

Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von spröden Schicht-und Kompaktsystemen durch Deformation kleiner Volumina

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)

vorgelegt der
Mathematisch – Naturwissenschaftlich – Technischen Fakultät
(mathematisch – naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Susan Enders
geb. am 19.01.1972 in Halle / Saale

Gutachter:

1. Prof. Dr. P.Grau (Halle)
2. Prof. Dr. H.Beige (Halle)
3. Prof. Dr. P.Paufler (Dresden)

Halle (Saale), 04.02.2000

1 Einleitung	1
2 Bestimmung der mechanischen Kenngrößen durch Punktbelastung	4
2.1 Elastische Deformation des isotropen Halbraumes	4
2.2 Elastisch-plastische Deformation des isotropen Halbraumes	9
2.3 Dynamische Materialbeanspruchung durch Ritzen	15
2.4 Der Einfluß von Beschichtungen auf die mechanischen Eigenschaften von Kompaktsystemen	17
2.4.1 Bestimmung der Modifikation des tribologischen Verhaltens von Kompaktmaterialien durch Beschichtung	17
2.4.2 Die Auswertung des Härtegradienten in Schichtsystemen	18
3 Die Meßsysteme – Aufbau und Wirkungsweise	22
3.1 Tangentialkraftmessung mit dem Nanoindenter® II	22
3.2 Topographische Untersuchungen mit dem integrierten Atomkraftmikroskop	28
3.3 Probenmaterial und Präparation	29
4 Lokale Deformation oberflächennaher Volumenbereiche	31
4.1 Charakterisierung der Indentergeometrie durch die Indenterflächenfunktion	31
4.1.1 Einfluß der Indentergeometrie auf das Spannungsfeld	39
4.1.2 Einfluß einer Tangentialkraft auf das Spannungsfeld	41
4.2 Ableitung der tribologischen Kenngrößen aus dem statischen Belastungsfall	44
4.3 Verformungsverhalten glasartiger spröder Substanzen	50
4.4 Wall- und Rißbildung an der Oberfläche außerhalb des Kontaktes	52

4.4.1	Wallbildung und Einsinkeffekte an Eindrücken und Ritzspuren	52
4.4.2	Rißbildung und Abplatzungserscheinungen an Eindrücken und Ritzspuren	60
5	Der Zusammenhang zwischen Verformungsmechanismus und mechanischen Eigenschaften	64
5.1	Charakterisierung spröder und duktiler Kompaktmaterialien durch tribologische Parameter	64
5.2	Auswertung des Härtegradienten in Verbundsystemen mittels statischem Eindruckversuch	72
5.3	Tribologische Charakterisierung der Verbundsysteme	81
6	Zusammenfassung	86
7	Literaturverzeichnis	90

1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik und Mikroelektronik stellen durch ihre Weiterentwicklung immer speziellere Anforderungen an die von ihnen verwendeten Materialien. Für viele Anwendungen ist daher die Optimierung der Materialoberfläche von entscheidender Bedeutung. Eine Oberflächenoptimierung kann entweder durch dünne Schichten oder spezielle Oberflächenbehandlungen erreicht werden.

Obwohl dabei große Fortschritte erzielt wurden, ist die Charakterisierung der Oberflächen hinsichtlich ihrer mechanischen und tribologischen Eigenschaften noch im anfänglichen Stadium begriffen. Große Probleme bereiten zum Beispiel das Verständnis und die theoretische Erfassung von Verschleiß- und Versagensvorgängen in Schicht- und Verbundsystemen unter bestimmten äußeren Beanspruchungen. Die grundlegenden Verschleißmechanismen wie Adhäsion, Abrasion und Erosion können für viele Systeme bisher kaum befriedigend erklärt werden.

Durch den Oberflächenbehandlungs- oder Beschichtungsprozeß werden Mikrostrukturen entwickelt, welche im Vergleich zum Kompaktmaterial signifikant das mechanische Verhalten verändern. Erfahrungen und zahlreiche Experimente belegen ebenfalls, daß die spezifischen Eigenschaften kleiner Materialvolumina an der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen von Festkörpern und Verbundsystemen häufig maßgeblich die Eigenschaften des Gesamtsystems bestimmen.

Mechanische Kenngrößen wie Härtewerte, Elastizitätsmodul, Fließspannung und Reibungskoeffizient in diesen Volumenbereichen zu bestimmen, ist Aufgabe der Nanohärtemessung beziehungsweise der Nanotribologie. Die dabei verwendeten Methoden reichen von Nanoeindruck- über –ritzexperimente bis zu Messungen der Oberflächentopographien mittels Atomkraftmikroskopie. Die analytische Beurteilung der Ergebnisse befindet sich in ständiger Diskussion. Die größten Fortschritte wurden bisher dabei bei der Interpretation und Auswertung der Ergebnisse aus den Eindruckexperimenten erzielt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese bisherigen Erfahrungen bei der Charakterisierung von spröden Oberflächen und Beschichtungen zu nutzen und durch gezielte Experimente das grundlegende Zusammenspiel zwischen Oberflächenbeanspruchung in kleinen Volumina und Antwortfunktion des Materials herauszuarbeiten. Dabei werden sowohl Eindruckexperimente und Ritzexperimente im Nanometerbereich an spröden und duktilen Kompaktmaterialien als auch an spröden Schichtsystemen, hergestellt aus dem Sol-Gel-Prozeß, durchgeführt.

Die bisherige Auswertung der Ergebnisse tribologischer Experimente beschränkte sich lediglich auf die optische Beurteilung der sichtbaren Oberflächenschädigung wie Art und Form der Absplittungsvorgänge, Ritzlocken- oder Wallbildung an den Ritzseitenkanten. Durch registrierende Meßsysteme und Ultraschalldetektoren wurde es in den letzten Jahren auch möglich, bei Ritzversuchen an beschichteten Verbundsystemen eine sogenannte kritische Kraft zu erfassen, bei der die Schicht sich vom Substrat löst. Diese wird als ein Maß für die Haftfestigkeit der Schicht angesehen. Eine physikalisch fundierte Auswertung und damit die Möglichkeit einer gezielten Modifikation der Schichteigenschaften ist damit aber nicht gegeben.

Der elementare Weg zur Analyse der komplexen Natur des tribologischen Verhaltens einer Einzelrauheit, welche entlang einer Festkörperoberfläche bewegt wird, ist der Ritzversuch mit spitzen Indentern vom Vickers- oder Berkovich- Typ. In dieser Arbeit wird dieser Test verwendet, um an Kompaktmaterialien mit verschiedensten mechanischen Eigenschaften die fundamentalen Prozesse der Reibung und Furchung zu untersuchen. Zur Auswertung dieser Experimente wurde, ausgehend von den Grundlagen in Kapitel 2, ein analytischer Ansatz entwickelt, welcher in Kapitel 4 vorgestellt wird.

Dieser Ansatz erlaubt eine vollständige Interpretation der durch die Experimente gefundenen und im Gegensatz zu den klassischen Reibungsgesetzen stehenden Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten sowohl für den Gleitreibungs- als auch für den Furchungsprozeß während des Ritzvorganges. Auf der Grundlage der dort erhaltenen Ergebnisse ist es weiterhin möglich, eine Abschätzung der wirkenden Kräfte zu geben, bei der die tribologische Beanspruchung zwischen den Partnern des tribologischen Systems ein Minimum erreicht. Besonderes Augenmerk wird dabei auch auf den Einfluß zusätzlich wirkender Adhäsionskräfte auf das Reibungsverhalten von Indenter und Festkörperoberfläche gelegt.

Die Schichtsysteme werden sowohl hinsichtlich ihres mechanischen Verhaltens im Eindruck- als auch im Ritztest charakterisiert. Nach dem in Kapitel 2 vorgestellten Master-Kurven-Konzept ist es möglich, die Eigenschaften der Schichten von denen des Substrates zu trennen. Mittels dieser Methode werden in Kapitel 5 Härteverlauf und Elastizitätsmodul der Beschichtungen unabhängig vom Einfluß des Substrates bestimmt. Dabei wird deutlich, wie stark die Temperbedingungen bei der Herstellung auf die mechanischen Parameter der Schichten einwirken.

Die Ergebnisse der Master-Kurven-Auswertung werden in den, an den Kompaktproben erfolgreich erprobten, analytischen Ansatz zur Interpretation des Reibungsverhaltens der Schichten übernommen. Durch den weiteren Vergleich der dadurch erhaltenen tribologischen Parameter mit denen des Substrates und dem kompakten Schichtmaterial SiO_2

wird eine vollständige mechanische Charakterisierung der Verbundsysteme in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen möglich.

