gründen der Einfachheit von kubischen Kristalliten mit der Kantenlänge von 50 nm ausgegangen

der bimodalen Probe lokal dem entsprechenden Gefüge anpasst. Die ufg Anteile zeigen auch beim Risswachstum wenig Plastizität und weisen beim Bruch ein sprödes Bruchbild auf, das den interkristallinen Bruchcharakter verdeutlicht. Dies sieht bei den nc Gefügen anders aus. Die Verformungsmechanismen laufen hier vielschichtiger ab. Trotz der relativ geringen Stapelfehlerenergie konnte in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden, dass die Verformung des nc PED Nickels zu einem nennenswerten Anteil über Zwillingsmechanismen stattfindet. Deutlich dominanter ist die Verformung über Korngrenzgleiten, Kornwachstum – welches auch im Bereich des Risspfades an Ermüdungsproben und im Prüfbereich von Zugproben nach Bruch beobachtet werden konnte – und einem gewissen Anteil klassischer Versetzungsplastizität. Letzteres insbesondere auch aus der Tatsache heraus, dass im nc Ausgangszustand ein gewisser Anteil an Kristalliten mit einer Korngröße von mindestens 100 nm vorhanden ist. Diese Körner sind ausreichend groß, um klassische Versetzungsbildung und -bewegung zuzulassen. Ebenfalls werden analog zu den Untersuchungen von Kumar et al. sowie Pippin et al. Dimpel an den Bruchflächen von nc Proben beobachtet [64, 74]. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass auch der von Kumar beschriebene Schädigungsmechanismus über Porenwachstum eine Rolle spielt. Zudem gibt es Anzeichen, dass die Verformung ebenfalls über Kornrotation stattfinden kann. Dies experimentell zu erfassen ist allerdings mit einem erheblichen Messaufwand verbunden und hat den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt. Zwei prinzipielle Möglichkeiten bieten sich hierbei an:

- Die Messung mittels TKD (engl. für transmission kikuchi diffraction) in einem in situ Aufbau vor und nach (zyklischer Verformung)
- die Verwendung von ACOM TEM (engl.: Automated Crystal Orientation Mapping)

Ersteres wurde bereits in der vorliegenden Arbeit versucht, lieferte allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse aufgrund von messtechnischen Problemen wie der durch Probenkontamination reduzierten Indizierungsrate der TKD Messung. Aufgrund der sehr geringen Schrittweite (5 nm) während der Messung und der relativ langen Messdauer bildet sich auf der Probenoberfläche eine durch den Elektronenstrahl induzierte Kohlenstoffschicht, die eine weitere Indizierung unmöglich macht. In Arbeiten von Braun wurden allerdings mittels ACOM TEM gute Ergebnisse erzielt [51]. Damit ließe sich

ebenfalls der Einfluss einer scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration untersuchen, wie sie im Fall des von Braun untersuchten nc PdAu Materials auftritt. Nach Meinung des Autors wird die Verformung über scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration allerdings eine untergeordnete Rolle spielen. Im Gegensatz zu der nc PdAu Legierung (ca. 10 nm Korngröße) ist die Korngröße von nc PED-Nickel um ca. den Faktor drei bis vier größer.

Um die Ergebnisse des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materials in den Kontext zu anderen Arbeiten mit nc Nickel zu setzen, sind einige Literaturwerte für Zugfestigkeit und Bruchdehnung in Abbildung 17.1 zusammengefasst.

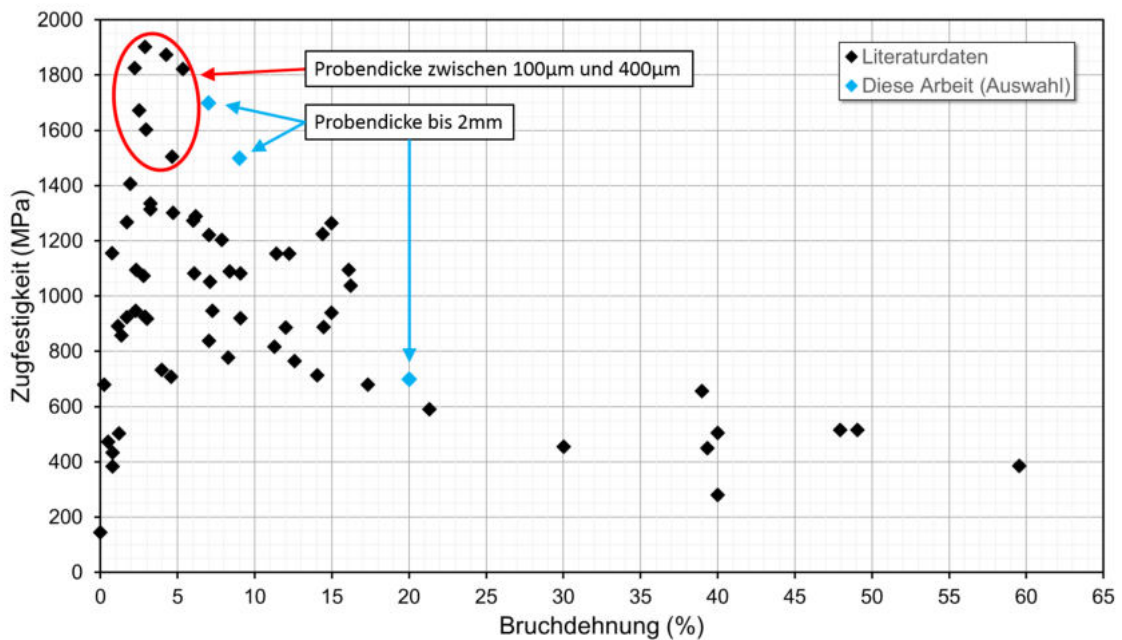


Abbildung 17.1.: Zugfestigkeit und Bruchdehnung einer Auswahl der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben verglichen mit verschiedenen Literaturangaben (Literaturwerte aus [54, 77, 188–202]).

Bei genauerer Betrachtung vergleichender Arbeiten ([54, 77, 188–202]) fällt auf, dass die meisten Untersuchungen an vergleichsweise dünnen Probenschichten untersucht wurden. Oft wird eine Schichtdicke von 150 μm nicht überschritten. Die in der vorliegenden Arbeit abgeschiedenen Proben weisen jedoch eine Probendicke von teilweise über 2 mm auf. Dieser Sachverhalt ist insofern wichtig, da eine große Herausforderung bei der Her-

stellung von nc Metallen mittels Elektrodeposition in der gleichbleibenden Qualität der Abscheidung besteht. Viele Schichten weisen so starke Gradienten hinsichtlich ihrer Mikrostruktur auf, dass sich die mechanischen Eigenschaften über die Probendicke teilweise erheblich unterscheiden. Bei der EBSD-Messung aus Abbildung 6.2 ist dieser Sachverhalt anschaulich dargestellt. In Substratnähe sind die Kristallite teils um eine Größenordnung kleiner als bereits wenige $10\mu m$ entfernt vom Substrat.

In Abbildung 17.2 werden zudem unterschiedliche, reine kfz Metalle in einem klassischen Hall-Petch Plot miteinander verglichen. Dargestellt sind dabei Literaturdaten zur Zugfestigkeit aus verschiedenen Arbeiten ([40,54,73,203–223,223–253]), die bereits zum Teil in Arbeiten von Cordero, Knight und Schuh [254] zusammengefasst sind, allerdings mit in Zugfestigkeiten umgerechneten Härtewerte kombiniert wurden. Bei vielen dünneren Schichten ist allerdings die Umrechnung der Härte in einen Zugfestigkeitswert fehlerbehaftet. So versagen z. B. sehr spröde Materialien mit hoher Härte deutlich früher, als es ein umgerechneter Zugfestigkeitswert vermuten ließe. Aus diesem Grund wurden die Daten aus Abbildung 17.2 um die Härtmessungen bereinigt. Dies gewährleistet zudem, dass nur Schichten einer Dicke von ca. $100\mu m$ und größer in die Darstellung mit einbezogen wurden, da sich mit dünneren Proben nur schwer verlässliche Zugversuche durchführen lassen ².

²Mikrozugversuche sind ausgenommen.

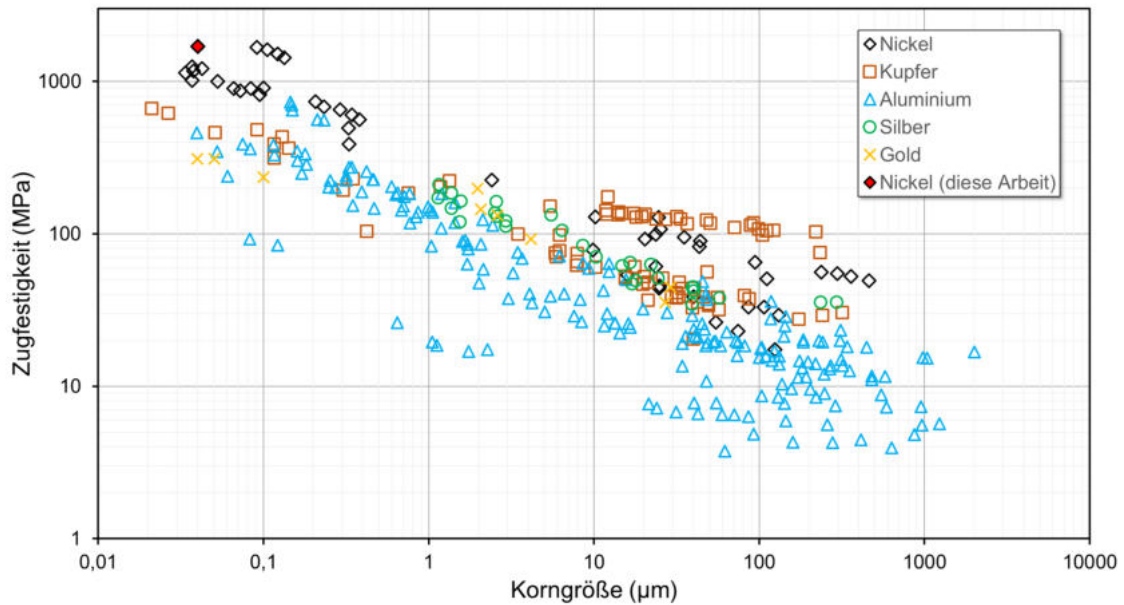


Abbildung 17.2.: Zugfestigkeit gegen Korngröße (Hall-Petch Auftragung) verschiedener Metalle.

Verglichen mit den dargestellten Daten verschiedener, reiner Metalle weist das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material eine sehr hohe Zugfestigkeit von bis zu 1700 MPa auf. Auch die Korngröße ist mit 25 nm bis 40 nm relativ gering, insbesondere für makroskopische Proben. Korngrößen kleiner 20 nm lassen sich für reine Metalle und insbesondere Nickel nur schwer herstellen. Durch eine Beimengung anderer Elemente bei der Abscheidung (z. B. Phosphor in chemischen Nickel(-Phosphor)schichten) lassen sich amorphe oder (teil)kristalline Schichten mit Korngrößen im Bereich von 10 nm herstellen. Darüber hinaus ist die Korngröße in Substratnähe meist etwas geringer, weswegen einige Arbeiten von reinen Metallen mit kleinerer Korngröße berichten. Meist handelt es sich bei den Proben aber um Dünnschichten mit einer Schichtdicke im Bereich von wenigen Mikrometern oder sogar kleiner als $1 \mu\text{m}$.

Die hohe Festigkeit bei gleichzeitig guter Duktilität des Materials wirkt sich ebenso positiv auf die Ermüdungseigenschaften aus. In Abbildung 17.3 ist erneut die Wöhlerlinie für das Material mit $0,4 \text{ g/l NaSa}$ sowie $0,02 \text{ g/l BD}$ aus Abbildung 13.2 dargestellt und wird mit verschiedenen Literaturdaten aus Arbeiten von Cavaliere [88], Hanlon [85, 86], Baek [255] und Funk [256] verglichen. Zusätzlich zur B50 Wöhlerlinie sind die beiden

Streugeraden für 10% und 90% Ausfallwahrscheinlichkeit aufgetragen.

