

Plastizität von PdAu-Legierungen am unteren Ende der Nanoskala: ein Übergang zu glasartigem Verhalten?

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

von

Christian Braun

Saarbrücken

2015

Tag des Kolloquiums: 15.04.2016

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Georg Frey

Mitglieder des
Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Andreas Schütze
Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Christian Motz
Prof. Dr. Jörg F. Löffler
Dr. Klaus Schappert

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Plastizität von edelgaskondensiertem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von 10 nm im Hinblick auf die Zug-Druck-Asymmetrie, das makroskopische Verformungsverhalten und das Materialversagen zu untersuchen sowie den Einfluss des Korngrenzennetzwerks herauszuarbeiten. Zur mechanischen Prüfung wurden Scherkompressionsproben verwendet, die durch eine Variation des Scher- und Druckanteils der Verformung die Realisierung verschiedener Belastungszustände ermöglichen. Mit diesem Ansatz konnte die Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem (nk) Pd₉₀Au₁₀ erstmals experimentell nachgewiesen und ein Mohr-Coulomb-Koeffizient von 0,15 ausgewertet werden, der gut mit dem Wert metallischer Gläser übereinstimmt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass, analog zu amorphen Metallen, Schertransformationen am unteren Ende der Nanoskala signifikant zur plastischen Verformung beitragen. Andererseits haben aber Vergleichsmessungen an grobkristallinem Pd₉₀Au₁₀ und dem metallischen Glas Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ ergeben, dass auf makroskopischer Skala deutliche Unterschiede im Verformungsverhalten des amorphen und nk Materials existieren, weil das Korngrenzennetzwerk im Gegensatz zu metallischen Gläsern die Ausbildung von makroskopischen Scherbändern unterdrückt. Außerdem hat sich gezeigt, dass die größte in den Korngrenzen auftretende Zugspannungskonzentration in Abhängigkeit des Belastungszustandes ein frühzeitiges Materialversagen durch einen Sprödbruch hervorrufen kann.

Abstract

The main objective of the present study was to investigate the plasticity of inert-gas condensed Pd₉₀Au₁₀ with a grain size of 10 nm in view of tension-compression-asymmetry, macroscopic deformation behavior and material failure as well as to highlight the influence of the grain boundary network. For mechanical testing, shear compression specimen were used that enable the realization of different loading states by a variation of the shear to compression ratio. With this approach it was possible to verify the tension-compression-asymmetry for nanocrystalline (nc) Pd₉₀Au₁₀ for the first time and to evaluate a Mohr-Coulomb-coefficient of 0.15, which agrees well with values for metallic glasses. This result indicates that analogous to amorphous metals shear transformations contribute significantly to the plastic deformation at the low end of the nanoscale. But on the other hand, comparative measurements of coarse grained Pd₉₀Au₁₀ and the metallic glass Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ resulted in inherent differences between the deformation behavior of amorphous and nc materials, related to the grain boundary network which prevents the formation of macroscopic shear bands. Furthermore, it was shown that the largest tensile stress concentration acting in the grain boundaries may induce premature material failure through brittle fracture.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Plastizitätstheorie	9
2.1	Der Spannungstensor	9
2.2	Fließbedingungen	13
2.2.1	Konzept und Definition	13
2.2.2	Symmetrische Fließbedingungen	15
2.2.3	Fließbedingungen mit Zug-Druck-Asymmetrie	17
3	Grundlagen der Verformungsmechanismen	21
3.1	Grobkristalline Metalle	21
3.1.1	Struktur und Eigenschaften grobkristalliner Metalle	22
3.1.2	Versetzungsplastizität grobkristalliner Metalle	23
3.2	Metallische Gläser	27
3.2.1	Struktur und Eigenschaften metallischer Gläser	27
3.2.2	Schertransformationen	28
3.2.3	Makroskopisches Verformungsverhalten	31
3.3	Nanokristalline Metalle	38
3.3.1	Struktur und Eigenschaften nanokristalliner Metalle	39
3.3.2	Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle	40
3.3.3	Ablauf und Zusammenspiel der Deformationsmechanismen in nanokristallinem Palladium	44
4	Grundlagen der thermischen Aktivierungsparameter	53
4.1	Thermische Aktivierung der Plastizität	53
4.2	Scher- und Druckaktivierungsvolumen	57

5	Experimentelle Methoden	63
5.1	Scherkompressionsproben	63
5.2	Probenherstellung und -charakterisierung	65
5.3	Mechanische Prüfung	69
5.4	Auswertung von Verformungsexperimenten	73
6	Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀	79
6.1	Mechanische Prüfung	79
6.2	Vergleich der Fließspannungen	84
6.3	Festigkeitsdifferential und Aktivierungsdilatation	90
6.4	Auswirkungen auf die Fließbedingung	94
6.4.1	Mohr-Coulomb-Gesetz und erweitertes Tresca-Kriterium	95
6.4.2	Rückschlüsse auf die beteiligten Verformungsmechanismen	100
6.5	Vergleich der Ergebnisse mit weiteren Messreihen	106
6.6	Ausblick	110
7	Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS	113
7.1	Ergebnisse der mechanischen Prüfung von grobkristallinem Pd ₉₀ Au ₁₀	114
7.2	Ergebnisse der mechanischen Prüfung von amorphem Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	117
7.3	Diskussion des Materialverhaltens	123
7.3.1	Verformungslokalisierung	123
7.3.2	Einteilung der Verformungsregime	126
7.3.3	Verfestigungsverhalten	132
7.3.4	Schlussfolgerungen	134
8	Bruch und Materialversagen von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀	137
8.1	Mechanische Prüfung von SCS mit einem Stegwinkel von 60°	138
8.2	In-situ Mikroskopie und Bruchflächenanalyse	141
8.2.1	Experimentelle Vorgehensweise	141
8.2.2	Materialverhalten bei einem Stegwinkel von 45°	143
8.2.3	Materialverhalten bei einem Stegwinkel von 60°	146
8.3	ACOM-TEM	155
8.3.1	Experimentelle Vorgehensweise	155
8.3.2	Diskussion der Orientierungskarten	156
8.3.3	Quantitative Analyse der Orientierungskarten	161
8.4	Diskussion des Materialversagens	165

9 Zusammenfassung und Ausblick	169
9.1 Zusammenfassung	169
9.2 Ausblick	173
A Analyse des Dehnungszustandes von Scherkompressionsproben	177
B Probenübersicht	183

Abbildungsverzeichnis

1.1	Relative Verformungsanteile bei nanokristallinem Pd ₉₀ Au ₁₀	3
2.1	Komponenten des Spannungstensors	10
2.2	Darstellung eines Spannungszustands am Mohrschen Spannungskreis . .	12
2.3	Fließfläche und Verformungsverhalten beim ebenen Spannungszustand . .	14
2.4	Ebene Spannungszustände von symmetrischen Fließkriterien	16
2.5	Ebene Spannungszustände von Fließkriterien mit Zug-Druck-Asymmetrie	19
3.1	Einheitszelle des kfz-Gitters und Modell einer Stufenversetzung	22
3.2	Versetzungsplastizität grobkristalliner Metalle	24
3.3	Modell einer Schertransformation	29
3.4	Einteilung des Verformungsverhaltens metallischer Gläser	32
3.5	Modell zur Ausbildung eines Scherbandes	33
3.6	Bifurkationsmodell von Argon	35
3.7	Kraft- u. Wegsignal einer Verformung über kalte Scherbänder (Stick-Slip)	36
3.8	Ausbildung von Scherbändern in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses .	38
3.9	Volumenanteil der Korngrenzen in nanokristallinen Materialien	39
3.10	Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle	41
3.11	Korngrenzengleiten und scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration	42
3.12	Schematische Darstellung des Ablaufs der Verformung von nk PdAu (I) .	46
3.13	Schematische Darstellung des Ablaufs der Verformung von nk PdAu (II)	48
4.1	Modell der Scherverformung eines Materialvolumens	54
4.2	Helmholtz Freie Energie und Scherwiderstand eines Scherprozesses	55
4.3	Bedeutung des Scheraktivierungsvolumens beim Versetzungsgleiten	60
4.4	Homogene Scherverformung einer makroskopischen Probe	61
5.1	Geometrie der Scherkompressionsprobe	64

Abbildungsverzeichnis

5.2	Röntgendiffraktogramm einer nanokristallinen Pd ₉₀ Au ₁₀ -Probe	67
5.3	Prozesskette zur Herstellung miniaturisierter Scherkompressionsproben	68
5.4	Versuchsaufbau zur mechanischen Prüfung von miniaturisierten SCS	70
5.5	Optische Messung des Verformungsweges: Kamerabild und Schema	72
5.6	Optisch gemessene Kraft-Weg-Kurve	73
5.7	FEM-Modell einer SCS und modifiziertes Voce-Gesetz	75
5.8	Umrechnung einer Kraft-Weg-Kurve in Spannungs-Dehnungs-Daten	76
6.1	Normierte Kraft-Weg-Kurven der SCS mit unterschiedlichen Stegwinkeln	81
6.2	Spannungs-Dehnungs-Kurven und Verlauf des hydrostatischen Drucks	83
6.3	Vergleich der Scher- und Normaldehnung im Stegbereich	84
6.4	Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Fließspannung	87
6.5	Einteilung der Verformungsbereiche für nanokristallines PdAu	88
6.6	Lineare Anpassungen zur Bestimmung des Festigkeitsdifferentials	91
6.7	Festigkeitsdifferential, Scher- und Druckaktivierungsvolumen	93
6.8	Lineare Anpassungen mit dem Mohr-Coulomb-Fließkriterium	96
6.9	Lineare Anpassungen mit dem erweiterten Tresca-Fließkriterium	97
6.10	Parameter des Mohr-Coulomb- bzw. erweiterten Tresca-Fließkriteriums	98
6.11	Übersicht der relativen Verformungsanteile	107
6.12	Universelles Skalierungsverhalten von BMGs und nk PdAu-Legierungen	109
7.1	Charakterisierungsdaten der grobkristallinen PdAu-Probe	115
7.2	Kraft-Weg-Kurve der grobkristallinen PdAu-Probe	116
7.3	Spannungs-Dehnungs-Kurve der grobkristallinen PdAu-Probe	117
7.4	Charakterisierungsdaten der PdNiP-Probe	118
7.5	Kraft-Weg-Kurve der PdNiP-Probe	119
7.6	Spannungs-Dehnungs-Kurve der PdNiP-Probe	122
7.7	Vergleich der Kraft-Weg-Kurven	124
7.8	Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven	128
7.9	Vergleich der Verformungsbereiche	129
7.10	Vergleich des Verfestigungsverhaltens	133
8.1	Kraft-Weg- und Spannungs-Dehnungs-Kurve der Probe nk-PdAu-60-1	139
8.2	Modifizierte Probengeometrie und Kamerabild der in-situ Mikroskopie	142
8.3	Ergebnisse der Probe nk-PdAu-45-M-1	145
8.4	Schematische Darstellung der Belastungsfälle eines Risses	146
8.5	Charakteristische Bruchflächenstruktur von Proben mit $\varphi = 45^\circ$	147

8.6	Ergebnisse der Probe nk-PdAu-60-M-1	149
8.7	Ergebnisse der Probe nk-PdAu-60-M-2	150
8.8	Polarplot mit SCS	151
8.9	Modell des Verformungsverhaltens einer SCS mit $\varphi = 60^\circ$	153
8.10	Charakteristische Bruchflächenstruktur von Proben mit $\varphi = 60^\circ$	154
8.11	Koordinatensystem der FIB-Lamellen und Standarddreieck	157
8.12	ACOM-TEM-Rohdatenbilder	158
8.13	Polarplots der $\{111\}$ -Intensität der ACOM-TEM-Aufnahmen	163
8.14	Polarplots der mit in-situ Röntgenbeugung gemessenen $\{111\}$ -Intensität .	164
A.1	Dehnungszustand einer SCS mit einem Stegwinkel von 45°	178
A.2	Dehnungszustand einer SCS mit einem Stegwinkel von 60°	179

Tabellenverzeichnis

6.1	Fließspannungen der SCS mit unterschiedlichen Stegwinkeln	89
6.2	Zusammenstellung von Mohr-Coulomb-Parametern nk Metalle	101
6.3	Zusammenstellung von Mohr-Coulomb-Parametern metallischer Gläser .	103
7.1	Fließspannungen von nano- und grobkristallinem PdAu sowie PdNiP . .	130
8.1	Hauptspannungen der SCS mit unterschiedlichen Stegwinkeln	140
8.2	Übersicht der FIB-Lamellen für ACOM-TEM	156
B.1	Geometrische Abmessungen der untersuchten SCS	184
B.2	Charakterisierungsdaten der untersuchten SCS	185

Kapitel 1

Einleitung

Die Weiterentwicklung metallischer Werkstoffe und ihrer Bearbeitungsprozesse hat in den vergangenen Jahrhunderten das Leben der Menschen nachhaltig verändert und ist auch heute noch von großer Bedeutung für technische Innovationen. Eine Beeinflussung und Anpassung der Eigenschaften von Metallen bzw. Legierungen für bestimmte Anforderungen und Anwendungen kann dabei sowohl durch die Variation der chemischen Zusammensetzung als auch durch die Optimierung der Mikrostruktur des Materials erreicht werden. Zu den bekanntesten Möglichkeiten des zweiten Ansatzes zählt neben der Ausscheidungs- und Dispersionshärtung sowie der verformungsinduzierten Verfestigung auch die klassische Hall-Petch-Relation [1, 2]. Diese besagt, dass die Festigkeit grobkristalliner Metalle mit einer Kristallitgröße D von über $1\ \mu\text{m}$, deren Plastizität auf dem Gleiten, der Multiplikation und den Wechselwirkungen von Versetzungen beruht, mit $D^{-1/2}$ skaliert. Die Ursache für diesen als Feinkornhärtung bezeichneten Effekt, der die zum Einsetzen der irreversiblen Deformation erforderliche Spannung bei einer Verringerung der Kristallitgröße (im Folgenden auch Korngröße genannt) zu größeren Werten verschiebt, liegt darin begründet, dass die Grenzflächen zwischen zwei Kristalliten (Korngrenzen) ein Hindernis für das Versetzungsgleiten darstellen.

Reduziert man die Korngröße bis in den nanokristallinen Bereich ($D < 100\ \text{nm}$), geht damit eine weitere signifikante Festigkeitssteigerung einher [3, 4], die bei einphasigen Legierungen im grobkristallinen Zustand durch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung in der Regel nicht erreicht werden kann. Darüber hinaus verfügen nanokristalline Metalle über eine Reihe weiterer außergewöhnlicher Eigenschaften wie beispielsweise eine hohe Verschleißfestigkeit [5], die sie zu potentiellen Kandidaten für technische Anwendungen machen. Eine gezielte Ausnutzung dieser Eigenschaften setzt jedoch zunächst ein grundlegendes Verständnis des Materialverhaltens voraus, weshalb

1 Einleitung

in den vergangenen 30 Jahren erhebliche Anstrengungen zur Erforschung der Nanoplastizität unternommen wurden, deren Ergebnisse in zahlreichen Übersichtsartikeln wie beispielsweise [3, 6–8] zusammengefasst sind. Demnach basiert das mechanische Verhalten von nanokristallinen Metallen auf völlig anderen Verformungsmechanismen als im grobkristallinen Zustand, weil die geringe Kristallitgröße die klassische Versetzungsplastizität stark einschränkt oder sogar komplett ausschaltet, wohingegen vor allem am unteren Ende der Nanoskala durch den signifikanten Volumenanteil der Korngrenzen die Verformungsmechanismen, die in diesen nicht-kristallinen Bereichen ablaufen können bzw. damit in Zusammenhang stehen, immer mehr an Bedeutung gewinnen. Zu den wichtigsten der aktuell diskutierten Deformationsprozesse nanokristalliner Metalle zählen dabei Scher- bzw. Gleitprozesse in den Korngrenzen, die scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration, die Nukleation, Emission und Absorption von (Partial-) Versetzungen an Trippellinien bzw. Korngrenzen, das mesoskopische Gleiten entlang einer gemeinsamen Korngrenze, Kornrotationen sowie das Coble-Kriechen.

Auch wenn alle genannten Verformungsmechanismen bereits in Experimenten oder molekulardynamischen Simulationen (MD-Simulationen) nachgewiesen werden konnten, rückt seit einigen Jahren verstärkt die Frage in den Vordergrund, wie das Zusammenspiel der verschiedenen Prozesse zur Bewerkstelligung großer irreversibler Deformationen in einer realistischen dreidimensionalen Mikrostruktur in Abhängigkeit von intrinsischen und extrinsischen Faktoren wie beispielsweise der Korngröße, der Stapelfehlerenergie, der Dehnrate oder des Syntheseverfahrens aussieht. Neben der Abhängigkeit der Nanoplastizität von den genannten Einflussfaktoren wird die Beantwortung dieser Frage dadurch erschwert, dass die aktiven Mechanismen die Mikrostruktur verändern und somit wiederum Einfluss auf das Zusammenspiel nehmen können.

Mit Hilfe von in-situ Röntgenbeugung ist es *Greuer et al.* [9] kürzlich gelungen, während Verformungsexperimenten an miniaturisierten Scherkompressionsproben aus edelgaskondensiertem Pd₉₀Au₁₀ mit einer volumengewichteten mittleren Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von etwa 10 nm die prozentualen Beiträge der elastischen Gitterdehnung, der spannungsgetriebenen Korngrenzenmigration (SGKGM) sowie der Partialversetzungsaktivität (PVA) zur Gesamtdeformation als Funktion der aufgebrachten Dehnung zu bestimmen (s. Abbildung 1.1). Die restlichen Anteile müssen dabei Prozessen in den Korngrenzen zugeschrieben werden, die sich mittels Röntgenbeugung nicht erfassen lassen. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist bis zum Einsetzen der spannungsgetriebenen Korngrenzenmigration und der Partialversetzungsaktivität bei einer Dehnung von etwa 4% die irreversible Deformation vollständig auf die Grenzflächen begrenzt, und auch

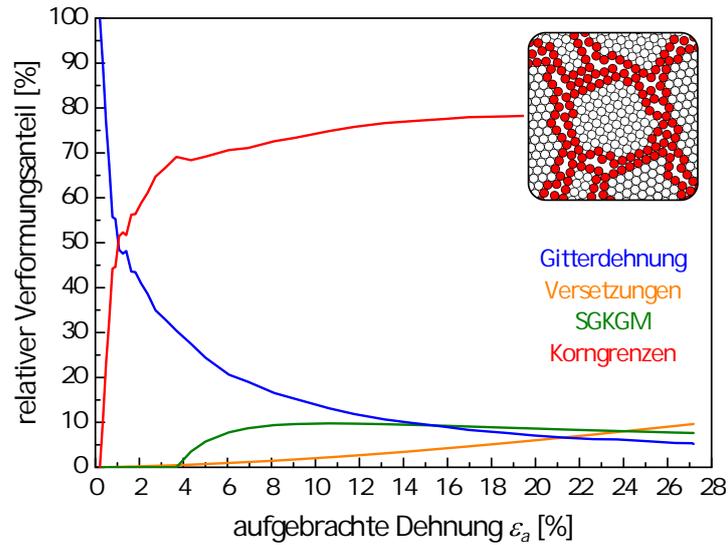


Abbildung 1.1: Relative Beiträge der elastischen Gitterdehnung, der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration (SGKGM) sowie von Partialversetzungen zur Gesamtdeformation von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Kristallitgröße von 10 nm, die mittels in-situ Röntgendiffraktion bestimmt wurden. Die restlichen Anteile müssen Plastizitätsprozessen in den Korngrenzen (Scherttransformationen) zugeordnet werden, die sich mit Röntgenbeugung nicht erfassen lassen. Alle Daten sind aus Referenz [9] entnommen, und die Grafik der Kornstruktur wurde freundlicherweise von *Michael Deckarm* zur Verfügung gestellt.

danach dominiert die Korngrenzenplastizität das Verformungsverhalten deutlich mit einem Anteil von 65 bis 80 %. Dehnraten- und temperaturabhängige Messungen am gleichen Materialsystem unter sonst identischen Prüfbedingungen, die eine Auswertung des Scheraktivierungsvolumens und der Aktivierungsenergie ermöglichen [10], legen zudem nahe, dass die Plastizität in den Korngrenzen auf atomaren Abgleitvorgängen analog zu Scherttransformationen basiert, welche den grundlegenden Deformationsprozess von metallischen Gläsern darstellen. Diese Ergebnisse werden dadurch untermauert, dass nanokristalline PdAu-Legierungen mit einem $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von ungefähr 10 nm auch die universellen Skalierungsrelationen von amorphen Metallen [11, 12] erfüllen [4, 10], wie beispielsweise den linearen Zusammenhang von Festigkeit und Schermodul nach *Johnson* und *Samwer* [4]. Zusammengefasst sprechen also alle genannten Untersuchungen dafür, dass am unteren Ende der Nanoskala ein Übergang zu glasartigem Verhalten stattfindet.

Eine charakteristische Eigenschaft von metallischen Gläsern stellt das Auftreten einer Druck- bzw. Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität dar, was bedeutet, dass die zur Aktivierung von irreversiblen Verformungsprozessen erforderliche Spannung auf-

1 Einleitung

grund von Dilatationseffekten eine Abhängigkeit vom Belastungszustand aufweist [13]. *Lund* und *Schuh* kommen durch molekularstatische Simulationen zu dem Schluss, dass diese Zug-Druck-Asymmetrie von amorphen Metallen eine intrinsische Eigenschaft von Schertransformationen darstellt und bestimmten für CuZr einen Mohr-Coulomb-Koeffizienten von 0,12 [14–16]. Wenn Schertransformationen nun auch in kristallinen Metallen am unteren Ende der Nanoskala signifikant zur Plastizität beitragen, ist zu erwarten, dass hier ebenfalls Dilatationseffekte bei der irreversiblen Verformung eine Rolle spielen und somit eine Zug-Druck-Asymmetrie auftritt. *Lund* und *Schuh* wiederholten deshalb die angesprochenen Simulationen für nanokristallines Nickel nahe des amorphen Limits ($D = 2$ nm) und werteten einen vergleichbaren Mohr-Coulomb-Koeffizienten von 0,11 aus [17]. Experimentell ist dieser Aspekt bei nanokristallinen Metallen am unteren Ende der Nanoskala bisher jedoch kaum untersucht [18] - ganz im Gegensatz zu metallischen Gläsern [19–23]. Ein Ziel dieser Arbeit besteht deshalb darin, die Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm nachzuweisen, zu analysieren und zu quantifizieren. Mit diesen Ergebnissen soll einerseits versucht werden, die zuvor erwähnte Aussage, wonach am unteren Ende der Nanoskala ein Übergang zu glasartigem Verhalten stattfindet, weiter zu untermauern und andererseits den Datensatz des Materialsystems Pd₉₀Au₁₀ durch Parameter zu ergänzen, die für eine kontinuumsmechanische Beschreibung und Modellierung der Plastizität relevant sind.

Trotz aller genannten Gemeinsamkeiten beim plastischen Verhalten von amorphen und nanokristallinen Metallen existieren aber auch strukturelle Unterschiede: während metallische Gläser vollständig aus einer amorphen Struktur bestehen, muss man nanokristalline Materialien wegen des nicht-kristallinen Korngrenzennetzwerkes, das bei einer mittleren Kristallitgröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von 10 nm fast 30 % des Probenvolumens einnimmt (s. Abbildung 3.9 auf Seite 39), als Zweiphasensystem auffassen. Dadurch sind Schertransformationen räumlich stark eingeschränkt und ein aktuell kontrovers diskutierter Aspekt betrifft das Auftreten einer makroskopischen Verformungslokalisierung. Denn bei Raumtemperatur beruht die makroskopische Deformation der meisten metallischen Gläser auf der Perkolation von Schertransformationen zu sogenannten Scherbändern, die sich über das gesamte Materialvolumen erstrecken und ein Abgleiten der beiden Probenhälften ermöglichen [13, 24]. Im Hinblick auf das bereits erwähnte Korngrenzennetzwerk stellt sich deshalb die Frage, ob dieses bei nanokristallinen Metallen eine lokalisierte Deformation über makroskopische Scherbänder unterdrückt oder nicht. In der Literatur sind dazu unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Ergebnisse zu finden [18, 25, 26], die auf einen Einfluss der Korngröße sowie des Materialzustandes (wie hergestellt, rela-

xiert, hochverformt, usw.) hindeuten. Zur Klärung dieser Frage für edelgaskondensierte Pd₉₀Au₁₀-Proben im wie hergestellten Zustand besteht das zweite Ziel der Arbeit darin, unter identischen Bedingungen Verformungsexperimente an nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ und dem Pd-basierten metallischen Glas Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ durchzuführen und die Kraft-Weg-Kurven hinsichtlich von Signaturen zu vergleichen, die auf eine makroskopische Verformungslokalisierung hindeuten. Außerdem soll in diese Messreihe auch Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von einigen Mikrometern einbezogen werden, um das konstitutive Verhalten am unteren Ende der Nanoskala sowohl mit dem amorphen als auch dem grobkristallinen Zustand vergleichen und Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten aufgrund des Einflusses des Korngrenzenetzwerks hervorheben zu können.

Für mögliche Anwendungen ist zudem das Materialversagen sowie das Bruchverhalten von großer Bedeutung. Verformungsexperimente haben hierbei ergeben, dass sich Metalle am unteren Ende der Nanoskala zwar unter Druck bis zu großen Dehnungen verformen lassen, nicht aber unter Zug [27–31]. Beispielsweise konnten *Kurmanaeva et al.* für edelgaskondensiertes Pd₉₀Au₁₀ im wie hergestellten Zustand zeigen, dass das Material bei einer Zugbelastung bereits bei einer Spannung von unter 400 MPa im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve durch einen Sprödbbruch versagt [27]. Auch wenn in der Literatur bereits Ideen zur Verbesserung der Duktilität diskutiert werden [32, 33], ist dieses Phänomen bis heute noch nicht vollständig verstanden. Mögliche Erklärungsansätze reichen von einem zu geringen Verfestigungsverhalten [32, 34] über Probenimperfektionen [29] bis hin zu speziellen Korngrenzenorientierungen, die sich resistent gegenüber Gleitprozessen verhalten und zum Herausbrechen ganzer Kornagglomerate führen [33]. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich der dritte und letzte Teil der Arbeit mit dem Bruchverhalten und dem Materialversagen von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ unter verschiedenen Belastungszuständen.

Zusammengefasst verfolgt die vorliegende Arbeit somit die Untersuchung der drei folgenden Fragestellungen an edelgaskondensierten Pd₉₀Au₁₀-Proben mit einer volumengemittelten Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von etwa 10 nm im wie hergestellten Zustand:

- (i) Nachweis und Quantifizierung der Zug-Druck-Asymmetrie, die Bestimmung damit korrelierter Parameter sowie die Analyse der Daten im Hinblick auf geeignete Fließkriterien.
- (ii) Vergleich des makroskopischen und konstitutiven Verformungsverhaltens von nano- und grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀-Proben sowie dem metallischen Glas Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ auf der Basis von unter identischen Bedingungen durchgeführten Verformungsex-

1 Einleitung

perimenten.

- (iii) Analyse des Bruchverhaltens und des Materialversagens unter verschiedenen Belastungszuständen.

Zur mechanischen Prüfung kam bei allen Messreihen die von *Rittel et al.* [35, 36] eingeführte und von *Ames et al.* [37] für geringe Materialvolumina miniaturisierte Scherkompressionsgeometrie zum Einsatz, die sich durch eine dominierende Scherverformung mit einer überlagerten Druckkomponente auszeichnet, und die die irreversible Deformation auf einen kleinen Teil des Probenvolumens, den sogenannten Stegbereich, begrenzt. Da sich mit dem Standardfall dieser Methode, der durch einen Steg- bzw. Scherwinkel von 45° charakterisiert ist, sowohl nano- und grobkristallines $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ als auch das metallische Glas $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bis zu großen plastischen Dehnungen verformen lässt, sind Scherkompressionsproben optimal zur Untersuchung von Punkt (ii) geeignet. Die Beantwortung der Fragestellungen (i) und (iii) erfordert dagegen die mechanische Prüfung unter verschiedenen Belastungszuständen. Diese sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals durch die Verwendung von Scherkompressionsproben mit unterschiedlichen Stegwinkeln realisiert werden, d.h. durch eine Variation des Scher- und Druckanteils der Verformung. Neben den Aufgabenstellungen (i) bis (iii) zur Untersuchung des mechanischen und plastischen Verhaltens am unteren Ende der Nanoskala besteht somit ein zusätzliches Ziel der Dissertation in der methodischen Weiterentwicklung der Scherkompressionsgeometrie, die aufgrund der zur Konvertierung der experimentellen Kraft-Weg-Daten in Spannungs-Dehnungs-Diagramme erforderlichen Berechnungen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) Zugang zu weiteren Parametern wie dem hydrostatischen Druck bietet und dadurch eine ideale Ausgangsposition zur Analyse der Zug-Druck-Asymmetrie darstellt. Weitere Vorteile dieser Prüfmethode liegen in der Auswertung von charakteristischen Materialparametern als Funktion der plastischen Dehnung [10, 38] und in der Ausnutzung der Begrenzung der plastischen Deformation auf den Stegbereich zur Beobachtung des Verformungs- bzw. Bruchverhaltens mittels in-situ Mikroskopie sowie zur anschließenden Bruchflächenanalyse (Fraktographie).

Alle Experimente wurden an edelgaskondensierten $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -Proben mit einer volumengewichteten mittleren Korngröße von etwa 10 nm im wie hergestellten Zustand durchgeführt, die einen Schwerpunkt der DFG-Forschergruppe FOR 714 bildeten, in deren Rahmen auch die vorliegende Arbeit angefertigt wurde. Da ein großes Problem bei der Erforschung der Nanoplastizität darin besteht, dass durch viele unterschiedliche Materialsysteme, Herstellungsverfahren, Prüfmethoden und Materialzustände (wie hergestellt, relaxiert, hochverformt, usw.) eine sehr unübersichtliche und teilweise widersprüchliche

Datenlage entstanden ist, lag das Bestreben der Forschergruppe darin begründet, durch eine Vielzahl von sich ergänzenden Experimenten und MD-Simulationen das irreversible Verformungsverhalten von nanokristallinen Metallen am unteren Ende der Nanoskala zu untersuchen und so zur Aufklärung der Plastizität von nanostrukturierten Metallen nahe des amorphen Limits beizutragen. Dadurch sind mittlerweile für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ im wie hergestellten Zustand zahlreiche Messreihen und Simulationen wie beispielsweise [4, 9, 10, 27, 39–41] verfügbar, die hier um die Untersuchung der genannten Aspekte (i) bis (iii) ergänzt werden sollen, um ein möglichst konsistentes Bild vom mechanischen Verhalten und dem Zusammenspiel der Verformungsmechanismen zu bekommen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in insgesamt 9 Kapitel. Im Anschluss an die Einleitung folgt zunächst der Grundlagenteil, der die Kapitel 2 bis 4 umfasst und verschiedene Ansätze zur Beschreibung des plastischen Verhaltens thematisiert, auf die zur Beantwortung der Fragestellungen (i) bis (iii) zurückgegriffen wird: die kontinuumsmechanische Plastizitätstheorie (Kapitel 2), die auf atomarer Ebene ablaufenden Verformungsmechanismen von grobkristallinen, amorphen und nanokristallinen Metallen (Kapitel 3) sowie das Konzept der thermischen Aktivierungsparameter (Kapitel 4). Daran schließt sich die Einführung und Beschreibung der Probengeometrie sowie der wichtigsten experimentellen Methoden an (Kapitel 5), bevor in drei kombinierten Ergebnis- und Diskussionskapiteln jeweils eine der drei obigen Fragestellungen anhand geeigneter Messreihen untersucht und die Resultate im Kontext einschlägiger Publikationen betrachtet werden sollen. Der Hauptteil endet dann in Kapitel 9 mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse sowie einem Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen der Plastizitätstheorie

Der Grundlagenteil dieser Arbeit beginnt mit der kontinuumsmechanischen Plastizitätstheorie, die auf mathematischen Konzepten beruht und zur Modellierung und Vorhersage des Ablaufs der plastischen Deformation eine Fließbedingung, ein Fließgesetz und ein Verfestigungsgesetz erfordert. Während die Fließbedingung (Fließkriterium) über das Einsetzen der Plastizität entscheidet, gibt das Fließgesetz den Ablauf der irreversiblen Verformung vor, und das Verfestigungsgesetz beschreibt die damit einhergehende Änderung der Festigkeit des Materials. Da eine Zug-Druck-Asymmetrie, die im Rahmen dieser Arbeit für nanokristallines $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ untersucht werden soll, vor allem Auswirkungen auf die Fließbedingung hat, beschränkt sich das vorliegende Kapitel im Hinblick auf die zur Auswertung und Diskussion der durchgeführten Experimente erforderlichen Modelle und Gesetze ausschließlich auf diesen Aspekt. Die Darstellung orientiert sich dabei an den Lehrbüchern [42–45], die teilweise auch mögliche Fließ- und Verfestigungsgesetze thematisieren [42, 43]. Vor der Betrachtung und Abgrenzung verschiedener Fließkriterien ist es jedoch zunächst erforderlich, genauer auf die Beschreibung von Spannungszuständen einzugehen.

2.1 Der Spannungstensor

Im Rahmen der Kontinuumsmechanik lässt sich der Spannungszustand einer Probe bzw. eines Bauteils an einer beliebigen Stelle durch den Spannungstensor

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

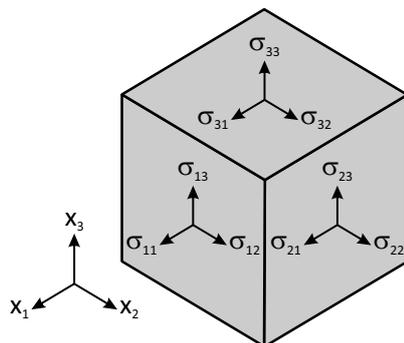


Abbildung 2.1: Volumenelement zur Veranschaulichung der Komponenten des Spannungstensors (nach [42]). Nach dieser Notation weisen Normalspannungen σ_{ii} bei einer Zugbelastung ein positives und bei einer Druckbelastung ein negatives Vorzeichen auf.

charakterisieren, der die an einem kleinen würfelförmigen Volumenelement anliegende Belastung beschreibt. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, entspricht der erste Index einer jeden Spannungskomponenten σ_{ij} der Richtung der Flächennormalen, während der Zweite die Orientierung der wirkenden Kraft angibt, so dass die Diagonalelemente Normalspannungen und die übrigen Einträge Scherspannungen (auch Schubspannungen genannt) repräsentieren. Setzt man zusätzlich ein klassisches Kontinuum voraus, in dem keine Momente übertragen werden, nimmt der Spannungstensor eine symmetrische Form an, d.h. es gilt:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} . \quad (2.2)$$

Zur Vereinfachung der Arbeit mit dem Spannungstensor lässt sich die Anzahl der unabhängigen Komponenten von 6 weiter auf 3 reduzieren, indem man $\boldsymbol{\sigma}$ durch Lösen des Eigenwertproblems in die Hauptachsenform

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

transformiert, wobei die Eigenwerte σ_1 , σ_2 und σ_3 als Hauptspannungen bezeichnet werden. Alternativ ist auch eine Indizierung der Hauptspannungen mit römischen Ziffern gebräuchlich, wenn diese der Größe nach sortiert sind

$$\sigma_I > \sigma_{II} > \sigma_{III} , \quad (2.4)$$

d.h. σ_I kennzeichnet den größten und σ_{III} den kleinsten Wert [42]. An dieser Stelle ist anzumerken, dass sich der betrachtete Spannungszustand selbst durch die Diagonalisierung nicht ändert, sondern nur unterschiedliche Koordinatensysteme zur Darstellung

herangezogen werden.

Jeder Tensor verfügt zudem über einen Satz von Kenngrößen, die unabhängig von der Wahl der Basis sind und deshalb als Invarianten bezeichnet werden. Im Folgenden ist vor allem die erste Invariante (Spur) J_1 des Spannungstensors

$$J_1 = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} \quad (2.5)$$

von Bedeutung, aus der sich sowohl die mittlere Normalspannung

$$\sigma_M = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2.6)$$

als auch der hydrostatische Druck

$$P = -\sigma_M = -\frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2.7)$$

berechnen lassen. Mit Hilfe der mittleren Normalspannung ist es dann im nächsten Schritt möglich, den Spannungstensor in einen deviatorischen und einen hydrostatischen Anteil zu zerlegen. Der hydrostatische Anteil $\boldsymbol{\sigma}_H$ ist dabei definiert als das Produkt aus σ_M und der Einheitsmatrix

$$\boldsymbol{\sigma}_H = \begin{pmatrix} \sigma_M & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_M & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_M \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

während der deviatorische Anteil $\boldsymbol{\sigma}_D$ der Differenz

$$\boldsymbol{\sigma}_D = \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_H \quad (2.9)$$

entspricht. Diese Zerlegung lässt sich sowohl für den nicht-diagonalisierten Spannungstensor (2.1) als auch für die diagonalisierte Form (2.3) durchführen, wobei letztere besser geeignet ist, um die Bedeutung der beiden Anteile zu veranschaulichen. Dazu muss zunächst noch der Hauptspannungsraum eingeführt werden, der ein rechtwinkliges Koordinatensystem darstellt, welches von den drei Achsen σ_1 , σ_2 und σ_3 aufgespannt wird. Der betrachtete Spannungszustand $\boldsymbol{\sigma}$ entspricht darin einem Punkt bzw. Ortsvektor, dessen Koordinaten bzw. Einträge $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ durch die Hauptspannungen festgelegt sind. In dieser Darstellung korrespondiert der hydrostatische Anteil zu einem Vektor, der parallel zur hydrostatischen Spannungsachse $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ verläuft, wohingegen der Spannungsdeviator senkrecht auf dieser steht, und sein Betrag den Abstand des Punktes $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ von der hydrostatischen Spannungsachse angibt. Die Unterscheidung der beiden Anteile ist wichtig im Hinblick auf die Beschreibung der Plastizität, weil der hydrostatische

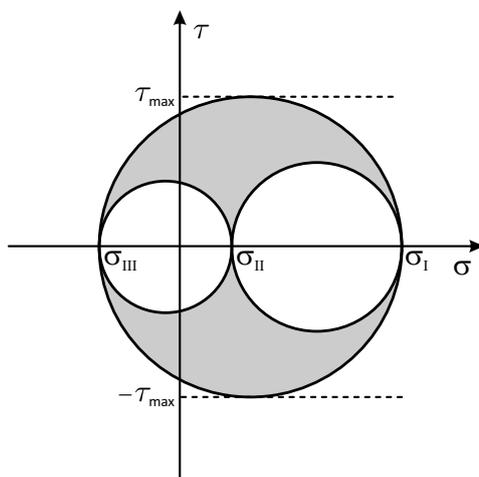


Abbildung 2.2: Mohrscher Spannungskreis zur Darstellung eines Spannungszustandes, der durch die drei Hauptspannungen σ_I , σ_{II} und σ_{III} charakterisiert ist (nach [42, 44]).

Spannungsanteil nur eine Volumenänderung bewirkt, während der deviatorische Anteil für die Gestaltänderung bei der Deformation verantwortlich ist. Für Materialien, deren irreversibles Verformungsverhalten unabhängig vom hydrostatischen Spannungszustand abläuft, ist es somit ausreichend, den deviatorischen Spannungstensor σ_D zu betrachten. Liegt dagegen eine Zug-Druck-Asymmetrie vor, muss man auch σ_H mit berücksichtigen.

Bevor dieser Sachverhalt im nächsten Abschnitt weiter vertieft wird, soll zunächst noch eine weitere Möglichkeit zur Darstellung eines Spannungszustandes vorgestellt werden: der Mohrsche Spannungskreis. Sind die drei Hauptspannungen bekannt, lässt sich dieser mit einem zweistufigen Verfahren konstruieren, bei dem man zunächst die Werte von σ_I , σ_{II} und σ_{III} auf der Abszisse eines Koordinatensystems markiert, in dem gemäß Abbildung 2.2 Scherspannungen gegen Normalspannungen aufgetragen werden. Anschließend zeichnet man drei Kreise ein, deren Mittelpunkte jeweils genau in der Mitte zwischen zwei Hauptspannungen liegen und deren Durchmesser gerade dem Abstand dieser beiden Hauptspannungen entsprechen (s. Abbildung 2.2). Die grau hinterlegte Fläche zwischen dem äußeren und den beiden inneren Kreisen kennzeichnet dann alle möglichen σ - τ -Spannungspaare, die in der Probe auftreten können [42] (eine ausführliche Beschreibung der Bedeutung und Konstruktion des Mohrschen Spannungskreises eines ebenen bzw. dreidimensionalen Spannungszustandes ist beispielsweise in den Referenzen [44, 46] zu finden). Dementsprechend lässt sich aus dem Mohrschen Spannungskreis sowohl die größte wirkende Schubspannung

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_I - \sigma_{III}}{2} \quad (2.10)$$

ablesen, die für die Aktivierung von Scherprozessen im Zuge der irreversiblen Verformung von Bedeutung ist, als auch die maximale Zugspannung, die im Fall $\sigma_I > 0$ gerade der größten Hauptspannung entspricht und beim Auftreten eines Sprödbruchs eine entscheidende Rolle spielt.

2.2 Fließbedingungen

Nach der Einführung des Spannungstensors zur Beschreibung beliebiger Spannungszustände beschäftigt sich der zweite Teil dieses Kapitels mit Fließbedingungen. Vor der Präsentation von einigen verbreiteten Fließkriterien mit und ohne Zug-Druck-Asymmetrie ist es jedoch zunächst erforderlich, kurz auf das allgemeine Konzept und die mathematische Definition einzugehen.

2.2.1 Konzept und Definition

Eine wichtige Aufgabe der Plastizitätstheorie besteht darin, Vorhersagen zu machen, ob sich ein Material bzw. ein Bauteil bei einer bestimmten Belastung noch elastisch verformt oder eine irreversible Formänderung auftritt. Im Fall einer einachsigen Zugbelastung lässt sich dieses Problem relativ einfach lösen, indem man zunächst einen Standardzugversuch durchführt und aus den experimentell gemessenen Kraft-Weg-Daten das Spannungs-Dehnungs-Diagramm berechnet, in dem die anliegende Normalspannung σ_a als Funktion der aufgebrauchten Dehnung ε_a aufgetragen ist. Daraus lässt sich dann unter der Verwendung eines geeigneten Kriteriums die sogenannte Fließspannung (engl.: yield stress) ablesen, die den Beginn der plastischen Verformung charakterisiert und die beim Zugversuch auch als Streckgrenze R_p bezeichnet wird. Mit Hilfe dieser material-spezifischen Kenngröße kann nun vorausgesagt werden, wie sich ein Bauteil bei einer bestimmten Zugbelastung verhält: ist $\sigma_a < R_p$, liegt noch eine elastische Verformung vor, während bei $\sigma_a = R_p$ die Plastizität einsetzt. Die entsprechende Fließbedingung, die zum Auftreten einer irreversiblen Verformung erfüllt sein muss, lautet dann

$$f(\sigma_a) = \sigma_a - R_p = 0 . \quad (2.11)$$

Bei mehrachsigen Lastfällen ist die Situation komplizierter. Um nicht für jedes Material unter allen relevanten Belastungszuständen Verformungsexperimente durchführen zu müssen, wird hier mit dem Konzept der Vergleichsspannung gearbeitet. Dabei wird aus dem Spannungstensor eine skalare, zum Zugversuch äquivalente Spannung berechnet

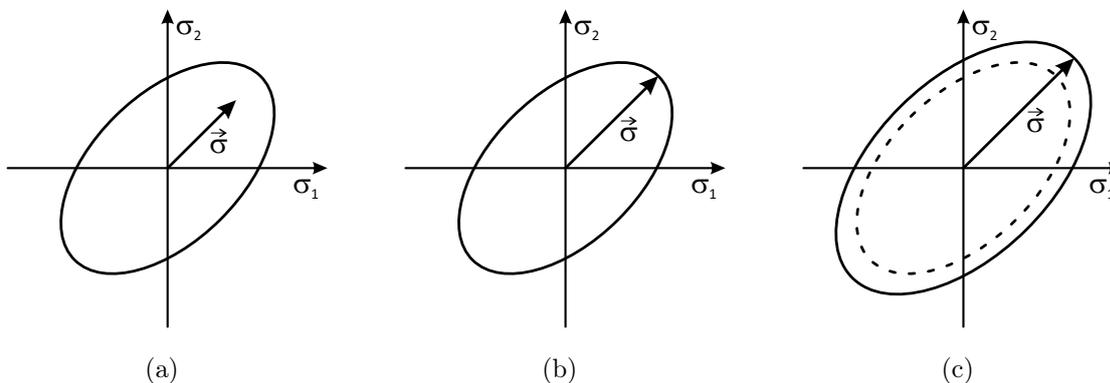


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Verformungsverhaltens am Beispiel einer Fließfläche, die für den ebenen Spannungszustand die Form einer Ellipse annimmt (nach [42]). (a) Befindet sich der durch den Ortsvektor $\vec{\sigma}$ gekennzeichnete Spannungszustand innerhalb der Fließfläche, liegt eine elastische Verformung vor, (b) wohingegen Spannungszustände auf der Fließfläche eine irreversible Deformation kennzeichnen. (c) Bei Materialien, die während der plastischen Verformung verfestigen, wächst die Fließfläche mit zunehmender plastischer Dehnung an.

und dann mit R_p verglichen. Als allgemeine Formulierung einer Fließbedingung ergibt sich somit:

$$f(\boldsymbol{\sigma}) = 0 \quad \text{bzw.} \quad f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = 0. \quad (2.12)$$

Die zweite Form stellt die Definition im Hauptspannungsraum dar und ist besonders geeignet für eine grafische Visualisierung der Fließbedingung, die in diesem dreidimensionalen Koordinatensystem einer Fläche entspricht, die man auch als Fließfläche bezeichnet. Liegt ein Spannungszustand innerhalb der Fließfläche, d.h. ist $f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) < 0$, tritt eine elastische Verformung auf, während alle Punkte auf der Fließfläche die Bedingung $f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = 0$ erfüllen und somit eine plastische Deformation kennzeichnen. In den Abbildungen 2.3 (a) und (b) ist dieser Sachverhalt grafisch dargestellt, wobei zur Vereinfachung ein ebener Spannungszustand in der σ_1 - σ_2 -Ebene des Koordinatensystems herangezogen wird, d.h. es gilt $\sigma_3 = 0$.

Abschließend bleibt anzumerken, dass ein Spannungszustand nie außerhalb der Fließfläche liegen kann, und damit der Fall $f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) > 0$ ausgeschlossen ist. Dies hängt damit zusammen, dass eine Fließbedingung nicht nur beim Einsetzen, sondern auch während einer plastischen Deformation jederzeit erfüllt sein muss, was im Fall eines Materials mit Verfestigung bedeutet, dass die Fließfläche während der irreversiblen Verformung anwächst (s. Abbildung 2.3(c)).

2.2.2 Symmetrische Fließbedingungen

Die bekanntesten symmetrischen Fließbedingungen sind das Tresca-Kriterium sowie die von Mises-Fließbedingung. Bei beiden Kriterien handelt es sich um phänomenologische Gesetze bzw. Hypothesen, die ein isotropes Materialverhalten voraussetzen und keine Verformungsmechanismen explizit berücksichtigen. Die Besonderheit von symmetrischen Fließbedingungen besteht darin, dass sie im Hauptspannungsraum eine Mantelfläche um die hydrostatische Spannungsachse definieren, deren Größe und Form unabhängig von der genauen Position ist und somit nicht von σ_M bzw. P abhängt. Dementsprechend entscheidet nur der Abstand eines Spannungszustandes zur hydrostatischen Spannungsachse, der nach Abschnitt 2.1 durch den Spannungsdeviator $\boldsymbol{\sigma}_D$ beschrieben wird, über das Einsetzen der Plastizität. Symmetrische Fließbedingungen werden traditionell bei polykristallinen Metallen mit einer Korngröße von über $1\ \mu\text{m}$ angewendet, die sich in Experimenten als plastisch inkompressibel herausgestellt haben und somit die Voraussetzung erfüllen, dass der hydrostatische Anteil $\boldsymbol{\sigma}_H$ in der Fließbedingung vernachlässigt werden kann.

Das Tresca-Kriterium, das auch als Schubspannungshypothese bezeichnet wird, basiert auf der Annahme, dass die größte im Material auftretende Scherspannung τ_{\max} über das Einsetzen der irreversiblen Verformung entscheidet. Diese lässt sich nach den Überlegungen in Abschnitt 2.1 aus den beiden Hauptspannungen σ_I und σ_{III} berechnen, so dass die entsprechende Fließbedingung

$$\frac{\sigma_I - \sigma_{III}}{2} - \tau_0 = 0 \quad (2.13)$$

lautet. Der Parameter τ_0 bezeichnet darin die kritische Scherspannung, die zur Aktivierung eines irreversiblen Scherprozesses und somit zum Beginn der plastischen Verformung erreicht werden muss. Da bei einem Zugexperiment am Fließpunkt $\sigma_I = R_p$ und $\sigma_{II} = \sigma_{III} = 0$ gilt, lässt sich der Wert von τ_0 über

$$\tau_0 = \frac{R_p}{2} \quad (2.14)$$

aus dem experimentell bestimmten Materialparameter R_p errechnen und durch Einsetzen in Gleichung (2.13) folgt:

$$\sigma_I - \sigma_{III} = R_p . \quad (2.15)$$

Der linke Term entspricht dabei der Vergleichsspannung der Schubspannungshypothese, die einen äquivalenten Wert zur aufgetragenen Spannung σ_a im Zugversuch darstellt.

Bei der Auftragung im Hauptspannungsraum bildet die Fließfläche des Tresca-Kriteri-

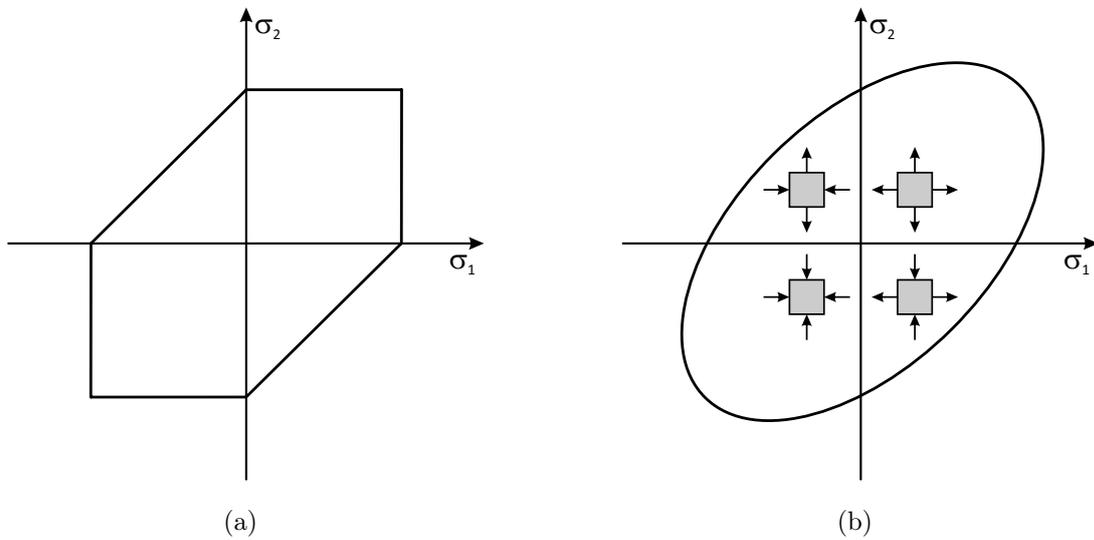


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Fließfläche des (a) Tresca-Kriteriums und (b) der von Mises-Fließbedingung für den ebenen Spannungszustand. In Diagramm (b) ist zusätzlich in jedem der vier Quadranten der dazugehörige Belastungsfall schematisch dargestellt.

ums eine Säule mit der Form eines regelmäßigen Hexagons um die hydrostatische Spannungsachse. Schneidet man diese Fläche entlang einer der Koordinatenebenen, ergibt sich das Sechseck in Abbildung 2.4(a), das dem Tresca-Kriterium für einen ebenen Spannungszustand entspricht. Die Vorteile des Tresca-Kriteriums bestehen darin, dass es mathematisch recht einfach formuliert ist, und dass man das Einsetzen der Plastizität am Mohrschen Spannungskreis darstellen kann, indem man zusätzlich die Fließgrenze einzeichnet, die horizontalen Linien bei $\pm \tau_0$ entspricht. Für Simulationen und Berechnungen mit der Finite-Elemente-Methode ist das Gesetz dagegen eher schlecht geeignet, weil die Fließfläche an den sechs Ecken nicht stetig differenzierbar ist [42].

In diesem Fall stellt die von Mises-Fließbedingung [47] die bessere Wahl dar. Dieses Kriterium wird auch als Gestaltänderungsenergiehypothese bezeichnet, weil die Herleitung auf der Annahme beruht, dass die bei der plastischen Verformung dissipierte Energie maximal werden soll. Im Hauptspannungsraum entspricht die aus diesem Ansatz abgeleitete Fließfläche einem Zylinder mit einem Radius R um die hydrostatische Spannungsachse, der die Gleichung

$$\sqrt{\frac{1}{3} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]} = R \quad (2.16)$$

erfüllt. Wendet man diesen Ausdruck auf den einachsigen Zugversuch mit $\sigma_I = R_p$ und $\sigma_{II} = \sigma_{III} = 0$ an, kann man den Radius über

$$R = \sqrt{\frac{2}{3}} R_p \quad (2.17)$$

aus dem bekannten Wert von R_p berechnen und Gleichung (2.16) lässt sich umschreiben zu:

$$\sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]} = R_p . \quad (2.18)$$

Analog zum Tresca-Kriterium definiert der Wurzelausdruck auf der linken Seite die Vergleichsspannung der von Mises-Fließbedingung, die einem äquivalenten Wert zur aufgebrauchten Spannung σ_a in einem Zugversuch entspricht. Bei einer genauen Betrachtung der Gleichungen (2.16) und (2.18) ist auffällig, dass diese die Hauptspannungen des Spannungstensors beinhalten, obwohl nach den Erklärungen zu Beginn dieses Unterkapitels bei symmetrischen Fließbedingungen nur der Spannungsdeviator für das Einsetzen der Plastizität entscheidend ist. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die von Mises-Fließbedingung ausschließlich Differenzen von Hauptspannungen berücksichtigt, die sowohl für $\boldsymbol{\sigma}_D$ als auch für $\boldsymbol{\sigma}$ den gleichen Wert annehmen, und man deshalb der Einfachheit halber zur Definition direkt den Spannungstensor selbst heranziehen kann.

In Abbildung 2.4(b) ist die Fließfläche der von Mises-Bedingung für einen ebenen Spannungszustand dargestellt, die in dieser Auftragung die Form einer Ellipse annimmt. Aus den Diagrammen in Abbildung 2.4 geht außerdem hervor, dass bei beiden Fließkriterien für die Aktivierung bzw. Aufrechterhaltung der Plastizität sowohl im einachsigen Zug- als auch Druckexperiment die gleiche Spannung erforderlich ist. Wie bereits eingangs erwähnt, stellt dies eine charakteristische Eigenschaft von symmetrischen Fließbedingungen dar, die keinen Einfluss des hydrostatischen Anteils berücksichtigen.

2.2.3 Fließbedingungen mit Zug-Druck-Asymmetrie

Für viele Materialklassen wie beispielsweise granulare Medien (Sand, Schüttgut, usw.), Gesteinsmaterialien, Polymere oder metallische Gläser sind symmetrische Fließbedingungen allerdings ungeeignet, weil hier bei einer Druckbelastung höhere Spannungen zur Aktivierung und Aufrechterhaltung der Plastizität gemessen werden als in einem Zugexperiment. Folglich sind für diese Materialien Kriterien erforderlich, die eine Zug-Druck-Asymmetrie beinhalten. Ein Ansatz zur Entwicklung entsprechender Gesetze besteht in der Erweiterung und Verallgemeinerung symmetrischer Fließbedingungen, worauf in diesem Abschnitt näher eingegangen werden soll.

2 Grundlagen der Plastizitätstheorie

Das Tresca-Kriterium aus Abschnitt 2.2.2 lässt sich relativ einfach anpassen, indem man für die zur Aktivierung eines Scherprozesses nötige Schubspannung in Gleichung (2.13) keinen konstanten Wert τ_0 mehr annimmt, sondern an dieser Stelle eine Abhängigkeit vom Belastungszustand einbaut. Eine Möglichkeit zur Modifikation der Schubspannungshypothese stellt dabei das Mohr-Coulomb-Kriterium (vgl. [13, 19, 48]) dar, das zusätzlich den Einfluss einer anliegenden Normalspannung mit Betrag σ_n berücksichtigt:

$$\tau_{\text{MC}} = \tau_0 \pm \mu_n \sigma_n . \quad (2.19)$$

In dieser Gleichung bezeichnet τ_0 die im Fall $\sigma_n = 0$ zur Aktivierung eines Scherprozesses nötige Spannung, während der Parameter μ_n die Stärke der Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität quantifiziert und τ_{MC} die resultierende Aktivierungsspannung unter der Einwirkung von σ_n angibt. Da dieses Kriterium ursprünglich für granulare Medien entwickelt wurde, kann man sich den Mohr-Coulomb-Koeffizienten μ_n phänomenologisch auch als Reibungskoeffizienten vorstellen. Das positive Vorzeichen gilt dabei für eine Normalspannung mit Betrag σ_n , die auf die Scherebene drückt und folglich zu einer Erhöhung der erforderlichen Aktivierungsspannung führt, d.h. es gilt $\tau_{\text{MC}} > \tau_0$. Umgekehrt bewirkt eine Zugbelastung der Scherebene (negatives Vorzeichen) eine Reduktion der kritischen Scherspannung unter den Wert von τ_0 . In Abbildung 2.5(a) ist die Fließfläche des Mohr-Coulomb-Gesetzes für den ebenen Spannungszustand gezeigt, welche durch den beschriebenen Einfluss der Normalspannung im Vergleich zum Tresca-Kriterium (Abbildung 2.4(a)) einem verzerrten Sechseck entspricht.

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation der Schubspannungshypothese stellt das erweiterte Tresca-Kriterium mit Druckabhängigkeit (vgl. [13, 19]) dar, das den Einfluss des hydrostatischen Drucks P auf die Aktivierungsspannung beschreibt:

$$\tau_{\text{TP}} = \tau_0 + \mu_p P . \quad (2.20)$$

Analog zum Mohr-Coulomb-Kriterium bezeichnet hier μ_p die Stärke der Druckabhängigkeit der Plastizität und τ_0 die Aktivierungsspannung eines Scherprozesses im Fall $P = 0$, während τ_{TP} die resultierende kritische Scherspannung unter der Einwirkung von P angibt. Da der hydrostatische Druck bei einer Druckbelastung nach der gängigen Konvention einen positiven Wert annimmt, führt auch hier eine Kompression zu einer Erhöhung der nötigen Aktivierungsspannung, während eine Zugbelastung eine Reduktion bewirkt. Abschließend bleibt anzumerken, dass beide erweiterten Gesetze das symmetrische Tresca-Kriterium als Grenzfall enthalten: für $\mu_n = \mu_p = 0$ reduzieren sich die Gleichungen (2.19) und (2.20) auf $\tau_{\text{MC}} = \tau_{\text{TP}} = \tau_0$, d.h. sie sind unabhängig von

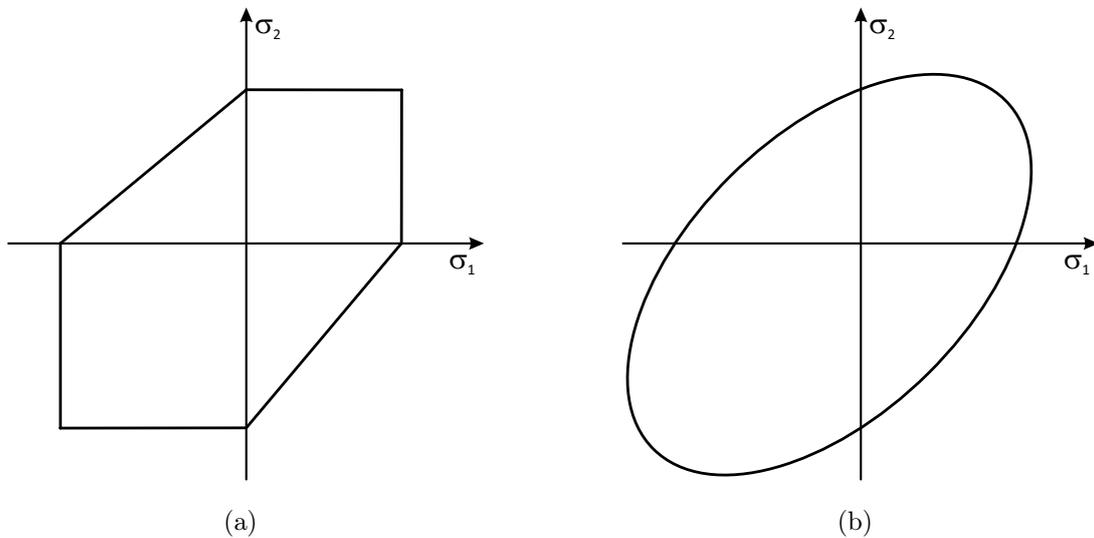


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Fließfläche des (a) Mohr-Coulomb-Kriteriums sowie (b) der verallgemeinerten von Mises-Fließbedingungen mit Zug-Druck-Asymmetrie für den ebenen Spannungszustand.

anliegenden Normalspannungen bzw. vom hydrostatischen Druck.

Auch die von Mises-Fließbedingung lässt sich für Materialien mit Zug-Druck-Asymmetrie verallgemeinern, indem man in Gleichung (2.16) keinen konstanten Radius R für die Fließfläche mehr annimmt, sondern zusätzlich eine Abhängigkeit von der mittleren Normalspannung bzw. dem hydrostatischen Druck berücksichtigt. In der Literatur existiert eine Vielzahl von modifizierten Gesetzen wie beispielsweise die Mises-Schleicher-Fließbedingung [49] oder das Drucker-Prager-Kriterium [50]. Diese verwenden zwar unterschiedliche Ansätze und Formulierungen zur Berücksichtigung des hydrostatischen Spannungsanteils, aber alle haben als Gemeinsamkeit, dass sich der Zylinder um die hydrostatische Spannungsachse zu einem Paraboloiden bzw. Kegel entwickelt, der im ebenen Spannungszustand der verzerrten Ellipse in Abbildung 2.5(b) entspricht. Genau wie die Fließfläche des Mohr-Coulomb-Kriteriums in Diagramm 2.5(a) weist diese im dritten Quadranten eine größere Ausdehnung auf als im ersten Quadranten und trägt somit der Beobachtung Rechnung, dass bei Materialien mit einer Zug-Druck-Asymmetrie bei einer Druckbelastung größere Spannungen zur Aktivierung bzw. Aufrechterhaltung der plastischen Verformung erforderlich sind als unter Zug.

Kapitel 3

Grundlagen der Verformungsmechanismen

Die Kontinuumsmechanik aus dem vorhergehenden Kapitel bietet eine rein mathematische Beschreibung der Plastizität mit Hilfe von für das entsprechende Material geeigneten Modellen und Gesetzen. Möchte man hingegen die Ursache des beobachteten mechanischen Verhaltens genauer verstehen, ist eine Betrachtung der auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse unausweichlich. Diese variieren für verschiedene Materialklassen wie beispielsweise Metalle, Gläser oder Polymere, was vor allem auf Unterschiede im Aufbau und in den Bindungseigenschaften zurückzuführen ist. In diesem Kapitel werden nun die Plastizitätsmechanismen von grobkristallinen, amorphen sowie nanokristallinen Metallen beschrieben und im Kontext ihrer mikrostrukturellen Besonderheiten betrachtet.

3.1 Grobkristalline Metalle

Als grobkristalline (gk) bzw. konventionelle Metalle werden im Rahmen dieser Arbeit metallische Festkörper mit einer Kristallitgröße von mehr als $1\ \mu\text{m}$ bezeichnet, deren Verformung auf der klassischen Versetzungsplastizität beruht. Die Struktur und das Deformationsverhalten dieser Materialien sind in zahlreichen Lehrbüchern wie beispielsweise [42, 45, 51, 52] ausführlich beschrieben, an denen sich auch der kurze Überblick in diesem Abschnitt orientiert.

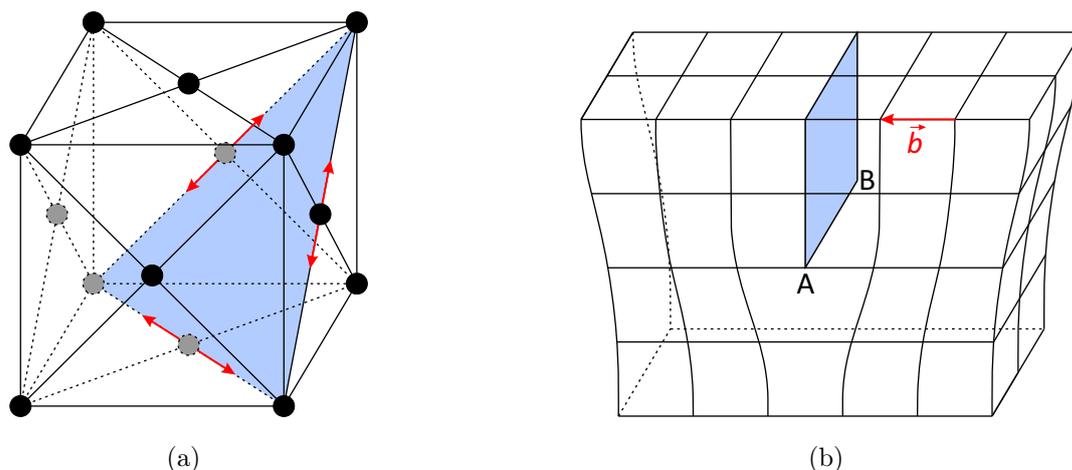


Abbildung 3.1: (a) Einheitszelle des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters. In blau ist exemplarisch eine der $\{111\}$ -Ebenen eingezeichnet und die roten Pfeile geben die in dieser Ebene liegenden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen an. (b) Schematische Darstellung einer Stufenversetzung mit der Versetzungslinie AB und dem Burgersvektor \vec{b} .

3.1.1 Struktur und Eigenschaften grobkristalliner Metalle

Konventionelle Metalle gehören zur Gruppe der kristallinen Festkörper, in denen die einzelnen Atome in einem regelmäßigen und periodischen Gitter angeordnet sind. Im Fall von Palladium und Gold sowie daraus zusammengesetzten PdAu-Legierungen handelt es sich dabei um das kubisch-flächenzentrierte (kfz) Gitter, dessen Einheitszelle in Abbildung 3.1(a) dargestellt ist. Ein perfekter Kristall, der aus einer raumfüllenden Aneinanderreihung von Einheitszellen besteht, verfügt sowohl über eine Nah- als auch eine Fernordnung, was bedeutet, dass sich die Gleichgewichtsposition eines jeden Atoms genau vorhersagen lässt. Die einzelnen Atome selbst werden durch elastische Rückstellkräfte auf diesen Positionen gehalten und können bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt lediglich thermische Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen.

Eine metallische Probe mit einem perfekten Kristallgitter ist aber eher die Ausnahme. Diese Einschränkung ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass das Material herstellungsbedingt meist nicht als Ein- sondern als Polykristall vorliegt, beispielsweise weil die Erstarrung aus der Schmelze an verschiedenen Stellen gleichzeitig beginnt. Wie im Inset von Abbildung 1.1 dargestellt, besteht ein Polykristall aus mehreren unterschiedlich orientierten Kristalliten, die an den sogenannten Korngrenzen zusammenstoßen. Um in diesen Bereichen den Übergang zwischen zwei unterschiedlich orientierten Gittern zu bewerkstelligen, sind die Atome hier im Vergleich zum perfekten Kristall unsystematisch und mit einer verringerten Packungsdichte angeordnet, weshalb man die Korngrenzen

auch als zweidimensionale Gitterdefekte bezeichnet. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.3 behandelten nanokristallinen Metallen ist im grobkristallinen Fall mit einer Korngröße D von über $1\ \mu\text{m}$ der Anteil von Korngrenzen am Gesamtvolumen der Probe allerdings so gering, dass sich ihre Auswirkung auf makroskopische Materialeigenschaften wie die Dichte oder die elastischen Konstanten vernachlässigen lassen.

Neben Korngrenzen kann ein reales Kristallgitter noch eine Reihe weiterer Defekte wie etwa Leerstellen bzw. Fremdatome (Punktdefekte), Versetzungen (Liniendefekte), Stapelfehler (planare Defekte) oder Ausscheidungen (dreidimensionale Defekte) beinhalten. Auch wenn die Bezeichnung *Defekt* negativ klingen mag, sind genau diese für die herausragenden Eigenschaften von Metallen verantwortlich und machen sie zu vielseitig einsetzbaren Werkstoffen. Beispielsweise beruht die gute plastische Verformbarkeit auf der Verfügbarkeit, dem Gleiten und den Wechselwirkungen von Versetzungen, worauf im folgenden Abschnitt detaillierter eingegangen werden soll.

3.1.2 Versetzungsplastizität grobkristalliner Metalle

Versetzungen sind eindimensionale Gitterdefekte, die durch den Burgersvektor \vec{b} und das Linienelement \vec{s} charakterisiert werden. In Abbildung 3.1(b) ist exemplarisch eine Stufenversetzung dargestellt, die einer zusätzlich in das Gitter eingeschobenen Halbebene entspricht. Wie ebenfalls in der Grafik eingezeichnet, ist der Burgersvektor, den man durch einen Umlauf im perfekten und im gestörten Gitter identifizieren kann, im Fall einer Stufenversetzung senkrecht zur Versetzungslinie AB orientiert, deren Einheitsvektor gerade dem Linienelement \vec{s} entspricht. Neben der Stufenversetzung existiert noch ein zweiter elementarer Versetzungstyp: die Schraubenversetzung. Diese kann man sich als Schnitt in den Kristall vorstellen, an dem die beiden Hälften gegeneinander verschoben werden, d.h. \vec{b} und \vec{s} sind parallel zur Versetzungslinie ausgerichtet. Aus diesen beiden elementaren Versetzungstypen lassen sich nun alle komplexen Versetzungsstrukturen mit gekrümmten Linien aufbauen, die in konventionellen metallischen Werkstoffen herstellungsbedingt immer in einer großen Anzahl vorliegen. Beispielsweise beträgt die Versetzungsdichte, d.h. die Länge der Versetzungslinien pro Volumen, etwa $10^{10}\ \frac{1}{\text{m}^2}$ für gut ausgeheizte und $10^{15}\ \frac{1}{\text{m}^2}$ für stark kaltverformte Metalle [51].

Den grundlegenden Mechanismus der plastischen Verformung grobkristalliner Metalle stellt das Gleiten von Versetzungen dar, das im rechten Teil von Abbildung 3.2 schematisch am Beispiel einer Stufenversetzung veranschaulicht ist. Dabei wandert die Halbebene infolge einer angelegten Scherspannung τ_a sukzessive um einen Burgersvektor weiter, bis sie entweder von einem Hindernis gestoppt wird oder die Oberfläche des

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

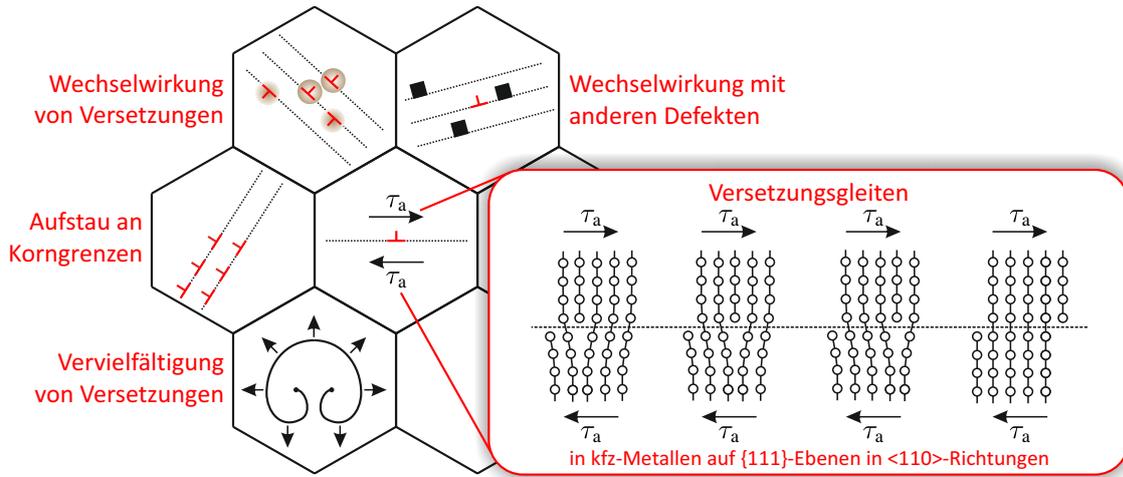


Abbildung 3.2: Schematische Übersicht der wichtigsten Prozesse bei der Versetzungsplastizität grobkristalliner Metalle.

Kristalls erreicht und dort eine Stufe hinterlässt. Da die Versetzungsbewegung auf einer Umsortierung von interatomaren Bindungen basiert, muss bei jedem Gleitprozess eine Energiebarriere, das sog. Peierls-Potential, überwunden werden. Die zum Versetzungsgleiten mindestens erforderliche Aktivierungsspannung τ_P lässt sich mit diesem Potentialmodell zu [45]

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

berechnen, wobei G den Schermodul, ν die Poissonzahl, d den Netzebenenabstand und b den Betrag des Burgersvektors bezeichnet. Aus Gleichung (3.1) geht direkt hervor, dass Gleitprozesse in Gitterebenen mit einem möglichst großen Abstand d sowie in Richtungen mit dem kleinsten Betrag von b besonders günstig sind, da diese mit dem minimalen Wert von τ_P einhergehen. In kubisch-flächenzentrierten Metallen werden die genannten Bedingungen von den $\{111\}$ -Ebenen und den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen erfüllt, die insgesamt 12 Gleitsysteme bilden. Die in einem Gleitsystem wirkende Scherspannung τ_a steht wiederum über das Schmid'sche Schubspannungsgesetz [45]

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

mit der von außen an die Probe angelegten Normalspannung σ_a in Verbindung, wobei ψ den Winkel zwischen der Belastungs- und der Gleitrichtung und κ den Winkel zwischen der Belastungsrichtung und der Gleitebenennormalen angibt. Das bedeutet, dass zum Erreichen der Aktivierungsspannung τ_P in einem optimal unter $\psi = \kappa = 45^\circ$ ausgerichteten Gleitsystem eine von außen angelegte Zug- oder Druckspannung von $\sigma_a = 2 \tau_P$ erforder-

derlich ist, die für weniger günstig orientierte $\{111\}$ -Ebenen und/oder $\langle 110 \rangle$ -Richtungen proportional zum Kehrwert von m ansteigt. Das Schubspannungsgesetz hat zwei wichtige Konsequenzen für die Plastizität grobkristalliner Metalle: zum einen beginnt die Versetzungsbewegung in einem Korn in dem Gleitsystem mit dem höchsten Schmid-Faktor m , da dieses bei einer Belastung der Probe mit einer Normalspannung als erstes die nötige Aktivierungsspannung τ_P überschreitet. Und zum Zweiten wird in einem Polykristall die plastische Verformung nicht in allen Körnern gleichzeitig sondern verzögert einsetzen, da die bestmöglichen Gleitsysteme der einzelnen, unterschiedlich orientierten Kristallite verschiedene m -Werte aufweisen.

