



1. Einleitung

Die Aussage „There´s Plenty of Room at the Bottom“ von Richard P. Feynman [1], die er 1959 während eines Vortrages in Caltech machte, kann als die Geburtsstunde der Nanotechnologie betrachtet werden. In diesem postulierte er, dass wenn der verfügbare Platz und die Dimensionen näher in Richtung der Größenordnungen der kleinsten Atomeinheiten verschoben werden, andere Kräfte, Effekte und Gesetze wirken, als wir sie von der Makrowelt kennen. Der Begriff „Nanotechnology“ wurde hingegen erstmals 1974 von Norio Taniguchi verwendet. Heutzutage versteht man unter dieser Bezeichnung Strukturen, bei denen mindestens eine Dimension im Bereich zwischen der Größe eines einzelnen Atoms und bis zu 100 nm liegt. Durch die Arbeiten und Bemühungen zur Herstellung von nanokristallinen Metallen von Herbert Gleiter [2] und Rainer Birringer [3] in den frühen Achtzigern hielt die Nanotechnologie ebenfalls Einzug in die Materialwissenschaft. Dabei gelten die Ideen von Herbert Gleiter [4] als bahnbrechend, was sich an den weit über 1300 Zitaten dieser Arbeit erkennen lässt.

Seitdem werden in der Materialwissenschaft metallische Werkstoffe unter anderem aufgrund ihrer Korngröße klassifiziert. Zu den nanokristallinen Materialien (nc) zählen alle, bei denen der Mittelwert der Korngröße kleiner 100 nm ist. Materialien mit einer mittleren Korngröße zwischen 100 nm und 1000 nm werden ultrafeinkörnig (ufg) und die mit einer mittleren Korngröße größer 1 μm mikrokristallin (mc) genannt [5].

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der nc Metalle ausführlicher erläutert. Eine Eigenschaft ist beispielsweise die gesteigerte mechanische Festigkeit der nc Metalle gegenüber den konventionellen Metallen. Solche Eigenschaften führen dazu, dass die nc Metalle eine interessante Alternative zu den klassischen Werkstoffen darstellen. Die nc Metalle



weisen aber nicht nur positive Eigenschaften auf. Ein Problem dieser Werkstoffe ist beispielsweise die Stabilität der Kornstruktur, welche durch die Belastung und die Temperatur beeinflusst wird.

Um diese Eigenschaften gezielt für Produkte und Anwendungen nutzen zu können, ist es nicht nur notwendig die Eigenschaften der Werkstoffe zu kennen, sondern auch die Mechanismen, die zu diesen Eigenschaften führen, zu verstehen und zu untersuchen, wie diese beeinflusst werden können. Denn nur wenn es möglich ist die Probleme, wie beispielsweise die Stabilität der Kornstruktur zu beeinflussen, besteht die Möglichkeit die Potentiale eines Werkstoffes vollständig zu nutzen.

Aufgrund dessen wird in dieser Arbeit der Einfluss des Legierungsgehaltes und der Temperatur auf das Verformungsverhalten von nc PdAu-Legierungen untersucht.



2. Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die grundsätzlichen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen näher beschrieben, wobei hier der Fokus auf den mechanischen Eigenschaften und dem Einfluss von Legierungselementen liegt. Im Anschluss daran werden die verschiedenen Verformungsmechanismen, vor dem Hintergrund der geringen Korngrößen, vorgestellt. Bevor abschließend die für diese Arbeit resultierenden Fragestellungen beschrieben werden, wird noch der Stand der Technik bei der Indentation unter erhöhter Temperatur beschrieben.