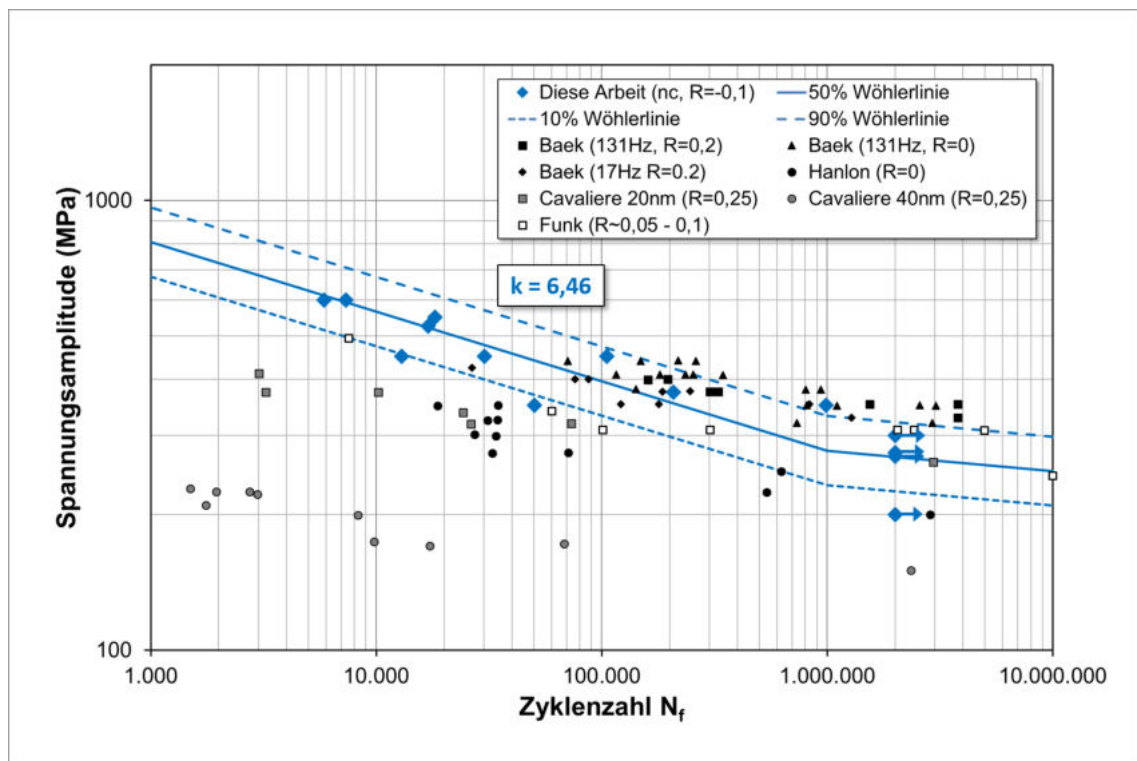


Abbildung 17.3.: Wöhlerversuche von nc Nickel aus der vorliegenden Arbeit (0,4 g/l NaSa sowie 0,02 g/l BD) verglichen mit verschiedenen Literaturdaten [86, 88, 255, 256].

Das in der vorliegenden Arbeit hergestellte Material zeigt eine herausragende Schwingfestigkeit für reines (> 99,9%) Nickel. Lediglich die Proben aus den Arbeiten von Baek [255] zeigen leicht bessere Ermüdungseigenschaften. Dabei sind allerdings zwei Punkte zu beachten. Erstens wurden die Versuche bei unterschiedlichen Spannungsverhältnissen durchgeführt, was sich insbesondere für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten negativen R-Werte unvorteilhaft auf die Schwingfestigkeit auswirkt. Zweitens wurden in der Veröffentlichung von Baek [255] dünne Proben untersucht, deren Probenquerschnitt lediglich $0,005 \text{ mm}^2$ ($50 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) beträgt. Der Probenquerschnitt der Ermüdungsproben der vorliegenden Arbeit ist hingegen mit ca. 3 mm^2 ca. 600 mal so groß. Die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen in einem großen Probenvolumen ist entsprechend größer und damit sinkt die Schwingfestigkeit.

Ein Vergleich des Risswachstumsverhaltens mit anderen Arbeiten zeigt ein ähnliches Bild. In Abbildung 17.4 sind die Risswachstumsraten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien mit Literaturdaten anderer Arbeiten verglichen.

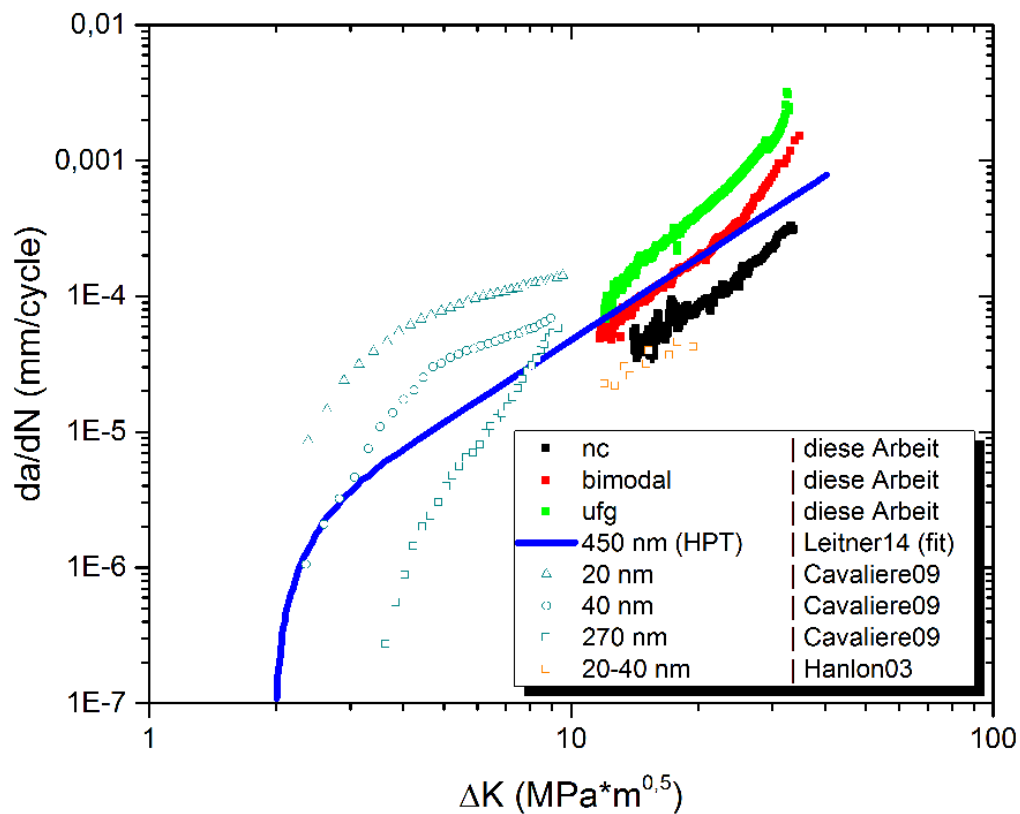


Abbildung 17.4.: Risswachstumsrate gegen ΔK verschiedener Arbeiten ([85, 88, 257]) verglichen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Das in der vorliegende Arbeit untersuchte nc Nickel zeigt bei vergleichbaren ΔK -Werten eine deutlich geringerer Risswachstumsrate als die Materialien aus den entsprechenden Literaturdaten. Lediglich das von Hanlon [85] untersuchte Material zeigt ein leicht günstigeres Risswachstumsverhalten. Allerdings ist an der Stelle zu erwähnen, dass die von Hanlon untersuchten Proben lediglich eine Dicke von $100 \mu\text{m}$ aufweisen. Der Einfluss der geringeren Probendicke wirkt sich dabei vermutlich günstig auf die Risswachstumsrate aus. In Arbeiten von Park [258] ist der Einfluss der Probendicke auf die

Risswachstumsrate näher untersucht. Park kommt dabei zu dem Schluss, dass die Risswachstumsrate bei dünneren Proben entsprechend reduziert ist. Dies lässt sich unter anderem auf den von der Probendicke abhängigen Übergang zwischen ebenem Spannungszustand und ebenem Dehnungszustand zurückführen. Dazu kommt der bereits hinreichend diskutierte Sachverhalt, dass die Korngröße und die mechanischen Eigenschaften elektrolytisch hergestellter Proben über die Probendicke variieren. Bei dünnen Proben (Material in Substratnähe) ist die Korngröße meist deutlich kleiner – die mechanischen Eigenschaften entsprechend besser.

18. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit umfasst die Herstellung, Charakterisierung und Prüfung der mechanischen und thermischen Eigenschaften von makroskopischen Proben aus nc Nickel. Die Herstellung mittels gepulster Elektrodeposition wurde so optimiert, dass über eine Probendicke von ca. 2 mm möglichst geringe Gradienten im Gefügestand (z. B. Korngröße, Kornform, Orientierung und Härte) auftreten. Dies wurde anhand von Härteverläufen, hochaufgelöster Elektronenmikroskopie und röntgenographischen Korngrößenanalysen an unterschiedlichen Probentiefen nachgewiesen. Eine entscheidende Rolle bei der Probenherstellung mittels elektrolytischer Abscheidung spielen Additive, die dem Elektrolyten zugegeben werden, um ein nc Gefüge zu erzeugen und zu stabilisieren. Der ursächliche Mechanismus dieses Effekts ist eine Unterbindung der Oberflächendiffusion der adsorbierten Metallionen an der Kathode. Die Keimbildungsrate wird erhöht, das Kornwachstum gehemmt. Der dominierende Effekt der Stabilisierung der nc Mikrostruktur – der sog. „solute-drag effect“ – wurde erklärt und mit anderen Mechanismen zur Stabilisierung verglichen. Die thermische Stabilität der Mikrostruktur wurde anhand von isothermen und isochronen Wärmebehandlungen untersucht. Eine Besonderheit des Materials stellt das zweistufige abnormale Kornwachstum dar. Während der ersten Stufe wachsen einige Kristallite in das ultrafeinkörnige (ufg) Regime ($\leq 1 \mu m$), während die Matrix nc bleibt. Mit zunehmender Dauer, erreicht das Gefüge dann erneut eine monomodale Verteilung im ufg Bereich. Insbesondere die drei Zustände (nc, nc/ufg und ufg) wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht. Der in der Literatur häufig diskutierte Vorteil bimodaler Gefüge im Hinblick auf die Ermüdungseigenschaften und insbesondere das Risswachstum wurde durch Risswachstumsmessungen und Ermüdungsversuche untersucht. Die Methodik zur Analyse der Risswachstumsraten wurde dazu signifikant verbessert, was eine reproduzierbare Prüfung an kleinen Proben des untersuchten Materials möglich macht. Sowohl diese Versuche, als auch die statischen Materialkennwerte

(Härte, Bruchdehnung, Zugfestigkeit) lassen eindeutig erkennen, dass das nc Gefüge die besten Eigenschaften zeigt. Als Ursache für die abnehmende Bruchdehnung wurde der Verwendete Kornfeiner Saccharin bei der elektrolytischen Abscheidung identifiziert. Durch die Wärmebehandlung segregiert dieser (bzw. der darin enthaltene Schwefel) an Korngrenzen des Materials und führt zu deren Versprödung. Die Segregation wurde anhand von Atomsondentomographien bimodaler Proben nachgewiesen.