Bei der kontinuumsmechanischen Behandlung der Plastizität in Kapitel 2 wurde bereits erwähnt, dass sich für grobkristalline Metalle symmetrische Fließbedingungen als geeignet erwiesen haben, die nur den deviatorischen Spannungstensor berücksichtigen. Die allgemein akzeptierte Beobachtung, dass das Verformungsverhalten grobkristalliner Metalle nicht signifikant vom Belastungszustand abhängt, erscheint auch bei einer mechanistischen Betrachtung plausibel, da die irreversible Deformation auf reinen Scherprozessen beruht. Eine Begründung, warum Normalspannungen senkrecht zur Gleitebene keinen Einfluss auf das beschriebene Versetzungsgleiten nehmen, liefert auch die Peach-Koehler-Kraft [42, 45]

$$\vec{F}_{PK} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{b}) \times \vec{s}, \quad (3.3)$$

die eine durch \vec{b} und \vec{s} charakterisierte Versetzung pro Längeneinheit in einem beliebigen Spannungsfeld $\boldsymbol{\sigma}$ erfährt. Denn durch Einsetzen entsprechender Werte für den Burgersvektor und das Linienelement lässt sich zeigen, dass \vec{F}_{PK} sowohl im Fall einer Stufen- als auch einer Schraubenversetzung unabhängig von der Normalspannungskomponenten σ_{ii} ist, die senkrecht zum Gleitsystem wirkt.

Wie auf der linken Seite von Abbildung 3.2 dargestellt, können Versetzungen bei der Bewegung durch den Kristall mit anderen Versetzungen bzw. anderen Gitterdefekten wechselwirken, sich an Korngrenzen aufstauen oder sich mit Hilfe von Mechanismen wie der gezeigten Frank-Read-Quelle vervielfachen. Auch diese Prozesse tragen maßgeblich zum makroskopischen Materialverhalten sowie den charakteristischen Eigenschaften von grobkristallinen Metallen bei. So lässt sich beispielsweise die Festigkeit durch das Einbringen von Legierungsatomen (Mischkristallhärtung) bzw. eine Reduktion der Korngröße D (Feinkornhärtung) erhöhen. Im ersten Fall steigt die Fließspannung σ_y mit der Konzentration der Legierungsatome, weil diese einerseits zu einer Verzerrung des Gitters und andererseits zu einer lokalen Änderung der elastischen Konstanten führen. Alterna-

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

tiv lässt sich eine Festigkeitssteigerung auch durch eine Verringerung der Kristallitgröße erreichen, denn nach der Hall-Petch-Gleichung

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \frac{1}{\sqrt{D}} \quad (3.4)$$

nimmt die Fließspannung σ_y von grobkristallinen Metallen linear mit $\frac{1}{\sqrt{D}}$ und dem materialspezifischen Proportionalitätsfaktor k_y zu. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich mit einer Reduktion von D der Anteil von Korngrenzen in der Probe erhöht. Korngrenzen stellen wiederum ein Hindernis für die Versetzungsbewegung dar, weil aufgrund der unterschiedlich orientierten Gleitsysteme ein Transfer von Versetzungen zwischen benachbarten Kristalliten nicht möglich ist und sich die Versetzungen folglich vor Korngrenzen aufstauen. Eine ausführliche Beschreibung der Mischkristall- und Feinkornhärtung inklusive einer Herleitung der Hall-Petch-Gleichung ist beispielsweise in den Referenzen [42, 45, 51] zu finden.

Neben den Wechselwirkungen mit anderen Gitterdefekten wie Fremdatomen oder Korngrenzen können sich Versetzungen auch gegenseitig über ihr langreichweitiges Spannungsfeld beeinflussen und sich entweder anziehen oder abstoßen. Darüber hinaus durchsetzen ruhende Versetzungen sekundärer, d.h. weniger günstig orientierter Gleitsysteme, die primären Gleitebenen und behindern hier das Versetzungsgleiten. Um diese sogenannten Waldversetzungen zu schneiden oder eine Versetzung auf einer parallelen Gleitebene zu passieren, ist jeweils eine höhere Scherspannung als τ_p im Fall des ungestörten Versetzungsgleitens nötig. Damit das Material trotz des Aufstaus an Korngrenzen bzw. der gegenseitigen Behinderung und Blockade von Versetzungen der von außen vorgegebenen Deformation folgen kann, müssen neue Versetzungen generiert werden. Eine Möglichkeit dazu stellt die in Abbildung 3.2 im unteren Korn gezeigte Frank-Read-Quelle dar, die eine bereits bestehende und zwischen zwei Hindernissen mit Abstand l eingespannte Versetzungslinie vervielfältigt. Wie detailliert in [45, 51] beschrieben, setzt die Aktivierung dieses Prozesses das Anliegen einer Scherspannung von mindestens

$$\tau_a = \frac{Gb}{l} \quad (3.5)$$

voraus. Auch wenn die Erzeugung bzw. Multiplikation von Versetzungen einerseits für die Plastizität zwingend erforderlich ist, führt sie andererseits natürlich auch zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte, was wiederum zusätzliche Wechselwirkungen hervorruft. Zum Weiterführen der irreversiblen Deformation ist folglich eine immer höhere Spannung nötig, was sich in einem Verformungsexperiment in einem Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve bemerkbar macht und als Kaltverfestigung bzw. Verformungsverfestigung bezeichnet wird.

3.2 Metallische Gläser

Im Gegensatz zu konventionellen Metallen mit ihrem kristallinen Aufbau weisen metallische Gläser eine ungeordnete, amorphe Struktur auf, welche die Grundlage für einige außergewöhnliche und faszinierende Eigenschaften sowie das daraus resultierende Potential für mögliche Anwendungen bildet. Allerdings ist das mechanische Verhalten von metallischen Gläsern bis heute noch nicht komplett verstanden, so dass sie immer noch ein interessantes Gebiet für die Grundlagenforschung darstellen. In den nächsten Abschnitten folgt ein aktueller Überblick über die Struktur amorpher Metalle, ihren Plastizitätsmechanismus und das daraus folgende makroskopische Deformationsverhalten, wobei sich die Darstellung überwiegend an den Übersichtsartikeln von *Schuh et al.* [13] und *Greer et al.* [24, 53] orientiert.

3.2.1 Struktur und Eigenschaften metallischer Gläser

Metallische Gläser lassen sich durch die Erstarrung einer unterkühlten Schmelze herstellen, wobei eine Kristallisation unterdrückt wird. Dieser sogenannte Glasübergang findet für jede Legierung bei einer charakteristischen Glasübergangstemperatur T_g statt, die oft als Bezugs- und Normierungsgröße zum Vergleich verschiedener Gläser herangezogen wird. Von entscheidender Bedeutung bei der Synthese von metallischen Gläsern ist das aktive Verhindern der Kristallisation, da alle reinen Metalle und auch die meisten Legierungen keine natürliche Tendenz zur Glasbildung aufweisen. Eine Möglichkeit dazu stellt das Abschrecken dar, bei dem die Schmelze beispielsweise auf eine gekühlte Scheibe gespritzt und der amorphe Zustand bei Abkühlraten in der Größenordnung von 10^6 °C/s „eingefroren“ wird. Mit dieser Methode, die auch zur erstmaligen Herstellung eines metallischen Glases im Jahr 1960 herangezogen wurde [54], lassen sich allerdings nur Drähte oder Bänder synthetisieren. Insbesondere für die Erforschung von mechanischen Eigenschaften sind jedoch Volumenproben erforderlich. Inzwischen ist es möglich, durch die Verwendung von komplexen Legierungen, die aus mindestens 3 Elementen bestehen, auch bei Abkühlraten von etwa 1 °C/s die Kristallisation zu unterdrücken [55]. Dies ermöglicht die Herstellung von metallischen Gläsern mit Gießverfahren, wobei die erreichbaren Probenabmessungen im Bereich von einigen Zentimetern liegen. Man spricht in diesem Fall von metallischen Bulk-Gläsern (engl.: bulk metallic glasses, BMG).

Charakteristisch für metallische Gläser ist die Existenz einer nah- bis mittelreichweitigen Ordnung von bis zu einigen Nanometern, beispielsweise durch chemische Clusterbildung, aber keiner Fernordnung. Außerdem eng verknüpft mit einer ungeordneten

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

Atomkonfiguration wie in metallischen Gläsern ist der Begriff des freien Volumens. Dieses ist nach [12] definiert als die Differenz zwischen dem Atomvolumen in der ungeordneten Struktur und einer geordneten Referenzstruktur. Anschaulich kann man sich das freie Volumen eines Atoms als eingefrorene Dichtefluktuationen der Schmelze vorstellen, d.h. als den Bereich, in dem sich ein Atom ohne Energieänderung bewegen kann [56]. Eine Summation über alle Atome entspricht folglich dem freien Volumen der Gesamtprobe, welches beispielsweise mittels Positronen-Lebensdauermessungen oder dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) experimentell zugänglich ist. Metallische Gläser weisen im wie hergestellten Zustand typischerweise ein freies Volumen und eine daraus folgende Dichtereduktion gegenüber dem kristallinen Zustand von bis zu 2% auf [13]. Dabei sind zwei Punkte anzumerken: zum einen kann freies Volumen durch Anlassen oder Verformen der Probe vernichtet bzw. generiert werden, und zum anderen handelt es sich um ein mittleres freies Volumen pro Atom. In der Realität ist das freie Volumen durch die ungeordnete Struktur jedoch heterogen und statistisch verteilt, was sich in einer räumlichen Variation der elastischen Konstanten widerspiegelt [57], welche zudem im Mittel gegenüber dem kristallinen Zustand deutlich reduziert sind. Bei energetischer Betrachtung entspricht ein metallisches Glas somit einer komplexen Energielandschaft mit vielen metastabilen, lokalen Minima.

Die delokalisierte metallische Bindung ist die Ursache für eine weitere Besonderheit metallischer Gläser. Denn während sich konventionelle Oxidgläser aufgrund der Ladungsneutralität oder festen Bindungswinkeln, die mit der ionischen bzw. kovalenten Bindung einhergehen, spröde verhalten und sehr anfällig für Materialfehler sind, lassen sich amorphe Metalle unter bestimmten Voraussetzungen bis zu großen Dehnungen plastisch verformen. Darauf soll in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen werden.

3.2.2 Schertransformationen

Durch die amorphe Struktur stehen in metallischen Gläsern, im Gegensatz zum kristallinen Zustand, keine Gitterdefekte als Träger der Plastizität zur Verfügung. Ähnlich wie in granularen Medien kann aber eine lokale plastische Verformung durch eine Umordnung von Atomen erreicht werden. Ein weit verbreitetes Modell zur Beschreibung und Veranschaulichung dieses Vorganges ist das von *Argon* vorgeschlagene Konzept der Schertransformation [58]. Wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, gleitet dabei eine Gruppe von Atomen infolge einer angelegten Scherspannung kooperativ aneinander ab. Eine charakteristische Eigenschaft von Umordnungsprozessen in nicht-kristallinen Materialien und somit auch in Schertransformationen ist die Erzeugung von zusätzlichem

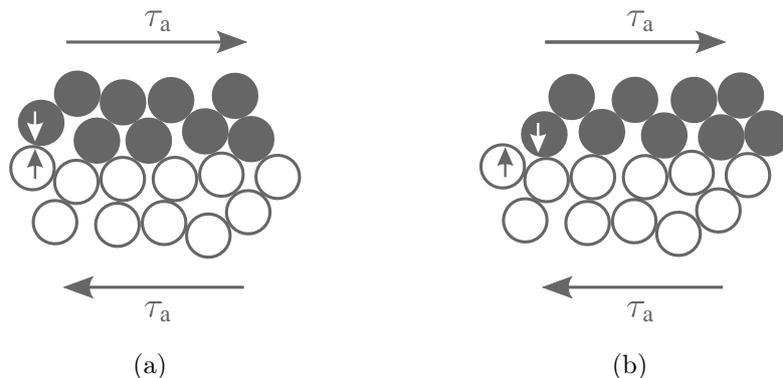


Abbildung 3.3: Schematische, zweidimensionale Darstellung einer amorphen Atomstruktur (a) vor und (b) nach einer Schertransformation infolge einer angelegten Scherspannung τ_a . Zur besseren Veranschaulichung der kooperativen Atombewegung sind Positionsmarker eingezeichnet.

freien Volumen, um ein Abgleiten von benachbarten Atomen zu ermöglichen. Diese Aktivierungsdilatation bleibt zum Teil erhalten und erhöht das freie Volumen in der Probe. Zusätzlich kann eine Schertransformation die lokale chemische Elementverteilung beeinflussen, was sich beides unter dem Oberbegriff einer erhöhten strukturellen Unordnung zusammenfassen lässt. Für die folgenden Ausführungen ist jedoch vor allem das freie Volumen von Interesse, weshalb überwiegend mit diesem argumentiert wird. Wichtig ist zudem anzumerken, dass eine Schertransformation nur lokal eine plastische Deformation hervorruft, während sich die Umgebung (Matrix) rein elastisch verformt.

Auch wenn in dieser Arbeit ausschließlich mit dem Modell von *Argon* gearbeitet wird, sei der Vollständigkeit halber erwähnt, dass es neben Schertransformationen noch einen zweiten, weit verbreiteten Ansatz zur Beschreibung der Plastizität von metallischen Gläsern gibt. *Spaepen* nutzt darin eine Reihe von sukzessiven Sprüngen einzelner Atome, um den lokalen Umordnungsprozess zu beschreiben [56]. Obwohl beide Konzepte den Ablauf eines solchen Vorganges auf der atomaren Skala unterschiedlich modellieren, weisen sie doch einige wichtige Gemeinsamkeiten auf: beide Prozesse sind thermisch aktiviert, können sowohl in Vorwärts- als auch Rückwärtsrichtung ablaufen und in beiden Konzepten wird die Generation von zusätzlichem freiem Volumen vorausgesetzt.

Da die Erzeugung einer solchen Aktivierungsdilatation ganz allgemein durch eine anliegende Normalspannung erschwert (Druck) oder begünstigt (Zug) werden kann, erscheint es nicht verwunderlich, dass metallische Gläser, ähnlich wie granulare Medien, sensitiv auf Normalspannungen bzw. den hydrostatischen Druck reagieren. Aufgrund der Analogien der beiden Materialklassen hinsichtlich Struktur und plastischer Verfor-

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

mung ist in der Literatur auch im Fall von amorphen Metallen das Mohr-Coulomb-Fließkriterium zur Berücksichtigung der Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität weit verbreitet. Mit Hilfe von mechanischen Tests unter verschiedenen Belastungszuständen bzw. Indentationsverfahren ließ sich beispielsweise für $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ein μ_n von 0,11 [19] und für Vitreloy 1 von 0,13 [20] bestimmen. Andererseits konnten *Lund* und *Schuh* mit molekularstatischen Simulationen an CuZr nachweisen, dass die beobachtete Normalspannungsabhängigkeit eine intrinsische Eigenschaft von Schertransformationen darstellt und eine Korrelation mit der nötigen Aktivierungsdilatation existiert [14–16]. Dabei ermittelten sie ein μ_n von 0,12, was in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten steht.

Vergleicht man das beschriebene Verformungsverhalten von metallischen Gläsern mit der Versetzungsplastizität grobkristalliner Metalle, ergeben sich neben der Normalspannungs- bzw. Druckabhängigkeit noch einige weitere grundlegende Unterschiede: Zum Ersten kann eine Versetzung als eindimensionaler Defekt sowohl vor als auch nach der Verformung beobachtet werden, während es sich bei einer Schertransformation um ein räumlich und zeitlich lokalisiertes Ereignis handelt, das sich nur im Augenblick des Ablaufens zu erkennen gibt. Auch wenn in der Literatur inzwischen der Begriff Schertransformationszone (engl.: shear transformation zone, STZ) weit verbreitet ist, so entspricht doch die ursprüngliche Namensgebung von *Argon* eher dem transienten Charakter dieses Prozesses. Zum Zweiten hinterlässt eine Versetzung nach dem Passieren ein perfektes Kristallgitter, wohingegen nach dem Abfließen der Schertransformation ein erhöhtes freies Volumen zurückbleibt, welches, wie im Folgenden erläutert, für den weiteren Verlauf des Verformungsprozesses von entscheidender Bedeutung ist.

Trotz des Ereignischarakters von Schertransformationen und der Tatsache, dass vor einer Verformung nicht klar ist, an welcher Stelle genau ein solcher Prozess abläuft, gibt es gleichwohl eine Verknüpfung mit der amorphen Struktur. Denn durch die erforderliche Dilatation sind die Aktivierungsspannungen für Schertransformationen an Stellen im Material, die ein besonders großes freies Volumen und somit einen vergleichsweise niedrigen Schermodul aufweisen, am geringsten [11]. Beim Anlegen einer äußeren Spannung werden Schertransformationen daher bevorzugt an diesen Positionen stattfinden (im englischen spricht man auch von „fertile sites“ [12]). Durch die teilweise irreversible Aktivierungsdilatation erhöht sich das freie Volumen nach dem Abfließen einer Schertransformation an diesen Stellen weiter, was zu einer Herabsetzung der Aktivierungsspannung für weitere Verformungsprozesse und somit zu einer lokalen Erweichung des Materials führt.

Die Verknüpfung von bevorzugten Stellen für plastische Verformungsprozesse mit der

heterogenen Struktur amorpher Metalle macht auch deutlich, dass Schertransformationen hinsichtlich der Anzahl der beteiligten Atome und der erforderlichen Aktivierungsenergie keine standardisierten Einheiten darstellen, sondern vielmehr einer statistischen Verteilung unterliegen. Typischerweise kann eine Schertransformation zwischen 10 und über 100 Atomen umfassen, während die Aktivierungsenergien in der Größenordnung von einigen 100 meV liegen.

Nach der Einführung und Beschreibung des grundlegenden Verformungsprozesses von metallischen Gläsern auf atomarer Skala soll im Folgenden auf das makroskopische Deformationsverhalten dieser Materialien eingegangen werden, welches aus einer Vielzahl von lokalen Schertransformationen resultiert.

3.2.3 Makroskopisches Verformungsverhalten

Obwohl die gesamte Plastizität von amorphen Metallen auf Schertransformationen aufbaut, lassen sich doch in Abhängigkeit von Temperatur, Probengröße, Dehnrage, Belastungszustand und weiteren Parametern sehr unterschiedliche makroskopische Verformungsverhalten beobachten, die homogen über das Glas verteilt oder stark lokalisiert ablaufen können und vom Sprödbbruch bis zum Erreichen großer plastischer Dehnungen reichen. Eine erste grobe Bereichseinteilung der Deformationsmodi von metallischen Gläsern lässt sich mit Hilfe des Diagrammes in Abbildung 3.4 vornehmen, das analog zu klassischen Mechanismenarten die von außen angelegte Spannung σ_a sowie die Proben-temperatur T als Parameter nutzt. Um allgemeingültige Aussagen machen zu können wird dabei σ_a auf den Schermodul G und T auf die Glasübergangstemperatur T_g normiert.

Bei Temperaturen knapp unterhalb von T_g lässt sich bereits mit vergleichsweise geringen mechanischen Spannungen eine plastische Deformation induzieren, die sich gleichmäßig über die gesamte Probe erstreckt. Diesen Verformungsmodus, der dem viskosen Verhalten einer unterkühlten Schmelze ähnelt, bezeichnet man als *homogenes Fließen*. Charakteristisch für dieses Deformationsverhalten ist das Zusammenspiel von Schertransformationen einerseits, die strukturelle Unordnung wie freies Volumen generieren, und Relaxationsprozessen andererseits, die diese wieder vernichten. Die Beteiligung der diffusionsbasierten Relaxation erklärt auch die starke Scherratenabhängigkeit der Grenze zwischen der elastischen und der homogenen plastischen Verformung (s. Abbildung 3.4). Eine ausführliche Beschreibung des homogenen Fließens inklusive einer weiteren Aufteilung in Untergruppen ist beispielsweise in Referenz [13] zu finden.

Bei Raumtemperaturexperimenten befindet man sich allerdings bei fast allen me-

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

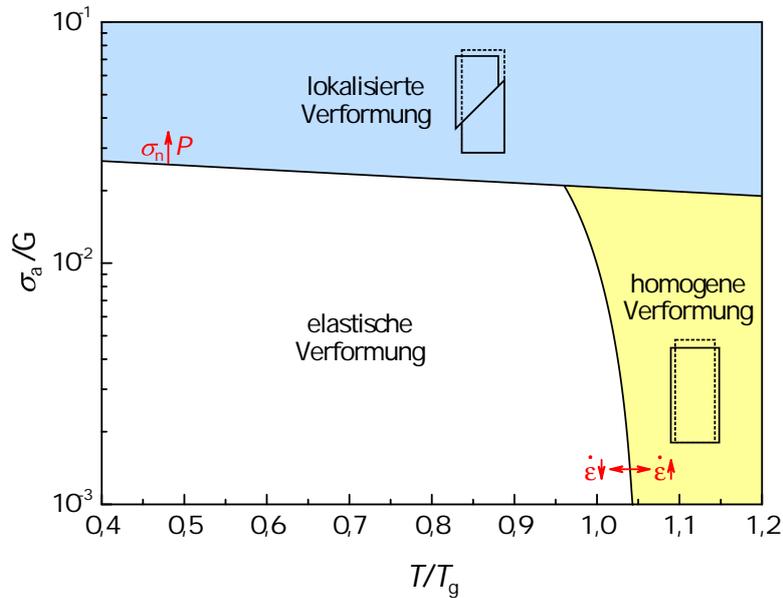


Abbildung 3.4: Bereichseinteilung des Verformungsverhaltens von metallischen Gläsern anhand der normierten Spannung σ_a/G und der normierten Temperatur T/T_g nach [13, 56]. Für das homogene Fließen und die lokalisierte Verformung ist zudem das Probenverhalten bei einer Druckbelastung schematisch dargestellt. Während sich die Grenzlinie der lokalisierten Verformung beim Anlegen einer Normalspannung bzw. eines hydrostatischen Druckes erhöht, ist die Grenze zwischen dem elastischen und dem homogenen Bereich stark scherratenabhängig und entspricht einer Deformation mit $10^{-3} \frac{1}{s}$. Alle Daten wurden aus Referenz [13] entnommen.

tallischen Gläsern deutlich unterhalb von T_g . Beispielsweise entsprechen 20°C (293 K) bei $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 275°C (548 K, s. Abschnitt 7.2) einem T/T_g -Wert von 0,53. Die diffusionsbasierten Relaxationsprozesse, die bei der homogenen Verformung eine entscheidende Rolle spielen, sind somit weitgehend ausgeschaltet, d.h. durch Schertransformationen generiertes freies Volumen kann nicht mehr abgebaut werden. Wie aus Abbildung 3.4 hervorgeht, verläuft eine mechanische Prüfung in diesem Temperaturbereich bis zum Erreichen der Fließgrenze zunächst elastisch und das Einsetzen einer makroskopischen Verformung erfolgt erst bei deutlich höheren Spannungen als bei grobkristallinen Metallen, da die Plastizität, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, nicht defektbasiert abläuft, sondern erst eine hinreichend große Anzahl von Schertransformationen nukleiert werden muss. Als Konsequenz dieser hohen Fließspannung ist der elastische Verformungsbereich, der im Spannungs-Dehnungs-Diagramm durch einen linearen Verlauf gekennzeichnet ist, besonders stark ausgeprägt und kann sich über mehrere Prozent Dehnung erstrecken. Es ist jedoch anzumerken, dass auf-

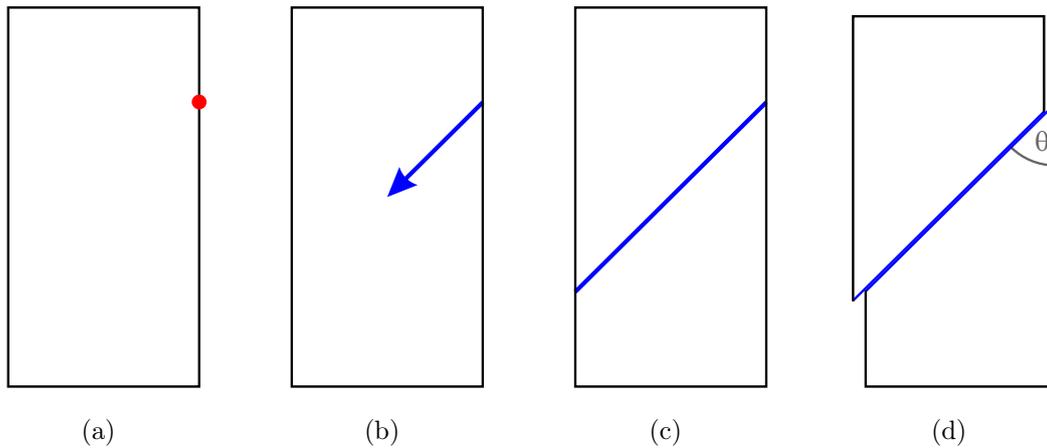


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines zweistufigen Modells zur lokalisierter Verformung in metallischen Gläsern unter einer Druckbelastung (nach [24]). (a) Ausgehend von einer Spannungskonzentration wird (b) eine Scherwelle, die aus einer Reihe von Schertransformationen besteht, ins Material emittiert. (c) Diese breitet sich über die gesamte Probe aus und hinterlässt einen geschwächten Bereich, in dem im zweiten Schritt (d) ein synchrones Abscheren erfolgt.

grund der heterogenen Struktur von metallischen Gläsern und der daraus folgenden statistischen Verteilung der Aktivierungsspannung von Schertransformationen bereits gegen Ende des linearen Bereichs der Spannungs-Dehnungs-Kurve lokal einzelne plastische Verformungen stattfinden können, die allerdings in die elastische Matrix eingebettet sind [57].

Nach Überschreiten der Fließgrenze ist die Plastizität auf sogenannte Scherbänder begrenzt, die einerseits mit einer typischen Dicke von ca. 10 bis 20 nm nur einen kleinen Teil des Probenvolumens ausfüllen, andererseits aber große Dehnungen akkomodieren können. Man spricht deshalb von einer *lokalisierter Verformung*. Bis heute sind die Vorgänge, die zur Ausbildung eines Scherbandes führen bzw. in diesem ablaufen, noch nicht vollständig verstanden und werden teilweise kontrovers diskutiert. Eine aktuelle Übersicht über den Stand der Forschung stellt zum Beispiel Referenz [24] dar.

Im Folgenden soll ein weit verbreitetes Modell zur Bildung und zum Abgleiten eines Scherbandes genauer beschrieben werden, das auf einem zweistufigen Prozess beruht [24]. Wie in Abbildung 3.5(a) schematisch für eine Druckverformung dargestellt, dienen dabei Spannungskonzentrationen als Ausgangspunkt, die beispielsweise durch Kerben auf der Oberfläche oder Poren im Materialvolumen hervorgerufen werden können. Ausgehend davon breitet sich im ersten Schritt eine Scherwelle, die aus einer Reihe von Scher-

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

transformationen besteht, annähernd mit Schallgeschwindigkeit in der gesamten Probe aus (s. Abbildung 3.5(b)). Die makroskopische Scherung, die mit diesem ersten Schritt einhergeht, ist vernachlässigbar. Allerdings existiert nun ein Bereich in der Probe, der infolge der Schertransformationen ein erhöhtes freies Volumen sowie der damit einhergehenden Erweichung eine geringere Festigkeit als die Umgebung aufweist (s. Abbildung 3.5(c)). Dieses sogenannte Scherband ermöglicht nun im zweiten Schritt ein synchrones Abgleiten der Probe, was sich auf beiden Seiten in einem Versatz bemerkbar macht und in Abbildung 3.5(d) gezeigt ist. Das beschriebene zweistufige Modell steht in Übereinstimmung zu vielen experimentellen Beobachtungen [24] wie beispielsweise akustischen Emissionsexperimenten in Kombination mit einer zeitlich hochaufgelösten Messung des Kraft- und Wegsignals [59, 60]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Initiierung eines Scherbandes (Abbildung 3.5(b)) auf einer Zeitskala von Mikrosekunden abläuft, wohingegen das synchrone Abgleiten (Abbildung 3.5(d)) erheblich langsamer ist und auf einer Zeitskala von Millisekunden stattfindet. In Abbildung 3.5(d) ist zusätzlich der Winkel θ eingezeichnet, unter dem sich das Scherband relativ zur Belastungsrichtung ausbildet. Nach einer Vielzahl von Experimenten nimmt θ als Folge der Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität bei einer Druckbelastung einen Wert von etwas weniger als 45° an, während im Zugfall $\theta > 45^\circ$ gilt [15, 48].

Das Modell zur Bildung eines Scherbandes macht deutlich, dass das Auftreten einer Materialerweichung eine fundamentale Voraussetzung für eine lokalisierte Form der Plastizität darstellt. Denn diese erlaubt die Deformation einer bereits verformten Stelle mit immer höherer Geschwindigkeit. Mit der Verformungslokalisierung im Scherband geht deshalb eine Aufspaltung der ursprünglich homogen im Material verteilten Scherrate $\dot{\gamma}_a$ einher: während die Verformungsrate $\dot{\gamma}_{SB}$ im Scherband immer stärker ansteigt, sinkt $\dot{\gamma}_M$ in der Matrix deutlich ab. Dies ist in Abbildung 3.6 exemplarisch mit Hilfe des von *Argon* entwickelten Modells zur Bifurkation der Dehnrates dargestellt, das ausgehend von einer lokalen Störung in der angelegten Scherrate $\dot{\gamma}_a$ das Wachstum dieser Störung infolge der Akkumulation von freiem Volumen sowie der damit einhergehenden Schererweichung beschreibt [58].

Von entscheidender Bedeutung für den weiteren Ablauf der Verformung ist nun die Frage, ob ein aktiviertes Scherband wieder gestoppt werden kann oder ob $\dot{\gamma}_{SB}$ bis zum Versagen der Probe immer weiter ansteigt. Experimentell lassen sich beide Szenarien beobachten, so dass zur Beantwortung dieser Frage weitere Faktoren wie beispielsweise der Belastungszustand berücksichtigt werden müssen. Denn während unter einer Zugbe-

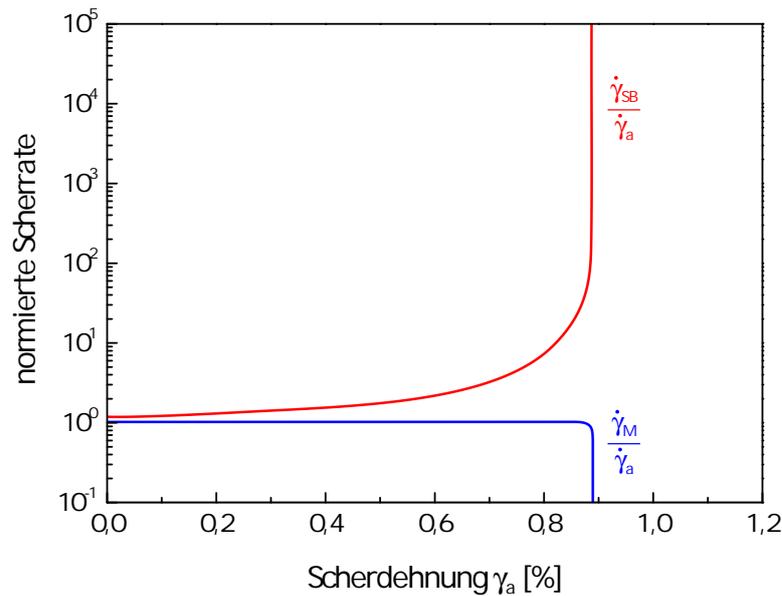


Abbildung 3.6: Bifurkations-Modell von *Argon* zur Beschreibung der Verformungslokalisierung. Ausgehend von einer Störung spaltet sich die ursprünglich homogen verteilte Scherrate $\dot{\gamma}_a$ in eine steigende Verformungsrate im Scherband $\dot{\gamma}_{SB}$ sowie eine sinkende in der Matrix $\dot{\gamma}_M$ auf. Die gezeigten Zahlenwerte für $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ wurden aus Referenz [58] entnommen.

lastung das Materialversagen häufig direkt am Fließpunkt infolge der ersten Erzeugung eines Scherbandes eintritt, lassen sich bei einem Druck- oder Biegeversuch oft große plastische Verformungen erzielen.

Ein weiterer wichtiger Parameter stellt in diesem Zusammenhang die Wärmeentwicklung im Scherband dar, weil ein großer Temperaturanstieg die Viskosität in diesem Bereich herabsetzt und somit die Erweichung weiter begünstigt, was das Stoppen der Verformung erschwert bzw. verhindert. Nach einer kontroversen Diskussion unterscheidet man heute zwischen *kalten* und *heißen* Scherbändern. Während im ersten Fall die Temperaturerhöhung vernachlässigbar ist, kann mit dem Zweiten die Beobachtung erklärt werden, dass Oberflächenbeschichtungen an der Position des Scherbandes aufschmelzen, was lokalen Temperaturerhöhungen von mehreren 100 °C entspricht [61]. Experimentelle und theoretische Studien zeigen, dass die Entscheidung darüber, welches dieser beiden Szenarien in einem Druckexperiment eintritt, auch von der Maschinensteifigkeit sowie den Probandimensionen abhängt [62–65]. Der Einfluss dieser beiden Parameter auf das beobachtete Materialverhalten lässt sich durch eine Analogie zum Block-Feder-Modell bei Reibungsphänomenen erklären [59]: jedes schubartige Abgleiten eines Scherbandes führt

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

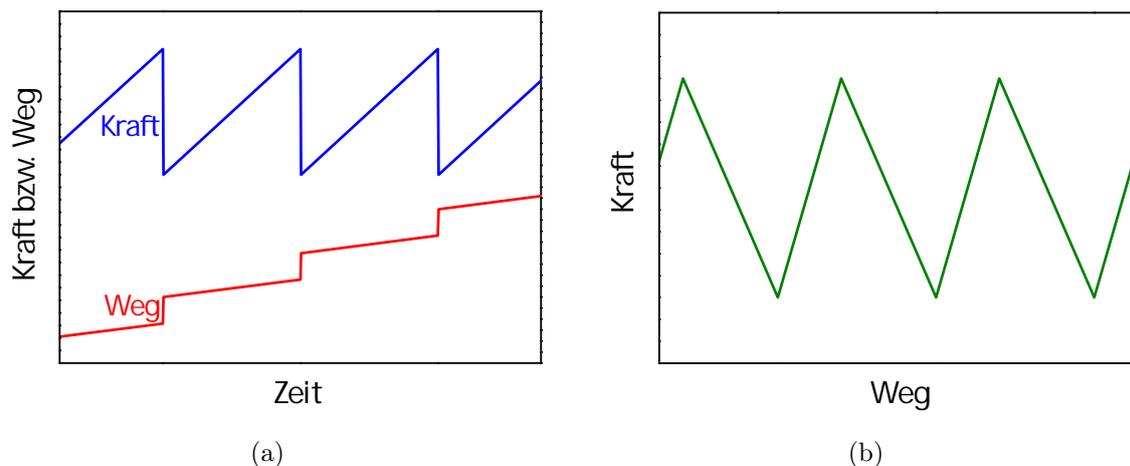


Abbildung 3.7: (a) Schematischer Verlauf des Kraft- bzw. Wegsignals bei der weggesteuerten, plastischen Druckverformung eines metallischen Glases über kalte Scherbänder sowie (b) die daraus resultierende Kraft-Weg-Kurve. Die kontinuierlichen Anstiege des Wegsignals in (a) sind jeweils auf eine Zunahme der elastischen Verformung zurückzuführen, während die Sprünge dem Abgleiten über das Scherband entsprechen und mit einem Kraftabfall einhergehen.

zu einer elastischen Entlastung der Probe sowie des Prüfrahmens und die dabei freigesetzte Energie beschleunigt das Scherband. Sobald die Energiefreisetzung aufgrund einer zu geringen Maschinensteifigkeit und/oder zu großer Probendimensionen einen kritischen Wert übersteigt, entsteht ein heißes Scherband, das infolge der damit einhergehenden Temperaturerhöhung nicht mehr gestoppt werden kann und zum Materialversagen führt [62, 65].

Für diese Arbeit ist im Folgenden hauptsächlich der Fall kalter Scherbänder von Bedeutung, der sich in einem Druckexperiment bei Raumtemperatur nur unter folgenden Bedingungen einstellt: einer Prüfmaschine mit hoher Steifigkeit, einer Verformungsgeschwindigkeit, die kleiner als die Geschwindigkeit des Scherbandes ist [59] sowie Probenabmessungen im Mikrometerbereich bis zu maximal einigen Millimetern [24, 62, 63, 65]. Mit diesem Verformungsmodus lassen sich große plastische Dehnungen erreichen, wobei das Lastsignal eines weggesteuerten Druckexperimentes ein Sägezahnprofil aufweist und der Verformungsweg in diskreten Sprüngen ansteigt (engl.: stick-slip behaviour, s. Abbildung 3.7(a), [59]). Weggesteuert bedeutet dabei, dass die von außen angelegte Verformung, beispielsweise der Fahrweg der Traverse, mit konstanter Rate zunimmt. Durch die Kombination beider Signale entsteht die Kraft-Weg-Kurve in Abbildung 3.7(b), für die ein sägezahnartiger Verlauf charakteristisch ist (engl.: serrated flow). Jeder Kraft-

abfall entspricht dabei einem ruckartigen Abgleiten über ein Scherband, was zu einem Anstieg des Verformungsweges führt [65]. Dieser Prozess wird im Folgenden auch als Scherereignis bzw. Scherinkrement bezeichnet. Sobald die von außen aufgezwungene Dehnung akkommodiert ist, kommt die plastische Deformation wieder zum Erliegen. Die Kraft steigt danach im weiteren Verlauf der Verformung erneut an, bis das nächste Scherinkrement ausgelöst werden kann.

Im Hinblick auf die Auswertung und Analyse der Verformung einer Pd-basierten Glasprobe in Kapitel 7.2 ist es erforderlich, diesen Verformungsmodus eines kalten Scherbandes bei einer Druckbelastung noch etwas detaillierter zu betrachten. Zunächst muss bei einem Vergleich verschiedener Experimente berücksichtigt werden, dass insbesondere die Größe eines Scherinkrementes (Scherdistanz) wegen des Einflusses der Maschinensteifigkeit sowie der Probenabmessungen eine experimentspezifische Größe und keinen Materialparameter darstellt [62, 65]. Außerdem ist zu beachten, dass sich hinsichtlich Anzahl und Orientierung der gebildeten Scherbänder im Wesentlichen zwei Fälle unterscheiden lassen, wobei zusätzlich auch das Aspektverhältnis von Höhe zu Durchmesser der Probe, geometrische Einschränkungen sowie Einspanneffekte einen Einfluss auf das beobachtete Materialverhalten haben [63, 66, 67].

Im Folgenden sollen diese zwei Fälle exemplarisch anhand der Studien [63, 67] skizziert werden, in denen die beiden unterschiedlichen Verformungsabläufe durch eine Variation des Aspektverhältnisses bei jeweils gleichem Probendurchmesser und unter jeweils gleichen Verformungsbedingungen realisiert werden konnten. Charakteristisch für den ersten Fall, der sich in den genannten Versuchsreihen bei einem Aspektverhältnis von 2:1 einstellte, ist die Ausbildung eines Hauptscherbandes, das durch wiederholte Aktivierung (nahezu) die gesamte plastische Verformung trägt (s. Abbildung 3.8(a)). Da mit diesem Verformungsverhalten eine Abnahme der belasteten (Querschnitts-) Fläche einhergeht, weist die zugehörige Kraft-Weg-Kurve sowie die daraus abgeleitete technische Spannungs-Dehnungs-Kurve im gezackten, plastischen Bereich einen abfallenden Verlauf auf. Mit einer Reduktion des Aspektverhältnisses wird einerseits das zuvor beschriebene Deformationsverhalten zunehmend erschwert bzw. behindert und andererseits fallen Einspanneffekte immer stärker ins Gewicht. Für Proben mit einem Aspektverhältnis von 1:1 wird deshalb das zweite Szenario beobachtet, das in Abbildung 3.8(b) schematisch gezeigt ist und zur Ausbildung mehrerer Scherbänder führt. Wie im vorherigen Fall sind diese zwar nahezu parallel zur maximalen Scherspannung ausgerichtet, allerdings auch in entgegengesetzten Richtungen, so dass es zu Schnittpunkten und Wechselwirkungen

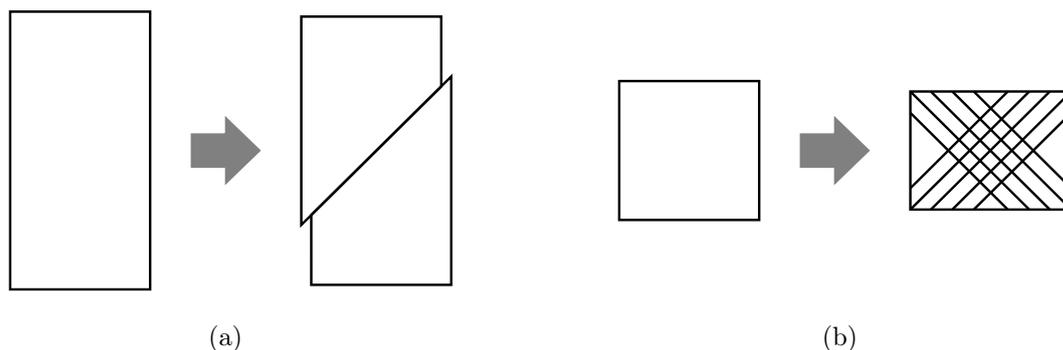


Abbildung 3.8: Hinsichtlich der Anzahl und Orientierung der Scherbänder lassen sich bei der Verformung von metallischen Gläsern im Wesentlichen zwei Fälle unterscheiden, die in Anlehnung an [67] exemplarisch für Druckproben mit variierendem Aspektverhältnis dargestellt sind: (a) die Ausbildung eines dominierenden bzw. (b) mehrerer und unterschiedlich orientierter Scherbänder.

kommt. Als Konsequenz beobachtet man makroskopisch eine homogene Formänderung wie bei der Druckverformung eines konventionellen Metalls, und weil dabei die Querschnittsfläche der Probe zunimmt, zeigt die Kraft-Weg-Kurve bzw. das daraus errechnete technische Spannungs-Dehnungs-Diagramm eine steigende Tendenz während der plastischen Deformation.

Vergleichbare Ergebnisse ließen sich unter anderem auch in [62, 64–66] erzielen. Durch eine Umrechnung auf wahre Spannungs-Dehnungs-Werte konnte in den Publikationen [64, 66, 67] zudem gezeigt werden, dass die zuvor beschriebene Ver- bzw. Entfestigung zu Beginn der plastischen Verformung in der Tat ausschließlich ein Artefakt der veränderten Querschnittsfläche darstellt und zur Aktivierung eines Scherinkrementes jeweils die gleiche Spannung erforderlich ist, d.h. ideal plastisches Verhalten vorliegt. Bei großen plastischen Dehnungen kann dagegen im ersten Fall auch im wahren Spannungs-Dehnungs-Diagramm eine Erweichung auftreten, die sich auf die Bildung von Rissen entlang der Hauptscherebene zurückführen lässt [64, 67].

3.3 Nanokristalline Metalle

Nach der Beschreibung der Plastizität in grobkristallinen und amorphen Metallen soll im Folgenden auf die Deformationsmechanismen im nanokristallinen (nk) Zustand eingegangen werden. Vor der Einführung der einzelnen Prozesse, die nach derzeitigem Stand

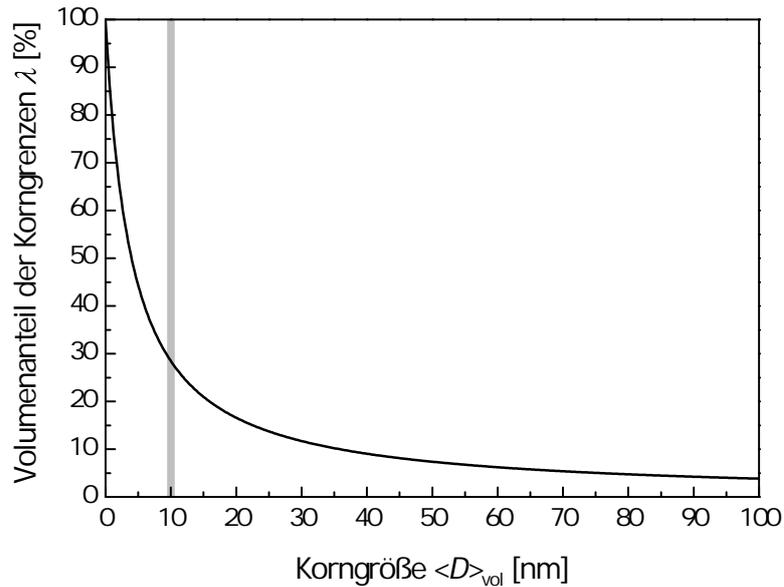


Abbildung 3.9: Volumenanteil der Korngrenzen λ als Funktion des volumengewichteten mittleren Korndurchmessers $\langle D \rangle_{\text{vol}}$. Bei der Berechnung von λ nach der Formel $\lambda = 3\delta / (3\delta + \exp(\ln \langle D \rangle_{\text{vol}} - \ln^2 \sigma))$ [68] wurde eine Korngrenzdicke δ von 1 nm [69] und für die Log-Normalverteilung der Korngröße eine Breite σ von 1,7 [70] zugrunde gelegt.

der Forschung als mögliche Träger der plastischen Verformung zur Verfügung stehen, ist es jedoch zunächst erforderlich, einige Besonderheiten nanokristalliner Materialien genauer zu betrachten.

3.3.1 Struktur und Eigenschaften nanokristalliner Metalle

Als nanokristalline Materialien bezeichnet man ganz allgemein Polykristalle mit einem Korndurchmesser von weniger als 100 nm. Der nanokristalline Bereich ist somit nach unten durch den Übergang zum amorphen Zustand begrenzt, während sich nach oben die ultrafeinkörnigen Materialien anschließen, die ihrerseits wiederum die Lücke zwischen 100 nm und 1 μm bis zum grobkristallinen Zustand füllen. Die wichtigste charakteristische Eigenschaft von nanokristallinen Materialien ist ein im Vergleich zu konventionellen Polykristallen deutlich erhöhter Volumenanteil an Korngrenzen, der mit sinkender Korngröße immer stärker zunimmt und bei einem $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von 10 nm bereits fast 30 % des Gesamtvolumens der Probe einnimmt (s. Abbildung 3.9). Da die Dichte in der Grenzfläche zwischen zwei Körnern aufgrund ihrer ungeordneten Struktur im Vergleich zum perfekten Kristall in der Größenordnung von 10 bis 20 % reduziert ist [4, 71], führt der

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

hohe Volumenanteil an Korngrenzen nicht nur zu einer Verringerung der sogenannten Bulkdicke von nanokristallinen Proben, sondern hat auch Auswirkungen auf alle damit verbundenen Materialeigenschaften wie beispielsweise die elastischen Moduln [4, 72]. Ähnlich wie bei amorphen Metallen geht mit dieser Dichtereduktion in den Korngrenzen ein freies Volumen einher, das im Fall von nanokristallinen Materialien allerdings meist als Exzessvolumen bezeichnet wird und deutlich größere Werte als in metallischen Gläsern annehmen kann. Alternativ bietet sich auch eine energetische Betrachtung der Grenzflächen an, wobei diesen eine Exzessenergie, die sog. Korngrenzenenergie, zugeordnet wird. Dieser zusätzliche Energiebeitrag der Probe kann - wie beispielsweise von *Ames et al.* an hochreinem Palladium beobachtet [73] - selbst bei Raumtemperatur einen Kornwachstumsprozess induzieren. Zur Stabilisierung der nanokristallinen Struktur ist daher das gezielte Einbringen von Verunreinigungen durch das Zulegieren anderer Elemente erforderlich.

Neben dem erhöhten Volumenanteil an Korngrenzen weisen nanokristalline Materialien in der Regel noch weitere strukturelle Besonderheiten auf, die mit dem jeweiligen Herstellungsprozess in Zusammenhang stehen. Für edelgaskondensierte Metalle ist beispielsweise eine annähernd äquiaxiale Kornstruktur [74] ohne Vorzugsrichtungen [75, 76] charakteristisch. Außerdem hat sich gezeigt, dass die Korngrenzen in Proben, die mittels dieses Verfahrens synthetisiert wurden, zunächst nicht in einer Gleichgewichtskonfiguration, sondern einem höherenergetischen Zustand vorliegen [77]. Im Fall von Pd₉₀Au₁₀ lässt sich dieser durch eine Wärmebehandlung im Temperaturbereich von ca. 80 bis 140 °C in eine relaxierte Konfiguration überführen, was der Freisetzung von Exzessenergie bzw. der Vernichtung von Exzessvolumen entspricht [78, 79].

3.3.2 Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle

Der große Volumenanteil an Korngrenzen hat nicht nur Auswirkungen auf die Dichte und alle damit korrelierten Materialeigenschaften, sondern auch auf das mechanische Verhalten. Denn die Korngrenzen stellen ganz allgemein Hindernisse für Versetzungen dar, was bewirkt, dass die konventionelle Versetzungsplastizität grobkristalliner Metalle im ultrafeinkörnigen und nanokristallinen Zustand mit sinkendem Korndurchmesser immer stärker eingeschränkt wird. Am einfachsten kann man sich dies am Beispiel einer Frank-Read-Quelle klarmachen. Da deren Ausdehnung auf einen Kristalliten begrenzt sein muss, lässt sich die zur Aktivierung mindestens erforderliche Scherspannung unter der Annahme $l = \frac{D}{2}$ mit Hilfe von Gleichung (3.5) grob zu $\tau_a > 2 \frac{Gb}{D}$ in Abhängigkeit von der Korngröße D abschätzen. Mit den Materialparametern von Pd₉₀Au₁₀ ($b = 276$ pm

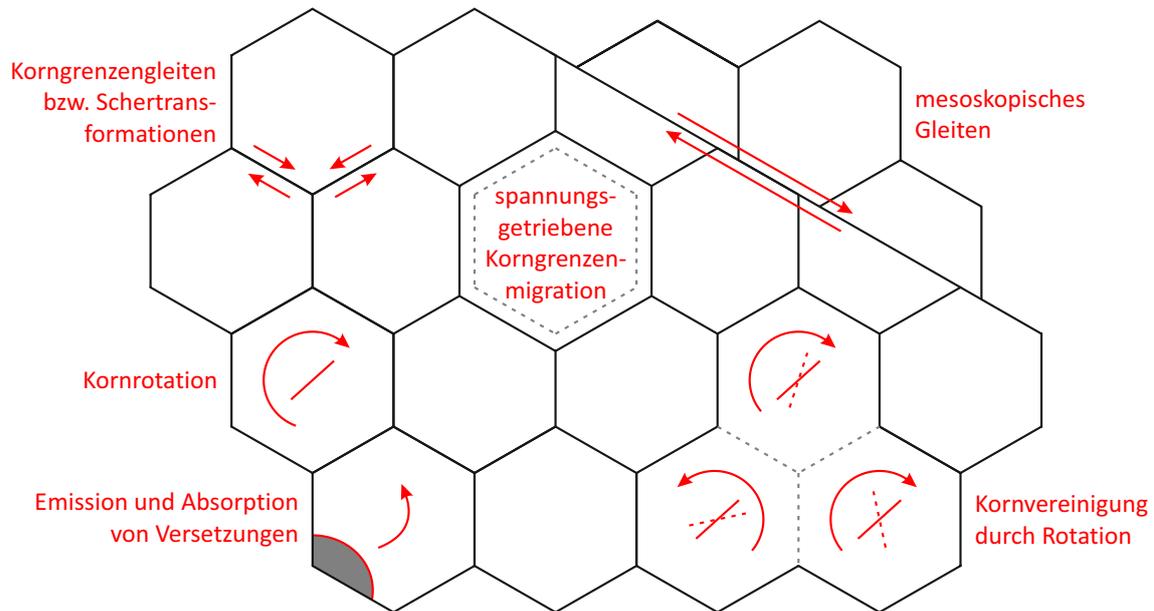


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der wichtigsten Verformungsmechanismen nanokristalliner Metalle.

und $G = 46 \text{ GPa}$ [4]) resultiert daraus für $D = 10 \text{ nm}$ ein τ_a von mindestens $2,55 \text{ GPa}$, was nach Gleichung (3.2) bei einem optimal orientierten Gleitsystem mit $m = 0,5$ einer von außen angelegten Normalspannung σ_a von $5,1 \text{ GPa}$ entspricht und deutlich über den in Kapitel 6 gemessenen Werten liegt. Diese zunehmende Einschränkung der konventionellen Versetzungsplastizität im ultrafeinkörnigen und nanokristallinen Zustand, die auch in Übereinstimmung zu weiteren Modellen steht [80], darf nicht mit der klassischen Hall-Petch-Relation aus Abschnitt 3.1.2 verwechselt werden, denn sie bedeutet vielmehr, dass die Plastizitätsmechanismen grobkristalliner Metalle mit sinkender Korngröße immer stärker unterdrückt werden und am unteren Ende der Nanoskala nahezu vollständig ausgeschaltet sind. Für die Plastizität von nanokristallinen Materialien müssen somit ganz oder zumindest teilweise andere Mechanismen verantwortlich sein.

Die wichtigsten der derzeit diskutierten Verformungsmechanismen für nanokristalline Metalle sind das Diffusions-Kriechen entlang von Korngrenzen (Coble-Kriechen, [76, 81]), das Korngrenzgleiten [82, 83], die scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration [84, 85], das mesoskopische Gleiten entlang einer gemeinsamen Korngrenze [86], die Nukleation, Emission und Absorption von (Partial-) Versetzungen an Tripellinien oder Korngrenzen [87, 88] sowie Kornrotationen, die ggf. auch zur Vereinigung mehrerer Kristallite führen können [89, 90]. Mit Ausnahme des Coble-Kriechens sind alle genannten Mechanismen in Abbildung 3.10 schematisch veranschaulicht. Im Kon-

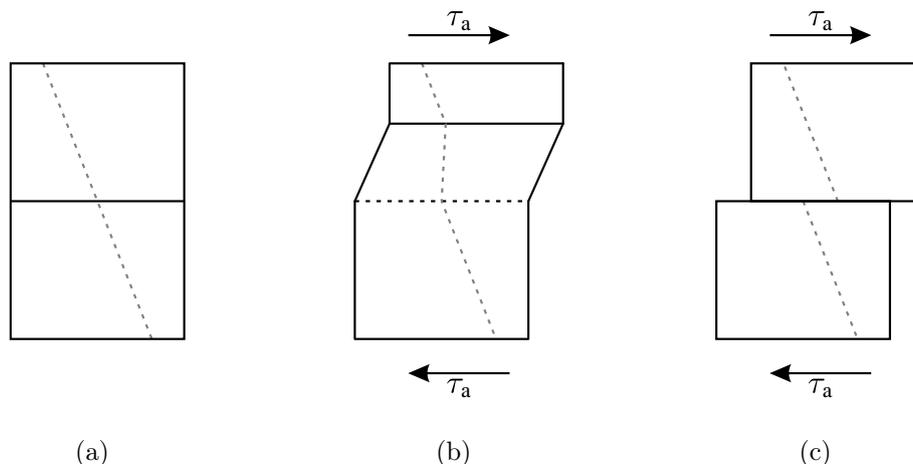


Abbildung 3.11: (a) Ausgangsmodell eines Bikristalls zur schematischen Darstellung (b) der scherspannungsgetriebenen Korngrößenmigration sowie (c) des Korngrößenverschiebens bei einer anliegenden Scherspannung τ_a (nach [84]). Zur besseren Veranschaulichung der unterschiedlichen Korngrößenbewegung bei den beiden Verformungsmechanismen ist zusätzlich eine Markerlinie eingezeichnet.

text der vorausgegangenen Ausführungen ist es nicht verwunderlich, dass bei all diesen Prozessen Grenzflächeneffekte involviert sind, weshalb bei der Beschreibung der Nanoplastizität auch der energetische Zustand der Korngrößen erheblich an Bedeutung gewinnt [25, 74]. Auf einige der eingeführten Mechanismen, die für die vorliegende Arbeit besonders relevant sind, wird im Folgenden noch etwas genauer eingegangen. Für weitergehende Erläuterungen zu allen anderen Verformungsprozessen sei auf die jeweils angegebenen Publikationen sowie den Übersichtsartikel von *Meyers et al.* [3] verwiesen.

Bei der Bewegung einer Korngrößen infolge einer angelegten Scherspannung τ_a unterscheidet man mehrere Fälle, von denen in Abbildung 3.11 zwei schematisch am Beispiel eines Bikristalls dargestellt sind: die scherspannungsgetriebene Korngrößenmigration (SGKGM) und das Korngrößenverschieben. Im ersten Fall geht mit einer Tangentialbewegung einer Grenzfläche auch eine Normalbewegung (Migration) einher, wobei das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskomponenten den sogenannten Kopplungsfaktor $\beta = v_{\parallel}/v_{\perp}$ definiert. Charakteristisch für diesen Mechanismus, der in der englischsprachigen Literatur auch kurz als „coupling“ bezeichnet wird, ist eine Veränderung der Größe der beteiligten Kristallite (s. Abbildung 3.11(b)). Im Gegensatz dazu bezeichnet das Korngrößenverschieben eine reine Starrkörpertranslation, die die Volumina der beteiligten Körner unverändert lässt und nach Abbildung 3.11(c) in einer parallelen Verschiebung der Markerlinie resultiert. Wie ausführlich von *Grewer et al.* in [9, 10] erläutert, stammt

der Begriff des Korngrenzengleitens ursprünglich von konventionellen Metallen, in denen die Gleitprozesse nach Rachinger bzw. Lifshitz bei erhöhten Temperaturen und unter Beteiligung eines Akkommodationsmechanismus ablaufen. Zwar hat sich der Begriff des Korngrenzengleitens auch bei nanokristallinen Metallen eingebürgert, aber die einzelnen Körner können in einem ausgedehnten, dreidimensionalen, nanokristallinen Gefüge nicht einfach Starrkörpertranslationen vollziehen, ohne ihre Nachbarn zu berücksichtigen [82]. Molekulardynamische Simulationen bestätigen, dass unter den genannten Bedingungen irreversible Gleitprozesse meist auf einzelne Korngrenzensegmente begrenzt sind [39, 91] und auf atomarer Skala aus einer Reihe von lokalen, mit Schertransformationen vergleichbaren Umordnungsprozessen resultieren [17, 92, 93]. Vor diesem Hintergrund und angesichts der in Kapitel 6 diskutierten großen Anzahl von Übereinstimmungen im Verformungsverhalten von kristallinen Materialien am unteren Ende der Nanoskala einerseits und metallischen Gläsern andererseits werden im Folgenden lokale, irreversible Verformungsprozesse in den Korngrenzen allgemein als Schertransformationen (ST) und nicht als Korngrenzengleiten bezeichnet.

Die zweite Anmerkung betrifft die Aktivität von Partialversetzungen (PVA). Nach den gängigen Modellen bzw. den Beobachtungen in MD-Simulationen [39, 87, 88] lassen sich am unteren Ende der Nanoskala Partialversetzungen an Spannungskonzentrationen von Tripellinien bzw. Korngrenzen nukleieren und nach dem Überwinden von Haltekräften in das Innere des Kristalls emittieren. Anschließend durchläuft die Partialversetzung das Korn, wobei sie eine Spur in Form eines Stapelfehlers bzw. eines Verformungszwillings zurücklassen kann [75, 76, 94], bis sie von der Korngrenze auf der gegenüberliegenden Seite wieder absorbiert wird. Im Vergleich mit der konventionellen Versetzungsplastizität weist dieser Deformationsmechanismus folglich zwei grundlegende Unterschiede auf: Zum einen liegen die Versetzungen zu Beginn der Belastung noch nicht beweglich im Kristallgitter vor, sondern müssen zuerst erzeugt werden, d.h. die PVA läuft nukleationskontrolliert ab. Und zum Zweiten führt die Absorption zu einer drastischen Reduktion der Wechselwirkungen zwischen Versetzungen, die nach Abschnitt 3.1.2 maßgeblich für die Kaltverfestigung von grobkristallinen Metallen sind.

Alle zuvor eingeführten Deformationsmechanismen konnten in experimentellen Studien und/oder molekulardynamischen Computersimulationen bereits nachgewiesen werden, und es sind jeweils detaillierte theoretische Modelle verfügbar. Im Gegensatz zu Versetzungen in grobkristallinen Metallen und Schertransformationen in metallischen Gläsern existiert somit in nanokristallinen Materialien nicht ein grundlegender Fließ-

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

defekt bzw. Mechanismus, auf dem die gesamte Plastizität basiert, sondern vielmehr konkurrieren und kooperieren eine Vielzahl möglicher Prozesse. Bei der Erforschung der Nanoplastizität rückt deshalb seit einigen Jahren verstärkt die Frage in den Vordergrund, wie das Zusammenspiel der verschiedenen Deformationsmechanismen in einer realistischen dreidimensionalen Mikrostruktur in Abhängigkeit von extrinsischen und intrinsischen Faktoren wie beispielsweise Dehnrates, Temperatur, Korngröße und Stapelfehlerenergie aussieht. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei, dass die verschiedenen aktiven Mechanismen in einer kompatiblen Art und Weise interagieren müssen, um große plastische Verformungen zu ermöglichen.

Die Beantwortung dieser Frage erfordert es, Prozesse auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen zu berücksichtigen: von instantan ablaufenden Mechanismen auf atomarer Ebene wie beispielsweise Schertransformationen bis hin zur Rissausbreitung, die sich makroskopisch über die gesamte Probe erstrecken kann oder Kriechprozessen mit charakteristischen Zeitskalen von Stunden oder sogar Tagen (vgl. [91]). Da keine experimentelle Methode oder Computersimulation den gesamten erforderlichen Bereich auf der Zeit- und Längenskala abdecken kann, ist zur Entschlüsselung der Nanoplastizität eine Kombination der Ergebnisse verschiedener Studien und Ansätze mit ihren jeweiligen Stärken und Schwächen unabdingbar, die idealerweise am gleichen Materialsystem durchgeführt wurden. Für das vollständig mischbare Legierungssystem Palladium-Gold, welches den Schwerpunkt der DFG-Forschergruppe FOR 714 bildete, in deren Rahmen auch die vorliegende Arbeit entstand, sind inzwischen zahlreiche Untersuchungen publiziert. Diese bilden die Grundlage für die Literaturübersicht zum Ablauf der plastischen Verformung in Volumenproben aus nanokristallinem Palladium bzw. $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ im folgenden Abschnitt.

3.3.3 Ablauf und Zusammenspiel der Deformationsmechanismen in nanokristallinem Palladium

Basierend auf den Ergebnissen von aktuellen experimentellen Untersuchungen [9, 10] und molekulardynamischen Simulationen [39–41] zeichnet sich ein immer konsistenteres Bild zur Abfolge und zum Zusammenspiel der verschiedenen Deformationsmechanismen in nanokristallinem Palladium bzw. $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einer Korngröße von ungefähr 10 nm unter einer Scherkompressions- bzw. Druckbelastung bei Raumtemperatur ab. Dieses soll im Folgenden anhand von mikroskopischen Prozessen sowie experimentell zugänglichen Parametern detailliert beschrieben und später zur Interpretation der im Rahmen dieser

Arbeit durchgeführten Experimente herangezogen werden. Die einzelnen Verformungsstadien sind in den Abbildungen 3.12 und 3.13 auch schematisch dargestellt.

Zu Beginn der Verformung verläuft die Spannungs-Dehnungs-Kurve zunächst linear (Bereich I) und die von außen aufgebrachte Belastung verteilt sich im nanokristallinen Material sowohl auf die Kristallite als auch die Korngrenzen. In den kristallinen Bereichen führt die angelegte Spannung zu einer elastischen Dehnung des Kristallgitters ε_{hkl} (s. Abbildung 3.12(a)), die eine $\{\text{hkl}\}$ -Abhängigkeit aufweist und in den einzelnen Körnern je nach Orientierung zur Belastungsrichtung unterschiedlich stark ausgeprägt ist [9]. Diesen Effekt bezeichnet man auch als elastische Anisotropie des Gitters.

Im Vergleich zu den Kristalliten weisen die Korngrenzen aufgrund des Exzessvolumens eine verringerte Dichte und damit auch eine Reduktion der elastischen Moduln auf, die für den Schermodul G etwa 50 % beträgt [4]. Dies führt dazu, dass die Korngrenzen eine deutlich größere Dehnung als die defektfreien kristallinen Bereiche aufnehmen können [91, 95]. Da in den Korngrenzen eine sehr heterogene Struktur vorliegt, lässt sich lokal schon gegen Ende dieses Verformungsbereiches die Aktivierungsbarriere von irreversiblen Scherverformungen, d.h. von Schertransformationen, erreichen, was in den MD-Simulationen in Referenz [40] bereits bei einer Entlastung im linearen Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve zu einer plastischen Dehnung führt. Auch die Erkenntnis, dass im Laufe dieses Bereichs der Anteil der Korngrenzenplastizität zur Gesamtverformung auf ca. 50 % ansteigt, spricht dafür, dass neben den elastischen lokal auch bereits plastische Verformungsprozesse einsetzen können (s. Abbildung 1.1 bzw. 6.11, [9]).

Mit einer weiteren kontinuierlichen Zunahme der von außen angelegten Belastung kann die Aktivierungsspannung für irreversible Schertransformationen in den Korngrenzen an immer mehr Stellen im Korngrenzenetzwerk erreicht werden (s. Abbildung 3.12(b)). Dies führt zu einer Abweichung der Spannungs-Dehnungs-Kurve vom linearen Verlauf. Die Spannung, bei der diese Abweichung beobachtet wird, bezeichnet man als Mikrofließspannung σ_m und den darauffolgenden Verformungsbereich als Mikroplastizität (Bereich II)¹. Auch wenn in diesem Bereich die elastische Gitterdehnung der Kristallite weiter zunimmt [9], so dominiert in diesem Stadium die Korngrenzenplastizität,

¹An dieser Stelle wird den Abschnitten 6.2 und 7.3 vorgegriffen, wonach man bei Materialien mit heterogener Mikrostruktur zwischen der Mikrofließspannung σ_m und der makroplastischen Fließspannung σ_y unterscheiden kann: während σ_m der Abweichung vom linearen Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve aufgrund von lokalen Verformungsereignissen entspricht, kennzeichnet σ_y die Spannung, ab der sich die irreversible Verformung über die gesamte Probe erstreckt.

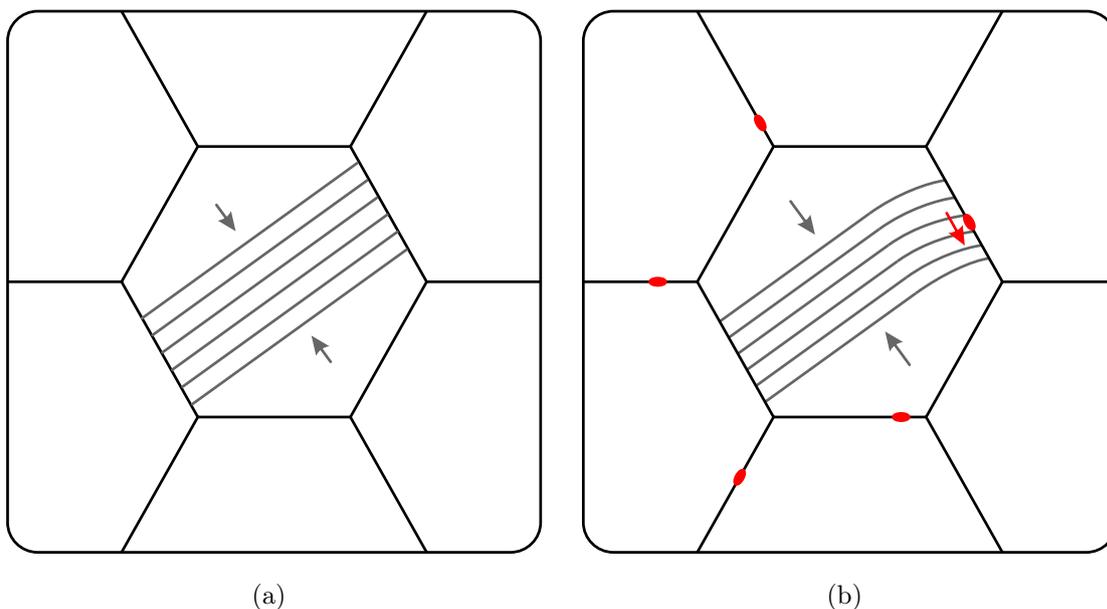


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Ablaufs der Verformung in den Bereichen I und II. (a) In Bereich I führt die von außen angelegte Druckbelastung zunächst zu einer elastischen Stauchung des Kristallgitters, die hier exemplarisch für die $\{111\}$ -Ebenen des mittleren Kornes dargestellt ist. (b) Bei einer Zunahme der angelegten Spannung setzen in der Mikroplastizität (Bereich II) zusätzlich Schertransformationen in den Korngrenzen ein, die durch rote Punkte veranschaulicht sind und die zusammen mit der elastischen Anisotropie des Kristallgitters zu lokalen Verzerrungen der Gitterebenen führen können.

die ein zeitabhängiges und viskoses Verhalten aufweist [10, 40], das Deformationsverhalten. Nicht-linear elastische Effekte im Kristallgitter kann man dagegen als Ursache für die Krümmung der Spannungs-Dehnungs-Kurve ausschließen, da zum einen durch in-situ Röntgenbeugung gezeigt werden konnte, dass die Gitterdehnung linear bis zur Sättigung ansteigt [9] und sich zum anderen in MD-Simulationen eine deutliche plastische Dehnung nach der Entlastung aus dem mikroplastischen Bereich nachweisen ließ [40].

Es ist anzumerken, dass in nanokristallinen Volumenmaterialien - im Gegensatz zu Nanodrähten - Gleitprozesse in den Korngrenzen als Folge einer angelegten Scherspannung nicht als Starrkörpertranslationen zu betrachten sind [39, 91]. Vielmehr bewirkt das komplexe Korngrenzennetzwerk, dass bei der Aktivierung einer Schertransformation nur ein bzw. mehrere Korngrenzensegmente eines Kristallits eine irreversible Deformation erfahren. Wie in den MD-Simulationen in [39] gezeigt wurde, geht deshalb mit der Korngrenzenplastizität eine inhomogene elastische Dehnung bzw. Verzerrung des

Kristallgitters einher (s. Abbildung 3.12(b)). Dabei erfahren jedoch nur die Atome in der Nähe von Korngrenzen signifikante Verschiebungen, während Atome im Inneren des Kristallits eher ortsfest bleiben. Außerdem entscheidet die Steifigkeit der Kristallite und Korngrenzen darüber, in welchem Verhältnis diese elastische Dehnung auf die angrenzenden Körner verteilt wird.

Als Folge der elastischen Anisotropie des Kristallgitters sowie der Aktivierung von Schertransformationen in den Korngrenzen kommt es aufgrund der Kompatibilitätsbedingungen des Polykristalls insbesondere an Tripellinien, die die Grenze zwischen drei Kristalliten beschreiben, zum Aufbau von Spannungskonzentrationen. Diese Spannungen sind bereits ausreichend, um embryonale Versetzungsstrukturen an Korngrenzen zu nukleieren [39], aber offenbar noch nicht groß genug, um eine Emission dieser Partialversetzungen in das Kristallinnere zu bewirken. Denn in Bereich II konnte eine Aktivität von Partialversetzungen (PVA), genau wie eine Beteiligung der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration (SGKGM), weder in den in-situ Röntgenexperimenten in Referenz [9] noch in den MD-Simulationen [39, 41] nachgewiesen werden.

In experimentell durch in-situ Röntgendiffraktion zugänglichen Größen äußert sich das in den Bereichen I und II beschriebene Verformungsverhalten in einer konstanten Korngröße (keine nachweisbare SGKGM), einer homogenen Intensitätsverteilung (keine nachweisbare PVA) sowie einer Zunahme der Gitterdehnung ε_{hkl} und der Mikroverzerrung ε_{rms} [9]. Letztere ist dabei ein Maß für die mittlere quadratische Abweichung der lokalen Gitterkonstanten a vom Mittelwert a_0 . Die Ursache der Mikroverzerrung in nanokristallinen Materialien sind langreichweitige Verschiebungsfelder des Kristallgitters, die aus geometrischen Randbedingungen des Polykristalls resultieren und bereits im unbelasteten Zustand der Probe zu einem signifikanten Wert für ε_{rms} führen [96]. Während der bisher betrachteten Verformungsstadien tritt ein weiterer Anstieg der Mikroverzerrung auf, der mit dem Anlegen der Belastung beginnt und zu dem mehrere Faktoren beitragen: die Anisotropie der elastischen Gitterdehnung sowie die heterogene elastische Verzerrung von Gitterebenen durch Scherprozesse in den Korngrenzen und Spannungskonzentrationen an Tripellinien. Dabei ist anzumerken, dass im Gegensatz zu ultrafeinkörnigen Materialien kein Zusammenhang zwischen der Zunahme der Mikroverzerrung und der Versetzungsplastizität besteht [41, 96].