2.1 Nanokristalline Metalle

2.1.1 Mechanische Eigenschaften von nc Metallen

Es wurde schon früh für die Härte und Festigkeit von Metallen ein „Größeneffekt“ beobachtet. Bei diesem Effekt nimmt die Härte und die Festigkeit eines Metalls mit abnehmender Korngröße zu. Hall [6, 7] und Petch [8] haben dieses Verhalten, welches seitdem als „Hall-Petch-Effekt“ bezeichnet wird, mit der folgenden Gesetzmäßigkeit beschrieben:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2.1)$$

Hierbei stehen σ_y für die Fließspannung und σ_0 für die Spannung beim Start der Versetzungsbewegung im Einkristall. Die Variable k beschreibt die Stärke der Korngrößenabhängigkeit und ist eine vom Material abhängige Konstante, d ist bei polykristallinen Werkstoffen die Korngröße. Demzufolge steigt die Streckgrenze für kleiner werdende Körner an. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass für den Korngrößenbereich, für den diese Beziehung aufgestellt wurde, die Versetzungsplastizität der dominante Mechanismus ist und die Korngrenze für Versetzungen eine

2.1 Nanokristalline Metalle

Barriere darstellt. Durch die Abnahme von d nimmt auch der Raum für die Versetzungsbewegung ab. Eine gängige Modellvorstellung ist, dass es zum Aufstauen von Versetzungen an den Korngrenzen kommt. Zusätzlich übt dieser Aufstau eine Rückspannung auf die Versetzungsquellen aus. Das für ein abnehmendes d sinkende Platzangebot und die dadurch behinderte Versetzungsverfestigung führen häufig zu einer Reduktion der Duktilität [9].

Bei den ufg Metallen befindet man sich in einem Bereich, in dem der mittlere Abstand von Versetzungen und die Korngröße in der gleichen Größenordnung liegen. Somit wird die Verformung durch die Interaktion, die Multiplikation sowie die Bewegung einzelner Versetzungen getragen. Dieser Effekt wird für die nc Metalle noch weiter verstärkt, wodurch es zum Wechsel der dominanten Verformungsmechanismen kommt, welche im zweiten Abschnitt dieses Kapitels detaillierter erläutert werden.

Die Arbeiten von Meyer [10], Kumar und Suresh [5] sowie von Koch [11] geben einen breiten Überblick über das Verformungsverhalten von feinkörnigen, kubisch flächenzentrierten (kfz) Metallen. In Abbildung 2.1 ist der Verlauf der Fließspannung für die verschiedenen Korngrößenbereiche (nach Gleichung 2.1) schematisch dargestellt. Der Verlauf der Fließspannung folgt im Bereich der nc Metalle nicht mehr der Hall-Petch-Beziehung, sondern weist deutlich unterschiedliche Steigungen auf.