Neben der thermischen Stabilität der Mikrostruktur wurde auch dessen mechanische Stabilität gegen Kornwachstum untersucht. Dazu wurde die Korngröße röntgenographisch vor und nach statischer Verformung im mikroplastischen Bereich gemessen. Die Ergebnisse zeigen qualitativ ein geringes Kornwachstum. An Orten hoher lokaler plastischer Verformung, wie z. B. in der plastischen Zone von Ermüdungsrissen, lässt sich ebenfalls Kornwachstum erkennen. Darüber hinaus wurden die mikrostrukturellen Änderungen des Gefüges durch Triboversuche mit unterschiedlichen Lasten analysiert, wobei sich drei charakteristische Zonen feststellen lassen. Neben der unbeeinflussten Struktur einige Mikrometer unterhalb der Tribospur, konnte unabhängig vom Ausgangszustand des Gefüges ein oberflächennaher nc Bereich mit extrem kleinen Kristalliten (lokal u. U. sogar amorphe Bereiche) identifiziert werden, gefolgt von einem Bereich darunter, dessen Kristallite im ufg Bereich liegen. Die dominanten Mechanismen des Verformungsverhaltens des nc Ausgangsmaterials lassen sich nach allen Beobachtungen auf einen hohen Anteil von Korngrenzengleiten in Kombination mit dehnungsgetriebenem Kornwachstum und einem nicht vernachlässigbaren Anteil klassischer Versetzungsplastizität abschätzen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eindeutig die Vorteile der nc Mikrostruktur gegenüber bimodalen oder gröberen Strukturen und legen den Schluss nah, weitere Bestrebungen in die Stabilisierung der nc Mikrostruktur zu investieren. Es wurden mögliche Ansätze und erste Ergebnisse für dieses Vorhaben vorgestellt, die neben dem Solute-drag effect auch weitere Stabilisierungsmechanismen wie das Zener-Pinning oder gezieltes „Grain boundary engineering“ nutzen. Diese ersten Versuche könnten eine Ausgangsbasis für künftige Forschungsarbeiten auf dem Thema Stabilität nanokristalliner Metalle darstellen.

Teil V.

Anhang

Literaturverzeichnis

- [1] EO Hall. The deformation and ageing of mild steel: Iii discussion of results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9):747, 1951.
- [2] NJ Petch. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.*, 174:25–28, 1953.
- [3] Herbert Gleiter and Peter Marquardt. Nanokristalline strukturen-ein weg zu neuen materialien? *Zeitschrift für Materialkunde*, 75(4):263–267, 1984.
- [4] HW Höppel, M Korn, R Lapovok, and H Mughrabi. Bimodal grain size distributions in ufg materials produced by spd: Their evolution and effect on mechanical properties. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 240. IOP Publishing, 2010.
- [5] Zhe Zhang, Sanjay Kumar Vajpai, Dmitry Orlov, and Kei Ameyama. Improvement of mechanical properties in sus304l steel through the control of bimodal microstructure characteristics. *Materials Science and Engineering: A*, 598:106–113, 2014.
- [6] Kaveh Edalati, Shoichi Toh, Hideaki Iwaoka, Masashi Watanabe, Zenji Horita, Daisuke Kashioka, Kyosuke Kishida, and Haruyuki Inui. Ultrahigh strength and high plasticity in tial intermetallics with bimodal grain structure and nanotwins. *Scripta Materialia*, 67(10):814–817, 2012.
- [7] BO Han, EJ Lavernia, Z Lee, S Nutt, and D Witkin. Deformation behavior of bimodal nanostructured 5083 al alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(4):957–965, 2005.

-
- [8] Alan V Chadwick and Shelley LP Savin. Structure and dynamics in nanoionic materials. *Solid State Ionics*, 177(35):3001–3008, 2006.
- [9] Ruslan Z Valiev, Yuri Estrin, Zenji Horita, Terence G Langdon, Michael J Zechetbauer, and Yuntian T Zhu. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58(4):33–39, 2006.
- [10] A Mishra, BK Kad, F Gregori, and MA Meyers. Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis. *Acta Materialia*, 55(1):13–28, 2007.
- [11] Yoshinori Iwahashi, Minoru Furukawa, Zenji Horita, Minoru Nemoto, and Terence G Langdon. Microstructural characteristics of ultrafine-grained aluminum produced using equal-channel angular pressing. *Metallurgical and materials transactions A*, 29(9):2245–2252, 1998.
- [12] Keiichiro Oh-Ishi, Zenji Horita, Minoru Nemoto, Minoru Furukawa, and Terence G Langdon. Optimizing the rotation conditions for grain refinement in equal-channel angular pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(7):2011–2013, 1998.
- [13] VV Stolyarov and R Lapovok. Effect of backpressure on structure and properties of aa5083 alloy processed by ecap. *Journal of Alloys and Compounds*, 378(1):233–236, 2004.
- [14] Percy Williams Bridgman. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Physical Review*, 48(10):825, 1935.
- [15] F Wetscher, R Stock, and R Pippan. Formation of surface layers: the effect of the strain path. *Proceedings of the first Vienna Conference Micro- and Nano-Technology*, 2005.
- [16] Andrea Bachmaier, Marina Pfaff, Moritz Stolpe, Hisham Aboulfadl, and Christian Motz. Phase separation of a supersaturated nanocrystalline cu-co alloy and its influence on thermal stability. *Acta Materialia*, 96:269–283, 2015.

-
- [17] A Bachmaier, H Aboufadel, M Pfaff, F Mücklich, and C Motz. Structural evolution and strain induced mixing in cu-co composites studied by transmission electron microscopy and atom probe tomography. *Materials characterization*, 100:178–191, 2015.
- [18] A Bachmaier, J Schmauch, H Aboufadel, A Verch, and C Motz. On the process of co-deformation and phase dissolution in a hard-soft immiscible cu co alloy system during high-pressure torsion deformation. *Acta Materialia*, 115:333–346, 2016.
- [19] BB Straumal, AR Kilmametov, Y Ivanisenko, L Kurmanaeva, B Baretzky, YO Kucheev, P Zięba, A Korneva, and DA Molodov. Phase transitions during high pressure torsion of cu co alloys. *Materials Letters*, 118:111–114, 2014.
- [20] Anton Hohenwarter and R Pippan. Sample size and strain-rate-sensitivity effects on the homogeneity of high-pressure torsion deformed disks. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(2):601–608, 2019.
- [21] Michael Zehetbauer, Roland Grössinger, Heinz Krenn, Maciej Krystian, Reinhard Pippan, Peter Rogl, Thomas Waitz, and Roland Würschum. Bulk nanostructured functional materials by severe plastic deformation. *Advanced engineering materials*, 12(8):692–700, 2010.
- [22] Y Saito, H Utsunomiya, N Tsuji, and T Sakai. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (arb) process. *Acta materialia*, 47(2):579–583, 1999.
- [23] Seong-Hee Lee, Tetsuo Sakai, Yoshihiro Saito, Hiroshi Utsunomiya, and Nobuhiro Tsuji. Strengthening of sheath-rolled aluminum based mmc by the arb process. *Materials Transactions, JIM*, 40(12):1422–1428, 1999.
- [24] Somayeh Pasebani and Mohammad Reza Toroghinejad. Nano-grained 70/30 brass strip produced by accumulative roll-bonding (arb) process. *Materials Science and Engineering: A*, 527(3):491–497, 2010.
- [25] Mahnoosh Shaarraf and Mohammad Reza Toroghinejad. Nano-grained copper strip produced by accumulative roll bonding process. *Materials Science and Engineering: A*, 473(1):28–33, 2008.

-
- [26] Marc A Meyers, A Mishra, and David J Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in materials science*, 51(4):427–556, 2006.
- [27] Hari Singh Nalwa and Richard E Smalley. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology; Volume 4*. American Scientific, 2004.
- [28] W Cao. Synthesis of nanomaterials by high energy ball milling. *Skyspring Nanomaterials, Inc*, 2014.
- [29] CC Koch. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostructured Materials*, 9(1):13–22, 1997.
- [30] Weihua Pu, Xiangming He, Jianguo Ren, Chunrong Wan, and Changyin Jiang. Electrodeposition of sn–cu alloy anodes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 50(20):4140–4145, 2005.
- [31] E Chassaing, K Vu Quang, and R Wiart. Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19(6):839–844, 1989.
- [32] A Saedi and M Ghorbani. Electrodeposition of ni–fe–co alloy nanowire in modified aao template. *Materials Chemistry and Physics*, 91(2-3):417–423, 2005.
- [33] R Fratesi, G Roventi, G Giuliani, and CR Tomachuk. Zinc–cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of applied electrochemistry*, 27(9):1088–1094, 1997.
- [34] CA Ross. Electrodeposited multilayer thin films. *Annual Review of Materials Science*, 24(1):159–188, 1994.
- [35] Dennis Tench and John White. Enhanced tensile strength for electrodeposited nickel-copper multilayer composites. *Metallurgical transactions A*, 15(11):2039–2040, 1984.
- [36] Imre Bakonyi and László Péter. Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (gmr): Progress and problems. *Progress in Materials Science*, 55(3):107–245, 2010.

-
- [37] M Dariel, LH Bennett, DS Lashmore, P Lubitz, M Rubinstein, WL Lechter, and MZ Harford. Properties of electrodeposited co-cu multilayer structures. *Journal of applied physics*, 61(8):4067–4069, 1987.
- [38] Nitin P Wasekar, Prathap Haridoss, SK Seshadri, and G Sundararajan. Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surface and Coatings Technology*, 291:130–140, 2016.
- [39] Eric N Hahn and Marc A Meyers. Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Materials Science and Engineering: A*, 646:101–134, 2015.
- [40] AH Chokshi, A Rosen, J Karch, and H Gleiter. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica*, 23(10):1679–1683, 1989.
- [41] TG Nieh and J Wadsworth. Hall-petch relation in nanocrystalline solids. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25(4):955–958, 1991.
- [42] Jakob Schiøtz, Francesco D Di Tolla, and Karsten W Jacobsen. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature*, 391(6667):561–563, 1998.
- [43] Giselher Herzer. Nanocrystalline soft magnetic materials. *Physica Scripta*, 1993(T49A):307, 1993.
- [44] Hans-Rainer Hilzinger and Hans Warlimont. Amorphe und nanokristalline metalle. *Spektrum der Wissenschaft*, 7:108, 1994.
- [45] Aleksandr Ivanovich Gusev and Andreï Andreevich Rempel. *Nanocrystalline materials*. Cambridge Int Science Publishing, 2004.
- [46] YF Shen, L Lu, QH Lu, ZH Jin, and K Lu. Tensile properties of copper with nano-scale twins. *Scripta Materialia*, 52(10):989–994, 2005.
- [47] Lei Lu, Yongfeng Shen, Xianhua Chen, Lihua Qian, and Ke Lu. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 304(5669):422–426, 2004.

-
- [48] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, 2007.
- [49] Joachim Rösler, Harald Harders, and Martin Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Springer-Verlag, 2006.
- [50] Ali Argon. *Strengthening mechanisms in crystal plasticity*. Oxford University Press on Demand, 2008.
- [51] Christian Braun. *Plastizität von PdAu-Legierungen am unteren Ende der Nanoskala: ein Übergang zu glasartigem Verhalten?* Dissertation, Universität des Saarlandes, 2015.
- [52] A Leibner, C Braun, J Heppe, M Grewer, and R Birringer. Plastic yielding in nanocrystalline pd-au alloys mimics universal behavior of metallic glasses. *Physical Review B*, 91(17):174110, 2015.
- [53] Hossein Alimadadi, Alice Bastos Fanta, Takeshi Kasama, Marcel AJ Somers, and Karen Pantleon. Texture and microstructure evolution in nickel electrodeposited from an additive-free watts electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 299:1–6, 2016.
- [54] F Ebrahimi, GR Bourne, M SI Kelly, and TE Matthews. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition. *Nanostructured Materials*, 11(3):343–350, 1999.
- [55] J Markmann, P Bunzel, H Rösner, KW Liu, KA Padmanabhan, R Birringer, H Gleiter, and J Weissmüller. Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium. *Scripta Materialia*, 49(7):637–644, 2003.
- [56] V Yamakov, D Wolf, SR Phillpot, and H Gleiter. Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation. *Acta Materialia*, 50(1):61–73, 2002.
- [57] Yu Ivanisenko, L Kurmanaeva, J Weissmueller, K Yang, J Markmann, H Rösner, T Scherer, and H-J Fecht. Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains. *Acta Materialia*, 57(11):3391–3401, 2009.