Bei einer weiteren Erhöhung der von außen angelegten Belastung ist die elastische Gitterdehnung zunehmend ausgeschöpft und erreicht einen Sättigungswert [9]. Die Spannungskonzentrationen an Korngrenzen und Tripellinien steigen dagegen weiter an, bis

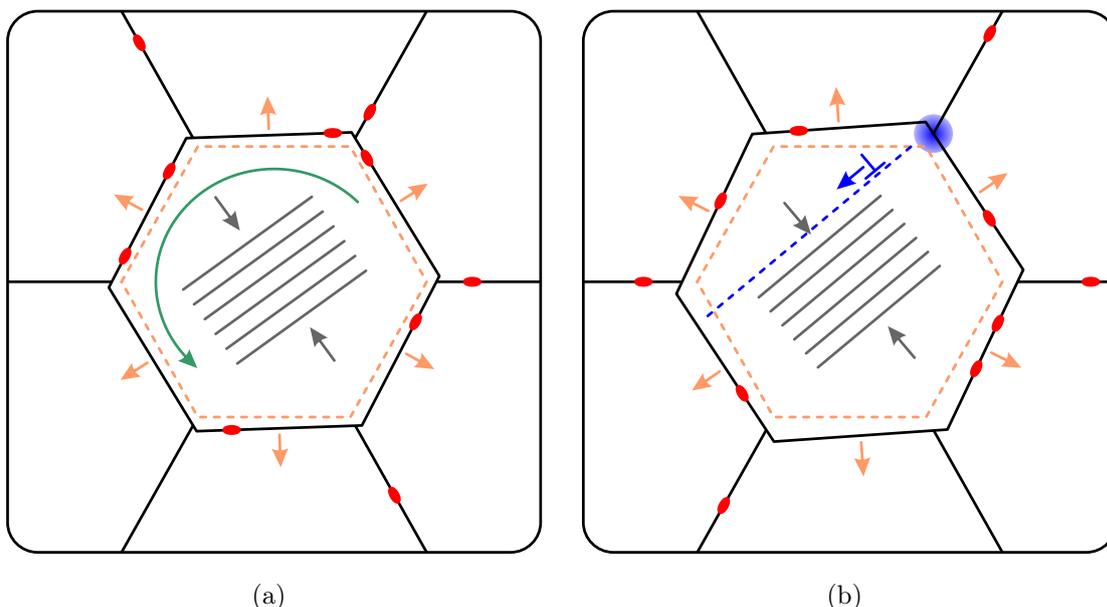


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Ablaufs und des Zusammenspiels der Deformationsmechanismen in Bereich III. (a) Nachdem die Gitterelastizität weitgehend ausgeschöpft ist, trägt nun zusätzlich zu den Schertransformationen (rote Punkte) auch die scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration zur Verformung bei. Beide Prozesse können eine Kornrotation bewirken und so auch den Schmid-Faktor der $\{111\}$ -Ebenen erhöhen. (b) Dies begünstigt die Nukleation und Emission von Partialversetzungen aus Spannungskonzentrationen an Tripellinien (blauer Kreis), die das Korn durchlaufen und auf der gegenüberliegenden Seite wieder von der Korngrenze absorbiert werden.

schließlich die Aktivierungsspannungen für alternative Mechanismen wie die Emission und das Gleiten von Partialversetzungen oder das scherspannungsgetriebene Kornwachstum erreicht sind (Bereich III). In den zitierten Arbeiten findet dieser Übergang von Bereich II zu III bei einer aufgebrachtten Dehnung von etwa 3 bis 4% statt.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der dritte Bereich insbesondere bei noch größeren Dehnungen mit der makroplastischen Verformung assoziiert werden kann. Da es allerdings in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Ansätze und Methoden zur Festlegung der makroplastischen Fließspannung σ_y auf Basis von Spannungs-Dehnungs-Kurven gibt (s. ausführliche Beschreibung in Abschnitt 6.2), die damit ausgewerteten Zahlenwerte von weiteren Faktoren wie beispielsweise der Dehnrates abhängen [74] und zudem im Kontext von MD-Simulationen häufig mikroskopische statt makroskopische Parameter zur Einteilung von Verformungsstadien herangezogen werden, wird im Rahmen dieser Literaturübersicht als Grenze zwischen den Bereichen II und III das Einsetzen weiterer

Verformungsmechanismen gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

Um also weiterhin eine plastische Verformung des Materials zu realisieren, wird das Spektrum der aktiven Verformungsmechanismen in Bereich III erweitert, was eine Umverteilung der Spannung ermöglicht und zu einem komplexen Zusammenspiel der einzelnen Prozesse führt (s. Abbildung 3.13). Allerdings dominiert auch in diesem Verformungsstadium in Übereinstimmung der genannten Experimente und Simulationen die Korngrenzenplastizität deutlich den Verformungsprozess. Beispielsweise konnte mittels in-situ Röntgendiffraktion an $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ ermittelt werden, dass Schertransformationen in Bereich III zwischen 65 und 80 % der Verformung tragen (s. Abbildung 1.1, [9]), was in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen einer dehnraten- und temperaturabhängigen Messreihe am gleichen Materialsystem steht, die jedoch auf der Analyse von Aktivierungsparametern beruhte [10]. Die Gitterelastizität, Korngrenzenmigration und Partialversetzungsaktivität übernehmen folglich zusammen die restlichen Prozentanteile.

Im Hinblick auf das Einsetzen zusätzlicher Mechanismen zeigen die Experimente zur in-situ Röntgendiffraktion ein unterschiedliches Verhalten für die scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration, die sich in einer Zunahme der Korngröße äußert, sowie die Emission und das Gleiten von Partialversetzungen, welche zur Ausbildung einer schwachen Verformungstextur in der Intensitätsverteilung führen (vgl. Abbildung 8.14(a) auf Seite 164). Denn während die Korngrenzenmigration relativ schnell einsetzt, steigt der Anteil der Partialversetzungsaktivität zur Gesamtverformung nur langsam und kontinuierlich an [9]. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in [39] und ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Kristallite erst besser zur optimalen Gleitrichtung (45° relativ zur äußeren Belastungsrichtung) orientiert werden müssen. Dieser Prozess kann sowohl durch Kornrotationen, die mit der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration einhergehen, als auch durch Schertransformationen in den Korngrenzen, die ebenfalls Rotationen ermöglichen können, realisiert werden (s. Abbildung 3.13(a)).

Die Beobachtung, dass die Intensitätsmaxima im Vergleich zu konventionellen, grobkristallinen Metallen sehr breit sind, könnte folglich darauf zurückzuführen sein, dass die optimale Ausrichtung des aktiven Gleitsystem unter einem Winkel von 45° in vielen Kristalliten nur annähernd erreicht werden konnte [9]. Eine weitere mögliche Erklärung für die Breite der Intensitätsmaxima ist die Beobachtung in MD-Simulationen, dass Partialversetzungen zwar auf einem Gleitsystem mit hohem, aber nicht zwangsläufig maximalem Schmid-Faktor nukleiert und emittiert werden [39]. Dies steht in Übereinstimmung mit

3 Grundlagen der Verformungsmechanismen

der Annahme, dass für die Nukleation bzw. Emission maßgeblich Spannungskonzentrationen an Tripellinien verantwortlich sind (s. Abbildung 3.13(b)), die natürlich auch bei nicht optimal ausgerichteten Gleitsystemen auftreten können, und das Gleitsystem selbst somit ein zweitrangiges Entscheidungskriterium darstellt. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch auch, dass nicht alle hohen Spannungskonzentrationen eine Partialversetzung nukleieren und emittieren können, beispielsweise wenn diese mit Gleitsystemen mit sehr niedrigem Schmid-Faktor oder hohen Haltekräften bei der Emission korreliert sind (vgl. [39, 91]). Versetzungen dienen somit eher als Akkommodationsmechanismus, was in Übereinstimmung mit der im Vergleich zu konventionellen Metallen schwach ausgeprägten Textur und ihrem relativ geringen Beitrag zur Gesamtverformung in der Größenordnung von 10 % steht [9, 39].

Außerdem dürfen in Bereich III komplexe Wechselwirkungen der einzelnen Mechanismen untereinander sowie mit der Mikrostruktur nicht vernachlässigt werden. Beispielsweise kann neben den bereits erwähnten Spannungskonzentrationen an Tripellinien auch das Kornwachstum infolge der Korngrenzenmigration die Partialversetzungsaktivität mit steigender Dehnung weiter begünstigen. Die Partialversetzungen selbst wiederum durchlaufen nach der Emission ungehindert das Korn und werden von der gegenüberliegenden Korngrenze absorbiert, was zu einer Abscherung des Kristallits führt und den Aufbau neuer Spannungskonzentrationen hervorrufen kann. Das breite Spektrum an aktiven Verformungsprozessen bewirkt somit eine ständige Umverteilung der Spannungen im Gefüge.

Abschließend bleiben noch drei Punkte anzumerken: Zum Ersten lässt sich auf der Basis von experimentell bestimmten Aktivierungsparametern [10] und molekulardynamischen Zeitkonstanten [40] ausschließen, dass Kriechprozesse bei Raumtemperatur nennenswert zur Deformation von nanokristallinem Palladium bzw. $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einer Korngröße von 10 nm beitragen. Zum Zweiten zeigen MD-Simulationen, dass in Bereich III auch die Ausbildung von Rissen bzw. Kavitäten an Tripellinien sowie deren Wachstum in Abhängigkeit des Belastungszustandes eine signifikante Auswirkung auf das Verformungsverhalten von nanokristallinen Materialien haben kann [39, 91], worauf detaillierter bei der Diskussion des Materialversagens in Kapitel 8 eingegangen wird. Zum Dritten ist zu beachten, dass die Ergebnisse der Simulationen in [39, 40] trotz der molekulardynamischen Equilibrierung der Simulationszelle bei hohen Temperaturen im Anschluss an die Modellierung charakteristisch für Nicht-Gleichgewichtszustände sind, wie sie experimentell in wie hergestellten Proben vorliegen [40]. Dies wird durch die gute Übereinstimmung des Ablaufs und des Zusammenspiels der Verformungsprozesse mit

den experimentellen Studien [9, 10] an wie hergestellten Proben bestätigt. Im Gegensatz dazu kann eine Relaxation der Korngrenzen in stabile Gleichgewichtszustände mit niedrigerer Exzessenergie - genau wie eine signifikante Verringerung der Stapelfehlerenergie - das Einsetzen und das Zusammenspiel der einzelnen Mechanismen deutlich verändern [74]. Deshalb sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die vorhergehende Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung nur für Proben aus nanokristallinem Palladium bzw. Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm im wie hergestellten Zustand bei Raumtemperatur gilt, wie sie ihm Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Kapitel 4

Grundlagen der thermischen Aktivierungsparameter

Neben der kontinuumsmechanischen Behandlung der Plastizität und der Betrachtung der auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse existiert noch ein drittes, weit verbreitetes Konzept zur Beschreibung des irreversiblen Materialverhaltens, das auf einem thermodynamischen bzw. kinetischen Ansatz sowie daraus abgeleiteten Aktivierungsparametern beruht. Auch wenn diese Theorie ursprünglich für grobkristalline Metalle entwickelt wurde, lässt sie sich problemlos auf nanokristalline und amorphe Materialien übertragen, da sie nicht an einen speziellen Verformungsmechanismus gekoppelt ist. In den folgenden Abschnitten soll das Konzept der thermischen Aktivierung sowie des Scher- und Druckaktivierungsvolumens in Anlehnung an die Ausführungen von *Argon* in [52] kurz skizziert werden. Weitergehende Informationen und Beschreibungen sind darüber hinaus auch in Referenz [97] zu finden.

4.1 Thermische Aktivierung der Plastizität

Die thermodynamische bzw. kinetische Beschreibung der Plastizität basiert auf einem abstrakten Scherprozess, über den zunächst keine weiteren Informationen bekannt sein müssen. Die einzige Annahme, die vorausgesetzt wird, besteht darin, dass sich große Deformationen nur mit Hilfe von lokalen Scherprozessen bewerkstelligen lassen. In Abbildung 4.1 ist dieser Ansatz schematisch für das Materialvolumen V dargestellt, in dem ein Bereich Ω_f existiert, der beim Anlegen einer hinreichend großen Spannung τ_a durch die Aktivierung eines Scherprozesses die Verformung $\Delta\gamma_f$ erfährt und das Gesamtsystem vom Ausgangszustand A in den verzerrten Zustand B überführt. Diese beiden Konfigu-

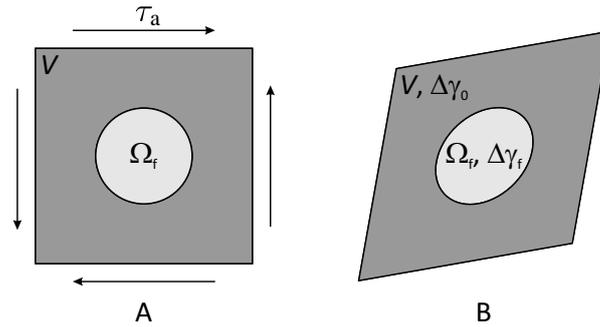


Abbildung 4.1: Modell einer Scherverformung zur thermodynamischen Beschreibung der Plastizität (nach [52, 74]). Legt man im Ausgangszustand A eine Scherspannung τ_a an ein Materialvolumen V an, ruft diese im Volumenelement Ω_f einen Scherprozess hervor, der Ω_f um $\Delta\gamma_f$ dehnt. Das Gesamtsystem V wird dadurch in den verzerrten Endzustand B überführt, der durch die Scherung $\Delta\gamma_0$ charakterisiert ist.

rationen des Volumens V werden durch die aufgebrachten Scherdehnungen $\gamma_A = 0$ bzw. $\gamma_B = \Delta\gamma_0$ charakterisiert, wobei sich letztere über

$$\Delta\gamma_0 = \Delta\gamma_f \frac{\Omega_f}{V} \quad (4.1)$$

aus der Deformation $\Delta\gamma_f$ des Volumenelementes Ω_f berechnen lässt.

Mit der beschriebenen Verformung des Gesamtsystems geht eine Änderung der Helmholtz Freien Energie einher. Stellt man sich in einem Gedankenexperiment die Transformation vom Zustand A in den Zustand B als Abfolge infinitesimaler Verformungsinkremente $d\gamma_a$ im erzwungenen Gleichgewicht vor, lässt sich der Verlauf der Helmholtz Freien Energie $F(\gamma_a)$ als Funktion der Scherung aufzeichnen. Dieser weist typischerweise eine ähnliche Charakteristik wie die Beispielfunktion in Abbildung 4.2(a) auf, d.h. zur Aktivierung des Scherprozesses muss eine Energiebarriere überwunden werden. Für die thermodynamische Betrachtung der Plastizität hat es sich allerdings als sinnvoll erwiesen, statt $F(\gamma_a)$ den Scherwiderstand

$$\tau(\gamma_a) = \frac{1}{V} \frac{\partial F(\gamma_a)}{\partial \gamma_a} \quad (4.2)$$

zu betrachten, der proportional zur ersten Ableitung der Helmholtz Freien Energie nach der aufgebrachten Scherung γ_a ist. Wie in Abbildung 4.2(b) gezeigt, durchläuft auch der Scherwiderstand ein Maximum, dessen Barrierenhöhe man als Grenzspannung $\hat{\tau}$ bezeichnet.

Um nun das Gesamtsystem vom Zustand A in den Zustand B zu verformen, existieren zwei Möglichkeiten: entweder eine rein mechanische Überwindung der Aktivierungsbarriere durch das Anlegen einer Scherspannung τ_a , die mindestens der Grenzspannung $\hat{\tau}$

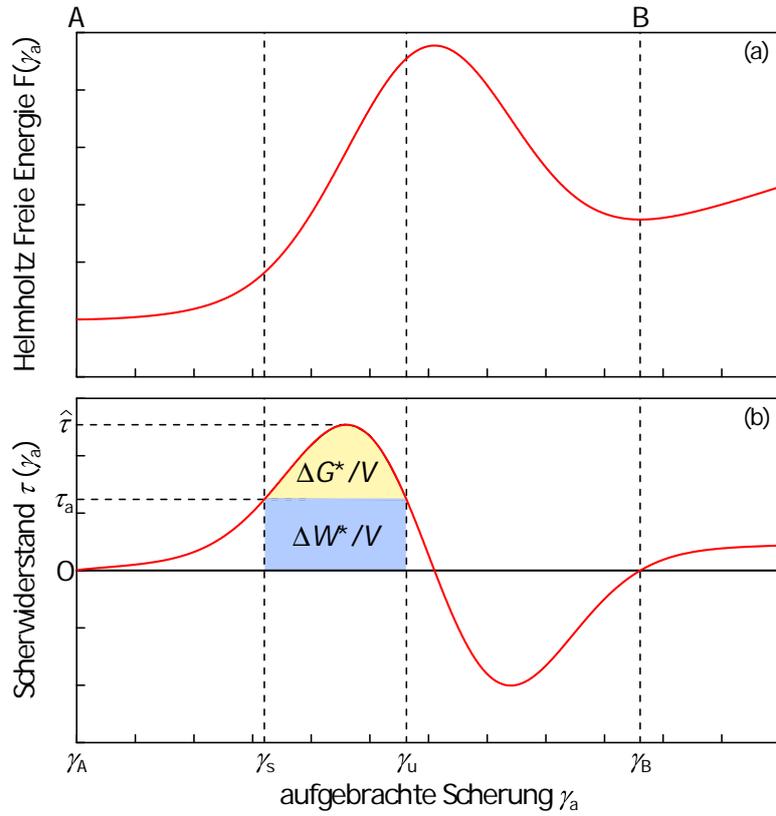


Abbildung 4.2: (a) Typischer Verlauf der Helmholtz Freien Energie F und (b) des Scherwiderstandes τ bei der Aktivierung eines plastischen Scherprozesses in Abhängigkeit der Scherung γ_a . Die Funktionsverläufe wurden freundlicherweise von *Manuel Grewer* zur Verfügung gestellt und sind Referenz [74] entnommen.

entspricht, oder aber bei geringeren Spannungen $\tau_a < \hat{\tau}$ mit Hilfe von thermischer Aktivierung. Im zweiten Fall steht τ_a nach Abbildung 4.2(b) an den beiden Stellen γ_s und γ_u in einem Gleichgewicht mit dem Scherwiderstand τ . Zum Übergang vom stabilen Zustand γ_s in das instabile Gleichgewicht γ_u ist die Helmholtz Freie Energie

$$\Delta F^* = V \int_{\gamma_s}^{\gamma_u} \tau(\gamma_a) d\gamma_a \quad (4.3)$$

nötig, wozu die angelegte Spannung τ_a die mechanische Arbeit

$$\Delta W^* = V \int_{\gamma_s}^{\gamma_u} \tau_a d\gamma_a = V \tau_a (\gamma_u - \gamma_s) \quad (4.4)$$

4 Grundlagen der thermischen Aktivierungsparameter

beiträgt. Die Differenz zwischen ΔF^* und ΔW^* entspricht bei konstanter Teilchenzahl und bei konstantem Druck gerade der Gibbs Freien Enthalpie ΔG^* [74], für die

$$\Delta G^* = \Delta F^* - \Delta W^* = V \int_{\gamma_s}^{\gamma_u} (\tau(\gamma_a) - \tau_a) d\gamma_a \quad (4.5)$$

gilt. Sobald es gelingt, die Aktivierungsenergie ΔG^* durch thermische Energiefluktuationen aufzubringen, lässt sich die Barriere auch schon bei anliegenden Spannungen $\tau_a < \hat{\tau}$ überwinden und das System kann in das instabile Gleichgewicht γ_u überführt werden, welches man auch als Sattelpunktskonfiguration bezeichnet. Instabil bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich das Material bei einer Entlastung selbst bis zur Dehnung γ_B weiter verformt bzw. - sollte die äußere Spannung auch nach dem Passieren der Barriere weiterhin anliegen - bis zu einem noch größeren Wert γ_s' , der nicht im Diagramm 4.2(b) eingezeichnet ist und an dem τ_a wieder in einem stabilen Gleichgewicht mit dem Scherwiderstand steht.

Die Aktivierungsrate R der betrachteten plastischen Verformung $A \rightarrow B$ durch thermische Aktivierung lässt sich durch die Gleichung

$$R = \nu_G \exp\left(-\frac{\Delta G^*(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

beschreiben, wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Die Exponentialfunktion, der sogenannte Boltzmann-Faktor, gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, dass die benötigte thermische Aktivierungsenergie ΔG^* durch Energiefluktuationen bei der Temperatur T bereitgestellt werden kann und ν_G entspricht der charakteristischen Schwingungsfrequenz eines an der Scherverformung beteiligten Atomensembles. Dieses kann man sich beispielsweise im Fall grobkristalliner Metalle als Stück einer Versetzungslinie vorstellen, das vor einem Hindernis festhängt.

Berücksichtigt man zudem, dass prinzipiell unter Aufbringung der Aktivierungsenergie ΔG_r^* auch der umgekehrte Prozess $B \rightarrow A$ möglich ist, erhält man für die Transformation $A \rightarrow B$ netto eine plastische Scherrate von:

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right) \right]. \quad (4.7)$$

Der Vorfaktor $\dot{\gamma}_0$, der die maximale Scherrate des Volumenelementes Ω_f beschreibt, nimmt dabei typischerweise die Form

$$\dot{\gamma}_0 \cong c_f \Delta\gamma_f \nu_G \quad (4.8)$$

an, wobei c_f dem Anteil der Atome in Ω_f entspricht, die am Scherprozess in Vorwärts- oder Rückwärtsrichtung teilnehmen können.

Da beim Rückwärtsprozess $B \rightarrow A$ zusätzliche Arbeit gegen die anliegende mechanische Spannung geleistet werden muss, ist ΔG_r^* in der Regel größer als ΔG^* . Betrachtet man nun den Fall, dass τ_a nahe am Barrierenmaximum $\hat{\tau}$ liegt, können Rückwärtsprozesse vernachlässigt werden und Gleichung (4.7) für die plastische Scherrate vereinfacht sich zu:

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*(\tau_a, \hat{\tau})}{k_B T}\right). \quad (4.9)$$

Abschließend bleibt anzumerken, dass es sich bei der thermischen Aktivierungsenergie ΔG^* um eine Funktion der anliegenden Spannung τ_a sowie der Barrierenhöhe $\hat{\tau}$ handelt: je näher τ_a an $\hat{\tau}$ liegt, umso geringer ist die erforderliche Aktivierungsenergie ΔG^* . Mit einem sinkenden Wert von ΔG^* steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit, die zum Überschreiten der Aktivierungsbarriere nötige Energie über thermische Fluktuationen aufbringen zu können und damit die plastische Scherrate $\dot{\gamma}_p$.

4.2 Scher- und Druckaktivierungsvolumen

Neben der zur Aktivierung eines Scherprozesses benötigten thermischen Energie ΔG^* bzw. Helmholtz Freien Energie ΔF^* existieren noch weitere Aktivierungsparameter, um den ablaufenden Verformungsmechanismus zu charakterisieren. Die beiden wichtigsten sind dabei nach [52] das Scheraktivierungsvolumen

$$\Delta v_{\tau_a}^* = - \left. \frac{\partial \Delta G^*(\tau_a, \hat{\tau})}{\partial \tau_a} \right|_{T, P} \quad (4.10)$$

sowie das Druckaktivierungsvolumen bzw. die Aktivierungsdilatation

$$\Delta v_P^* = - \left. \frac{\partial \Delta G^*(\tau_a, \hat{\tau})}{\partial P} \right|_{T, \tau_a}, \quad (4.11)$$

die Auskunft über das an der thermischen Aktivierung bzw. am Scherprozess beteiligte Materialvolumen und die dazu erforderliche Dilatation geben. In einem realen Verformungsexperiment ist aber der analytische Verlauf des Scherwiderstandes $\tau(\gamma_a)$ in der Regel nicht bekannt, so dass eine mathematische Berechnung von ΔG^* nach dem im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Formalismus ausscheidet. Statt dessen stehen als Grundlage für die Bestimmung der Aktivierungsparameter experimentelle Spannungs-Dehnungs-Kurven zur Verfügung, und es ist dementsprechend erforderlich, die Definitionsgleichungen des Scher- und des Druckaktivierungsvolumens mit den makroskopischen

4 Grundlagen der thermischen Aktivierungsparameter

Größen σ_a und ε_a sowie experimentell zugänglichen Parametern wie etwa der Temperatur oder der Dehnrates zu verknüpfen. Dazu bietet es sich an, Gleichung (4.9) nach ΔG^* umzustellen

$$\Delta G^*(\tau_a, \hat{\tau}) = k_B T (\ln \dot{\gamma}_0 - \ln \dot{\gamma}_p) \quad (4.12)$$

und diesen Ausdruck in die Definitionsgleichungen (4.10) und (4.11) einzusetzen. Für das Scheraktivierungsvolumen erhält man dann

$$\Delta v_{\tau_a}^* = k_B T \left[\frac{\partial \ln \dot{\gamma}_p}{\partial \tau_a} \Big|_{T,P} - \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_0}{\partial \tau_a} \Big|_{T,P} \right] \cong k_B T \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_p}{\partial \tau_a} \Big|_{T,P}, \quad (4.13)$$

wobei im zweiten Schritt angenommen wurde, dass $\dot{\gamma}_0$ eine konstante Größe darstellt und keine Abhängigkeit von der angelegten Spannung τ_a aufweist. Nutzt man außerdem die kontinuumsmechanischen Relationen $\tau_a = \sigma_a/\sqrt{3}$ und $\gamma_p = \sqrt{3} \varepsilon_p$ [52], die τ_a und γ_p mit der angelegten Spannung σ_a und der plastischen Normaldehnung ε_p eines einachsigen Zug- oder Druckexperimentes in Verbindung bringen und die im Gegensatz zum Schmid'schen Schubspannungsgesetz in Gleichung (3.2) keine weiteren Details über den Verformungsmechanismus voraussetzen, erhält man für das Scheraktivierungsvolumen:

$$\Delta v_{\tau_a}^* = \sqrt{3} k_B T \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma_a} \Big|_{T,P,\varepsilon_p}. \quad (4.14)$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks ist es nun möglich, das Scheraktivierungsvolumen auf der Basis von Spannungs-Dehnungs-Kurven, die unter identischen Bedingungen bei verschiedenen Dehnrates erhoben wurden, zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die angelegte Spannung σ_a allgemein neben der Dehnrates auch von der angelegten Dehnung abhängen kann und die Auswertung von $\Delta v_{\tau_a}^*$ deshalb bei einem festen Dehnungswert zu erfolgen hat. Wie in Gleichung (4.14) bereits berücksichtigt, wird in dieser Arbeit dazu eine konstante plastische Dehnung ε_p verwendet, weil es sich bei den Aktivierungsparametern um Kenngrößen der irreversiblen Verformung handelt.

Geht man analog beim Druckaktivierungsvolumen vor und setzt den Ausdruck (4.12) in die Definitionsgleichung (4.11) ein, ergibt sich:

$$\Delta v_P^* = k_B T \left[\frac{\partial \ln \dot{\gamma}_p}{\partial P} \Big|_{T,\tau_a} - \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_0}{\partial P} \Big|_{T,\tau_a} \right]. \quad (4.15)$$

Unter der Annahme, dass $\dot{\gamma}_0$ konstant ist und nicht vom hydrostatischen Druck P abhängt, lässt sich dies zu

$$\Delta v_P^* \cong k_B T \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_p}{\partial P} \Big|_{T,\tau_a} = k_B T \frac{\partial \ln \dot{\gamma}_p}{\partial \tau_a} \Big|_{T,P} \cdot \frac{\partial \tau_a}{\partial P} \Big|_{T,\dot{\gamma}_p} \quad (4.16)$$

4.2 Scher- und Druckaktivierungsvolumen

vereinfachen bzw. umschreiben, woraus schließlich durch eine Kombination mit Gleichung (4.13) und der bereits eingeführten Relation $\tau_a = \sigma_a/\sqrt{3}$ folgt:

$$\Delta v_p^* = \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta v_{\tau_a}^* \left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial P} \right|_{T, \dot{\varepsilon}_p, \varepsilon_p} . \quad (4.17)$$

Demnach entspricht das Druckaktivierungsvolumen Δv_p^* gerade dem Produkt aus dem Scheraktivierungsvolumen und dem sogenannten Festigkeitsdifferential $\frac{\partial \sigma_a}{\partial P}$, welches sich bei einer konstanten plastischen Dehnung ε_p aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven von Proben berechnen lässt, die bei identischer Temperatur und Dehnrates unter verschiedenen Belastungszuständen verformt wurden. Um eine konsistente Auswertung sicherzustellen, ist es natürlich erforderlich, $\Delta v_{\tau_a}^*$ bei der gleichen plastischen Dehnung wie das Festigkeitsdifferential zu bestimmen.

Nach der Verknüpfung des Scher- und des Druckaktivierungsvolumens mit experimentell zugänglichen Größen soll im Folgenden die Bedeutung und Interpretation dieser beiden Parameter genauer betrachtet werden. Bei $\Delta v_{\tau_a}^*$ handelt es sich zunächst um ein sogenanntes scheinbares Aktivierungsvolumen, das nicht identisch ist mit dem Volumenelement Ω_f , welches in Abbildung 4.1 die Deformation des Gesamtsystems hervorruft. Für Spannungen τ_a in der Nähe von $\hat{\tau}$ sind diese beiden Volumina jedoch über die Relation

$$\Delta v_{\tau_a}^* = \Omega_f \Delta \gamma_f \quad (4.18)$$

miteinander verknüpft, was bedeutet, dass $\Delta v_{\tau_a}^*$ in der Regel kleiner als Ω_f ist. Um sich diesen Zusammenhang anschaulich vorzustellen, muss man nun einen konkreten Verformungsmechanismus heranziehen. *Argon* verwendet dazu in [52] ein Versetzungssegment der Länge $2l$, das sich bei einer anliegenden Scherspannung τ_a normalerweise bis zum Radius R_r durchbiegen würde. Bei der in Abbildung 4.3 dargestellten Konfiguration wird dies jedoch durch ein Hindernis in der Mitte der betrachteten Versetzungslinie verhindert, weshalb sich stattdessen zwei Bögen mit einem Radius R_i ausbilden. Zur Überwindung dieses Hindernisses muss nun die Distanz Δy durch thermische Aktivierung überwunden werden, was eine kollektive Schwingung der Atome in der grau eingefärbten Fläche erfordert, deren Flächeninhalt Δa multipliziert mit dem Burgersvektor b gerade dem Scheraktivierungsvolumen $\Delta v_{\tau_a}^* = b \Delta a$ entspricht. Nach dem Passieren des Hindernisses kann sich das Versetzungssegment ungestört bis zum Radius R_r durchbiegen und überstreicht dabei im Vergleich zum Ausgangszustand die schraffiert dargestellte Fläche ΔA . Multipliziert man diese mit dem Abstand d von benachbarten Gleitebenen, erhält man das Volumenelement $\Omega_f = d \Delta A$.

Während also das Scheraktivierungsvolumen nach dem Beispiel im vorherigen Ab-

4 Grundlagen der thermischen Aktivierungsparameter

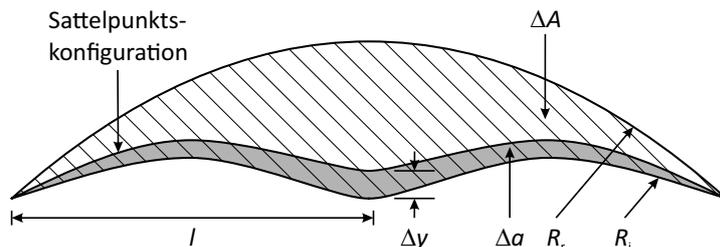


Abbildung 4.3: Veranschaulichung der Bedeutung des Scheraktivierungsvolumens $\Delta v_{\tau_a}^*$ und des Volumenelementes Ω_f am Beispiel einer Versetzung, die vor einem Hindernis festhängt (nach [52]). Wie im Text erläutert, entspricht $\Delta v_{\tau_a}^*$ dem Produkt aus der grauen Fläche Δa und dem Burgersvektor b und Ω_f dem Produkt aus der schraffierten Fläche ΔA und dem Netzebenenabstand d .

satz dem Volumen der am thermischen Aktivierungsprozess direkt beteiligten Atome entspricht, stellt das Druckaktivierungsvolumen ein Maß für die zum Ablaufen eines Scherprozesses erforderliche Aktivierungsdilatation dar. Betrachtet man noch einmal die Bestimmungsgleichung (4.17), verdeutlicht diese direkt den bereits erwähnten Zusammenhang zwischen einer makroskopischen Zug-Druck-Asymmetrie auf der einen und Dilatationseffekten mikroskopischer Verformungsmechanismen auf der anderen Seite. Denn sobald die plastische Deformation eines Materials unabhängig vom Belastungszustand abläuft, d.h. $\frac{\partial \sigma_a}{\partial P} = 0$ gilt, nimmt Δv_p^* einen Wert von 0 an, unabhängig von der Größe des Scheraktivierungsvolumens. Ist dagegen bei einem Deformationsprozess eine Dilatation erforderlich, deren Aufbringung durch das Anliegen einer Normalspannung bzw. eines hydrostatischen Druckes je nach Betrag und Vorzeichen erschwert bzw. erleichtert werden kann, macht sich dies in einer Abhängigkeit der Spannungs-Dehnungs-Kurve vom Belastungszustand bemerkbar und der genaue Wert von Δv_p^* ist in diesem Fall sowohl vom Festigkeitsdifferential als auch von der Größe des Scheraktivierungsvolumens abhängig.

Abschließend ist es noch erforderlich, auf die verwendete Vorzeichenkonvention einzugehen, wozu exemplarisch die Grenzfälle eines einachsigen Zug- und Druckexperimentes betrachtet werden sollen. Wie bereits erwähnt, basiert die Auswertung des Scher- und des Druckaktivierungsvolumens auf experimentellen Spannungs-Dehnungs-Kurven, in denen die Spannung in der Regel unabhängig vom Belastungszustand positiv aufgetragen wird. Dadurch ist sichergestellt, dass man bei der Bestimmung des Scheraktivierungsvolumens nach Gleichung (4.14) immer einen positiven Wert erhält, unabhängig davon, ob die erforderliche Messreihe aus einer Serie von Zug- oder Druckexperimenten besteht, die bei unterschiedlichen Dehnraten durchgeführt wurden. Gibt man darüber hinaus den hy-

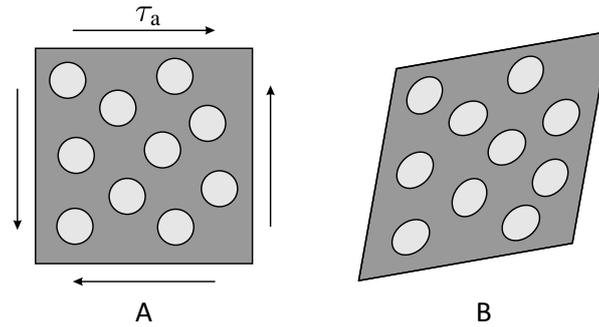


Abbildung 4.4: Wie exemplarisch für eine Scherverformung gezeigt, sind in einer realen Probe in der Regel eine Vielzahl von lokalen Scherprozessen erforderlich, um die homogene und makroskopische Deformation $A \rightarrow B$ zu realisieren.

drostatischen Druck P analog zur kontinuumsmechanischen Plastizitätstheorie bei einer Zugbelastung negativ und bei einer Druckbelastung positiv an, ist es aus Konsistenzgründen erforderlich, im Gegensatz zu Referenz [52] das Druckaktivierungsvolumen in Gleichung (4.11) als negative Ableitung der Aktivierungsenergie nach dem hydrostatischen Druck zu definieren. Denn nur unter dieser Bedingung erhält man bei der Analyse eines einachsigen Zug- und Druckexperimentes im Fall von Materialien mit einer symmetrischen Fließbedingung ein Festigkeitsdifferential $\frac{\partial \sigma_a}{\partial P}$ von 0, was nach den Ausführungen im vorherigen Absatz bedeutet, dass keine Aktivierungsdilatation erforderlich ist. Außerdem ist so gewährleistet, dass das Druckaktivierungsvolumen bei Werkstoffen mit einer Zug-Druck-Asymmetrie immer einen positiven Wert aufweist.

Bisher wurde zur Einführung des Konzepts der thermischen Aktivierung sowie der Aktivierungsparameter $\Delta v_{\tau_a}^*$ und Δv_p^* ein exemplarischer Scherprozess herangezogen, der das Volumen V in Abbildung 4.1 plastisch verformt. Um in einem realen Material jedoch eine makroskopische und homogene Deformation zu erzeugen, ist in der Regel eine Vielzahl solcher Scherprozesse nötig, d.h. beispielsweise von Versetzungen in grobkristallinen oder Schertransformationen in amorphen Metallen (s. Abbildung 4.4). Unter der Voraussetzung, dass nur Scherprozesse des gleichen Typs aktiv sind, handelt es sich bei den mit Hilfe der Gleichungen (4.14) und (4.17) bestimmten Größen folglich um einen charakteristischen Mittelwert dieses Verformungsmechanismus. Solche prozessspezifischen Aktivierungsparameter sind in dieser Arbeit immer mit einem Stern gekennzeichnet. Allerdings können in einem Material auch mehrere unterschiedliche Mechanismen gleichzeitig zur irreversiblen Verformung beitragen. In diesem Fall handelt es sich bei den auf Grundlage der Spannungs-Dehnungs-Kurven ausgewerteten Aktivie-

4 Grundlagen der thermischen Aktivierungsparameter

rungsparametern um effektive Größen, die alle beteiligten Prozesse enthalten und zur besseren Unterscheidung nicht mit einem Stern markiert sind. Unter der Annahme, dass die einzelnen Mechanismen unabhängig voneinander ablaufen können und sich ungestört linear überlagern, entspricht die effektive Scherrate $\dot{\gamma}_{p,\text{eff}}$ des Systems der Summe der Scherraten $\dot{\gamma}_{p,i}$ der einzelnen Mechanismen. *Grewer et al.* haben in [10] gezeigt, dass unter den genannten Voraussetzungen für das effektive Scheraktivierungsvolumen

$$\Delta v_{\tau_a} = \sum_i \left(\frac{\dot{\gamma}_{p,i}}{\dot{\gamma}_{p,\text{eff}}} \right) \Delta v_{\tau_a,i}^* \quad (4.19)$$

gilt, d.h. Δv_{τ_a} berechnet sich aus der Summe der charakteristischen Werte $\Delta v_{\tau_a,i}^*$ der beteiligten Prozesse, jeweils gewichtet mit ihrem Anteil an der Gesamtverformung.

Mit der eingeführten Theorie steht somit ein Formalismus zur Verfügung, der es erlaubt, Aktivierungsparameter konsistent für verschiedene Materialien zu erheben und gegenüberzustellen, auch wenn sich deren Verformungsmechanismen grundlegend unterscheiden. Ein weiterer Vorteil des Konzepts besteht darin, dass sich auch für neue Materialien ohne Vorwissen über den Ablauf der plastischen Deformation auf atomarer Ebene die Aktivierungsparameter bestimmen lassen, um dann durch einen Vergleich mit Simulationen und theoretischen Berechnungen den Kreis der möglichen Prozesse einzugrenzen.

Kapitel 5

Experimentelle Methoden

Im Anschluss an die Theorie zur Beschreibung des plastischen Materialverhaltens folgt nun die Einführung der wichtigsten experimentellen Grundlagen, die für alle Versuchsreihen von Bedeutung sind. Dabei steht zunächst das Konzept der Scherkompressionsgeometrie im Vordergrund, bevor genauer auf die Probenherstellung, die mechanische Prüfung sowie die Datenauswertung eingegangen wird. Die Beschreibung der Mikroskopieverfahren, die nur bei der Untersuchung des Bruchverhaltens eine Rolle spielen, erfolgt dagegen in Kapitel 8 direkt bei der Vorstellung und Diskussion der entsprechenden Ergebnisse.

5.1 Scherkompressionsproben

Das Konzept der Scherkompressionsprobe (engl.: shear compression specimen, SCS) geht auf eine Idee von *Rittel et al.* zurück und stellt eine vergleichsweise neue Methode zur mechanischen Materialprüfung dar [35, 36]. Diese Probengeometrie besteht entweder aus einem Zylinder oder einem Quader, aus denen unter einem zur Horizontalen gemessenen Winkel φ , der im Normalfall 45° beträgt, zwei gegenüberliegende Schlitze herausgearbeitet werden, so dass dazwischen nur noch ein schmaler Stegbereich mit der Dicke w zurückbleibt. Die Größe von w ist dabei so gewählt, dass sich durch die Reduktion der Querschnittsfläche die gesamte plastische Verformung auf den Stegbereich (Verformungszone) konzentriert, während das restliche Materialvolumen (Vollmaterial) eine rein elastische Deformation erfährt. Wie in Abbildung 5.1(a) am Beispiel einer zylinderförmigen SCS aus Edelstahl gezeigt, ruft das Anlegen einer uniaxialen Druckbelastung in horizontaler Richtung ein Abgleiten der beiden Probenhälften entlang des Stegbereiches hervor, wobei in der Verformungszone selbst ein komplexer dreidimensionaler Spannungszustand

5 Experimentelle Methoden

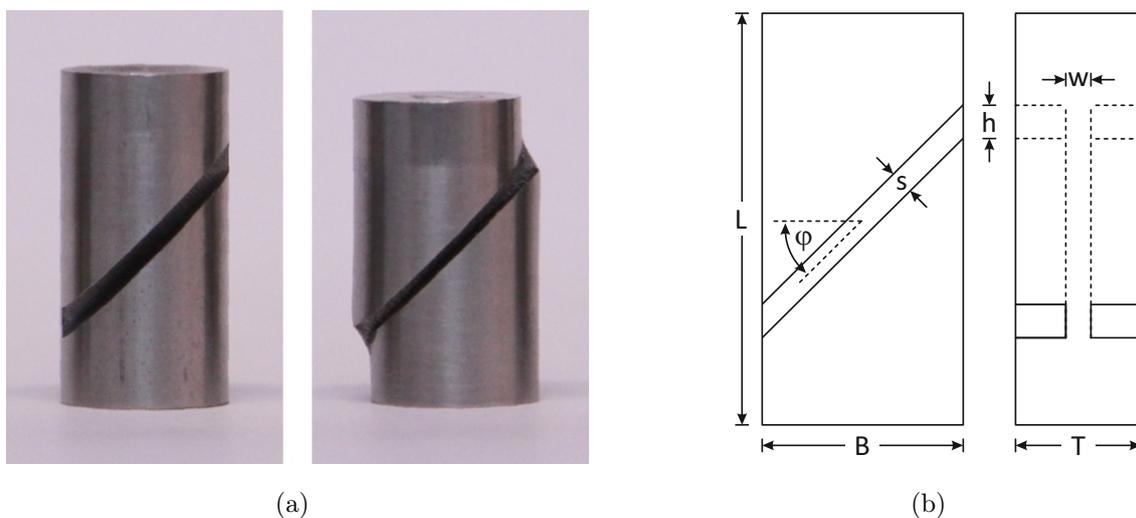


Abbildung 5.1: (a) Fotos einer zylinderförmigen Standard-SCS (Durchmesser 12 mm) aus Edelstahl im unverformten und verformten Zustand. (b) Technische Zeichnung einer quaderförmigen Scherkompressionsprobe mit der Angabe aller in dieser Arbeit verwendeten Parameter.

vorliegt, der eine dominierende Scher- und eine überlagerte Kompressionskomponente beinhaltet [35, 36].

Diese Kombination einer Scher- und einer Druckverformung erschien ideal geeignet für die mechanische Prüfung von nanokristallinen Materialien, die im Zugversuch meist nur eine geringe Duktilität aufweisen und frühzeitig versagen [27, 29, 30]. Allerdings übersteigt die von *Rittel et al.* eingeführte Standardgeometrie mit einer Länge von 20 mm und einem Durchmesser von 12 mm deutlich die mit den gängigen Methoden zur Synthese von nanokristallinen Materialien herstellbare Probengröße. *Ames et al.* führten deshalb eine Miniaturisierung der quaderförmigen SCS-Geometrie durch und konnten zeigen, dass sich nanokristallines $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ unter diesem Belastungszustand stabil bis zu großen plastischen Dehnungen verformen lässt [37, 98]. Ein weiterer Vorteil dieser Prüfmethode besteht darin, dass sie durch die Lokalisierung der irreversiblen Deformation auf den Stegbereich hervorragend für in-situ Experimente mittels Röntgenbeugung [9, 74] oder Mikroskopieverfahren (s. Kapitel 8) geeignet ist.

Auch für die mechanische Materialprüfung unter verschiedenen Belastungszuständen zur Analyse der Druck- bzw. Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität bietet die Scherkompressionsgeometrie optimale Voraussetzungen. Denn durch eine Variation des Stegwinkels φ lässt sich das Verhältnis von Druck- und Scherverformung beeinflussen und so anhand einer Probengeometrie systematisch das Materialverhalten in Abhängigkeit

des Belastungszustandes abfragen. Diese Möglichkeit, die *Rittel et al.* bereits in einer der ersten Publikationen über Scherkompressionsproben erwähnten [36], soll nun in diesem Projekt im Rahmen einer Machbarkeitsstudie erstmals angewendet werden.

Eine technische Zeichnung mit allen im Folgenden verwendeten Symbolen und Größen ist in Abbildung 5.1(b) dargestellt. Der Stegwinkel φ wird demnach gegen die Horizontale gemessen, was bedeutet, dass mit einer Erhöhung von φ eine Zunahme der Scher- und eine Abnahme der Druckkomponente einhergehen sollte. Aufgrund der im nächsten Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise bei der Fertigung der SCS-Geometrie verfügten alle in dieser Arbeit untersuchten Proben im unverformten Ausgangszustand über eine einheitliche Länge L von 7 mm und eine Breite B von ungefähr ≈ 1 mm. Die Stegmaße berechneten sich dagegen für jede Probe individuell aus der Dicke T , die herstellungsbedingt variieren kann. Im Fall von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ haben sich dabei die Relationen $T/w \approx 6$ und $s/w \approx 0,85$ als günstig erwiesen, um einerseits die plastische Verformung auf den Stegbereich zu begrenzen und andererseits ein Durchbiegen der Probe zu vermeiden. Bei einer gleichen Probendicke nehmen die Stegdicke w sowie die Schlitzbreite (Schnittbreite) s somit unabhängig vom Winkel φ immer den gleichen Wert an, während die mit der Schnittbreite über die Relation $h = s / \cos \varphi$ in Verbindung stehende Steghöhe h eine Abhängigkeit von φ aufweist.

5.2 Probenherstellung und -charakterisierung

Nach der Einführung der Probengeometrie folgt nun die Beschreibung der Synthese, Charakterisierung und Fertigung der in dieser Arbeit untersuchten Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀. Da es sich bei allen Arbeitsschritten um bekannte Standardmethoden handelt, werden die einzelnen Verfahren hier nur kurz skizziert und für weitergehende Details sei auf die angegebenen Referenzen verwiesen.

Zur Herstellung des nanokristallinen Ausgangsmaterials kam die Methode der Edeltgaskondensation (engl.: inert gas condensation, IGC) zum Einsatz [99], die beispielsweise in [79, 98] ausführlich beschrieben ist. Bei diesem Verfahren wird zunächst Palladium und Gold in Form hochreiner Drähte im gewünschten Verhältnis eingewogen, in einem als Widerstandsheizung betriebenen Molybdän-Schiffchen mit Keramikeinsatz unter Hochvakuumbedingungen aufgeschmolzen und legiert und anschließend in einer Helium-Atmosphäre mit einem Druck von 6 mbar verdampft. Die gasförmigen Metallatome kondensieren dann in der Edelgasatmosphäre zu kleinen Kristalliten mit einem Durchmesser von etwa 10 nm, welche sich durch eine Konvektionsströmung zu einer mit

5 Experimentelle Methoden

flüssigem Stickstoff gekühlten Walze bewegen und sich bevorzugt auf dieser ablagern. Nach dem Abschaben von der Walze und dem Auffangen in einer Presshülse kann man die Kristallite schließlich durch das Anlegen eines Pressdrucks von 1,8 bis 2 GPa zu runden Proben (Pellets) mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke T von einigen hundert Mikrometern kompaktieren.

Nach der Synthese wurden die in mehreren Verdampfungsprozessen hergestellten Pellets grundlegend charakterisiert, um eine gleichbleibende Probenqualität gewährleisten zu können. Von Interesse war dabei zunächst die chemische Zusammensetzung, die bei edelgaskondensierten Pd₉₀Au₁₀-Proben in der Regel von der Einwaage abweicht und leicht zu höheren Goldkonzentrationen hin verschoben ist. Um sowohl zu starke Schwankungen in der gewünschten Legierung als auch Verunreinigungen ausschließen zu können, wurde deshalb für jede Probe die genaue Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) bestimmt. Dafür stand ein Rasterelektronenmikroskop (REM) *7000F* von *Jeol* in Kombination mit einem Analysesystem *EDAX TSL Trident* zur Verfügung, welches Detektoren für die energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl.: wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDX) sowie die Rückstreuungselektronenbeugung (engl.: electron backscatter diffraction, EBSD) umfasst.

Durch das Pressen von einzelnen Kristalliten beinhalten edelgaskondensierte Proben außerdem immer ein gewisses Maß an Porosität. Eine weitere wichtige Größe zur Beurteilung der Probenqualität stellt deshalb die Bulkdichte ρ_{bulk} dar, die sowohl das Volumen der kristallinen Bereiche als auch der geschlossenen Hohlräume berücksichtigt und die sich nach dem Archimedischen Prinzip bestimmen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit stand für die Dichtemessung, die unter anderem in den Referenzen [74, 79] detailliert erklärt ist, eine Balkenwaage *S3D* der Firma *Sartorius* mit einer Genauigkeit von 1 μg zur Verfügung und als Vergleichsmedium wurde Diethylphthalat (DEP) eingesetzt, das metallische Oberflächen gut benetzt.

Als dritte Charakterisierungsmethode kam die Weitwinkelröntgenbeugung zum Einsatz, um die mittlere volumengewichtete Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$, die Mikroverzerrung ε_{rms} sowie die Gitterkonstante a_0 zu ermitteln. Dazu wurde für jede Probe zuerst mit einem Diffraktometer *X'Pert Pro* von *PANalytical*, das mit einer Kupferröhre und einem Liniendetektor *PIXcel 1D* ausgerüstet war, ein Röntgendiffraktogramm in θ - θ -Geometrie aufgenommen. Wie exemplarisch in Abbildung 5.2 gezeigt, deckte dieses jeweils einen Winkelbereich 2θ von 30 bis 135° ab, in dem Pd₉₀Au₁₀ bei den verwendeten Wellenlängen von 154,0598 pm ($K_{\alpha 1}$) und 154,4426 pm ($K_{\alpha 2}$) die ersten acht Bragg-Reflexe aufweist. In

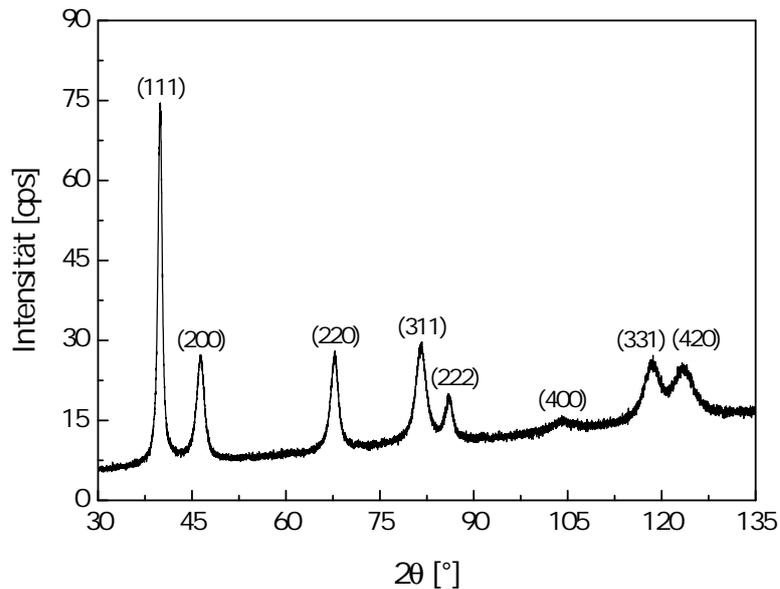


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm einer nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe. Bei allen Bragg-Reflexen sind zusätzlich in Klammern die entsprechenden Miller-Indizes angegeben.

einem zweiten Schritt wurden die Intensitätsverläufe der Diffraktogramme in dem Programm *X'Pert Highscore 3.0* mit Pearson-VII Funktionen angepasst, um die Positionen und Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe zu bestimmen. Aus den Positionsdaten aller acht Reflexe einer Messung lässt sich dann nach der Methode von Nelson-Riley die Gitterkonstante a_0 und aus den Halbwertsbreiten nach dem Verfahren von Klug & Alexander die volumengemittelte Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ sowie die Mikroverzerrung ε_{rms} berechnen [100, 101]. Eine ausführlichere Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus sowie der Datenauswertung ist in den Referenzen [74, 79] zu finden.

Im Anschluss an die Charakterisierung wurde ein Teil der Pellets mit dem halbautomatischen Präparationssystem *MiniMet 1000* von *Buehler* einseitig auf eine einheitliche Dicke T von $600 \pm 10 \mu\text{m}$ abgeschliffen. Diese Maßnahme war nötig, weil T bei edelgas-kondensierten Proben herstellungsbedingt variiert, die Messreihe in Kapitel 6 aufgrund der dort näher erläuterten Voraussetzungen aber Scherkompressionsproben mit einer möglichst vergleichbaren Steggeometrie und somit einer einheitlichen Dicke erforderte. Unabhängig vom Schleifprozess erfolgte die Bestimmung des Wertes von T , aus dem sich nach den Relationen in Abschnitt 5.1 die Stegdicke w sowie die Schlitzbreite s errechnet, mit Hilfe einer Messuhr, wobei pro Pellet über fünf Messungen gemittelt wurde.

Der nächste Bearbeitungsschritt umfasste dann die Fertigung der Steggeometrie mit-

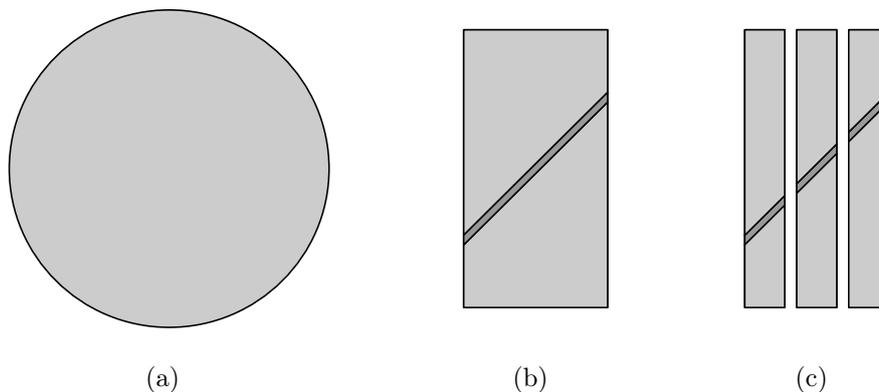


Abbildung 5.3: Prozesskette zur Herstellung miniaturisierter Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀: (a) edelgaskondensiertes Pellet, (b) SCS-Rohling nach der funkenerosiven Bearbeitung und (c) einzelne Scherkompressionsproben nach dem Schneiden des Rohlings. Die Größenverhältnisse von Pellet, Rohling und SCS sind maßstabsgetreu wiedergegeben.

tels Draht-Funkenerosion, die das *Institut für Mikrotechnik Mainz* (IMM) in Auftragsarbeit durchführte. Bei dieser Methode wird in einer isolierenden Flüssigkeit ein Wolframdraht, an dem eine Hochspannung von einigen kV anliegt, an das zu bearbeitende Werkstück angenähert, bis eine Lichtbogenentladung stattfindet, die lokal einen Materialabtrag bewirkt. Durch eine hochfrequente Wiederholung dieses Prozesses und den Einsatz von mehrachsigen Fertigungsmaschinen lassen sich so komplexe Strukturen herstellen. Wie in den Abbildungen 5.3 (a) und (b) schematisch gezeigt, erfolgte die funkenerosive Fertigung der Scherkompressionsgeometrie in zwei Stufen: zunächst wurde aus dem edelgaskondensierten Pellet ein Quader mit einer Länge von 7 mm und einer Breite von 3,6 mm herausgeschnitten und anschließend im zweiten Schritt die beiden gegenüberliegenden Schlitze unter dem gewünschten Stegwinkel φ herausgearbeitet. Das in Abbildung 5.3(b) gezeigte Werkstück wird im Folgenden auch als SCS-Rohling bezeichnet.

Auch wenn sich mit diesem Verfahren durch die Verwendung von Drähten mit einem Durchmesser von nur $4\ \mu\text{m}$ sehr feine Strukturen herstellen lassen, sind doch Fertigungstoleranzen von einigen Mikrometern möglich. Da die in Abschnitt 5.4 beschriebene Auswertung der mechanischen Prüfung von Scherkompressionsproben aber die Kenntnis der genauen Maße voraussetzt, wurden die Ist-Werte von Stegdicke und Schlitzbreite sowie des Stegwinkels aller untersuchten SCS-Rohlinge im bereits erwähnten Rasterelektronenmikroskop ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle B.1 von Anhang B

zusammengestellt, wobei jeweils der Mittelwert beider Probenseiten angegeben ist.

Die mittels Draht-Funkenerosion gefertigten Rohlinge sind allerdings noch zu breit, um eine stabile Deformation ohne ein Durchbiegen der Probe realisieren zu können. Deshalb wurden die Rohlinge mit einer Säge *IsoMet 1000* von *Buehler* in drei Scherkompressionsproben mit jeweils einer Breite von ungefähr 1 mm zerschnitten (s. Abbildung 5.3(c)), wobei eine Diamanttrennscheibe mit einer Dicke von 0,3 mm zum Einsatz kam. Zur Justage und Einspannung war der Rohling während des Sägeprozesses mit Sekundenkleber auf einem Graphitblock befestigt und zudem mit *UHU Hart* überzogen, um ein Brechen oder eine Beschädigung der fragilen SCS zu vermeiden. Sowohl die Schutzschicht als auch der Sekundenkleber lassen sich nach dem Sägeprozess in einem Acetonbad wieder rückstandsfrei entfernen.

Im Hinblick auf die funkenerosive Bearbeitung bleibt abschließend noch zu erwähnen, dass die Lichtbogenentladung lokal zu einer Erwärmung der Probe führt. Im Fall von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ ruft diese Temperaturerhöhung unterhalb der behandelten Oberfläche eine Irritationsschicht hervor, die sich bis in eine Tiefe von etwa 2 μm erstreckt und in der thermisch induziertes Kornwachstum auftritt. Das restliche Materialvolumen im Stegbereich wird jedoch durch die Funkenerosion nicht beeinflusst, und bei einer Stegdicke w in der Größenordnung von 100 μm kann man den Einfluss der Irritationsschicht auf das mechanische Verhalten vernachlässigen [74].

5.3 Mechanische Prüfung

Bei der mechanischen Prüfung von miniaturisierten Scherkompressionsproben hat es sich als notwendig erwiesen, einen auf Hartmetallrollen beweglich gelagerten Wagen als Probenhalter einzusetzen, der Reibungseffekte minimiert und ein Abscheren der Probe ermöglicht (s. Abbildung 5.4, [37, 98]). Die SCS selbst muss dabei mit etwas Sekundenkleber auf dem Wagen fixiert werden, um ein Umkippen beim Aufbau des Experiments bzw. der Justage unter dem Pressstempel zu vermeiden. Außerdem hat sich ein zweistufiges Messprotokoll etabliert, das eine elastische Vorbelastung der Probe mit einer Traversengeschwindigkeit von 5 $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ bis zu einer Kraft von 25 N sowie das eigentliche Verformungsexperiment umfasst. Das Ziel der Vorbelastung besteht dabei darin, eventuelle Klebereste oder Sägegrate an der Stand- bzw. Druckfläche zu beseitigen und so möglichst vergleichbare Ausgangszustände zu realisieren. Nach einer vollständigen Entlastung beginnt dann der zweite Schritt, die Deformation der Probe bis in den plastischen Bereich zur Untersuchung des Materialverhaltens.

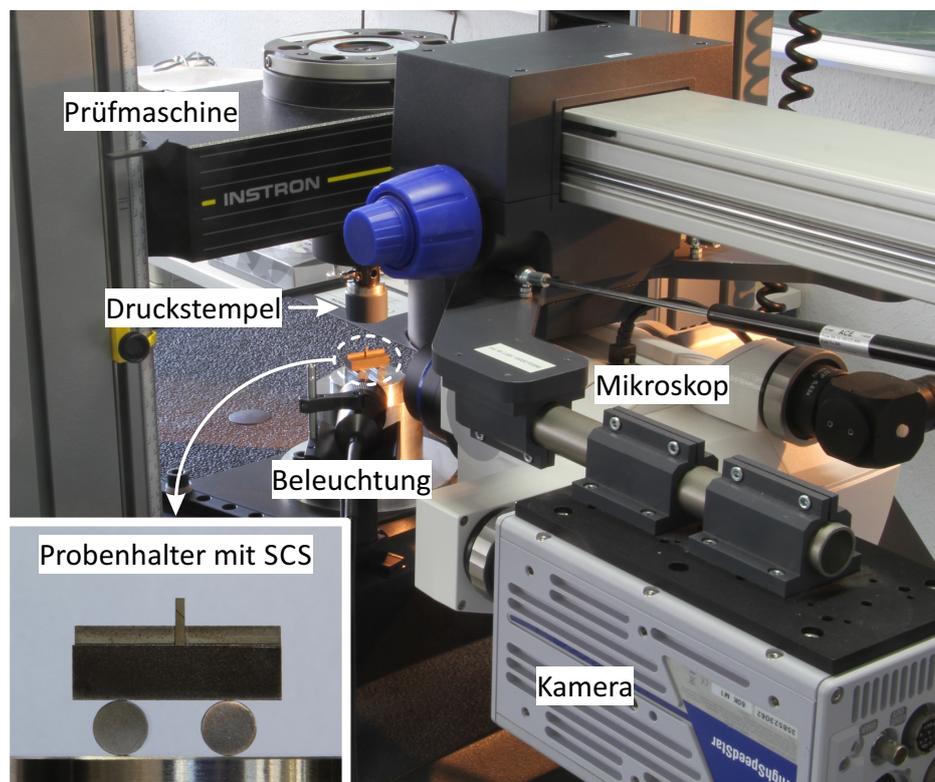


Abbildung 5.4: Foto des Versuchsaufbaus zur mechanischen Prüfung von miniaturisierten Scherkompressionsproben. Der Inset zeigt eine Vergrößerung des auf Hartmetallrollen gelagerten Probenhalters mit SCS.

Alle Verformungsexperimente dieser Arbeit wurden mit einer Prüfmachine *INSTRON 5564* mit Doppelspindelantrieb durchgeführt (s. Abbildung 5.4), die mit einer 2 kN Kraftdose ausgestattet war. Die Belastung der Probe erfolgte immer weggesteuert mit einer Dehnrate $\dot{\epsilon}_a$ von $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$, die über die Relation $v_T = \dot{\epsilon}_a h$ mit der einzustellenden Traversengeschwindigkeit v_T in Verbindung steht [35, 98]. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man v_T für jede Probe wegen der Abhängigkeit von der Steghöhe h individuell bestimmen muss.

Während eines Verformungsexperimentes zeichnete die Prüfmachine alle 100 ms bzw. bei einer Belastungsänderung von mehr als 2 N die anliegende Kraft F sowie den Fahrweg der Traverse auf. Bei der mechanischen Prüfung von miniaturisierten Scherkompressionsproben aus nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ ist der Traversenweg für eine quantitative Auswertung der Kraft-Weg-Kurve sowie eine Umrechnung in Spannungs-Dehnungs-Koordinaten allerdings ungeeignet, weil Deformationen im Mikrometerbereich detektiert werden müssen, die in der gleichen Größenordnung wie die Beiträge der Maschinensteifigkeit zum

Messsignal liegen [102]. Auch das Verformungsexperiment einer metallischen Glasprobe in Kapitel 7.2 erforderte eine Messung des Verformungsweges an der Probe selbst, da das Abgleiten eines Scherbandes mit einer höheren als der von außen vorgegebenen Dehnrate abläuft und deshalb im Wegsignal der Prüfmaschine nicht enthalten ist [59]. Aus diesen Gründen wurde auf eine Bestimmung des Verformungsweges s mittels digitaler Bildkorrelation (engl.: digital image correlation, DIC) zurückgegriffen.

Dazu stand ein optisches Messsystem der Firma *LaVision* zur Verfügung, das ebenfalls in Abbildung 5.4 zu sehen ist und das ein Mikroskop, eine Hochgeschwindigkeitskamera, eine Lampe und einen Analog-Digital-Wandler umfasst. Das Stereomikroskop *Zeiss SteReo Discovery V12* dient in diesem Versuchsaufbau einer vergrößerten Aufnahme der miniaturisierten Scherkompressionsprobe während der Verformung und ermöglicht mit der eingebauten Linse *Plan S 1.0x* (Brennweite 81 mm) maximal eine 100-fache Vergrößerung. Im Hinblick auf die spätere Berechnung des Verformungsweges mittels DIC ist bei der Justage der Probe zu beachten, dass diese frontal zum Mikroskop ausgerichtet sein muss und die Fokussierung auf die Oberfläche des Volumenmaterials erfolgt (s. Abbildung 5.5(a)). Zur Aufnahme möglichst kontrastreicher Bilder verfügt das optische Messsystem zudem über eine Halogen-Metalldampfampe *Prior Lumen 200* mit regelbarer Blende. Um damit eine optimale Beleuchtung zu erzielen, hat es sich als günstig erwiesen, das Licht über einen Lichtleiter mit Diffusor zur Probe zu führen, dessen Ende auf einem Stativ neben dem Mikroskop befestigt ist und die SCS schräg von vorne bestrahlt [74].

An eines der beiden Okulare des Mikroskops ist direkt die Kamera *HighSpeedStar 3G* angeschlossen, die zur Aufzeichnung eines Verformungsexperimentes zwei unterschiedliche Betriebsmodi anbietet: eine Bildserie mit einer konstanten Bildrate zwischen 50 und 1000 Hz oder das Auslösen eines jeden Einzelbildes über ein externes Triggersignal. Da die maximale Anzahl der Aufnahmen pro Messung durch den internen Speicher der Kamera auf 1361 begrenzt ist, die Verformung einer nanokristallinen $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe bis zum Bruch bei der verwendeten Dehnrate aber mehrere Minuten dauert, fiel die Wahl auf die zweite Variante. Das Auslösen des Triggersignals erfolgte dabei durch ein selbstgeschriebenes *AutoIt*-Skript in einem konstanten Zeitabstand von 300 ms. Zu jedem Bild wurde außerdem die gerade anliegende Prüfkraft F abgespeichert, deren Wert die Prüfmaschine über den Analog-Digital-Wandler an den Rechner des optischen Systems übergibt.

Um nun aus dieser Bildserie mit der Software *DaVis 7.2* von *LaVision* eine Kraft-Weg-Kurve berechnen zu können, ist zuerst eine Kalibrierung der Aufnahmen erforder-

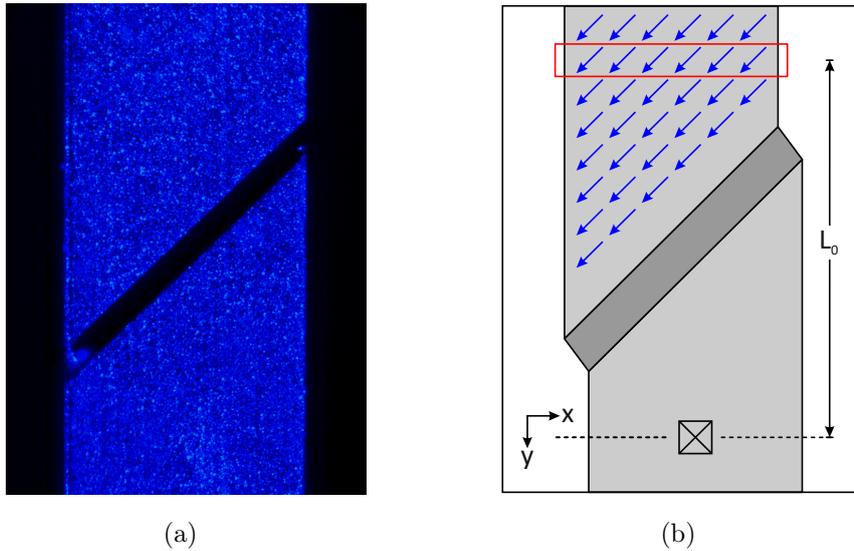


Abbildung 5.5: (a) Kamerabild einer Scherkompressionsprobe. Zur besseren Visualisierung ist das Graustufenbild in einer Farbdarstellung gezeigt, wobei die unterschiedlichen Blautöne verschiedene Intensitäten kennzeichnen. (b) Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswertung einer Bildserie zur Erstellung einer Kraft-Weg-Kurve: das Quadrat mit Kreuz markiert den ortsfesten Koordinatenursprung, die blauen Pfeile zeigen das Verschiebungsvektorfeld an, und der rote Rahmen mit einem Abstand L_0 vom Ursprung entspricht dem Auswertefenster.

lich, wozu die mit einer Mikrometerschraube bestimmte Probenbreite B als Referenz dient. Im nächsten Schritt muss man dann die Gebäudeschwingungen aus den Rohbildern herausrechnen, die eine leichte Verschiebung und/oder Rotation aufeinanderfolgender Aufnahmen bewirken und eine Bestimmung des Verformungsweges erschweren oder sogar unmöglich machen. Dazu wird eine besonders kontrastreiche Stelle des Vollmaterials auf einer der beiden Probenhälften ausgewählt und mit einer Reihe von Translations- und Rotationskorrekturen ortsfest gehalten. Diese Position definiert gleichzeitig auch den Ursprung des verwendeten Koordinatensystems. Danach lässt sich auf der gegenüberliegenden Probenhälfte mittels digitaler Bildkorrelation, deren Funktionsweise beispielsweise in den Referenzen [74, 102] ausführlicher beschreiben ist, das Verschiebungsvektorfeld berechnen, das die Translation einzelner Probenbereiche relativ zum Ausgangszustand der Verformung angibt. Mittelt man dessen y-Komponente in einem Auswertefenster, das sich in einem als Auswertelänge L_0 bezeichneten Abstand vom Koordinatenursprung über die gesamte Probenbreite erstreckt und in vertikaler Richtung eine Ausdehnung von 0,1 mm aufweist, und trägt diesen Wert für jedes Bild gegen die

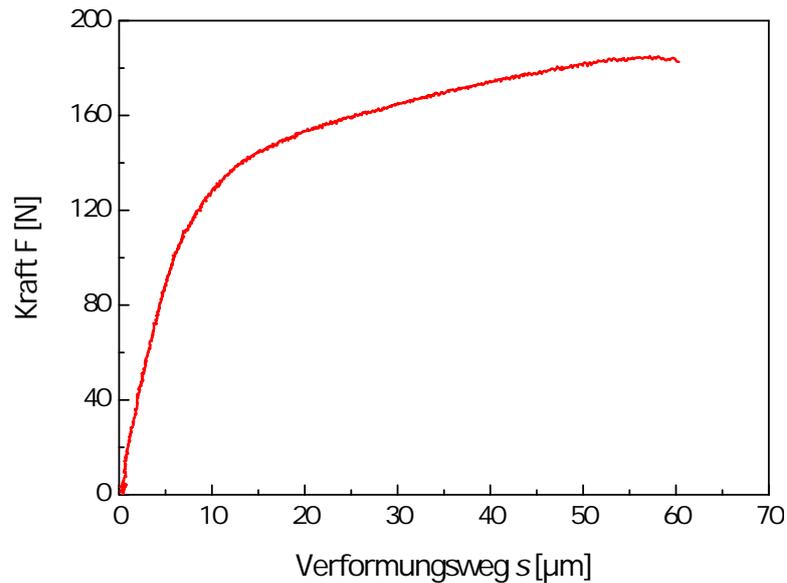


Abbildung 5.6: Optisch gemessene Kraft-Weg-Kurve der nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe nk-PdAu-45-1, die die Verformung bis zum Bruch beinhaltet.

anliegende Kraft auf, erhält man schließlich die optisch gemessene Kraft-Weg-Kurve, die nur noch die Verformung der Probe und keinen Einfluss der Maschinensteifigkeit mehr beinhaltet. In Abbildung 5.5(b) ist die zuvor beschriebene und in Referenz [102] entwickelte Vorgehensweise zur Berechnung des Verformungsweges noch einmal schematisch dargestellt, und Diagramm 5.6 zeigt exemplarisch die für die nanokristalline Pd₉₀Au₁₀-Probe nk-PdAu-45-1 ermittelte Kraft-Weg-Kurve.

5.4 Auswertung von Verformungsexperimenten

Um auf Basis der beschriebenen Verformungsexperimente eine quantitative Analyse des mechanischen Materialverhaltens und eine Bestimmung von materialspezifischen Kenngrößen durchführen zu können, müssen die experimentell gemessenen Kraft-Weg-Kurven zuerst noch in geometrieunabhängige Spannungs-Dehnungs-Diagramme umgerechnet werden. Im Gegensatz zu konventionellen Zug- oder Druckexperimenten existieren hierzu bei Scherkompressionsproben keine analytischen Formeln, sondern der komplexe dreidimensionale Spannungszustand macht Berechnungen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) erforderlich [35–37, 98]. Dieser Zwischenschritt zur Erstellung von Spannungs-Dehnungs-Kurven, der im Folgenden kurz beschrieben werden soll, ist zugleich Vor- und Nachteil der Scherkompressionsgeometrie. Denn einerseits wird die Da-

5 Experimentelle Methoden

tenauswertung dadurch sehr arbeitsintensiv und zeitaufwändig, andererseits sind durch die FEM aber viele zusätzliche Parameter wie beispielsweise der hydrostatische Druck zugänglich, die weitere interessante Möglichkeiten zur Untersuchung des plastischen Materialverhaltens eröffnen.

Der erste Schritt bei der Transformation der experimentellen Kraft-Weg-Daten in das Spannungs-Dehnungs-Diagramm besteht aus der Erstellung eines exakten CAD-Modells der Probe im Programm *Abaqus*. Als Maße dienen dabei die mit dem Rasterelektronenmikroskop ermittelten Ist-Werte der Steggeometrie, die mit der Mikrometerschraube gemessene Probenbreite B sowie die Auswertelänge L_0 der optischen Wegmessung. Aufgrund der Probensymmetrie ist es bei der Verwendung einer entsprechenden Randbedingung ausreichend, nur die Hälfte der SCS zu modellieren (s. Abbildung 5.7(a)), was später die erforderliche Rechenzeit um 50 % reduziert. Als weitere Randbedingung wird die Unterseite der Probe fest eingespannt und analog zum Experiment eine uniaxiale Druckbelastung der oberen Probenfläche definiert. Anschließend füllt man dieses Modell mit einem Netz (Mesh) aus Tetraedern vom Typ *C3D10M* aus, die an den sogenannten Knotenpunkten zusammenstoßen. Wie aus Abbildung 5.7(a) hervorgeht, muss hierbei in der Verformungszone mit einer deutlich kleineren Elementgröße gearbeitet werden als im Vollmaterial, das nur eine elastische Verformung erfährt. *Anja Steinbach* hat in ihrer Bachelorarbeit gezeigt, dass insbesondere eine Auswertung des in der Verformungszone herrschenden hydrostatischen Drucks P sensitiv auf die Knotendichte reagiert und zur Vermeidung von Artefakten ein Abstand von $17,6 \mu\text{m}$ entlang der Kanten des Stegbereichs nicht überschritten werden sollte [103].