Neben der analytischen Auswertung der Kontaktexperimente unter hoher lokaler Belastung spielt die Untersuchung des deformierten Oberflächenbereiches in und außerhalb der Kontaktfläche ebenfalls eine entscheidende Rolle beim Verständnis der elementaren Deformationsprozesse.

Da die konventionelle Methode zur Analyse der Oberflächenschädigungen mittels optischer Mikroskope bei den im Nanometerbereich der Oberflächen erzeugten Eindrücken und Ritzspuren aufgrund ihrer Auflösungsgrenze im Bereich der Lichtwellenlänge nicht mehr anzuwenden ist, wurden topographische Untersuchungen mit einem Atomkraftmikroskop (AFM) eingesetzt. Durch eine für die mechanischen Messungen im Nanometerbereich bisher einzigartige Kombination von Meßsystem und AFM war dies ohne verfälschende Modifikation der Oberfläche durch zusätzliche Belegung mit Feuchtigkeit und/oder Erschütterungen möglich.

Die auf diese Art möglichen detaillierten Untersuchungen ganz spezieller Bereiche wie Eindruckkanten und Ritzspurenden liefern Erkenntnisse über wirkende Deformationsprozesse wie zum Beispiel die Wallbildung an Gläsern. Des weiteren geben sie Erklärungen zu manchen bis dahin schwer zu verstehenden Meßergebnissen im Ritzversuch an den Schichtsystemen. Einige ausgewählte Beispiele dieser Atomkraftmessungen werden in Kapitel 4 erläutert.

2 Bestimmung der mechanischen Kenngrößen durch Punktbelastung

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen vorgestellt, die für die Ableitung der mechanischen Kenngrößen aus den Experimenten unter hoher lokaler Deformation notwendig sind.

Durch die lokalisierte Natur des bei diesen Experimenten entstehenden Spannungsfeldes ergeben sich Spannungs-Dehnungs-Beziehungen, welche wertvolle Informationen über die elastisch-plastischen Eigenschaften des getesteten Materials enthalten. Diese speziellen Eigenschaften sind im allgemeinen nicht durch einaxiale Druck- oder Zugversuche zu erhalten. Der Deformationsvorgang kann prinzipiell in zwei Bereiche unterteilt werden:

- a) rein elastische Deformation
- b) inelastische Deformation mit zusätzlichen Anteilen aus plastischen und / oder viskosen Deformationsprozessen

Die Stärke des Kontaktdrucks bestimmt, welcher Bereich bei den Eindrucksexperimenten dominiert.

Bei den Experimenten handelt es sich sowohl um statische Eindruck- als auch um dynamische Ritzexperimente. Für diese Fälle werden prinzipiell zwei Kraft-Wirkungsrichtungen unterschieden. Daher werden die Größen, welche senkrecht (normal) zur Oberfläche wirken mit dem Index "N" (z.B. F_N) bezeichnet, während die Größen, welche parallel (tangential) zur Oberfläche wirksam sind, mit dem Index "T" (z.B. F_T) gekennzeichnet sind.

2.1 Elastische Deformation des isotropen Halbraumes

Die Beschreibung des elastischen Kontaktes zwischen zwei sich berührenden Körpern erfordert zum einen die genaue Kenntnis der Druckverteilung innerhalb des Kontaktbereiches und zum anderen die sich dadurch ergebenden Oberflächenverschiebungen an jeder Stelle innerhalb und außerhalb der Kontaktfläche.

Die erste befriedigende Analyse der Kontaktspannungen zwischen zwei elastischen Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 , bei Annäherung ihrer Kugelmittelpunkte lieferte Heinrich Hertz [Her82]. Durch das Studium Newtonscher Interferenzringe zwischen zwei

Glaslinsen wurde sein Interesse an einem möglichen Zusammenhang zwischen der Form und Größe der Interferenzerscheinungen und der Größe der elastischen Deformation der Linsenoberflächen aufgrund eines Kontaktdruckes zwischen ihnen geweckt.

Die erste Annahme der aus diesen Überlegungen resultierenden Theorie ist, daß jeder der am Kontakt beteiligten Körper als ein elastischer Halbraum angesehen wird. Das bedeutet, daß die Abmessungen des Körpers R groß gegenüber den Dimensionen des Kontaktradius a sind ($a \ll R$). Diese Annahme ist gleichbedeutend mit einer Vorgabe $\varepsilon \ll 1$ (ε ...Dehnung) da gilt, $\varepsilon = \xi \cdot \frac{a}{R}$ ($\xi \approx 0,2$). Sie erfüllt damit die Linearitätsbedingungen für den Hookeschen Bereich. Dadurch vereinfachen sich die Randbedingungen der elastischen Kontakttheorie:

- die Kontaktspannungen sind auf den Kontaktbereich konzentriert; außerhalb der Kontaktzone fallen sie in ihrer Intensität exponentiell ab,
- die Kontaktspannungen hängen selbst nicht von der Form der Körper außerhalb der Kontaktzone ab.

Des weiteren geht Hertz von kompakten Oberflächen der Körper aus, wobei die gegenseitige Verschiebung sich berührender Kontaktflächen reibungsfrei erfolgen soll. Das bedeutet, es gibt nur eine Druckwirkung in Richtung der z-Achse, d.h. normal zur Oberfläche. Es treten keine Scherspannungen durch Reibung in der Kontaktzone auf.

Für diese Kontaktbedingungen ergibt sich nach [Her82] folgende Druckverteilung $p(r)$ in der Kontaktfläche $z = 0$:

$$p(r) = p_0 \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad (2-1)$$

p_0 ...maximaler Kontaktdruck

Die wirkende Einzelkraft $F_N = p_m \cdot \pi \cdot a^2$ ergibt sich aus der Integration von (2-1):

$$F_N = \pi \cdot a^2 \int_0^a p(r) \cdot dr = \frac{2}{3} \cdot p_0 \cdot \pi a^2 \quad (2-2)$$

d.h. der Maximaldruck p_0 ist das 3/2-fache des mittleren Kontaktdrucks p_m .

Durch die Überlagerung von Einzellasten im Bereich der Kontaktzone ergeben sich die Normalverschiebungen für jede Kugel als Funktion des Abstandes r wie folgt:

$$u_{z,i} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \cdot \frac{\pi \cdot p_0}{4a} \cdot (2a^2 - r^2) \quad \text{für } r \leq a, i = 1, 2 \quad (2-3)$$

Der Druck, der auf eine Kugel mit dem Radius R_1 wirkt, ist gleich dem Druck auf die Kugel mit dem Radius R_2 . Die Einzelverschiebungen $u_{z,i}$ addieren sich zu einer Gesamtverschiebung u_z . Daher gilt für den reduzierten Elastizitätsmodul:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (2-4)$$

Durch die Addition der Einzelverschiebungen $u_{z,i}$ von (2-3) und dem geometrischen Beitrag der Kugelgeometrien ergeben sich folgende Gleichungen für den Kontaktradius a und den mittleren Kontaktdruck p_m :

$$a = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{F_N \cdot R}{E^*} \right)^{1/3} \quad (2-5)$$

mit $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ und

$$p_m = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{6}{\pi^3} \cdot \frac{F_N \cdot E^{*2}}{R^2} \right)^{1/3} = \frac{2}{3} \cdot p_0 \quad (2-6)$$

Die Annäherung der beiden Kugelmittelpunkte δ läßt sich danach wie folgt berechnen:

$$\delta = \left(\frac{9 \cdot F_N^2}{16 \cdot R \cdot E^{*2}} \right)^{1/3} \quad (2-7)$$

Für den Fall einer Kugel auf einer unendlichen Halbebene geht $R_2 \rightarrow \infty$, R ist gleich R_1 und δ entspricht der gemessenen Eindringtiefe h . Dabei gilt: $h = \frac{a^2}{R}$ (vgl. auch (2-5) und (2-7)).

Für einige weitere analytische Ableitungen in dieser Arbeit wird auch die, im Vergleich zur Hertzschen Theorie allgemeinere Theorie von Sneddon [Sned65] verwendet. Durch die Verwendung von Hankel-Transformationen war es möglich, das elastische Kontaktproblem sich berührender Körper mit willkürlicher Geometriefunktion für den axialsymmetrischen Fall zu berechnen.