-
- [58] John W Cahn, Yuri Mishin, and Akira Suzuki. Coupling grain boundary motion to shear deformation. *Acta materialia*, 54(19):4953–4975, 2006.
- [59] Marc Legros, Daniel S Gianola, and Kevin J Hemker. In situ tem observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films. *Acta Materialia*, 56(14):3380–3393, 2008.
- [60] Zhiwei Shan, EA Stach, JMK Wiezorek, JA Knapp, DM Follstaedt, and SX Mao. Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel. *Science*, 305(5684):654–657, 2004.
- [61] YB Wang, BQ Li, ML Sui, and SX Mao. Deformation-induced grain rotation and growth in nanocrystalline ni. *Applied Physics Letters*, 92(1):011903, 2008.
- [62] H Van Swygenhoven and PM Derlet. Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals. *Physical Review B*, 64(22):224105, 2001.
- [63] Jörg Weissmüller, Jürgen Markmann, Manuel Grewer, and Rainer Birringer. Kinematics of polycrystal deformation by grain boundary sliding. *Acta Materialia*, 59(11):4366–4377, 2011.
- [64] KS Kumar, S Suresh, MF Chisholm, JA Horton, and P1 Wang. Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Acta Materialia*, 51(2):387–405, 2003.
- [65] AG Frøseth, PM Derlet, and H Van Swygenhoven. Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance. *Acta Materialia*, 52(20):5863–5870, 2004.
- [66] Lihua Wang, Jiao Teng, Pan Liu, Akihiko Hirata, En Ma, Ze Zhang, Mingwei Chen, and Xiaodong Han. Grain rotation mediated by grain boundary dislocations in nanocrystalline platinum. *Nature communications*, 5, 2014.
- [67] XZ Liao, YH Zhao, SG Srinivasan, YT Zhu, RZ Valiev, and DV Gunderov. Deformation twinning in nanocrystalline copper at room temperature and low strain rate. *Applied physics letters*, 84(4):592–594, 2004.
- [68] H Van Swygenhoven, PM Derlet, and AG Frøseth. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nature materials*, 3(6):399, 2004.

-
- [69] M Jin, AM Minor, D Ge, and JW Morris. Study of deformation behavior of ultrafine-grained materials through in situ nanoindentation in a transmission electron microscope. *Journal of materials research*, 20(7):1735–1740, 2005.
- [70] O Glushko, A Klug, EJW List-Kratochvil, and MJ Cordill. Relationship between mechanical damage and electrical degradation in polymer-supported metal films subjected to cyclic loading. *Materials Science and Engineering: A*, 662:157–161, 2016.
- [71] XZ Liao, AR Kilmametov, RZ Valiev, Hongsheng Gao, Xiaodong Li, AK Mukherjee, JF Bingert, and YT Zhu. High-pressure torsion-induced grain growth in electrodeposited nanocrystalline ni. *Applied Physics Letters*, 88(2):021909, 2006.
- [72] AM El-Sherik and U Erb. Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition. *Journal of Materials Science*, 30(22):5743–5749, 1995.
- [73] CA Schuh, TG Nieh, and T Yamasaki. Hall–petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*, 46(10):735–740, 2002.
- [74] R Pippin and A Hohenwarter. The importance of fracture toughness in ultrafine and nanocrystalline bulk materials. *Materials research letters*, 4(3):127–136, 2016.
- [75] HA Padilla and BL Boyce. A review of fatigue behavior in nanocrystalline metals. *Experimental mechanics*, 50(1):5–23, 2010.
- [76] AB Witney, PG Sanders, JR Weertman, and JA Eastman. Fatigue of nanocrystalline copper. *Scripta metallurgica et materialia*, 33(12), 1995.
- [77] F Dalla Torre, H Van Swygenhoven, and M Victoria. Nanocrystalline electrodeposited ni: microstructure and tensile properties. *Acta Materialia*, 50(15):3957–3970, 2002.
- [78] André Pineau, A Amine Benzerga, and Thomas Pardoen. Failure of metals iii: Fracture and fatigue of nanostructured metallic materials. *Acta Materialia*, 107:508–544, 2016.

-
- [79] Michael D Sangid, Garrett J Pataky, Huseyin Sehitoglu, Richard G Rateick, Thomas Niendorf, and Hans J Maier. Superior fatigue crack growth resistance, irreversibility, and fatigue crack growth–microstructure relationship of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia*, 59(19):7340–7355, 2011.
- [80] Michael J Zehetbauer and Yuntian Theodore Zhu. *Bulk nanostructured materials*. John Wiley & Sons, 2009.
- [81] Yinmin Wang, Mingwei Chen, Fenghua Zhou, and En Ma. High tensile ductility in a nanostructured metal. *Nature*, 419(6910):912, 2002.
- [82] VL Tellkamp, EJ Lavernia, and A Melmed. Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(9):2335–2343, 2001.
- [83] H Hosseini-Toudeshky and M Jamalian. Simulation of micromechanical damage to obtain mechanical properties of bimodal al using xfm. *Mechanics of Materials*, 89:229–240, 2015.
- [84] JB Ferguson, Meysam Tabandeh-Khorshid, Pradeep K Rohatgi, Kyu Cho, and Chang-Soo Kim. Predicting tensile and compressive mechanical properties of bimodal nano-aluminum alloys. *Scripta Materialia*, 72:13–16, 2014.
- [85] T Hanlon, Y-N Kwon, and S Suresh. Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals. *Scripta Materialia*, 49(7):675–680, 2003.
- [86] T Hanlon, ED Tabachnikova, and S Suresh. Fatigue behavior of nanocrystalline metals and alloys. *International Journal of Fatigue*, 27(10):1147–1158, 2005.
- [87] Lothar W Meyer, Kristin Sommer, T Halle, and Matthias Hockauf. Microstructure and mechanical properties affecting crack growth behaviour in aa6060 produced by equal-channel angular extrusion. In *Materials Science Forum*, volume 584, pages 815–820. Trans Tech Publ, 2008.
- [88] Pasquale Cavaliere. Fatigue properties and crack behavior of ultra-fine and nanocrystalline pure metals. *International Journal of Fatigue*, 31(10):1476–1489, 2009.

-
- [89] D Tingaud, P Jenei, A Krawczynska, F Momprou, J Gubicza, and G Dirras. Investigation of deformation micro-mechanisms in nickel consolidated from a bimodal powder by spark plasma sintering. *Materials Characterization*, 99:118–127, 2015.
- [90] Ying Guang Liu, Xiao Dong Mi, and Song Feng Tian. Effect of grain size on the fracture toughness of bimodal nanocrystalline materials. In *Advanced Materials Research*, volume 936, pages 400–408. Trans Tech Publ, 2014.
- [91] Yuliy D Gamburg and Giovanni Zangari. *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [92] Abner Brenner. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Elsevier, 2013.
- [93] Bastian Philippi. *Gezielte Variation der Mikrostruktur bei der gepulsten Elektrodeposition von nanokristallinem und ultrafeinkörnigem Nickel*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2011.
- [94] Derek Pletcher, R Greff, R Peat, LM Peter, and J Robinson. *Instrumental methods in electrochemistry*. Elsevier, 2001.
- [95] N Ibl. Some theoretical aspects of pulse electrolysis. *Surface Technology*, 10(2):81–104, 1980.
- [96] Anne Jung. *Galvanoformen von nano-Nickel und nano-Invar*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2012.
- [97] Luisa Peraldo Bicelli, Benedetto Bozzini, Claudio Mele, and Lucia D’Urzo. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3(4):356–408, 2008.
- [98] Harald Natter. *Nanostrukturierte Metalle und Legierungen mittels gepulster Elektrolyse: Präparation, Charakterisierung und Eigenschaften*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 1996.
- [99] Harald Natter and Rolf Hempelmann. Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 49(1):51–61, 2003.

-
- [100] Hellmuth Fischer. Aspects of inhibition in electrodeposition of compact metals ii. effects of morphological interface inhibition. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 1(4):319–337, 1973.
- [101] Thomas C Franklin. Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes. *Surface and coatings technology*, 30(4):415–428, 1987.
- [102] Volkmar Weiß. *In situ Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoSx- und WSx-Schichten mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXRD)*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2002.
- [103] Carl C Koch. *Nanostructured materials: processing, properties and applications*. William Andrew, 2006.
- [104] OP Watts. Rapid nickel plating. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 29:395, 1916.
- [105] S Watson. Additions to sulphamate nickel solutions. *Nickel Development Institute, Compendium on Nickel Electroplating and Electroforming(Canada), 1990,*, page 7, 1990.
- [106] Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic. *Modern electroplating*, volume 55. John Wiley & Sons, 2011.
- [107] O Kardos, DG Foulke, and CW Tobias. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, vol. 2. *Wiley, New York and London*, page 145, 1962.
- [108] Otto Kardos. Current distribution on microprofiles. *Plating*, 61(2):129, 1974.
- [109] Ian Rose and Clive Whittington. *Nickel plating handbook*. Nickel Institute, 2014.
- [110] Markus Ames, Jürgen Markmann, Rudolf Karos, Andreas Michels, Andreas Tschöpe, and Rainer Birringer. Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials. *Acta Materialia*, 56(16):4255–4266, 2008.
- [111] Reiner Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. i. theoretical background. *Acta Materialia*, 55(15):5129–5138, 2007.

-
- [112] Reiner Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation: Ii. experimental evidence and consequences. *Acta Materialia*, 55(15):5139–5148, 2007.
- [113] CE Krill III, L Helfen, D Michels, H Natter, A Fitch, O Masson, and R Birringer. Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline fe. *Physical review letters*, 86(5):842, 2001.
- [114] Philipp Kerger, Dominic Rathmann, Michael Marx, and Christian Motz. How to produce a desired bimodal microstructure for optimized mechanical properties: Investigation of the mechanisms of abnormal grain growth in pulsed electro-deposited nickel. *International Journal of Materials Research*, 106(11):1131–1143, 2015.
- [115] Suveen N Mathaudhu and Brad L Boyce. Thermal stability: the next frontier for nanocrystalline materials. *JOM*, 67(12):2785–2787, 2015.
- [116] DA Molodov, LS Shvindlerman, and G Gottstein. Impact of grain boundary character on grain boundary kinetics. *Zeitschrift für Metallkunde*, 94(10):1117–1126, 2003.
- [117] David L Olmsted, Stephen M Foiles, and Elizabeth A Holm. Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. grain boundary energy. *Acta Materialia*, 57(13):3694–3703, 2009.
- [118] Hossein Alimadadi. *Grain boundary engineering of electrodeposited thin films*. Dissertation, Technical University of Denmark, 2012.
- [119] X Zhang, O Anderoglu, RG Hoagland, and A Misra. Nanoscale growth twins in sputtered metal films. *Jom*, 60(9):75–78, 2008.
- [120] Yifu Zhao, Timothy Allen Furnish, Michael Ernest Kassner, and Andrea Maria Hodge. Thermal stability of highly nanotwinned copper: The role of grain boundaries and texture. *Journal of Materials Research*, 27(24):3049–3057, 2012.
- [121] Hossein Alimadadi, Alice Bastos Fanta, Marcel AJ Somers, and Karen Pantleon. Columns formed by multiple twinning in nickel layers—an approach of grain

- boundary engineering by electrodeposition. *Applied Physics Letters*, 103(3):031918, 2013.
- [122] AM Hodge, YM Wang, and TW Barbee. Large-scale production of nano-twinned, ultrafine-grained copper. *Materials Science and Engineering: A*, 429(1):272–276, 2006.
- [123] P Choi, Melina da Silva, Uta Klement, Talaat Al-Kassab, and Rainer Kirchheim. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline co-1.1 at.% p. *Acta Materialia*, 53(16):4473–4481, 2005.
- [124] B Färber, E Cadel, A Menand, G Schmitz, and R Kirchheim. Phosphorus segregation in nanocrystalline ni-3.6 at.% p alloy investigated with the tomographic atom probe (tap). *Acta Materialia*, 48(3):789–796, 2000.
- [125] Feng Liu and Reiner Kirchheim. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation. *Journal of crystal growth*, 264(1):385–391, 2004.
- [126] Andreas Michels, CE Krill, H Ehrhardt, R Birringer, and DT Wu. Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials. *Acta materialia*, 47(7):2143–2152, 1999.
- [127] A Wimmer, M Smolka, Walther Heinz, Thomas Detzel, Werner Robl, Christian Motz, Volker Eyert, E Wimmer, Franz Jahnel, Rolf Treichler, et al. Temperature dependent transition of intragranular plastic to intergranular brittle failure in electrodeposited cu micro-tensile samples. *Materials Science and Engineering: A*, 618:398–405, 2014.
- [128] CE Krill III, H Ehrhardt, and R Birringer. Thermodynamic stabilization of nanocrystallinity. *Zeitschrift für Metallkunde*, 96(10):1134–1141, 2005.
- [129] John W Cahn. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta metallurgica*, 10(9):789–798, 1962.
- [130] K Lücke and HP Stüwe. On the theory of impurity controlled grain boundary motion. *Acta metallurgica*, 19(10):1087–1099, 1971.