Auf Grundlage dieses Modells lässt sich nun im zweiten Schritt durch die Vorgabe eines geeigneten Materialgesetzes sowie der darin enthaltenen Parameter eine Verformung simulieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu die von *Markus Ames* im Rahmen seiner Dissertation implementierte UMAT-Subroutine eingesetzt [37, 98], die das Hooksche Gesetz zur Berechnung der elastischen Deformation, die von Mises Fließbedingung sowie das modifizierte Voce-Gesetz [104]

$$\sigma_a(\varepsilon_p) = \sigma_0 + \Theta_\infty \varepsilon_p + (\sigma_\infty - \sigma_0) \left[1 - \exp\left(\frac{\Theta_\infty - \Theta_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \varepsilon_p\right) \right] \quad (5.1)$$

beinhaltet. Letzteres beschreibt den funktionellen Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve während der plastischen Deformation als Funktion der plastischen Dehnung ε_p und ist in Abbildung 5.7(b) grafisch veranschaulicht. Aus diesem Diagramm geht auch die Bedeutung der vier im modifizierten Voce-Gesetz enthaltenen Materialparameter hervor: während σ_0 das Ende des elastischen Bereiches kennzeichnet und somit der Mi-

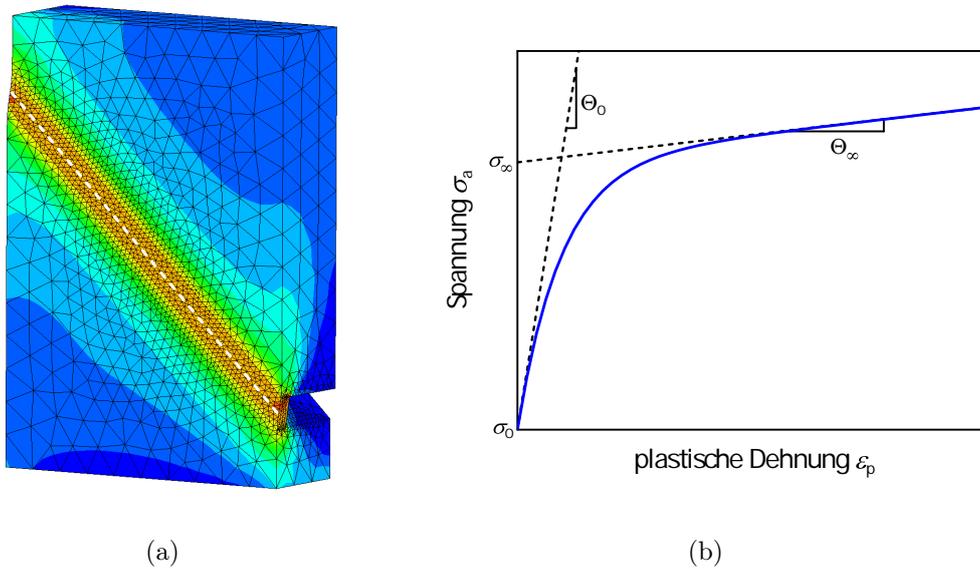


Abbildung 5.7: (a) FEM-Modell einer Scherkompressionsprobe im verformten Zustand mit Blick auf die Symmetrieebene. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen verschiedene Spannungswerte und die weiß gestrichelte Linie in der Mitte der Verformungszone entspricht dem Auswertepfad. (b) Schematische Darstellung des modifizierten Voce-Gesetzes mit linearer Verfestigung aus Gleichung (5.1).

kroftießspannung entspricht, gibt Θ_0 die Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei einer plastischen Dehnung von 0 % an und ist dementsprechend identisch mit dem Wert des Elastizitätsmoduls E des Hookschen Gesetzes. Nach dem gekrümmten Übergangsbereich sieht das Modell dann eine lineare Verfestigung vor, deren Verlauf über σ_∞ und Θ_∞ eingestellt werden kann. Zusätzlich zu den vier bereits erwähnten Parametern erfordert das Materialgesetz zur Simulation einer mechanischen Deformation noch die Angabe der Poissonzahl ν . Während sich Letztere mittels Ultraschall für das jeweilige Material bestimmen lässt, müssen die Werte für die übrigen Parameter beim ersten Simulationsdurchlauf willkürlich gewählt werden. Anschließend wird dann die berechnete Kraft-Weg-Kurve mit der experimentellen verglichen und die Materialparameter in einem iterativen Prozess so lange angepasst, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen beiden Kurven vorliegt, wobei als Kriterium für die Beurteilung der Approximation das in [74] vorgeschlagene Verfahren dient.

Nach einer erfolgreichen Anpassung sind die Parameter E , σ_0 , σ_∞ und Θ_∞ identifiziert, die das beobachtete Materialverhalten bestmöglich beschreiben. Folglich kann die FEM-Simulation im nächsten Schritt genutzt werden, um für alle berechneten De-

5 Experimentelle Methoden

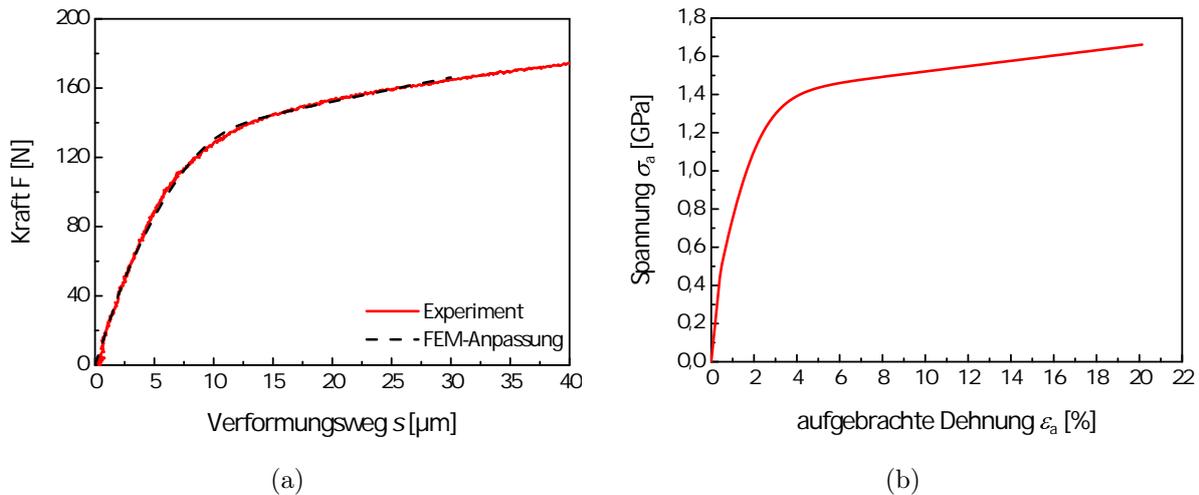


Abbildung 5.8: (a) FEM-Anpassung der experimentellen Kraft-Weg-Kurve der Probe nk-PdAu-45-1 bis zu einem Verformungsweg von $30 \mu\text{m}$ sowie (b) das dazu korrespondierende Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

formationsinkremente die Spannungs- und Dehnungswerte in der Verformungszone zu bestimmen und daraus die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve zu konstruieren. Hierzu wurde eine Mittelung entlang eines Auswertepfades herangezogen, der immer genau in der Mitte des Stegbereiches verläuft (s. Abbildung 5.7(a), [37, 98]).

In Abbildung 5.8 ist links exemplarisch die Anpassung der bereits in Abschnitt 5.3 betrachteten Kraft-Weg-Kurve der SCS nk-PdAu-45-1 gezeigt und rechts das dazu korrespondierende Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Anpassung der Kraft-Weg-Kurve nur bis zu einem Verformungsweg von $30 \mu\text{m}$ durchgeführt wurde, was in etwa der Hälfte der möglichen Deformation entspricht, so dass das Spannungs-Dehnungs-Diagramm keine Aussagen über die Dehnungswerte beim Materialversagen zulässt. Eine vollständige Umrechnung der gesamten Verformung in Spannungs-Dehnungs-Werte ist dagegen mit dem verwendeten Materialgesetz leider nicht möglich, weil dieses nur eine lineare Verfestigung vorsieht, die Kraft-Weg-Kurve aber bei großen Verformungswegen eine leichte Krümmung aufweist.

Auch wenn das Erstellen des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes die eigentliche Motivation für den Einsatz der Finite-Elemente-Methode darstellt, bleibt die Datenauswertung nicht auf σ_a und ε_a begrenzt. Liest man beispielsweise zusätzlich entlang des Auswertepfades den Spannungstensor aus, lässt sich auch der hydrostatische Druck sowie die drei Hauptspannungen als Funktion der aufgebrauchten Dehnung berechnen. Für diese Arbeit wurden zudem für einige ausgewählte Proben die Dehnungskomponenten

5.4 Auswertung von Verformungsexperimenten

bestimmt, wobei als Maß die logarithmische Dehnung herangezogen wurde [98]. Im Gegensatz zu allen zuvor genannten Parametern ist bei einer Mittelung der Dehnungskomponenten entlang des Auswertepfades zusätzlich die Angabe einer Richtung erforderlich, in der die Berechnung erfolgen soll und die bei der Vorstellung der Ergebnisse jeweils angegeben ist. Neben dem bereits erwähnten breiten Spektrum an experimentellen Einsatzvarianten bietet die Scherkompressionsgeometrie somit auch im Hinblick auf die Datenauswertung von Verformungsexperimenten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wovon im folgenden Kapitel bei der Untersuchung der Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ Gebrauch gemacht werden soll.

Kapitel 6

Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀

Nach der Einführung der theoretischen Grundlagen sowie der experimentellen Methoden folgen nun drei kombinierte Ergebnis- und Diskussionskapitel zur Beantwortung der Fragestellungen (i) bis (iii) aus der Zielsetzung der Arbeit in Kapitel 1. Das erste dieser Kapitel beschäftigt sich zunächst mit dem Nachweis und der Quantifizierung der Zug-Druck-Asymmetrie, d.h. der Normalspannungs- bzw. Druckabhängigkeit der Plastizität. Daran schließt sich die Bestimmung der Aktivierungsdilatation sowie eine Analyse möglicher Fließbedingungen an, um auf Grundlage dieser Ergebnisse sowie von Literaturwerten Rückschlüsse auf das mechanische Verhalten und die zugrunde liegenden Verformungsmechanismen von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm ziehen zu können.

6.1 Mechanische Prüfung

Alle genannten Auswertungen und Ziele basieren auf der mechanischen Prüfung der zu untersuchenden nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Legierung unter verschiedenen Belastungszuständen, d.h. verschiedenen hydrostatischen Drücken, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Scherkompressionsproben mit unterschiedlichem Stegwinkel φ realisiert wurden. Dabei ist zu beachten, dass der hydrostatische Druck P neben φ auch von der Probendicke T sowie der Steggeometrie (Schnittbreite s und Stegdicke w) abhängt, während der Einfluss der Probenbreite B vernachlässigbar ist [103]. Um eine Überlagerung bzw. Kompensation dieser drei Effekte zu vermeiden und eine belastbare Auswertung der mit P korrelierten Parameter zu gewährleisten, kamen bei der im Folgenden ein-

geführten Messreihe nur Proben zum Einsatz, die zwischen der Charakterisierung der edelgaskondensierten Pellets und der Fertigung der SCS-Rohlinge mittels Funkenerosion einseitig auf eine einheitliche Dicke von $600 \pm 10 \mu\text{m}$ abgeschliffen wurden. Da sich w und s nach den in Abschnitt 5.1 genannten Relationen aus T errechnen, bedeutet das, dass die Sollwerte der Stegeometrie für alle Proben nahezu identisch sind. Aufgrund von Fertigungstoleranzen bei der Funkenerosion können sich die tatsächlichen Werte allerdings deutlich von den Idealmaßen unterscheiden, was ein weiteres Ausschlussverfahren erforderte. Für die Auswertungen in diesem Kapitel wurden deshalb nur Proben berücksichtigt, bei denen sich die Abweichung der Stegeometrie von den Sollwerten innerhalb eines nach Referenz [103] tolerierbaren Bereiches bewegt, wobei insbesondere auch das Verhältnis w/s eine aussagekräftige Größe darstellt.

Die genauen Werte der im Folgenden betrachteten SCS nk-PdAu-40-1, nk-PdAu-45-1, nk-PdAu-45-2 und nk-PdAu-50-1 sind zusammen mit den zugehörigen Charakterisierungsdaten (Korngröße, Gitterkonstante, chemische Zusammensetzung und Dichte) sowie der Herstellungs-ID des Pellets in Anhang B tabelliert. Zur Unterscheidung der Scherkompressionsproben mit verschiedenen Mikrostrukturen und Stegwinkeln sowie der verschiedenen Experimente wird in dieser Arbeit eine Probenbezeichnung verwendet, die aus einer Kennung des Materials (z.B. nk-PdAu für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀), dem Stegwinkel φ , einer laufenden Nummer und ggf. weiteren Zusätzen besteht. Diese Messreihe umfasst folglich Stegwinkel zwischen 40 und 50°, wobei anzumerken ist, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit analog zur chemischen Zusammensetzung immer die Sollwerte von φ angegeben werden. Aufgrund von Fertigungstoleranzen bei der Funkenerosion sind hier Abweichungen von $\pm 1^\circ$ möglich, und die tatsächlichen Werte, die allen Berechnungen in diesem Kapitel zugrunde gelegt wurden, sind ebenfalls in Tabelle B.1 enthalten.

Die mechanische Prüfung der vier genannten Proben führten *Nicole Fèvre* [105] und *Anja Steinbach* [103] im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten durch. Im Fall der 40 und 50°-Probe sind neben den Kraft-Weg-Daten auch alle in diesem Abschnitt gezeigten FEM-Daten aus [103] entnommen. Die beiden 45°-Verformungen aus Referenz [105] wurden dagegen mit angepasster Knotenanzahl im Stegbereich (s. Abschnitt 5.4 und [103]) sowie unter Berücksichtigung des in [74] beschriebenen Verfahrens zur Bewertung der Anpassung noch einmal komplett neu ausgewertet, um eine konsistente Datengrundlage für die Analysen in den folgenden Abschnitten gewährleisten zu können.

Abbildung 6.1 zeigt die Kraft-Weg-Kurven der mit einer Dehnrates von $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$ bei

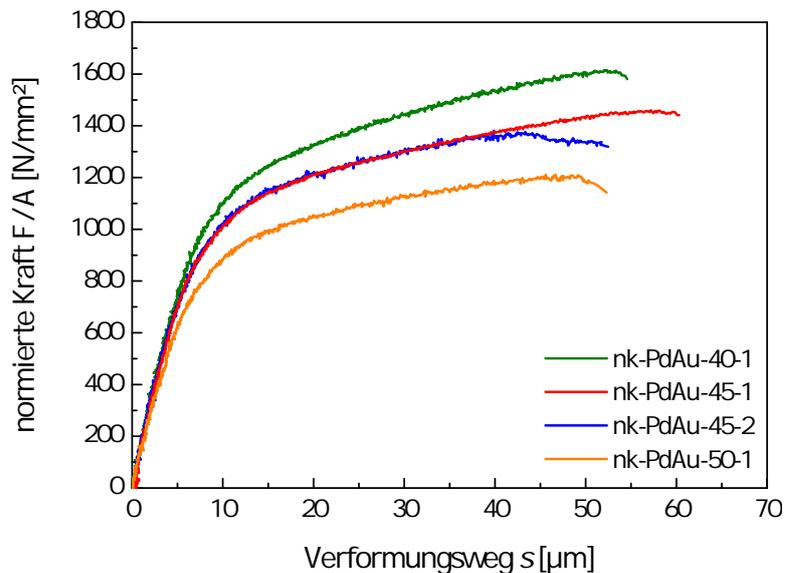


Abbildung 6.1: Kraft-Weg-Kurven der untersuchten Scherkompressionsproben mit Stegwinkeln zwischen 40 und 50°. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Kraft F jeweils auf die Stegfläche A normiert. Die Daten der 45°-Proben sind aus [105] und die der 40 bzw. 50°-Probe aus [103] entnommen.

Raumtemperatur verformten Scherkompressionsproben mit Winkeln zwischen 40 und 50°. Um bereits in dieser Auftragung einen qualitativen Vergleich zwischen den einzelnen SCS durchführen zu können, erfolgte die Bestimmung des Verformungsweges jeweils bei einer Auswertelänge L_0 von 1,3 bzw. 1,4 mm. Zur Berücksichtigung von Fertigungstoleranzen, insbesondere hinsichtlich der Probenbreite B , ist zusätzlich die anliegende Kraft F auf die Querschnittsfläche A des Steges normiert aufgetragen. Bei der Betrachtung der Kurven fällt zunächst auf, dass die beiden 45°-SCS nahezu deckungsgleich sind, was für die Reproduzierbarkeit der Prüfmethode spricht. Vor diesem Hintergrund stellt die deutliche Separierung der normierten Kraft-Weg-Kurven der Proben mit unterschiedlichem Stegwinkel ein erstes Indiz für eine Variation des Belastungszustandes und ggf. damit einhergehende Unterschiede im mechanischen Verhalten dar.

Weitergehende und vor allem quantitative Aussagen und Analysen zur Zug-Druck-Asymmetrie setzen jedoch die Umrechnung in die geometrieunabhängigen Spannungs-Dehnungs-Koordinaten voraus, was im Fall von Scherkompressionsproben wegen des komplexen und dreidimensionalen Spannungszustandes im Stegbereich die Finite-Elemente-Methode erfordert (s. Abschnitt 5.4). Die zur Ausgabe des Spannungs-Dehnungs-Diagramms nötige Anpassung der experimentellen Kraft-Weg-Kurve mit der in der FEM berechneten ist in Abbildung 5.8 exemplarisch für die Probe nk-PdAu-45-1 gezeigt. Wen-

det man diese Vorgehensweise analog auch auf die drei anderen Proben an, so ergeben sich die Kurven in Abbildung 6.2. Bei einem Vergleich der vier Spannungs-Dehnungs-Diagramme fällt zunächst auf, dass auch in dieser Auftragsung die beiden Proben mit einem Stegwinkel von 45° nahezu deckungsgleich sind. Da beide SCS aus zwei verschiedenen, an unterschiedlichen Tagen hergestellten Rohlingen geschnitten wurden (s. Tabelle B.1), bestätigt dies die Reproduzierbarkeit des mechanischen Verhaltens von Pellets aus verschiedenen Verdampfungen. Dieses Ergebnis stellt eine wichtige Voraussetzung für die betrachtete Versuchsreihe dar, weil es nach dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren nicht möglich ist, aus einem Pellet Scherkompressionsproben mit unterschiedlichen Stegwinkeln zu fertigen. Nimmt man im nächsten Schritt auch noch die beiden anderen Kurven mit in die Betrachtung auf, erkennt man, dass zu Beginn der Verformung alle Spannungs-Dehnungs-Diagramme mit einer vergleichbaren Steigungen zwischen 95 und 105 GPa linear verlaufen. Diese Werte stimmen recht gut mit dem Elastizitätsmodul E aus hochfrequenten Ultraschallmessungen überein, der sich aus den in Referenz [4] angegebenen Werten für den Schermodul G und die Poissonzahl ν gemäß $E = 2G(1 + \nu)$ [42] zu 100 GPa berechnen lässt. Auch wenn bei mechanischen Prüfungen streng genommen nur die Steigung eines uniaxialen Zugversuchs als Elastizitätsmodul definiert ist, wird dieser Begriff wegen der guten Übereinstimmung mit dem Ultraschallwert aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden auch für die Scherkompressionsproben verwendet.

Nach dem Ende des elastischen Bereichs spalten die Spannungs-Dehnungs-Kurven für die verschiedenen Stegwinkel mit zunehmender Verformung immer weiter auf, bis sie bei Dehnungen oberhalb von etwa 6% mit nahezu konstantem Abstand linear verfestigen. Die 40°-SCS erreicht dabei bei einem vorgegebenen ε_a -Wert das höchste und die Probe mit $\varphi = 50^\circ$ das niedrigste Spannungsniveau, wobei der Abstand der Kurven für die verschiedenen Stegwinkel bei einer aufgebrachten Dehnung von 10% beispielsweise 20 bzw. 60 MPa beträgt. Diese Asymmetrie kann mehrere Ursachen haben: Betrachtet man zunächst die tatsächlichen Stegwinkel, die nach Tabelle B.1 40, 44 und 51° betragen, fällt auf, dass die Winkelvariationen aufgrund von Fertigungstoleranzen nicht äquidistant sind, und der größere Abstand der Spannungs-Dehnungs-Kurven auch mit der größeren Winkeldifferenz einhergeht. Zum Zweiten ist es prinzipiell denkbar, dass sich der Einfluss der Druck- bzw. Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität nicht proportional zum Stegwinkel verhält.

Zum endgültigen Nachweis der Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ fehlt nun noch die Bestätigung, dass (i) bereits mit der relativ kleinen Winkeländerung von $\pm 5^\circ$ im Vergleich zum Standardfall ($\varphi = 45^\circ$) eine deutliche Veränderung des Be-

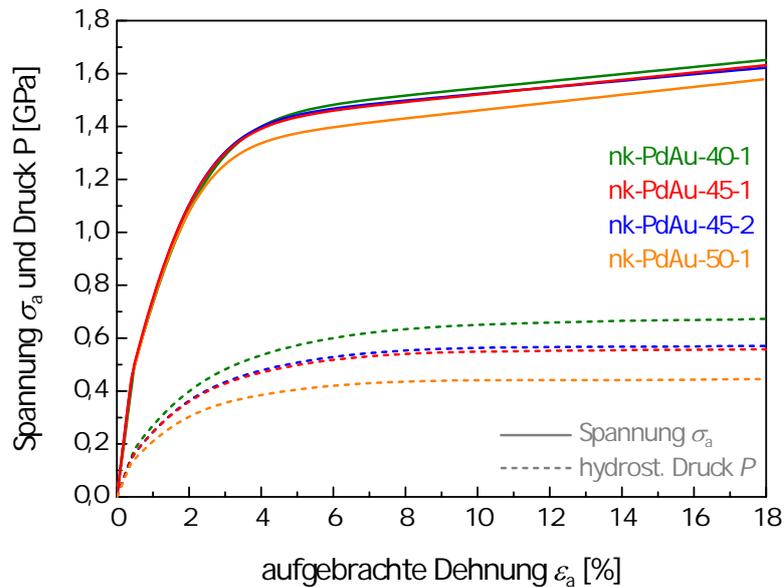


Abbildung 6.2: Spannungs-Dehnungs-Kurven der vier untersuchten Scherkompressionsproben mit unterschiedlichem Stegwinkel. Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf des hydrostatischen Drucks P . Die Daten der 40 bzw. 50°-Probe sind aus [103] entnommen.

lastungszustandes einhergeht und (ii) der hydrostatische Druck bzw. der Druckanteil der Verformung im Stegbereich bei der 40°-Probe wie erwartet am größten ist und mit zunehmendem Stegwinkel sinkt. In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind zur Überprüfung dieses Sachverhaltes der hydrostatische Druck sowie die Normal- und die Scherdehnung senkrecht bzw. parallel zum Steg als Funktion von ε_a aufgetragen, die im Fall von Scherkompressionsproben dank der FEM-Auswertung ebenfalls zugänglich sind.

Der hydrostatische Druck steigt nach Abbildung 6.2 in allen Fällen zunächst mit zunehmender Belastung stark an, um dann bei höheren Dehnungen langsam in ein Plateau überzugehen. Der Wert von P ist allerdings wie erwartet winkelabhängig und beträgt, abgelesen bei einer aufgebrauchten Dehnung von 10 %, 0,65 GPa (nk-PdAu-40-1), 0,56 GPa (nk-PdAu-45-2), 0,55 GPa (nk-PdAu-45-1) bzw. 0,44 GPa (nk-PdAu-50-1). Durch eine relativ kleine Winkelvariation von rund 10° lässt sich somit bereits eine signifikante Veränderung des hydrostatischen Drucks von 210 MPa erreichen, die sich aber nur in deutlich abgeschwächter Form auf die Spannungs-Dehnungs-Kurven auswirkt (80 MPa Differenz bei $\varepsilon_a = 10$ %).

Im Gegensatz zum hydrostatischen Druck steigt der Betrag der logarithmischen Dehnungskomponenten im Stegbereich nach Abbildung 6.3 kontinuierlich mit der Verformung an. Die Scherkomponente $\gamma_{12} = 2\varepsilon_{12}$ beschreibt in dieser Auftragung jeweils die

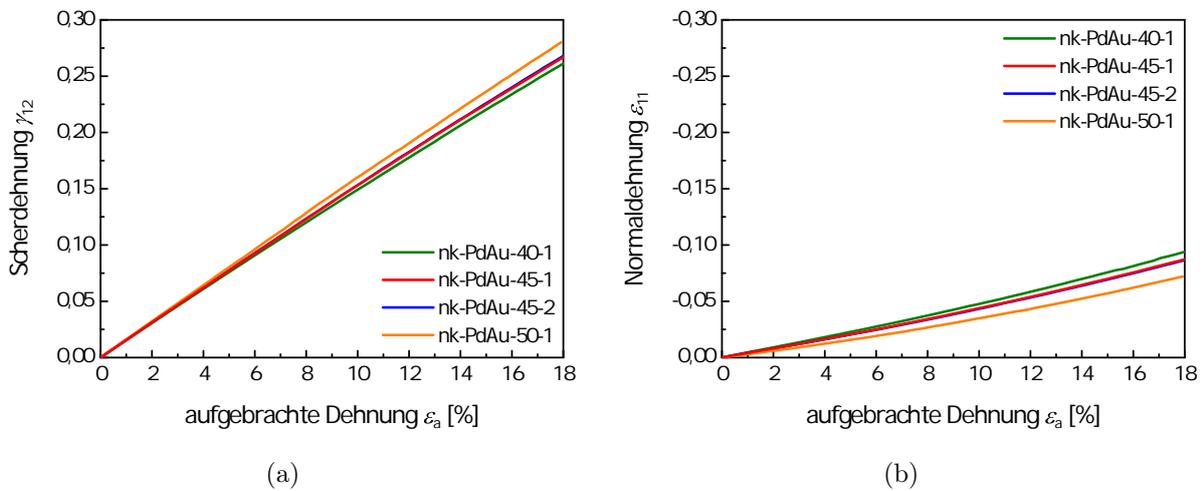


Abbildung 6.3: Vergleich (a) der Scherdehnung γ_{12} parallel und (b) der Normaldehnung ε_{11} senkrecht zur Stegichtung für die vier untersuchten SCS mit unterschiedlichem Winkel φ . Die Kurven der Proben nk-PdAu-45-1 und nk-PdAu-45-2 sind nahezu deckungsgleich und die Daten der 40 bzw. 50°-SCS wurden aus Referenz [103] übernommen.

Scherverformung parallel zur Stegichtung und die negative Normalkomponente ε_{11} die Druckdehnung senkrecht dazu (eine ausführliche Analyse des Dehnungszustandes von Scherkompressionsproben ist in Anhang A zu finden). Wie aus den Diagrammen in Abbildung 6.3 hervorgeht, nimmt die Scherkomponente mit steigendem Stegwinkel wie erwartet zu und die Druckkomponente ab. Der Betrag des Verhältnisses $\gamma_{12}/\varepsilon_{11}$ erhöht sich dementsprechend bei einer aufgebrauchten Dehnung von 10 % von 3,1 (nk-PdAu-40-1) auf 4,6 (nk-PdAu-50-1), was bedeutet, dass die Scherverformung mit zunehmendem Stegwinkel immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Abschließend lässt sich somit durch eine kombinierte Betrachtung aller Parameter festhalten, dass nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ eine Zug-Druck-Asymmetrie aufweist, d.h. dass die Festigkeit mit zunehmendem hydrostatischen Druck bzw. einem erhöhten Druckanteil der Verformung steigt und die Spannungs-Dehnungs-Kurven entsprechend zu größeren Werten hin verschoben werden.

6.2 Vergleich der Fließspannungen

Nach dem Nachweis der Zug-Druck-Asymmetrie ist es nun im Folgenden von Interesse, diesen Effekt genauer zu quantifizieren. Die einfachste Möglichkeit dazu besteht dar-

in, auf Basis der Spannungs-Dehnungs-Kurven die Mikro- und Makrofließspannungen der Proben mit unterschiedlichem Stegwinkel zu bestimmen und zu vergleichen. Eine Unterscheidung dieser beiden Fließspannungen ist notwendig, weil in einem Polykristall aufgrund von Heterogenitäten die plastischen Verformungsprozesse nicht im gesamten Materialvolumen gleichzeitig einsetzen, sondern zunächst an bevorzugten Stellen beginnen und sich mit zunehmender Belastung immer weiter im Material ausbreiten. In der Spannungs-Dehnungs-Kurve äußert sich dies in einem gekrümmten Bereich, der sogenannten Mikroplastizität, die in der Regel bei nanokristallinen Metallen stark ausgeprägt ist und die sich möglicherweise durch eine Veränderung des Belastungszustandes beeinflussen lässt. Erst nach dem Überschreiten der Makrofließspannung σ_y erstreckt sich die irreversible Deformation dann über die gesamte Probe. An dieser Stelle sind zunächst nur die Verfahren zur Bestimmung der beiden Fließspannungen sowie die damit für die verschiedenen Kurven in Abbildung 6.2 ermittelten Werte von Interesse, während eine weitergehende Diskussion der beiden plastischen Verformungsregime in Abschnitt 7.3 erfolgt.

Die Mikrofließspannung σ_m , die das Ende des linearen Anfangsbereichs der Spannungs-Dehnungs-Kurve kennzeichnet, lässt sich im vorliegenden Fall recht einfach ablesen, da sie gerade dem Parameter σ_0 des bei der Umrechnung in Spannungs-Dehnungs-Koordinaten verwendeten Voce-Gesetzes entspricht. Schwieriger gestaltet sich dagegen die Bestimmung der Makrofließspannung, weil die Spannungs-Dehnungs-Kurven von nanokristallinen Volumenmaterialien in der Regel keine charakteristischen Merkmale aufweisen, die eine Festlegung von σ_y erlauben. Da zudem das klassische 0,2 %-Kriterium von konventionellen Metallen wegen der stark ausgeprägten Mikroplastizität unbrauchbar erscheint, wurden zur Ermittlung der Makrofließspannung nanokristalliner Materialien in den vergangenen Jahren mehrere neue Verfahren entwickelt [38, 106–108]. Am Beispiel der Probe nk-PdAu-45-1 sollen im Folgenden einige dieser Kriterien auf ihre Anwendbarkeit im vorliegenden Fall hin überprüft werden, um abschließend mit dem am besten geeigneten Verfahren eine Einteilung der Verformungsbereiche für alle SCS mit unterschiedlichen Stegwinkeln vornehmen und Tendenzen diskutieren zu können. Um einen einfacheren Vergleich der evaluierten Methoden zu ermöglichen, sind deren Ergebnisse zusammen mit dem Fließpunkt des 0,2 %-Kriteriums in die Spannungs-Dehnungs-Kurve in Abbildung 6.4(a) eingezeichnet, wobei letzteres den Beginn der Makroplastizität mit einer irreversiblen Verformung von 0,2 % gleichsetzt.

Die Analyse beginnt mit dem von *Saada* vorgeschlagenen $b/\langle D \rangle$ -Kriterium, das die Makrofließspannung mit einer konstanten plastischen Dehnung $\varepsilon_p = b/\langle D \rangle$ verknüpft

[107] und für die Probe nk-PdAu-45-1 ein σ_y von 1,39 GPa liefert. Phänomenologisch bedeutet dieser ε_p -Wert, dass alle Körner mit einer mittleren Korngröße $\langle D \rangle$ von genau einer Versetzung durchlaufen und dabei um einen Burgersvektor b abgeschert wurden. Da aber nach Abschnitt 3.3.3 bzw. Abbildung 1.1 Versetzungen bei der plastischen Deformation von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Kristallitgröße von etwa 10 nm nur eine untergeordnete Rolle spielen und außerdem der konstante Wert $\varepsilon_p = b/\langle D \rangle = 2,77\%$ keine Möglichkeit bietet, den Einfluss des Belastungszustandes oder der Dehnrates auf den Makrofließpunkt zu berücksichtigen, wird dieses Verfahren im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Alle weiteren Verfahren in Abbildung 6.4(a) basieren auf dem sogenannten Tangentenmodul $\Theta = d\sigma_a/d\varepsilon_a$, der der lokalen Steigung der Spannung-Dehnungs-Kurve entspricht. Wie von *Saada* und *Kruml* in [108] gezeigt, ist diese Größe über die Maschinengleichung

$$\dot{\sigma}_a = E(\dot{\varepsilon}_a - \dot{\varepsilon}_p) \quad (6.1)$$

mit dem Verhältnis von der plastischen zur angelegten Dehnrates $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a$ über

$$\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_a} = 1 - \frac{\Theta}{E} \quad (6.2)$$

verknüpft. Die Bedeutung dieser Gleichung kann man sich leicht an zwei Grenzfällen veranschaulichen: eine elastische Belastung mit $\Theta = E$ geht demnach mit einer plastischen Dehnrates $\dot{\varepsilon}_p = 0$ einher, während bei einer ideal-plastischen Verformung mit $\Theta = 0$ die von außen aufgebrachte Dehnung komplett in eine irreversible Deformation umgesetzt wird, d.h. die Verformung makroplastisch verläuft. Dementsprechend ist der mikroplastische Übergangsbereich zwischen diesen beiden Grenzfällen durch ein ansteigendes Verhältnis von $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a$ gekennzeichnet, was in Übereinstimmung zur erwähnten Bedeutung dieses Verformungsregimes steht.

Das im Folgenden als Dehnrateskriterium bezeichnete Verfahren von *Saada* und *Kruml* nutzt nun genau dieses Verhältnis als Funktion der normierten Spannung $(\sigma_a - \sigma_m)/(\sigma_u - \sigma_m)$ zur Festlegung von σ_y [108], wobei hier das Spannungsniveau bei $\varepsilon_a = 20\%$ als Maximalspannung σ_u gewählt wurde. Das nach dieser Vorschrift erstellte Diagramm in Abbildung 6.4(b) zeigt, dass $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a$ nach dem linearen Anstieg im mikroplastischen Bereich in eine Sättigung übergeht, die allerdings den Wert 1 nicht erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die betrachteten nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Proben bei der makroplastischen Verformung verfestigen, d.h. kein ideal-plastisches Verhalten zeigen. Zur Festlegung der Makrofließspannung wird deshalb analog zu den Auswertungen in [38, 74] ein Wert $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_a$ von 0,95 herangezogen, weshalb folglich das Dehnrateskriterium

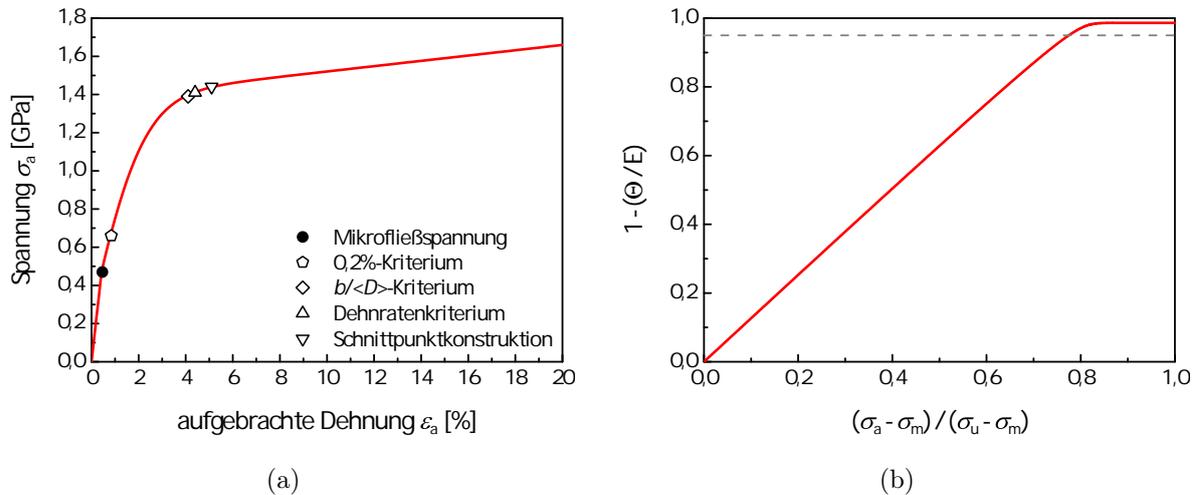


Abbildung 6.4: (a) Vergleich verschiedener Verfahren zur Festlegung der Makrofließspannung σ_y am Beispiel der Probe nk-PdAu-45-1. Ebenfalls in die Spannungs-Dehnungs-Kurve eingezeichnet ist die Lage der Mikrofließspannung. Die erforderlichen Auftragungen zur Bestimmung von σ_y nach dem Dehnratenkriterium bzw. der Schnittpunktconstruction sind in Diagramm (b) bzw. Abbildung 6.5(b) dargestellt.

σ_y etwas unterschätzt, d.h. eine untere Schranke darstellt. Für die exemplarisch betrachtete Probe nk-PdAu-45-1 resultiert dieses Verfahren in einer Makrofließspannung von 1,41 GPa, die bei einer aufgebrauchten Dehnung von 4,4 % erreicht wird.

Der große Vorteil des Dehnratenkriteriums besteht darin, dass es über das Verhältnis der plastischen zur aufgebrauchten Dehnrates eine physikalische Grundlage für die Bestimmung von σ_y liefert, die über Gleichung (6.2) mit einfach zugänglichen Parametern der Spannungs-Dehnungs-Kurve verknüpft ist. Des weiteren setzt es keinen bestimmten Verformungsmechanismus voraus und lässt eine Berücksichtigung experimenteller Einflussfaktoren wie beispielsweise der Dehnrates oder des Belastungszustandes zu. Der einzige Nachteil liegt in der etwas aufwändigen und schlecht ablesbaren Normierung der Abszisse.

Eine Vereinfachung der Methode bei gleichzeitigem Erhalt der genannten Vorteile bietet die von *Ames et al.* vorgeschlagene Auftragung von Θ/G als Funktion von σ_a/G [38]. Der entsprechende Plot ist in Diagramm 6.5(b) gezeigt, wobei ein Schermodul G von 36 GPa verwendet wurde [4]. Der elastische Bereich entspricht darin einem Plateau mit dem Wert des normierten Elastizitätsmoduls E/G , während sich die Mikroplastizität beim verwendeten Voce-Gesetz in einer abfallenden Gerade äußert, die beim Übergang in die Makroplastizität in ein Plateau knapp oberhalb der Abszisse mündet. Extrapo-

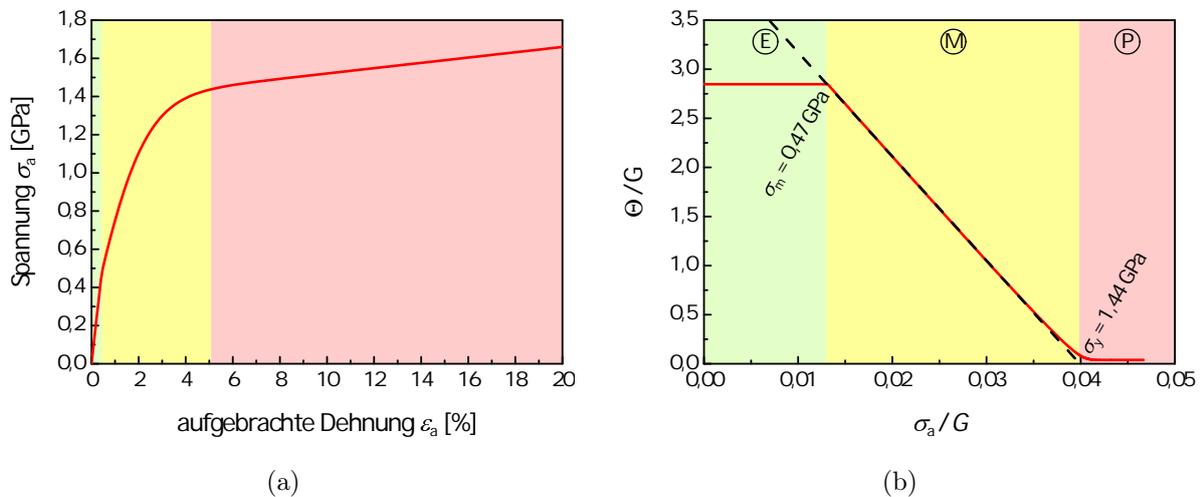


Abbildung 6.5: (a) Einteilung der Spannungs-Dehnungs-Kurve der exemplarisch betrachteten Probe nk-PdAu-45-1 in die drei Bereiche der elastischen (grün, E), mikroplastischen (gelb, M) und makroplastischen Verformung (rot, P), wobei die Übergangspunkte mit Hilfe der Schnittpunkt-Konstruktion in Diagramm (b) bestimmt wurden.

liert man nun die abfallende Gerade im mikroplastischen Bereich auf $\Theta/G = 0$, d.h. auf ideal plastisches Verhalten, so kann man eine obere Schranke für σ_y bestimmen. Diese im Folgenden als Schnittpunkt-Konstruktion bezeichnete Methode liefert für die Probe nk-PdAu-45-1 eine Makrofließspannung von 1,44 GPa, die mit einer aufgebrachten Dehnung von 5,1% korrespondiert.

Da das Dehnratenkriterium eine untere und die Schnittpunkt-Konstruktion eine obere Schranke für die Makrofließspannung darstellt, kann σ_y durch eine Kombination beider Verfahren bis auf 30 MPa eingegrenzt werden, was einem Fehler von etwa 2% entspricht. Wegen der guten Übereinstimmung der beiden Methoden im Fall von edelgaskondensierten, nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Legierungen wird im restlichen Teil der Arbeit nur noch die einfachere Schnittpunkt-Konstruktion verwendet. Auf Grundlage dieser Methode ergibt sich für die exemplarisch betrachtete Probe nk-PdAu-45-1 die in Abbildung 6.5 gezeigte Einteilung der Spannungs-Dehnungs-Kurve in die elastische (E), mikroplastische (M) und makroplastische Verformung (P). Diese Untergliederung in die verschiedenen Verformungsregime wird später beim Vergleich des Deformationsverhaltens von amorphen, nano- und grobkristallinen Proben in Kapitel 7 erneut aufgegriffen und im mechanistischen Kontext diskutiert. Die in Abbildung 6.5 gewählte Farbcodierung gilt im Folgenden unverändert, d.h. der elastische Bereich ist in dieser Arbeit immer in grün, die Mikroplastizität in gelb und die makroplastische Verformung in rot hinterlegt. Ab-

6.2 Vergleich der Fließspannungen

schließlich bleibt noch zu erwähnen, dass die Normierung der beiden Achsen auf den Schermodul nicht unbedingt nötig ist, aber die Vergleichbarkeit der Diagramme bei Proben mit unterschiedlichem G gewährleistet, wie beispielsweise bei der Gegenüberstellung von grob- und nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ in Kapitel 7.

In Tabelle 6.1 sind die ausgewerteten Mikro- und Makrofließspannungen für alle vier Proben aus Abbildung 6.2 zusammen mit den zugehörigen Dehnungswerten aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass tendenziell mit einer Verringerung des Stegwinkels, d.h. einer Erhöhung des hydrostatischen Druckes P , sowohl σ_m als auch σ_y ansteigen und die Ausdehnung des mikroplastischen Bereiches auf der Dehnungsachse zunimmt. Im Vergleich zur Dehnratenabhängigkeit der Fließspannungen, die *Manuel Grewer* in seiner Dissertation am gleichen Materialsystem untersucht hat [74], fallen die Effekte bei einer Veränderung des Belastungszustandes relativ klein aus. Beispielsweise variiert σ_y in dieser Versuchsreihe um maximal 100 MPa, bei einer Erhöhung der Dehnrates $\dot{\epsilon}_a$ von $3 \cdot 10^{-4}$ auf $3 \cdot 10^{-1} \frac{1}{s}$ dagegen um 400 MPa. Diese Beobachtung dürfte aber auch darauf zurückzuführen sein, dass nur Stegwinkel zwischen 40 und 50° untersucht wurden, was einer Veränderung des hydrostatischen Drucks um einen Faktor 1,5 entspricht, während die Dehnraten in [74] vier Größenordnungen abdecken.

Die Beobachtung, dass die Mikroplastizität in Abhängigkeit des Stegwinkels bei unterschiedlichen Spannungen σ_a bzw. Dehnungen ϵ_a einsetzt, hat auch Auswirkungen auf die beiden folgenden Abschnitte, die sich mit der Analyse von Parametern des irreversiblen Verformungsverhaltens beschäftigen. Denn die dazu nötigen Auswertungen haben folglich nicht bei der gleichen aufgebracht, sondern bei der gleichen plastischen Dehnung ϵ_p zu erfolgen. Diese entspricht der irreversiblen Verformung, die nach dem Entlasten

Tabelle 6.1: Übersicht der Mikro- und Makrofließspannungen für alle vier betrachteten Proben mit Stegwinkeln zwischen 40 und 50° inklusive der zugehörigen Werte für die aufgebrachte bzw. plastische Dehnung. Die angegebenen σ_y -Werte wurden jeweils mit Hilfe der Schnittpunkt konstruktion bestimmt.

Probenbezeichnung	σ_m [GPa]	$\epsilon_a(\sigma_m)$ [%]	σ_y [GPa]	$\epsilon_a(\sigma_y)$ [%]	$\epsilon_p(\sigma_y)$ [%]
nk-PdAu-40-1	0,50	0,52	1,47	5,6	4,0
nk-PdAu-45-1	0,47	0,46	1,44	5,1	3,7
nk-PdAu-45-2	0,44	0,42	1,45	5,3	3,9
nk-PdAu-50-1	0,44	0,43	1,37	4,8	3,5

einer Probe, d.h. nach dem kompletten Rückgang der linear-elastischen Stauchung, zurückbleibt. Nach dieser Definition lässt sich ε_p für jeden Punkt der Spannungs-Dehnungs-Kurve im mikro- bzw. makroplastischen Bereich gemäß

$$\varepsilon_p = \varepsilon_a - \frac{\sigma_a}{E} \quad (6.3)$$

berechnen. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 6.1 für alle Proben neben der aufgeführten Dehnung am makroplastischen Fließpunkt auch die zugehörigen plastischen Dehnungen angegeben. Nicht aufgelistet sind dagegen die ε_p -Werte der Mikrofließspannungen, da diese nach Gleichung (6.3) jeweils gerade 0 % entsprechen.

6.3 Festigkeitsdifferential und Aktivierungsdilatation

Neben der Analyse der Spannungs-Dehnungs-Kurven ist es auch von Interesse, die eingeführten Messergebnisse hinsichtlich der zugrunde liegenden Verformungsmechanismen zu betrachten bzw. die daraus folgenden Konsequenzen für die kontinuumsmechanische Beschreibung der Plastizität zu erörtern. Dazu werden in diesem und dem nächsten Abschnitt zunächst einige Materialparameter und Kenngrößen bestimmt, die auch Rückschlüsse auf die ablaufenden mikroskopischen Prozesse erlauben, bevor diese in Kapitel 6.5 mit weiteren Ergebnissen am gleichen Materialsystem verglichen und in einen größeren Kontext gestellt werden. Da alle folgenden Auswertungen ausschließlich auf den Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie dem Verlauf des hydrostatischen Druckes aus Abbildung 6.2 basieren, die kontinuierlich für alle Dehnungszustände vorliegen, lassen sich auch alle daraus abgeleiteten Parameter als Funktion der plastischen Dehnung bestimmen, wozu jeweils eine Schrittweite von $\varepsilon_p = 1\%$ verwendet wird.

Zunächst einmal ermöglicht die mechanische Prüfung von Scherkompressionsproben mit unterschiedlichen Stegwinkeln eine Analyse des Festigkeitsdifferentials $\left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial P} \right|_{\varepsilon_p}$, welches nach Kapitel 4.2 wiederum eine der Voraussetzungen für die Bestimmung des Druckaktivierungsvolumens $\Delta v_p(\varepsilon_p)$ darstellt. Zur Berechnung dieser Größe ist es zunächst erforderlich, für alle vier Proben in Abbildung 6.2 bei der gewünschten plastischen Dehnung die anliegende Spannung sowie den dazu korrespondierenden hydrostatischen Druck abzulesen. Diese Daten werden dann im zweiten Schritt in einem σ_a - P -Diagramm aufgetragen und linear angepasst, so dass die Steigung der Regression gerade dem Parameter $\left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial P} \right|_{\varepsilon_p}$ entspricht. In Abbildung 6.6 sind die abgelesenen Spannungs- und Druckdaten sowie die dazugehörigen Fits für eine Auswahl der ausgewerteten ε_p -Werte dargestellt, während das Diagramm 6.7(a) den Verlauf des Festigkeitsdifferentials als Funktion der

6.3 Festigkeitsdifferential und Aktivierungsdilatation

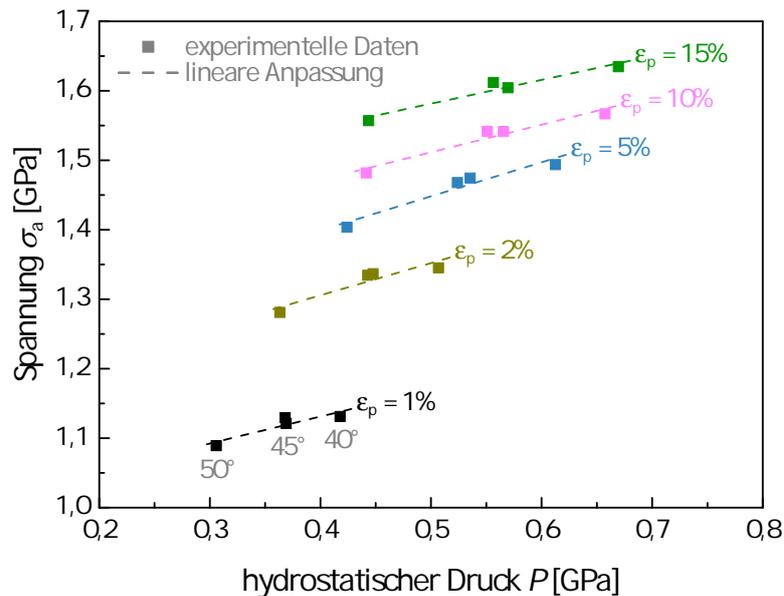


Abbildung 6.6: Lineare Anpassungen zur Bestimmung des Festigkeitsdifferentials $\frac{\partial \sigma_a}{\partial P}$ für einige ausgewählte plastische Dehnungen. Wie im Fall von $\epsilon_p = 1\%$ eingezeichnet, entspricht der linke bzw. rechte Datenpunkt jeweils der Probe mit einem Stegwinkel von 50° bzw. 40° , während die beiden mittleren zu den SCS mit $\varphi = 45^\circ$ korrespondieren.

plastischen Dehnung zeigt. Der Parameter $\left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial P} \right|_{\epsilon_p}$ steigt demnach im mikroplastischen Bereich, in dem in Abbildung 6.2 die Spannungs-Dehnungs-Kurven der SCS mit verschiedenen Stegwinkeln auseinander laufen, im Rahmen der Fehlerbalken von etwa 0,4 auf 0,5 an und fällt dann während der makroplastischen Verformung außerhalb der Fehlerbalken wieder leicht ab auf einen Wert von 0,35 bei $\epsilon_p = 16\%$. Anschaulich bedeutet dies, dass in Abhängigkeit des Verformungszustandes zwischen 35 und 50 % einer durch eine Winkelvariation hervorgerufenen Veränderung des Druckes in einer Veränderung der aufgetragenen Spannung resultieren.

Es bleibt zu erwähnen, dass das Festigkeitsdifferential zwar prinzipiell eine technische Größe darstellt, um die Stärke der Zug-Druck-Asymmetrie bzw. die Abhängigkeit der plastischen Verformung vom hydrostatischen Druck und damit vom Belastungszustand zu quantifizieren, allerdings aktuell keine Referenzwerte in der Literatur bekannt sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine vergleichbare Auswertung des in der Probe selbst herrschenden hydrostatischen Drucks nur in Experimenten mit einer FEM-basierten Datenanalyse bzw. bei der Verwendung spezieller Prüfmethode zugänglich ist, nicht jedoch beispielsweise in konventionellen Zug- oder Druckexperimenten. Ein alternatives Maß, das unter anderem bei metallischen Gläsern verbreitet ist, zieht das

Verhältnis der Fließspannungen bei einer Druck- und Zugbelastung zur Beurteilung der Zug-Druck-Asymmetrie heran. Eine solche Analyse ist aber wiederum bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Proben nicht realisierbar, weil diese unter einer Zugbelastung bereits im elastischen Bereich versagen [27], so dass an dieser Stelle zunächst keine Aussage über die Stärke der Zug-Druck-Asymmetrie im Vergleich zu anderen bekannten Materialklassen gemacht werden kann.

Mit dem Verlauf des Festigkeitsdifferentials und den Werten für das effektive Scheraktivierungsvolumen $\Delta v_{\tau_a}(\varepsilon_p)$ von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ in Diagramm 6.7(b), die von *Manuel Grewer* auf Grundlage der bereits erwähnten Verformungen von Scherkompressionsproben ($\varphi = 45^\circ$) bei unterschiedlichen Dehnraten bestimmt wurden [10, 74], ist es nun im zweiten Schritt möglich, das Druckaktivierungsvolumen bzw. die Aktivierungsdilatation $\Delta v_p(\varepsilon_p)$ gemäß

$$\Delta v_p(\varepsilon_p) = \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta v_{\tau_a}(\varepsilon_p) \left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial P} \right|_{\varepsilon_p} \quad (6.4)$$

in Abhängigkeit der irreversiblen Dehnung ε_p auszuwerten. In Abbildung 6.7(c) ist der resultierende Verlauf von $\Delta v_p(\varepsilon_p)$ als Funktion der plastischen Dehnung aufgetragen. Das Druckaktivierungsvolumen nimmt demnach im Rahmen der Fehlerbalken einen eher konstanten Wert an, der im Mittel $2,58 \text{ b}^3$ beträgt und der gestrichelten Linie im Diagramm entspricht. Das bedeutet, dass für die Aktivierung und Aufrechterhaltung der irreversiblen Verformung Dilatationseffekte während der gesamten plastischen Deformation kontinuierlich eine entscheidende Rolle spielen.

Durch die Multiplikation des effektiven Scheraktivierungsvolumens mit dem Festigkeitsdifferential, das als makroskopischer Parameter ebenfalls alle beteiligten Deformationsprozesse beinhaltet, handelt es sich auch bei $\Delta v_p(\varepsilon_p)$ um eine effektive Größe. Ruft man sich allerdings noch einmal die in Kapitel 3.3 beschriebenen Verformungsmechanismen nanokristalliner Materialien in Erinnerung, so läuft im Korninnern selbst neben der elastischen Gitterdehnung nur das Gleiten von Partialversetzungen ab, welches nach Abschnitt 3.1.2 weitgehend unabhängig vom Belastungszustand ist. Alle weiteren Prozesse wie beispielsweise Schertransformationen sowie die Nukleation und Emission von Versetzungen an Spannungskonzentrationen finden dagegen in den Korngrenzen statt. Folglich ist es naheliegend, die erforderliche Aktivierungsdilatation überwiegend der Korngrenzenplastizität zuzuschreiben. Dies klingt auch im Hinblick auf die nicht-kristalline Atomanordnung in den Korngrenzen plausibel, weil Plastizitätsprozesse in ungeordneten Strukturen wie zum Beispiel in granularen oder amorphen Materialien in der Regel eine

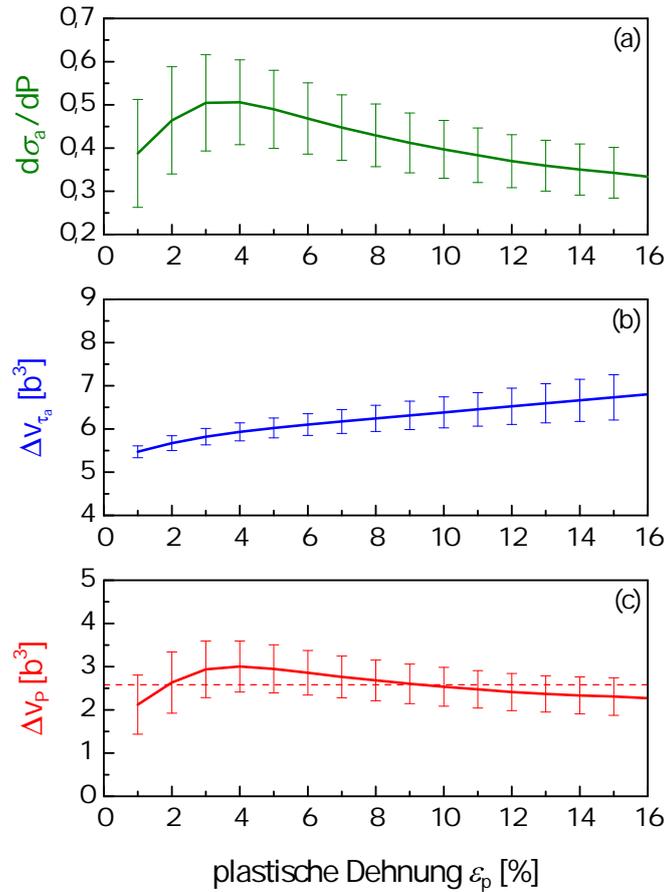


Abbildung 6.7: (a) Verlauf des Festigkeitsdifferentials $\frac{\partial\sigma_a}{\partial P}$, (b) des effektiven Scheraktivierungsvolumens Δv_{τ_a} und (c) des effektiven Druckaktivierungsvolumens Δv_p als Funktion der plastischen Dehnung. Die Werte für das Scheraktivierungsvolumen wurden aus Referenz [74] übernommen und die gestrichelte Linie in (c) kennzeichnet den über alle plastischen Dehnungen gemittelten Wert des Druckaktivierungsvolumens von $2,58 \text{ b}^3$.

Dilatationskomponente beinhalten [13, 16].

Da es sich bei Δv_p wegen des zur Berechnung nötigen Festigkeitsdifferentials ebenfalls um eine schwer zugängliche Größe handelt, ist dieser Parameter im Gegensatz zum Scheraktivierungsvolumen kaum verbreitet. Für grobkristalline und amorphe Metalle stehen aus diesem Grund keine Literaturwerte zur Verfügung, so dass für einen Vergleich auf die empirische Relation σ_y/E zurückgegriffen werden muss, die nach *Schuh et al.* ebenfalls ein Maß für die lokal erforderliche Aktivierungsdilatation mikroskopischer Verformungsprozesse darstellt [13]. Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses für nanokristallines $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ erscheint es vor dem Hintergrund der Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt sinnvoll, statt des Elastizitätsmoduls der Gesamtprobe, der auch die kris-

tallinen Bereiche berücksichtigt, den Elastizitätsmodul der Korngrenzen zu verwenden. Dieser lässt sich analog zur in Referenz [4] für den Schermodul beschriebenen Vorgehensweise bestimmen und beträgt für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ 62 GPa. Für die vier untersuchten Proben ergeben sich dann mit den Fließspannungen aus Tabelle 6.1 Werte von 0,0237 (nk-PdAu-40-1), 0,0232 (nk-PdAu-45-1), 0,0234 (nk-PdAu-45-2) bzw. 0,0221 (nk-PdAu-50-1), während *Schuh et al.* für metallische Gläser ein Verhältnis von ca. 0,02 und für konventionelle Metalle in der Größenordnung von 10⁻³ angeben [13]. Vergleicht man zunächst die verschiedenen Materialklassen, so liegt die erforderliche Aktivierungsdilatation von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ deutlich über dem Wert des grobkristallinen Zustands und auf einem ähnlichen Niveau wie in metallischen Gläsern. Außerdem steigt das σ_y/E -Verhältnis für die ausgewerteten Scherkompressionsproben mit abnehmendem Stegwinkel leicht an, was bedeutet, dass bei einer Reduktion des Scheranteils der Verformung und einer gleichzeitigen Erhöhung der Druckkomponente Dilatationseffekten eine immer größere Bedeutung zukommt.

6.4 Auswirkungen auf die Fließbedingung

Die in den vorangegangenen Abschnitten nachgewiesene Zug-Druck-Asymmetrie sowie die damit verbundene Aktivierungsdilatation haben auch Auswirkungen auf die Fließkriterien, die bei einer kontinuumsmechanischen Betrachtung des Verformungsprozesses über das Einsetzen und die Aufrechterhaltung der Plastizität entscheiden. Denn die symmetrischen Fließbedingungen nach von Mises bzw. Tresca, die meist für konventionelle Metalle herangezogen werden und die keine Abhängigkeit vom Belastungszustand aufweisen (s. Kapitel 2.2.2), erscheinen für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ nicht mehr angebracht. Das Ziel dieses Abschnitts besteht nun darin, zwei Fließkriterien, die den Einfluss von Normalspannungen bzw. des hydrostatischen Drucks berücksichtigen und die mit den eingeführten Daten zugänglich sind, auf ihre Anwendbarkeit im Fall von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ zu überprüfen und die darin enthaltenen Materialparameter zu bestimmen. Außerdem soll versucht werden, durch einen Vergleich dieser charakteristischen Größen mit den Ergebnissen aus Experimenten und Simulationen an unterschiedlichen Materialsystemen bzw. Materialklassen die Ursache der Zug-Druck-Asymmetrie und der Aktivierungsdilatation, die im vorhergehenden Abschnitt der Korngrenzenplastizität zugeordnet werden konnte, mechanistisch weiter einzugrenzen.

6.4.1 Mohr-Coulomb-Gesetz und erweitertes Tresca-Kriterium

Da die SCS-Geometrie die Hauptscher- bzw. Verformungsrichtung durch den Stegwinkel φ vorgibt, lässt sich durch eine vektorielle Zerlegung der an einem Volumenelement im Stegbereich anliegenden Druckkraft auch die parallel bzw. senkrecht zur Verformungsrichtung wirkende Kraftkomponente berechnen. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Querschnittsflächen erhält man dann ähnlich wie beim Schmid'schen Schubspannungsgesetz bzw. den Überlegungen von *Zhang et al.* [48] bei metallischen Gläsern für die Scherspannung $\tau_a(\varphi)$ parallel zur Stegrichtung bzw. die Normalspannung $\sigma_n(\varphi)$ senkrecht dazu:

$$\tau_a(\varphi) = \sigma_a \cos(\varphi) \sin(\varphi) \quad (6.5)$$

$$\sigma_n(\varphi) = \sigma_a \cos^2(\varphi) \quad (6.6)$$

Trägt man die mittels dieser Gleichungen aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven bei einer gewünschten plastischen Dehnung ermittelten Werte $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi)$ und $\sigma_n(\varepsilon_p, \varphi)$ für alle vier untersuchten Proben mit unterschiedlichen Stegwinkeln in einem τ_a - σ_n -Diagramm auf, kann man durch eine lineare Anpassung mit dem Mohr-Coulomb-Gesetz

$$\tau_a(\varepsilon_p, \varphi) = \tau_{MC}(\varepsilon_p, \varphi) = \tau_0(\varepsilon_p) + \mu_n(\varepsilon_p) \sigma_n(\varepsilon_p, \varphi) \quad (6.7)$$

die Parameter $\tau_0(\varepsilon_p)$ und $\mu_n(\varepsilon_p)$ bestimmen. Nach den Grundlagen der Plastizitätstheorie in Kapitel 2 entspricht $\tau_0(\varepsilon_p)$ dabei der Aktivierungsspannung des bzw. der aktiven Plastizitätsmechanismen bei der entsprechenden plastischen Dehnung ohne Anliegen einer Normalspannung, während $\mu_n(\varepsilon_p)$ die Stärke der Normalspannungsabhängigkeit der Plastizität quantifiziert und $\tau_{MC}(\varepsilon_p, \varphi)$ die resultierende Aktivierungsspannung unter Einwirkung von $\sigma_n(\varepsilon_p, \varphi)$ angibt.

Auf den ersten Blick mag es merkwürdig erscheinen, eine Fließbedingung, die meist mit dem Einsetzen der Plastizität bei $\varepsilon_p = 0\%$ in Verbindung gebracht wird, als Funktion der plastischen Dehnung auszuwerten. Doch auch während einer irreversiblen Verformung muss die Fließbedingung jederzeit erfüllt sein, was beim Auftreten einer Verfestigung heißt, dass die Fließfläche mit zunehmender Dehnung wächst und damit für das Weiterführen des plastischen Deformationsprozesses eine immer höhere Spannung erforderlich ist, die in der englischsprachigen Literatur als *flow stress* bezeichnet wird. Im Fall des Mohr-Coulomb-Gesetzes bedeutet das konkret, dass $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi)$ zu jedem Zeitpunkt der plastischen Verformung gerade mit $\tau_{MC}(\varepsilon_p, \varphi)$ übereinstimmen muss, was in Gleichung (6.7) bereits berücksichtigt wurde. Sobald die Fließbedingung während der irreversiblen Verformung nicht mehr erfüllt ist, d.h. die anliegende Scherspannung $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi)$

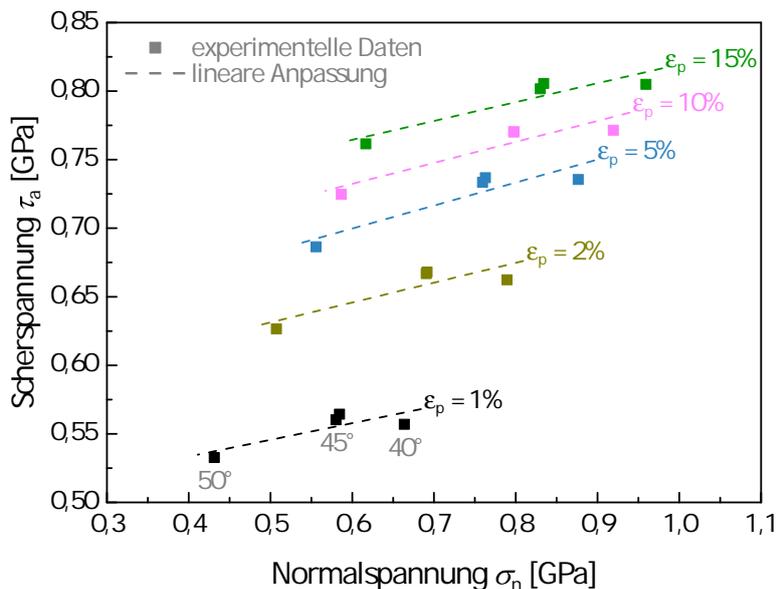


Abbildung 6.8: Lineare Anpassungen zur Bestimmung der Parameter $\tau_0(\varepsilon_p)$ und $\mu_n(\varepsilon_p)$ des Mohr-Coulomb-Gesetzes für einige ausgewählte plastische Dehnungen. Wie exemplarisch für $\varepsilon_p = 1\%$ eingezeichnet, entspricht jeweils der linke bzw. rechte Datenpunkt mit der geringsten bzw. größten Normalspannung einem Stegwinkel von 50° bzw. 40° , während die beiden mittleren zu den SCS mit $\varphi = 45^\circ$ korrespondieren.

unter $\tau_{MC}(\varepsilon_p, \varphi)$ sinkt, entspricht dies einer elastischen Entlastung der Probe. Da bei den durchgeführten Experimenten in Scherkompressionsgeometrie durch die Verformungslokalisierung im Stegbereich sowohl $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi)$ als auch $\sigma_n(\varepsilon_p, \varphi)$ als Funktion der plastischen Dehnung vorliegen, kann die Gleichung des Mohr-Coulomb-Gesetzes somit genutzt werden, um $\tau_0(\varepsilon_p)$ und $\mu_n(\varepsilon_p)$ kontinuierlich auszuwerten. Diese Funktionsverläufe stellen wertvolle Informationen dar, um Rückschlüsse auf den oder die aktiven bzw. dominierenden Verformungsmechanismen zu ziehen, da sich hier ein Wechsel beispielsweise in einer deutlichen Änderung von $\mu_n(\varepsilon_p)$ bemerkbar machen könnte. Analog zur Vorgehensweise bei der Berechnung des Festigkeitsdifferentials sind in Abbildung 6.8 die $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi)$ - $\sigma_n(\varepsilon_p, \varphi)$ -Daten der vier SCS sowie die dazugehörigen linearen Regressionen nach Gleichung (6.7) für eine Auswahl der ausgewerteten ε_p -Werte gezeigt, während die Steigungen bzw. die Achsenabschnitte aller Fits, die gerade $\mu_n(\varepsilon_p)$ und $\tau_0(\varepsilon_p)$ entsprechen, in den Diagrammen 6.10(a) und (c) als Funktion der plastischen Dehnung aufgetragen sind.

Da bei den vorgestellten Verformungsexperimenten in Scherkompressionsgeometrie auch der Verlauf des hydrostatischen Drucks als Funktion der plastischen Dehnung vorliegt, ist die Analyse möglicher Fließkriterien nicht auf das Mohr-Coulomb-Gesetz be-

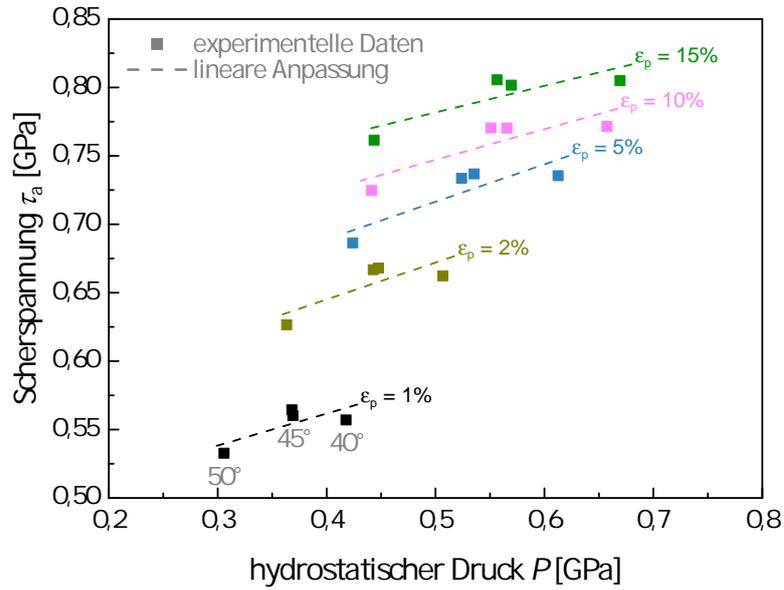


Abbildung 6.9: Lineare Anpassungen zur Bestimmung der Parameter $\tau_0(\varepsilon_p)$ und $\mu_p(\varepsilon_p)$ des erweiterten Tresca-Gesetzes mit Druckabhängigkeit für einige ausgewählte plastische Dehnungen. Für den Fall $\varepsilon_p = 1\%$ ist zusätzlich wieder die jeweilige Zuordnung der Datenpunkte zu den Stegwinkeln φ eingezeichnet.

grenzt, sondern kann auch auf das modifizierte Tresca-Kriterium mit Druckabhängigkeit ausgeweitet werden, für das nach Kapitel 2.2.3 gilt:

$$\tau_a(\varepsilon_p, \varphi) = \tau_{TP}(\varepsilon_p, \varphi) = \tau_0(\varepsilon_p) + \mu_p(\varepsilon_p) P(\varepsilon_p, \varphi) \quad (6.8)$$

Diese Fließbedingung berücksichtigt den Einfluss des hydrostatischen Drucks $P(\varepsilon_p, \varphi)$ auf die zur Aktivierung bzw. Aufrechterhaltung der irreversiblen Verformung nötigen effektiven Scherspannung $\tau_{TP}(\varepsilon_p, \varphi)$, wobei $\mu_p(\varepsilon_p)$ analog zum Mohr-Coulomb-Gesetz die Stärke dieses Effektes beschreibt und $\tau_0(\varepsilon_p)$ der kritischen Scherspannung im Fall $P(\varepsilon_p, \varphi) = 0$ bei der ausgewerteten plastischen Dehnung entspricht. Berücksichtigt man wiederum, dass zum Einsetzen bzw. zur Weiterführung der plastischen Verformung gerade $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi) = \tau_{TP}(\varepsilon_p, \varphi)$ gelten muss, so lassen sich durch eine Auftragung von $\tau_a(\varepsilon_p, \varphi)$ gegen $P(\varepsilon_p, \varphi)$ für alle vier Scherkompressionsproben bei einem vorgegebenen ε_p und eine lineare Anpassung dieser Daten die Parameter $\tau_0(\varepsilon_p)$ und $\mu_p(\varepsilon_p)$ bestimmen. Dies ist in Abbildung 6.9 für einige ausgewählte plastische Dehnungen exemplarisch gezeigt, während die Fitergebnisse aller ausgewerteten ε_p -Werte in den Diagrammen 6.10(b) und (d) aufgetragen sind.

Vergleicht man nun die mit den beiden Fließkriterien bestimmten Werte für $\tau_0(\varepsilon_p)$ in den Abbildungen 6.10(c) und (d), fällt auf, dass diese einen sowohl qualitativ als

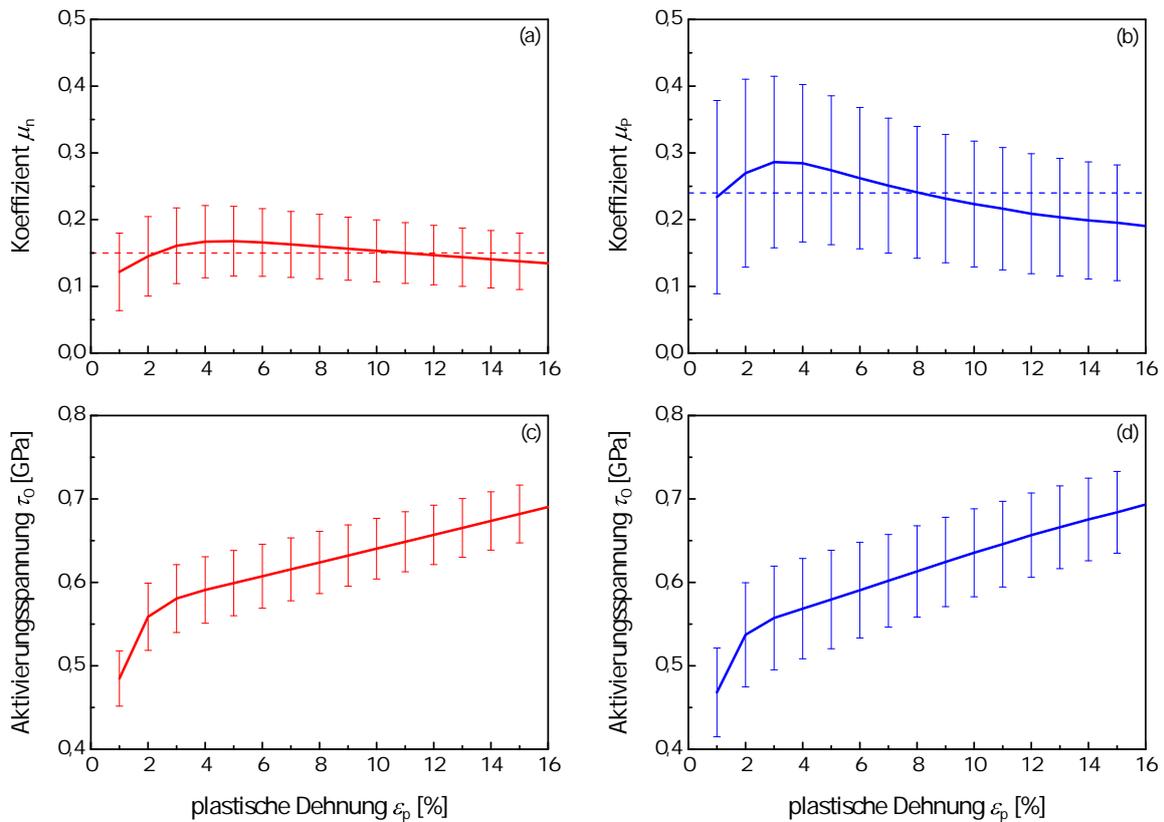


Abbildung 6.10: Ergebnisse der linearen Anpassungen mit dem Mohr-Coulomb-Gesetz (Diagramme (a) und (c), rot) sowie des erweiterten Tresca-Kriteriums mit Druckabhängigkeit (Diagramme (b) und (d), blau) als Funktion der plastischen Dehnung. Die gestrichelten Linien in (a) und (b) kennzeichnen den über alle ausgewerteten Dehnungen gemittelten Wert der Koeffizienten $\mu_n(\varepsilon_p)$ bzw. $\mu_p(\varepsilon_p)$.

auch quantitativ übereinstimmenden Verlauf zeigen: die nötige Aktivierungsspannung des Gesamtsystems ohne Anliegen einer Normalspannung bzw. eines hydrostatischen Druckes steigt demnach monoton von etwa 0,48 GPa bei $\varepsilon_p = 1\%$ auf 0,69 GPa bei einer plastischen Dehnung von 16% an. Wie später in diesem Abschnitt erläutert, ist diese Übereinstimmung zu erwarten, da es sich um eine charakteristische Größe des Materials handelt. Aus diesem Grund wird hier auf eine weitere Indizierung zur Unterscheidung der mittels des Mohr-Coulomb-Gesetzes bzw. des erweiterten Tresca-Kriteriums bestimmten Werte verzichtet. Bei einer genauen Betrachtung der beiden Diagramme fällt zudem auf, dass die Steigung am Anfang der Kurve zwischen einer plastischen Dehnung von 1 und 2% am größten ist, im weiteren Verlauf abnimmt und oberhalb von etwa 3 bis 4%, d.h. nach Erreichen der makroplastischen Verformung, in einen linearen Verlauf übergeht - genau wie die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 6.2.