Dieser Ansatz führte zu zwei Integralgleichungen (2-8) beziehungsweise (2-9) für die Eindringtiefe h und der dazu notwendigen Kraft F_N als Lösung des bereits beschriebenen Randwertproblems zur Berechnung der Verschiebungen und der Druckverteilung im Kontaktbereich. Die Integralgleichungen besitzen Lösungen für die allgemeinen Fälle, in denen die Berandung des eindringenden Körpers (Indenter) in Zylinderkoordinaten (r, ϕ, z) in der Form $z=f(r)$ angegeben wird:

$$h = \int_0^1 \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (2-8)$$

$$F_N = \frac{4 \cdot G \cdot a}{1 - \nu} \cdot \int_0^1 \frac{x^2 \cdot f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1 - x^2}} \quad (2-9)$$

G ...Schubmodul; ν ...Poisson-Zahl; $x = r/a$; $f'(x)$... Ableitung der Geometriefunktion $f(x)$ zur Beschreibung der Indenterberandung

Dieser Ansatz ermöglicht eine Beschreibung der Druckverteilung und der Verschiebungen innerhalb der Kontaktfläche $r \leq a$ und eine Aussage zur Form der deformierten Oberfläche außerhalb des Kontaktes $r > a$ für axialsymmetrische Indenterfunktionen. Bei Verwendung eines sphärischen Eindringkörpers ergeben die Ansätze von Sneddon wieder die Hertzischen Ausdrücke, welche damit einen Spezialfall der Sneddon - Theorie darstellt.

Beide Theorien berücksichtigen noch nicht den Einfluß von zusätzlich wirkenden Adhäsionskräften für das elastische Kontaktproblem. Für große Kräfte und damit Kontaktdrücke können diese auch vernachlässigt werden. Bei Abnahme der Kraft $F_N \rightarrow 0$ kann jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Größe der Kontaktfläche und der Eindringtiefe mehr festgestellt werden, so wie es zum Beispiel für die Hertzische Theorie in Gleichung (2-5) angegeben ist.

Die beste Beschreibung dieses Problems liefert die Theorie von Johnson, Kendall und Roberts (JKR-Theorie) [Joh71]. Sie gibt eine Erklärung für die Zug- und Druckspannungsverteilung innerhalb der Kontaktzone unter Berücksichtigung der Adhäsion.

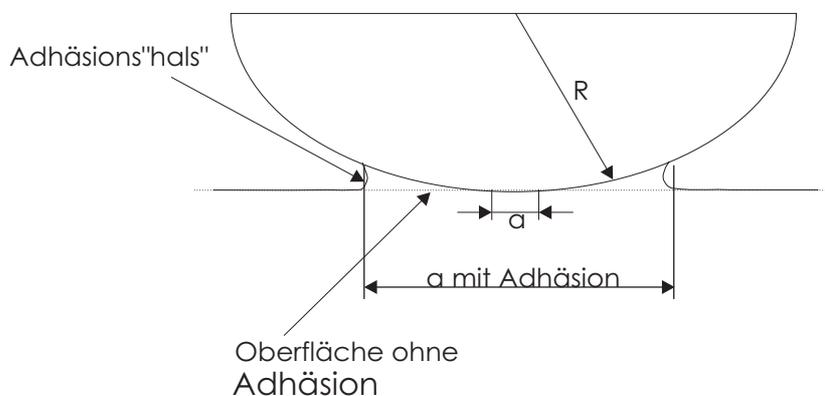


Abbildung 2-1: Veränderung des Kontaktradius durch Wirkung von Adhäsionskräften

Durch die Wirkung von Oberflächenkräften kommt es zur Ausbildung eines sogenannten „Adhäsions-Halses“ (Abbildung 2-1). Er eliminiert die Singularität am Scheitelpunkt der Peripherie des Hertz-Kontaktes. Durch die zusätzlich wirkenden Adhäsionskräfte bleibt eine endliche Kontaktzone bestehen, auch wenn von außen keine Druckkraft mehr aufgebracht wird. Interessanterweise ist es nun nicht mehr möglich, durch eine ständig wachsende Zugkraft den Kontaktbereich kontinuierlich zu verringern. Statt dessen kommt

es durch mechanische Instabilitäten bei einer kritischen Kraft F_c zu einem abrupten Kontaktverlust. Diese kritische Zugkraft läßt sich nach [Joh71] wie folgt berechnen:

$$F_c = -\frac{3}{2} \cdot \pi \cdot R \cdot \gamma \quad (2-10)$$

γ ...Gesamtwirkung der Grenzflächenenergien der am Kontakt beteiligten Materialien

Der dazugehörige kritische Kontaktradius a_c ergibt sich zu :

$$a_c = \left(\frac{3}{2} \cdot E^* \cdot R \cdot F_c \right)^{1/3} \quad (2-11)$$

Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Kontaktradius und wirkender äußerer Kraft unter Berücksichtigung von Adhäsionskräften:

$$a^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{E^*} \cdot \left(F_N + F_{Adh} + \sqrt{2F_{Adh} \cdot F_N + F_{Adh}^2} \right) \quad (2-12)$$

mit $F_{Adh} = 3 \cdot \pi \cdot R \cdot \gamma$

Für $\gamma = 0$ reduziert sich dieser Ansatz auf den der klassischen Hertz-Theorie.

Der Unterschied zwischen den Verhältnissen von Kontaktradius zur wirkenden Kraft mit und ohne Berücksichtigung von Adhäsionskräften ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

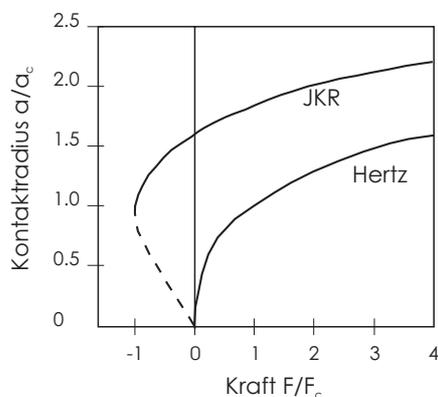


Abbildung 2-2: Kontaktradius als Funktion der Normalkraft F_N für das elastische Kontaktproblem einer Kugel auf einem unendlichen Halbraum; Vergleich : berechnet nach Hertz –Theorie und der JKR-Theorie nach [Dür96]

Da es sich in dieser Arbeit ausschließlich um Deformationen kleiner Volumina, das heißt Eindringtiefen und Kräfte in nm beziehungsweise nN bis mN Bereich handelt, müssen daher für die folgenden Ableitungen auch Effekte durch Adhäsionskräfte berücksichtigt werden.

2.2 Elastisch-plastische Deformation des isotropen Halbraumes

Durch weitere Verstärkung des Kontaktdruckes p kann das deformierte Material den Zustand der rein reversiblen elastischen Verformung nicht mehr aufrechterhalten. Ab einer kritischen Kraft erfolgt der Übergang zur nichtreversiblen elastisch-plastischen Deformation. Die Kraft, bei der das plastische Fließen einsetzt, wird durch Fließkriterien bestimmt. Diese beschreiben den Zusammenhang zwischen der materialspezifischen Scherfestigkeit Y und der wirkenden Scherspannung τ .

Für das Kontaktproblem einer Kugel mit dem Radius R auf einer unendlichen Halbebene läßt sich das dabei entstehende Spannungsfeld wie folgt berechnen (siehe dazu z.B. [Law98]). Bekannt sind dabei die Normalkraft F_N , sowie die Poissonzahl ν und der Elastizitätsmodul E der Kugel beziehungsweise der unendlichen Halbebene. Der Kontaktradius a und der mittlere Kontaktdruck p_m lassen sich durch Gleichung (2-5) beziehungsweise (2-6) berechnen, wobei R der Kugelradius ist. Die Spannungskomponenten des Feldes selbst werden in Zylinderkoordinaten angegeben. Dabei ist die z -Achse, die normal zur Oberfläche der Halbebene und in Richtung der Normalkraft gerichtet ist, die Symmetrieachse.