-
- [131] Carl C Koch, Ronald O Scattergood, Mostafa Saber, and Hasan Kotan. High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: thermodynamic versus kinetic strategies. *Journal of Materials Research*, 28(13):1785–1791, 2013.
- [132] DG Morris and MA Morris. Microstructure and strength of nanocrystalline copper alloy prepared by mechanical alloying. *Acta metallurgica et materialia*, 39(8):1763–1770, 1991.
- [133] Tetsuya Osaka, Takahiro Sawaguchi, Fumio Mizutani, Tokihiko Yokoshima, Madooka Takai, and Yutaka Okinaka. Effects of saccharin and thiourea on sulfur inclusion and coercivity of electroplated soft magnetic conife film. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(9):3295–3299, 1999.
- [134] D Mockute, G Bernotiene, and R Vilkaite. Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in watts-type electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 160(2-3):152–157, 2002.
- [135] M Allart, Frédéric Christien, and René Le Gall. Ultra-fast sulphur grain boundary segregation during hot deformation of nickel. *Acta Materialia*, 61(20):7938–7946, 2013.
- [136] Marc Legros, Gerhard Dehm, Eduard Arzt, and T John Balk. Observation of giant diffusivity along dislocation cores. *Science*, 319(5870):1646–1649, 2008.
- [137] C Zener. Private communication to cs smith. *Trans. AIME*, 175(15):ll, 1949.
- [138] Frederick John Humphreys and Max Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier, 2012.
- [139] Mark Miodownik, Elizabeth A Holm, and Gregory N Hassold. Highly parallel computer simulations of particle pinning: Zener vindicated. *Scripta materialia*, 42(12):1173–1177, 2000.
- [140] Manohar PA, M Ferry, and T Chandra. Five decades of the zener equation. *ISIJ international*, 38(9):913–924, 1998.

-
- [141] T Gladman. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 294(1438):298–309, 1966.
- [142] Omid Mokhtari, Ali Roshanghias, Roya Ashayer, Hiren R Kotadia, Farzad Khomamizadeh, Amir H Kokabi, Michael P Clode, Mark Miodownik, and Samjid H Mannan. Disabling of nanoparticle effects at increased temperature in nanocomposite solders. *Journal of electronic materials*, 41(7):1907–1914, 2012.
- [143] A Bachmaier, A Hohenwarter, and R Pippan. New procedure to generate stable nanocrystallites by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 61(11):1016–1019, 2009.
- [144] A Bachmaier and R Pippan*. Generation of metallic nanocomposites by severe plastic deformation. *International Materials Reviews*, 58(1):41–62, 2013.
- [145] YS Jeon, JY Byun, and TS Oh. Electrodeposition and mechanical properties of ni-carbon nanotube nanocomposite coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(5):1391–1394, 2008.
- [146] Zhonglie An, Liang He, Masaya Toda, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, and Takahito Ono. Microstructuring of carbon nanotubes-nickel nanocomposite. *Nanotechnology*, 26(19):195601, 2015.
- [147] S Khabazian and S Sanjabi. The effect of multi-walled carbon nanotube pretreatments on the electrodeposition of ni-mwcnts coatings. *Applied Surface Science*, 257(13):5850–5856, 2011.
- [148] Sebastian Suarez, Federico Lasserre, Flavio Soldera, Reinhard Pippan, and Frank Mücklich. Microstructural thermal stability of cnt-reinforced composites processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 626:122–127, 2015.
- [149] Sang-Hyun Jung, Duk Yong Yoon, and Suk-Joong L Kang. Mechanism of abnormal grain growth in ultrafine-grained nickel. *Acta Materialia*, 61(15):5685–5693, 2013.

-
- [150] JE Darnbrough and PEJ Flewitt. Growth of abnormal planar faceted grains in nanocrystalline nickel containing impurity sulphur. *Acta Materialia*, 79:421–433, 2014.
- [151] W Chen, ZS You, NR Tao, ZH Jin, and L Lu. Mechanically-induced grain coarsening in gradient nano-grained copper. *Acta Materialia*, 125:255–264, 2017.
- [152] Roi A Meiriom, Daan Hein Asem, Amber L Romasco, Trevor Clark, Ronald G Polcawich, Jeffrey S Pulskamp, Madan Dubey, Robert O Ritchie, and Christopher L Muhlstein. Fatigue-induced grain coarsening in nanocrystalline platinum films. *Acta Materialia*, 59(3):1141–1149, 2011.
- [153] A Kobler, A Kashiwar, H Hahn, and C Kübel. Combination of in situ straining and aocom tem: A novel method for analysis of plastic deformation of nanocrystalline metals. *Ultramicroscopy*, 128:68–81, 2013.
- [154] Christian Kübel, Aaron Kobler, P Gruber, J Lohmiller, O Kraft, C Braun, M Grewer, R Birringer, and H Hahn. Analysis of deformation induced grain growth and texture development in electrodeposited nickel—a quantitative comparison between aocom-stem and in-situ x-ray diffraction. *Microscopy and Microanalysis*, 19(S2):704–705, 2013.
- [155] Y Zhang, JA Sharon, GL Hu, KT Ramesh, and KJ Hemker. Stress-driven grain growth in ultrafine grained mg thin film. *Scripta Materialia*, 68(6):424–427, 2013.
- [156] DS Gianola, S Van Petegem, M Legros, S Brandstetter, H Van Swygenhoven, and KJ Hemker. Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films. *Acta Materialia*, 54(8):2253–2263, 2006.
- [157] TJ Rupert, DS Gianola, Y Gan, and KJ Hemker. Experimental observations of stress-driven grain boundary migration. *Science*, 326(5960):1686–1690, 2009.
- [158] GJ Fan, LF Fu, DC Qiao, H Choo, PK Liaw, and ND Browning. Grain growth in a bulk nanocrystalline co alloy during tensile plastic deformation. *Scripta Materialia*, 54(12):2137–2141, 2006.

-
- [159] S Brandstetter, Kai Zhang, A Escudro, JR Weertman, and H Van Swygenhoven. Grain coarsening during compression of bulk nanocrystalline nickel and copper. *Scripta Materialia*, 58(1):61–64, 2008.
- [160] Brad L Boyce and Henry A Padilla. Anomalous fatigue behavior and fatigue-induced grain growth in nanocrystalline nickel alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(7):1793–1804, 2011.
- [161] Kai Zhang, JR Weertman, and JA Eastman. Rapid stress-driven grain coarsening in nanocrystalline cu at ambient and cryogenic temperatures. *Applied Physics Letters*, 87(6):061921, 2005.
- [162] AJ Haslam, D Moldovan, V Yamakov, D Wolf, SR Phillpot, and H Gleiter. Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation. *Acta Materialia*, 51(7):2097–2112, 2003.
- [163] AM El-Sherik, U Erb, and J Page. Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 88(1-3):70–78, 1997.
- [164] Y Nakamura, N Kaneko, M Watanabe, and H Nezu. Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel. *Journal of applied electrochemistry*, 24(3):227–232, 1994.
- [165] Xixun Shen, Jianshe Lian, Zhonghao Jiang, and Qing Jiang. The optimal grain sized nanocrystalline ni with high strength and good ductility fabricated by a direct current electrodeposition. *Advanced Engineering Materials*, 10(6):539–546, 2008.
- [166] Yuan Xuetao, Wang Yu, Sun Dongbai, and Yu Hongying. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 202(9):1895–1903, 2008.
- [167] EA Marquis, AA Talin, JJ Kelly, SH Goods, and JR Michael. Effects of current density on the structure of ni and ni-mn electrodeposits. *Journal of applied electrochemistry*, 36(6):669–676, 2006.

- [168] AM Rashidi and A Amadeh. The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(16):3772–3776, 2008.
- [169] J Amblard, I Epelboin, M Froment, and G Maurin. Inhibition and nickel electrocrystallization. *Journal of applied electrochemistry*, 9(2):233–242, 1979.
- [170] AKN Reddy. Preferred orientations in nickel electro-deposits: I. the mechanism of development of textures in nickel electro-deposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, 6(2):141–152, 1963.
- [171] Hellmuth Fischer. Aspects of inhibition in electrodeposition of compact metals: 1. effects of electrochemical inhibition. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 1(3):239–251, 1973.
- [172] P Sibley and PA Brook. The effect of addition agents on the early stages of growth of electrodeposited nickel. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 2(3):177–190, 1974.
- [173] Richard Young, C Rue, S Randolph, C Chandler, G Franz, R Schampers, A Klumpp, and L Kwakman. A comparison of xenon plasma fib technology with conventional gallium lmis fib: imaging, milling, and gas-assisted applications. *Microscopy and Microanalysis*, 17(S2):652, 2011.
- [174] L Giannuzzi and N Smith. Tem specimen preparation with plasma fib xe+ ions. *Microscopy and Microanalysis*, 17(S2):646, 2011.
- [175] Cynthia A Volkert and Andrew M Minor. Focused ion beam microscopy and micromachining. *MRS bulletin*, 32(5):389–399, 2007.
- [176] Harry A Atwater, Carl V Thompson, and Henry I Smith. Ion-bombardment-enhanced grain growth in germanium, silicon, and gold thin films. *Journal of applied physics*, 64(5):2337–2353, 1988.
- [177] GH Aronson and RO Ritchie. Optimization of the electrical potential technique for crack growth monitoring in compact test pieces using finite element analysis. *Journal of Testing and Evaluation*, 7(4):208–215, 1979.

-
- [178] Robert R Keller and Roy H Geiss. Transmission ebsd from 10 nm domains in a scanning electron microscope. *Journal of Microscopy*, 245(3):245–251, 2012.
- [179] Patrick W Trimby. Orientation mapping of nanostructured materials using transmission kikuchi diffraction in the scanning electron microscope. *Ultramicroscopy*, 120:16–24, 2012.
- [180] CE Krill and Rainer Birringer. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis. *Philosophical Magazine A*, 77(3):621–640, 1998.
- [181] L Spieß, R Schwarzer, H Behnken, and G Teichert. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg + Teubner, 2009.
- [182] GK Williamson and WH Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, 1(1):22–31, 1953.
- [183] Hans Albert Richard and Manuela Sander. *Ermüdungsrisse: Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden*. Springer-Verlag, 2015.
- [184] Uwe Zerbst, Michael Vormwald, Reinhard Pippan, Hans-Peter Gaenser, Christine Sarrazin-Baudoux, and Mauro Madia. About the fatigue crack propagation threshold of metals as a design criterion—a review. *Engineering Fracture Mechanics*, 153:190–243, 2016.
- [185] Philipp G Grützmacher, Sebastian Rammacher, Dominic Rathmann, Christian Motz, Frank Mücklich, and Sebastian Suarez. Interplay between microstructural evolution and tribo-chemistry during dry sliding of metals. *Friction*, pages 1–14, 2019.
- [186] GD Hibbard, JL McCrea, G Palumbo, KT Aust, and U Erb. An initial analysis of mechanisms leading to late stage abnormal grain growth in nanocrystalline ni. *Scripta Materialia*, 47(2):83–87, 2002.