Im Gegensatz dazu weisen die Parameter $\mu_n(\varepsilon_p)$ und $\mu_P(\varepsilon_p)$, ähnlich wie die Aktivierungsdilatation, ein leichtes Maximum am Ende des mikroplastischen Bereichs auf. Allerdings sind die Veränderungen klein im Vergleich zu den Fehlerbalken, so dass man unter deren Berücksichtigung wie schon beim Druckaktivierungsvolumen in Abbildung 6.7 (c) von einem eher konstanten Verlauf sprechen kann. Bei einer Mittelung über alle ausgewerteten Dehnungen beträgt der in den Diagrammen 6.10(a) bzw. (b) als gestrichelte Linie eingezeichnete Wert des Mohr-Coulomb-Koeffizienten μ_n 0,15 bzw. 0,24 im Fall des Koeffizienten μ_P des erweiterten Tresca-Kriteriums.

Bei einem Vergleich aller Diagramme in Abbildung 6.10 ist auffällig, dass die mit dem erweiterten Tresca-Kriterium ermittelten Parameter jeweils die deutlich größeren Fehlerbalken aufweisen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich alle zur Bestimmung von $\tau_0(\varepsilon_p)$ und $\mu_n(\varepsilon_p)$ nach dem Mohr-Coulomb-Gesetz benötigten Werte nach den Gleichungen (6.5) und (6.6) direkt aus einem Datenpunkt der Spannungs-Dehnungs-Kurve ablesen lassen, während zu einer linearen Regression nach dem erweiterten Tresca-Kriterium zusätzlich auf den hydrostatischen Druck zurückgegriffen werden muss.

Vor einer genaueren Diskussion der ausgewerteten Parameter ist es zunächst wichtig, sich noch einmal deren Bedeutung in Erinnerung zu rufen: Im Rahmen der kontinuumsmechanischen Beschreibung der Plastizität und damit auch bei den genannten Fließbedingungen wird mit makroskopischen und mathematischen Größen wie mechanischen Spannungen gearbeitet, die über das betrachtete Kontinuum mitteln und keine bestimmten Plastizitätsereignisse oder mikrostrukturelle Besonderheiten wie Korngrenzen berücksichtigen. Die vorgestellten Modelle betrachten in diesem Sinne lediglich eine Scherebene, die parallel zum Steg und damit zur durch die Probengeometrie vorgegebenen Hauptverformungsrichtung verläuft und in der ein plastischer Scherprozess stattfindet. Um diesen zu aktivieren, ist unabhängig vom Belastungszustand eine charakteristische Spannung $\tau_0(\varepsilon_p)$ erforderlich, die in Abhängigkeit des Stegwinkels noch um den Betrag $\Delta\tau(\varepsilon_p, \varphi)$ erhöht wird, welchen man sich anschaulich beispielsweise durch die gegenseitige Beeinflussung der erforderlichen Aktivierungsdilatation mit der überlagerten Kompression vorstellen kann. Im Fall des Mohr-Coulomb-Gesetzes wird nun der zusätzliche, vom Belastungszustand abhängige Beitrag $\Delta\tau(\varepsilon_p, \varphi)$ auf die Einwirkung einer Normalspannung zurückgeführt, d.h. $\Delta\tau(\varepsilon_p, \varphi) = \mu_n(\varepsilon_p) \sigma_n(\varepsilon_p, \varphi)$, während das erweiterte Tresca-Gesetz diesen Term gemäß $\Delta\tau(\varepsilon_p, \varphi) = \mu_P(\varepsilon_p) P(\varepsilon_p, \varphi)$ als Folge des hydrostatischen Druckes betrachtet, der auf die Scherebene wirkt. Damit wird einerseits klar, dass es sich bei $\tau_0(\varepsilon_p)$ um eine charakteristische Materialgröße handelt, die in

Übereinstimmung zu den Auswertungen in den Diagrammen 6.10(c) und (d) unabhängig von der zur Berechnung verwendeten Fließbedingung ist. Andererseits verdeutlicht der Vergleich

$$\Delta\tau(\varepsilon_p, \varphi) = \mu_n(\varepsilon_p) \sigma_n(\varepsilon_p, \varphi) = \mu_p(\varepsilon_p) P(\varepsilon_p, \varphi) \quad (6.9)$$

der beiden Ansätze direkt, dass $\mu_p(\varepsilon_p)$ stets größer als $\mu_n(\varepsilon_p)$ sein muss, weil die auf die Scherebene wirkende Normalspannung nach den Diagrammen 6.8 bzw. 6.9 während der gesamten Verformung größere Werte als der hydrostatische Druck annimmt.

Auch wenn in der Literatur metallischer Gläser, motiviert durch die beobachtete Orientierung der Scherbänder bzw. der Bruchfläche relativ zur Belastungsrichtung, die Frage diskutiert wird, ob deren Plastizität eher vom Einfluss der Normalspannung oder des hydrostatischen Druckes bestimmt wird [19, 21, 22, 109], ist es im Kontext der vorausgegangenen Ausführungen hier nicht möglich, im Fall von nanokristallinen Materialien entsprechende Rückschlüsse zu ziehen. Vielmehr sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich im Rahmen der vorliegenden, rein kontinuumsmechanischen Auswertung bei den Parametern $\mu_n(\varepsilon_p)$ bzw. $\mu_p(\varepsilon_p)$ nur um zwei Seiten der selben Medaille handelt: die für einen bestimmten Belastungszustand bzw. Stegwinkel φ zusätzlich erforderliche Scherspannung $\Delta\tau(\varepsilon_p, \varphi)$ wird entweder als Folge des Einflusses einer Normalspannung oder aber des hydrostatischen Druckes modelliert. Diese Argumentation steht in Übereinstimmung zu der von *Lund* und *Schuh* durchgeführten molekularstatischen Simulation der Fließfläche eines ebenen Spannungszustandes von nanokristallinem Nickel, die sich sowohl mit dem normalspannungsabhängigen Mohr-Coulomb-Gesetz als auch dem druckabhängigen Drucker-Prager-Fließkriterium vernünftig anpassen lässt, mit jeweils unterschiedlichen charakteristischen Parametern [17]. Als erstes Zwischenfazit lässt sich somit sagen, dass für die kontinuumsmechanische Beschreibung der Plastizität von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ Fließbedingungen herangezogen werden müssen, die eine Normalspannungs- oder Druckabhängigkeit beinhalten. Dabei sei ausdrücklich betont, dass neben den beiden exemplarisch betrachteten Kriterien eine Vielzahl weiterer Fließbedingungen existiert, die die genannten Voraussetzungen erfüllen und deshalb als potentielle Kandidaten für nanokristalline Materialien erscheinen.

6.4.2 Rückschlüsse auf die beteiligten Verformungsmechanismen

Im restlichen Teil des Unterkapitels über die Auswirkung der Zug-Druck-Asymmetrie auf die Fließbedingung steht nun das zweite Ziel dieser Analyse im Vordergrund: die Verknüpfung der ausgewerteten makroskopischen Daten mit mikroskopischen Prozessen

Tabelle 6.2: Zusammenstellung von experimentellen und theoretischen Werten für den Mohr-Coulomb-Parameter μ_n nanokristalliner Metalle, die mittels verschiedener Methoden bestimmt wurden.

Referenz	Material	Korngröße	Methode	μ_n
vorliegende Arbeit	Pd ₉₀ Au ₁₀	≈ 10 nm	Scherkompressionsproben	≈ 0,15
Trelewicz [18]	NiW	≈ 10 nm	Indentation + FEM	≈ 0,21
Lund [17]	Ni	2 nm	MS-Simulation	0,11

durch einen Vergleich mit Referenzwerten von nanokristallinen und amorphen Metallen, die mit unterschiedlichen experimentellen und theoretischen Methoden bestimmt wurden. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den vorgestellten Experimenten und Auswertemethoden, die auf der Verwendung von Scherkompressionsproben mit variierendem Stegwinkel zur Realisierung unterschiedlicher Spannungszustände basieren, um die erste bekannte Studie handelt, die eine vergleichbare Auswertung von $\mu_n(\varepsilon_p)$ als auch $\mu_p(\varepsilon_p)$ als Funktion der plastischen Dehnung ermöglicht. Daneben ist nur eine weitere Publikation bekannt, in der eine Auswertung beider Parameter vorgenommen wurde. *Lu* und *Ravichandran* nutzten darin Druckproben aus Vitreloy 1 (Zr_{41,25}Be_{22,5}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni₁₀), die während der Verformung in passgenaue Hülsen mit unterschiedlicher Manteldicke eingespannt wurden, um verschiedene Normalspannungen senkrecht zur Belastungsrichtung und damit verschiedene hydrostatische Druckzustände zu realisieren [21]. Zur Bestimmung von μ_n bzw. μ_p führten sie allerdings jeweils nur eine lineare Anpassung durch, die die Daten von verschiedenen Proben bei unterschiedlichen Dehnungen beinhaltet, so dass die Ergebnisse mit den Werten dieser Arbeit nur schlecht vergleichbar sind. Darüber hinaus sind Literaturwerte für μ_p von nanokristallinen Materialien oder metallischen Gläsern eher rar, was sich wohl auf die bereits in Abschnitt 6.3 angesprochenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung von P zurückführen lässt. Der folgende Vergleich konzentriert sich deshalb auf den deutlich häufiger ausgewerteten und diskutierten Parameter μ_n .

Tabelle 6.2 fasst zunächst bekannte Werte für den Mohr-Coulomb-Koeffizienten nanokristalliner Metalle zusammen. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von μ_n neben den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Scherkompressionsproben sind Nanoindentationsexperimente mit verschiedenen Eindringkörpern, die aufgrund ihrer charakteristischen Geometrie unterschiedliche Spannungszustände hervorrufen. *Trelewicz et al.* führten entsprechende Versuche an NiW-Legierungen mit Korngrößen zwischen 3 und 150 nm durch und konnten auf der Grundlage dieser Daten mit Hilfe von FEM-Berechnungen

μ_n in Abhängigkeit von der Korngröße bestimmen [18]. Der Mohr-Coulomb-Koeffizient von nanokristallinem NiW durchläuft demnach bei etwa 10 nm ein Maximum, dessen Wert 0,21 beträgt, und nimmt ausgehend davon sowohl mit steigender als auch sinkender Kristallitgröße ab. Der dritte Wert in Tabelle 6.2 basiert auf Ergebnissen von *Lund et al.*, die durch die molekularstatische Simulation (MS-Simulation) von unterschiedlichen zweiachsigen Deformationen an nanokristallinem NiW mit einer Kristallitgröße von 2 nm die Fließfläche eines ebenen Spannungszustandes konstruieren konnten. Passt man diese Daten mit einem Mohr-Coulomb-Gesetz an, ergibt sich ein theoretischer Wert für μ_n von 0,11 [17]. Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Mohr-Coulomb-Koeffizient von 0,15 liegt somit in der Mitte der verfügbaren Referenzdaten von Metallen am unteren Ende der Nanoskala.

Im nächsten Schritt soll der Vergleich auch auf metallische Gläser ausgedehnt werden. In Tabelle 6.3 ist dazu eine Auswahl von Mohr-Coulomb-Koeffizienten aufgelistet, die aus unterschiedlichen Vorgehensweisen resultieren. Die einfachste und am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung von μ_n bei metallischen Gläsern, auf der auch die ersten drei Werte in der Tabelle basieren, besteht darin, den Mohr-Coulomb-Parameter aus dem Scherband- bzw. Bruchwinkel einachsiger Zug- oder Druckexperimente zu berechnen. Denn unter der hierbei erfüllten Voraussetzung, dass das Material die Orientierung des Scherbandes frei wählen kann, bildet sich dieses unter dem Winkel θ aus, für den bei gegebenen Werten für τ_0 und μ_n die zur Aktivierung erforderliche, von außen angelegte Spannung σ_a am geringsten ist, d.h.

$$\frac{d\sigma_a}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} \left[\frac{\tau_0}{\sin(\theta)(\cos(\theta) \mp \mu_n \sin(\theta))} \right] = 0 \quad (6.10)$$

gilt [48]. Beim Einsetzen von $\tau_a(\theta)$ und $\sigma_n(\theta)$ in die Mohr-Coulomb-Gleichung (2.19) und dem Umstellen nach σ_a ist zu berücksichtigen, dass der Scherband- bzw. Bruchflächenwinkel θ metallischer Gläser nach Abbildung 3.5 relativ zur Belastungsrichtung gemessen wird. Im Gegensatz zur Scherkompressionsgeometrie gelten hier deshalb statt der Gleichungen (6.5) und (6.6) die Relationen $\tau_a(\theta) = \sigma_a \cos(\theta) \sin(\theta)$ und $\sigma_n(\theta) = \sigma_a \sin^2(\theta)$ [48]. Außerdem ist zu beachten, dass das negative Vorzeichen im Nenner für Druck- und das positive für Zugverformungen gilt, die im Folgenden zur besseren Unterscheidung durch die Indizierung θ_C (Druck) bzw. θ_T (Zug) gekennzeichnet werden. Durch Differenzieren und Auflösen von Gleichung (6.10) kann man nun den Zusammenhang

$$\mu_n = \frac{\cos(2\theta_C)}{\sin(2\theta_C)} \quad \text{bzw.} \quad \mu_n = -\frac{\cos(2\theta_T)}{\sin(2\theta_T)} \quad (6.11)$$

6.4 Auswirkungen auf die Fließbedingung

Tabelle 6.3: Zusammenstellung von experimentellen und theoretischen Werten für den Mohr-Coulomb-Parameter μ_n metallischer Gläser, die mittels verschiedener Methoden bestimmt wurden.

Referenz	Material	Methode	μ_n
Mukai [110]	$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	Bruchwinkel	0,11
Zhang [48]	$\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_3$	Bruchwinkel	0,07
Lewandowski [22]	$\text{Zr}_{63,2}\text{Cu}_{13,4}\text{Ti}_{9,9}\text{Ni}_{9,4}\text{Be}_{4,1}$	Bruchwinkel	0,15 – 0,18
Vaidyanathan [20]	Vitreloy 1	Indentation + FEM	0,13
Donovan [19]	$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	Biege- u. Druckversuche	0,11
Lund [14, 15]	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	MS-Simulation	0,12

zwischen dem Winkel des Scherbandes bzw. der Bruchfläche und dem Mohr-Coulomb-Koeffizient herleiten, der die Bestimmung von μ_n auf der Basis von nur einem einachsigen Zug- oder Druckexperiment ermöglicht. Da θ_C bzw. θ_T als einfach zugängliche Parameter in einer Vielzahl von Publikationen, die sich mit der mechanischen Prüfung von metallischen Gläsern beschäftigen, angegeben werden, lässt sich mit den Beziehungen (6.11) schnell und einfach ein großer Datensatz an Vergleichswerten erzeugen (s. beispielsweise [15, 16]). Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass es unerheblich ist, ob das Glas tatsächlich den Fließpunkt erreicht oder aber ggf. schon früher, gegen Ende des elastischen Bereichs versagt, beispielsweise bedingt durch eine während der Präparation im Material hervorgerufene Spannungskonzentration. Dieser Punkt spielt insbesondere eine wichtige Rolle bei Proben, bei denen das Materialversagen direkt infolge der Aktivierung des ersten Scherbandes eintritt und die Bruchspannung mit der Fließspannung gleichgesetzt wird, d.h. nach Kapitel 3.2.3 allgemein bei Zugversuchen sowie Druckexperimenten, bei denen aufgrund der verwendeten Probengröße bzw. Prüfmaschine die Bedingungen für kalte Scherbänder nicht erfüllt sind. Allen genannten Vorteilen dieses Verfahrens zur Bestimmung von μ_n steht ein Nachteil gegenüber, der darin begründet liegt, dass bei einer einachsigen Zugbelastung θ_T deutlich stärker von 45° nach oben abweicht als θ_C bei einem Druckexperiment nach unten und folglich zwei verschiedene Mohr-Coulomb-Koeffizienten für das gleiche Material bestimmt werden können. Diese Asymmetrie, die nicht mit dem Mohr-Coulomb-Gesetz vereinbar ist, lässt sich vermutlich darauf zurückzuführen, dass ausgehend von der erforderlichen Aktivierungsdilatation Zugexperimente die Nukleation und das Wachstum von Poren unterstützen, während diese bei einer Kompression unterdrückt werden. Das bedeutet, dass im Zugfall der Scherprozess von einem

Auseinanderreißen des Materials normal zur Scherebene überlagert werden kann, was sich auch auf die Orientierung der Bruchfläche und somit den Mohr-Coulomb-Koeffizienten auswirkt [13, 16, 48].

Wegen des beschriebenen Einflusses möglicher weiterer Faktoren auf das mechanische Materialverhalten bei Zugbelastungen einerseits und aufgrund der guten Vergleichbarkeit von Scherkompressionsproben und Druckexperimenten an metallischen Gläsern andererseits, sind in den ersten drei Zeilen von Tabelle 6.3 nur Ergebnisse berücksichtigt, die auf einachsigen Druckversuchen basieren. Während *Mukai et al.* an amorphem Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ einen Bruchwinkel θ_C von 42° beobachteten [110], der sich mit Hilfe von Formel (6.11) in ein μ_n von 0,11 umrechnen lässt, bestimmten *Zhang et al.* für Zr₅₉Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₃ ausgehend von $\theta_C = 43^\circ$ einen Wert von 0,07 [48]. Bei den Experimenten von *Lewandowski et al.* in der dritten Zeile von Tabelle 6.3 ist zusätzlich zu beachten, dass der eine Teil der Verformungen unter Atmosphärendruck durchgeführt wurde und der andere in einem Hochdruckbehälter, der es erlaubt, eine zusätzliche, variable Spannungskomponente senkrecht zur Belastungsrichtung aufzubringen [22]. Hierbei nahm θ_C bei den unter Normalbedingungen verformten Proben aus Zr_{63,2}Cu_{13,4}Ti_{9,9}Ni_{9,4}Be_{4,1} im Mittel einen Wert von 40,8° an, der zu einem Mohr-Coulomb-Koeffizienten von 0,15 korrespondiert, wohingegen bei einem Gasdruck zwischen 300 und 625 MPa das Probenversagen immer unter $\theta_C = 40^\circ$ auftrat, was einem μ_n von 0,18 entspricht.

Neben der Berechnung des Mohr-Coulomb-Koeffizienten aus dem Scherband- bzw. Bruchwinkel existieren noch zahlreiche weitere Methoden und Ansätze zur Bestimmung von μ_n . Beispielsweise führten *Vaidyanathan et al.* in [20] Indentationsexperimente an Vitreloy 1 (Zr_{41,25}Be_{22,5}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni₁₀) durch und versuchten anschließend, die gemessenen Kraft-Eindringtiefenkurven in einer FEM-Simulation unter der Annahme des von Mises- bzw. des Mohr-Coulomb-Fließkriteriums zu reproduzieren. Während im Fall der Fließbedingung nach von Mises die experimentellen und berechneten Ergebnisse deutlich voneinander abwichen, konnte eine bestmögliche Übereinstimmung für das Mohr-Coulomb-Gesetz mit einem Koeffizienten von 0,13 erzielt werden. Im Gegensatz zu diesem kombinierten Ansatz aus Versuchen und Simulationen bestimmte *Donovan* rein experimentell die charakteristischen Materialparameter von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ durch eine Kombination der Ergebnisse aus einem symmetrischen und einem asymmetrischen Vierpunktbiegeversuch sowie Druckexperimenten [19]. Dabei ergab sich eine Aktivierungsspannung τ_0 von 0,795 GPa sowie ein Mohr-Coulomb-Parameter von 0,11, der in Übereinstimmung zu einer alternativen Berechnung aus dem gemittelten Scherbandwinkel $\theta_C = 41,9^\circ$ nach Gleichung (6.11) steht.

Der letzte Wert für μ_n in Tabelle 6.3 basiert auf molekularstatischen Simulationen von *Lund* und *Schuh*, die zunächst durch die Betrachtung einer einzelnen, isolierten Schertransformation einen Mohr-Coulomb-Koeffizienten von 0,12 bestimmten [14]. Da die untersuchten Schertransformationen nur aus neun Atomen aufgebaut sind, können bei diesem Wert makroskopische Effekte, beispielsweise von Scherbändern, ausgeschlossen werden. In einem alternativen Ansatz werteten sie dann analog zu den bereits erwähnten Simulationen an nanokristallinem Nickel die Fließfläche des ebenen Spannungszustandes einer aus mehreren tausend Atomen bestehenden $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ -Probe aus [14, 15]. Passt man diese Fließfläche mit dem Mohr-Coulomb-Gesetz an, ergibt sich ebenfalls ein Wert von 0,12, woraus die Schlussfolgerung gezogen werden kann, dass die global ausgewertete Normalspannungsabhängigkeit aus einer intrinsischen Eigenschaft von Schertransformationen resultiert.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Werte für den Mohr-Coulomb-Parameter, die mit unterschiedlichen Methoden ausgewertet wurden, sowohl bei nanokristallinen Metallen als auch bei metallischen Gläsern im Wesentlichen im Bereich von 0,1 bis 0,2 liegen. Welche Rückschlüsse können nun aus dieser Übereinstimmung für die aktiven bzw. dominierenden Verformungsmechanismen von nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ bzw. ganz allgemein für nanokristalline Materialien am unteren Ende der Nanoskala gezogen werden? Bei der Beantwortung dieser Frage ist zunächst zu berücksichtigen, dass es sich bei den im Rahmen des kontinuumsmechanischen Ansatzes ausgewerteten Mohr-Coulomb-Koeffizienten $\mu_n(\varepsilon_p)$ genau wie bei $\mu_p(\varepsilon_p)$ und $\tau_0(\varepsilon_p)$ um makroskopische Parameter handelt, die eine Mittelung über das betrachtete Materialvolumen darstellen und alle bei der entsprechenden plastischen Dehnung ε_p ablaufenden Plastizitätsereignisse beinhalten - unabhängig davon, ob es sich dabei um den gleichen oder verschiedene Mechanismen handelt. Im Gegensatz zur scherratenbasierten kinetischen Beschreibung der Plastizität in Kapitel 4 bzw. Referenz [10] kann hier auch keine gewichtete Aufteilung der berechneten Werte in die Beiträge der einzelnen Verformungsmechanismen vorgenommen werden. Sollte allerdings zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Prozess für die Ganze bzw. den Großteil der irreversiblen Deformation verantwortlich sein, bestimmen bzw. dominieren dessen über alle ablaufenden Ereignisse gemittelten Eigenschaften die ausgewerteten Parameter des Gesamtsystems. Eine signifikante Änderung von $\mu_n(\varepsilon_p)$ würde demnach also dafür sprechen, dass es zu einer deutlichen Veränderung in der Beteiligung und/oder des Beitrags zur Gesamtverformung von normalspannungs- bzw. druckabhängigen Mechanismen kommt. Vor diesem Hintergrund stellt der relativ konstante Wert $\mu_n(\varepsilon_p) \approx 0,15$ ein Indiz dafür dar, dass (i) Schertransformationen für die Normal- bzw. Druckabhängigkeit

der Plastizität in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ verantwortlich sind und (ii) während der gesamten Deformation, unabhängig von der plastischen Dehnung, in erheblichem Maße zur irreversiblen Verformung beitragen.

6.5 Vergleich der Ergebnisse mit weiteren Messreihen

Für edelgaskondensiertes, nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ steht mit den vorgestellten SCS-Verformungen unter verschiedenen Belastungszuständen sowie den dehnraten- und temperaturabhängigen Experimenten von *Manuel Grewer* [10, 74] erstmals ein konsistenter Datensatz aller wichtigen Aktivierungsparameter (Aktivierungsenergie, Scher- und Druckaktivierungsvolumen) sowie der kontinuumsmechanischen Koeffizienten μ_n und μ_p als Funktion der plastischen Dehnung zur Verfügung. Ergänzt werden diese Materialparameter durch die Ergebnisse von in-situ Röntgenbeugungsexperimenten, die in Transmissionsgeometrie ebenfalls an Scherkompressionsproben durchgeführt wurden [9, 74], sowie die Untersuchungen von *Jonas Hepp* [111] und *Leibner et al.* [4] zum Legierungsverhalten des lückenlos mischbaren Systems PdAu im Konzentrationsbereich von 0 bis etwa 50 at% Gold. Im Folgenden sollen nun die Schlussfolgerungen und die dazu nötigen Annahmen aus dem letzten Abschnitt, die ausschließlich auf Verformungsexperimenten von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel zwischen 40 und 50° sowie einem Vergleich mit Literaturwerten basieren, auf Übereinstimmungen bzw. Diskrepanzen mit diesen Messreihen untersucht werden.

Einen der wichtigsten Aktivierungsparameter zur Diskriminierung von verschiedenen Verformungsmechanismen stellt das Scheraktivierungsvolumen dar, dessen charakteristischer Wert $\Delta v_{\tau_a}^*$ für unterschiedliche Plastizitätsprozesse um mehrere Größenordnungen variieren kann - von einigen 100 b^3 im Fall der konventionellen Versetzungsaktivität bis hin zu $\approx 0,02 \text{ b}^3$ für Kriechprozesse bzw. die Bewegung von Punktdefekten [112]. In Abbildung 6.7(b) ist der Verlauf des effektiven Scheraktivierungsvolumens Δv_{τ_a} gezeigt, der von *Manuel Grewer* auf Grundlage der Verformung von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel φ von 45° bei vier verschiedenen Dehnraten $\dot{\epsilon}_a$ zwischen $3 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-1} \frac{1}{\text{s}}$ ausgewertet wurde [10, 74]. Zwar handelt es sich auch bei Δv_{τ_a} um eine effektive Größe, die über alle ablaufenden Prozesse mittelt, aber im Gegensatz zu den kontinuumsmechanischen Koeffizienten $\mu_n(\epsilon_p)$ und $\mu_p(\epsilon_p)$ im vorhergehenden Abschnitt kann Δv_{τ_a} in die Beiträge der einzelnen Mechanismen zerlegt werden. Nach Gleichung (4.19) entspricht das effektive Scheraktivierungsvolumen Δv_{τ_a} gerade der Summe der charakteristischen Werte $\Delta v_{\tau_a}^*$ der einzelnen beteiligten Mechanismen, jeweils gewichtet mit

6.5 Vergleich der Ergebnisse mit weiteren Messreihen

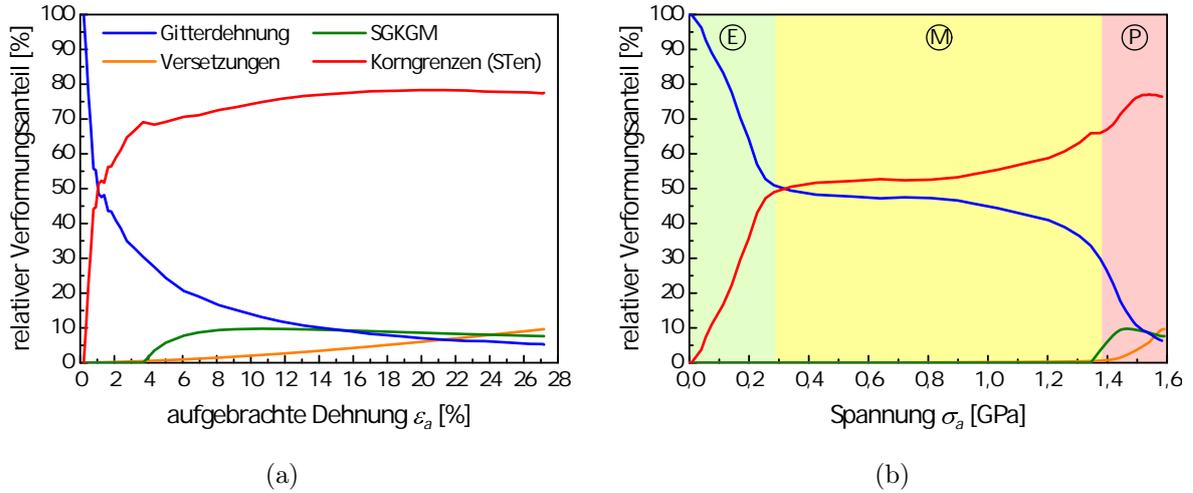


Abbildung 6.11: Relative Beiträge der einzelnen Mechanismen zur Gesamtdeformation, die mittels in-situ Röntgendiffraktion bestimmt wurden. Die Verformungsanteile sind in (a) als Funktion der aufgebrauchten Dehnung und in (b) in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. In Diagramm (b) ist zusätzlich die Einteilung in die Bereiche der elastischen (E), mikroplastischen (M) und makroplastischen Deformation (P) eingezeichnet. Alle Daten wurden aus Referenz [9] entnommen.

ihrem relativen Anteil an der Gesamtverformung. Mit Hilfe dieses Ansatzes und unter der Vernachlässigung der spannungsgetriebenen Korngrenzenmigration (SGKGM), die nach der Auswertung von TEM-Bildern verformter und unverformter Proben nur geringfügig zur Gesamtverformung beiträgt, konnten *Greuer et al.* unter der Verwendung typischer Werte für das charakteristische Aktivierungsvolumen von Schertransformationen ($\Delta v_{\tau_a, ST}^* \approx 5 b^3$) und Partialversetzungen ($\Delta v_{\tau_a, PVA}^* \approx 10 b^3$) den Beitrag von Schertransformationen zur Gesamtdeformation im makroplastischen Bereich zu etwa 80 % abschätzen [10]. Außerdem deutet der langsam ansteigende Verlauf von Δv_{τ_a} in Diagramm 6.7(b) darauf hin, dass Versetzungen mit zunehmender Dehnung leicht an Bedeutung gewinnen, was beides in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der in-situ Röntgendiffraktion steht [9, 74], die in Abbildung 6.11 nochmals als Funktion der aufgebrauchten Dehnung und zusätzlich auch in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen sind. Damit war es also möglich, auf Grundlage von zwei unterschiedlichen und unabhängigen Ansätzen zu zeigen, dass Schertransformationen die plastische Verformung von nanokristallinem $Pd_{90}Au_{10}$ dominieren. Die in-situ Röntgenexperimente geben zudem Aufschluss darüber, dass in der Mikroplastizität die gesamte irreversible Verformung in den Korngrenzen stattfindet, während diese im makroplastischen Bereich zwischen 65

und 80 % zur Gesamtdeformation beitragen und die Partialversetzungsaktivität sowie die scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration jeweils maximal 10 % übernehmen (s. Abbildung 6.11(b)). Da Schertransformationen nach dem Literaturvergleich im vorhergehenden Abschnitt einen charakteristischen Mohr-Coulomb-Koeffizienten $\mu_n(\varepsilon_p)$ von 0,1 bis 0,2 aufweisen und zudem eine Aktivierungsdilatation erfordern, steht somit der relativ konstante Wert $\mu_n(\varepsilon_p) \approx 0,15$ in guter Übereinstimmung zur Auswertung der Verformungsanteile mittels Röntgenbeugung bzw. des Scheraktivierungsvolumens sowie dem konstanten Verlauf des Druckaktivierungsvolumens in Diagramm 6.7(c).

Darüber hinaus spricht auch die hier nicht näher betrachtete Analyse der effektiven Aktivierungsenergie ΔG , deren Berechnung auf dehnraten- und temperaturabhängigen Verformungsexperimenten beruht, für die Dominanz von Schertransformationen [10], was bedeutet, dass die beiden im letzten Abschnitt gezogenen Schlussfolgerungen (i) und (ii) durch eine Vielzahl weiterer Experimente und Simulationen am gleichen Materialsystem bestätigt werden. Gleichzeitig stellen die vorgestellten Resultate aber andererseits auch ein wichtiges Puzzleteil bei der Erforschung der Nanoplastizität dar, das das in Abschnitt 3.3.3 beschriebene Bild untermauert. Denn wie bei der Zielsetzung der Arbeit erläutert, war zu erwarten, dass mit der Dominanz von Schertransformationen auch eine Normalspannungs- bzw. Druckabhängigkeit der Plastizität einhergeht, die sich für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ hiermit erstmals nachweisen ließ.

Eine von Scherkompressionsproben unabhängige Methode zur Überprüfung aller genannten Beobachtungen, wonach Schertransformationen die Plastizität von nanokristallinem PdAu mit einer Korngröße von etwa 10 nm dominieren, bietet das universelle Skalierungsverhalten des Schermoduls G und der kritischen Scherspannung τ_y metallischer Gläser. Durch die Analyse von Messdaten, die an über 30 verschiedenen amorphen Metallen erhoben wurden, konnten *Johnson* und *Samwer* in [11] zeigen, dass bei Raumtemperatur τ_y proportional mit G ansteigt und bestimmten den Proportionalitätsfaktor zu

$$\frac{\tau_y}{G} = 0,0267 \pm 0,0020 . \quad (6.12)$$

Eine Gerade dieser Steigung ist in Abbildung 6.12 als gestrichelte Linie eingezeichnet, zusammen mit den in der Originalpublikation [11] zusammengetragenen und in die Auswertung einbezogenen Datenpunkten. Da Schertransformationen nach Kapitel 3.2.3 den grundlegenden Plastizitätsmechanismus von amorphen Metallen darstellen, ist die Vermutung naheliegend, dass es sich hierbei um ein charakteristisches Verhalten von diesem Mechanismus handelt und dementsprechend auch nanokristallines PdAu der genannten

6.5 Vergleich der Ergebnisse mit weiteren Messreihen

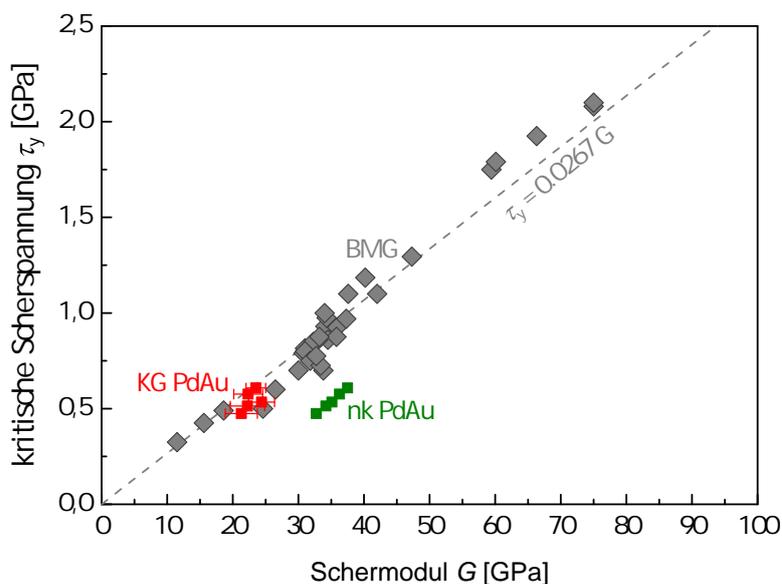


Abbildung 6.12: Universelles Skalierungsverhalten der Scherspannung τ_y am Fließpunkt und des Schermoduls G von metallischen Gläsern und nanokristallinen PdAu-Legierungen. Die grauen Datenpunkte entsprechen über 30 verschiedenen metallischen Bulk-Gläsern (BMGs), die von *Johnson* und *Samwer* in [11] zur Bestimmung der Beziehung $\tau_y = 0,0267 G$ zusammengetragen wurden, welche als gestrichelte Linie dargestellt ist. Die grünen und roten Datenpunkte korrespondieren zu den fünf nanokristallinen (nk) PdAu-Pellets von *Leibner et al.* [4] mit variierender Goldkonzentration und unterscheiden sich durch die verwendeten G -Werte: im Fall der grünen Quadrate wurde der Schermodul der Gesamtprobe herangezogen und bei den roten Datenpunkten der entsprechende Wert der Korngrenzen (KG).

Relation folgen sollte. Um dies zu überprüfen, bietet sich die Charakterisierung von nanokristallinen PdAu-Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an, da ein Anstieg der Goldkonzentration mit einer Reduktion des Schermoduls einhergeht. *Jonas Heppe* [111] und *Leibner et al.* [4] führten dazu an fünf unterschiedlichen nanokristallinen, edelgaskondensierten Legierungen mit einem Goldgehalt zwischen 0 und 50 at% und einer Kristallitgröße von etwa 10 nm einerseits hochfrequente Ultraschallmessungen zur Ermittlung von G durch [72] und bestimmten andererseits die Vickershärte HV [113], aus der sich analog zur Vorgehensweise in [11] die kritische Scherspannung τ_y am Fließpunkt gemäß $HV = 3 \sigma_y = 3 (2 \tau_y)$ berechnen lässt. In Abbildung 6.12 sind die so bestimmten Werte als grüne Quadrate aufgetragen, wobei die Fehlerbalken kleiner als die Symbole selbst sind. Bei der Analyse des Diagramms fällt auf, dass die Datenpunkte der PdAu-Legierungen zwar auf einer Geraden liegen, die aber im Vergleich zur universellen Ska-

lierungsrelation (gestrichelte Linie) parallel verschoben ist. Diese Beobachtung ist nicht verwunderlich, weil die Werte des Schermoduls eine Mittelung über die Korngrenzen und die kristallinen Bereiche darstellen, Schertransformationen aber nur in den ungeordneten Korngrenzen ablaufen. Dementsprechend ist es sinnvoller, die τ_y -Werte als Funktion des Schermoduls der Korngrenzen G_{KG} aufzutragen (rote Quadrate), dessen Berechnung aus dem Wert der Gesamtprobe und zahlreichen weiteren Messgrößen in Referenz [4] ausführlich erklärt ist. In dieser Darstellung fallen die Datenpunkte mit denen der metallischen Gläser zusammen und erfüllen das universelle Skalierungsverhalten, was eine weitere Bestätigung dafür liefert, dass die Plastizität und damit die Festigkeit τ_y bzw. die Härte HV des Materials von lokalen Umordnungsprozessen in den Korngrenzen ähnlich zu Schertransformationen in metallischen Gläsern bestimmt wird.

In Abbildung 6.12 deutet sich an, dass es trotz all der genannten Gemeinsamkeiten zwischen den analysierten nanokristallinen PdAu-Legierungen und metallischen Gläsern auf der Ebene der Verformungsmechanismen durchaus auch Unterschiede im makroskopischen Materialverhalten geben kann, weil kristalline Materialien am unteren Ende der Nanoskala sowohl aus einem signifikanten Anteil an ungeordneten Korngrenzen als auch kristallinen Körnern bestehen und somit als Zweiphasensystem aufgefasst werden müssen. Die Untersuchung, welche Auswirkungen das ausgedehnte Korngrenzennetzwerk, dessen Volumenanteil nach Abbildung 3.9 bei einer Korngröße von 10 nm fast 30 % beträgt, auf das makroskopische Deformationsverhalten von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ im Vergleich zu metallischen Gläsern bzw. dem grobkristallinen Zustand hat, ist Gegenstand von Kapitel 7.

6.6 Ausblick

In diesem Ergebnis- und Diskussionskapitel konnte gezeigt werden, dass die Verformung von Scherkompressionsproben mit variierendem Stegwinkel ein gut geeignetes Verfahren zur Untersuchung des mechanischen Materialverhaltens unter komplexen mehrachsigen Belastungszuständen darstellt, das zudem eine Vielzahl von Analysen und Auswertungen ermöglicht. Für die Zukunft bietet dieses Prüfverfahren sowohl unter methodischen als auch wissenschaftlichen Gesichtspunkten ein großes Potential für weitere Anwendungsbereiche, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Bei den methodischen Aspekten bleibt zunächst zu erwähnen, dass sich prinzipiell mit der verwendeten Vorgehensweise SCS mit einem Stegwinkel von maximal 60° aus den edelgaskondensierten Pellets herstellen lassen. Bei einer geeigneten Anpassung der Pro-

bengeometrie unter Berücksichtigung der Gesetze für den Eulerschen Knickstab [46, 114] zur Vermeidung von Buckling sollte es zudem möglich sein, ein vergleichbares Druckexperiment mit einem wohldefinierten Verformungsbereich zu realisieren ($\varphi = 0^\circ$). Die in diesem Kapitel erfolgte Beschränkung auf den vergleichsweise geringen Winkelbereich von 40 bis 50° ist darauf zurückzuführen, dass zur Konvertierung der experimentellen Kraft-Weg-Kurven in die Spannungs-Dehnungs-Daten mittels FEM-Berechnungen das in Abschnitt 5.4 beschriebene Materialgesetz verwendet wurde, das auf einer von Mises-Fließbedingung basiert, die keine Druck- bzw. Normalspannungsabhängigkeit beinhaltet. Auch wenn dieser Effekt bei nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einem Mohr-Coulomb-Koeffizienten von $0,15$ im Gegensatz zu Felsmaterialien mit einem typischen Wert von $0,6$ bis $0,8$ [22] vergleichsweise gering ausfällt, ist dennoch zu erwarten, dass eine große Verringerung des Stegwinkels und damit eine deutliche Erhöhung des hydrostatischen Drucks relativ zum Standardfall $\varphi = 45^\circ$ zu einer immer stärker fehlerbehafteten Auswertung führt. Da ein Hauptziel dieser Arbeit darin bestand, die Zug-Druck-Asymmetrie in nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ erstmals nachzuweisen sowie die Anwendbarkeit der Prüfmethode zu demonstrieren und geeignete Auswerteverfahren zu entwickeln, erscheint das verwendete Materialgesetz und der geringe ausgeschöpfte Winkelbereich gerechtfertigt. Außerdem war nur so ein konsistenter Vergleich mit den dehnratenabhängigen Messungen sowie den in-situ Röntgenbeugungsexperimenten möglich, da deren Analyse des mechanischen Verhaltens ebenfalls auf diesem Materialgesetz beruht. Möchte man allerdings einen größeren Winkelbereich zugänglich machen, beispielsweise um die Fehlerbalken der bestimmten Parameter zu reduzieren oder im Grenzfall $\varphi = 0^\circ$ das Druckexperiment mit einem definierten Verformungsbereich auszuwerten, ist eine Modifikation des verwendeten Materialgesetzes mit einer besser geeigneten Fließbedingung wie etwa dem Drucker-Prager-Kriterium wohl unausweichlich.

Mit einem erweiterten Datensatz von deutlich mehr als drei verschiedenen Belastungszuständen sollte es zudem möglich sein, die in Abschnitt 6.4 beschriebene Auswertung sinnvoll mit einem Fließkriterium durchzuführen, das sowohl eine Normalspannungs- als auch eine Druckabhängigkeit berücksichtigt. Ein möglicher Kandidat für diese Analyse ist beispielsweise das von *Donovan* in [19] aufgelistete Gesetz

$$\tau_a(\varepsilon_p) = \tau_0(\varepsilon_p) + \mu_p(\varepsilon_p) P(\varepsilon_p) + \mu_n(\varepsilon_p) \sigma_n(\varepsilon_p), \quad (6.13)$$

das eine gleichzeitige Auswertung der Koeffizienten $\mu_p(\varepsilon_p)$ und $\mu_n(\varepsilon_p)$ erlaubt. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 6.4 angewendeten Vorgehensweise ermöglicht diese kombinierte Auswertung eine Untersuchung der bereits erwähnten und oft bei metallischen Gläsern diskutierten Fragestellung, ob die Plastizität überwiegend von P oder eher von σ_n be-

einflusst wird. Auch wenn beide Parameter nicht vollständig unabhängig voneinander sind, beispielsweise weil mit einem hydrostatischen Druck immer auch eine gewisse Normalspannung einhergeht, könnte eine Beantwortung dieser Frage helfen, die intrinsischen Eigenschaften der aktiven Verformungsmechanismen besser zu verstehen.

Neben diesem methodischen Potential für Weiterentwicklungen bleibt die Anwendbarkeit von Scherkompressionsproben mit variierendem Stegwinkel zur mechanischen Materialprüfung unter verschiedenen Belastungszuständen natürlich nicht auf nanokristalline Pd₉₀Au₁₀-Legierungen im wie hergestellten Zustand begrenzt. Beispielsweise ergeben die mittels in-situ Röntgenbeugung bestimmten Verformungsanteile von zwei SCS mit einer Goldkonzentration von 65 at% im wie hergestellten bzw. 10 at% im relaxierten Zustand, dass sowohl die Legierungszusammensetzung als auch der energetische Zustand der Korngrenzen das Zusammenspiel der Verformungsmechanismen beeinflusst [74]. Diese Beobachtung wirft die Frage auf, ob damit auch Auswirkungen auf die Aktivierungsdilatation sowie die Koeffizienten μ_n und μ_P einhergehen und zum tiefer gehenden Verständnis dieser Effekte erscheint es angebracht, analog zu Pd₉₀Au₁₀ im wie hergestellten Zustand den gesamten Satz an Aktivierungsparameter bzw. kontinuumsmechanischen Größen als Funktion der plastischen Dehnung zu erheben. Wie im folgenden Kapitel demonstriert, bietet die miniaturisierte Scherkompressionsgeometrie auch die Möglichkeit, metallische Gläser bis zu großen plastischen Dehnungen stabil zu verformen. Mangels geeigneter Vergleichsdaten für das Druckaktivierungsvolumen bzw. den Koeffizienten μ_P des erweiterten Tresca-Kriteriums wäre es deshalb wünschenswert, die vorgestellte Messreihe auch an einem Pd-basierten Glas zu wiederholen.

Kapitel 7

Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

Bei der Analyse der Zug-Druck-Asymmetrie sowie einer Vielzahl weiterer, im vorhergehenden Kapitel diskutierten Messreihen hat sich gezeigt, dass nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm auf mikroskopischer Ebene eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit metallischen Gläsern aufweist, die sich unter anderem in der Übereinstimmung wichtiger Materialparameter äußern. Alle diese Ergebnisse belegen, dass Versetzungen am unteren Ende der Nanoskala nur geringfügig zur Gesamtverformung beitragen, während Schertransformationen die Verformung dominieren. Im zweiten Ergebnis- und Diskussionskapitel steht nun die Frage im Vordergrund, welche Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten im makroskopischen Verformungsverhalten, d.h. der Kraft-Weg-Kurve bzw. dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm, von amorphen, nano- und grobkristallinen Materialien beobachtet werden und wie diese mit dem Einfluss der Mikrostruktur bzw. den ablaufenden Plastizitätsmechanismen zusammenhängen.

Zur Beantwortung dieser Fragestellung werden in den beiden folgenden Abschnitten zunächst die Ergebnisse der mechanischen Prüfung einer grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀ und einer amorphen Pd₄₀Ni₄₀P₂₀-Probe (gk-PdAu-45-1 bzw. PdNiP-45-1) eingeführt und anschließend der nanokristallinen Probe nk-PdAu-45-1 aus dem vorhergehenden Kapitel gegenübergestellt. Da insbesondere das mechanische Verhalten von metallischen Gläsern nach Abschnitt 3.2 von vielen Einflussfaktoren abhängt, stellen identische Prüfbedingungen eine grundlegende Voraussetzung für den angestrebten Vergleich dar. Aus diesem Grund wurden auch die Verformungen des grobkristallinen und amorphen Materials an Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45° weggesteuert bei einer Dehnrates von $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$ durchgeführt.

7.1 Ergebnisse der mechanischen Prüfung von grobkristallinem Pd₉₀Au₁₀

Die grobkristalline Pd₉₀Au₁₀-Referenz wurde durch Anlassen einer nanokristallinen, edelgaskondensierten Probe hergestellt. Bei der Analyse von verschiedenen Anlassprozeduren in der Bachelorarbeit von *Randy Fechner* hat sich gezeigt, dass beim schlagartigen Erhitzen von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ in einem auf 400 °C vorgeheizten Ofen eine Gefügestruktur mit einer Korngröße von etwa 20 μm entsteht, während die Kristallite beim langsamen Erwärmen auf die gleiche Temperatur auf deutlich über 100 μm anwachsen [115]. Um eine repräsentative Verformung eines Polykristalls in der miniaturisierten Scherkompressionsgeometrie durchführen zu können, d.h. eine statistische Mittelung über alle Gleitsysteme im Stegbereich sicherzustellen [116], fiel die Wahl zur Herstellung der grobkristallinen Referenzprobe deshalb auf das erste Verfahren.

Nach dem Anlassen wurde die Mikrostruktur der Probe mit Orientierungsabbildender Mikroskopie (engl.: orientation imaging microscopy, OIM) untersucht, um die genaue Korngröße zu bestimmen und zu gewährleisten, dass auch im vorliegenden Fall die zuvor genannten Voraussetzungen erfüllt sind. Dieses Verfahren basiert auf der Messung von Kristallorientierungen mittels EBSD (s. beispielsweise [117, 118]), wozu ebenfalls das bereits in Abschnitt 5.2 erwähnte Analysesystem *EDAX TSL Trident* in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop *7000F* von *Jeol* zur Verfügung stand. Aus der Orientierungsdarstellung der Mikrostruktur in Bild 7.1(a) geht zunächst hervor, dass die Kristallite statistisch verteilt sind und keine Vorzugsrichtungen existieren. Die Farbcodierung entspricht dabei dem Standarddreieck in Abbildung 8.11(b) und die schwarzen Stellen korrespondieren zu Orientierungsmessungen mit einem Confidence Index (CI) von kleiner als 0,1, die zur Vermeidung von Artefakten bei der Analyse herausgefiltert wurden. Das auf Grundlage dieses Bildes errechnete Korngrößenhistogramm ist in Abbildung 7.1(b) gezeigt, woraus sich für die volumengemittelte Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ ein Wert von 11,9 μm bestimmen lässt, d.h. es befinden sich mehrere tausend Körner in der Verformungszone der Scherkompressionsprobe. Alle weiteren Charakterisierungsergebnisse wie die exakte Legierungszusammensetzung und die Dichte vor dem Anlassen der Probe sowie die Geometriedaten der im Folgenden betrachteten SCS gk-PdAu-45-1 sind in Anhang B aufgelistet.

Mit der ermittelten Korngröße von 11,9 μm liegt die Referenzprobe am unteren Ende der Skala konventioneller Metalle, deren Plastizität auf der in Abschnitt 3.1.2 beschrie-

7.1 Ergebnisse der mechanischen Prüfung von grobkristallinem Pd₉₀Au₁₀

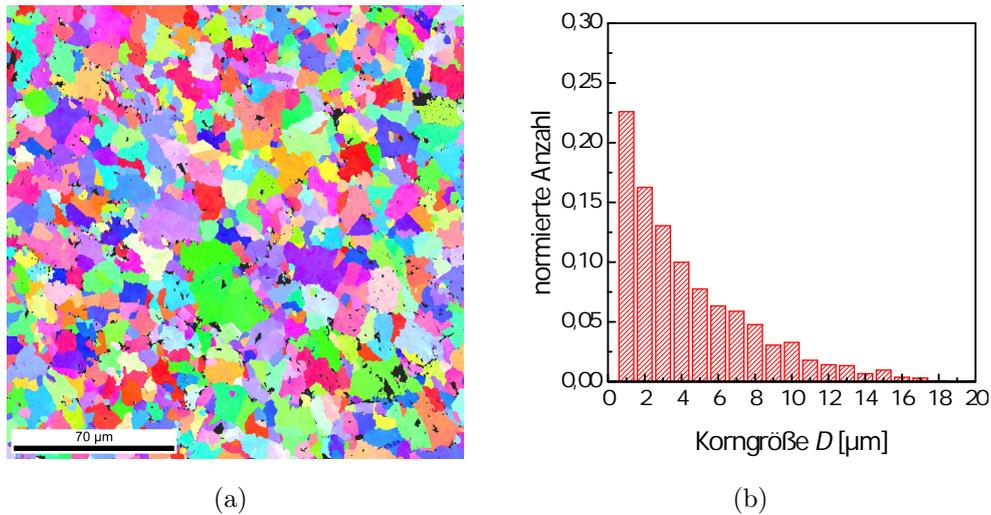


Abbildung 7.1: (a) OIM-Aufnahme der grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe sowie (b) das daraus errechnete Korngrößenhistogramm.

benen Versetzungsaktivität basiert. Wie aus dem Kraft-Weg-Diagramm in Abbildung 7.2(a) hervorgeht, lässt sich grobkristallines Pd₉₀Au₁₀ erwartungsgemäß auch unter einer Scherkompressionsbelastung bis zu großen Verformungswegen von über 100 µm deformieren, ohne dass Materialversagen eintritt. Außerdem weist die Kurve die für konventionelle Metalle typische Krümmungsänderung im plastischen Bereich auf, die sich mit fortschreitender Verformung in einer Abnahme der Steigung äußert. Da das verwendete Materialgesetz der FEM eine lineare Verfestigung beinhaltetete, war bei der Umrechnung in Spannungs-Dehnungs-Daten nach Abschnitt 5.4 eine Anpassung der experimentellen Werte nur bis zu einem Verformungsweg von ca. 15 µm möglich (s. Abbildung 7.2(b)). Das resultierende Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 7.3(a) erstreckt sich aus diesem Grund nur bis zu einer aufgebrauchten Dehnung von 12 %, obwohl sich im Versuch deutlich größere Dehnungen realisieren ließen.

Bei konventionellen Metallen wird zur Bestimmung der Fließspannung meist das empirische 0,2 %-Kriterium verwendet, das den Beginn der irreversiblen Verformung mit einer plastischen Dehnung von 0,2 % assoziiert. Wie im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 7.3(a) eingezeichnet, liefert dieses Kriterium für das untersuchte grobkristalline Pd₉₀Au₁₀ einen Wert $\sigma_{0,2}$ von 0,63 GPa. In Analogie zu den nanokristallinen Proben wurde in Diagramm 7.3(b) zusätzlich der normierte Tangentenmodul Θ/G gegen die normierte Spannung σ_a/G aufgetragen, wobei für den Schermodul von grobkristallinem Pd₉₀Au₁₀ ein Wert von 46 GPa verwendet wurde [4]. Dies ermöglicht einerseits, die Einteilung der drei Verformungsbereiche konsistent zum nanokristallinen Zustand vorzu-

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

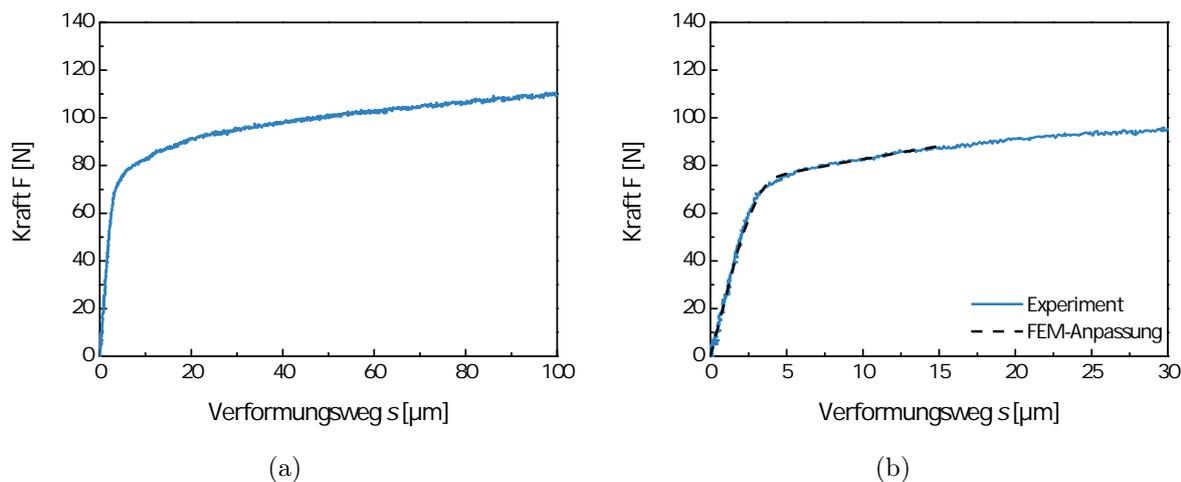


Abbildung 7.2: (a) Kraft-Weg-Kurve der grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe. Im vergrößerten Ausschnitt in Diagramm (b) ist zudem die FEM-Anpassung zur Umrechnung in Spannungs-Dehnungs-Daten eingezeichnet.

nehmen und gegenüberzustellen sowie andererseits die mit der Schnittpunktkonstruktion bestimmte makroplastische Fließspannung mit dem Standardverfahren konventioneller Metalle zu vergleichen. Bei der Klassifizierung der Verformungsstadien erfolgt nach Abbildung 7.3(b) die Abweichung vom linearen Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei einer Mikrofließspannung σ_m von 0,47 GPa, d.h. bei einer Dehnung ε_a von 0,39 %. Außerdem beträgt die mit Hilfe der Schnittpunktkonstruktion bestimmte obere Schranke für die Makrofließspannung σ_y 0,77 GPa, was zu einer aufgebrauchten Dehnung von 1,7 % bzw. einer plastischen Dehnung von 1,1 % korrespondiert.

Bei einem Vergleich der Werte fällt auf, dass die mit dem 0,2 %-Kriterium bestimmte Fließspannung etwa in der Mitte von σ_m und σ_y liegt. Das gleiche Ergebnis erhält man übrigens auch für den Fall des Dehnratenkriteriums ($\sigma_y = 0,76$ GPa), das im Gegensatz zur Schnittpunktkonstruktion eine untere Schranke für die Makrofließspannung liefert (s. Kapitel 6.2). Die beobachteten Differenzen bei den ausgewerteten Spannungen und Dehnungen hängen direkt mit den unterschiedlichen Anwendungsbereichen der Methoden zusammen. Denn das 0,2 %-Kriterium ist ein einfaches und empirisches Verfahren, das meist bei technischen Fragestellungen Anwendung findet. Dabei wird in der Regel der mikroplastische Bereich nicht explizit berücksichtigt und aus Gründen der Sicherheit ist es sinnvoll, den Fließpunkt möglichst niedrig anzusetzen. Die Schnittpunktkonstruktion bzw. das Dehnratenkriterium basieren dagegen auf physikalischen Annahmen, die zum einen die Berücksichtigung von material- bzw. experimentspezifischen Aspekten wie

7.2 Ergebnisse der mechanischen Prüfung von amorphem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$

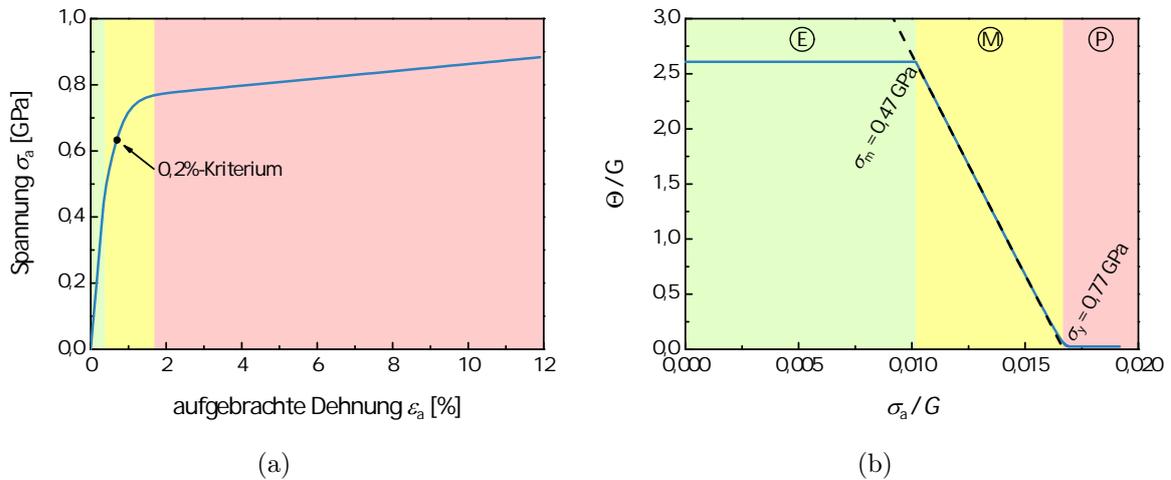


Abbildung 7.3: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurve der grobkristallinen $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe. Die Einteilung in die drei Bereiche der elastischen (E), mikroplastischen (M) und makroplastischen (P) Verformung wurden mithilfe der Schnittpunkt konstruktion in Diagramm (b) vorgenommen. Zum Vergleich ist in (a) außerdem der mit dem 0,2%-Kriterium bestimmte Fließpunkt eingezeichnet.

beispielsweise einer Dehnraten- oder Druckabhängigkeit erlauben und zum Zweiten eine eindeutige Festlegung sowohl des mikro- als auch des makroplastischen Verformungsregimes ermöglichen. Beim Vergleich der unterschiedlichen Materialklassen in Abschnitt 7.3 wird mit den Ergebnissen der Schnittpunkt konstruktion weitergearbeitet, um einen konsistenten Vergleich zu den nanokristallinen Materialien zu ermöglichen, für die das 0,2%-Kriterium keine geeignete Wahl darstellt. Dort wird zudem auf die physikalische Bedeutung der Mikroplastizität sowie der Kaltverfestigung bei grobkristallinen Metallen genauer eingegangen.

7.2 Ergebnisse der mechanischen Prüfung von amorphem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$

Neben der grobkristallinen $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe wurde für den angestrebten Vergleich auch das metallische Glas $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in Scherkompressionsgeometrie verformt, das uns die Arbeitsgruppe von *Konrad Samwer* an der *Georg-August-Universität* in Göttingen freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat. Das mittels eines Gießverfahrens (engl.: mold casting) hergestellte, zylinderförmige Ausgangsmaterial wies dabei hinsichtlich Dicke und Durchmesser vergleichbare Werte zu den edelgaskondensierten Pellets auf, so dass sich

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

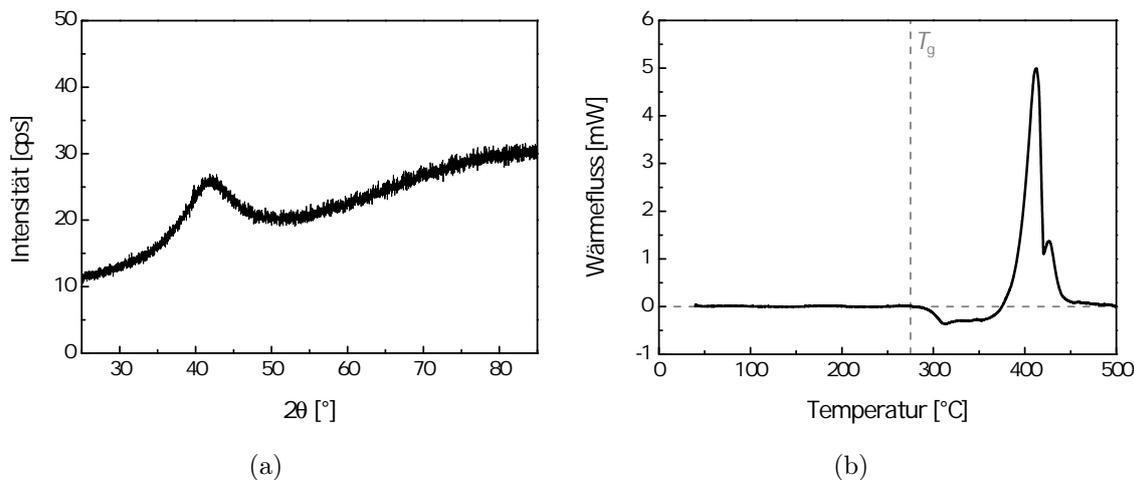


Abbildung 7.4: (a) Röntgendiffraktogramm und (b) DSC-Messung der $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -Probe. Das Wärmeflusssignal in Diagramm (b) zeigt den Glasübergang oberhalb einer Übergangstemperatur T_g von 275°C sowie den Kristallisationsprozess, der bei etwa 375°C beginnt.

zur Fertigung der einzelnen Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45° auch hier die in Abschnitt 5.2 beschriebene Vorgehensweise anwenden ließ. Die wichtigsten Charakterisierungsdaten der Ausgangsprobe und der SCS-Geometrie sind ebenfalls in Anhang B zusammengestellt. Im Fall des metallischen Glases ist zudem das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 7.4(a) von Interesse, das nur einen sehr breiten Reflex zeigt, der charakteristisch für amorphe Strukturen ist und bestätigt, dass es keine kristallinen Einschlüsse in der Probe gibt. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g wurde außerdem ein Randstück der Probe in einem Wärmestrom-Differenzkalorimeter *DSC Q2000* der Firma *TA Instruments* zweimal von 40 auf 500°C erhitzt, wobei der Temperaturanstieg jeweils $5^\circ\text{C}/\text{min}$ betrug und die zweite Messung als Basislinie diente, die irreversible Prozesse nicht mehr beinhaltet. Das Differenzsignal des Wärmeflusses dieser beiden Messungen ist in Abbildung 7.4(b) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Darin ist zum einen der endotherme Glasübergang zu erkennen, der bei einem T_g von etwa 275°C (548 K) beginnt, sowie bei Temperaturen oberhalb von 375°C der exotherme Kristallisationsprozess. Bei einer Raumtemperaturverformung, d.h. bei einem T/T_g -Wert von $0,53$, ist somit nach Abschnitt 3.2.3 eine lokalisierte Verformung zu erwarten.

Die Kraft-Weg-Kurve der amorphen SCS PdNiP-45-1 in Abbildung 7.5 zeigt in Übereinstimmung dazu eine deutliche Sägezahncharakteristik, die durch eine sukzessive Abfol-

7.2 Ergebnisse der mechanischen Prüfung von amorphem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$

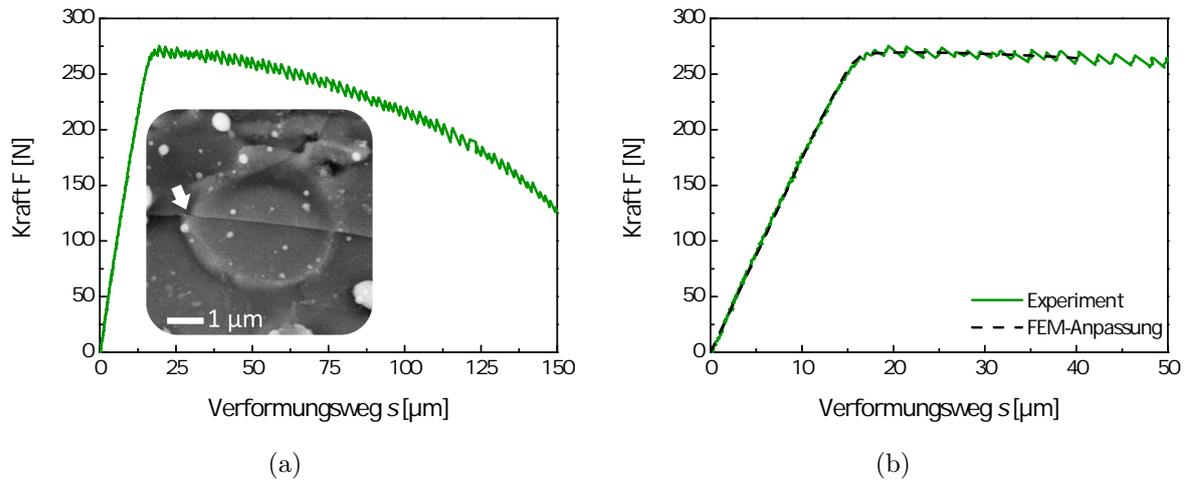


Abbildung 7.5: (a) Die Kraft-Weg-Kurve der $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -Probe weist die sägezahnartige Signatur von kalten Scherbändern auf, die sich auch als Verschiebungen in den charakteristischen Strukturen der funkenerodierten Oberfläche beobachten lassen. Der vergrößerte Ausschnitt in (b) beinhaltet zusätzlich die FEM-Anpassung.

ge von Scherereignissen eines bzw. mehrerer kalter Scherbänder hervorgerufen wird. Mit jedem ruckartigen Verformungsprozess geht dabei ein Kraftabfall einher, bis die von außen aufgebrachte Dehnung akkomodiert ist und die plastische Deformation wieder zum Erliegen kommt. Anschließend steigt die Kraft erneut an, bis der nächste Abgleitprozess auf dem gleichen oder einem anderen Scherband ausgelöst werden kann. Bei Analysen der Stegoberfläche im Rasterelektronenmikroskop an dieser und weiteren Proben zeigte sich, dass zu Beginn der Verformung mehrere primäre Scherbänder in Stegrichtung gebildet werden, aus denen mit fortschreitender Deformation ein dominierendes hervorgeht. Da sich die Scherbänder über das gesamte Stegvolumen erstrecken, sind sie an der Oberfläche als dünne Linien nachweisbar. Gleiches gilt auch für die damit einhergehenden Abgleitprozesse, die Verschiebungen in den charakteristischen Strukturen der funkenerodierten Oberfläche hervorrufen, was exemplarisch anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 7.5(a) gezeigt ist.

Eine statistische Auswertung der ersten 20 Zacken des Kraft-Weg-Diagramms in Abbildung 7.5 ergab für den Kraftabfall einen Mittelwert von 7,6 N mit einer Standardabweichung von 3,0 N, der in lateraler Richtung mit einem Verformungssinkrement von durchschnittlich 1,2 μm einhergeht (Standardabweichung 0,4 μm). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die verwendete, relativ grobe Zeitauflösung des optischen Messsystems mit einem Abstand von 300 ms zwischen zwei Datenpunkten in der Regel zu einer Un-

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

terschätzung des Kraftabfalls sowie einer Überschätzung des Verformungsinkrementes führt, wie man sich anhand von Abbildung 3.7 leicht klarmachen kann. Um diesen Effekt abzuschätzen, bietet sich alternativ eine Analyse des nicht gezeigten Kraftsignals der Prüfmaschine an, welches in einer besseren Auflösung vorliegt (ein Messpunkt alle 100 ms bzw. wenn sich die Kraft um mehr als 2 N ändert). Eine statistische Auswertung der ersten 20 Sägezähne ergab hierbei einen mittleren Kraftabfall von 7,9 N mit einer Standardabweichung von 2,9 N, was nur leicht über dem Wert der optischen Messung liegt und die vorhergesagte Tendenz bestätigt. Ein Vergleich der beiden Datensätze zeigt zudem, dass die optische Messung bei der verwendeten quasistatischen Dehnrates von $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$ alle Scherereignisse erfasst. Abschließend kann man somit sagen, dass der Kraftabfall bei der Aktivierung eines Scherbandes im Mittel mindestens 7,9 N und die damit verbundene Verformung in lateraler Richtung durchschnittlich maximal $1,2 \mu\text{m}$ beträgt, was in Scherrichtung etwa $1,7 \mu\text{m}$ entspricht.

Da das mechanische Verhalten von metallischen Gläsern stark vom Belastungszustand und geometrischen Randbedingungen abhängt, ist ein Vergleich dieser Werte mit Biege- bzw. Indentationsexperimenten nicht möglich. Eine Vergleichbarkeit mit quasistatischen, weggesteuerten Druckversuchen, deren plastische Verformung über ein dominierendes Scherband erfolgt (s. Abbildung 3.8(a)), erscheint dagegen plausibel. Denn in beiden Fällen sind die primären Scherbänder, die hauptsächlich die Verformung tragen, unter einem Winkel von etwa 45° zur Belastungsrichtung orientiert. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass im Fall des Druckexperimentes Position und Richtung des Scherbandes frei gewählt werden können, während diese bei der Scherkompressionsprobe durch die geometrischen Randbedingungen des Stegbereiches weitgehend vorherbestimmt sind.

Vergleicht man nun auf Basis dieser Überlegungen und unter Berücksichtigung aller in Abschnitt 3.2.3 genannten Einflussfaktoren das mechanische Verhalten der in Scherkompressionsgeometrie verformten $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -Probe mit Druckexperimenten in der Literatur, so zeigt sich zunächst eine gute Übereinstimmung hinsichtlich des qualitativen Verlaufs der Kraft-Weg-Kurven respektive der technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme [62–64, 67]. Charakteristisch für alle Experimente ist dabei im plastischen Bereich neben einem gezackten Verlauf auch die abfallende Tendenz der Kurve aufgrund der reduzierten Querschnittsfläche, die in Abschnitt 3.2.3 ausführlich erklärt ist. Außerdem nimmt bei allen Kurven die Größe der Scherinkremente mit zunehmender Deformation ab, die nach den experimentellen Ergebnissen bzw. theoretischen Modellen in [62, 65] ebenfalls mit der Querschnittsfläche skaliert. Quantitativ betrachtet liegt die zuvor für den Beginn der Verformung ausgewertete Scherdistanz von etwa $1,7 \mu\text{m}$

7.2 Ergebnisse der mechanischen Prüfung von amorphem Pd₄₀Ni₄₀P₂₀

am unteren Ende der Skala von Literaturwerten für kalte Scherbänder [65, 119]. Auch wenn einerseits darauf hingewiesen werden muss, dass es sich bei diesem Wert um eine experimentspezifische Größe handelt, was einen direkten Vergleich selbst am gleichen Materialsystem unmöglich macht (s. auch hierzu die Anmerkungen in Abschnitt 3.2.3), kommt andererseits der Größenordnung dennoch eine Aussagekraft zu, da die Scherdistanz für kalte Scherbänder nicht beliebig groß werden kann [62, 65]. Der vergleichsweise kleine Wert von $1,7 \mu\text{m}$ spricht für eine stabile Verformung über eine ausgedehnte Abfolge von Scherinkrementen, die im Kraft-Weg-Diagramm auch bis zu einem großen Verformungsweg von über $150 \mu\text{m}$ beobachtet werden kann, d.h. die amorphe Probe lässt sich ohne katastrophales Materialversagen mehr als doppelt so weit verformen wie nanokristallines Pd₉₀Au₁₀.