Mit:

$$u(r, z) = \frac{1}{2} \left[(r^2 + z^2 - a^2) + \left[(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4a^2 \cdot z^2 \right]^{1/2} \right]$$

ergeben sich die Komponenten des Spannungsfeldes nach [Law98] zu:

$$\sigma_{N_r}(r, z) = \frac{3}{2} p_m \cdot \left(\begin{aligned} & \frac{1-2\nu}{3} \cdot \frac{a^2}{r^2} \cdot \left[1 - \left(\frac{z}{\sqrt{u(r, z)}} \right)^3 \right] + \left(\frac{z}{\sqrt{u(r, z)}} \right)^3 \cdot \frac{a^2 \cdot u(r, z)}{u^2(r, z) + a^2 \cdot z^2} \dots \\ & + \frac{z}{\sqrt{u(r, z)}} \cdot \left[u(r, z) \cdot \frac{1-\nu}{a^2 + u(r, z)} + (1+\nu) \cdot \frac{\sqrt{u(r, z)}}{a} \cdot \arctan \left(\frac{a}{\sqrt{u(r, z)}} \right) - 2 \right] \end{aligned} \right)$$

$$\sigma_{N_\phi}(r, z) = -\frac{3}{2} p_m \cdot \left(\begin{aligned} & \frac{1-2\nu}{3} \cdot \frac{a^2}{r^2} \cdot \left[1 - \left(\frac{z}{\sqrt{u(r, z)}} \right)^3 \right] \dots \\ & + \frac{z}{\sqrt{u(r, z)}} \cdot \left[2\nu + u(r, z) \cdot \frac{1-\nu}{a^2 + u(r, z)} - (1+\nu) \cdot \frac{\sqrt{u(r, z)}}{a} \cdot \arctan \left(\frac{a}{\sqrt{u(r, z)}} \right) \right] \end{aligned} \right)$$

$$\sigma_{N_z}(r, z) = -\frac{3}{2} p_m \cdot \left(\frac{z}{\sqrt{u(r, z)}} \right)^3 \cdot \frac{a^2 \cdot u(r, z)}{u^2(r, z) + a^2 \cdot z^2}$$

$$\sigma_{N_{rz}}(r, z) = -\frac{3}{2} p_m \cdot \frac{r \cdot z^2}{u^2(r, z) + a^2 \cdot z^2} \cdot \frac{a^2 \cdot \sqrt{u(r, z)}}{a^2 + u(r, z)}$$

Die Hauptspannungen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ergeben sich daraus wie folgt :

$$\sigma_1(r, z) = \frac{\sigma_{N_r}(r, z) + \sigma_{N_z}(r, z)}{2} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_r}(r, z) - \sigma_{N_z}(r, z)}{2} \right)^2 + \sigma_{N_{rz}}^2(r, z)}$$

$$\sigma_2(r, z) = \sigma_{N_\phi}(r, z)$$

$$\sigma_3(r, z) = \frac{\sigma_{N_r}(r, z) + \sigma_{N_z}(r, z)}{2} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_r}(r, z) - \sigma_{N_z}(r, z)}{2} \right)^2 + \sigma_{N_{rz}}^2(r, z)}$$

Der Einsatz des plastischen Fließens wird bestimmt durch ein Fließkriterium. Zur Verfügung stehen nach [Joh89]:

- Das Scherspannungs-Energie-Kriterium von von Mises (1913), welches unter Beachtung der Gestaltänderungsarbeit abgeleitet wurde

$$\frac{1}{6} \cdot \left\{ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right\} = k^2 = \frac{2}{3} Y \quad (2-13)$$

k...kritische Fließspannung für einfache Scherbeanspruchung

- Das Kriterium der maximalen Scherspannungen von Tresca (1864), wonach plastische Verformung nur dann auftritt, wenn die Differenz der maximalen Hauptspannungen den Wert der Fließspannung erreicht:

$$\max \left\{ |\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2 - \sigma_3|, |\sigma_3 - \sigma_1| \right\} = 2k = Y \quad (2-14)$$

Y...kritische Fließspannung für einfache Druckbeanspruchung

- Das Fließkriterium der maximalen reduzierten Spannungen:

$$\max \left\{ |\sigma_1 - \sigma|, |\sigma_2 - \sigma|, |\sigma_3 - \sigma| \right\} = k = \frac{2}{3} Y \quad (2-15)$$

$$\text{mit } \sigma = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}{3}$$

Der Unterschied zwischen den Kriterien von Tresca und Mises ist sehr gering, für die hier betrachteten Fälle nach [Joh89] sogar nahezu verschwindend. Da das Tresca-Kriterium mathematisch einfacher zu handhaben ist, wird diesem in der Praxis und auch in dieser Arbeit der Vorzug gegeben.

Für das hier behandelte Kontaktproblem treten die maximalen Scherspannungen entlang der Symmetrieachse z auf. So ergibt sich aus (2-14) für diesen Fall an der Stelle $r=0$:

$$\tau_{\max}(z) = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3| = p_0 \cdot \left[-(1-\nu) \cdot \left\{ 1 - \arctan \frac{a}{z} \right\} + \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{1 + z^2/a^2} \right) \right] \quad (2-16)$$

Der Ort maximaler Scherspannungen berechnet sich entsprechend der Minimumbedingung $\frac{\partial \tau_{\max}(z)}{\partial z} = 0$ zu $z_{\max} = 0.47a$. Hier setzt plastisches Fließen ein, wenn der Wert für $(\tau_{\max}(z))_{\max}$ die Bedingungen der Fließkriterien erfüllt.

Die Trajektorien der Scherspannung wurden für $\frac{\tau_{\max}(r, z)}{p_0}$ berechnet und sind für dieses

Kontaktproblem in Abhängigkeit vom Radius r und der Tiefe z in Abbildung 2-3 dargestellt.

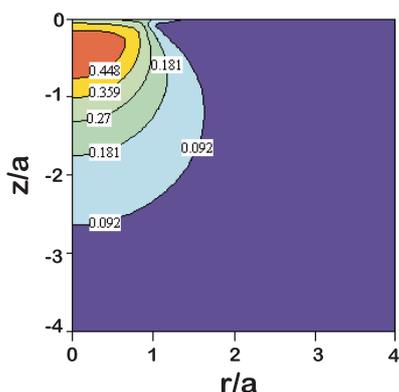


Abbildung 2-3: Linien konstanter relativer Scherspannung $\frac{\tau_{\max}(r, z)}{p_0}$ für den Kontakt einer Kugel auf einer unendlichen Halbebene

Der zugehörige maximale Kontaktdruck p_0 ergibt sich mit (2-6) und unter Berücksichtigung von [Joh89] zu :

$$p_m = \frac{2}{3} \cdot p_0 = 1,1 \cdot Y = 2,15 \cdot (\tau_{\max})_{\max} \quad (2-17)$$

Der Wert für Y , an dem das plastische Fließen beginnt, wird als *plastische Härte* H bezeichnet.

Eine Beziehung $p_m = H = b \cdot Y$ ($b = \text{const.}$) steht für rein plastische Deformation. Das heißt, die gemessene Härte hängt nur von der Fließspannung des Materials ab und nicht von den Meßgrößen Kraft F_N und Eindringtiefe h . Tabor konnte in [Tab51] zeigen, daß die Proportionalitätskonstante $b = 2,96$ für eine zweidimensionale Schneide beträgt. Es konnte

weiterhin experimentell bestätigt werden, daß abweichend von der Theorie Gleichung (2-17) $2,8 \leq b \leq 3,3$ für alle realen Indenter (sphärisch, konisch, pyramidenförmig) gilt.

Die bisher vorgestellten analytischen Ansätze bilden die Grundlage für die theoretischen Beschreibungen und die daraus folgenden Ableitungen der Materialparameter, wie der Härte H und des Elastizitätsmoduls E , aus den Kontaktexperimenten unter hoher lokaler Belastung mittels pyramidenförmiger Indenter vom Typ Berkovich bzw. Vickers. Im folgenden sollen zwei Methoden vorgestellt werden, welche auch in dieser Arbeit zur Auswertung der experimentellen Daten herangezogen werden.

Während des Eindringvorganges werden die Kraft F_N und die damit erreichte Eindringtiefe h kontinuierlich gemessen. Die sich daraus ergebende Meßkurve zeigt Abbildung 2-4.

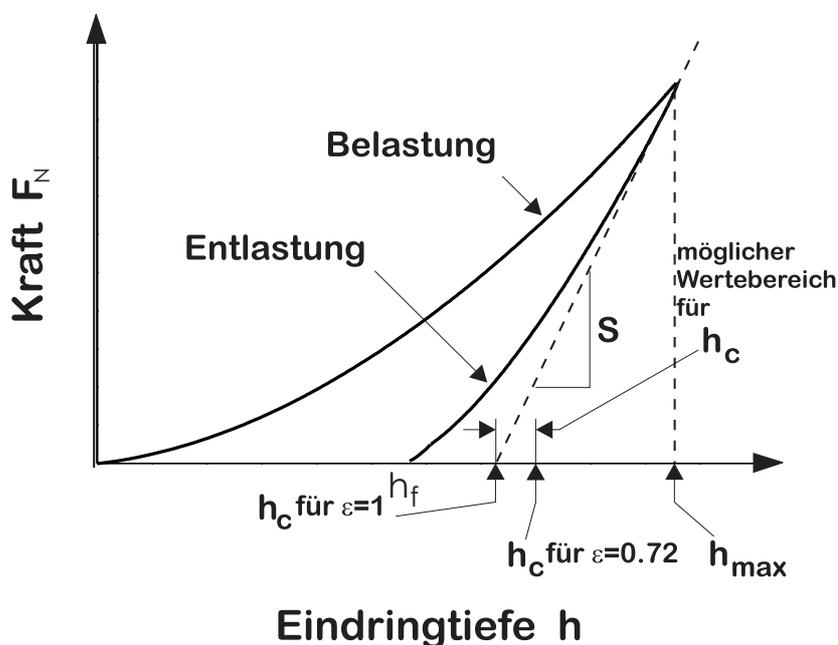


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer Kraft-Eindringtiefe-Kurve und deren wichtigste Parameter

In Abbildung 2-5 werden in einem Querschnitt durch einen Eindruck während und nach der Belastung die wichtigsten Parameter aufgezeigt, auf die im folgenden eingegangen wird.