-
- [187] Chenghe Xiao, RA Mirshams, SH Whang, and WM Yin. Tensile behavior and fracture in nickel and carbon doped nanocrystalline nickel. *Materials Science and Engineering: A*, 301(1):35–43, 2001.
- [188] YM Wang, S Cheng, QM Wei, E Ma, TG Nieh, and A Hamza. Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline ni. *Scripta Materialia*, 51(11):1023–1028, 2004.
- [189] Isao Matsui, Yorinobu Takigawa, Tokuteru Uesugi, and Kenji Higashi. Enhanced tensile ductility in bulk nanocrystalline nickel electrodeposited by sulfamate bath. *Materials Letters*, 65(15-16):2351–2353, 2011.
- [190] Changdong Gu, Jianshe Lian, and Qing Jiang. Layered nanostructured ni with modulated hardness fabricated by surfactant-assistant electrodeposition. *Scripta materialia*, 57(3):233–236, 2007.
- [191] CD Gu, JS Lian, Q Jiang, and WT Zheng. Experimental and modelling investigations on strain rate sensitivity of an electrodeposited 20 nm grain sized ni. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(23):7440, 2007.
- [192] Xixun Shen, Jianshe Lian, Zhonghao Jiang, and Qing Jiang. High strength and high ductility of electrodeposited nanocrystalline ni with a broad grain size distribution. *Materials Science and Engineering: A*, 487(1-2):410–416, 2008.
- [193] MJNV Prasad, S Suwas, and AH Chokshi. Microstructural evolution and mechanical characteristics in nanocrystalline nickel with a bimodal grain-size distribution. *Materials Science and Engineering: A*, 503(1-2):86–91, 2009.
- [194] KL Morgan, Z Ahmed, and F Ebrahimi. The effect of deposition parameters on tensile properties of pulse-plated nanocrystalline nickel. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 634, 2000.
- [195] Fereshteh Ebrahimi and Zunayed Ahmed. The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Materials Characterization*, 49(5):373–379, 2002.

-
- [196] Hongqi Li and Fereshteh Ebrahimi. Transition of deformation and fracture behaviors in nanostructured face-centered-cubic metals. *Applied physics letters*, 84(21):4307–4309, 2004.
- [197] F Dalla Torre, P Spätig, R Schäublin, and M Victoria. Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel. *Acta Materialia*, 53(8):2337–2349, 2005.
- [198] R Schwaiger, B Moser, M Dao, N Chollacoop, and S Suresh. Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel. *Acta materialia*, 51(17):5159–5172, 2003.
- [199] Isao Matsui, Yorinobu Takigawa, Tokuteru Uesugi, and Kenji Higashi. Tensile properties of bulk nanocrystalline ni and ni-w fabricated by sulfamate bath. In *Materials Science Forum*, volume 654, pages 1114–1117. Trans Tech Publ, 2010.
- [200] N Krasilnikov, W Lojkowski, Z Pakiela, and R Valiev. Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 397(1-2):330–337, 2005.
- [201] TR Lee, CP Chang, and PW Kao. The tensile behavior and deformation microstructure of cryo-rolled and annealed pure nickel. *Materials Science and Engineering: A*, 408(1-2):131–135, 2005.
- [202] Yonghao Zhao, Troy Topping, John F Bingert, Jeremy J Thornton, Andrea M Dangelewicz, Ying Li, Wei Liu, Yuntian Zhu, Yizhang Zhou, and Enrique J Lavernia. High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel. *Advanced Materials*, 20(16):3028–3033, 2008.
- [203] Anthony W Thompson and Walter A Backofen. Production and mechanical behavior of very fine-grained copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(7):2004–2005, 1971.
- [204] Noboru Ono and Seiichi Karashima. Grain size dependence of flow stress in copper polycrystals. *Scripta Metallurgica*, 16(4):381–384, 1982.

- [205] Niels Hansen and B Ralph. The strain and grain size dependence of the flow stress of copper. *Acta Metallurgica*, 30(2):411–417, 1982.
- [206] PaJDM Feltham and JD Meakin. On the mechanism of work hardening in face-centred cubic metals, with special reference to polycrystalline copper. *Philosophical Magazine*, 2(13):105–112, 1957.
- [207] MD Merz and SD Dahlgren. Tensile strength and work hardening of ultrafine-grained high-purity copper. *Journal of Applied Physics*, 46(8):3235–3237, 1975.
- [208] PG Sanders, JA Eastman, and JR Weertman. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta materialia*, 45(10):4019–4025, 1997.
- [209] Carl J Youngdahl, Paul G Sanders, Jeffrey A Eastman, and Julia R Weertman. Compressive yield strengths of nanocrystalline cu and pd. *Scripta Materialia*, 37(6):809–813, 1997.
- [210] Ji Chen, Lei Lu, and Ke Lu. Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline cu. *Scripta Materialia*, 54(11):1913–1918, 2006.
- [211] Akhtar S Khan, Babak Farrokh, and Laszlo Takacs. Compressive properties of cu with different grain sizes: sub-micron to nanometer realm. *Journal of materials science*, 43(9):3305–3313, 2008.
- [212] RP Carreker Jr and WR Hibbard Jr. Tensile deformation of high-purity copper as a function of temperature, strain rate, and grain size. *Acta Metallurgica*, 1(6):654–663, 1953.
- [213] GW Nieman, JR Weertman, and RW Siegel. Mechanical behavior of nanocrystalline cu and pd. *Journal of Materials Research*, 6(5):1012–1027, 1991.
- [214] GE Fougere, JR Weertman, RW Siegel, and S Kim. Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline cu and pd. *Scripta metallurgica et materialia*, 26(12):1879–1883, 1992.
- [215] VY Gertsman, M Hoffmann, H Gleiter, and R Birringer. The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range. *Acta metallurgica et materialia*, 42(10):3539–3544, 1994.

-
- [216] Masataka Hakamada, Yoshiaki Nakamoto, Hiroshi Matsumoto, Hajime Iwasaki, Youqing Chen, Hiromu Kusuda, and Mamoru Mabuchi. Relationship between hardness and grain size in electrodeposited copper films. *Materials Science and Engineering: A*, 457(1-2):120–126, 2007.
- [217] R Suryanarayanan, Claire A Frey, Shankar ML Sastry, Benjamin E Waller, Susan E Bates, and William E Buhro. Mechanical properties of nanocrystalline copper produced by solution-phase synthesis. *Journal of Materials research*, 11(2):439–448, 1996.
- [218] Honggang Jiang, Y Theodore Zhu, Darryl P Butt, Igor V Alexandrov, and Terry C Lowe. Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of hpt-processed cu. *Materials Science and Engineering: A*, 290(1-2):128–138, 2000.
- [219] Anthony W Thompson and Michael I Baskes. The influence of grain size on the work hardening of face-center cubic polycrystals. *Philosophical magazine*, 28(2):301–308, 1973.
- [220] John Winthrop Aldrich and RW Armstrong. The grain size dependence of the yield, flow and fracture stress of commercial purity silver. *Metallurgical Transactions*, 1(9):2547–2550, 1970.
- [221] NP Kobelev, Ya M Soifer, RA Andrievski, and B Gunther. Microhardness and elastic properties of nanocrystalline silver. *Nanostructured materials*, 2(5):537–544, 1993.
- [222] XY Qin, XJ Wu, and LD Zhang. The microhardness of nanocrystalline silver. *Nanostructured materials*, 5(1):101–110, 1995.
- [223] RP Carreker. Tensile deformation of silver as a function of temperature, strain rate, and grain size. *JOM*, 9(1):112–115, 1957.
- [224] Tokushi Kizuka, Hideki Ichinose, and Yoichi Ishida. Structure and hardness of nanocrystalline silver. *Journal of materials science*, 32(6):1501–1507, 1997.
- [225] CC Lo, JA Augis, and MR Pinnel. Hardening mechanisms of hard gold. *Journal of Applied Physics*, 50(11):6887–6891, 1979.

- [226] S Sakai, H Tanimoto, and H Mizubayashi. Mechanical behavior of high-density nanocrystalline gold prepared by gas deposition method. *Acta materialia*, 47(1):211–217, 1998.
- [227] RD Emery and GL Povirk. Tensile behavior of free-standing gold films. part ii. fine-grained films. *Acta Materialia*, 51(7):2079–2087, 2003.
- [228] YM Wang, AF Jankowski, and AV Hamza. Strength and thermal stability of nanocrystalline gold alloys. *Scripta materialia*, 57(4):301–304, 2007.
- [229] S Floreen and JH Westbrook. Grain boundary segregation and the grain size dependence of strength of nickel-sulfur alloys. *Acta Metallurgica*, 17(9):1175–1181, 1969.
- [230] DE Sonon and GV Smith. Effect of grain size and temperature on the strengthening of nickel and a nickel-cobalt alloy by carbon. *TRANS MET SOC AIME*, 242(8), 1968.
- [231] Y Nakada and AS Keh. Solid-solution strengthening in ni-c alloys. *Metallurgical Transactions*, 2(2):441–447, 1971.
- [232] B A_ Wilcox and Allan H Clauer. The role of grain size and shape in strengthening of dispersion hardened nickel alloys. *Acta Metallurgica*, 20(5):743–757, 1972.
- [233] Anthony AW Thompson. Yielding in nickel as a function of grain or cell size. *Acta Metallurgica*, 23(11):1337–1342, 1975.
- [234] GD Hughes, SD Smith, CS Pande, HR Johnson, and RW Armstrong. Hall-petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrodeposited nickel. *Scripta Metallurgica*, 20(1):93–97, 1986.
- [235] A Mo El-Sherik, U Erb, G Palumbo, and KT Aust. Deviations from hall-petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27(9):1185–1188, 1992.
- [236] M VONHEIMENDAHL and G Thomas. Substructure+ mechanical properties of td-nickel. *TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME*, 230(7):1520, 1964.

-
- [237] A Godon, J Creus, S Cohendoz, E Conforto, X Feaugas, P Girault, and C Savall. Effects of grain orientation on the hall–petch relationship in electrodeposited nickel with nanocrystalline grains. *Scripta Materialia*, 62(6):403–406, 2010.
- [238] JA Knapp and DM Follstaedt. Hall–petch relationship in pulsed-laser deposited nickel films. *Journal of materials research*, 19(1):218–227, 2004.
- [239] Niels Hansen. The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminium at room temperature. *Acta Metallurgica*, 25(8):863–869, 1977.
- [240] H Fujita and T Tabata. The effect of grain size and deformation sub-structure on mechanical properties of polycrystalline aluminum. *Acta metallurgica*, 21(4):355–365, 1973.
- [241] Teizo Tabata, Kazumasa Takagi, and Hiroshi Fujita. The effect of grain size and deformation sub-structure on mechanical properties of polycrystalline copper and cu–al alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 16(9):569–579, 1975.
- [242] Niels Hansen. Effect of grain size on the mechanical properties of dispersion-strengthened aluminium-aluminium-oxide products. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 245:1305–1312, 1969.
- [243] JW Wyrzykowski and MW Grabski. Effect of annealing temperature on structure and properties of fine-grained aluminium. *Metal science*, 17(9):445–450, 1983.
- [244] JT Al-Haidary, NJ Petch, and ER De Los Rios. The plastic deformation of polycrystals i. aluminium between room temperature and 400 c. *Philosophical Magazine A*, 47(6):869–890, 1983.
- [245] E Bonetti, L Pasquini, and E Sampaolesi. The influence of grain size on the mechanical properties of nanocrystalline aluminium. *Nanostructured Materials*, 9(1-8):611–614, 1997.
- [246] N Tsuji, Y Ito, Y Saito, and Y Minamino. Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by arb and annealing. *Scripta materialia*, 47(12):893–899, 2002.

- [247] Yutaka S Sato, Mitsunori Urata, Hiroyuki Kokawa, and Keisuke Ikeda. Hall–petch relationship in friction stir welds of equal channel angular-pressed aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 354(1-2):298–305, 2003.
- [248] RW Hayes, David Witkin, Fei Zhou, and EJ Lavernia. Deformation and activation volumes of cryomilled ultrafine-grained aluminum. *Acta materialia*, 52(14):4259–4271, 2004.
- [249] CY Yu, PW Kao, and CP Chang. Transition of tensile deformation behaviors in ultrafine-grained aluminum. *Acta Materialia*, 53(15):4019–4028, 2005.
- [250] Akhtar S Khan, Babak Farrokh, and Laszlo Takacs. Effect of grain refinement on mechanical properties of ball-milled bulk aluminum. *Materials Science and Engineering: A*, 489(1-2):77–84, 2008.
- [251] Akhtar S Khan, Yeong S Suh, Xu Chen, Laszlo Takacs, and Haoyue Zhang. Nanocrystalline aluminum and iron: Mechanical behavior at quasi-static and high strain rates, and constitutive modeling. *International Journal of Plasticity*, 22(2):195–209, 2006.
- [252] Khinlay Maung, James C Earthman, and Farghalli A Mohamed. Inverse hall–petch behavior in diamantane stabilized bulk nanocrystalline aluminum. *Acta Materialia*, 60(16):5850–5857, 2012.
- [253] PL Sun, EK Cerreta, GT Gray, and JF Bingert. The effect of grain size, strain rate, and temperature on the mechanical behavior of commercial purity aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(10):2983–2994, 2006.
- [254] Zachary C Cordero, Braden E Knight, and Christopher A Schuh. Six decades of the hall–petch effect—a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. *International Materials Reviews*, 61(8):495–512, 2016.
- [255] Dong-Cheon Baek and Soon-Bok Lee. Fatigue behavior of electrodeposited nanocrystalline nickel films. *Procedia Engineering*, 10:3006–3011, 2011.