Die Bestimmung wichtiger materialspezifischer Kenngrößen wie der Fließspannung sowie die Einteilung der Verformungsbereiche setzt zunächst wieder die Transformation der experimentellen Daten in das Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode voraus. Dabei ist zu beachten, dass es mit dem verwendeten Materialgesetz nicht möglich war, die sägezahnartige Charakteristik der plastischen Verformung in Spannungs-Dehnungs-Daten zu konvertieren, weshalb bei der Anpassung der experimentellen Kraft-Weg-Kurve ein Mittelwert genutzt wurde (s. Abbildung 7.5(b)). Folglich stellen auch die Spannungswerte in Abbildung 7.6(a) eine Mittelung zwischen den Aktivierungs- und Arrestspannungen der einzelnen Abgleitprozesse dar.

Im Gegensatz zu den nano- bzw. grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀-Proben ist im Fall des metallischen Glases Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ der Fließpunkt in der Kraft-Weg-Kurve eindeutig durch den ersten signifikanten Kraftabfall festgelegt, d.h. durch die Aktivierung des ersten makroskopischen Scherbandes (s. Abbildung 7.6(b)). Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm entspricht dies einer Fließspannung σ_y von 1,61 GPa. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen von *Mukai et al.*, die in einem vergleichbaren Druckversuch, bei dem die plastische Deformation über ein dominierendes Scherband erfolgte, für das gleiche metallische Glas bei einer Dehnrates von $1 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$ ein σ_y von ca. 1,7 GPa ermittelten [110]. Der Fließpunkt unterteilt sowohl das Kraft-Weg- als auch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 7.6 in zwei Verformungsregime: einen stark ausgeprägten elastischen Bereich, der sich bis zu einer angelegten Dehnung von mehr als 2,5 % erstreckt, sowie die sich direkt daran anschließende Makroplastizität. In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, dass der leicht gekrümmte Übergangsbereich zwischen diesen beiden Verformungsregimen in der Spannungs-Dehnungs-Kurve auf Konvergenz-

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

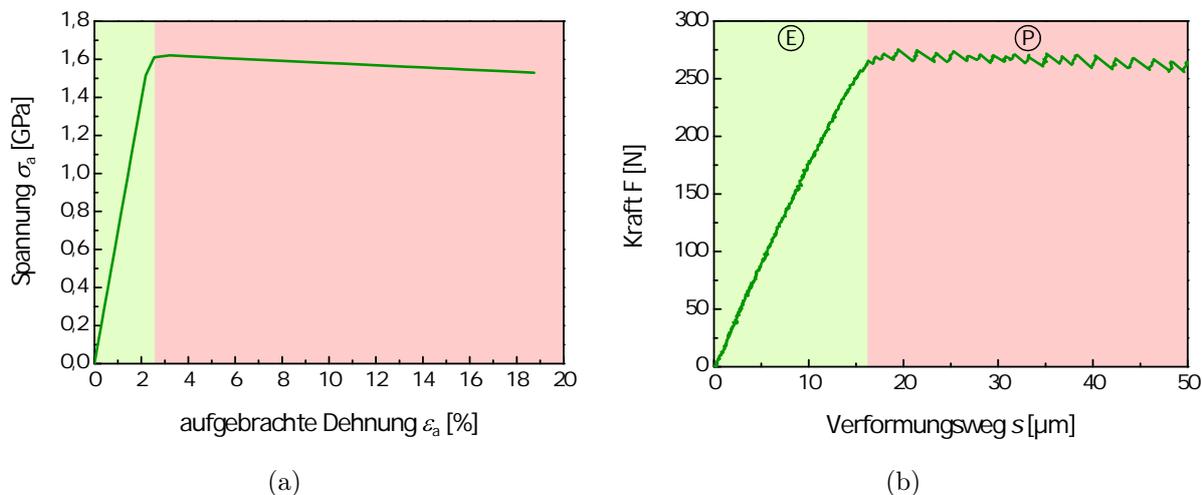


Abbildung 7.6: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurve des metallischen Glases $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. Wie in der zugehörigen Kraft-Weg-Kurve in (b) gezeigt, entspricht die Grenze zwischen der elastischen (E) und der makroplastischen Verformung (P) gerade dem ersten deutlichen Kraftabfall, d.h. dem ersten Abgleiten über ein makroskopisches Scherband.

probleme bei der FEM-Berechnung zurückzuführen ist, die die Modellierung eines rein bilinearen Materialverhaltens (d.h. $\sigma_0 = \sigma_\infty$) im vorliegenden Fall nicht zuließen.

Bei der Betrachtung des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes fällt außerdem auf, dass dieses im makroplastischen Bereich einen abfallenden Verlauf zeigt. Zwar ist für metallische Gläser eine Schererweichung auf mikroskopischer Ebene als Folge der Aktivität von Schertransformationen charakteristisch, was jedoch nicht zwangsläufig mit einer makroskopischen Entfestigung einhergeht. Vielmehr wird in den wahren Spannungs-Dehnungs-Diagrammen in [66, 67] ideal plastisches Verhalten beobachtet, d.h. für die Aktivierung eines jeden Scherinkrementes ist die gleiche Spannung erforderlich.

Eine Ursache für die ausgewertete makroskopische Entfestigung steht vermutlich in Zusammenhang mit der FEM-basierten Umrechnung der Kraft-Weg-Kurve in Spannungs-Dehnungs-Daten. Denn dabei wird von einer kontinuierlichen und kontinuumsmechanischen Scherverformung des Stegbereiches ausgegangen, wie man sie bei der nano- bzw. grobkristallinen Probe auch beobachten kann. Im Fall der amorphen Probe, die sich über das sukzessive Abgleiten von diskreten Scherbändern verformt, ist diese Annahme allerdings nicht zutreffend, was bedeutet, dass hier die Reduktion der belasteten Fläche bei der Umrechnung nicht berücksichtigt wird. Im vorliegenden Fall hat die ausgewertete Kurve somit eher den Charakter eines technischen Spannungs-Dehnungs-Diagrammes, die auch bei vergleichbaren Druckexperimenten wie beispielsweise [63, 64, 67] aus dem

gleichen Grund einen abfallenden Verlauf zeigen (s. hierzu auch die Ausführungen in Abschnitt 3.2.3). Es bleibt anzumerken, dass der beschriebene Artefakt bei der Umrechnung in Spannungs-Dehnungs-Koordinaten nur Auswirkungen auf das Verfestigungsverhalten hat, nicht jedoch auf den elastischen Bereich und die Fließspannung, welche für den Vergleich des Materialverhaltens im amorphen, nano- und grobkristallinen Zustand im folgenden Abschnitt von Bedeutung sind. Außerdem können analog zu den Druckexperimenten in [64, 67] auch Risse in der Scherebene zu einer Abnahme der belasteten Fläche und damit zur beobachteten makroskopischen Entfestigung beitragen.

7.3 Diskussion des Materialverhaltens

Nachdem in den beiden vorangegangenen Abschnitten die Ergebnisse der mechanischen Prüfung einer grobkristallinen sowie einer amorphen Probe in Scherkompressionsgeometrie eingeführt wurden, folgt nun ein Vergleich dieser Daten mit denen der nanokristallinen Probe nk-PdAu-45-1 aus Kapitel 6. Bei der Analyse von Gemeinsamkeiten und Unterschieden im makroskopischen Deformationsverhalten der drei Materialklassen sollen insbesondere die folgenden Punkte detailliert diskutiert werden: (i) charakteristische Signaturen in den Kraft-Weg-Kurven, die auf eine makroskopische Verformungslokalisierung hinweisen, (ii) die Einteilung der Spannungs-Dehnungs-Kurven in die verschiedenen Verformungsregime inklusive der daraus resultierenden Fließspannungen sowie (iii) das mechanische Verhalten im makroplastischen Bereich, insbesondere hinsichtlich der auftretenden Ver- bzw. Entfestigung. Da alle diese drei Aspekte stark miteinander verknüpft sind, endet das Unterkapitel mit einer kurzen Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse.

7.3.1 Verformungslokalisierung

Zur Untersuchung der ersten Frage nach einer möglichen Verformungslokalisierung auf makroskopischer Skala sind in Abbildung 7.7 die Kraft-Weg-Kurven der drei Proben gegenübergestellt, wobei in diesem Fall auf eine Normierung der Last auf die Stegfläche verzichtet wurde, um einen direkten Vergleich von Signaturen zu ermöglichen. Bei der Betrachtung der Diagramme fällt auf, dass ein deutlich ausgeprägtes Sägezahnmuster, das charakteristisch für eine schubweise und stark lokalisierte Verformung über Scherbänder ist, nur beim amorphen $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, nicht jedoch bei der grob- bzw. nanokristallinen $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ -Probe zu beobachten ist. Allerdings weisen die Kurven in diesen beiden Fällen ein leichtes Rauschen auf. Da konventionelle Metalle bei Raumtemperatur keine

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

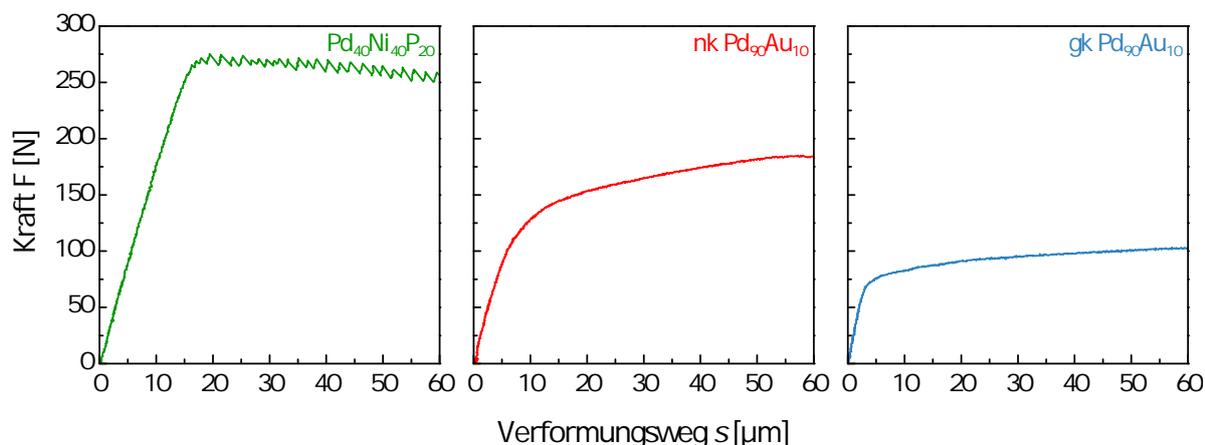


Abbildung 7.7: Vergleich der Kraft-Weg-Kurven der drei untersuchten Materialien. Im Gegensatz zu Kapitel 6.1 ist hier die Kraft nicht auf Stegfläche normiert, um einen direkten Vergleich von charakteristischen Signaturen zu ermöglichen.

Lokalisierungseffekte sondern ein kontinuierliches und makroskopisch homogenes Deformationsverhalten zeigen, können die Schwankungen in diesem Fall ausschließlich auf die analog-digital Wandlung des Kraftsignals bei der Übergabe von der Prüfmaschine an das optische Messsystem sowie die Auswertung des Verformungsweges mittels digitaler Bildkorrelation (s. Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Abschnitt 5.3) zurückgeführt werden. Und weil das Rauschen in der Kraft-Weg-Kurve sowohl bei der nano- als auch der grobkristallinen Probe gleich groß ist, kann man folglich auch im nanokristallinen Fall von einer kontinuierlichen Kurve sprechen. Im Gegensatz zum metallischen Glas Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ gibt es also für die nanokristalline Pd₉₀Au₁₀-Probe auf Grundlage der optisch gemessenen Kraft-Weg-Kurve keine Indizien für eine Verformungslokalisierung in Form von makroskopischen Scherbändern, die sich über den gesamten Stegbereich, d.h. das gesamte plastisch beanspruchte Materialvolumen, erstrecken. Dies wird durch die Kraftsignale der Prüfmaschine bestätigt, welche das Rauschen des Analog-Digital-Wandlers nicht beinhalten und sowohl im grob- als auch im nanokristallinen Fall einem vergleichbaren, kontinuierlichen Verlauf folgen (s. hierzu auch das Diagramm in Abbildung 8.3(a) auf Seite 145). Außerdem steht diese Beobachtung in Übereinstimmung zum später in diesem Kapitel diskutieren Ver- bzw. Entfestigungsverhalten sowie einer REM-Analyse der Stegoberfläche, bei der sich im nanokristallinen Fall keine abgeschernten Strukturen wie in Abbildung 7.5(a) nachweisen ließen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen lässt sich festhalten, dass, obwohl in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm der gleiche Verformungsmechanismus

wie in metallischen Gläsern dominiert und viele Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Materialklassen beobachtet werden (s. Kapitel 6.5), deutliche Unterschiede im makroskopischen Deformationsverhalten auftreten. Die Ursache dafür ist das weit verzweigte und komplexe Korngrenzennetzwerk, das die einzelnen Kristallite separiert und in dem die Schertransformationen ablaufen. Wie man sich leicht vorstellen kann, unterdrückt bzw. erschwert dessen komplizierte dreidimensionale Struktur die Ausbildung eines makroskopischen Scherbandes, das sich über die gesamte Probe erstreckt, während dies in metallischen Gläsern aufgrund ihrer vollständig amorphen Struktur problemlos möglich ist. In der Pd₉₀Au₁₀-Probe, die aus einer raumfüllenden Anordnung aus statistisch orientierten, äquiaxialen Körnern mit einem Durchmesser von etwa 10 nm besteht, scheinen Abgleitprozesse in bzw. entlang von Korngrenzen somit auf die Segmente zwischen zwei bzw. bei günstiger Orientierung bestenfalls mehrerer Kristallite begrenzt zu sein. Es klingt plausibel, dass auch mit einem solchen Ereignis ein Kraftabfall einhergehen könnte. Allerdings ist dann zu erwarten, dass dieser auf einer deutlich kürzeren Zeitskala abläuft und wesentlich kleiner ausfällt als im Fall der Pd₄₀Ni₄₀P₂₀-Probe, so dass er mit dem verwendeten Messaufbau nicht aufgelöst werden kann (vgl. hierzu auch die Ausführungen in Abschnitt 7.2). Doch selbst wenn sich solche Effekte experimentell nachweisen ließen, sei noch einmal betont, dass es sich dabei nicht um eine Verformungslokalisierung auf makroskopischer Ebene im Sinne von metallischen Gläsern handelt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von 10 nm wegen des Korngrenzennetzwerkes keine makroskopischen Scherbänder ausgebildet werden und somit im Vergleich zu metallischen Gläsern deutliche Unterschiede im makroskopischen Deformationsverhalten auftreten. Zwar wurden von *Khalajhedayati* und *Rupert* Lokalisierungseffekte und Scherbänder in elektrodeponierten NiW-Proben mit einer Korngröße von 5 bzw. 15 nm beobachtet, die mittels Mikrokompressionsexperimenten verformt wurden [25]. Bei einer genaueren Betrachtung der Ergebnisse stellt sich allerdings heraus, dass diese nicht im Widerspruch zu den beiden zuvor gezogenen Schlussfolgerungen stehen. Vor einem genauen Vergleich dieser Studie mit dem mechanischen Verhalten von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ bleibt zunächst noch im Hinblick auf die Prüfmethode anzumerken, dass Mikrokompressionsexperimente zwar prinzipiell anfällig für Skalierungseffekte zwischen der Probengröße und charakteristischen Längenskalen der Plastizitätsmechanismen sind, im vorliegenden Fall bei einer Kristallitgröße von 5 bzw. 15 nm sowie einem Probendurchmesser von 7 μ m entsprechende Einflüsse jedoch ausgeschlossen werden können. Bei der Verformung von NiW mit einer Kristallitgröße von 5 nm zeigte sich unter den genannten Bedingungen ein na-

hezu identisches Verhalten zu metallischen Gläsern, d.h. die Ausbildung von primären und sekundären Scherbändern in Kombination mit einem ideal-plastischen Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve sowie der Verlust der plastischen Verformbarkeit nach der Relaxation der Korngrenzen. Diese Beobachtungen sind vermutlich auf den bei einer Korngröße von 5 nm weiter stark erhöhten Korngrenzenanteil zurückzuführen (s. Abbildung 3.9), der die Ausbildung von makroskopischen Scherbändern mit sinkender Kristallitgröße immer weiter vereinfacht. Im Fall der 15 nm-Probe wird ein makroskopisches Scherband dagegen wie auch bei nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ zunächst durch das Korngrenzenetzwerk unterdrückt und es entsteht erst beim Materialversagen, welches bei Dehnungen zwischen 10 und 20 % eintritt. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu metallischen Gläsern das Scherband nicht als Träger der Plastizität dient, sondern aus einer irreversiblen Verformung resultiert, was nach [25, 120] wiederum die Existenz sowie das Zusammenspiel von weiteren Mechanismen erfordert. Dieses bewirkt bei NiW eine Entfestigung, während bei der plastischen Verformung in Pd₉₀Au₁₀ eine Verfestigung auftritt, die in Abschnitt 7.3.3 genauer betrachtet wird und die sich im Übrigen auch in den Druckexperimenten von *Kurmanaeva et al.* am gleichen Materialsystem beobachten ließ [27]. Dementsprechend steht das vergleichsweise frühzeitige Materialversagen von NiW über ein makroskopisches Scherband vermutlich im Zusammenhang mit der beobachteten Entfestigung, wohingegen die Verfügbarkeit von Verfestigungsmechanismen in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ ein katastrophales Materialversagen über ein Scherband unterdrückt und größere Deformationen ermöglicht. Das heißt abschließend auch, dass die von *Khalajhedayati et al.* vorgeschlagene Verknüpfung von dominierender Korngrenzenplastizität und Dehnungslokalisierung offensichtlich auf makroskopischer Skala kein ausreichendes Kriterium darstellt, sondern vielmehr scheint hier das Ver- bzw. Entfestigungsverhalten die entscheidende Rolle zu spielen.

7.3.2 Einteilung der Verformungsregime

Der zweite Diskussionspunkt behandelt die Existenz bzw. die Ausdehnung der drei Verformungsregime und die zugehörigen Fließspannungen. Um dabei einen einfacheren Vergleich der drei Materialklassen zu ermöglichen, sind in den Abbildungen 7.8 und 7.9 die drei Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie die in den Abschnitten 6.2, 7.1 und 7.2 daraus abgeleiteten Bereichseinteilungen gegenübergestellt. Zudem sind in Tabelle 7.1 die Mikro- und Makrofließspannungen, die den Übergang zwischen der elastischen und mikroplastischen bzw. der mikro- und makroplastischen Verformung markieren, zusammen mit den dazu korrespondierenden Dehnungen für alle Proben aufgelistet.

Bei der Betrachtung der genannten Diagramme und Daten fallen bei der amorphen Pd₄₀Ni₄₀P₂₀-Probe direkt zwei charakteristische Besonderheiten ins Auge: zum einen das Fehlen der Mikroplastizität und zum anderen die Ausdehnung des elastischen Bereiches bis zu einer Spannung von 1,61 GPa, d.h. bis zu einer aufgetragenen Dehnung von über 2,5%. Die zweite Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass die plastische Verformung in metallischen Gläsern nicht auf mobilen Defekten wie Versetzungen basiert, sondern die Aktivierung von Schertransformationen erfordert, d.h. nukleationskontrolliert abläuft. Da dieser Mechanismus auf der Umordnung von Atomen beruht und das gleichzeitige Aufbrechen von mehreren Bindungen bei der Scherverformung erfordert, handelt es sich um einen hochenergetischen Prozess, der Aktivierungsspannungen in der Größenordnung der theoretischen Festigkeit voraussetzt. Wie bereits in Abschnitt 3.2 erläutert, existieren im wie hergestellten Material Stellen (sog. „fertile sites“), die besonders anfällig für Schertransformationen sind und niedrigere Aktivierungsspannungen als die im Spannungs-Dehnungs-Diagramm beobachtete Fließgrenze aufweisen. Diese einzelnen Schertransformationen sind allerdings in eine elastische Matrix eingebettet, was nur zu einer lokalen, aber nicht zu einer makroskopisch beobachtbaren plastischen Verformung führt [24, 57]. Sobald eine hinreichend große Spannungskonzentration auftritt, die beispielsweise durch Probenimperfectionen oder eine Perkolation von mehreren Schertransformationen hervorgerufen werden kann, bildet sich nach dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Modell ein Scherband aus. Dieses erstreckt sich entlang des gesamten Stegbereiches und trägt infolge der Schererweichung und der daraus resultierenden lokalisierten Verformung die makroskopische Deformation. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm bzw. in der Kraft-Weg-Kurve äußert sich dieses mechanische Verhalten in einem direkten Übergang vom elastischen in den makroplastischen Bereich, d.h. $\varepsilon_p(\sigma_y) = 0$.

Dies wirft die Frage auf, warum in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀, das sich zu Beginn der plastischen Deformation ebenfalls ausschließlich über Schertransformationen verformt (s. Abschnitt 3.3.3 bzw. Abbildung 6.11), die Abweichung vom linearen Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve bereits bei 0,47 GPa erfolgt und zudem eine stark ausgeprägte Mikroplastizität auftritt. Zur Beantwortung dieser Frage ist es zunächst sinnvoll, noch einmal zu den Beobachtungen von *Johnson et al.* [11] und *Leibner et al.* [4] zurückzukehren (s. Abschnitt 6.5), wonach der Schermodul G die entscheidende Größe darstellt, die das Einsetzen von Schertransformationen sowohl in metallischen Gläsern als auch in den Korngrenzen nanokristalliner Materialien mit universellem Charakter beschreibt. Mit Hilfe von Ultraschallmessungen [72] wurde für den Schermodul der untersuchten BMG-Probe aus Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ ein Wert von 34,9(6) GPa und für die Korngrenzen von

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

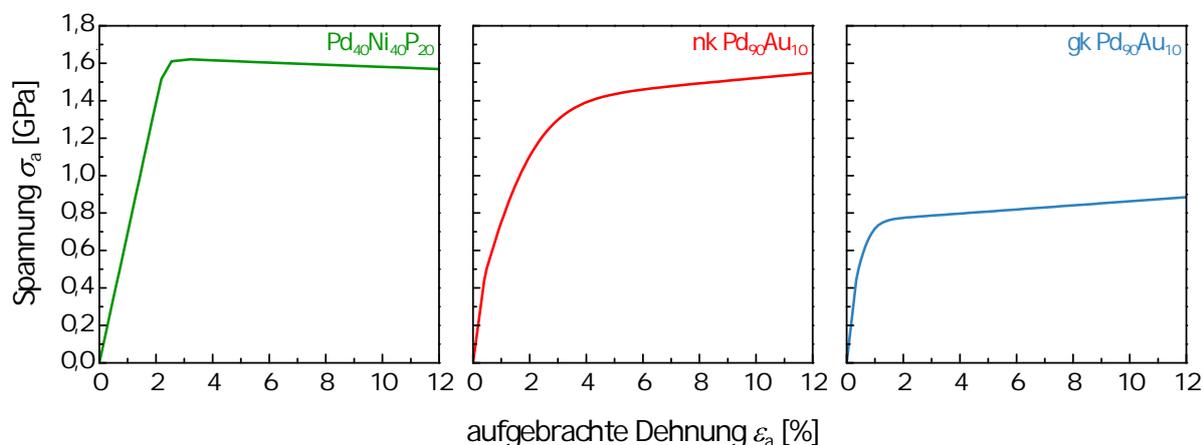


Abbildung 7.8: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven von amorphem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ sowie nanokristallinem (nk) und grobkristallinem (gk) $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$.

$\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einer Kristallitgröße von ca. 10 nm ein Wert von 22(3) GPa [4] bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Differenz in G nicht nur durch die unterschiedliche Größe des Exzessvolumens bzw. des freien Volumens hervorgerufen wird, welches in den Korngrenzen deutlich höhere Werte annehmen kann als in metallischen Gläsern, sondern auch die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen eine Rolle spielen. Da allerdings G nach [4, 11] linear mit der Scherfestigkeit skaliert, lässt sich mit dieser Differenz von 12,9 GPa, unabhängig von der genauen Ursache, nur ein Teil der beobachteten Differenz von 1,14 GPa in der Spannung, die das Ende des elastischen Bereichs der Spannungs-Dehnungs-Kurve kennzeichnet, erklären, was bezogen auf den Wert von $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ einer Variation von über 70 % entspricht.

Ein weiterer Unterschied der beiden Materialklassen liegt darin begründet, dass die Glasprobe vollständig aus einer amorphen Struktur besteht, während in nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ einzelne Körner vorliegen, die durch nicht-kristalline Grenzflächen voneinander separiert sind. Letztere beanspruchen nach Abbildung 3.9 bei einer Kristallitgröße von ca. 10 nm im wie hergestellten Zustand einen Volumenanteil von fast 30 %. Eine von außen angelegte Spannung σ_a verteilt sich deshalb inhomogen im Material, wobei die Korngrenzen aufgrund des reduzierten Schermoduls und des erhöhten Exzessvolumens deutlich größere Spannungen und Dehnungen als die Kristallite aufnehmen können [91, 95]. Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erläutert, führt die elastische Anisotropie des Gitters lokal zu einer zusätzlichen Verstärkung dieser Spannungskonzentrationen, insbesondere an Tripellinien. Das bedeutet, dass lokal die zur Aktivierung von Schertransformationen benötigte Spannung schon erreicht werden kann, obwohl die von außen

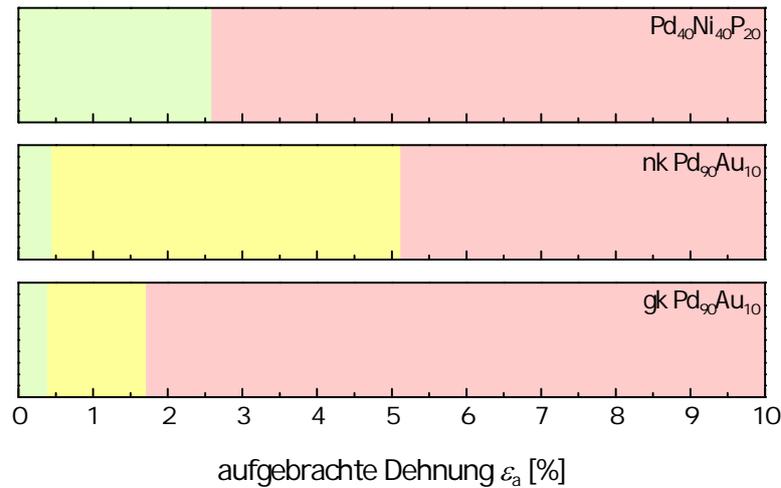


Abbildung 7.9: Vergleich der Abfolge der Verformungsregime sowie deren Ausdehnung als Funktion der angelegten Dehnung. Der elastische Bereich ist dabei wieder mit grün, die Mikroplastizität mit gelb und die Makroplastizität mit rot gekennzeichnet.

aufgebrauchte Spannung σ_a noch vergleichsweise gering ist.

Das komplexe Korngrenzennetzwerk ist auch die Ursache für das Auftreten des mikroplastischen Bereiches bei der nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe, der im Fall des metallischen Glases nicht beobachtet wird, obwohl jeweils der gleiche Verformungsmechanismus zugrunde liegt. Denn wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert, kann sich ein Scherband in der amorphen Probe uneingeschränkt ausbreiten, während das weit verzweigte Korngrenzennetzwerk die Propagation einschränkt. Das bedeutet, dass die plastischen Verformungsprozesse in den Korngrenzen, die auf Schertransformationen basieren, auf die Segmente zwischen zwei bzw. bei günstiger Orientierung bestenfalls mehrerer Kristallite beschränkt sind. Da so die Ausbildung eines Scherbandes, d.h. einer makroskopisch lokalisierten Verformung, offenbar unterdrückt wird, lassen sich im nanokristallinen Zustand deutlich mehr Schertransformationen an unterschiedlichen Stellen im Material aktivieren. Makroskopisch gesehen entspricht dies zunächst einer räumlich und zeitlich delokalisierten Verformung, die einen ausgedehnten mikroplastischen Bereich hervorruft und nach Abbildung 6.11 mit dem Einsetzen weiterer Mechanismen in die Makroplastizität übergeht.

Allgemein lässt sich sagen, dass für einen als Mikroplastizität bezeichneten elastoplastischen Übergangsbereich immer einzelne, lokale, irreversible Verformungsereignisse charakteristisch sind, die durch eine heterogene Spannungsverteilung im Polykristall hervorgerufen werden und auf makroskopischer Skala räumlich und/oder zeitlich separiert ablaufen. Da die genannten Bedingungen auch im Fall konventioneller Metalle zutreffend

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

Tabelle 7.1: Übersicht der Mikro- und Makrofließspannungen der drei untersuchten Materialien inklusive der zugehörigen Werte für die aufgebrachte bzw. plastische Dehnung.

Material	σ_m [GPa]	$\varepsilon_a(\sigma_m)$ [%]	σ_y [GPa]	$\varepsilon_a(\sigma_y)$ [%]	$\varepsilon_p(\sigma_y)$ [%]
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	—	—	1,61	2,6	0
nk Pd ₉₀ Au ₁₀	0,47	0,46	1,44	5,1	3,7
gk Pd ₉₀ Au ₁₀	0,47	0,39	0,77	1,7	1,1

sind, lässt sich die Mikroplastizität bei diesen ebenfalls beobachten - allerdings deutlich schwächer ausgeprägt und hervorgerufen durch Versetzungen. Verformt man einen grobkristallinen Polykristall mit statistischer Orientierungsverteilung, beginnt die plastische Deformation zunächst in den Körnern, deren Gleitsystem am besten zur anliegenden Last ausgerichtet ist, d.h. die den höchsten Schmid-Faktor haben. Allerdings lassen sich die Kristallite, in denen das Versetzungsgleiten bereits aktiviert ist, nicht unabhängig von ihren Nachbarn verformen, weshalb die Formänderung zunächst unterdrückt werden muss. Die daraus resultierenden Kompatibilitätsspannungen führen zusammen mit der weiter ansteigenden, äußeren Belastung dazu, dass die kritische Schubspannung zur Aktivierung der Versetzungsbewegung in immer mehr Körnern erreicht wird [45]. Der beschriebene Übergang von der elastischen zur makroplastischen Verformung, die schließlich das gesamte Materialvolumen umfasst, läuft bei konventionellen Metallen typischerweise relativ schnell ab, weshalb sich die Mikroplastizität bei der grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe über einen Dehnungsbereich von nur 1,3% erstreckt, im Vergleich zu 4,6% im nanokristallinen Fall. Diese unterschiedlich starke Ausprägung der Mikroplastizität lässt sich auch direkt bei einem Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 7.8 erkennen.

Im Folgenden soll der Vergleich von grob- und nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ noch etwas weitergeführt werden, wobei der Fokus auf den ausgewerteten Fließspannungen liegt. Bei einem Vergleich der Werte in Tabelle 7.1 ist zunächst auffällig, dass die Mikrofließspannung für beide Materialien 0,47 GPa beträgt, obwohl der Plastizität komplett verschiedene Mechanismen zugrunde liegen. Wie im Folgenden erläutert, kommt diese Übereinstimmung unter den gegebenen Bedingungen und Parametern zufällig zustande und hat keine mechanistische Bedeutung. Geht man die Diskussion aus Sicht der grobkristallinen Probe her an, ist es zunächst erforderlich, noch einmal zur klassischen Hall-Petch-Beziehung in Gleichung (3.4) zurückzukehren. Diese besagt, dass die Fließspannung bzw. Festigkeit eines Polykristalls, die in der Regel mit $\sigma_{0,2}$ oder der Härte assoziiert wird, im

Bereich oberhalb von etwa $1\ \mu\text{m}$ linear mit $\frac{1}{\sqrt{D}}$ von der Korngröße D abhängt. Welche signifikanten Auswirkungen dieses auch als Feinkornhärtung bezeichnete Skalierungsverhalten hat, zeigen beispielsweise die Härtemessungen an grobkristallinem Palladium in Referenz [113]. Demnach nimmt die Vickershärte HV 0,1 beim Übergang von einer mittleren volumengewichteten Korngröße von ca. $16\ \mu\text{m}$ auf über $1\ \text{mm}$ von knapp über $2\ \text{GPa}$ auf etwa $0,5\ \text{GPa}$ ab, d.h. um mehr als einen Faktor 4. Würde man also bei der SCS-Verformung eine Probe mit größeren Kristalliten verwenden, hätte dies nach der Hall-Petch-Gleichung eine entsprechende Verschiebung der Spannungs-Dehnungs-Kurve zur Folge, was als Konsequenz bedeutet, dass auch die Mikrofließspannung eine Korngrößenabhängigkeit aufweisen muss. Ganz allgemein ist darüber hinaus zu berücksichtigen, dass in konventionellen Metallen neben den Korngrenzen auch die Anzahl der bereits im Ausgangszustand existierenden Versetzungen, Verunreinigung, Ausscheidungen, usw. eine deutliche Auswirkung auf das mechanische Verhalten haben kann. Eine alternative Argumentation mit gleichem Ergebnis kann auch ausgehend von der nanokristallinen Seite geführt werden. *Manuel Grewer* hat in seiner Dissertation nachgewiesen, dass $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einer Korngröße von etwa $10\ \text{nm}$ bei einer quasistatischen Verformung eine stark ausgeprägte Dehnratenabhängigkeit zeigt, die sich auch auf die Mikrofließspannung auswirkt. Demnach steigt σ_m von $0,32\ \text{GPa}$ auf $0,75\ \text{GPa}$ an, wenn man die Dehnraten von $3 \cdot 10^{-4}\ \frac{1}{\text{s}}$ auf $3 \cdot 10^{-1}\ \frac{1}{\text{s}}$ erhöht [74]. Da konventionelle Metalle im quasistatischen Bereich keine signifikante Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit aufweisen, wäre folglich die beobachtete Übereinstimmung der Mikrofließspannung bei einer höheren bzw. niedrigeren Dehnraten ebenfalls nicht mehr gegeben. Dementsprechend können aus den identischen Mikrofließspannungen keine grundlegenden Rückschlüsse auf Übereinstimmungen bei den aktiven Verformungsmechanismen gezogen werden. Unabhängig davon lässt sich lediglich festhalten, dass die heterogene Spannungsverteilung im Polykristall in beiden Fällen bereits bei relativ geringen Spannungen lokal plastische Verformungsprozesse aktivieren kann, weshalb der elastische Bereich im Vergleich zu $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ jeweils klein ausfällt (s. Abbildung 7.9).

Vergleicht man dagegen die makroplastischen Fließspannungen, so geht mit der Verringerung der Kristallitgröße von $11,9\ \mu\text{m}$ auf etwa $10\ \text{nm}$ eine deutliche Festigkeitssteigerung von $0,77\ \text{GPa}$ auf $1,44\ \text{GPa}$ einher, d.h. um einen Faktor 1,87. Dieser Effekt, der nach den vorangegangenen Ausführungen für grobkristallines $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit größeren Kristalliten noch viel stärker ausfällt, ist typisch für nanokristalline Materialien und macht diese zu potentiellen Kandidaten für technische Anwendungen. Dabei ist zu beachten, dass sich die Ursache der Festigkeitssteigerung mit sinkender Korngröße im nanokristallinen Be-

reich von der der zuvor beschriebenen klassischen Hall-Petch-Beziehung unterscheidet, deren Gültigkeit bei etwa $1\ \mu\text{m}$ endet, d.h. eine Extrapolation dieser Geraden bis zu einer Korngröße von $10\ \text{nm}$ nicht möglich ist [113, 121]. Doch trotz dieser enormen Festigkeitssteigerung beim Übergang vom grob- in den nanokristallinen Bereich bleibt die Makrofließspannung von $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einer Korngröße von $10\ \text{nm}$ immer noch hinter der des metallischen Glases $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ zurück ($\sigma_y = 1,61\ \text{GPa}$). Allerdings kann die nanokristalline Probe diesen Wert im Laufe der Verformung aufgrund der beobachteten Verfestigung, die im folgenden Abschnitt genauer behandelt wird, erreichen und sogar überschreiten.

7.3.3 Verfestigungsverhalten

Nach der Verformungslokalisierung und der Einteilung der Verformungsregime soll als dritter und letzter Punkt noch die Festigkeitsentwicklung im makroplastischen Bereich untersucht werden. Der einfachste Parameter zur Quantifizierung dieser Materialeigenschaft stellt der Verfestigungskoeffizient (Verfestigungsrate) dar, welcher der Steigung Θ der Spannungs-Dehnungs-Kurve entspricht [45] und angibt, wie sich die anliegende Spannung und damit die Festigkeit der Probe mit jedem zusätzlich aufgebrauchten Dehnungsincrement ändert. Zum Vergleich des Ver- bzw. Entfestigungsverhaltens von amorphem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ sowie nano- und grobkristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ sind in Abbildung 7.10 noch einmal die Spannungs-Dehnungs-Kurven gegenübergestellt, wobei zusätzlich die Steigungsdreiecke und die daraus ermittelten Werte für Θ eingezeichnet sind. Außerdem ist in der unteren rechten Ecke eines jeden Diagramms der Mechanismus bzw. die Struktur schematisch dargestellt, die nach der vorausgegangenen Diskussion die Plastizität der entsprechenden Probe dominiert und mit der beobachteten Festigkeitsentwicklung in Verbindung steht.

Betrachtet man zunächst das metallische Glas $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, weist dieses eine Entfestigung im makroplastischen Bereich auf, die $5,8\ \text{MPa}$ pro Prozent zusätzlich aufgebraachter Dehnung beträgt. Wie bereits in Abschnitt 7.2 ausgeführt, lässt sich diese Signatur vermutlich auf die Reduktion der belasteten Probenfläche infolge des sukzessiven Abgleitens über kalte Scherbänder zurückführen, die bei der Umrechnung in Spannungs-Dehnungs-Koordinaten nicht berücksichtigt wurde, so dass die Kurve eher den Charakter eines technischen Spannungs-Dehnungs-Diagrammes hat. Im wahren Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist dagegen nach den Ausführungen in Abschnitt 3.2.3 bei metallischen Gläsern eher ein ideal-plastisches Verhalten üblich, d.h. die Aktivierung eines jeden Scherinkrementes erfordert die gleiche Spannung.

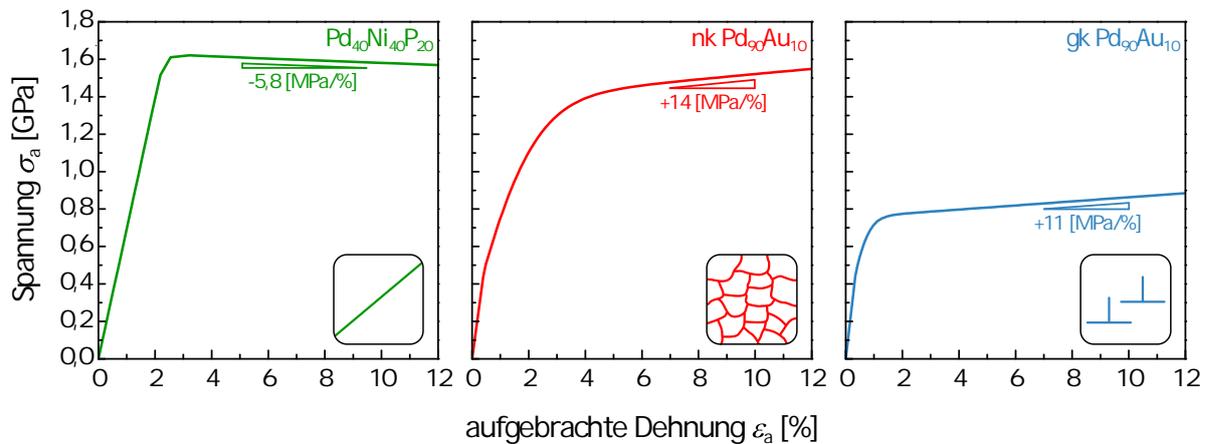


Abbildung 7.10: Vergleich des Verfestigungsverhaltens von amorphem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ sowie nano- und grobkristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ im makroplastischen Bereich. In allen drei Diagrammen ist zudem schematisch der Mechanismus bzw. die Struktur eingezeichnet, die die Plastizität maßgeblich trägt: makroskopische Scherbänder (grün), das Korngrenzenetzwerk (rot) und Versetzungen (blau).

Im Gegensatz dazu ist für grobkristalline Metalle eine Verfestigung charakteristisch. Diese lässt sich auch im Fall von $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ beobachten und führt zu einem Anstieg der Spannung von 11 MPa pro Prozent zusätzlich aufgebrauchter Dehnung. Wie bereits bei den Grundlagen der Versetzungsplastizität in Kapitel 3.1.2 erläutert, liegt die Ursache der Festigkeitserhöhung bei konventionellen Metallen im Anstieg der Versetzungsdichte, der mit zunehmender Verformung einhergeht und immer höhere Spannungen für das Weiterführen der irreversiblen Deformation erfordert.

Auch nanokristallines $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ verfestigt während der makroplastischen Verformung, wobei die Spannungszunahme mit 14 MPa pro Prozent Dehnung sogar noch deutlich stärker ausfällt als im grobkristallinen Zustand. Dieses Ergebnis ist keineswegs typisch für nanokristalline Metalle, sondern vielmehr lässt sich hier ein sehr breites Spektrum an unterschiedlichen Materialverhalten beobachten. Beispielsweise verläuft die Spannungs-Dehnungs-Kurve von elektrodeponiertem Nickel mit einer Korngröße von ungefähr 30 nm sowohl bei konventionellen Druckexperimenten [31] als auch bei der Verformung von Scherkompressionsproben mit $\varphi = 45^\circ$ [122] nahezu ideal-plastisch, während in den bereits erwähnten Mikrokompressionsversuchen an NiW mit einer Kristallitgröße von 15 nm eine Entfestigung auftritt [25]. Selbst bei edelgaskondensierten Proben aus $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ ist das stark ausgeprägte Verfestigungsverhalten lediglich charakteristisch für den wie hergestellten Zustand, weil die Spannungs-Dehnungs-Kurven nach der Relaxation der Proben, d.h. nach der Überführung der Korngrenzen in eine niederenergetische Gleichgewichts-

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

konfiguration [77], nur noch eine geringe Steigung in der Größenordnung von 2 MPa pro Prozent aufweisen [123]. Somit spielen offensichtlich für das Verfestigungsverhalten von nanokristallinen Metallen die Struktur der Grenzflächen und das Zusammenspiel der beteiligten Deformationsmechanismen eine entscheidende Rolle, welche sich durch eine Vielzahl von Faktoren wie die Korngröße, die Stapelfehlerenergie oder den energetischen Zustand der Korngrenzen beeinflussen lassen.

Die Ursache für das bei nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ im wie hergestellten Zustand nachgewiesene starke Verfestigungsverhalten ist noch unbekannt und aktuell Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten, so dass an dieser Stelle nur auf die in der Literatur diskutierten Theorien und Ergebnisse verwiesen werden kann. Beispielsweise entwickelten *Ovid'ko et al.* ein Modell, das die Verfestigung von nanokristallinen Materialien auf die Bildung von Disklinationsdipolen bei Gleitprozessen in den Korngrenzen zurückführt [124, 125]. Im Gegensatz dazu beobachteten *Schäfer et al.* in MD-Simulationen an Palladium und Kupfer, dass das Auftreten einer Verfestigung mit der Beteiligung der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration an der plastischen Verformung einhergeht [126, 127]. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese Simulationen zur Untersuchung des Wettbewerbs zwischen der Migration von Korngrenzen und Gleitprozessen in Korngrenzen auf einer speziellen Gefügestruktur basieren, die im Ausgangszustand eine mesoskopische Gleitebene enthält. Vor dem Hintergrund, dass bei der Verformung von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ im mikroplastischen Bereich nicht-linear viskoses Verhalten nachgewiesen werden konnte [10], erscheint es außerdem als weiterer Ansatz denkbar, dass visko-plastische Effekte im Korngrenzennetzwerk auch im makroplastischen Bereich auftreten und einen Beitrag zum beschriebenen Anstieg der anliegenden Spannung leisten (vgl. [128, 129]).

Auch wenn die genaue Ursache für die beobachtete Verfestigung momentan noch nicht näher eingegrenzt werden kann, deuten die erwähnten Modelle und Beobachtungen doch alle darauf hin, dass ein Zusammenhang mit dem Korngrenzennetzwerk besteht. Dies klingt nicht verwunderlich, weil einerseits nach Abbildung 6.11 der Großteil der Plastizität von Scherprozessen in den Korngrenzen getragen wird und andererseits auch die Korngrenzenmigration, die Emission und Absorption von Versetzungen sowie die erwähnten visko-plastischen Effekte [129] einen Bezug zu den Grenzflächen zwischen den Kristalliten aufweisen.

7.3.4 Schlussfolgerungen

Bei der vorgestellten Messreihe handelt es sich um eine der ersten systematischen Studien zum Vergleich des amorphen, nano- und grobkristallinen Zustandes unter identi-

schen Belastungszuständen und Prüfbedingungen, was eine wesentliche Voraussetzung für eine direkte Gegenüberstellung des makroskopischen Verformungsverhaltens der drei Pd-basierten Proben darstellt. Nach der ausführlichen Diskussion der Verformungslokalisierung, der Einteilung der Deformationsstadien und des Verfestigungsverhaltens lässt sich zusammenfassend festhalten, dass in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm das ausgedehnte Korngrenzennetzwerk sowohl für die Gemeinsamkeiten als auch die Unterschiede im Vergleich zum metallischen Glas Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ verantwortlich ist. Denn einerseits ermöglicht der große Volumenanteil an nicht-kristallinen Grenzflächen das Auftreten von Schertransformationen als dominierender Verformungsmechanismus, was sich nach den Ausführungen in Kapitel 6 in der Übereinstimmung von wichtigen Materialparametern wie beispielsweise dem Aktivierungsvolumen oder dem Mohr-Coulomb-Koeffizienten äußert. Andererseits bewirkt aber die komplexe Struktur des Korngrenzennetzwerks offensichtlich eine räumliche Beschränkung für Gleitprozesse und verhindert so die Ausbildung von makroskopischen Scherbändern. Darüber hinaus steht auch das Auftreten des mikroplastischen Bereichs sowie der Verfestigung während der makroplastischen Deformation, die sich beide im amorphen Zustand nicht beobachten lassen, im Zusammenhang mit den Korngrenzen.

Auch die Gegenüberstellung der nano- und grobkristallinen Pd₉₀Au₁₀-Probe zeigt Parallelen wie Diskrepanzen im mechanischen Verhalten auf. So lässt sich beispielsweise in beiden Polykristallen ein mikroplastischer Bereich beobachten, der trotz vollkommen unterschiedlicher Deformationsmechanismen darauf zurückgeführt werden kann, dass die Verformung an besonders günstigen Stellen beginnt. Als weiteres wichtiges Resultat bleibt zu erwähnen, dass entgegen einer verbreiteten Meinung [32, 130] nanokristalline Metalle am unteren Ende der Nanoskala durchaus eine starke Verfestigung aufweisen können, die sogar die Festigkeitszunahme im konventionellen Zustand übersteigt. Bei beiden Materialklassen lässt sich folglich eine stabile Verformung bis zu großen plastischen Dehnungen beobachten, ohne dass makroskopische Instabilitäten wie Scherbänder auftreten.

7 Vergleich einer amorphen, nano- und grobkristallinen SCS

Kapitel 8

Bruch und Materialversagen von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀

Die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Verformungsexperimente in SCS-Geometrie haben gezeigt, dass nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von etwa 10 nm die grundlegenden Voraussetzungen für eine gute plastische Verformbarkeit erfüllt: (i) die Existenz und das Zusammenspiel von Mechanismen, die die Deformation auf atomarer Skala tragen, (ii) eine signifikante Verfestigung im makroplastischen Bereich, die stärker als im grobkristallinen Zustand ausfällt sowie (iii) die Unterdrückung von Instabilitäten auf makroskopischer Skala wie beispielsweise von Scherbändern [8, 130]. Trotzdem beobachteten *Kurmanaeva et al.* in Zugexperimenten an den gleichen edelgaskondensierten Pd₉₀Au₁₀-Proben, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, ein Versagen im elastischen Bereich senkrecht zur anliegenden Belastung bei einer Spannung von unter 400 MPa [27].

Zur Untersuchung und Entschlüsselung des Phänomens, dass in Abhängigkeit des Belastungszustandes sowohl keine als auch eine ausgedehnte plastische Deformation auftreten kann, ist es notwendig, das Materialversagen sowie das Bruchverhalten genauer zu untersuchen. Auch hierzu erscheinen Scherkompressionsproben gut geeignet, weil sich ausgehend von $\varphi = 0^\circ$ durch eine Erhöhung des Stegwinkels eine Reihe von Belastungszuständen zwischen einem reinen Druck- und Zugexperiment realisieren lässt. Außerdem bietet die SCS-Geometrie mit der auf den Stegbereich konzentrierten plastischen Verformung eine gute Möglichkeit, das Materialverhalten während der mechanischen Prüfung mittels Mikroskopie zu verfolgen und die hinterlassenen Spuren nach dem Probenversagen im Rahmen einer Bruchflächenanalyse (Fraktographie) zu untersuchen.

8.1 Mechanische Prüfung von SCS mit einem Stegwinkel von 60°

Wie aus den Experimenten zur Analyse der Zug-Druck-Asymmetrie in Abschnitt 6.1 hervorgeht, lassen sich Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einem Stegwinkel zwischen 40 und 50° analog zu Druckexperimenten [27] bis zu großen plastischen Dehnungen verformen. Eine interessante Frage im Hinblick auf das erwähnte Materialverhalten unter einer Zugbelastung ist nun, was bei einer weiteren Erhöhung des Stegwinkels passiert: Lässt sich unter diesen Bedingungen immer noch eine stabile Deformation durchführen oder findet ein Übergang zu einem frühzeitigen Materialversagen statt? Zur Beantwortung dieser Fragestellung bietet es sich zunächst an, Scherkompressionsproben mit dem maximalen Stegwinkel von 60° zu untersuchen, der sich mit der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Vorgehensweise zur Probenherstellung und -präparation realisieren lässt.

Das typische Verformungsverhalten dieser Proben ist in Abbildung 8.1(a) am Beispiel der SCS nk-PdAu-60-1 gezeigt. Auch diese Kraft-Weg-Kurve wurde bei einer Dehnrates von $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$ aufgenommen und alle weiteren Probenmaße und Charakterisierungsdaten sind wieder in den Tabellen in Anhang B aufgelistet. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, verformt sich die Probe analog zu den SCS in Abschnitt 6.1 bis in den gekrümmten Bereich der Mikroplastizität, bevor die Kraft um etwa 10 N einbricht. Im Anschluss daran kann man in einem weggesteuerten Experiment eine weitere Deformation von mehreren Mikrometern bei einer relativ konstanten Belastung aufbringen, bis schließlich das Probenversagen eintritt. Nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ lässt sich somit in Scherkompressionsgeometrie mit einem Winkel von 60° einerseits weiter verformen als in einem uniaxialen Zugexperiment, versagt aber andererseits bei deutlich kleineren Verformungswegen respektive Dehnungen wie im Druckfall bzw. bei Scherkompressionsproben mit $\varphi \leq 50^\circ$.

Über die genaue Ursache für den Krafteinbruch sowie das mechanische Verhalten beim Durchlaufen des Plateaus mit konstanter Kraft können an dieser Stelle noch keine Aussagen gemacht werden. Zur Klärung dieser Sachverhalte und zur Abgrenzung vom Standardfall $\varphi = 45^\circ$ kommen deshalb in den beiden folgenden Abschnitten verschiedene Mikroskopieverfahren zum Einsatz, bevor abschließend versucht werden soll, alle Beobachtungen und Ergebnisse in einem Modell zusammenzufassen. Vorher ist es jedoch noch erforderlich, auf die FEM-Auswertung der mechanischen Prüfung einzugehen, um eine Vorstellung von den erreichbaren Dehnungen sowie dem vorherrschenden Belastungszustand zu bekommen.

8.1 Mechanische Prüfung von SCS mit einem Stegwinkel von 60°

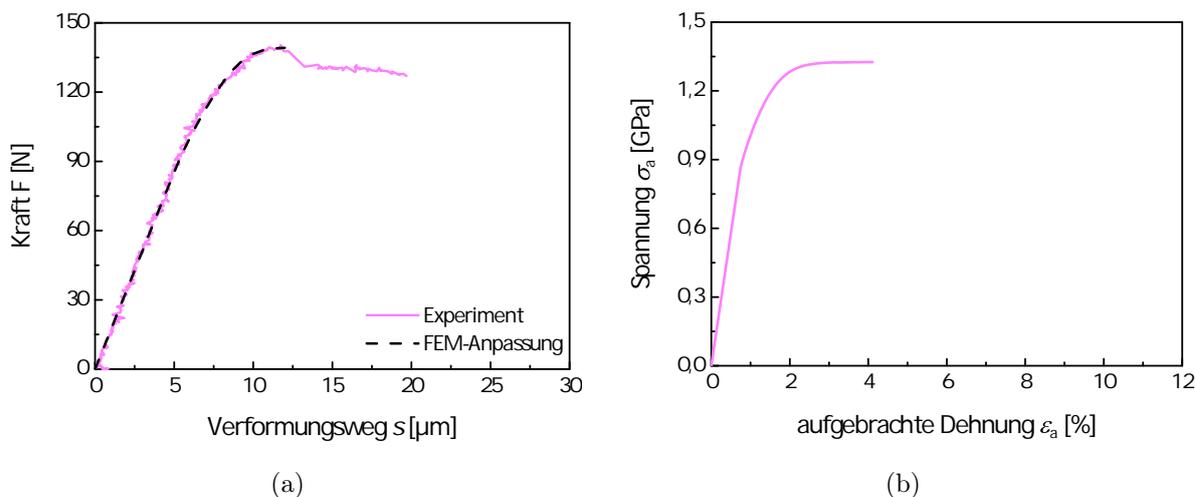


Abbildung 8.1: (a) Kraft-Weg-Kurve der Scherkompressionsprobe nk-PdAu-60-1 mit einem Stegwinkel von 60°. Die zur FEM-Anpassung korrespondierende Spannungs-Dehnungs-Kurve, die nur das Verformungsverhalten bis zum Krafteinbruch beinhaltet, ist in Diagramm (b) gezeigt.

In Abbildung 8.1(b) ist zunächst die Spannungs-Dehnungs-Kurve der SCS nk-PdAu-60-1 gezeigt, die entsprechend der Anpassung der experimentellen Kraft-Weg-Daten in Diagramm 8.1(a) nur die Deformation bis zum Krafteinbruch beinhaltet. Demnach setzt der Abfall bei einer aufgebrachten Dehnung von 3,2% ein, was einem ε_p -Wert von etwa 2% entspricht und bei der Anwendung der Schnittpunktkonstruktion ziemlich genau mit dem Ende des mikroplastischen Bereichs zusammenfällt. Berücksichtigt man bei der Transformation in den Spannungs-Dehnungs-Raum zusätzlich das Plateau (nicht in Abbildung 8.1 eingezeichnet), geht damit eine weitere Deformation ε_a in der Größenordnung von 4% einher.

Neben diesen Informationen über die erreichbaren Dehnungen sind für die angestrebte Beurteilung bzw. Interpretation des Bruchverhaltens bzw. des Materialversagens von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ aber auch noch Informationen über den vorherrschenden Belastungszustand erforderlich. Eine Möglichkeit, diesen zu quantifizieren, bietet die richtungsabhängige Analyse der auftretenden Dehnungen auf Basis der FEM-Auswertung, die in Anhang A präsentiert und dem Standardfall $\varphi = 45^\circ$ gegenübergestellt wird. Für die Untersuchung des Bruchverhaltens ist jedoch der Spannungszustand von weitaus größerer Bedeutung, der sich am einfachsten über die drei Hauptspannungen σ_I , σ_{II} und σ_{III} sowie die daraus konstruierten Mohrschen Spannungskreise beschreiben lässt (s. Kapitel 2.1). In Tabelle 8.1 sind die Hauptspannungen der SCS nk-PdAu-60-1 sowie drei weiterer

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der drei Hauptspannungen von Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einem Stegwinkel zwischen 40 und 60°. Die angegebenen Werte korrespondieren jeweils zu einer plastischen Dehnung von 2%.

Probenbezeichnung	σ_I [GPa]	σ_{II} [GPa]	σ_{III} [GPa]
nk-PdAu-40-1	0,025	-0,147	-1,398
nk-PdAu-45-1	0,089	-0,092	-1,325
nk-PdAu-50-1	0,181	-0,069	-1,201
nk-PdAu-60-1	0,264	-0,017	-1,162

Proben aus Kapitel 6 mit einem Stegwinkel zwischen 40 und 50° aufgelistet, die durch das Diagonalisieren des entlang des Auswertepfades gemittelten Spannungstensors bei einer plastischen Dehnung von 2% berechnet wurden. Die größte Hauptspannung σ_I gibt dabei die größte im Rahmen der kontinuumsmechanischen Betrachtung auftretende Zugspannung an und die kleinste Hauptspannung σ_{III} die betragsmäßig größte Druckspannung. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass mit einer Vergrößerung von φ eine Zunahme von σ_I sowie eine Abnahme von σ_{III} einhergeht, was bedeutet, dass sich der Mohrsche Spannungskreis nach rechts verschiebt. Im Hinblick auf die abschließende Diskussion des Materialversagens in Abschnitt 8.4 muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den genannten Analysen des Spannungs- und Dehnungszustandes um Ergebnisse einer kontinuumsmechanischen Betrachtung handelt, bei der die Mikrostruktur nicht berücksichtigt wird. Diese makroskopischen Werte sind dementsprechend zwar gut geeignet, um den Belastungszustand zu charakterisieren oder die Auswirkungen einer Variation des Stegwinkels zu untersuchen, können aber keine Aussagen über die tatsächlich in einem realen Material maximal auftretenden Spannungen machen, da hierbei beispielsweise auch Spannungskonzentrationen aufgrund von Defekten oder Inhomogenitäten eine entscheidende Rolle spielen. Für die weitere Argumentation in diesem Kapitel sind deshalb nicht die Absolutwerte in Tabelle 8.1 von Bedeutung, sondern vielmehr die phänomenologische Beobachtung, dass mit einer Erhöhung des Stegwinkels die Zugbelastung in der Probe deutlich ansteigt und der Mohrsche Spannungskreis nach rechts verschoben wird.

8.2 In-situ Mikroskopie und Bruchflächenanalyse

Im nächsten Schritt gilt es nun herauszufinden, was genau während bzw. nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kraftabfall passiert und das beobachtete Verhalten von Proben mit einem Stegwinkel von 45° abzugrenzen, die sich bis zu deutlich größeren Dehnungen verformen lassen. Dazu bietet sich ein kombinierter Ansatz an, der sowohl die Beobachtung des Stegbereichs (Verformungszone) während der mechanischen Prüfung mittels optischer Mikroskopie als auch eine elektronenmikroskopische Analyse der Bruchfläche nach dem Materialversagen beinhaltet.

8.2.1 Experimentelle Vorgehensweise

Der in Kapitel 5.3 vorgestellte Versuchsaufbau bietet neben der optischen Messung des Verformungsweges auch die Möglichkeit, mit dem Mikroskop direkt auf die Stegoberfläche zu fokussieren und durch das Aufnehmen einer Serie von Bildern das Verformungs- bzw. Bruchverhalten zu visualisieren. Um dabei Abschattungseffekte durch die Schlitzwände zu verhindern und die Verformungszone komplett abbilden zu können, kamen für diese Versuchsreihe analog zur in-situ Röntgendiffraktion in [9, 74, 122] Scherkompressionsproben zum Einsatz, deren Schlitzwände bei der Funkenerosion mit einer Abschrägung von 20° gefertigt wurden (s. Abbildung 8.2(a)). Außerdem erforderten die Experimente zur in-situ Mikroskopie die Einkopplung der Lichtquelle in das zweite Okular des Mikroskops, um die am Boden eines über $250\ \mu\text{m}$ tiefen aber nur etwa $100\ \mu\text{m}$ breiten Schlitzes gelegene Fokusebene optimal auszuleuchten. Wie exemplarisch in Abbildung 8.2(b) gezeigt, erscheinen in diesem Betriebsmodus des Kamerasystems alle anderen Probenbereiche außer der Stegoberfläche unscharf, was bedeutet, dass keine gleichzeitige Auswertung des Verformungsweges mittels digitaler Bildkorrelation möglich war. Da aber zu jedem Bild die anliegende Kraft abgespeichert wurde, lassen sich die einzelnen Aufnahmen der Kraft-Weg-Kurve der Prüfmaschine zuordnen. Diese beinhaltet zwar zusätzlich auch Beiträge der Maschinensteifigkeit und erscheint im Vergleich zu den optisch gemessenen Kurven auf der Wegachse verzerrt, weist aber natürlich auch die für diese Versuchsreihe relevanten charakteristischen Signaturen auf, wie beispielsweise den erwähnten Krafteinbruch bei der Verformung der 60° -Probe. Bei der Präsentation der Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten nur einige ausgewählte Bilder gezeigt, die besonderen Stellen im Kraft-Weg-Diagramm entsprechen. Außerdem beschränkt sich die Darstellung jeweils auf den Ausschnitt der fokussierten Verformungszone, die in Abbildung 8.2(b) als weiß umrandete Fläche gekennzeichnet ist.

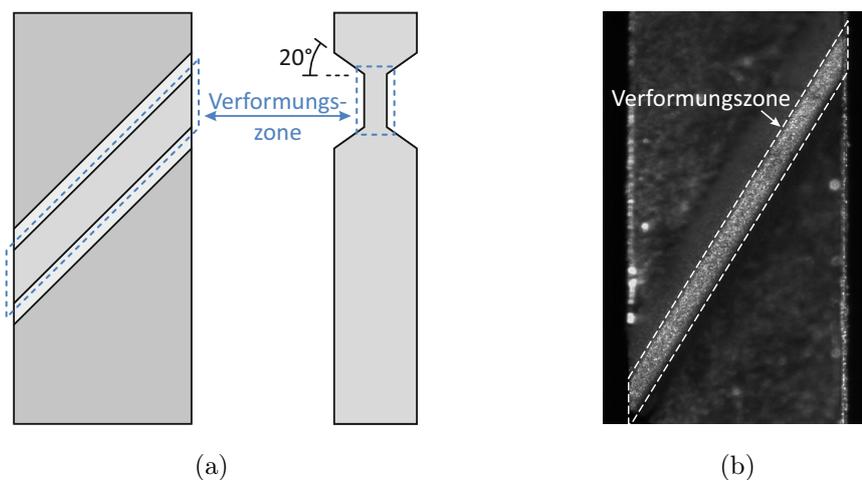


Abbildung 8.2: (a) Schematische Darstellung der modifizierten SCS-Geometrie mit abgeschrägter Schlitzwand für die Mikroskopie- bzw. Streuexperimente. (b) Bei der in-situ Mikroskopie sind die Kamerabilder auf die Oberfläche der Verformungszone (Stegbereich) fokussiert, so dass die restliche Probe unscharf erscheint.

Bei der beschriebenen Vorgehensweise zur Beobachtung der plastischen Deformation sowie des Materialversagens mittels in-situ Mikroskopie steht allerdings maximal eine 100-fache Vergrößerung zur Verfügung. Um weitere Informationen über das mechanische Verhalten zu gewinnen, wurden deshalb die Stegoberflächen bzw. die Bruchflächen der beiden Probenhälften nach der mechanischen Prüfung zusätzlich im Rasterelektronenmikroskop (REM) *7000F* von *Jeol* analysiert. Zur Ergänzung und zur Verknüpfung mit den Bildern der optischen Mikroskopie während der Verformung war es dabei zunächst wünschenswert, den gesamten Stegbereich bzw. die gesamte Bruchfläche mit einer Länge von über einem Millimeter mit einer hohen Detaildarstellung abzubilden. Um diesen beiden eigentlich gegensätzlichen Anforderungen zu entsprechen, wurde eine Serie von überlappenden Einzelbildern entlang der Bruchfläche bzw. der Stegoberfläche aufgenommen und anschließend mit dem von *Preibisch et al.* [131] entwickelten Plugin für das Bildanalyseprogramm *ImageJ* zu einer Gesamtaufnahme zusammengesetzt. Alle in den beiden folgenden Abschnitten gezeigten Bildserien umfassen in Abhängigkeit des Stegwinkels φ und der Probenbreite B zwischen 4 und 6 Einzelbilder. Neben dieser gesamtheitlichen Visualisierung der Stegoberfläche bzw. der Bruchfläche bietet die Rasterelektronenmikroskopie dann in einem zweiten Schritt die Möglichkeit, einzelne, genau lokalisierte Stellen in Hochauflösung zu betrachten und charakteristische Strukturen zu identifizieren, die Aufschluss über die Ursache des beobachteten Materialverhaltens geben. Da außerdem

die plastische Verformung durch die SCS-Geometrie auf den Stegbereich begrenzt ist, kann man dessen Oberfläche zusätzlich auf die gleiche Art und Weise bereits vor der mechanischen Prüfung untersuchen und so den Einfluss von eventuell bei der Probenpräparation hervorgerufenen Schäden ausschließen.

Auch wenn sich im Folgenden die Darstellung und Diskussion bei jedem Experiment auf eine Probe beschränkt, bleibt anzumerken, dass alle Versuche mehrfach mit den gleichen Resultaten durchgeführt wurden. Die Dehnrates der mechanischen Prüfung betrug dabei jeweils $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$, der Zeitabstand der Bilder 300 ms und die Zugehörigkeit der Proben zu dieser Messreihe ist durch ein zusätzliches M in der Probenbezeichnung gekennzeichnet, das für Mikroskopie steht und auf die besondere Geometrie mit abgeschrägten Schlitzwänden verweist. Die genauen Stegmaße sowie die Charakterisierungsdaten der verwendeten SCS können den Tabellen in Anhang B entnommen werden.

8.2.2 Materialverhalten bei einem Stegwinkel von 45°

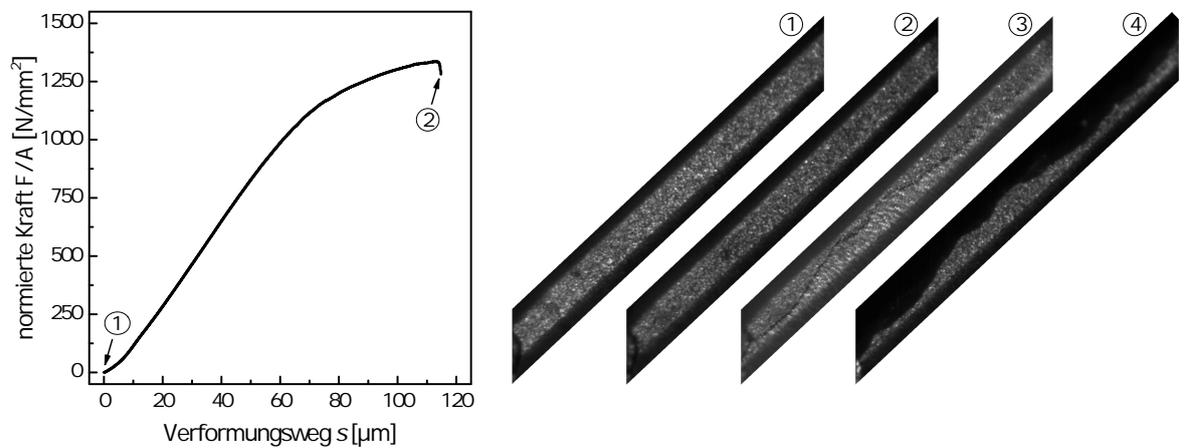
Die Präsentation der Ergebnisse beginnt zunächst mit der Probe nk-PdAu-45-M-1, die dem Standardfall $\varphi = 45^\circ$ entspricht, um im folgenden Abschnitt bei der Betrachtung von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 60° Besonderheiten und Unterschiede direkt erkennen zu können. In Abbildung 8.3(a) ist links die Kraft-Weg-Kurve der Prüfmaschine gezeigt, die die Verformung bis zum Bruch enthält. Rechts daneben sind die Aufnahmen der Stegoberfläche im Ausgangszustand (1) sowie unmittelbar vor (2) und nach dem Probenversagen (4) zu sehen, während es sich bei Bild (3) um eine Überlagerung von (2) und (4) zur Visualisierung des Risses bzw. des Materialversagens handelt. Bei einem Vergleich der Aufnahmen (1) und (2) lassen sich zunächst keine deutlichen Unterschiede zwischen der Stegoberfläche zu Beginn bzw. Ende der Verformung erkennen. Das Video aller dazwischenliegenden, hier nicht gezeigten Aufnahmen bestätigt, dass keine makroskopischen Risse entstehen, die sich über den gesamten Stegbereich erstrecken. Es veranschaulicht aber auch, dass es während der plastischen Deformation zu deutlichen Materialverschiebungen in der Verformungszone kommt, die lokal zu kleinen Anrissen führen können. Das Probenversagen tritt dann in den 300 ms zwischen den Bildern (2) und (4) ein und die Überlagerung der beiden Aufnahmen in (3) zeigt, dass der Riss zwar nicht planar, aber im Wesentlichen parallel zur Scherrichtung verläuft. Anschließend fällt die obere Hälfte der Probe ab, während die untere, auf dem Wagen festgeklebte Hälfte vor der Kamera stehen bleibt (4).

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurde die Verformungszone nach der mechanischen Prüfung zusätzlich im Rasterelektronenmikroskop analysiert. In Abbildung

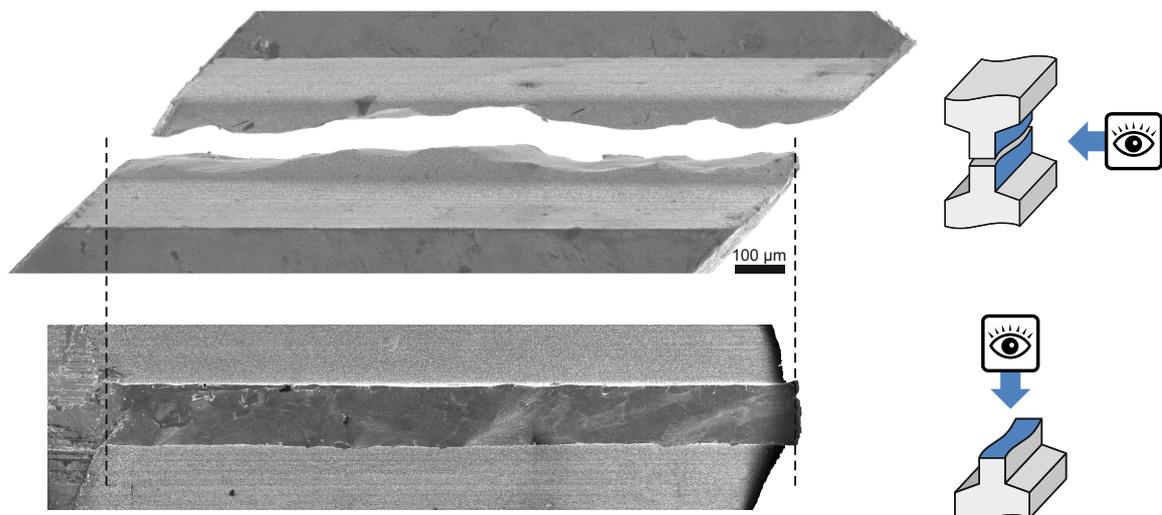
8.3(b) ist oben die aus mehreren Einzelbildern zusammengesetzte Gesamtansicht der Stegoberfläche, die auch während der Verformung mittels in-situ Mikroskopie beobachtet wurde, und darunter die Bruchfläche der unteren Probenhälfte gezeigt. Zum besseren Verständnis sind rechts daneben die entsprechenden Blickrichtungen grafisch veranschaulicht und die Zugehörigkeit der abgebildeten Bruchfläche zur unteren Probenhälfte ist durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Analyse auch die rückwärtige Ansicht der Stegoberfläche sowie die obere Bruchfläche umfasste, auf eine Abbildung dieser Aufnahmen aber verzichtet wird, da sie keine zusätzlichen Erkenntnisse beinhalten. Die elektronenmikroskopische Seitenansicht der Verformungszone, die über eine deutlich bessere Schärfentiefe als die optische in-situ Mikroskopie verfügt, bestätigt die Beobachtung, wonach die Bruchfläche in etwa parallel zur Verformungsrichtung orientiert ist, aber nicht planar verläuft, sondern eine wellige Topographie aufweist. Außerdem fällt auf, dass man beide Probenhälften passgenau zusammensetzen kann, was bedeutet, dass der Stegbereich beim Bruch zwar durch einen Riss in zwei Teile getrennt wurde, ansonsten aber vollständig erhalten blieb.

Zur Beurteilung und Klassifizierung des beobachteten Materialverhaltens stehen im Rahmen der Bruchmechanik mehrere Kriterien zur Verfügung, die hier in Anlehnung an [42, 132] kurz eingeführt werden sollen. Das betrachtete Experiment, bei dem die Belastung der Probe kontinuierlich und monoton bis zum Bruch ansteigt, fällt zunächst in die Kategorie eines mechanisch bedingten Gewaltbruchs, der entweder als Spalt- oder als Gleitbruch auftreten kann. Während ein Spaltbruch (Trennbruch) senkrecht zur Richtung der größten Zugspannung und ohne plastische Verformung erfolgt, resultiert ein Gleitbruch aus Abgleitprozessen in Richtung der größten Scherspannung und geht meist mit großen irreversiblen Deformationen einher. Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des Bruchverhaltens bieten die drei grundlegenden Belastungszustände eines Risses, die als Modus I bis III bezeichnet werden. Wie in Abbildung 8.4 dargestellt, ist Modus I durch eine Normalkraft F bzw. eine Normalspannung senkrecht zu den Rissflanken charakterisiert. Im Fall einer Zugbelastung werden unter diesen Bedingungen die Rissflanken auseinander gezogen und ein weiteres Risswachstum begünstigt, während eine Druckspannung den Riss schließt. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei Modus II und III um eine Schubbelastung, bei der die Kraft parallel zu den Rissflanken angreift und diese gegeneinander verschiebt. Wirkt F senkrecht zur Rissfront, spricht man von Modus II (s. Abbildung 8.4), wohingegen die nicht dargestellte parallele Ausrichtung als Modus III bezeichnet wird.

Da sich die untersuchten Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45°



(a)



(b)

Abbildung 8.3: Ergebnisse der bis zum Bruch verformten Probe nk-PdAu-45-M-1: (a) Normierte Kraft-Weg-Kurve sowie ausgewählte Aufnahmen der in-situ Mikroskopie, die die Stegoberfläche im Ausgangszustand (1) sowie unmittelbar vor (2) und nach dem Bruch (4) zeigen. Bei Bild (3) handelt es sich um eine Überlagerung von (2) und (4) zur Visualisierung des Risses. (b) Elektronenmikroskopische Übersichtsbilder der Stegoberfläche sowie der Bruchfläche der unteren Probenhälfte, deren Betrachtungsrichtungen rechts schematisch veranschaulicht sind.