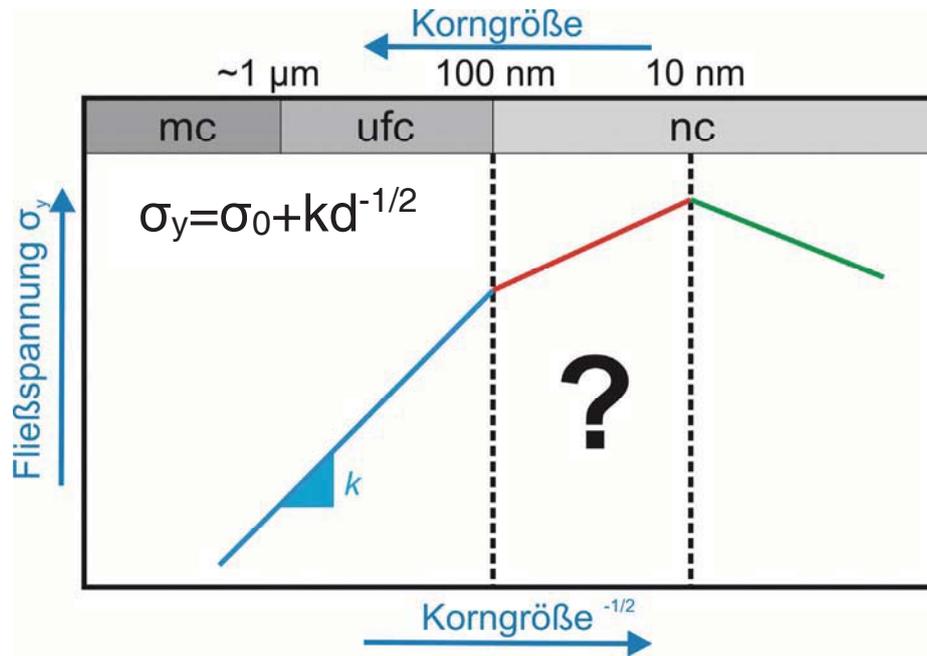


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Änderung der Fließspannung als Funktion der Korngröße für mc, ufc und nc Metalle und Legierungen nach [5].

Der mit grün skizzierte Verlauf der Fließspannung wird in der Literatur als „Hall-Petch-breakdown“ [12-15] oder „inverser Hall-Petch-Effekt“ [16, 17] bezeichnet. Hierbei ist zu erwähnen, dass dieser nicht immer bzw. eigentlich nur selten beobachtet wird und eher ein Plateau auftritt, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Gu et al. [18] und Dae et al. [19] beschreiben den schwächeren Anstieg der Streckgrenze sowie die Reduktion der Versetzungsverfestigung für Körner kleiner 100 nm mit Hilfe des „partial dislocation extension“ Modells, bei dem man von einer Bewegung nicht vollständiger Versetzungen ausgeht. Die Abbildung 2.2 zeigt bei a) eine Zusammenfassung der Arbeiten für nc Nickel und Nickellegierungen und bei b) für nc Kupfer und Kupferlegierungen in Form von Hall-Petch-Diagrammen. In beiden Diagrammen ist für das jeweilige Materialsystem bei einer abnehmenden Korngröße eine Änderung des Härte- und Fließspannungsverlaufes zu beobachten.

2.1 Nanokristalline Metalle

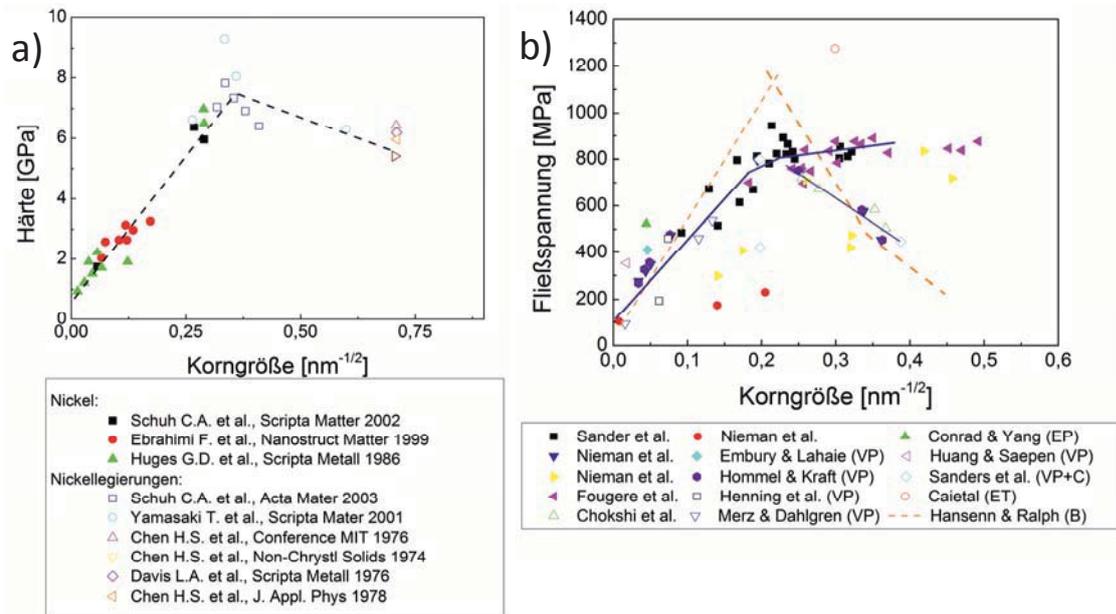


Abb. 2.2: Hall-Petch-Diagramm für nc Ni und Nickellegierungen a) nach [20] und nc Cu und Kupferlegierungen b) nach [10] und Kupferlegierungen.