-
- [256] Matthias Funk and Christoph Eberl. Investigations on the fatigue behavior of nanocrystalline metals. In *Key Engineering Materials*, volume 465, pages 207–210. Trans Tech Publ, 2011.
- [257] T Leitner, A Hohenwarter, and R Pippan. Fatigue crack growth behavior of ultrafine-grained nickel produced by high pressure torsion. *Proc. Mater. Sci*, 3:1044–1049, 2014.
- [258] Heung-Bae Park and Byong-Whi Lee. Effect of specimen thickness on fatigue crack growth rate. *Nuclear engineering and design*, 197(1-2):197–203, 2000.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Anteil der Grenzflächenatome in Abhängigkeit der Korngröße eines Polykristalls bei einer angenommenen Korngrenzenbreite von 0,5 nm und 1 nm [8].	6
2.2. Schematischer Aufbau des ECAP-Prozesses und mögliche Prozessrouten [11].	9
2.3. Schematischer Aufbau einer HPT Presse [15].	10
2.4. Schematische Darstellung des ARB [22].	12
2.5. Prinzip beim Kugelmahlen metallischer Werkstoffe [27, 28].	13
2.6. Schematischer Aufbau einer Anlage zur Inertgaskondensation nach Gleiter [3].	15
2.7. Zusammenstellung von Daten zur Streckgrenze von Kupfer unterschiedlicher Korngrößen aus verschiedenen Quellen.	18
2.8. Koerzitivfeldstärke unterschiedlicher Eisen- und Nickellegierungen in Abhängigkeit der Korngröße [44] nach [43].	19
2.9. Spannungs-Dehnungsdiagramm von nt Cu, nc Cu und grobkristallinem Cu (A) und Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur für die drei unterschiedlichen Cu Werkstoffe (B) [47].	20
3.1. Atomistische Darstellung einer (a) Stufen- und (b) Schraubenversetzung. Der Burgersvektor steht senkrecht bzw. respektive parallel zum Linienelement der Versetzung [49].	23
3.2. Übersicht der wichtigsten Prozesse der Versetzungsplastizität in grobkristallinen, metallischen Werkstoffen [51].	25
3.3. Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls für verschiedene Materialien [49].	27

3.4.	Schematische Darstellung der Verformung von nc Nickel durch Korngrenzengleiten nach Kumar et al. [64].	32
3.5.	RE-Aufnahme eines ermüdungsinduzierten Kornwachstums in nc Ni-Mn. Vor der zyklischen Belastung war das komplette Gefüge nc. Nach der zyklischen Belastung wurde der Rissursprung in einem Bereich gewachsener Kristallite gefunden [75].	33
3.6.	Schematische Darstellung eines Risses vor einem nc Gefüge mit Zwillingen und Großwinkelkorngrenzen. Beide blockieren die Emission von Versetzungen aus der Risspitze und wirken damit entgegen der Rissausbreitung [79].	35
3.7.	(a) Wöhler Diagramm bzw. Dauerfestigkeitsbereich für mikrokristallines (mc), ufg und nc Nickel. (b) Risslängenänderung gegen die Zyklenzahl bei einem initialen ΔK -Wert von $9,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und einem R-Wert von $-0,3$ [85].	37
4.1.	Schematische Darstellung der Oxidation und Reduktion an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt [93].	39
4.2.	Schematischer Aufbau der Elektrodeposition [93].	41
4.3.	Schematischer Konzentrationsverlauf in unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche und lineare Näherung nach Nernst [93].	42
4.4.	Schematischer Ablauf der Elektrokristallisation nach Pletcher und Jung [96].	44
4.5.	Charakteristischer Strom-Zeit-Verlauf für die (a) DC und (b) PED Abscheidung.	45
4.6.	Schematischer Konzentrationsverlauf in unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche und lineare Näherung nach Nernst bei gepulster Abscheidung [93].	46
4.7.	Expemplarischer Strom-Zeit-Verlauf beim PRP. Neben den kathodischen Pulsen und off-Zeiten, werden beim PRP zusätzlich anodische Pulse mit geringerer Stromdichte als die der kathodischen verwendet [93].	48
4.8.	Schematische Darstellung einer konventionellen Abscheidung mit Gradient der Kornform über die Schichtdicke (a) und vollständig nanokristallines, globulares Gefüge (b) [103].	53

5.1. Bremswirkung der Verunreinigungen nach Cahn für verschiedene Korn- grenzengeschwindigkeiten. Die durchgezogene Linie resultiert aus der Ab- schätzung nach Gleichung 5.4, die gestrichelte Linie stellt beide Grenz- betrachtungen für hohe und niedrige Geschwindigkeiten dar. Modifiziert nach [129].	60
6.1. Schematischer Aufbau der PED-Anlage die zur Herstellung der Proben verwendet wurde [93].	68
6.2. EBSD-Aufnahme (Inverse Polfigur) eines Querschliffs einer Nickel-Schicht. Die Schicht wurde mittels eines Watts Elektrolyten ohne die Verwendung organischer Additive hergestellt (modifiziert nach [53]).	72
6.3. Probentabelle der wichtigsten Additivkonzentrationen und Stromparame- ter, welche in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Die umfang- reichsten Untersuchungen wurden mit den fettgedruckten Probenpara- metern durchgeführt.	74
6.4. Probentabelle einiger Parameter zur Stromumkehrabscheidung („pulse re- verse plating“), welche in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. . .	75
7.1. Fertig abgeschiedene PED-Platte aus nc Nickel. Die glänzende Oberfläche spricht für die gute Badqualität.	77
7.2. Schematische Darstellung der gewählten Probengeometrien für die unter- schiedlichen Versuche. Links: Modifizierte CT-Proben. Mitte: Zugproben und Reststücke zur Charakterisierung. Rechts: Proben für Dauerschwing- versuche.	81
7.3. Schematische Darstellung der gewählten Probengeometrien für die Unter- suchung des Risswachstums. Links: CT-Probe mit Potentialmessstellen und Stromeinleitung. Rechts: Zugproben und SENT-Probe mit Stützstel- len zur Potentialmessung. Diese verhindern bei der SENT-Geometrie auch eine Gefügeveränderung durch die Wärmeeinflusszone beim Löten.	83
9.1. RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 210°C und un- terschiedlichen Zeiten.	97

-
- 9.2. RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 210°C und unterschiedlichen Zeiten. 98
- 9.3. RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer 150-minütigen Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen. 99
- 9.4. RE-Aufnahmen der Mikrostrukturen von nc Ni hergestellt mit 2,0 g/l Saccharin nach einer 150-minütigen Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen. 100
- 9.5. RE-Aufnahmen der Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 400°C und 500°C für 150 min. Die Abbildung zeigt den Querschnitt über die gesamte Probendicke (dunkelgrau). Bei dem hellgrauen Bereich am oberen und unteren Bildrand handelt es sich um die Klemmvorrichtung für die Proben bzw. das Cu-Substrat. 101
- 9.6. RE-Aufnahmen der Probe mit 2,0 g/l Saccharin nach einer Wärmebehandlung bei 400°C und 500°C für 150 min. Die Abbildung zeigt den Querschnitt über die gesamte Probendicke. Bei dem hellgrauen Bereich am unteren Bildrand handelt es sich um das Cu-Substrat. 102
- 9.7. RE-Aufnahme der Probe mit 2,0 g/l Saccharin nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 150 min zusammen mit den überlagerten IPF-Maps der EBSD-Messung. Es konnten keine Texturgradienten über die Probendicke festgestellt werden. 103
- 9.8. RE-Aufnahme der Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 300 min (unterschiedliche Vergrößerungen). 104
- 9.9. IPF-Maps und Darstellung des Bandkontrastes der Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach einer Wärmebehandlung bei 500°C für 300 min. 105
- 9.10. Standarddreieck der IPF in allen Raumrichtungen. Genau wie bei den nc, ufg und bimodalen Proben zeigt sich eine (111) Vorzugsorientierung bezogen auf die Wachstumsrichtung der Probe (IPF Y). 105

-
- 9.11. RE-Aufnahmen einer bimodalen Mikrostruktur (links) und überlagerte Darstellung mit der Segmentierung der ufg Anteile mittels Amira (rechts). Die unterschiedlichen Blautöne haben keine Bedeutung und dienen lediglich der Serparierung benachbarter Körner ähnlich zur „unique grain color“-Darstellung bei EBSD-Messungen. 106
- 9.12. Korngrößenverteilung zweier bimodaler Proben, die unterschiedlich hergestellt wurden. Trotz Herstellung über unterschiedliche Additive und Konzentrationen konnte eine nahezu identische Verteilung über die Anpassung der Wärmebehandlungsparameter erreicht werden. 108
- 9.13. EBSD-Aufnahme (IPF) einer bimodalen Probe (0,4 g/l-NaSa, 0,02 g/l BD) nach einer Wärmebehandlung bei 210°C für 240 min. Die IPF ist bezogen auf die Wachstumsrichtung (GD) der Platte. 110
- 9.14. IPF-Karten der Probe aus Abbildung 9.13 bezogen auf die beiden verbliebenen Raumrichtungen. 111
- 9.15. Standarddreiecke einer bimodalen Probe (0,4 g/l-NaSa, 0,02 g/l BD) nach einer Wärmebehandlung bei 210°C für 30 min. Jeder Punkt stellt einen einzelnen Messpunkt im EBSD-Scan dar. Die IPF-Darstellung zeigt eine hauptsächliche Vorzugsorientierung der (100) und teilweise (111) Kristallite bezogen auf die Wachstumsrichtung [010] der Platte. 112
- 9.16. Standarddreiecke einer ufg Probe (0,4 g/l-NaSa, 0,02 g/l BD) nach einer Wärmebehandlung bei 210°C für 48 h. Die IPF-Darstellung zeigt, dass die Wärmebehandlung bezogen auf die Wachstumsrichtung [010] zu einem bevorzugten Wachstum der (111) orientierten Kristallite führt. Bei Betrachtung des Standarddreiecks in [010] Richtung sind Punktcluster (größere Kristallite) hauptsächlich nahe der (111) Orientierung zu erkennen. Im Bereich der (001) Orientierung befinden sich mehr Einzelmesspunkte (nc Körnern). 113
- 9.17. IPF-Map bezogen auf die Wachstumsrichtung der Kristallite bei unterschiedlichen Wärmehandlungsdauern. 114
- 9.18. Beispiel einer Korngrößenverteilung nach der zuvor beschriebenen Glättung mit Excel und einem anschließenden Fit zweier Gauß-Funktionen mit Origin. 117