Gleichung (2-18) wurde von Sneddon für konische Indenter entwickelt. Obwohl diese Gleichung auch für andere Geometrien sehr gute Ergebnisse zeigt, führten Pharr, Oliver und Brotzen [Pha92] einen Korrekturfaktor β für die Verwendung von Indentern vom Berkovich- oder Vickers-Typ ein. Somit ergibt sich statt (2-18) die allgemeinere Form:

$$E^* = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{S_{\max} \cdot \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad (2-19)$$

$\beta=1$ für alle Indenter mit kreisförmigem Kontaktbereich

$\beta=1,012$ für Indenter vom Vickers-Typ

$\beta=1,034$ für Indenter vom Berkovich-Typ

Die Härte des Materials berechnet sich aus dem Verhältnis von aufgebrachtener Kraft und der damit erzeugten Kontaktfläche:

$$H = \frac{F_{N\max}}{A_c} \quad (2-20)$$

A_c ...Kontaktfläche unter Belastung

Die Kontaktfläche A_c wird durch die Geometriefunktion des Indenters sowie die Kontakttiefe h_c bestimmt: $A_c=f(h_c)$. Die Kontakttiefe unterscheidet sich von der gemessenen Eindringtiefe nach Abbildung 2-5 durch

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (2-21)$$

h_s beschreibt die Verzerrung der Probenoberfläche außerhalb des Kontaktbereiches und ist demnach abhängig von der Indentergeometrie. Nach [Oli92] läßt sich h_s wie folgt beschreiben:

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{F_{N\max}}{S_{\max}} \quad (2-22)$$

ε ...Geometriekonstante; $\varepsilon=1$ für einen flachen Stempel, $\varepsilon=0,72$ für konische Indenter

Mit (2-21) und (2-22) berechnet sich h_c dann wie folgt:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{F_{N\max}}{S_{\max}} \quad (2-23)$$

Unter Verwendung von (2-23) läßt sich ein Härtewert des Materials unter Kontaktdruck durch (2-20) bei bekannter Flächenfunktion $A_c=f(h_c)$ ermitteln.

Eine andere Methode zur Bestimmung eines Härtewertes aus der Kraft-Eindringtiefe-Kurve besteht in der Auswertung der Belastungskurve. Hierbei erfolgt die Berechnung der

Härte kontinuierlich für jedes Kraft-Eindringtiefe-Paar des Belastungsabschnittes. Die so definierte Universalhärte HU ergibt sich nach:

$$HU = \frac{1}{k} \cdot \frac{F_N}{h^2} \quad (2-24)$$

k...Geometriekonstante

für Vickers = 26,43

für Berkovich= 24,5

Bei der Berechnung der Härte mit Hilfe dieser Methode ist eine starke Abhängigkeit des Härtewertes von der wirkenden Normalkraft F_N zu beobachten. Dieser Effekt ist bekannt als Indentation-Size-Effect (ISE). Bisher gibt es noch keine eindeutige Erklärung für dieses Verhalten. Grau [Gra94] konnte jedoch nachweisen, daß es sich um einen reinen Materialeffekt handelt, der sich auch durch Korrektur des Nullpunktfehlers sowie des Fehlers infolge der Abweichung von der idealen Flächenfunktion nicht eliminieren läßt. In [Gra98] wurde erstmals eine physikalische Erklärung des ISE als Folge dehnungsratenabhängigen Materialverhaltens gegeben und experimentell bestätigt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Eindruckexperimente wurden nach beiden Ansätzen ausgewertet.

2.3 Dynamische Materialbeanspruchung durch Ritzen

Die Tribologie ist die Wissenschaft und Technologie der Wechselwirkung von Festkörperoberflächen, die in Relativbewegung zueinander stehen. Das Wort *Tribologie* stammt von dem griechischen Wort *tribos* ab, welches „reiben“ bedeutet.

Die Tribologie wurde als neue eigenständige Disziplin 1966 in England eingeführt. Das Ziel war und ist, durch wissenschaftliche Untersuchungen die hohen Energie- und Materialverluste durch die Kenntnisse der Elementarprozesse bei Reibung und Verschleiß zu vermindern. So untersucht die Tribologie die mechanischen Wechselwirkungen der Elemente eines tribologischen Systems, welches im allgemeinen aus den Elementen Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff und Umgebungsmedium besteht. Zu den Aufgaben eines solchen Systems gehört die Übertragung von Bewegung, Arbeit, Masse und /oder Information.

Die genauen elementaren Mechanismen der Reibung und des Abriebs sind trotz langjähriger intensiver Untersuchungen noch immer nur unvollständig beschrieben. Es ist bekannt, daß die Reibung makroskopischer Kontaktflächen durch die Adhäsion mikroskopischer Kontakte bestimmt wird. Das Studium dieser Einzelkontakte sollte demnach Auf-

schluß über die elementaren Reibungsmechanismen geben können. Dazu bieten sich Ritzhärteuntersuchungen an, bei denen die bei der Reibung auftretenden Kräfte und die damit verbundenen Energieumwandlungen meßtechnisch erfaßt werden können. Werden Grund- und Gegenkörper eines Tribosystems durch eine Normalkraft F_N gegeneinander gepreßt und wird gleichzeitig noch eine Verschiebung der beiden Körper gegeneinander erzwungen, so wird die dazu notwendige Tangentialkraft F_T durch den Reibungszustand des Systems bestimmt. Das Vorhandensein von Zwischenstoffen und unterschiedlichen Umgebungsmedien übt einen starken Einfluß auf das Reibungsverhalten aus. Die Tangential- oder Reibungskraft, welche parallel zur Kontaktfläche der Körper in Ritzrichtung und senkrecht zur Normalkraft wirkt, verursacht die Umwandlung von mechanischer Bewegungsenergie beim Ablauf der Relativbewegung des Systems und gegebenenfalls auch Materialverlust durch Verschleiß.

Das Verhältnis aus Tangentialkraft F_T und wirksamer Normalkraft F_N definiert den Reibungskoeffizienten μ :

$$\frac{F_T}{F_N} = \mu \quad (2-25)$$

Der Reibungskoeffizient μ ist nach den klassischen Reibungsgesetzen von Amontons und Coulomb

- unabhängig von der scheinbaren (geometrischen) Berührungsfläche und
- unabhängig von der Relativgeschwindigkeit

des Systems.

Diese Gesetze können beim Übergang von der Makro- und Mikrotribologie zur Nanotribologie nicht mehr bestätigt werden. Es kann schon für die Eindruckversuche gezeigt werden, daß sich das Deformationsverhalten von kleinen Volumina beziehungsweise Oberflächenbereichen erheblich von den bekannten makroskopischen Deformationseigenschaften der Kompaktmaterialien unterscheidet.

Dies gilt insbesondere auch für die dynamische Deformation bei der Relativbewegung zweier Körper gegeneinander. Nicht zuletzt durch die Weiterentwicklung der Meßtechnik (Kraftmikroskopie, Lateralkraftmikroskopie) wurden seit den achtziger Jahren große Fortschritte bei der Erklärung der tribologischen Vorgänge auf atomarer Ebene erzielt. Für die kontinuumsmechanischen Reibungsvorgänge der Nanotribologie, die den Übergang von reiner reversibel-elastischer Gleitreibung zu nichtreversibel-plastischer Furchung beinhaltet, existieren bisher kaum analytische Ansätze. Aufgrund dieses Mangels wird in der Praxis auf die Gesetze der „klassischen Tribologie“ zurückgegriffen.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen analytischen Beitrag zum Verständnis der Vorgänge im Nanotribologiebereich zu leisten.