2.1.2 Einfluss von Legierungselementen

Die Legierungselemente haben einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften von nc Metallen. So wurde beispielsweise an nc Cu, welches mittels inerter Gaskondensation (IGC) hergestellt wurde und eine Reinheit von 99,99% besitzt, bei Raumtemperatur spontanes Kornwachstum beobachtet. Für das auf dem gleichen Wege erzeugte nc Cu, mit einer Reinheit von 99,96%, war die Korngröße von 20 nm hingegen stabil [21]. Der Effekt des Kornwachstums für kfz nc Metalle wurde ebenfalls in den Arbeiten von Ames und Birringer [22, 23] gezeigt, indem ausgeprägtes Kornwachstum an nc Pd nachgewiesen wurde. Dies wurde ebenfalls mittels IGC-Verfahren hergestellt. In Abbildung 2.3 ist dieses Kornwachstum bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit der Zeit, dargestellt. Dass schon die

Zugabe von kleinen Mengen Fremdatomen stabilisierend auf die Korngröße wirkt, wurde von Koch [24] nachgewiesen.

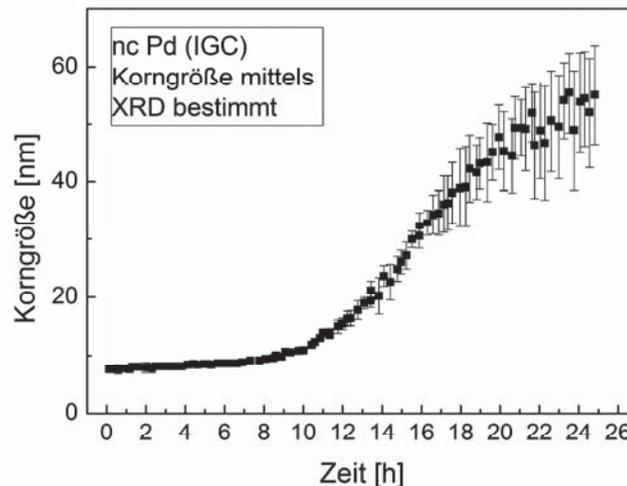


Abb. 2.3: Mittlere Korngröße sowie die Standardabweichung einer mittels IGC-Verfahren hergestellten nc Pd-Probe als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur nach [22].

Neben dem Effekt der Stabilisierung der Korngrenzen durch die Zugabe von Fremdatomen, werden auch Verformungsmechanismen sowie die mechanischen Eigenschaften signifikant beeinflusst. [5, 16]. Durch die Zugabe von Legierungselementen kann es zur Mischkristallverfestigung kommen. Dass diese auch für nc Metalle vorhanden sein kann, wurde von Scattergood [24] gezeigt. Ein weiterer Effekt bei Zugabe von Legierungselementen ist die Reduktion der Stapelfehlerenergie, welche einen Einfluss auf die Verformung von nc Metallen hat [25, 26], da eine Reduktion der Stapelfehlerenergie das Quergleiten von Versetzungen behindert und die Bildung von Partialversetzungen begünstigt. Die Abnahme der Stapelfehlerenergie führt dazu, dass sich bei der plastischen Verformung an den Korngrenzen Partialversetzungen bilden [27].

Die Arbeiten von Choi et al. [28] an ufg Pd-Ag-Legierungen und von Rupert et al. [29] an nc Ni-W-Legierungen zeigen, dass bei zunehmendem