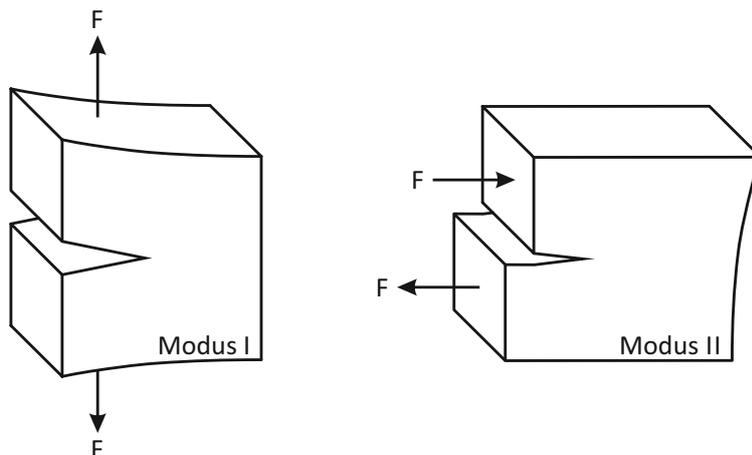


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung der als Modus I bzw. II bezeichneten Belastungsfälle eines Risses.

nach Abschnitt 5.4 bis zu großen Dehnungen von weit über 20% verformen lassen und sich der Riss erst unmittelbar vor dem Bruch parallel zur Stegrichtung ausbreitet, liegt hier ein Gleitbruch sowie eine Belastung nach Modus II vor. Die große plastische Deformation, die typischerweise mit einem Gleitbruch einhergeht, lässt sich auch in den hochauflösenden REM-Aufnahmen in Abbildung 8.5 auf mikroskopischer Skala beobachten, welche charakteristisch für die Bruchfläche von nanokristallinen Pd₉₀Au₁₀-Proben mit einem Stegwinkel von 45° sind. Auf den Bildern sind kleine „Spitzen“ zu erkennen, die durch lokale Einschnürungen und dem daraus folgenden Materialabriss entstanden sind (engl.: hole-joining fracture, [133]), und die auf beiden Probenhälften gegen die Scherrichtung zeigen. Wie ebenfalls aus Abbildung 8.5 hervorgeht, erscheinen diese Signaturen, die typisch für Materialien mit einer hohen Verformbarkeit bzw. Duktilität sind, bei einer Draufsicht auf die Bruchfläche an manchen Stellen eher flach und planar, an anderen dagegen aufgerichtet und dreidimensional.

8.2.3 Materialverhalten bei einem Stegwinkel von 60°

Das gleiche Experiment wurde anschließend auch für die Probe nk-PdAu-60-M-1 mit einem Stegwinkel von 60° durchgeführt und die analog zum vorhergehenden Abschnitt aufbereiteten Ergebnisse sind in Abbildung 8.6 zusammengefasst. Die Zuordnung der vier ausgewählten Mikroskopieaufnahmen zur Kraft-Weg-Kurve zeigt, dass Nummer (1) den Ausgangszustand der Probe darstellt, (2) und (3) zu Beginn bzw. Ende des Kraftabfalls entstanden sind und (4) dem letzten Bild vor dem Bruch entspricht. Betrachtet man

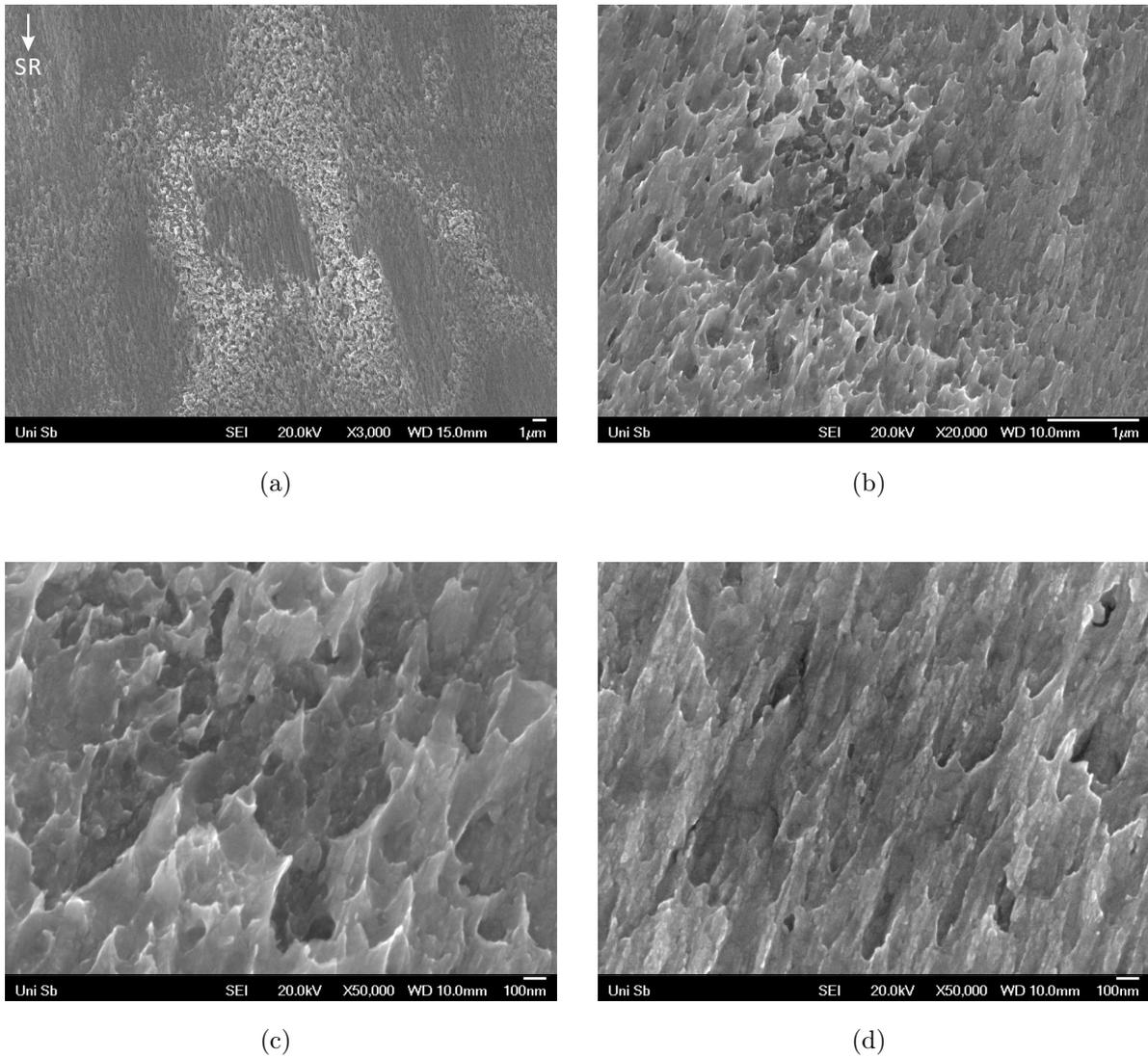


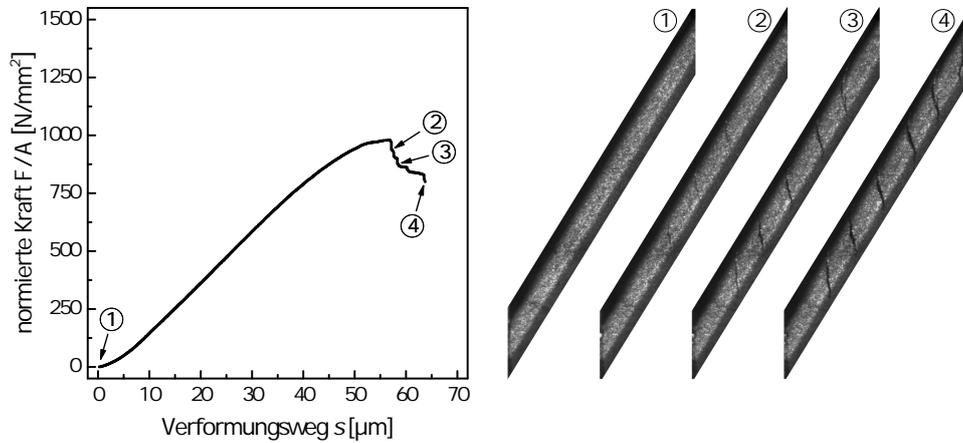
Abbildung 8.5: (a)-(d) REM-Aufnahmen der charakteristischen Bruchflächenstruktur von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45° bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bild (c) stellt einen Ausschnitt aus (b) vergrößert dar und in Aufnahme (a) ist zusätzlich die Scherrichtung (SR) eingezeichnet, die in allen Aufnahmen von oben nach unten verläuft.

zunächst die Aufnahmen (1) und (2) genauer, wird ersichtlich, dass das Einsetzen des Kraftabfalls mit der Nukleation von Rissen im Stegbereich korrespondiert. Im weiteren Verlauf des Experimentes tritt dann ein Risswachstum sowie eine Öffnung der Risse auf (Bild (3) und (4)), womit eine makroskopische Verformung von mehreren Mikrometern einhergeht.

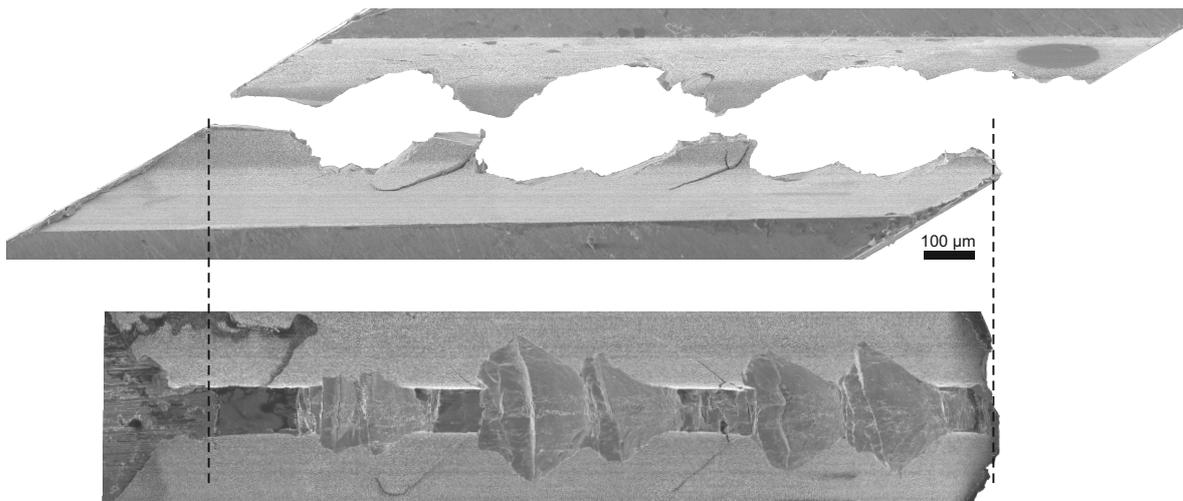
In Abbildung 8.6(b) sind wieder die Übersichtsbilder der im Anschluss an die mechanische Prüfung durchgeführten REM-Analyse gezeigt. Sowohl aus der Seitenansicht des Stegbereichs als auch der Draufsicht auf die Bruchfläche geht an zwei Stellen hervor, dass sich die zuvor beschriebenen Risse aus der Verformungszone heraus bis weit in die abgeschrägte Schlitzwand erstrecken, welche in den Aufnahmen der optischen Mikroskopie schwarz erscheint. Außerdem ist gut zu erkennen, dass beim Bruch die Bereiche zwischen den Rissen weitestgehend herausgesprengt werden und tiefe Krater hinterlassen, die ebenfalls bis in die Schlitzwand hineinreichen. Im Gegensatz zur im vorangegangenen Abschnitt untersuchten 45°-Probe geht somit beim Bruch ein Großteil des Stegmaterials verloren und liegt nach der mechanischen Prüfung in Form kleiner Krümel um die untere Probenhälfte und den Wagen verstreut vor.

Das beobachtete Materialverhalten wirft die Frage auf, ob die mit dem Risswachstum und der Rissöffnung einhergehende makroskopische Deformation reversibel oder irreversibel verläuft. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde in einem weiteren Versuch die Probe nk-PdAu-60-M-2 auf die gleiche Art und Weise verformt, aber vor dem Bruch entlastet. Die Kraft-Weg-Kurve dieses Experimentes sowie die Ergebnisse der in-situ Mikroskopie und der REM-Analyse sind in Abbildung 8.7 gezeigt. Aus einem Vergleich der Bilder (2) und (3), die zu Beginn des Krafteinbruchs bzw. nach dem Anhalten der Prüfmaschine aufgenommen wurden, geht hervor, dass die Nukleation, das Wachstum und die Öffnung der Risse analog zur Probe nk-PdAu-60-M-1 erfolgte. Während der anschließenden vollständigen Entlastung der SCS, die im Kraft-Weg-Diagramm schematisch durch den blauen Pfeil angedeutet ist, ließ sich dann ein Schließen der Risse beobachten (4). Auch wenn dieser Effekt sowohl im Kraft-Weg-Diagramm als auch bei den ausgewählten Bildern der in-situ Mikroskopie gering aussieht, ist bei einem kontinuierlichen Abspielen der Bildserie als Video ein deutliches Zurückspringen der Probe zu erkennen. Die REM-Aufnahme der Stegoberfläche nach der Entlastung in Abbildung 8.7(b) bestätigt die beobachtete reversible Schließung der Risse und verdeutlicht schön deren geschwungene Form.

Bei einem Vergleich der Kraft-Weg-Diagramme der beiden SCS nk-PdAu-60-M-1 und nk-PdAu-60-M-2 fällt auf, dass die Rissbildung bei unterschiedlichen normierten Kräf-



(a)



(b)

Abbildung 8.6: Ergebnisse der bis zum Bruch verformten Scherkompressionsprobe nk-PdAu-60-M-1: (a) Normierte Kraft-Weg-Kurve sowie vier ausgewählte Bilder des Stegbereichs, die mittels optischer Mikroskopie während der mechanischen Prüfung aufgenommen wurden und die in der Kraft-Weg-Kurve gekennzeichneten Verformungsstadien abbilden. (b) Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsbilder der Stegoberfläche sowie der Bruchfläche der unteren Probenhälfte.

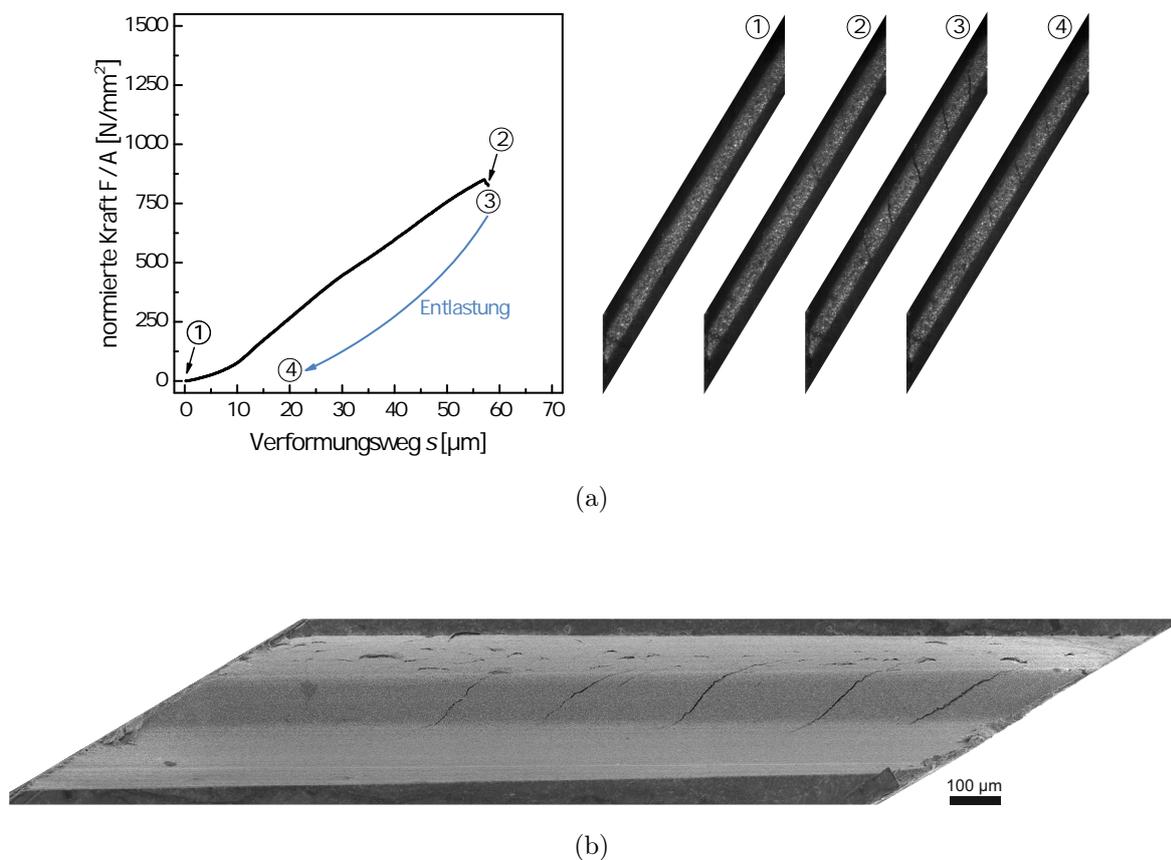


Abbildung 8.7: Ergebnisse der Probe nk-PdAu-60-M-2: (a) Normierte Kraft-Weg-Kurve sowie vier ausgewählte Aufnahmen des Stegbereichs. Wie schematisch in der Kraft-Weg-Kurve angedeutet, wurde die Verformung nach der Rissbildung (2) gestoppt (3) und die Probe anschließend vollständig entlastet (4). (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme der Stegoberfläche nach der Entlastung.

ten eingesetzt hat. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Materialversagen ganz allgemein von lokalen Inhomogenitäten beeinflusst werden kann, worauf in Abschnitt 8.4 näher eingegangen wird. Auf die phänomenologischen Beobachtungen im Hinblick auf die Entstehung, Orientierung und Ausbreitung der Risse sowie das Bruchverhalten und die charakteristischen Eigenschaften der Bruchfläche, die für die Auswertungen und Schlussfolgerungen dieser Versuchsreihe relevant sind, hat dies jedoch keine Auswirkungen.

Um das Verhalten der Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einem Stegwinkel von 60° vollständig zu verstehen und die gewonnenen Erkenntnisse in einem Modell zusammenfassen zu können, fehlen noch Informationen über die Entstehung und die Orientierung der Risse. Zur Angabe von Richtungen wird hier das Koor-

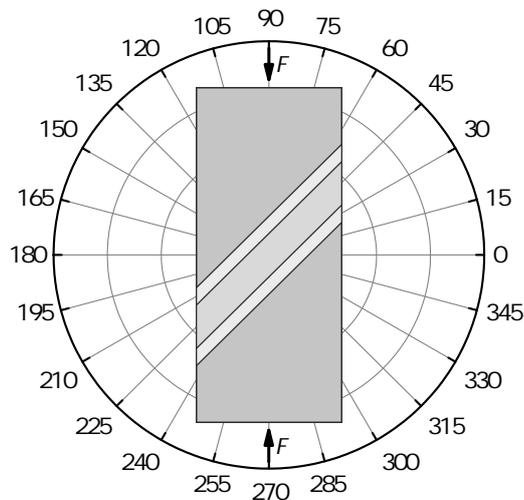


Abbildung 8.8: Polarplot zur Auftragung und Angabe von orientierungsabhängigen Größen. Die Verknüpfung der Probengeometrie mit dem Polarwinkel ϕ , der von 0 bis 360° läuft, ist exemplarisch für eine SCS mit einem Stegwinkel von 45° veranschaulicht.

dinatensystem in Abbildung 8.8 herangezogen, das auch in Abschnitt 8.3 bzw. Anhang A bei der Auftragung von orientierungsabhängigen Messdaten zum Einsatz kommt. Ein Polarwinkel ϕ von 0° entspricht in dieser Darstellung der Horizontalen, während die Belastungsrichtung unter $\phi = 90^\circ$ und der Stegbereich einer Scherkompressionsprobe unter $\phi = \varphi$ orientiert ist. Misst man nun in den Abbildungen 8.6(a) und 8.7(a) jeweils in Bild (3) die Orientierung der Risse in der Stegmitte und bildet den Mittelwert, erhält man 102° mit einer Standardabweichung von 4° für die Probe nk-PdAu-60-M-1 und 103° mit einer Standardabweichung von 7° im Fall von nk-PdAu-60-M-2. Bei einem Vergleich dieser Werte mit der Analyse des Belastungszustandes von Scherkompressionsproben auf der Basis von FEM-Berechnungen in Anhang A fällt auf, dass im Rahmen der Messgenauigkeit senkrecht dazu die größte Zugdehnung auftritt ($\phi = 16^\circ$). Die Risse entstehen somit offenbar durch einen Spaltbruch senkrecht zur größten Zugspannung und wachsen dann unter einer Belastung nach Modus I weiter an. Das beobachtete regelmäßige Muster von mehreren parallelen Rissen, die senkrecht zur größten wirkenden Zugspannung entstehen und beim anschließenden Risswachstum die geschwungene Form aus den Abbildungen 8.6 und 8.7 annehmen, ist übrigens typisch für Scherspannungsfelder und wird auch als Echelon-Risse bezeichnet [133].

Alle zuvor mit Hilfe verschiedener Methoden gewonnenen Erkenntnisse zum Ablauf der Verformung und des Materialversagens von Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einem Stegwinkel von 60° sind in Abbildung 8.9 noch einmal

schematisch zusammengefasst. Bild (a) zeigt zunächst den Ausgangszustand der SCS, wobei die eigentliche Verformungszone sowie die abgeschrägten Schlitzwände durch unterschiedliche Graustufen gekennzeichnet sind. Bei der Belastung der Probe entstehen dann gegen Ende des mikroplastischen Bereichs mehrere Risse in der Stegmitte, deren Nukleation mit einem Abfall der anliegenden Kraft einhergeht. Wie in Abbildung (b) dargestellt, sind diese Risse in etwa senkrecht zur größten wirkenden Zugspannung ausgerichtet und in einem gleichmäßigen Abstand angeordnet, der bei der verwendeten Dehnrates etwa $250\ \mu\text{m}$ beträgt. Im weiteren Verlauf des Verformungsexperimentes tritt dann ein Risswachstum auf (c), bei dem die Risspitzen den Verformungsbereich verlassen und sich bis in die abgeschrägten Schlitzwände fortbewegen können (d). Aufgrund des dominierenden Scherspannungsfeldes nehmen die Risse dabei eine gebogene Form an, die in der Literatur als Echelon-Risse bezeichnet wird. Die Bereiche zwischen den Rissen wirken nun wie elastische Federn und ermöglichen eine weitere Deformation von einigen Mikrometern, die mit einer deutlichen Rissöffnung einhergeht und im Kraft-Weg-Diagramm durch ein relativ konstantes Kraftniveau gekennzeichnet ist (e). Entlastet man die Probe in diesem Zustand, springen die „Federn“ wieder zurück in ihre Ausgangsposition und schließen die Risse. Setzt man die Verformung dagegen fort, werden diese Bereiche beim Überschreiten einer kritischen Dehnung herausgesprengt und hinterlassen eine zerklüftete Kraterlandschaft auf der Bruchfläche (f).

Abschließend soll nun noch auf die charakteristischen Bruchflächenstrukturen eingegangen werden, die aus dem zuvor beschriebenen Materialverhalten resultieren. Während sich bei einer niedrigen Vergrößerung häufig die in den Bildern 8.10(a) und 8.10(b) gezeigten Stufen- und Plattenformationen beobachten lassen, die vor allem von Felsmaterialien bekannt sind, dominiert in Hochauflösung die in den Abbildungen 8.10(c) und 8.10(d) dargestellte körnige Oberflächenstruktur. Letztere ist übrigens auch zu erkennen, wenn man in der Seitenansicht des Steges in Abbildung 8.6(b) in die noch teilweise erhaltenen Risse hinein fokussiert und deren Flanken betrachtet. Beide Strukturen sind typisch für einen Trenn- bzw. Sprödbruch, der ohne nennenswerte plastische Verformung erfolgt, was in Übereinstimmung zum Aufreißen des Materials senkrecht zur größten Zugspannung bzw. dem plötzlichen Heraussprengen ganzer Stegbereiche steht. Berücksichtigt man in den Abbildungen 8.10(c) und 8.10(d) zudem den Maßstabsbalken, fällt auf, dass die charakteristische Längenskala der Oberflächenstruktur deutlich größer als $10\ \text{nm}$ ist, d.h. man sieht nicht die einzelnen Kristallite, sondern aus mehreren Kristalliten zusammengesetzte Agglomerate. Der Vollständigkeit halber bleibt noch anzumerken, dass sich auf dem flachen Abschnitt der Bruchfläche ganz links in Abbildung 8.6(b), in dem sich

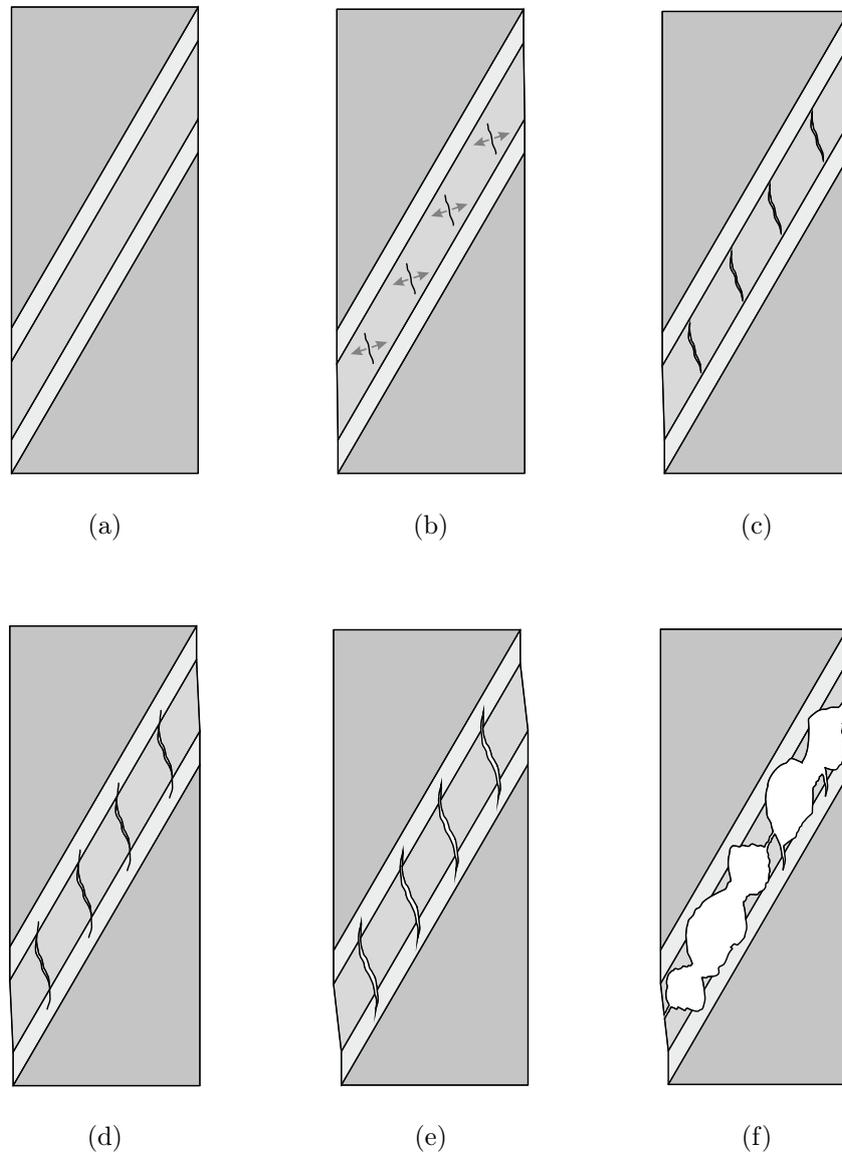


Abbildung 8.9: Modell des Verformungsverhaltens von Scherkompressionsproben aus nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ mit einem Stegwinkel von 60° , deren Ausgangszustand in (a) dargestellt ist. (b) Gegen Ende des mikroplastischen Bereichs entstehen Risse senkrecht zur größten wirkenden Zugspannung, (c) die bis in die Randbereiche der Verformungszone anwachsen und (d) eine geschwungene Form annehmen. (e) Mit der anschließenden Rissöffnung geht eine weitere Verformung der Probe einher, wobei die Bereiche zwischen den Rissen wie elastische Federn wirken, (f) welche beim Bruch herausgesprengt werden und eine Kraterlandschaft hinterlassen.

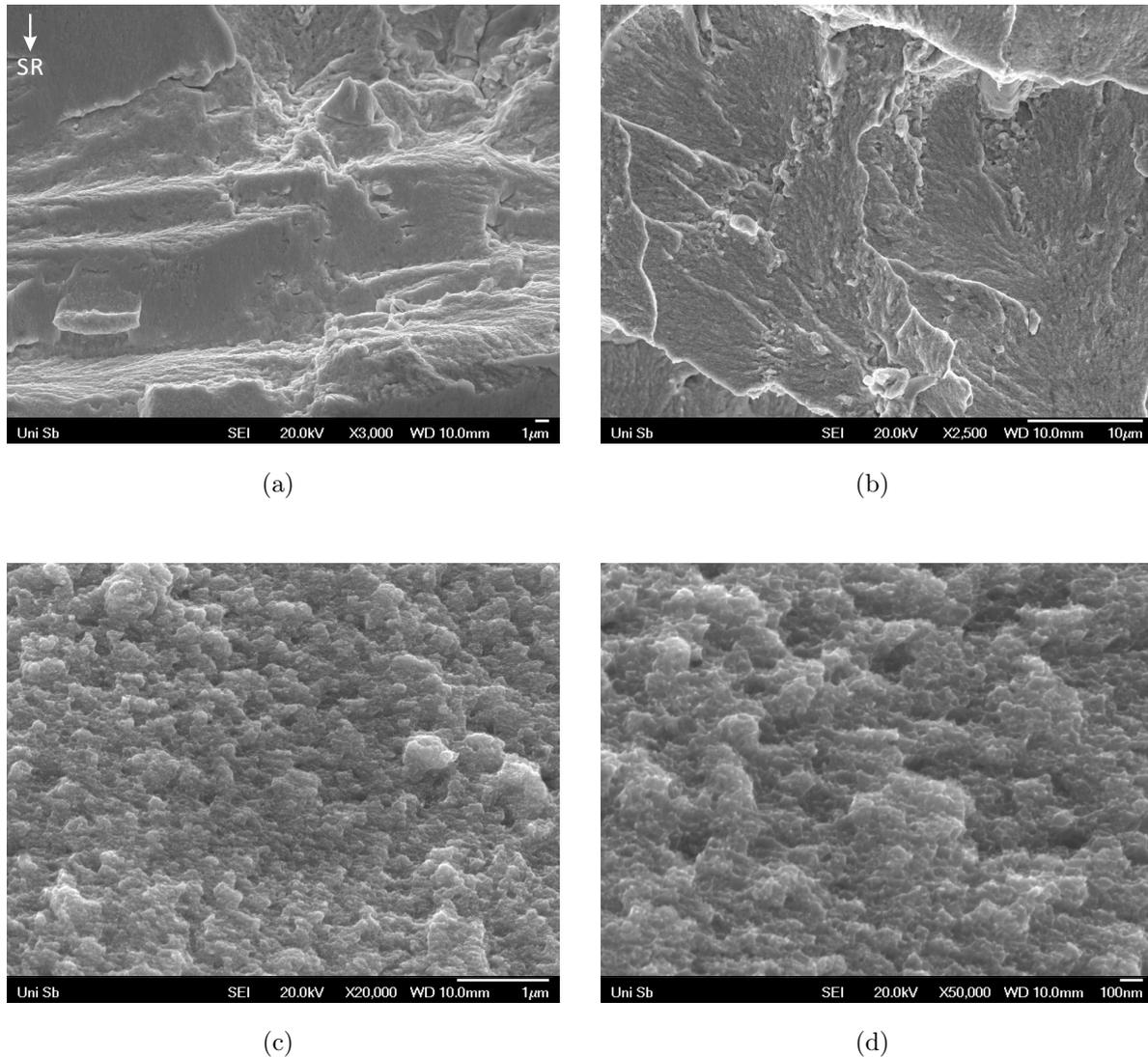


Abbildung 8.10: (a)-(d) REM-Aufnahmen der charakteristischen Bruchflächenstrukturen von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 60° bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bei Bild (d) handelt es sich um einen Ausschnitt der Bildmitte von (c) und in Aufnahme (a) ist wieder die Scherrichtung (SR) eingezeichnet, die in allen Aufnahmen von oben nach unten verläuft.

kein Riss gebildet hat, das gleiche Muster wie im 45°-Fall beobachten lässt (s. Abbildung 8.5), welches jedoch nicht typisch für Proben mit einem Stegwinkel von 60° ist sondern nur lokal auftritt.

8.3 ACOM-TEM

Die Bruchflächenanalyse im vorhergehenden Abschnitt hat gezeigt, dass für Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45° eine Struktur charakteristisch ist, die auf eine hohe Verformbarkeit hindeutet, während im 60°-Fall ein Spaltbruch auftritt. Über die Prozesse, die in der Kornstruktur unmittelbar unterhalb der Bruchfläche ablaufen und das beschriebene Verformungs- und Bruchverhalten hervorrufen, kann die Rasterelektronenmikroskopie jedoch keine Auskunft geben. Eine geeignete Methode zur Beantwortung dieser Frage stellt dagegen die automatische Erstellung von Kristallorientierungskarten im Transmissionselektronenmikroskop (engl.: automated crystal orientation and phase mapping with transmission electron microscopy, ACOM-TEM) dar, die eine Orientierungsabbildung von Gefügestrukturen am unteren Ende der Nanoskala ermöglicht [134–136]. Diese Messungen, die dazu nötige Probenpräparation sowie alle gezeigten Auswertungen wurden im Rahmen einer Kooperation innerhalb der DFG-Forschergruppe FOR 714 von *Aaron Kobler*, *Robby Prang* und *Christian Kübel* am *Institut für Nanotechnologie* (INT) des *Karlsruher Instituts für Technologie* (KIT) durchgeführt.

8.3.1 Experimentelle Vorgehensweise

Die grundlegende Voraussetzung für alle Abbildungs- und Messmethoden in einem Transmissionselektronenmikroskop und somit auch für ACOM-TEM besteht darin, dass die zu untersuchenden Proben elektronentransparent vorliegen müssen, d.h. mit einer Dicke von unter 100 nm, was im Fall von Volumenproben zusätzliche Arbeitsschritte erfordert. Ein weit verbreitetes Verfahren zur Probenpräparation stellt dabei das Herausschneiden von dünnen Lamellen senkrecht zur Probenoberfläche mit Hilfe eines fokussierten Galliumionenstrahls dar (engl.: focused ion beam, FIB), wozu ein *Strata 400S Dual Beam FIB* von *FEI* zum Einsatz kam. Anschließend wurden die Lamellen mit einem Manipulator auf den Probenträger des Transmissionselektronenmikroskops transferiert und an der gewünschten Stelle mit dem Ionenstrahl durch einen lokalen Materialabtrag bis zum Erreichen der Elektronentransparenz gedünnt. Die eigentliche ACOM-TEM-Untersuchung erfolgte anschließend in einem Transmissionselektronenmikroskop *Tecnai F20 SuperTwin* von *FEI* in Kombination mit einem *ASTAR*-System von *Nanomegas* bei

einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Dabei wurde im präparierten Bereich der Lamelle eine Fläche von 1500 auf 600 nm im $\mu\text{p-STEM}$ -Modus mit einer Schrittweite von 2,5 nm abgerastert und an jeder Stelle das Beugungsbild mit Hilfe der externen Kamera des *ASTAR*-Systems aufgenommen, aus dem sich dann die jeweilige Kristallorientierung berechnen lässt. Eine genaue Beschreibung dieser Methode sowie der Auswertung der Kristallorientierungen ist beispielsweise in den Referenzen [134, 135] zu finden.

8.3.2 Diskussion der Orientierungskarten

Die in diesem Kapitel vorgestellte und diskutierte Messreihe umfasst insgesamt vier Lamellen, von denen drei aus der Bruchfläche der Probe nk-PdAu-45-M-1 und eine aus der Bruchfläche der Probe nk-PdAu-60-M-1 herausgeschnitten wurden. Wie aus Tabelle 8.2 hervorgeht, unterscheiden sich diese mit den Buchstaben A bis D gekennzeichneten Lamellen hinsichtlich ihrer Ausrichtung relativ zur Verformungsrichtung bzw. der für die elektronenmikroskopische Untersuchung gedünnten Stelle. Die Angabe der Orientierung sowie der Betrachtungsrichtung basiert dabei auf dem in Abbildung 8.11(a) gezeigten Koordinatensystem, das jeweils so gewählt ist, dass die x-Achse parallel zur Stegrichtung verläuft und die Bruchfläche in der x-z-Ebene liegt. Zur besseren Orientierung ist dieses Koordinatensystem auch in allen mittels ACOM-TEM aufgenommenen Orientierungskarten eingezeichnet, die in Abbildung 8.12 überlagert mit der Zuverlässigkeit der Indizierung dargestellt sind. Die Farbe gibt darin jeweils die $\{hkl\}$ -Werte der senkrecht zur y-Achse ausgerichteten Ebenen an, wobei die Kodierung dem Standarddreieck in Abbildung 8.11(b) entspricht.

Die Lamellen A und B wurden in unmittelbarer Nachbarschaft aus der Bruchfläche der Probe nk-PdAu-45-M-1 entnommen und direkt an der Bruchkante für die ACOM-TEM-Analyse präpariert. Allerdings unterscheiden sich beide Lamellen in ihrer Orien-

Tabelle 8.2: Übersicht der vier FIB-Lamellen A bis D, die zur Erstellung von Orientierungskarten mittels ACOM-TEM aus den Bruchflächen der beiden Proben nk-PdAu-45-M-1 und nk-PdAu-60-M-1 entnommen wurden.

Bezeichnung	entnommen aus	Orientierung	Blickrichtung	ACOM-TEM
Lamelle A	nk-PdAu-45-M-1	x-y-Ebene	z-Richtung	Bruchkante
Lamelle B	nk-PdAu-45-M-1	y-z-Ebene	x-Richtung	Bruchkante
Lamelle C	nk-PdAu-45-M-1	x-y-Ebene	z-Richtung	Volumenmaterial
Lamelle D	nk-PdAu-60-M-1	x-y-Ebene	z-Richtung	Bruchkante

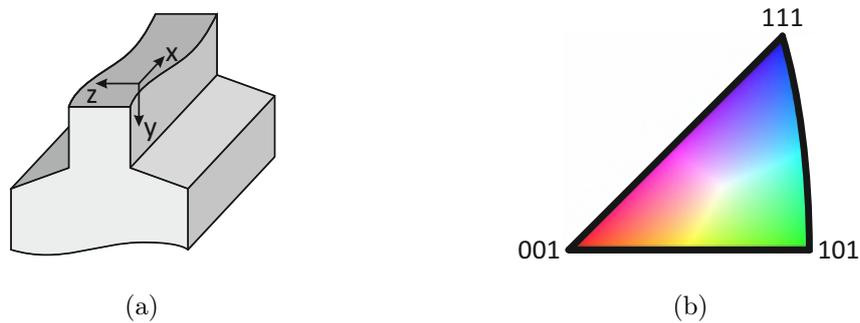


Abbildung 8.11: (a) Koordinatensystem zur Angabe der Ausrichtung der FIB-Lamellen relativ zur SCS-Geometrie und (b) Standarddreieck zur Farbdarstellung von Kristallausrichtungen in Orientierungskarten.

tierung, um mögliche Unterschiede im Deformationsverhalten parallel und senkrecht zur Verformungsrichtung identifizieren zu können: während A die x-y-Ebene abbildet, stellt B einen Schnitt entlang der y-z-Ebene dar und die Blickrichtung ist in diesem Fall parallel zur Scherverformung ausgerichtet. Betrachtet man nun die ACOM-TEM-Aufnahmen A und B dieser beiden Lamellen in Abbildung 8.12, fällt zunächst der schwarze Bereich am oberen Bildrand auf. Dieser entspricht dem Vakuum im Mikroskop und der Übergang zu den bunten Farben stellt folglich die Kontur der Bruchkante dar. Außerdem existiert in beiden Fällen direkt an der Bruchfläche eine mehrlagige Schicht aus Kristalliten, die eine deutlich größere Korngröße aufweisen als das restliche abgebildete Materialvolumen. Die Ausdehnung der großen Körner erstreckt sich dabei jeweils bis in eine Tiefe von etwa 100 bis 150 nm, wo ein abrupter Übergang in den Bereich mit der feineren Kornstruktur erfolgt.

Dieser Effekt lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass im Zuge des Materialversagens in der Nähe der Bruchfläche starke Spannungskonzentrationen auftreten, die deutlich über der Belastung im restlichen Volumen der Verformungszone liegen und die spannungsgetriebene Korngrenzenmigration in diesem Bereich deshalb ein besonders starkes Kornwachstum hervorrufen kann. Ähnliche Beobachtungen wurden in den Referenzen [91, 120] auch in MD-Simulationen für nanokristallines Nickel gemacht. *Rupert* untersuchte in [120] die Zugbelastung von zylinderförmigen Proben mit einer Korngröße von 6 nm sowie einem Probendurchmesser von 24 nm und detektierte ein signifikantes Kornwachstum im Bereich der Einschnürung, in dem durch die Reduktion der Querschnittsfläche eine höhere Spannung als im restlichen Probenvolumen vorliegt. Vergleichbare Ergebnisse erzielten auch *Wu et al.* für eine Korngröße von etwa 12 nm und einen Zylinderdurchmesser von 57 nm [91]. In dieser Simulation bildeten sich im Bereich der

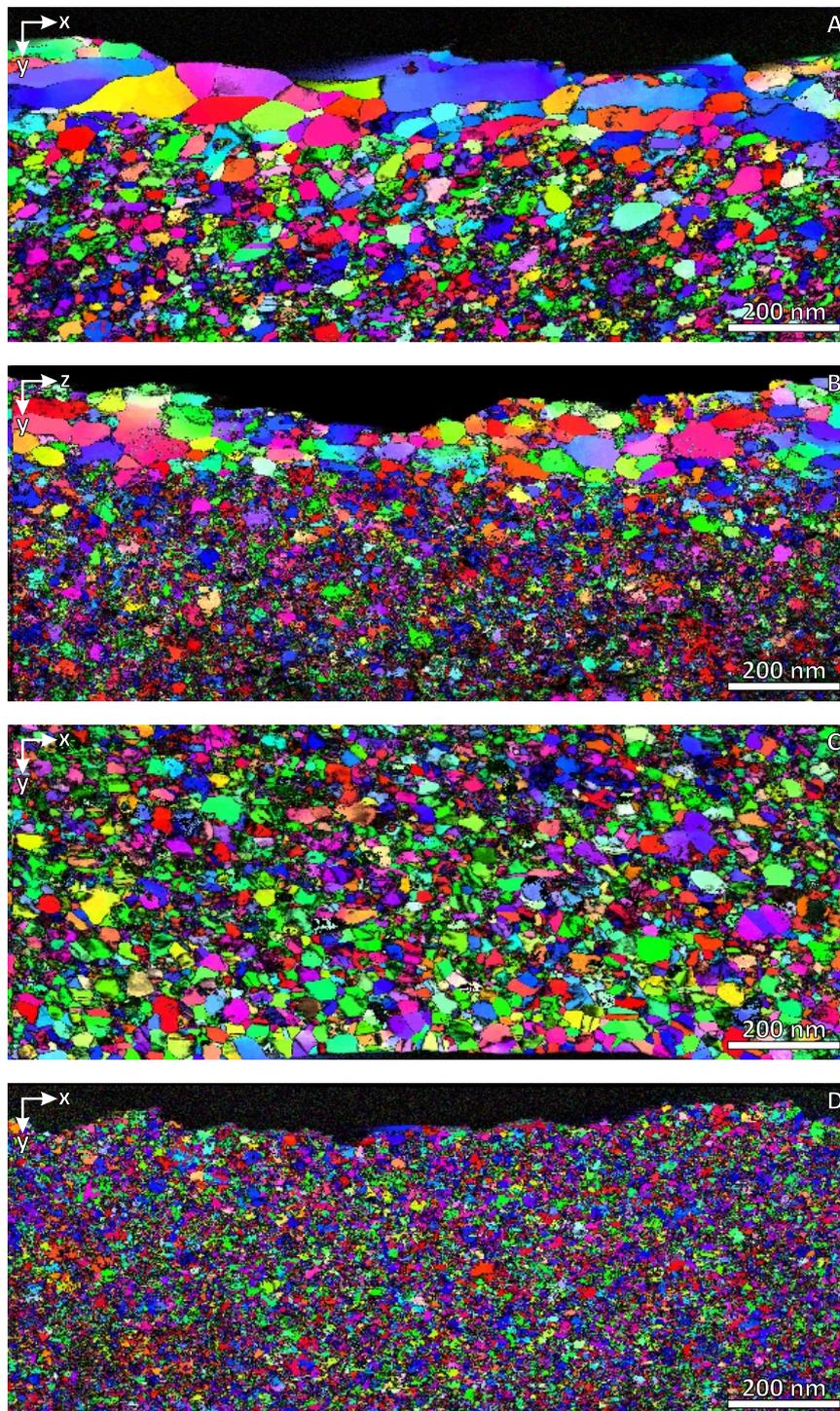


Abbildung 8.12: ACOM-TEM-Rohdatenbilder der Lamellen A bis D aus Tabelle 8.2, überlagert mit der Zuverlässigkeit der Indizierung. In allen Bildern ist die Ausrichtung der Lamelle relativ zur Verformungszone gemäß des in Abbildung 8.11(a) gezeigten Koordinatensystems angegeben und die Farbdarstellung bezieht sich auf die senkrecht zur y-Achse orientierten $\{hkl\}$ -Ebenen.

Einschnürung zusätzlich Anrisse (Kavitäten) in den Korngrenzen aus, die im weiteren Verlauf der Verformung zusammenwuchsen und bei einer Dehnung von etwa 20 % zum intergranularen Bruch führten. Das Kornwachstum trat dabei besonders im Zusammenhang mit der Bildung bzw. dem Zusammenschluss der Hohlräume auf und war deshalb in der näheren Umgebung der Bruchfläche besonders ausgeprägt.

Im Gegensatz zu Aufnahme B lässt sich in Bild A, das parallel zur Scherrichtung orientiert ist, direkt an der Bruchfläche zusätzlich zum Kornwachstum die Ausbildung einer elongierten Kornform erkennen, wobei die lange Achse ungefähr parallel zur x-Richtung orientiert ist. Als Ursache für diese Beobachtung sind zwei Szenarien denkbar: zum einen könnte die scherspannungsgetriebene Korngrenzenmigration durch die starke Vorzugsrichtung der plastischen Deformation, die mit der Scherkompressionsgeometrie einhergeht, anisotrop wirken, d.h. in verschiedenen Richtungen unterschiedlich stark auftreten. Zum anderen könnte die elongierte Kornform aber auch auf einen deutlichen Beitrag von Versetzungen zur plastischen Verformung in unmittelbarer Nähe der Bruchfläche hinweisen. Diese Argumentation scheint zunächst im Widerspruch zu den Schlussfolgerungen aus Kapitel 6 zu stehen, in dem der im Vergleich zu Schertransformationen geringe Anteil von Versetzungen an der Gesamtdeformation von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ hervorgehoben wurde. Allerdings ist zu beachten, dass sich die entsprechenden Aussagen auf eine Kristallitgröße von etwa 10 nm beziehen und dass sich die wirkenden Mechanismen und die Gefügestruktur gegenseitig beeinflussen können. Im vorliegenden Fall würde das bedeuten, dass durch das spannungsgetriebene Kornwachstum die Aktivität von Versetzungen zunächst stark vereinfacht wird, welche dann ihrerseits durch Abgleitprozesse die langgezogenen Körner hervorrufen.

Außerdem ist insbesondere in Abbildung B auffällig, dass sich die Bildqualität im unteren Bildbereich deutlich verschlechtert. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Zuverlässigkeit der Indizierung, die in Abbildung 8.12 den Rohdaten überlagert ist [135], mit der Anzahl der übereinanderliegenden Körnern sinkt. Aus diesem Grund ist die Schicht der großen Kristallite direkt an der Bruchfläche klar erkennbar, während die Bildqualität beim Übergang in den Bereich mit der kleineren Korngröße abrupt abnimmt.

Die bisher betrachteten Aufnahmen bilden die Verformungszone nur bis in eine Tiefe von etwa 500 nm unterhalb der Bruchfläche ab. Um zu untersuchen, ob die Kornstruktur unter der Schicht mit den stark gewachsenen und in Scherrichtung elongierten Körnern repräsentativ für den gesamten Stegbereich ist, wurde deshalb an einer weiteren Position auf der Bruchfläche die Lamelle C herausgearbeitet. Diese ist hinsichtlich ihrer Orientie-

rung und Betrachtungsrichtung identisch zu Lamelle A, allerdings wurde hier eine Stelle in einer Tiefe von etwa $4\ \mu\text{m}$ gedünnt und mittels ACOM-TEM untersucht (s. Abbildung 8.12). Vergleicht man nun diese Aufnahme mit dem genannten Bereich aus Bild A, lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen. Für einen exakten Vergleich der Korngröße sei an dieser Stelle auf die quantitative Auswertung der Messungen im nächsten Abschnitt verwiesen, da sich diese auf rein optischem Wege nur schwer und ungenau durchführen lässt.

Nach der Betrachtung verschiedener Aspekte bei Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45° soll abschließend auch noch die Probe nk-PdAu-60-M-1 mit in die Analyse einbezogen werden. Dazu wurde aus einem Krater der Bruchfläche die Lamelle D herausgearbeitet, die analog zu A und C einen Schnitt entlang der x-y-Ebene darstellt und anschließend die Kornstruktur unmittelbar an der Bruchkante mittels ACOM-TEM visualisiert. Diese ebenfalls in Abbildung 8.12 gezeigte Orientierungskarte weist außer der schlechten Bildqualität aufgrund der geringen Kristallitgröße keine Besonderheiten auf. Insbesondere lassen sich keine stark gewachsenen und/oder elongierten Körner an der Bruchfläche erkennen. Als Fazit der phänomenologischen Betrachtung der Orientierungskarten kann man somit festhalten, dass im Fall von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 45° der Gleitbruch im unmittelbaren Bereich der Bruchfläche mit einem starken Kornwachstum und einer beachtlichen Elongation der Kristallite in Verformungsrichtung einhergeht, während der Sprödbbruch bei der 60° -Probe keine entsprechenden Signaturen hinterlässt.

Neben der Untersuchung des Gefüges direkt an der Bruchfläche ist es zudem von Interesse, auch das tiefer liegende Material auf Spuren der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration bzw. der Versetzungsaktivität zu untersuchen. Denn die Auswertung von Dunkelfeldaufnahmen sowie die Experimente zur in-situ Röntgenbeugung in der Dissertation von *Manuel Grewer* [74] haben gezeigt, dass bei der Standardgeometrie mit $\varphi = 45^\circ$ während der makroplastischen Verformung ein Kornwachstum von einigen Nanometern auftritt sowie eine leichte Umverteilung der Streuintensität stattfindet, die in Verbindung mit dem Versetzungsbeitrag zur Gesamtverformung steht. Folglich ist zu erwarten, dass sich entsprechende Signaturen auch in den Aufnahmen der 45° -Probe beobachten lassen, nicht jedoch bei der SCS mit einem Stegwinkel von 60° , welche bereits gegen Ende der Mikroplastizität Risse ausbildet. Zur Untersuchung dieser Fragestellung reicht eine Analyse der Orientierungskarten mit dem bloßen Auge allerdings nicht aus, sondern es muss auf eine quantitative Auswertung zurückgegriffen werden.

8.3.3 Quantitative Analyse der Orientierungskarten

Zur quantitativen Auswertung von Orientierungskarten stehen verschiedene Softwarepakete zur Verfügung, die nach der Kornerkennung in Abhängigkeit von der genauen Fragestellung eine Vielzahl von Analysemöglichkeiten bieten. Alle im Folgenden vorgestellten Auswertungen wurden mit dem open-source Programm *MTEX* [137, 138] durchgeführt, das auf *Matlab* basiert und zusätzlich zu kommerzieller Software die Option beinhaltet, Auswerteroutinen selbst zu schreiben oder anzupassen. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise beim Einlesen der Orientierungskarten aus Abbildung 8.12 in *MTEX*, der dabei verwendeten Filteralgorithmen und den anschließenden Analysen sind in der Dissertation von *Aaron Kobler* [135] zu finden.

Für die Untersuchung der Aufnahmen A bis D hinsichtlich der Beteiligung der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration bzw. von Versetzungen am mechanischen Verhalten sind vor allem zwei Parameter von Interesse: die Korngröße und die richtungsabhängige Orientierungsdichte bzw. die Intensität der $\{111\}$ -Ebenen. Wertet man zunächst die anzahlgemittelte Korngröße $\langle D \rangle_{\text{num}}$ aus, ergeben sich folgende Ergebnisse: 16,2 nm (Aufnahme A), 13,2 nm (Aufnahme B), 16,1 nm (Aufnahme C) und 10,6 nm (Aufnahme D). Da die mittels ACOM-TEM erstellten Orientierungskarten nur das Gefüge nach dem Materialversagen abbilden, ist insbesondere zum Nachweis oder Ausschluss der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration im Fall der 60° -Probe ein Referenzwert im wie hergestellten Zustand erforderlich. Hierzu bieten sich die Korngrößenhistogramme sowie die daraus abgeleiteten Verteilungsfunktionen in der Dissertation von *Manuel Grewer* [74] an, die auf der Basis von Dunkelfeldaufnahmen für mehrere SCS erstellt wurden und die Kristallitgröße im unverformten Stegbereich bzw. im nur elastisch verformten Vollmaterial widerspiegeln. Um allerdings beide Auswertungen aussagekräftig miteinander vergleichen zu können, muss man die in Referenz [74] angegebenen Werte für den Median D_0 bzw. die Breite σ der Log-Normalverteilung gemäß $\langle D \rangle_{\text{num}} = D_0 \exp\left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right)$ [70] in eine anzahlgemittelte Korngröße umrechnen. Wendet man diese Vorgehensweise für alle Proben an, erhält man für den wie hergestellten Ausgangszustand ein $\langle D \rangle_{\text{num}}$ zwischen 10,6 und 12,3 nm.

Durch einen Vergleich aller eingeführten Ergebnisse lassen sich nun mehrere Schlussfolgerungen ziehen. Zunächst fällt die anzahlgemittelte Kristallitgröße von Aufnahme D mit dem unteren Ende des Intervalls für Proben im wie hergestellten Zustand zusammen, so dass im Fall der 60° -Probe das Auftreten von Kornwachstum infolge der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration beim Herausbrechen des Stegbereiches weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Bei der Scherkompressionsprobe mit

einem Stegwinkel von 45° lässt sich dagegen in den parallel zur Verformungsrichtung orientierten Aufnahmen A und C ein Kornwachstum auf etwa 16 nm beobachten, was bedeutet, dass dieser Deformationsmechanismus in der gesamten Verformungszone auftritt und nicht nur in der Nähe der späteren Bruchfläche. Außerdem weist der Anstieg der Kristallitgröße von ungefähr 5 nm die gleiche Größenordnung auf wie das Kornwachstum in einer SCS aus Referenz [74], die bis zu einer plastischen Dehnung von etwa 30 % verformt wurde. Stellt man abschließend noch die Aufnahmen A und B gegenüber, zeigt sich, dass auch senkrecht zur Verformungsrichtung die Korngröße ansteigt, allerdings nicht ganz so stark wie parallel dazu.

Nach der Analyse der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration sollen die Aufnahmen A bis D im restlichen Teil dieses Kapitels auf Spuren untersucht werden, die auf die Beteiligung von Versetzungen am mechanischen Verhalten hindeuten. Dazu muss man auf die richtungsabhängige Orientierungsdichte bzw. die Intensität der {111}-Ebenen zurückgreifen, die sich im Fall der ACOM-TEM-Aufnahmen aus der Orientierungsdichtefunktion (ODF) berechnen lassen und im Polarplot ein Maß für die Anzahl der senkrecht zum Winkel ϕ ausgerichteten {111}-Ebenen darstellen. In Abbildung 8.13 sind die so gewonnenen Intensitätsverläufe für alle vier untersuchten Stellen aufgetragen. Vor einer genauen Betrachtung der Diagramme bleibt noch zu erwähnen, dass im Fall der Aufnahmen A, C und D die ausgewertete Intensitätskontur so gedreht wurde, dass im Polarplot die Scherrichtung und somit die x-Achse aus den Orientierungskarten analog zur schematischen Darstellung in Abbildung 8.8 unter dem Stegwinkel φ ausgerichtet ist und die Belastungsrichtung einem Polarwinkel von $\phi = 90^\circ$ entspricht. Diese Maßnahme war erforderlich, um eine bessere Vergleichbarkeit der Proben untereinander sowie mit alternativen Messverfahren zu ermöglichen. Denn zum einen sind die Aufnahmen A, C und D aufgrund der Oberflächentopographie der Bruchfläche im Vergleich zur Stegorientierung leicht verkippt und zum anderen wird bei allen weiteren im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Verfahren wie der Finite-Elemente-Methode oder der in-situ Röntgenbeugung der Polarplot aus Abbildung 8.8 zur Auftragung von richtungsabhängigen Auswertungen genutzt. Zum besseren Verständnis ist in allen entsprechenden Diagrammen die Stegorientierung durch die grüne Linie gekennzeichnet. Eine Ausnahme von der beschriebenen Vorgehensweise stellt Lamelle B dar, die senkrecht zur Scherrichtung orientiert ist, was eine entsprechende Rotation unmöglich macht. In diesem Fall entspricht die Ausrichtung des Polarplots der Orientierung der ACOM-TEM-Aufnahme in Abbildung 8.12, d.h. die Kontur der Bruchfläche verläuft parallel zum Polarwinkel $\phi = 0^\circ$.

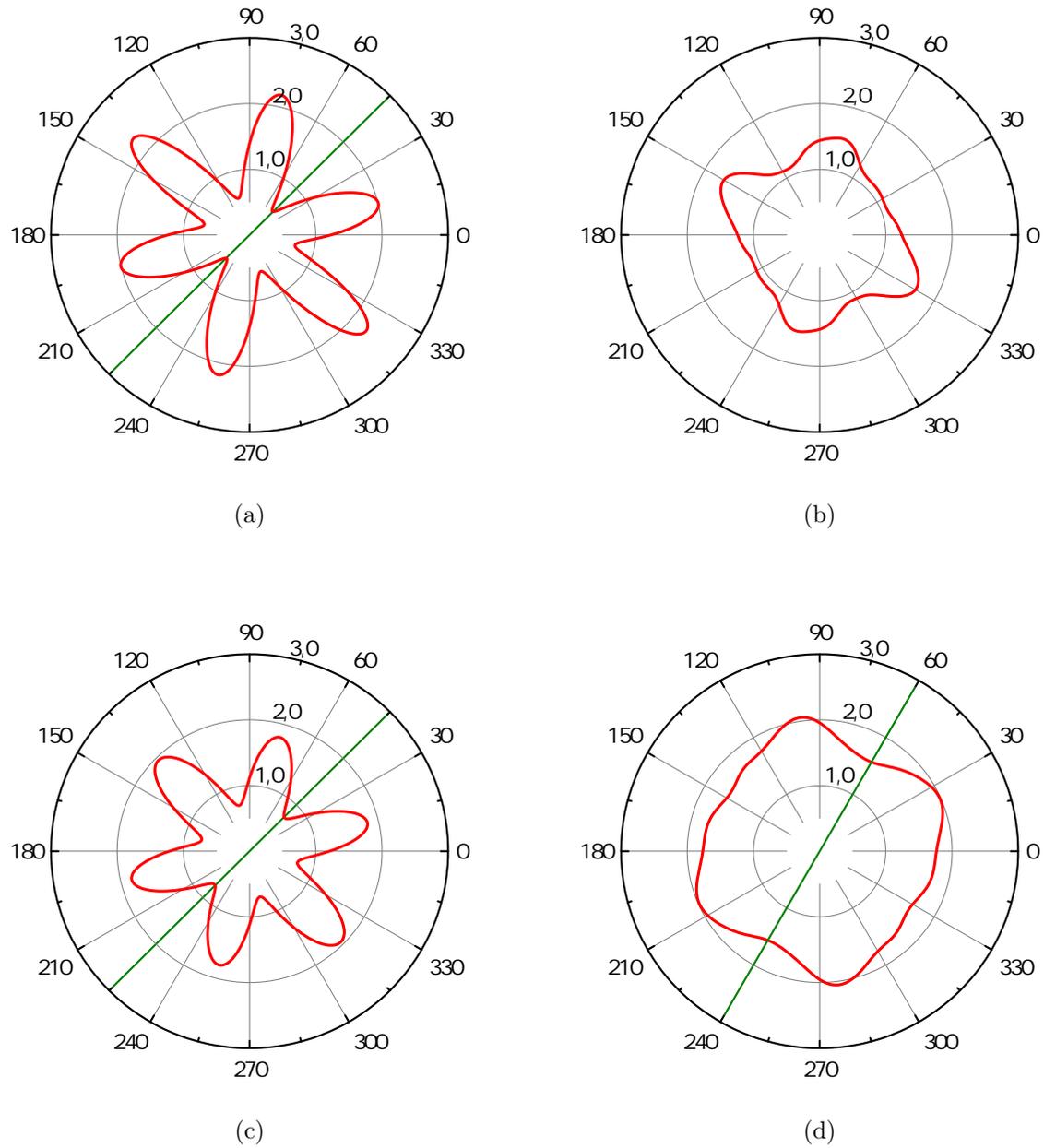


Abbildung 8.13: Polarplots der $\{111\}$ -Intensität für die vier ACOM-TEM-Bilder A bis D aus Abbildung 8.12. Die grüne Linie in den Diagrammen (a), (c) und (d) entspricht jeweils der Ausrichtung der Verformungszone (s. hierzu auch die Anmerkungen im Text).

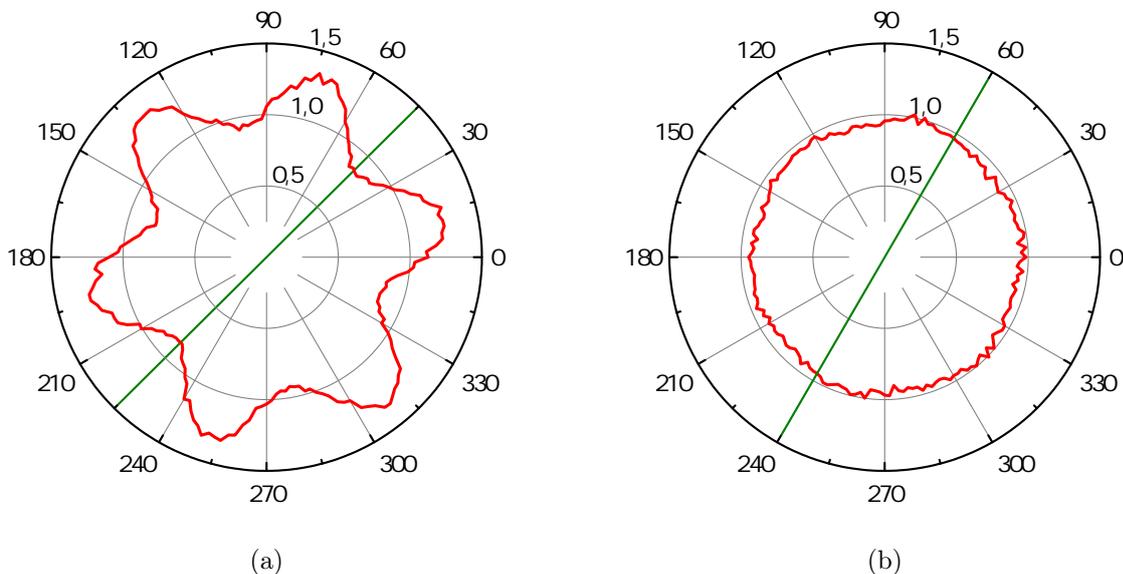


Abbildung 8.14: Zum Vergleich mit der Auswertung der ACOM-TEM-Bilder ist in den Polarplots die auf den Anfangszustand normierte $\{111\}$ -Streuintensität (a) einer 45° und (b) einer 60° -Probe aufgetragen, die mittels in-situ Röntgenbeugung gemessen wurde. Die entsprechenden Experimente wurden an der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble in Transmissionsgeometrie durchgeführt, wobei ein Synchrotronstrahl mit einem Querschnitt von $8 \times 20 \mu\text{m}$ und einer Energie von $69,7 \text{ keV}$ zum Einsatz kam (eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus ist in den Referenzen [9, 74] zu finden). Diagramm (a) entspricht dem Deformationszustand einer 45° -Probe kurz vor dem Bruch und (b) bildet das Gefüge der SCS mit einem Stegwinkel von 60° während des Risswachstums bzw. der Rissöffnung ab. Die Ausrichtung der Verformungszone ist in beiden Polarplots wieder durch die grüne Linie gekennzeichnet.

Betrachtet man nun die Polarplots der Aufnahmen A und C, lässt sich analog zur in-situ Röntgenbeugung in Abbildung 8.14(a) eine sechszählige Symmetrie beobachten, die typischerweise mit der Aktivität von Versetzungen einhergeht, aber im Vergleich zu konventionellen Metallen schwach ausgeprägt ist. Bei beiden Messmethoden tritt außerdem ein Maximum des Intensitätsverlaufs unter einem Polarwinkel ϕ von etwa 135° auf und damit ungefähr senkrecht zur Stegrichtung. Diese Beobachtung lässt sich nach [74] darauf zurückführen, dass mit dem Gleiten von Versetzungen in nicht optimal zur Verformungsrichtung orientierten Kristalliten ein Drehmoment einhergeht, das eine Rotation der $\{111\}$ -Ebenen in die Stegrichtung bewirkt und so zu einem Anstieg der Intensität unter $\phi \approx 135^\circ$ führt. Die anderen fünf Maxima, die im Abstand von jeweils 60° auftreten, resultieren aus der Symmetrie des Kristallgitters. Zieht man zusätzlich den Polarplot

von Aufnahme B mit in die Betrachtung ein, zeigt sich zudem, dass das Versetzungsgleiten durch die SCS-Geometrie stark gerichtet verläuft, denn senkrecht zur Scherrichtung kann man keine sechszählige Symmetrie in der Intensitätsverteilung beobachten, sondern einen unregelmäßigen Verlauf. Auch die Aufnahme D der 60°-Probe, welche die x-y-Ebene parallel zur Verformungsrichtung abbildet, weist keine sechszählige Symmetrie auf, so dass in diesem Fall auf Grundlage der ACOM-TEM-Daten keine Hinweise für die Beteiligung von Versetzungen am spröden Auseinanderbrechen der Verformungszone vorliegen. Diese Aussage wird durch das Intensitätsprofil in Abbildung 8.14(b) untermauert, das mittels in-situ Röntgenbeugung während der mechanischen Prüfung einer SCS mit einem Stegwinkel von 60° aufgenommen wurde und den Verformungszustand beim Risswachstums bzw. der Rissöffnung darstellt. Durch die deutlich bessere Statistik des Röntgenexperimentes ist in dieser Auftragung ganz klar eine homogene Verteilung der {111}-Ebenen wie im unverformten Ausgangszustand zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass, wie erwartet, bei der quantitativen Auswertung der Orientierungskarten im Fall der Probe nk-PdAu-60-M-1 keine Hinweise auf die Beteiligung der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration bzw. von Versetzungen am Verformungsverhalten gefunden werden konnten. Für die Probe nk-PdAu-45-M-1 ließ sich dagegen analog zu Referenz [74] ein Kornwachstum in der Größenordnung von 5 nm und die Ausbildung einer leichten sechszähligen Symmetrie im Intensitätsverlauf beobachten, die auf eine Beteiligung der beiden Mechanismen an der plastischen Verformung im Rahmen der in Abbildung 6.11 genannten Prozentanteile schließen lassen.

8.4 Diskussion des Materialversagens

Das beschriebene Materialverhalten von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀, das in Abhängigkeit des Belastungszustandes sowohl durch große plastische Deformationen als auch sprödes Materialversagen gekennzeichnet sein kann, deutet auf eine Konkurrenzsituation zwischen der Aktivierung von Verformungsmechanismen und dem Auftreten eines Spaltbruchs hin. Aus kontinuumsmechanischer Sicht entspricht dies einem Wettbewerb von Fließgrenze und Spaltbruchgrenze, wobei letztere die erforderliche Spannung σ_T für das Auseinanderreißen von Atombindungen unter einer Zugbelastung beschreibt. Nach [42] sind dabei prinzipiell drei Szenarien denkbar: (i) Falls die Zugbelastung in der Probe groß und/oder die Spaltbruchgrenze niedrig ist, wird die Spaltbruchgrenze vor der Fließgrenze erreicht, und es tritt ein Spröbruch ein. (ii) Ist dagegen zuerst die Fließbedingung erfüllt,

beginnt sich das Material plastisch zu verformen und kann als Konsequenz der irreversiblen Deformation versagen, ohne dass die größte Zugspannung die Spaltbruchgrenze übersteigt. (iii) Wird allerdings zunächst die Fließgrenze erreicht und aufgrund der mit der Plastizität einhergehenden weiteren Belastungszunahme erst danach σ_T überschritten, kann der Spaltbruch auch außerhalb des elastischen Bereichs auftreten. Die Ursache für die beschriebene Konkurrenz von Fließ- und Spaltbruchgrenze liegt vermutlich im ausgedehnten Korngrenzenetzwerk. Denn wie bereits in den Abschnitten 3.3.3 und 7.3 erläutert, verteilt sich eine von außen angelegte Belastung inhomogen im Material, wobei die Korngrenzen deutlich größere Spannungen und Dehnungen als die Kristallite aufnehmen [91, 95]. Zusätzlich können die elastische Anisotropie des Gitters bzw. ablaufende Plastizitätsmechanismen hier lokal weitere Spannungskonzentrationen bewirken, die vor allem an Tripellinien auftreten, und es ist außerdem davon auszugehen, dass die Spaltbruchgrenze σ_T in den Korngrenzen im Vergleich zum Auseinanderreißen von Atombindungen im Kristallgitter reduziert ist. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob sich die Ergebnisse dieser Arbeit sowie der einachsigen Zug- und Druckexperimente von *Kurmanaeva et al.* [27] mit dem vorgeschlagenen Ansatz erklären lassen.

Die Betrachtung beginnt mit dem Zugversuch aus Referenz [27], bei dem die Probe bereits im linearen Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve senkrecht zur Belastungsrichtung auseinanderreißt, was nach der Klassifizierung im vorhergehenden Absatz Fall (i) entspricht. Dieses Verhalten lässt sich dadurch begründen, dass bei der reinen Zugbelastung die Spaltbruchgrenze in einer günstig orientierten Korngrenze aufgrund der erläuterten Faktoren bereits bei einer vergleichsweise geringen äußeren Spannung von unter 400 MPa überschritten werden kann. Sobald ein Riss entsteht, breitet sich dieser im Zugspannungsfeld nach Modus I senkrecht zur anliegenden Kraft unaufhaltsam über die gesamte Probe aus und führt zum sofortigen Bruch.

Bei der Scherkompressionsprobe mit einem Stegwinkel von 60° fallen dagegen im Vergleich zum Grenzfall des reinen Zugversuchs die auftretenden Zugspannungen geringer aus, was kontinuumsmechanisch bedeutet, dass der Mohrsche Spannungskreis nach links wandert. Gemäß Szenario (iii) kann deshalb unter diesem Belastungszustand zunächst lokal an einer Vielzahl von Stellen im Material die Aktivierungsspannung für Schertransformationen erreicht werden, was sich makroskopisch im Kraft-Weg-Diagramm bzw. der Spannungs-Dehnungs-Kurve im Übergang in die Mikroplastizität äußert, bevor im weiteren Verlauf der Verformung durch den Anstieg der anliegenden Last die Spaltbruchgrenze erreicht wird. Wegen der Randbedingungen der Probengeometrie und der überlagerten Scherung führt ein Riss in diesem Fall aber nicht sofort zum Auseinanderbrechen der

Probe, sondern es tritt das in Abbildung 8.9 skizzierte Verhalten auf.

Mit einer weiteren Reduktion des Stegwinkels verschiebt sich der Mohrsche Spannungskreis weiter nach links zu kleineren Zugspannungen, so dass die Spaltbruchgrenze keine Gefahr mehr darstellt. Dementsprechend tritt für Scherkompressionsproben mit einem Winkel $\varphi \leq 50^\circ$ Fall (ii) ein, d.h. das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Verformungsmechanismen ermöglicht eine stabile plastische Deformation bis zu großen Dehnungen. Sollte durch den damit verbundenen ständigen Auf- und Abbau von Spannungskonzentrationen trotzdem lokal einmal σ_T überschritten werden und ein Riss entstehen, lässt sich dessen Wachstum durch die überlagerte Kompression unterdrücken (vgl. [39, 91]). Unter diesen Umständen kann man nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ somit bis zu großen plastischen Dehnungen verformen, bevor das Probenversagen parallel zum Steg durch einen Gleitbruch erfolgt.

Die gleichen Bedingungen liegen natürlich auch in einem uniaxialen Druckversuch vor, der sich als Grenzfall aus einer immer weiteren Verringerung des Stegwinkels ergibt. Im Gegensatz zur SCS-Geometrie ist aber bei einem konventionellen Druckexperiment die irreversible Deformation nicht auf den Stegbereich konzentriert, sondern kann sich über das gesamte Materialvolumen erstrecken. *Kurmanaeva et al.* detektierten unter diesen Bedingungen eine irreversible Verformung bis zu einer Dehnung von etwa 15 %, bevor ein Riss parallel zur Belastungsrichtung entstand [27]. Diese Beobachtung lässt sich mit dem vorgeschlagenen Ansatz dadurch erklären, dass durch die Verfestigung, die mit der makroplastischen Deformation einhergeht, der Querkzug so weit angewachsen ist, dass in dieser Richtung eine Materialtrennung erfolgen kann.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass für das frühzeitige Materialversagen von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ im Zugexperiment bzw. bei der Verformung von Scherkompressionsproben mit $\varphi = 60^\circ$ offenbar Spannungskonzentrationen verantwortlich sind, die sich im Korngrenzennetzwerk bilden und die durch den äußeren Belastungszustand beeinflusst werden können. Durch den beschriebenen Wettbewerb zwischen der Aktivierung von Plastizitätsmechanismen einerseits und dem Überschreiten der Spaltbruchgrenze andererseits kann man eine große plastische Deformation nur erreichen, wenn es gelingt, durch eine geeignete Wahl des Belastungszustandes Zugspannungskonzentrationen klein zu halten und das Wachstum von ggf. entstehenden Kavitäten zu unterdrücken. In Übereinstimmung zu den Experimenten an nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ kommen auch *Gu et al.* zu der Schlussfolgerung, dass die größte Spannungskonzentration für das Bruchverhalten und Materialversagen entscheidend ist [139]. Denn sie beobachteten bei eingekerbten Zugproben aus nanokristallinem Platin, dass im Gegensatz zu

konventionellen Metallen auch ein Materialversagen abseits der Kerbe möglich ist, wenn die größte von der Mikrostruktur hervorgerufene Zugspannung den Wert an der vordefinierten Schwachstelle übersteigt.