2.4 Der Einfluß von Beschichtungen auf die mechanischen Eigenschaften von Kompaktsystemen

Die Anforderungen an die Materialien für industrielle Anwendungen haben derzeit ein Niveau erreicht, bei dem die Vielfalt der erwarteten Eigenschaften nicht mehr durch ein einzelnes Material sondern nur noch durch Werkstoffverbunde erreicht werden kann. Die Optimierung der Oberfläche durch Beschichtung ist die dabei am häufigsten verwendete Methode. Entsprechend den Anwendungen speziell in der Mikrosystemtechnik werden Schichten mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern benötigt. Wichtige Qualitätskriterien für das Verbundsystem Schicht-Substrat sind neben Material- und Herstellungskosten das Verhalten des Systems unter mechanischer, chemischer und thermischer Beanspruchung, welches durch die Kennwerte Härte, Verschleiß, Reibungswiderstand des tribologischen Systems beziehungsweise Korrosions- und Temperaturbeständigkeit gekennzeichnet wird. Um gezielt diese Kennwerte optimieren zu können, ist eine umfassende mechanische Charakterisierung des Werkstoffverbundes erforderlich. Dazu eignen sich wie bereits erwähnt die Kontaktexperimente unter hoher lokaler Belastung mittels statischem Eindruck- und dynamischem Ritzversuch.

2.4.1 Bestimmung der Modifikation des tribologischen Verhaltens von Kompaktmaterialien durch Beschichtung

Die Charakterisierung von Oberflächenschichten mittels Ritzexperimenten besteht aufgrund fehlender analytischer Ansätze hauptsächlich aus empirischen Verfahren. Dazu gehören neben dem Einzelrauheits-Ritzversuch z.B. das Sandrieselverfahren oder Messungen an dem Pin-on-Disk Tribometer. Diese Verfahren bieten nur die Möglichkeit eines Vergleiches zwischen den untersuchten Proben hinsichtlich optisch meßbarer Verschleißerscheinungen oder Masseverluste. Absolutwerte, die auch den Vergleich mit anderen Systemen gestatten, liefern diese Verfahren nicht. Dagegen wurde der Ritzversuch mit einer Prüfspitze definierter Geometrie in dieser Hinsicht wesentlich verbessert. Zur Auswertung der Ritzspurbreite als Reziprokwert einer Ritzhärte kamen durch die Möglichkeit einer kontinuierlichen Erfassung von Normal- und Tangentialkraft die Bestimmung des Reibungskoeffizienten nach (2-25) sowie einer kritischen Last F_{Nc} hinzu. Der Wert der kritischen Last F_{Nc} kennzeichnet die Normalkraft, bei der die Schicht ihre Haftung an das Substrat verliert und sich durch Abplatzungserscheinungen vom Substrat löst. (siehe dazu auch Kap.4)

Diese Kennwerte sind jedoch stark von den Untersuchungsbedingungen (z.B. Indentergeometrie, Ritzgeschwindigkeit) abhängig. Daher ist es auch hier nicht möglich, die Meßwerte als absolute Material- oder Systemkennwerte anzugeben. Eine analytische Erklärung des Zusammenhangs zwischen Meßwert und Materialkennwert würde dies allerdings ermöglichen.

2.4.2 Die Auswertung des Härtegradienten in Schichtsystemen

Bei Messungen der Härte von Schichtsystemen wird im allgemeinen (Bückle-Regel) [Büc65] davon ausgegangen, daß bei Eindringtiefen $h \leq \frac{d}{10} \dots \frac{d}{7}$ (d...Schichtdicke) das Substrat keinen Einfluß auf das Ergebnis mehr nimmt. Vielfältige Messungen haben jedoch gezeigt, daß auch bei kleinsten Eindringtiefen immer eine Compoundhärte bestimmt wird. Die Compoundhärte ist eine Überlagerung der Härte der Schicht mit der des Substrates und deren Wechselwirkung untereinander. Aufgabe ist es nun, den Verlauf der Compoundhärte quantitativ so zu analysieren, daß die Beiträge der Schicht und des Substrates getrennt werden können. Dazu existieren in der Literatur verschiedene Verfahren.

Alle gehen davon aus, daß für einen Verbund von Schicht und Substrat sich die gemessene Compound- oder Summenhärte mit zunehmender Eindringtiefe stetig von einem Oberflächenhärtewert H_F bei ($h=0$) auf einen Volumenhärtewert H_S bei ($h \rightarrow \infty$) ändert.

Phänomenologisch läßt sich dieses Verhalten durch folgenden Ansatz beschreiben:

$$H_C(h) = H_F - (H_F - H_S) \cdot b(h) \quad (2-26)$$

H_F ...Oberflächenwert bei Kontaktbeginn ($h=0$) → Schichthärte

H_S ...Volumenwert für Eindringtiefen $h \gg d$ → Substrathärte

$b(h)$...Übergangsfunktion

Dabei müssen die Randbedingungen für $b(h)$ so gewählt werden, daß gilt:

$$b(h=0) = 0 \quad \text{und} \quad b(h \gg d) \Rightarrow 1$$

Diese Überlegungen gehen auf das Mehrschichtmodell von Bückle zurück [Büc65].

Die einzelnen Modelle unterscheiden sich in der Wahl dieser Übergangsfunktion. Zum einen wird sie aus geometrischen Modellvorstellungen über anteilige Beteiligung von

Schicht und Substrat am Deformationsprozeß gewonnen, zum anderen aus rein phänomenologischen Gesichtspunkten abgeleitet.

In [Gra93] und [Kir93] werden verschiedene Modelle vorgestellt und miteinander verglichen.

Zu den geometrischen Modellvorstellungen gehören:

- {1} das Modell von Maschke und Seifert [Mas82],
- {2} das Modell von Sargent [Sar79],
- {3} das Modell von Jönsson und Hogmark [Jön84],

In {1} sind die Wichtungsfaktoren der Übergangsfunktion die Schichtdicke d und die Eindringtiefe h , was zu einer Funktion

$$b(h) = \frac{h/d}{1 + h/d} = \frac{h}{h + d} \quad (2-27)$$

führt.

Zu {2}: Hier wird die Übergangsfunktion aus einem Modell abgeleitet, bei dem der Indenter beim Eindringvorgang die Schicht durchtrennt. Es werden sowohl Volumenanteile für die Schicht (V_F) als auch für das Substrat (V_S) berechnet. Beide Anteile bilden zusammen eine Halbkugel unterhalb des Indenters. Der Durchmesser der Halbkugel entspricht der Eindruckdiagonalen. Aus geometrischen Betrachtungen dieser Kugel und der Indenterpyramide folgt für $b(h)$:

$$b(h) = \frac{V_s}{V} = 0,013 \cdot \left(3,5 - \frac{d}{h}\right)^2 \cdot \left(7 + \frac{d}{h}\right) - 0,10 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right)^3 \quad (2-28)$$

In {3} werden folgende Modellvorstellungen zur Bestimmung der Übergangsfunktion $b(h)$ zugrundegelegt. Der Indenter zieht beim Eindringvorgang die Schicht in das Substrat hinein. Dabei wird beachtet, daß durch die Streckung der Schicht ein sukzessives Aufreißen derselben erfolgt. Diesem Verhalten wird durch eine Wichtung der die Indenterlast tragenden Fläche, für die Schicht A_f und für das Substrat A_s , Rechnung getragen. $b(h)$ ergibt sich danach wie folgt:

$$b(h) = \frac{A_s}{A} = \left(1 - \frac{d}{h} \cdot \tan^2 22^\circ\right)^2 \quad (2-29)$$

Ein rein phänomenologisches Modell zur Beschreibung von Härteprofilen ist die Wahl der arctan-Funktion als Übergangsfunktion. Diese Funktion hat sich bereits bei der mathematischen Simulation von Stufenprofilen bewährt.

Danach lautet $b(h)$ für diesen Ansatz:

$$b(h) = \frac{2}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{h}{t_c}\right) \quad (2-30)$$

t_c ...Halbwertstiefe, bei der die Wirkung der Schicht auf die Hälfte abgeklungen ist.

Für $t_c \rightarrow 0$ liefert sie eine analytische Beschreibung der Heaviside-Funktion. Deren Ableitung ist die Delta-Funktion.

Aus den Vergleichen der Anwendbarkeit der Modelle zur Beschreibung eines vorgegebenen Schichtsystems mit $H_F=2H_S=\text{const.}$ in [Gra93] und [Kir93] geht hervor, daß die Modelle {2} und {3} über den besonders interessanten Anfangsverlauf der Härteprofile keine Aussage treffen können. Erst für endliche Eindringtiefen h ($0 \ll h < d$) werden Anpassungen in guter Qualität erhalten. Modell {1} erlaubt dagegen zwar prinzipiell eine vollständige Beschreibung für den gesamten Eindringtiefebereich, jedoch können die steilen Härtegradienten im Härteprofil des Schichtsystems nicht befriedigend angepaßt werden.

Eine gute Beschreibung des gesamten Härteverlaufs bietet dagegen das phänomenologische Modell der arctan-Funktion. Daher wird dieses Modell auch zur weiteren Auswertung der Compoundhärte verwendet. Wie eingangs erwähnt, liegt das Problem in der Separation der Schicht- und Substrateigenschaften aus den Verbundwerten. Es wurde daher ein spezielles Konzept, das Master-Kurven-Konzept, entwickelt [Gra93], mit dem dieses Problem gelöst werden kann.