9.19. Korngrößenverteilungsfunktionen der Proben mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD nach unterschiedlich langen Wärmebehandlungen bei 210 °C.	118
9.20. IPF-Maps in allen Raumrichtungen und Bandkontrast einer nc Probe, die mittels TKD gemessen wurde.	120
9.21. IPF-Maps in allen Raumrichtungen und Bandkontrast einer bimodalen Probe, die mittels TKD gemessen wurde.	121
9.22. Diffraktogramme von vier Proben unterschiedlicher Saccharinkonzentration. Die Intensität des (200)-Reflexes wird mit zunehmender Saccharinkonzentration geringer.	124
9.23. Diffraktogramme einer Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD an der Oberfläche und der Substratseite der Probe.	125
9.24. Mittels Funkenspektrometer gemessener Schwefelgehalt von Proben, welche mit unterschiedlichen Saccharinkonzentrationen im Elektrolyten hergestellt wurden.	126
9.25. Atomsondentomographie einer Korngrenze (Rückstreuaufnahme) von einer bimodalen Probe bestehend aus ufg Kristalliten und welchen im Bereich mehrerer zehn Mikrometer. An der Korngrenze lässt sich die Segregation von Schwefelatomen messen.	127
10.1. RE-Aufnahmen des Querschnitts der Proben, welche mittels PRP hergestellt wurden. Die Aufnahmen zeigen das Gefüge im Herstellungszustand und nach einer Wärmebehandlung bei 500°C.	130
10.2. IPF-Karten des Probenquerschnitts einer Probe die mittels PRP hergestellt wurde. Die Wachstumsmorphologie zeigt stängelförmige Kristallite, die aus vielen nano-Zwillingen bestehen. Über die gesamte Probendicke ist ein Texturgradient zu erkennen. Das Substrat ist oben im Bild und die Wachstumsrichtung mit „GD“ gekennzeichnet.	131
10.3. Darstellung des Bandkontrasts und der darin eingezeichneten $\Sigma 3$ -Korngrenzen der EBSD-Messung aus Abbildung 10.3.	132
10.4. RE-Aufnahme einer Probe mit 20 g/l TiO_2 Nanopartikeln. Der Einbau der Partikel wurde relativ gleichmäßig über die gesamte Probendicke erreicht. Das Auftreten lokaler Agglomeration konnte nicht gänzlich verhindert werden.	133

10.5. RE-Aufnahmen zweier Proben mit und ohne Nanopartikel aus TiO_2 . Die Aufnahmen zeigen das Gefüge nach einer Wärmebehandlung bei $500^\circ C$ für 180 Minuten.	134
10.6. RE-Aufnahme einer Probe mit $10\text{ g/l } TiO_2$ Nanopartikeln. Der Einbau der Partikel wurde relativ gleichmäßig über die gesamte Probendicke erreicht. In der Vergrößerung zeigen sich lokale Agglomerationen von Nanopartikeln und Bereiche, in denen entsprechend keine Partikel eingelagert wurden.	135
10.7. RE-Aufnahme des kompletten Probenquerschnitts mit $10\text{ g/l } TiO_2$ Nanopartikeln vor und nach einer Wärmebehandlung bei $500^\circ C$ für 180 Minuten.	135
10.8. RE-Aufnahme der Probe mit $10\text{ g/l } TiO_2$ Nanopartikeln und einer Referenzprobe ohne Nanopartikel mit ansonsten gleicher Zusammensetzung nach einer Wärmebehandlung bei $500^\circ C$ für 180 Minuten.	136
11.1. Härte gegen Saccharinkonzentration im Elektrolyten. Der Kurvenverlauf passt gut zu der gemessenen Schwefelkonzentration in der Probe.	138
11.2. Verläufe der Mikrohärtigkeit über die Plattendicke zweier Probenzustände in Abhängigkeit einer isothermen Wärmebehandlung bei $210^\circ C$	139
11.3. Verläufe der Mikrohärtigkeit der Probe mit $2,0\text{ g/l}$ Saccharin über die Plattendicke in Abhängigkeit einer isothermen Wärmebehandlung bei $230^\circ C$	140
11.4. Härteverlauf einer Probe mit $0,4\text{ g/l NaSa}$ und $0,02\text{ g/l BD}$ über die Zeit bei einer isothermen Wärmebehandlung bei $210^\circ C$	141
11.5. Härteverlauf zweier Proben mit $0,4\text{ g/l NaSa}$ und $0,02\text{ g/l BD}$, sowie $2,0\text{ g/l}$ Saccharin gegen die Temperatur nach isochroner Wärmebehandlung für 150 Minuten.	142
11.6. Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener nc Proben mit unterschiedlichem Saccharingehalt. Eine Steigerung der Saccharinkonzentration während der Abscheidung bewirkt eine Erhöhung der Zugfestigkeit bei nahezu gleicher Bruchdehnung. Die Probe mit $0,4\text{ g/l NaSa}$ ($=0,357\text{ g/l Saccharin}$) hat eine mittels XRD bestimmte Korngröße von ca. 39 nm.	143
11.7. Spannungs-Weg-Diagramm zweier Proben unterschiedlicher Saccharinkonzentration (a) und zugehöriges Spannungs-Dehnungsdiagramm bis zur Gleichmaßdehnung (b).	144

11.8. Spannungs-Dehnungs-Diagramme zweier ufg Proben. Der Zugversuch der additivfreien Probe wurde bei Erreichen der Gleichmaßdehnung gestoppt. Die Bruchdehnung liegt allerdings ebenfalls in der Größenordnung von 20%.	145
11.9. Spannungs-Weg-Diagramme dreier Proben gleicher Zusammensetzung, die unterschiedlich lang wärmebehandelt wurden. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung nehmen sowohl Zugfestigkeit als auch Bruchdehnung ab. Das Material versprödet.	146
11.10 REM Aufnahmen der Bruchflächen dreier Proben gleicher Zusammensetzung (0,4 g/l NaSa + 0,02 g/l BD), die unterschiedlich lang wärmebehandelt wurden. Während das nc Ausgangsmaterial Anzeichen von duktilem Werkstoffversagen aufweist, zeigen mit zunehmendem ufg-Anteil die Bruchflächen typisches Spröbruchverhalten.	147
11.11 REM Aufnahmen des nc Gefüges an verschiedenen Probenstellen nach einem Zugversuch. Zu erkennen ist eine leichte Kornvergrößerung im Bereich nahe der Bruchfläche.	148
12.1. Aufbau der 4-Punkt-Biegung zu in situ Messung im XRD.	150
12.2. Gemessene 2 θ -Scans der Probe unter 0 MPa extern aufgebrachtter Biegespannung und unter 400 MPa aufgebrachtter Biegespannung an der Probenoberfläche.	151
12.3. Bruchfläche der untersuchten Biegeprobe. Der Rissursprung ist im Bild markiert. Neben diesem Hauptriss lassen sich mehrere teilweise verzweigte Nebenrisse an der Probenoberfläche erkennen, die ihren Ursprung an den äußeren Probenkanten haben.	152
12.4. Nebenriss auf der Probenoberfläche. Es lassen sich zahlreiche, ähnlich aussehende Risse auf der Probe feststellen.	153
12.5. Querschliff zweier Proben nach Triboversuchen bei 5 N und 250 Zyklen. Links: nc Ausgangsmaterial. Rechts: bimodale Probe.	155
12.6. IPF-Karten und zugehöriger Bandkontrast einer ursprünglich grobkristallinen Nickelprobe nach tribologischer Belastung. Die Messung wurde im Querschliff der Tribospur durchgeführt.	156

12.7. KAM-Karte mit eingezeichneten Korngrenzen der grobkristallinen Nickelprobe. Die Subkorngrenzenbildung ist deutlich anhand der Misorientierung erkennbar.	157
13.1. Rissinitiierung in der Probenmitte aufgrund einer größeren Pore im Material.	159
13.2. Wöhlerdiagramm aller gemessenen Probenzustände. Die Spannungsamplitude $\Delta\sigma$ wird gegen die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen der Probe N_F (Probenbruch) aufgetragen.	160
13.3. Bruchfläche einer nc Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Der Bruch fand nach 13000 Zyklen statt. Ermüdungsriß und Restbruchfläche sind gut erkennbar. Die Restbruchfläche weist starke Zerklüftungen auf, die auf relativ duktilen Probenversagen hindeuten.	161
13.4. Bruchfläche einer bimodalen Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Der Bruch fand nach 23500 Zyklen statt. Ermüdungsriß und Restbruchfläche sind ebenfalls gut erkennbar. Die Restbruchfläche weist auch hier Zerklüftungen auf, die Bruchfläche ist jedoch glatter verglichen zur nc Probe.	162
13.5. Vergrößerter Bereich einer Probenstelle auf der Bruchfläche der bimodalen Probe mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Lokal begrenzt finden sich auf der Bruchfläche Nebenrisse, an denen das Material lokal spröde versagt hat.	163
13.6. Restbruchflächen der nc (a) und der bimodalen Probe (b). Im Fall der nc Probe lässt sich eine Wabenstruktur erkennen, die auf ein duktilen Materialversagen hindeutet. Bei der bimodalen Probe ist dies deutlich weniger ausgeprägt und es sind einige herausstehende Kristallite sichtbar.	164
13.7. Bruchfläche einer bimodalen Probe mit 2,0 g/l Saccharin. Der Bruch fand nach 11000 Zyklen statt. Die Bruchfläche weist ein typisches sprödes Bruchbild auf. Ein kleiner Ermüdungsrißbereich ist nur schwer am linken Probenrand erkennbar.	165
13.8. Kornwachstum an den Rißflanken eines Nebenrisses zum eigentlichen Ermüdungsriß.	166

13.9. Spannungsverlauf während des dehnungs- bzw. weggeregelten Versuchs der nc Probe. Der Verlauf zeigt zwei abfallende Bereiche: einen anfänglich steileren Abfall, gefolgt von einem weiteren, weniger steilen bis zum Versuchsende.	167
13.10 Risswachstumskurven verschiedener Probenzusammensetzungen aufgenommen mit der Replika Technik. Bei der verwendeten Probengeometrie handelt es sich um SENT-Proben.	170
13.11 Risslängenmessung mittels der drei beschriebenen Verfahren. Die Replika-technik und die Messung mittels LD-Mikroskop wurden von unterschiedlichen Probenseiten durchgeführt.	172
13.12 Rissfortschrittskurven zweier Probenchargen mit gleicher Zusammensetzung. Die Kurven wurden mittels Elektropotentialverfahren an SENT-Proben aufgenommen.	173
13.13 Rissfortschrittskurven dreier Gefügestände der Proben mit 0,4 g/l NaSa und 0,02 g/l BD. Die Daten wurden nach ASTM E647 an CT-Proben mittels des Elektropotentialverfahrens aufgenommen. Zwischen $15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ wurde der jeweilige Parisexponent m ausgewertet.	175
13.14 Lichtmikroskopische Aufnahme (Dunkelfeld) der Oberfläche einer CT-Probe nach Versuchsende. Die Gesamtrisslänge beträgt nach dem Versuch ca. 7,4 mm.	176
13.15 Lichtmikroskopische Aufnahme (Hellfeld) der Bruchfläche einer CT-Probe nach Versuchsende. Die Gesamtrisslänge beträgt nach dem Versuch ca. 7,4 mm. Die Abweichung der beiden Oberflächenrisslängen hingegen nur ca. 300 μm	177
13.16 Risslänge gegen die Zyklen bei einem Versuch zur Schwellwertbestimmung. Die genauen Werte der jeweiligen Laststufen sind in Abschnitt 8.3.4 zu finden. Die beiden letzten Segmente, welche zu einem ΔK_{th} von $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gehören, sind vergrößert dargestellt.	178
17.1. Zugfestigkeit und Bruchdehnung einer Auswahl der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben verglichen mit verschiedenen Literaturangaben (Literaturwerte aus [54, 77, 188–202]).	199

17.2. Zugfestigkeit gegen Korngröße (Hall-Petch Auftragung) verschiedener kfz Metalle.	201
17.3. Wöhlerversuche von nc Nickel aus der vorliegenden Arbeit (0,4 g/l NaSa sowie 0,02 g/l BD) verglichen mit verschiedenen Literaturdaten [86, 88, 255, 256].	202
17.4. Risswachstumsrate gegen ΔK verschiedener Arbeiten ([85, 88, 257]) verglichen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.	203

Tabellenverzeichnis

6.1. Elektrolytzusammensetzung des Basiselektrolyten. Additive, die im Rahmen unterschiedlicher Versuchsserien variiert wurden, sind nicht aufgelistet.	71
8.1. ΔK Schritte für die Schwellwertbestimmung nach der K_{max} -Methode.	94
9.1. Einfluss der Elektrolytzusammensetzung bzw. Additivmenge auf die Korngröße des Materials.	122
12.1. Parameter für die tribologischen Versuche.	154