Abschließend soll noch einmal kurz auf den Vergleich von nanokristallinen und vollständig amorphen Metallen zurückgekommen werden. Denn im Gegensatz zu nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ kann man das mechanische Verhalten von metallischen Bulk-Gläsern nicht mit dem Mohrschen Spannungskreis und dem Überschreiten der Spaltbruchgrenze erklären, weil hier im Zugversuch das Materialversagen unter einem Winkel von etwas mehr als 45° zur Belastungsrichtung auftritt (s. beispielsweise [24, 48]), was ungefähr der Richtung der größten Scherspannung sowie der typischen Orientierung von Scherbändern entspricht. Wie von *Spaepen* in [56] ausgeführt, erfordert dieses Bruchverhalten entlang von Ebenen, die kleinere als die maximale Zugspannung erfahren, eine Materialerweichung infolge von strukturellen Änderungen, die in Zusammenhang mit Scherprozessen stehen. Die Voraussetzung für das Materialversagen bei metallischen Gläsern ist somit die Initiierung des ersten Scherbandes und nicht das Überschreiten einer kritischen Zugspannung. Nach Abschnitt 3.2.3 führt die Aktivierung eines Scherbandes zu einer lokalen Reduktion der Festigkeit und der Viskosität, was diese Ebene anfällig macht für einen Bruch infolge von Taylor-Instabilitäten [56]. Dies erklärt auch die Beobachtung, dass die Spannungs-Dehnungs-Kurve sowohl im Fall von nanokristallinen als auch amorphen Metallen im Zugversuch nur einen linearen Verlauf aufweist, das Materialversagen aber bei sehr unterschiedlichen Spannungen eintritt. Wie bereits erwähnt, bricht nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ bereits bei Spannungen von unter 400 MPa spröde [27], weil durch Spannungskonzentrationen in den Korngrenzen die kritische Zugspannung zum Auseinanderreißen von Bindungen bereits lokal erreicht werden kann und die anliegende Zugbelastung ein weiteres Risswachstum begünstigt. Im Gegensatz dazu weisen metallische Gläser auch im Zugexperiment einen vollständig ausgedehnten elastischen Bereich bis zu einer Spannung von deutlich über einem 1 GPa auf, die für die Ausbildung des ersten, kritischen Scherbandes erforderlich ist, welches unter diesen Bedingungen zum sofortigen Materialversagen führt [48].

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, (i) die Zug-Druck-Asymmetrie, (ii) das makroskopische und konstitutive Verformungsverhalten sowie (iii) das Materialversagen und Bruchverhalten von edelgaskondensiertem Pd₉₀Au₁₀ mit einer volumengemittelten Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von etwa 10 nm im wie hergestellten Zustand zu untersuchen.

Zum Nachweis und zur Quantifizierung der Zug-Druck-Asymmetrie waren zunächst mechanische Prüfungen unter verschiedenen Belastungszuständen erforderlich. Im Rahmen dieser Dissertation wurden dazu Scherkompressionsproben verwendet, die durch eine Variation des Stegwinkels φ (s. Abschnitt 5.1), mit der eine Veränderung des Scher- und Druckanteils der Verformung einhergeht, die Realisierung verschiedener Spannungszustände ermöglichen. Ausschlaggebend für die Wahl dieser Probengeometrie war außerdem, dass diese aufgrund der zur Erstellung von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen erforderlichen FEM-Berechnungen Zugang zu weiteren Parametern wie dem hydrostatischen Druck P bietet und dadurch zahlreiche Möglichkeiten zur Analyse der Normalspannungs- bzw. Druckabhängigkeit eröffnet. Im Gegensatz zu alternativen Methoden wie beispielsweise Indentationsverfahren ist es darüber hinaus möglich, charakteristische Größen als Funktion der plastischen Dehnung darzustellen und so Rückschlüsse auf die aktiven Verformungsmechanismen bzw. deren Zusammenspiel zu ziehen.

Die Verformungsexperimente von Scherkompressionsproben mit einem Stegwinkel von 40, 45 und 50° in Kapitel 6 haben ergeben, dass sich nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ in allen drei Fällen bis zu mehr als 20% Dehnung verformen lässt und dass die Spannungs-Dehnungs-Kurven nach dem linearen Anfangsbereich aufspalten, wobei die 40°-Probe die höchsten und die SCS mit $\varphi = 50^\circ$ die niedrigsten Spannungsniveaus aufweist. Bei

9 Zusammenfassung und Ausblick

einer aufgebrauchten Dehnung ε_a von 10 % beträgt diese Differenz beispielsweise 80 MPa. Da die FEM-Auswertung zudem bestätigte, dass der hydrostatische Druck P , wie erwartet, mit sinkendem Stegwinkel zunimmt (210 MPa Differenz bei $\varepsilon_a = 10\%$), konnte die Zug-Druck-Asymmetrie von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einem $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von 10 nm im wie hergestellten Zustand somit erstmals nachgewiesen werden.

In den Abschnitten 6.3 und 6.4 wurde die Normalspannungs- bzw. Druckabhängigkeit der Plastizität dann weiter analysiert, um Rückschlüsse auf die aktiven Verformungsmechanismen ziehen zu können. Eine Möglichkeit dazu besteht in der Bestimmung des Druckaktivierungsvolumens, das sich aus dem Scheraktivierungsvolumen und dem Festigkeitsdifferential $\frac{\partial \sigma_a}{\partial P}$ berechnet und der zur Aktivierung bzw. Aufrechterhaltung der Plastizität erforderlichen Dilatation entspricht. Im Rahmen der Fehlerbalken weist dieser Parameter während der gesamten irreversiblen Verformung einen konstanten Wert auf, der im Mittel $2,58 \text{ b}^3$ beträgt. Da im Kristallgitter selbst nur das Gleiten von Partialversetzungen abläuft und das Auftreten einer Aktivierungsdilatation eine charakteristische Eigenschaft ungeordneter Strukturen darstellt, ist es naheliegend, diesen Effekt der Korngrenzenplastizität zuzuordnen.

Die durchgeführten Verformungsexperimente in Scherkompressionsgeometrie bieten außerdem die Möglichkeit, die Parameter des Mohr-Coulomb-Gesetzes sowie des erweiterten Tresca-Kriteriums zu bestimmen, die im Gegensatz zu symmetrischen Fließbedingungen eine Normalspannungs- bzw. Druckabhängigkeit der Plastizität berücksichtigen. Im Hinblick auf die charakteristischen Koeffizienten μ_n und μ_p ergab die Auswertung hierbei, dass diese analog zum Druckaktivierungsvolumen während der gesamten irreversiblen Verformung einen konstanten Wert annehmen, der im Fall des Mohr-Coulomb-Gesetzes $\mu_n = 0,15$ und im Fall des erweiterten Tresca-Kriteriums mit Druckabhängigkeit $\mu_p = 0,24$ beträgt. Da metallische Gläser einen Mohr-Coulomb-Koeffizienten im Bereich von 0,1 bis 0,2 aufweisen, stellt die gute Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert von 0,15 ein Indiz dafür dar, dass Schertransformationen in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von 10 nm signifikant zur plastischen Verformung beitragen und die beobachtete Zug-Druck-Asymmetrie hervorrufen. Diese Messreihe steht somit in Übereinstimmung zu den dehnraten- und temperaturabhängigen Verformungen zur Bestimmung des Scheraktivierungsvolumens und der Aktivierungsenergie [10], den Experimenten zur in-situ Röntgenbeugung [9] sowie der Untersuchung des Legierungsverhaltens [4] am gleichen Materialsystem und untermauert die Schlussfolgerung, wonach am unteren Ende der Nanoskala ein Übergang zu glasartigem Verhalten stattfindet.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich dann mit der Frage, welche Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten im makroskopischen und konstitutiven Verformungsverhalten von amorphen, nano- und grobkristallinen Materialien bestehen und wie diese mit dem Einfluss der Mikrostruktur bzw. den ablaufenden Plastizitätsmechanismen erklärt werden können (s. Kapitel 7). Die Beantwortung dieser Fragestellung setzt die mechanische Prüfung von nano- und grobkristallinem Pd₉₀Au₁₀ sowie einem metallischen Glas auf Palladiumbasis unter identischen Prüfbedingungen voraus, um Einflüsse des Versuchsaufbaus ausschließen zu können (vgl. Abschnitt 3.2). Auch hierzu wurde auf Scherkompressionsproben zurückgegriffen, die bei einem Stegwinkel von 45° sowohl im Fall von grobkristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einer Korngröße von 11,9 μm als auch im Fall des metallischen Glases Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ eine Verformung bis zu großen plastischen Dehnungen ermöglichen.

Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Proben in Abschnitt 7.3 ergab zunächst, dass die irreversible Verformung der amorphen Probe bei Raumtemperatur, wie erwartet, auf dem Abgleiten über makroskopische Scherbänder beruht, welches sich in der Kraft-Weg-Kurve in einer sägezahnartigen Signatur äußert, wohingegen die Kurven im grob- und nanokristallinen Zustand einem kontinuierlichen Verlauf folgen. Das bedeutet, dass offensichtlich das komplexe dreidimensionale Korngrenzennetzwerk im Fall der nanokristallinen Probe die Ausbildung von makroskopischen Scherbändern, die sich über das gesamte Materialvolumen erstrecken, unterdrückt.

Auch bei der Betrachtung der Spannungs-Dehnungs-Kurven offenbaren sich trotz aller erwähnten Gemeinsamkeiten von nanokristallinen und amorphen Metallen auf mikroskopischer Skala deutliche Unterschiede: denn während das Glas einen sehr hohen Fließpunkt von 1,61 GPa aufweist und die Verformung direkt vom elastischen Bereich in die makroplastische Deformation übergeht, endet der lineare Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ bereits bei 0,47 GPa und es tritt ein ausgeprägter mikroplastischer Übergangsbereich auf. Dieser Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve, der sich in ähnlicher Form auch bei der grobkristallinen Probe beobachten lässt, ist darauf zurückzuführen, dass durch Spannungskonzentrationen im Korngrenzennetzwerk die erforderliche Aktivierungsspannung von Schertransformationen lokal bereits bei einer relativ geringen, von außen angelegten Belastungen erreicht werden kann. Analog zur Versetzungsplastizität in grobkristallinen Polykristallen beginnt die irreversible Verformung somit an besonders günstigen Stellen und breitet sich dann in der Probe aus, bis schließlich das gesamte Materialvolumen eine plastische Deformation erfährt. Das bedeutet, dass das Korngrenzennetzwerk einerseits das Auftreten von Schertransformationen ermöglicht und somit für die erwähnten Gemeinsamkeiten im nanokristal-

linen und amorphen Zustand auf mikroskopischer Skala verantwortlich ist, gleichzeitig aber auch die Perkolation von Schertransformationen zu makroskopischen Scherbändern unterdrückt und dadurch die Unterschiede im makroskopischen Verformungsverhalten hervorruft. Im Hinblick auf das konstitutive Verhalten ist zudem interessant, dass nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ mit einer volumengemittelten Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ von 10 nm im wie hergestellten Zustand eine signifikante Verfestigung während der makroplastischen Verformung erfährt, und die ausgewertete Spannungszunahme von 14 MPa pro Prozent zusätzlich aufgebracht Dehnung sogar den Wert der grobkristallinen Probe übersteigt (11 MPa pro Prozent).

Im Mittelpunkt des dritten Teils der Arbeit stand die Frage, warum bei nanokristallinen Materialien in Abhängigkeit des Belastungszustands sowohl eine plastische Deformation bis zu großen Dehnungen als auch ein Sprödbbruch auftreten kann. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts bieten sich ebenfalls Scherkompressionsproben mit unterschiedlichen Stegwinkeln an, die die Realisierung von Spannungszuständen zwischen einer reinen Druck- und Zugbelastung ermöglichen und zudem durch die Begrenzung der plastischen Verformung auf den Stegbereich optimal für die Verfolgung des Deformations- und Bruchverhaltens mittels in-situ Mikroskopie geeignet sind. In die entsprechende Messreihe in Kapitel 8 wurden Proben mit einem Stegwinkel von 45° und 60° einbezogen und hinsichtlich der Ergebnisse der mechanischen Prüfung, der in-situ Mikroskopie sowie der rasterelektronenmikroskopischen Bruchflächenanalyse verglichen.

Wie bereits erwähnt, lassen sich Scherkompressionsproben aus nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ mit einem Winkel von 45° bis zu großen Dehnungen verformen, und die Beobachtung des Materialverhaltens ergab, dass sich der Riss erst beim Materialversagen parallel zum Stegbereich ausbreitet, d.h. es liegt ein Gleitbruch sowie Belastungsfall II vor. Die plastische Verformung spiegelt sich darüber hinaus auch in den Aufnahmen der Bruchfläche wider, die die charakteristische Signatur von Materialien mit einer hohen Verformbarkeit bzw. Duktilität (engl.: hole-joining fracture, [133]) zeigen.

Im Gegensatz dazu ist das Verformungsverhalten der 60°-Probe durch einen Kraftabfall im mikroplastischen Bereich gekennzeichnet, der mit der Entstehung von Rissen in der Stegmitte einhergeht. Diese sind in einem regelmäßigen Abstand angeordnet und senkrecht zur größten Zugspannung orientiert, so dass hier ein Spaltbruch sowie eine Belastung der Risse nach Modus I vorliegt. Im weiteren Verlauf der Verformung ist dann ein Risswachstum sowie eine reversible Rissöffnung zu beobachten, die eine zusätzliche Deformation von mehreren Mikrometern bei konstanter Prüfkraft ermöglichen. Beim

Materialversagen werden schließlich die Bereiche zwischen den Rissen herausgesprengt und hinterlassen tiefe Krater, die bis in die Randbereiche der Verformungszone hineinreichen und die bei der Bruchflächenanalyse die typischen Signaturen eines Spaltbruchs bzw. von sprödem Materialversagen zeigen.

Um auch das tieferliegende Gefüge mit in die Analyse einbeziehen und auf mögliche Spuren von Plastizitätsmechanismen untersuchen zu können, wurden außerdem mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) mehrere Lamellen aus den Bruchflächen herauspräpariert und die Kornstruktur mittels ACOM-TEM visualisiert (s. Abschnitt 8.3). Im Fall der 45°-Probe ließ sich dabei analog zur in-situ Röntgenbeugung [9] ein Kornwachstum von einigen Nanometern sowie eine Umverteilung der $\{111\}$ -Intensität beobachten, was die Beteiligung der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration sowie von Partialversetzungen am irreversiblen Deformationsprozess belegt. Direkt an der Bruchfläche ist außerdem eine 100 bis 150 nm dicke Schicht aus vergleichsweise großen Körnern zu sehen, die in Scherrichtung stark elongiert sind. Im Fall der 60°-Probe lässt sich dagegen weder ein Kornwachstum noch eine Umverteilung der Intensität nachweisen, d.h. es gibt in diesem Fall keine Hinweise auf eine Beteiligung der scherspannungsgetriebenen Korngrenzenmigration bzw. von Partialversetzungen am irreversiblen Verformungsverhalten.

Die abschließende Analyse der genannten Ergebnisse unter Einbeziehung weiterer Experimente am gleichen Materialsystem [27] ergab in Abschnitt 8.4, dass in nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ offenbar ein Wettbewerb zwischen der Fließ- und Spaltbruchgrenze existiert, und die größte Zugspannungskonzentration über das Materialversagen entscheidet. Da im Korngrenzenetzwerk, beispielsweise an Tripellinien, deutlich größere Spannungen als die von außen angelegte Belastung auftreten, kann in einer Zugprobe bzw. einer SCS mit einem Stegwinkel von 60° die größte lokal wirkende Zugspannung bereits im elastischen bzw. mikroplastischen Bereich die Spaltbruchgrenze übersteigen und zum Materialversagen führen. Reduziert man dagegen die Zugkomponente der Verformung durch eine Verringerung des Stegwinkels, was einer Verschiebung des Mohrschen Spannungskreises nach links entspricht, lassen sich die auftretenden Zugspannungskonzentrationen klein halten und das Wachstum von ggf. entstandenen Kavitäten unterdrücken, so dass große plastische Dehnungen realisiert werden können.

9.2 Ausblick

Zum Abschluss soll noch kurz auf offene Fragen bei der Erforschung der Plastizität am unteren Ende der Nanoskala sowie auf das zukünftige Potential von Scherkompres-

sionsproben eingegangen werden. Hierbei ist zunächst zu erwähnen, dass, wie bereits in Abschnitt 6.6 erläutert, die Variation des Stegwinkels zur Analyse der Zug-Druck-Asymmetrie nicht auf 40, 45 und 50° begrenzt ist, sondern in künftigen Experimenten noch ausgeweitet werden kann. Wegen des frühzeitigen Materialversagens der 60°-Proben bietet es sich dabei vor allem an, den Winkelbereich unterhalb von 40° zu erschließen, in dem eine stabile Deformation bis zu großen plastischen Dehnungen möglich sein sollte. Wie ebenfalls in Kapitel 6.6 ausgeführt, erscheint es hierfür allerdings geboten, das Materialgesetz der FEM-Berechnungen zur Auswertung der experimentellen Daten anzupassen und zu modifizieren.

Außerdem wäre es wünschenswert, die mechanische Prüfung unter verschiedenen Belastungszuständen auch für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ im relaxierten Zustand durchzuführen. Denn in-situ Röntgenexperimente haben ergeben, dass Schertransformationen in relaxierten Proben einen deutlich geringeren Anteil der Gesamtdeformation übernehmen als im wie hergestellten Zustand [74], und auch die viel niedrigere Verfestigungsrate von ungefähr 2 MPa pro Prozent Dehnung [123] weist auf deutliche Unterschiede im mechanischen Verhalten hin. Vor diesem Hintergrund erscheint es denkbar, dass die niederenergetische Korngrenzenkonfiguration der relaxierten Probe auch Auswirkungen auf die Aktivierungsdilatation, die Koeffizienten μ_n und μ_P sowie deren Verlauf als Funktion der plastischen Dehnung haben könnte und zum tiefer gehenden Verständnis der Plastizität ist es angebracht, analog zu Pd₉₀Au₁₀ im wie hergestellten Zustand den gesamten Satz an Aktivierungsparametern bzw. kontinuumsmechanischen Größen zu erheben. Da relaxierte Proben auch die Untersuchung der Erzeugung und Umverteilung von Exzessvolumen während der plastischen Deformation erlauben [79, 129], ist es im relaxierten Zustand zusätzlich möglich, den Verlauf der Aktivierungsdilatation sowie der kontinuumsmechanischen Koeffizienten μ_n und μ_P in diesem Kontext zu betrachten. Zu Vergleichszwecken erscheint es darüber hinaus sinnvoll, die Messreihe auch an einem Pd-basierten Glas wie beispielsweise Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ zu wiederholen, weil aktuell insbesondere für das Druckaktivierungsvolumen sowie den Parameter μ_P des erweiterten Tresca-Kriteriums keine geeigneten Referenzwerte von metallischen Gläsern zur Verfügung stehen.

Auch wenn für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ im wie hergestellten Zustand inzwischen ein großer konsistenter Datensatz zusammengetragen werden konnte, der an vielen Stellen ein genaues Bild vom mechanischen Verhalten zeichnet, bleibt vor allem die Frage nach der Ursache des starken Verfestigungsverhaltens weiter offen. Das größte Potential zur Klärung dieses Sachverhalts dürfte zukünftig vermutlich in MD-Simulationen lie-

gen, die auf realistischen dreidimensionalen Mikrostrukturen basieren. Eine interessante Fragestellung im Hinblick auf weitere Experimente ist dagegen, ob auch mit lokalen Abgleitprozessen (Schertransformationen) in Korngrenzen ein Abfall der angelegten Prüfkraft einhergeht (s. Abschnitt 7.3.1). Zur Untersuchung dieses Sachverhalts ist allerdings ein Messaufbau mit einem deutlich verbesserten Auflösungsvermögen erforderlich (vgl. [59, 140]), weil davon auszugehen ist, dass dieser Effekt, sofern er tatsächlich auftritt, auf sehr kurzen Zeitskalen abläuft und der Krafteinbruch nur einen Bruchteil des Wertes von metallischen Gläsern bei einer lokalisierten Verformung über makroskopische Scherbänder beträgt.

Anhang A

Analyse des Dehnungszustandes von Scherkompressionsproben

Scherkompressionsproben stellen eine vergleichsweise neue Probengeometrie für die mechanische Werkstoffprüfung dar und verfügen über vielfältige Anwendungsmöglichkeiten (dehnratenabhängige Messungen, Variation des hydrostatischen Drucks, in-situ Röntgenbeugung, in-situ Mikroskopie, usw.). Da die Interpretation und das Verständnis des beobachteten Materialverhaltens sowie ein Vergleich der Ergebnisse von verschiedenen Messmethoden in vielen Fällen ein tiefer gehendes Verständnis des komplexen Spannungs- und Dehnungszustandes voraussetzt, ist es aktuell neben der Durchführung von Verformungsexperimenten zusätzlich von Bedeutung, den Belastungszustand zu charakterisieren. Dank der FEM-Berechnung zur Transformation der experimentellen Daten in Spannungs-Dehnungs-Kurven kann dabei auf eine Vielzahl von Parametern zurückgegriffen werden, wie beispielsweise die bereits in Kapitel 8 betrachteten Hauptspannungen. Eine weitere Möglichkeit zur Analyse des Belastungszustandes besteht in der orientierungsabhängigen Auswertung der logarithmischen Dehnungskomponenten, worauf in diesem Anhang detaillierter eingegangen werden soll.

In Abschnitt 6.1 wurde bereits die Normaldehnung ε_{11} senkrecht und die Scherung $\gamma_{12} = 2\varepsilon_{12}$ parallel zur Stegrichtung betrachtet, was bei der Auftragung in einem Polarplot gemäß Abbildung 8.8 zu einem Winkel ϕ von $\varphi + 90^\circ$ bzw. φ korrespondiert. Führt man die Berechnung der beiden Dehnungskomponenten jetzt nicht nur für einen bestimmten Winkel ϕ durch, sondern für viele verschiedene, so lässt sich eine geschlossene und kontinuierliche Kontur im Polarplot zeichnen. Bei allen in diesem Anhang gezeigten Diagrammen erfolgten die entsprechenden Auswertungen zunächst mit einem Winkelinkrement von 5° , bevor in einem zweiten Schritt im Bereich der Minima und Maxima mit

A Analyse des Dehnungszustandes von Scherkompressionsproben

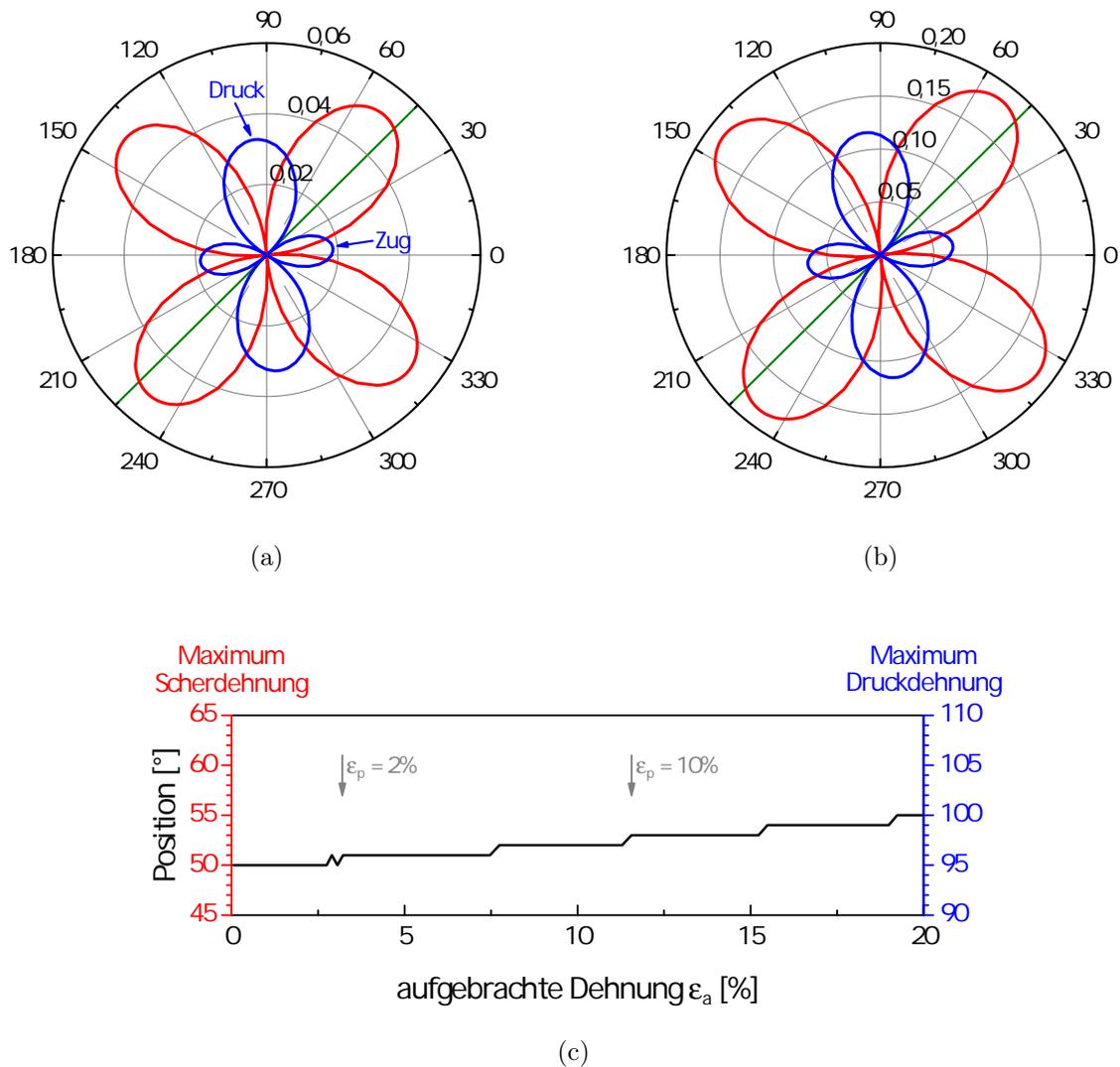
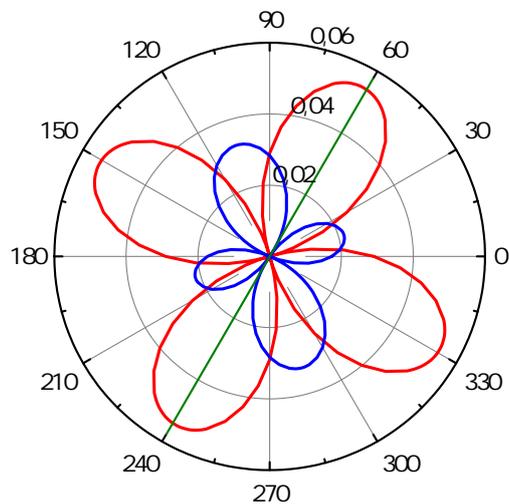
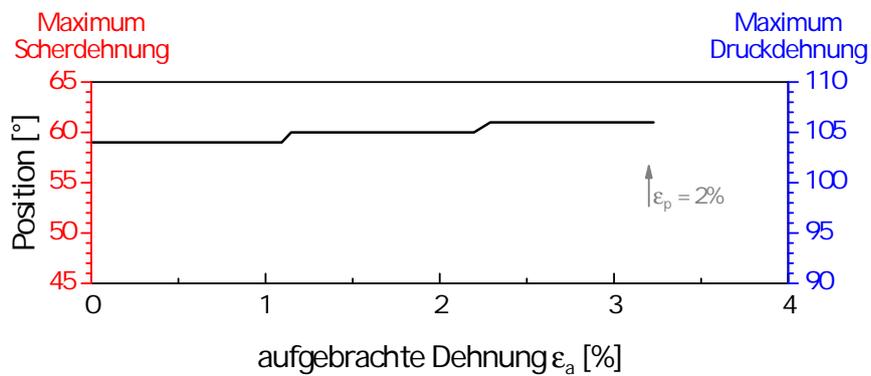


Abbildung A.1: Dehnungszustand der SCS nk-PdAu-45-2 mit einem Stegwinkel von 45° . Die beiden Polarplots zeigen den richtungsabhängigen Verlauf des Betrags der Normaldehnung ε_{11} (blau) bzw. der Scherung $\gamma_{12} = 2\varepsilon_{12}$ (rot) bei einer plastischen Dehnung von (a) 2% und (b) 10%. In beiden Polarplots ist die Stegorientierung durch die grüne Linie gekennzeichnet, und in Diagramm (c) ist die Position der Dehnungsmaxima als Funktion der aufgetragenen Dehnung ε_a aufgetragen.



(a)



(b)

Abbildung A.2: Dehnungszustand der SCS nk-PdAu-60-1 mit einem Stegwinkel von 60° . (a) Analog zu Abbildung A.1 ist im Polarplot der richtungsabhängige Verlauf des Betrags der Normaldehnung ε_{11} (blau) bzw. der Scherung γ_{12} (rot) bei einer plastischen Dehnung von 2% gezeigt, während Diagramm (b) die Position der Dehnungsmaxima als Funktion der aufgetragenen Dehnung ε_a angibt. Die Stegausrichtung ist im Polarplot wieder durch die grüne Linie markiert.

A Analyse des Dehnungszustandes von Scherkompressionsproben

einer verfeinerten Schrittweite von 1° weitergearbeitet wurde, um die Lage der maximalen Dehnungswerte möglichst genau bestimmen zu können.

In den Abbildungen A.1 und A.2 sind die so ermittelten winkelabhängigen Verläufe von ε_{11} und γ_{12} der beiden Proben nk-PdAu-45-2 und nk-PdAu-60-1 für eine plastische Dehnung ε_p von 2 bzw. 10% aufgetragen. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass ein Polarplot nur die Darstellung von positiven oder negativen Werten ermöglicht, weshalb man hier den Betrag $|\varepsilon_{11}|$ bzw. $|\gamma_{12}|$ heranziehen muss. Wie in Diagramm A.1(a) eingezeichnet, korrespondieren im Fall der Normaldehnung die beiden kleineren Schleifen zur positiven Zugdehnung und die beiden größeren zur negativen Druckdehnung. Außerdem bleibt anzumerken, dass die Maxima von ε_{11} immer in einem Abstand von 90° auftreten und die maximalen Scherungen γ_{12} jeweils genau in der Mitte dazwischen liegen. In beiden Abbildungen ist zudem die Position eines Maximums der Normal- und Scherdehnung als Funktion der aufgebrachten Dehnung ε_a aufgetragen, woraus sich mit Hilfe der erwähnten Relationen die Lage aller weiterer Extremstellen berechnen lässt.

Betrachtet man zunächst die beiden Polarplots der Probe nk-PdAu-45-2 in Abbildung A.1 genauer, so fällt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Achsenskalierung auf, dass der Betrag der Dehnungskomponenten ε_{11} und γ_{12} in Übereinstimmung zur Auswertung in Abbildung 6.3 mit zunehmender Deformation stark anwächst. Außerdem sind die Konturen beider Größen im Vergleich zum konventionellen Druckversuch um einige Grad verkippt, bei dem die maximale Kompressionsdehnung unter $\phi = 90^\circ$ und die maximale Scherung unter $\phi = 45^\circ$ auftritt. Der Positionsverlauf in Abbildung A.1(c) verdeutlicht dabei, dass diese Auslenkung bereits im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve 5° beträgt und im Verlauf der plastischen Verformung eine weitere Rotation gegen den Uhrzeigersinn stattfindet. Beide Beobachtungen, die Verkipfung und die Rotation, sind nicht typisch für konventionelle Druckexperimente und stellen somit wohl eine Konsequenz des komplexen Spannungszustandes dar, der aus der Überlagerung einer Scherung und einer Kompression resultiert.

Nach der Diskussion der Standardgeometrie mit $\varphi = 45^\circ$ beschäftigt sich der zweite Teil dieser Analyse mit der Auswirkung einer Variation des Stegwinkels. In Abbildung A.2 ist dazu für die SCS nk-PdAu-60-1 der Polarplot bei $\varepsilon_p = 2\%$ sowie der Positionsverlauf der Maxima als Funktion von ε_a dargestellt. Die Daten dieser Probe sind einerseits wichtig, um in Kapitel 8 die Rissbildung zu verstehen, andererseits ist aber durch das frühzeitige Materialversagen nur ein kleiner Verformungsbereich zugänglich, so dass der Vergleich mit der Probe nk-PdAu-45-2 bei der maximal erreichbaren plas-

tischen Dehnung ε_p von 2% zu erfolgen hat. Aus einer Gegenüberstellung der beiden Polarplots in den Abbildungen A.1(a) und A.2(a) geht zunächst hervor, dass eine Erhöhung des Winkels um 15° zu einer Rotation der Dehnungskontur von 10° gegen den Uhrzeigersinn führt. Das bedeutet, dass bei der Bildung der Risse die maximale Zugdehnung unter einem Winkel ϕ von 16° orientiert ist und das Maximum der Scherung unter $\phi = 61^\circ$ auftritt. Ein Vergleich der Absolutwerte offenbart zudem, dass bei beiden Proben die größte auftretende Druckdehnung ungefähr den gleichen Wert annimmt, während sowohl die maximale Scherung als auch die maximale Querkzugdehnung mit dem Stegwinkel ansteigen.

Anhang B

Probenübersicht

In diesem Anhang sind die wichtigsten Charakterisierungsdaten sowie die geometrischen Abmessungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Scherkompressionsproben zusammengestellt. Tabelle B.1 enthält neben der in diesem Dokument verwendeten Probenbezeichnung und der Herstellungs-ID die gemessenen Ist-Werte der SCS-Geometrie, die für die Datenauswertung sowie das Erstellen des FEM-Modells benötigt werden: den Stegwinkel φ , die Probendicke T , die Probenbreite B , die Stegdicke w , die Schlitzbreite s sowie die Auswertelänge L_0 . Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Proben dabei nicht in der Reihenfolge ihres Auftretens angeordnet, sondern thematisch in drei Gruppen eingeteilt. Der erste Block umfasst die fünf Scherkompressionsproben aus nanokristallinem (nk) Pd₉₀Au₁₀, deren Kraft-Weg-Kurven nach dem in Abschnitt 5 beschriebenen Verfahren optisch gemessen und in Spannungs-Dehnungs-Daten umgerechnet wurden. Danach folgen die drei Proben zur Untersuchung des Materialversagens mittels verschiedener Mikroskopieverfahren, die zusätzlich mit einem M gekennzeichnet sind. Hierbei ist zu beachten, dass diese Proben über abgeschrägte Schlitzwände (s. Abbildung 8.2) verfügen und kein Wert für L_0 angegeben ist, weil aufgrund der Beobachtung des Verformungs- und Bruchverhaltens in der Verformungszone keine gleichzeitige optische Auswertung der Kraft-Weg-Kurve möglich war. Die beiden letzten Zeilen beinhalten schließlich die Proben aus grobkristallinem (gk) Pd₉₀Au₁₀ bzw. dem metallischen Glas Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ mit einem Stegwinkel von 45° aus Kapitel 7 zum Vergleich des amorphen, grob- und nanokristallinen Zustandes.

In Tabelle B.2 sind dann die wichtigsten Charakterisierungsdaten der edelgaskondensierten Pd₉₀Au₁₀-Proben aufgelistet: die genaue Goldkonzentration c_{Au} , die aus der Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe bestimmten Werte für die volumengemittelte Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ sowie die Mikroverzerrung ε_{rms} , die Gitterkonstante a_0 und die Bulkdicke

Tabelle B.1: Übersicht der geometrischen Abmessungen der untersuchten Scherkompressionsproben.

Probe	Herstellungs-ID	Stegwinkel φ [°]	Dicke T [μm]	Breite B [μm]	Stegdicke w [μm]	Schlitzbreite s [μm]	Auswertlänge L_0 [μm]
nk-PdAu-40-1	PdAu140311-1 S3	40	601	1147	96,3	78,1	1300
nk-PdAu-45-1	PdAu240111-2 S2	44	605	950	96,0	87,5	1400
nk-PdAu-45-2	PdAu140111-1 S1	44	605	985	96,6	85,6	1400
nk-PdAu-50-1	PdAu100211-2 S2	51	602	970	95,5	86,4	1400
nk-PdAu-60-1	PdAu191011-2 S1	60	594	936	89,4	89,2	2100
nk-PdAu-45-M-1	PdAu041010-2 S3	44	699	1040	114,2	97,7	—
nk-PdAu-60-M-1	PdAu191011-1 S1	58	607	943	86,8	100,8	—
nk-PdAu-60-M-2	PdAu120811-1 S1	61	607	947	84,3	100,2	—
gk-PdAu-45-1	PdAu120313-2 S2	44	603	975	95,9	86,7	1400
PdNiP-45-1	PdNiP-1 S2	44	985	946	165,8	125,2	1400

Tabelle B.2: Übersicht der wichtigsten Charakterisierungsdaten der untersuchten Scherkompressionsproben.

Probenbezeichnung	Herstellungs-ID	Goldanteil c_{Au} [at%]	Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ [nm]	Mikroverzerrung ε_{rms}	Gitterkonstante a_0 [pm]	Bulkdichte ρ_{bulk} [g/cm ³]
nk-PdAu-40-1	PdAu140311-1 S3	11,7	10(3)	0,003(2)	391,2	12,101(2)
nk-PdAu-45-1	PdAu240111-2 S2	12,7	9(4)	0,004(3)	391,4	12,079(1)
nk-PdAu-45-2	PdAu140111-1 S1	12,6	9(3)	0,004(2)	391,2	12,090(1)
nk-PdAu-50-1	PdAu100211-2 S2	12,6	10(2)	0,003(2)	391,1	12,151(1)
nk-PdAu-60-1	PdAu191011-2 S1	15,4	9(2)	0,003(2)	391,9	12,235(1)
nk-PdAu-45-M-1	PdAu041010-2 S3	13,6	11(3)	0,003(2)	391,4	12,169(1)
nk-PdAu-60-M-1	PdAu191011-1 S1	10,8	11(4)	0,004(2)	390,9	12,241(1)
nk-PdAu-60-M-2	PdAu120811-1 S1	10,2	9(3)	0,004(2)	391,0	12,162(1)
gk-PdAu-45-1	PdAu120313-2 S2	13,4	10(3)	0,004(2)	391,1	11,989(1)

B Probenübersicht

ρ_{bulk} . Hierbei ist zu beachten, dass die angegebenen Daten der Probe gk-PdAu-45-1 nach der Herstellung mittels IGC und vor der Anlassprozedur erhoben wurden, wohingegen die Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ nach dem Heizen gemäß den Ausführungen in Abschnitt 7.1 $11,9 \mu\text{m}$ beträgt.

Auch das metallische Glas $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ wurde diesen Charakterisierungsschritten unterzogen, wobei sich eine Zusammensetzung aus 41,3 at% Palladium, 37,9 at% Nickel und 20,8 at% Phosphor sowie eine Bulkdicke von $9,404(1) \text{ g/cm}^3$ bestimmen ließen. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 7.4 gezeigt und bestätigt die vollständig amorphe Struktur der Probe. Darüber hinaus konnte zudem eine Vickershärte $\text{HV}_{0,1}$ von $546(20)$, eine Glasübergangstemperatur T_g von 275°C (s. Abschnitt 7.2) sowie mittels Ultraschallmessungen [72] ein Schermodul G von $34,9(6) \text{ GPa}$ und eine Poissonzahl ν von $0,414(1)$ ermittelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] E. O. HALL. *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*. Proceedings of the Physical Society. Section B (1951). **64**(9): 747–753. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.
- [2] N. J. PETCH. *The cleavage strength of polycrystals*. Journal of the Iron and Steel Institute (1953). **174**: 25–28.
- [3] M. A. MEYERS, A. MISHRA und D. J. BENSON. *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science (2006). **51**(4): 427–556. ISSN 0079-6425. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [4] A. LEIBNER, C. BRAUN, J. HEPPE, M. GREWER und R. BIRRINGER. *Plastic yielding in nanocrystalline Pd-Au alloys mimics universal behavior of metallic glasses*. Physical Review B (2015). **91**: 174110. doi:10.1103/PhysRevB.91.174110.
- [5] T. J. RUPERT, W. CAI und C. A. SCHUH. *Abrasive wear response of nanocrystalline Ni-W alloys across the Hall-Petch breakdown*. Wear (2013). **298-299**: 120–126. ISSN 0043-1648. doi:10.1016/j.wear.2013.01.021.
- [6] H. GLEITER. *Nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science (1989). **33**(4): 223–315. ISSN 0079-6425. doi:10.1016/0079-6425(89)90001-7.
- [7] K. S. KUMAR, H. VAN SWYGENHOVEN und S. SURESH. *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*. Acta Materialia (2003). **51**(19): 5743–5774. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2003.08.032. The Golden Jubilee Issue - Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh.
- [8] M. DAO, L. LU, R. J. ASARO, J. T. M. DE HOSSON und E. MA. *Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals*. Acta

- Materialia (2007). **55**(12): 4041–4065. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.038.
- [9] M. GREWER, C. BRAUN, J. LOHMILLER, P. A. GRUBER und R. BIRRINGER. *Dislocation scarcity makes room for grain-boundary mediated deformation in nanocrystalline PdAu alloys*. arXiv:1408.5049v1 (2014).
- [10] M. GREWER und R. BIRRINGER. *Shear shuffling governs plastic flow in nanocrystalline metals: An analysis of thermal activation parameters*. Physical Review B (2014). **89**: 184108. doi:10.1103/PhysRevB.89.184108.
- [11] W. L. JOHNSON und K. SAMWER. *A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence*. Physical Review Letters (2005). **95**: 195501. doi:10.1103/PhysRevLett.95.195501.
- [12] A. S. ARGON. *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers*. Cambridge University Press, Cambridge (2013). ISBN 978-0-521-82184-1.
- [13] C. A. SCHUH, T. C. HUFNAGEL und U. RAMAMURTY. *Mechanical behavior of amorphous alloys*. Acta Materialia (2007). **55**(12): 4067–4109. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.052.
- [14] C. A. SCHUH und A. C. LUND. *Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass*. Nature Materials (2003). **2**(7): 449–452. ISSN 1476-1122. doi:10.1038/nmat918.
- [15] A. C. LUND und C. A. SCHUH. *Yield surface of a simulated metallic glass*. Acta Materialia (2003). **51**(18): 5399–5411. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(03)00396-3.
- [16] A. C. LUND und C. A. SCHUH. *The Mohr-Coulomb criterion from unit shear processes in metallic glass*. Intermetallics (2004). **12**(10-11): 1159–1165. ISSN 0966-9795. doi:10.1016/j.intermet.2004.07.001.
- [17] A. C. LUND und C. A. SCHUH. *Strength asymmetry in nanocrystalline metals under multiaxial loading*. Acta Materialia (2005). **53**(11): 3193–3205. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.023.
- [18] J. R. TRELEWICZ und C. A. SCHUH. *The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation*. Acta Materialia (2007). **55**(17): 5948–5958. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2007.07.020.

- [19] P. E. DONOVAN. *A yield criterion for Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass*. Acta Metallurgica (1989). **37**(2): 445–456. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(89)90228-9.
- [20] R. VAIDYANATHAN, M. DAO, G. RAVICHANDRAN und S. SURESH. *Study of mechanical deformation in bulk metallic glass through instrumented indentation*. Acta Materialia (2001). **49**(18): 3781–3789. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(01)00263-4.
- [21] J. LU und G. RAVICHANDRAN. *Pressure-dependent flow behavior of Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass*. Journal of Materials Research (2003). **18**(9): 2039–2049. ISSN 2044-5326. doi:10.1557/JMR.2003.0287.
- [22] J. J. LEWANDOWSKI und P. LOWHAPHANDU. *Effects of hydrostatic pressure on the flow and fracture of a bulk amorphous metal*. Philosophical Magazine A (2002). **82**(17/18): 3427–3441. doi:10.1080/01418610208240453.
- [23] C. H. HSUEH, H. BEI, C. T. LIU, P. F. BECHER und E. P. GEORGE. *Shear fracture of bulk metallic glasses with controlled applied normal stresses*. Scripta Materialia (2008). **59**(1): 111–114. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.02.042.
- [24] A. L. GREER, Y. Q. CHENG und E. MA. *Shear bands in metallic glasses*. Materials Science and Engineering: R: Reports (2013). **74**(4): 71–132. ISSN 0927-796X. doi:10.1016/j.mser.2013.04.001.
- [25] A. KHALAJHEDAYATI und T. J. RUPERT. *Emergence of localized plasticity and failure through shear banding during microcompression of a nanocrystalline alloy*. Acta Materialia (2014). **65**: 326–337. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2013.10.074.
- [26] Y. IVANISENKO, T. WERZ, A. MINKOW, J. LOHMILLER, P. A. GRUBER, A. KOBBLER, L. KURMANAEVA und H.-J. FECHT. *Observation of shear band formation in nanocrystalline Pd-Au alloy during in situ SEM compression testing*. Journal of Materials Science (2013). **48**(19): 6841–6847. ISSN 0022-2461. doi:10.1007/s10853-013-7490-7.
- [27] L. KURMANAEVA, Y. IVANISENKO, J. MARKMANN, K. YANG, H.-J. FECHT und J. WEISSMÜLLER. *Work hardening and inherent plastic instability of nanocrystalline metals*. Physica Status Solidi RRL (2010). **4**(5-6): 130–132. ISSN 1862-6270. doi:10.1002/pssr.201004095.

- [28] C. J. YOUNGDAHL, P. G. SANDERS, J. A. EASTMAN und J. R. WEERTMAN. *Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pd*. Scripta Materialia (1997). **37**(6): 809–813. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/S1359-6462(97)00157-7.
- [29] P. G. SANDERS, J. A. EASTMAN und J. R. WEERTMAN. *Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium*. Acta Materialia (1997). **45**(10): 4019–4025. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(97)00092-X.
- [30] F. DALLA TORRE, H. V. SWYGENHOVEN und M. VICTORIA. *Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties*. Acta Materialia (2002). **50**(15): 3957–3970. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(02)00198-2.
- [31] J. LOHMILLER, M. GREWER, C. BRAUN, A. KOBLER, C. KÜBEL, K. SCHÜLER, V. HONKIMÄKI, H. HAHN, O. KRAFT, R. BIRRINGER und P. A. GRUBER. *Untangling dislocation and grain boundary mediated plasticity in nanocrystalline nickel*. Acta Materialia (2014). **65**: 295–307. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2013.10.071.
- [32] E. MA. *Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals*. Scripta Materialia (2003). **49**(7): 663–668. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/S1359-6462(03)00396-8. Viewpoint Set No. 31. Mechanical Properties of Fully Dense Nanocrystalline Metals.
- [33] A. HASNAOUI, H. VAN SWYGENHOVEN und P. M. DERLET. *Dimples on Nanocrystalline Fracture Surfaces as Evidence for Shear Plane Formation*. Science (2003). **300**(5625): 1550–1552. doi:10.1126/science.1084284.
- [34] Y. WANG, M. CHEN, F. ZHOU und E. MA. *High tensile ductility in a nanostructured metal*. Nature (2002). **419**: 912–915. ISSN 0028-0836. doi:10.1038/nature01133.
- [35] D. RITTEL, S. LEE und G. RAVICHANDRAN. *A shear-compression specimen for large strain testing*. Experimental Mechanics (2002). **42**(1): 58–64. ISSN 0014-4851. doi:10.1007/BF02411052.
- [36] D. RITTEL, G. RAVICHANDRAN und S. LEE. *Large strain constitutive behavior of OFHC copper over a wide range of strain rates using the shear compression specimen*. Mechanics of Materials (2002). **34**(10): 627–642. ISSN 0167-6636. doi:10.1016/S0167-6636(02)00164-3.

- [37] M. AMES, J. MARKMANN und R. BIRRINGER. *Mechanical testing via dominant shear deformation of small-sized specimen*. Materials Science and Engineering: A (2010). **528**(1): 526–532. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2010.09.049.
- [38] M. AMES, M. GREWER, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Nanocrystalline metals go ductile under shear deformation*. Materials Science and Engineering: A (2012). **546**: 248–257. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2012.03.061.
- [39] D. V. BACHURIN und P. GUMBSCH. *Accommodation processes during deformation of nanocrystalline palladium*. Acta Materialia (2010). **58**(16): 5491–5501. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2010.06.026.
- [40] D. V. BACHURIN und P. GUMBSCH. *Elastic and plastic anisotropy after straining of nanocrystalline palladium*. Physical Review B (2012). **85**(8): 085407. doi:10.1103/PhysRevB.85.085407.
- [41] J. MARKMANN, D. BACHURIN, L. SHAO, P. GUMBSCH und J. WEISSMÜLLER. *Microstrain in nanocrystalline solids under load by virtual diffraction*. EPL (2010). **89**(6): 66002. ISSN 0295-5075. doi:10.1209/0295-5075/89/66002.
- [42] J. RÖSLER, H. HARDERS und M. BÄKER. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage (2008). ISBN 978-3-8351-0240-8.
- [43] J. LUBLINER. *Plasticity Theory*. Dover Publications, Mineola, N.Y. (2008). ISBN 978-0-486-46290-5.
- [44] A. P. BORESI und R. J. SCHMIDT. *Advanced Mechanics of Materials*. John Wiley & Sons, New York [u.a.], 6. Auflage (2003). ISBN 978-0-471-43881-6.
- [45] G. GOTTSTEIN. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage (2007). ISBN 978-3-540-71104-9. doi:10.1007/978-3-540-71105-6.
- [46] D. GROSS, W. HAUGER, J. SCHRÖDER und W. A. WALL. *Technische Mechanik 2: Elastostatik*. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 12. Auflage (2014). ISBN 978-3-642-40966-0. doi:10.1007/978-3-642-40966-0.
- [47] R. VON MISES. *Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen*. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik (1928). **8**(3): 161–185. ISSN 1521-4001. doi:10.1002/zamm.19280080302.

- [48] Z. F. ZHANG, J. ECKERT und L. SCHULTZ. *Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass*. Acta Materialia (2003). **51**(4): 1167–1179. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(02)00521-9.
- [49] F. SCHLEICHER. *Der Spannungszustand an der Fließgrenze (Plastizitätsbedingung)*. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik (1926). **6**(3): 199–216. ISSN 1521-4001. doi:10.1002/zamm.19260060303.
- [50] D. C. DRUCKER und W. PRAGER. *Soil Mechanics and Plasticity Analysis of Limit Design*. Quarterly of Applied Mathematics (1952). **10**: 157–165.
- [51] D. HULL und D. J. BACON. *Introduction to Dislocations*. Butterworth Heinemann, Oxford, 4. Auflage (2001). ISBN 978-0-7506-4681-9.
- [52] A. S. ARGON. *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*. Oxford Series on Materials Modelling. Oxford University Press, Oxford (2008). ISBN 978-0-19-851600-2.
- [53] A. L. GREER und E. MA. *Bulk Metallic Glasses: At the Cutting Edge of Metals Research*. MRS Bulletin (2007). **32**: 611–619. ISSN 1938-1425. doi:10.1557/mrs2007.121.
- [54] W. KLEMENT, R. H. WILLENS und P. DUWEZ. *Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*. Nature (1960). **187**(4740): 869–870. ISSN 0028-0836. doi:10.1038/187869b0.
- [55] Y. LI, S. J. POON, G. J. SHIFLET, J. XU, D. H. KIM und J. F. LÖFFLER. *Formation of Bulk Metallic Glasses and Their Composites*. MRS Bulletin (2007). **32**: 624–628. ISSN 1938-1425. doi:10.1557/mrs2007.123.
- [56] F. SPAEPEN. *A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses*. Acta Metallurgica (1977). **25**(4): 407–415. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(77)90232-2.
- [57] H. WAGNER, D. BEDORF, S. KÜCHEMANN, M. SCHWABE, B. ZHANG, W. ARNOLD und K. SAMWER. *Local elastic properties of a metallic glass*. Nature Materials (2011). **10**(6): 439–442. doi:10.1038/nmat3024.
- [58] A. S. ARGON. *Plastic deformation in metallic glasses*. Acta Metallurgica (1979). **27**(1): 47–58. ISSN 0001-6160. doi:10.1016/0001-6160(79)90055-5.

- [59] D. KLAUMÜNZER, R. MAASS und J. F. LÖFFLER. *Stick-slip dynamics and recent insights into shear banding in metallic glasses*. Journal of Materials Research (2011). **26**(12): 1453–1463. ISSN 2044-5326. doi:10.1557/jmr.2011.178.
- [60] D. KLAUMÜNZER, A. LAZAREV, R. MAASS, F. H. DALLA TORRE, A. VINOGRADOV und J. F. LÖFFLER. *Probing Shear-Band Initiation in Metallic Glasses*. Physical Review Letters (2011). **107**: 185502. doi:10.1103/PhysRevLett.107.185502.
- [61] J. J. LEWANDOWSKI und A. L. GREER. *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*. Nature Materials (2006). **5**(1): 15–18. doi:10.1038/nmat1536.
- [62] Y. Q. CHENG, Z. HAN, Y. LI und E. MA. *Cold versus hot shear banding in bulk metallic glass*. Physical Review B (2009). **80**: 134115. doi:10.1103/PhysRevB.80.134115.
- [63] Z. HAN, W. F. WU, Y. LI, Y. J. WEI und H. J. GAO. *An instability index of shear band for plasticity in metallic glasses*. Acta Materialia (2009). **57**(5): 1367–1372. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2008.11.018.
- [64] S. XIE und E. P. GEORGE. *Size-dependent plasticity and fracture of a metallic glass in compression*. Intermetallics (2008). **16**(3): 485–489. ISSN 0966-9795. doi:10.1016/j.intermet.2007.11.013.
- [65] Z. HAN und Y. LI. *Cooperative shear and catastrophic fracture of bulk metallic glasses from a shear-band instability perspective*. Journal of Materials Research (2009). **24**(12): 3620–3627. ISSN 2044-5326. doi:10.1557/jmr.2009.0442.
- [66] Z. F. ZHANG, H. ZHANG, X. F. PAN, J. DAS und J. ECKERT. *Effect of aspect ratio on the compressive deformation and fracture behaviour of Zr-based bulk metallic glass*. Philosophical Magazine Letters (2005). **85**(10): 513–521. doi:10.1080/09500830500395237.
- [67] Z. HAN, H. YANG, W. F. WU und Y. LI. *Invariant critical stress for shear banding in a bulk metallic glass*. Applied Physics Letters (2008). **93**(23): 231912. doi:10.1063/1.3048869.
- [68] M. GREWER. *Untersuchung der grenzflächenelastischen Eigenschaften von nanokristallinem Palladium*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2008).

- [69] S. R. PHILLPOT, D. WOLF und H. GLEITER. *Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensional nanocrystalline material*. Journal of Applied Physics (**1995**). **78**(2): 847–861. doi:10.1063/1.360275.
- [70] C. E. KRILL und R. BIRRINGER. *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*. Philosophical Magazine A (**1998**). **77**(3): 621–640. doi:10.1080/01418619808224072.
- [71] R. BIRRINGER, C. E. KRILL und M. KLINGEL. *Orientation-phase-space-averaged properties of grain boundaries*. Philosophical Magazine Letters (**1995**). **72**(2): 71–77. doi:10.1080/09500839508241616.
- [72] M. GREWER, J. MARKMANN, R. KAROS, W. ARNOLD und R. BIRRINGER. *Shear softening of grain boundaries in nanocrystalline Pd*. Acta Materialia (**2011**). **59**(4): 1523–1529. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.016.
- [73] M. AMES, J. MARKMANN, R. KAROS, A. MICHELS, A. TSCHÖPE und R. BIRRINGER. *Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials*. Acta Materialia (**2008**). **56**(16): 4255–4266. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2008.04.051.
- [74] M. GREWER. *Plastische Verformungsprozesse in nanokristallinen Palladium-Gold-Legierungen: Dehnratenabhängige mechanische Prüfung und in-situ Diffraktion an Scherkompressionsproben*. Dissertation, Universität des Saarlandes (**2013**).
- [75] J. MARKMANN. *Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium*. Dissertation, Universität des Saarlandes (**2005**).
- [76] J. MARKMANN, P. BUNZEL, H. RÖSNER, K. W. LIU, K. A. PADMANABHAN, R. BIRRINGER, H. GLEITER und J. WEISSMÜLLER. *Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium*. Scripta Materialia (**2003**). **49**(7): 637–644. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/S1359-6462(03)00401-9. Viewpoint Set No. 31. Mechanical Properties of Fully Dense Nanocrystalline Metals.
- [77] A. TSCHÖPE, R. BIRRINGER und H. GLEITER. *Calorimetric measurements of the thermal relaxation in nanocrystalline platinum*. Journal of Applied Physics (**1992**). **71**(11): 5391–5394. ISSN 0021-8979. doi:10.1063/1.350560.

- [78] B. LECHTHALER. *Kalorimetrische Untersuchungen der Exzessenthalpien an nanokristallinen Palladiumlegierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2010).
- [79] M. J. DECKARM. *Untersuchungen zur Mechanik und Energetik von Scherprozessen in nanokristallinen Legierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2013).
- [80] E. ARZT. *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review*. *Acta Materialia* (1998). **46**(16): 5611–5626. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(98)00231-6.
- [81] V. YAMAKOV, D. WOLF, S. R. PHILLPOT und H. GLEITER. *Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation*. *Acta Materialia* (2002). **50**(1): 61–73. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/S1359-6454(01)00329-9.
- [82] J. WEISSMÜLLER, J. MARKMANN, M. GREWER und R. BIRRINGER. *Kinematics of polycrystal deformation by grain boundary sliding*. *Acta Materialia* (2011). **59**(11): 4366–4377. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2011.03.060.
- [83] H. VAN SWYGENHOVEN und P. M. DERLET. *Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals*. *Physical Review B* (2001). **64**: 224105. doi:10.1103/PhysRevB.64.224105.
- [84] J. W. CAHN, Y. MISHIN und A. SUZUKI. *Coupling grain boundary motion to shear deformation*. *Acta Materialia* (2006). **54**(19): 4953–4975. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2006.08.004.
- [85] M. LEGROS, D. S. GIANOLA und K. J. HEMKER. *In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films*. *Acta Materialia* (2008). **56**(14): 3380–3393. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2008.03.032.
- [86] Y. IVANISENKO, L. KURMANAEVA, J. WEISSMÜLLER, K. YANG, J. MARKMANN, H. RÖSNER, T. SCHERER und H.-J. FECHT. *Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains*. *Acta Materialia* (2009). **57**(11): 3391–3401. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.049.
- [87] R. J. ASARO und S. SURESH. *Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins*. *Acta*

- Materialia (2005). **53**(12): 3369–3382. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.047.
- [88] A. G. FRØSETH, P. M. DERLET und H. VAN SWYGENHOVEN. *Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance*. Acta Materialia (2004). **52**(20): 5863–5870. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2004.09.001.
- [89] Y. B. WANG, B. Q. LI, M. L. SUI und S. X. MAO. *Deformation-induced grain rotation and growth in nanocrystalline Ni*. Applied Physics Letters (2008). **92**(1): 011903. doi:10.1063/1.2828699.
- [90] Z. SHAN, E. A. STACH, J. M. K. WIEZOREK, J. A. KNAPP, D. M. FOLLSTAEDT und S. X. MAO. *Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel*. Science (2004). **305**(5684): 654–657. doi:10.1126/science.1098741.
- [91] Z. X. WU, Y. W. ZHANG, M. H. JHON und D. J. SROLOVITZ. *Anatomy of nanomaterial deformation: Grain boundary sliding, plasticity and cavitation in nanocrystalline Ni*. Acta Materialia (2013). **61**(15): 5807–5820. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.026.
- [92] A. C. LUND, T. G. NIEH und C. A. SCHUH. *Tension/compression strength asymmetry in a simulated nanocrystalline metal*. Physical Review B (2004). **69**(1): 012101. doi:10.1103/PhysRevB.69.012101.
- [93] J. SCHIØTZ, T. VEGGE, F. D. DI TOLLA und K. W. JACOBSEN. *Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals*. Physical Review B (1999). **60**(17): 11971–11983. doi:10.1103/PhysRevB.60.11971.
- [94] H. RÖSNER, J. MARKMANN und J. WEISSMÜLLER. *Deformation twinning in nanocrystalline Pd*. Philosophical Magazine Letters (2004). **84**(5): 321–334. doi:10.1080/09500830410001675687.
- [95] T. J. RUPERT. *Solid solution strengthening and softening due to collective nanocrystalline deformation physics*. Scripta Materialia (2014). **81**: 44–47. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.03.006.
- [96] A. STUKOWSKI, J. MARKMANN, J. WEISSMÜLLER und K. ALBE. *Atomistic origin of microstrain broadening in diffraction data of nanocrystalline solids*. Acta

- Materialia (2009). 57(5): 1648–1654. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2008.12.011.
- [97] U. F. KOCKS, A. S. ARGON und M. F. ASHBY. *Thermodynamics and Kinetics of Slip*, Band 19 von *Progress in materials science*. Pergamon Press, Oxford [u.a.] (1975). ISBN 0-08-017964-9.
- [98] M. AMES. *Miniaturisierung der shear compression specimen (SCS) und ihre Anwendung auf nanokristalline Metalle und Legierungen*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2015).
- [99] R. BIRRINGER, H. GLEITER, H.-P. KLEIN und P. MARQUARDT. *Nanocrystalline materials - An approach to a novel solid structure with gas-like disorder?* Physics Letters A (1984). 102(8): 365–369. ISSN 0375-9601. doi:10.1016/0375-9601(84)90300-1.
- [100] H. P. KLUG und L. E. ALEXANDER. *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley-Interscience, New York [u.a.], 2. Auflage (1974).
- [101] J. MARKMANN, V. YAMAKOV und J. WEISSMÜLLER. *Validating grain size analysis from X-ray line broadening: A virtual experiment*. Scripta Materialia (2008). 59(1): 15–18. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.02.056.
- [102] M. C. DAVIS. *Elastische und plastische Scherverformung: Charakterisierung der Verschiebungsgradienten und Dehnungen mittels digitaler Bild-Korrelationsanalyse*. Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes (2011).
- [103] A. G. M. STEINBACH. *Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Plastizität von nanokristallinen PdAu-Legierungen*. Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (2013).
- [104] E. VOCE. *The relationship between stress and strain for homogeneous deformation*. Journal of the Institute of Metals (1948). 74: 537–562.
- [105] N. J. M. FÈVRE. *Untersuchungen zur Plastizität nanokristalliner Pd-Au Legierungen*. Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (2012).
- [106] L. THILLY, S. VAN PETEGEM, P.-O. RENAULT, F. LECOUTURIER, V. VIDAL, B. SCHMITT und H. VAN SWYGENHOVEN. *A new criterion for elasto-plastic*

- transition in nanomaterials: Application to size and composite effects on Cu-Nb nanocomposite wires.* Acta Materialia (2009). 57(11): 3157–3169. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.021.
- [107] G. SAADA. *Hall-Petch revisited.* Materials Science and Engineering: A (2005). 400-401: 146–149. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2005.02.091. Dislocations 2004 - An International Conference on the Fundamentals of Plastic Deformation.
- [108] G. SAADA und T. KRUML. *Deformation mechanisms of nanograined metallic polycrystals.* Acta Materialia (2011). 59(7): 2565–2574. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2010.12.035.
- [109] P. LOWHAPHANDU, S. L. MONTGOMERY und J. J. LEWANDOWSKI. *Effects of superimposed hydrostatic pressure on flow and fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk amorphous alloy.* Scripta Materialia (1999). 41(1):19–24. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/S1359-6462(99)00128-1.
- [110] T. MUKAI, T. G. NIEH, Y. KAWAMURA, A. INOUE und K. HIGASHI. *Effect of strain rate on compressive behavior of a Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass.* Intermetallics (2002). 10(11-12): 1071–1077. ISSN 0966-9795. doi:10.1016/S0966-9795(02)00137-1.
- [111] J. HEPPE. *Kinetik und mechanische Eigenschaften von nanokristallinen Pd-Au-Legierungen.* Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (2011).
- [112] H. J. FROST und M. F. ASHBY. *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics.* Pergamon Press, Oxford, 1. Auflage (1982). ISBN 0-08-029338-7.
- [113] C. BRAUN. *Untersuchung der skalenabhängigen mechanischen Eigenschaften von nanokristallinem Palladium mit Indentationsmethoden.* Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2009).
- [114] J. WINKLER und H. AURICH. *Taschenbuch der Technischen Mechanik.* Carl Hanser Verlag, München, Wien, 8. Auflage (2006). ISBN 3-446-21247-7.
- [115] R. G. FECHNER. *Untersuchung zur fraktalen Vergrößerungskinetik nanokristalliner Metalle.* Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (2012).
- [116] P. MARX. *Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Plastizität von Stahl.* Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes (2012).

- [117] A. J. SCHWARTZ, M. KUMAR und B. L. ADAMS (Hg.). *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (2000). ISBN 0-306-46487-X.
- [118] F. J. HUMPHREYS. *Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction*. Journal of Materials Science (2001). **36**(16): 3833–3854. ISSN 0022-2461. doi:10.1023/A:1017973432592.
- [119] S. X. SONG und T. G. NIEH. *Direct measurements of shear band propagation in metallic glasses - An overview*. Intermetallics (2011). **19**(12): 1968–1977. ISSN 0966-9795. doi:10.1016/j.intermet.2011.06.018.
- [120] T. J. RUPERT. *Strain localization in a nanocrystalline metal: Atomic mechanisms and the effect of testing conditions*. Journal of Applied Physics (2013). **114**(3): 033527. doi:10.1063/1.4815965.
- [121] V. Y. GERTSMAN, M. HOFFMANN, H. GLEITER und R. BIRNINGER. *The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range*. Acta Metallurgica et Materialia (1994). **42**(10): 3539–3544. ISSN 0956-7151. doi:10.1016/0956-7151(94)90486-3.
- [122] J. LOHMILLER. *Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2013). doi:10.5445/KSP/1000031997.
- [123] A. G. M. STEINBACH. *Untersuchung der thermischen Aktivierungsparameter von thermisch equilibrierten nanokristallinen PdAu-Legierungen*. laufende Masterarbeit, Universität des Saarlandes.
- [124] I. A. OVID'KO und A. G. SHEINERMAN. *Special strain hardening mechanism and nanocrack generation in nanocrystalline materials*. Applied Physics Letters (2007). **90**(17): 171927. doi:10.1063/1.2734393.
- [125] I. A. OVID'KO und A. G. SHEINERMAN. *Enhanced ductility of nanomaterials through optimization of grain boundary sliding and diffusion processes*. Acta Materialia (2009). **57**(7): 2217–2228. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2009.01.030.

- [126] J. SCHÄFER und K. ALBE. *Influence of solutes on the competition between mesoscopic grain boundary sliding and coupled grain boundary motion*. Scripta Materialia (2012). **66**(5): 315–317. ISSN 1359-6462. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.11.031.
- [127] J. SCHÄFER und K. ALBE. *Competing deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys: Coupled motion versus grain boundary sliding*. Acta Materialia (2012). **60**(17): 6076–6085. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.044.
- [128] N. WANG, Z. WANG, K. T. AUST und U. ERB. *Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique*. Materials Science and Engineering: A (1997). **237**(2): 150–158. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/S0921-5093(97)00124-X.
- [129] M. J. DECKARM, T. TSCHARNTKE und R. BIRRINGER. *Redistribution of Excess Volume by Mechanical Deformation in Nanocrystalline Alloys*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI) (2015). **50**(3): MM 36.1. ISSN 0420-0195.
- [130] J. A. SHARON, H. A. PADILLA II und B. L. BOYCE. *Interpreting the ductility of nanocrystalline metals*. Journal of Materials Research (2013). **28**(12): 1539–1552. ISSN 2044-5326. doi:10.1557/jmr.2013.139.
- [131] S. PREIBISCH, S. SAALFELD und P. TOMANCAK. *Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions*. Bioinformatics (2009). **25**(11): 1463–1465. doi:10.1093/bioinformatics/btp184.
- [132] D. GROSS und T. SEELIG. *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikro-mechanik*. Springer, Berlin [u.a.], 5. Auflage (2011). ISBN 978-3-642-10195-3. doi:10.1007/978-3-642-10196-0.
- [133] D. HULL. *Fractography: observing, measuring and interpreting fracture surface topography*. Cambridge University Press, Cambridge [u.a.], 1. Auflage (1999). ISBN 0-521-64684-7.
- [134] E. F. RAUCH, J. PORTILLO, S. NICOLOPOULOS, D. BULTREYS, S. ROUVIMOV und P. MOECK. *Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction*. Zeitschrift für Kristallographie (2010). **225**(2-3): 103–109. doi:10.1524/zkri.2010.1205.

- [135] A. KOBLER. *Untersuchung von Deformationsmechanismen in nanostrukturierten Metallen und Legierungen mit Transmissionselektronenmikroskopie*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2015).
- [136] A. KOBLER, A. KASHIWAR, H. HAHN und C. KÜBEL. *Combination of in situ straining and ACOM TEM: A novel method for analysis of plastic deformation of nanocrystalline metals*. Ultramicroscopy (2013). 128: 68–81. ISSN 0304-3991. doi:10.1016/j.ultramic.2012.12.019.
- [137] F. BACHMANN, R. HIELSCHER und H. SCHAEBEN. *Texture Analysis with MTEX - Free and Open Source Software Toolbox*. Solid State Phenomena (2010). 160: 63–68. ISSN 1012-0394. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63.
- [138] F. BACHMANN, R. HIELSCHER und H. SCHAEBEN. *Grain detection from 2d and 3d EBSD data - Specification of the MTEX algorithm*. Ultramicroscopy (2011). 111(12): 1720–1733. ISSN 0304-3991. doi:10.1016/j.ultramic.2011.08.002.
- [139] X. W. GU, Z. WU, Y.-W. ZHANG, D. J. SROLOVITZ und J. R. GREER. *Microstructure versus Flaw: Mechanisms of Failure and Strength in Nanostructures*. Nano Letters (2013). 13(11): 5703–5709. doi:10.1021/nl403453h.
- [140] F. H. DALLA TORRE, D. KLAUMÜZER, R. MAASS und J. F. LÖFFLER. *Stick-slip behavior of serrated flow during inhomogeneous deformation of bulk metallic glasses*. Acta Materialia (2010). 58(10): 3742–3750. ISSN 1359-6454. doi:10.1016/j.actamat.2010.03.011.

Publikationsübersicht

- [1] M. AMES, M. GREWER, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Nanocrystalline metals go ductile under shear deformation*. Materials Science and Engineering: A (**2012**). **546**: 248-257. doi:10.1016/j.msea.2012.03.061.
- [2] J. LOHMILLER, M. GREWER, C. BRAUN, A. KOBLE, C. KÜBEL, K. SCHÜLER, V. HONKIMÄKI, H. HAHN, O. KRAFT, R. BIRRINGER und P. A. GRUBER. *Untangling dislocation and grain boundary mediated plasticity in nanocrystalline nickel*. Acta Materialia (**2014**). **65**: 295-307. doi:10.1016/j.actamat.2013.10.071.
- [3] M. GREWER, C. BRAUN, J. LOHMILLER, P. A. GRUBER und R. BIRRINGER. *Dislocation scarcity makes room for grain-boundary mediated deformation in nanocrystalline PdAu alloys*. arXiv:1408.5049v1 (**2014**).
- [4] A. LEIBNER, C. BRAUN, J. HEPPE, M. GREWER und R. BIRRINGER. *Plastic yielding in nanocrystalline Pd-Au alloys mimics universal behavior of metallic glasses*. Physical Review B (**2015**). **91**: 174110. doi:10.1103/PhysRevB.91.174110.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Personen bedanken, die mich in den vergangenen Jahren auf meinem Weg bis zur Fertigstellung der vorliegenden Dissertation unterstützt und begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt dabei:

Prof. Dr. Rainer Birringer für die Vergabe des interessanten Themas und die tolle Betreuung der Arbeit, die zahlreichen Diskussionen und Anregungen sowie die Unterstützung bei der Umsetzung eigener Ideen.

Prof. Dr. Christian Motz für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit anzufertigen.

Dr. Manuel Grewer, der sich in seiner Dissertation ebenfalls mit den mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen PdAu-Legierungen beschäftigt hat, für die großartige Zusammenarbeit bei unseren gemeinsamen Projekten und Messzeiten sowie die kompetente und schnelle Beratung bei Computerproblemen.

Dr. Markus Ames für die Einführung in die mechanische Prüfung von Scherkompressionsproben sowie die FEM-basierte Datenauswertung in Abaqus.

Andreas Leibner, Michael Deckarm und *Anja Steinbach*, die momentan mit mir die Mechanikabteilung am Lehrstuhl bilden, für die Mithilfe bei vielen kleinen und großen Aufgaben und natürlich die hilfreichen Gespräche und Diskussionen beim Zusammenschreiben der Arbeit, die mein Verständnis der Thematik immer weiter vertieften. *Anja Steinbach* und *Andreas Leibner* danke ich zudem für das sorgfältige Lesen des Manuskripts und *Michael Deckarm* für seine Begeisterung für die Automatisierung von Auswertungen, mit der er mich von entsprechenden Maßnahmen überzeugte.

Michael Davis, Nicole Fèvre und *Patrick Marx*, die im Rahmen der Forschergruppe ihre Bachelor- bzw. Staatsexamensarbeiten angefertigt und zur Weiterentwicklung und Etablierung von Scherkompressionsproben beigetragen haben.

Anja Sander für die Herstellung der edelgaskondensierten Proben und die Durchführung der Dichtemessungen.

Jörg Schmauch, der mir das Rasterelektronenmikroskop unzählige Stunden zur Bruchflächenanalyse überlassen hat, für seine Mithilfe bei den hochaufgelösten Bildern und der Probenpräparation.

Jörg Schwarz für die Konstruktion ausgefeilter Messaufbauten und Hilfsmittel, die die mechanische Prüfung von miniaturisierten SCS deutlich vereinfacht haben.

Dr. Jürgen Markmann, der dieses Projekt auch über seine Saarbrücker Zeit hinaus interessiert verfolgt und durch Diskussionen und Anregungen vorangebracht hat.

Dr. Aaron Kobler, Robby Prang und *Dr. Christian Kübel* für die FIB-Präparation und die ACOM-TEM-Untersuchung der Bruchflächen.

Dr. Jochen Lohmiller und *Dr. Patric Gruber* für die Kooperation bei den beiden Messzeiten an der ESRF in Grenoble.

Dr. Benjamin Klusemann für die ausführliche Beantwortung meiner Fragen zur kontinuumsmechanischen Plastizitätstheorie.

Dr. Andreas Tschöpe für seine Mithilfe bei organisatorischen Angelegenheiten.

allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima und die zahlreichen Aktivitäten. Um niemanden zu vergessen, verzichte ich an dieser Stelle auf die Nennung von Namen.

Karl Ackermann für das Korrekturlesen der Arbeit.

meinen Eltern *Monika* und *Urban Braun*, meiner Familie und meinen Freunden für die tolle Motivation und Unterstützung, die ich während des Studiums und der Promotion erfahren durfte.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ort, Datum

Unterschrift