Es zeigt sich experimentell [Gra93], daß der Ansatz (2-26) mit konstanten Parametern H_F und H_S nicht den gemessenen Verlauf wiedergibt. Schicht- und Substrathärte zeigen statt dessen auch einen ISE, das heißt, es gilt $H_F(h)$ und $H_S(h)$. Diese Eindringtiefenabhängigkeit läßt sich durch eine Darstellung in einer Masterkurve vereinfachen:

$$\frac{H_c}{H_s} = \frac{H_F}{H_s} - \left(\frac{H_F}{H_s} - 1 \right) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{\frac{h}{d}}{\xi_{1/2}} \right) \quad (2-31)$$

Der Parameter $\xi_{1/2}=t_c/d$ beschreibt den Durchgriff des Substrates. $\xi_{1/2} < 1$ steht für einen starken, ein Wert > 1 für einen schwachen Einfluß des Substrates auf die Compoundhärte. Der Ausdruck $\frac{H_F}{H_s} = V$ gibt die Zu- oder Abnahme der Härte durch die Beschichtung an.

Wegen $H_F=H_F(h)$ und $H_S=H_S(h)$ müßte auch gelten $\frac{H_F(h)}{H_S(h)} = V(h)$. Empirische

Erfahrungen zeigten aber bisher $V=\text{const.}$ D.h. die Schicht „übernimmt“ das Verhalten des Substrates unabhängig von der Schichtdicke.

Bei der Untersuchung gleicher Verbunde mit unterschiedlicher Schichtdicke werden durch die Normierung auf die Schichtdicke für alle Compoundhärteverläufe die gleichen Werte erhalten. Um nun diese Parameter eines Verbundsystems zu bestimmen, wird folgendermaßen vorgegangen.

Zunächst werden die Parameter des unbeschichteten Substrates ermittelt. Der ISE-Verlauf der Substrathärte kann mit dem „arctan-Modell“ in gleicher Weise beschrieben werden, wie der Verlauf der Compoundhärte. D.h. für H_S gilt (2-26) mit (2-30) ebenfalls:

$$H_S = H_{SO} - (H_{SO} - H_{SV}) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{h}{t_c}\right) \quad (2-32)$$

H_{SO} ...Oberflächenwert; H_{SV} ...Volumenwert; t_c ...Wirktiefenparameter, bei dem der Oberflächenwert um die Hälfte abgefallen oder gestiegen ist

Weiterhin gilt: $H_F = V \cdot H_S$ und damit

$$H_c = H_S \cdot \left[V - (V - 1) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \arctan \frac{h}{d\xi_{1/2}} \right] \quad (2-33)$$

Durch Variation der Parameter V und $\xi_{1/2}$ läßt sich damit dann der Verlauf der Compoundhärte beschreiben.

Neben dieser phänomenologischen Behandlung wurde versucht, die elastischen Eigenschaften von Schichtsystemen theoretisch geschlossen auf der Grundlage der Kontinuumsmechanik zur Kontakttheorie, auf die zu Anfang dieses Kapitels eingegangen wurde, zu lösen [Kim96]. Auf eine weitere Darstellung dieser Rechnungen wird jedoch verzichtet, da diese für Mikroindruckexperimente ($h \gg 1\mu\text{m}$) entwickelt wurden und einige der dabei getroffenen Voraussetzungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Nanoindruckexperimente ($h < 1\mu\text{m}$) nicht anwendbar sind.

3 Die Meßsysteme – Aufbau und Wirkungsweise

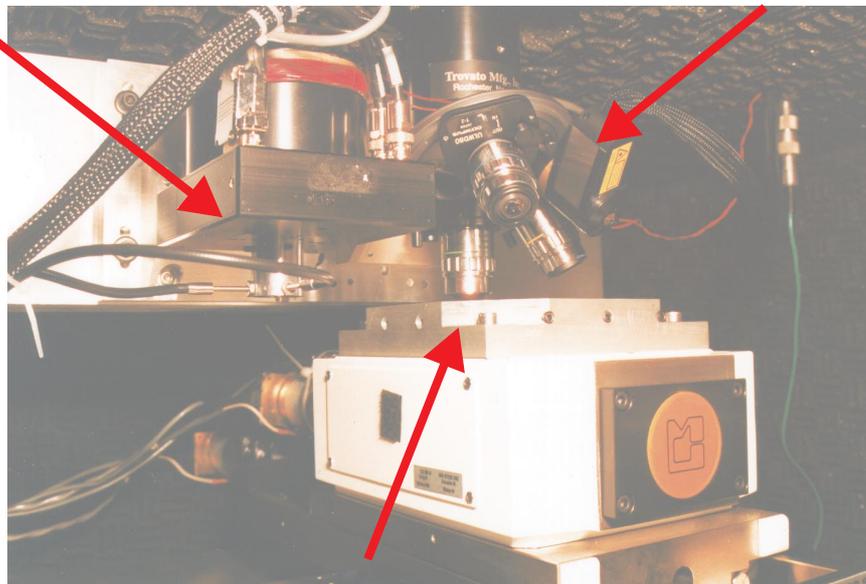
3.1 Tangentialkraftmessung mit dem Nanoindenter® II

Der Nanoindenter® II ist eine mechanische Mikrosonde und ermöglicht durch induktive und kapazitive Meßtechnik die Bestimmung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften von Festkörpern und Verbundsystemen in oberflächennahen Bereichen. Als Meßmethoden stehen dafür der statische Eindruck- sowie der dynamische Ritzversuch mit kontinuierlicher Eindringtiefen- und Tangentialkraftmessung zur Verfügung. Beide Versuchsarten erfolgen kraftgesteuert. Damit stellt dieses System einen wesentlichen Unterschied zu den Geräten dar, die in einem geschlossenen Kraftkreis arbeiten, in dem der Eindringvorgang über die Probenbewegung gesteuert wird. Elektronische Regeltechnik ermöglicht darüber hinaus auch für den Nanoindenter® II eindringtiefe gesteuerte Versuche.

Einen Überblick über den Gesamtaufbau des in dieser Arbeit verwendeten Nanoindenter® II gibt Abbildung 3-1.

Indenterkopf mit
Kraft- und Wegmeß-
einrichtung

Mikroskop mit angepaßtem
Atomkraftmikroskop (AFM)



beweglicher
Präzisionsprobentisch

Abbildung 3-1: Gesamtübersicht der Meßapparatur des Nanoindenter® II

Die Anlage selbst besteht im wesentlichen aus drei Hauptkomponenten – dem Indenterkopf, der optischen Meßeinrichtung sowie einem Präzisionsprobentisch, der den Transport der Proben zwischen Kraft- und Wegmeßeinrichtung und Mikroskop mit einer Genauigkeit $< 0,5 \mu\text{m}$ ermöglicht. Die Tangentialkraftmessung wird als Zusatzoption an dem Indenterkopf befestigt.

Die Hauptkomponenten sind durch einen Aluminium-U-Profil-Balken miteinander verbunden, der sich wiederum auf einem pneumatisch schwingungsisiertem Tisch befindet. Zur Gewährung der thermischen Stabilität wird die gesamte Anordnung von der Umgebung isoliert.

Als Indenteranordnung wurde ein Indenterkopf mit einer Eindringtiefenauflösung von $0,04 \text{ nm}$ und einer Kraftauflösung von 50 nN verwendet. Den prinzipiellen Aufbau der Kraft- und Wegmeßeinrichtung zeigt Abbildung 3-2 a.

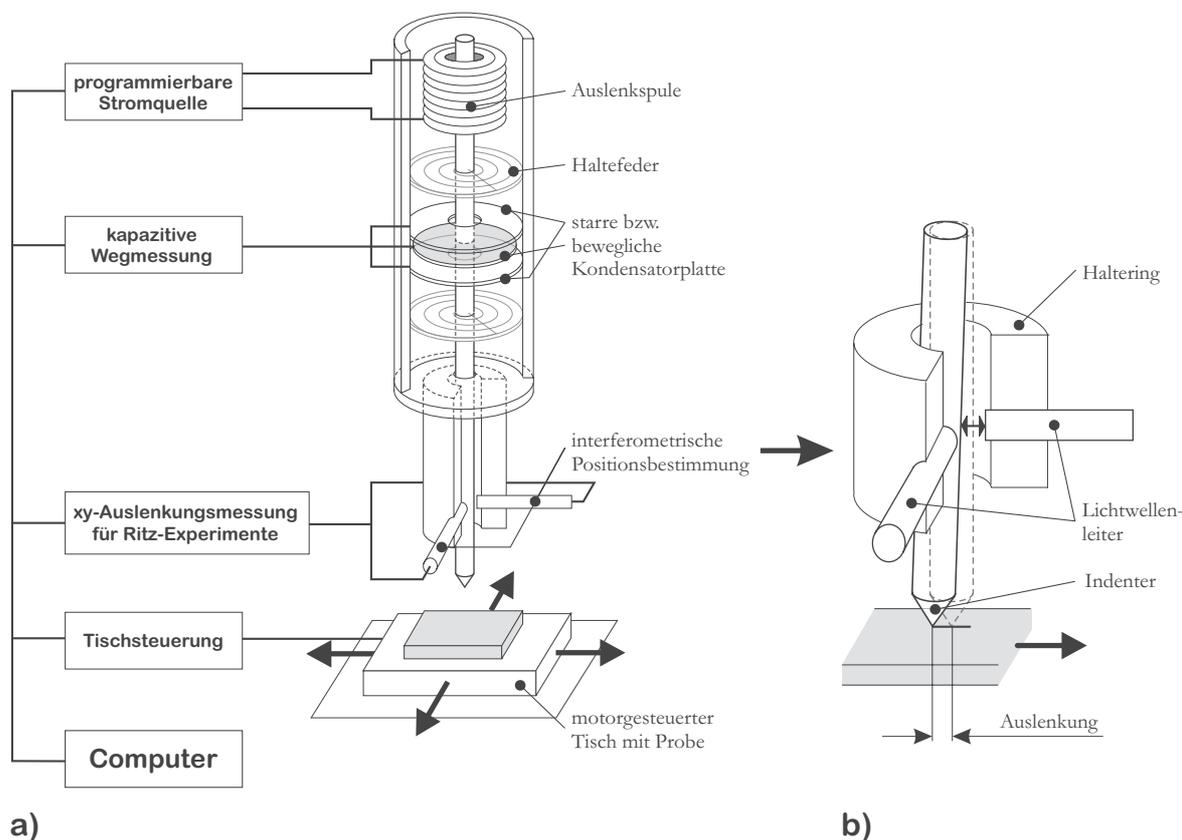


Abbildung 3-2: Kraft- und Wegmeßeinrichtung des Nanoindenter® II

a) induktive Kräfteerzeugung- und messung sowie kapazitive Wegmessung; b) interferometrische Lateralkraftmessung

Die Anordnung besteht aus einer Stab-Röhren-Kombination. In der Mitte des äußeren Rohres ist die Zwischenplatte eines 3-Plattenkondensators angebracht, welcher das Wegmeßsystem für die Normalenauslenkung des Indenters darstellt. Die maximale Auslenkung

ist auf 40 μm beschränkt. Der Innenstab stellt das Kraftübertragungselement dar. Somit stehen Kraft- und Wegmeßelement nicht in Verbindung. Am unteren Ende des Innenstabes befindet sich der auswechselbare Diamanteindringkörper. Das obere Ende des Dualrohres besteht aus einem Eisenkern, der von einer Spule umgeben ist. Diese wird durch eine regelbare Stromquelle gespeist. Das dadurch innerhalb der Spule entstehende Magnetfeld übt eine Kraft auf den Eisenkern und mithin auf den Indenter aus. Der Spannungsabfall über einen der Spule nachgeschalteten Widerstand dient zur direkten Normalkraftmessung.

Ohne Kontakt zwischen Indenter und Probe erfolgt die Wegauslenkung des Indenters in Normalenrichtung (z-Achse) durch das krafterzeugende System gegen eine Federaufhängung mit einer geringen vertikalen Federkonstanten von ca. 50 N/m, aber einer hohen horizontalen Steifigkeit. Die vertikale Dämpfung des Wegmeßelements wird bestimmt durch die Viskosität der Luft im Zwischenraum des Kondensators. Da in der Kraft- und Wegmessung nur Spannungsdifferenzen gemessen werden, ist es notwendig, einen probenspezifischen Bezugswert zu finden. Dazu wird eine aufwendige Oberflächenfindungsprozedur [Na20] durchlaufen.

Die Zusatzanordnung für die Tangentialkraftmessung besteht hauptsächlich aus Hardware, die dazu dient, die lokale Auslenkung des Indenterschaftes in horizontaler Richtung aus seiner senkrechten Position aufzuzeichnen.

Abbildung 3-2 b) gibt einen schematischen Überblick über den Aufbau der Lateralkraftmessung. Die Erfassung der lateralen Auslenkung des Indenters erfolgt interferometrisch. Dazu sind jeweils in x- und y- Richtung optische Meßeinrichtungen so zentriert angebracht, daß sie genau einem Spiegel, der am unteren Ende des Indenterschaftes angebracht ist, gegenüberstehen. Unter Verwendung von Lichtwellenleitern werden die Wegdifferenzen durch den Gangunterschied des Lichtes berechnet. Die Umsetzung von Wegdifferenzen in Tangentialkräfte erfolgt durch Kalibrierwerte, die mittels einer Biegevorrichtung mit bekannter Steifigkeit bestimmt wurden.

Die Ritzspitze besteht aus dem Ritzindenter und einer Halterung, dem Ritzkragen. In dieser Arbeit wurde für die Ritzversuche ein Ritzindenter vom Berkovich-Typ verwendet.

Der Versuchsablauf gestaltet sich für den Ritzversuch ähnlich dem Eindruckversuch. Zuerst wird die genaue Position des Eindruckes (Ritzes) auf der Probenoberfläche mit Hilfe des integrierten Mikroskopes festgelegt. Eine CCD-Kamera leitet das Bild zur besseren Bearbeitung auf einen Monitor um. Die Fokussierung erfolgt dabei über die Steuerung des Probenstisches. Das Mikroskop ist mit einem Objektivrevolver für die Nutzung verschiedener Vergrößerungen ausgestattet. In Kombination mit der 10-fachen Vergrößerung durch das Okular lassen sich damit formal Vergrößerungen von 50, 200, 800 und 1500 erreichen. Sowohl die Auswahl der Objektive als auch die Fokussierung des Mikroskopes erfolgt rechnergesteuert. Die Proben selbst werden auf dem speziellen x-y-z-Tisch

gehalten, dessen Position zwischen Indenteranordnung und Mikroskop mittels Joystick kontrolliert und geführt wird. Die Steuerung des Probenisches erlaubt eine Nullsetzung der x-y-z-Positionen an jeder Stelle, was daher die Programmierung der Eindruckpositionen exakt nach einer speziellen benutzerdefinierten Startposition ($x=0$, $y=0$) ermöglicht. Durch die hohe Positioniergenauigkeit ($\pm 0,5\mu\text{m}$) lassen sich gezielt spezielle Oberflächenbereiche (z.B. Korngrenzen, Einschlüsse) untersuchen.

Nach Teststart transportiert der Tisch die Probe vom Mikroskop zum Indenter. Vor Beginn des eigentlichen Meßvorganges wird die thermische Drift des Systems überprüft und die Stellung der Oberfläche zum Indenter justiert. Dies geschieht rechnergesteuert nach den Vorgaben des Benutzers.

Das Meßprogramm ist in einzelne Segmente unterteilt, wobei sowohl für den Eindruck als auch für den Ritzversuch das erste und letzte Segment durch das Annäherungs- bzw. Entlastungssegment festgelegt sind. Das Annäherungssegment dient zur Bestimmung des Kraft- und Wegnullpunktes. Hierbei wird der Indenter kraftgesteuert mit einer Geschwindigkeit von 10 nm/s auf die Probe abgesenkt. Die Werte für Kraft und Auslenkung (Spannungswerte) werden kontinuierlich gemessen und zur Berechnung der Steifigkeit der Federaufhängung (ca. 50 N/m) des krafterzeugenden Systems verwendet. Solange kein Kontakt mit der Probenoberfläche erfolgt, muß dieser Wert konstant bleiben, da nur gegen die Steifigkeit der Federn gearbeitet wird. Der Kontakt des Indenters mit der Probenoberfläche äußert sich in einem sprunghaften Anstieg der Systemsteifigkeit. Diese Unstetigkeit in der Meßkurve -Kraft gegen Weg- wird bei der Auswertung der Spannungswerte in Kräfte und Wege als Nullpunkt gesetzt.

Bei jedem letzten Segment eines Meßvorganges erfolgt eine völlige Entlastung des Systems. Dabei wird der Indenter bis zu dem Spannungswert angehoben, an dem während der Annäherung an die Probenoberfläche der Kontakt erreicht wurde.

Zwischen diesen beiden Programmschritten findet der eigentliche Meßvorgang statt. Für den Eindruckversuch besteht dieser in einer Kombination von Be- und Entlastungssegmenten sowie Haltesegmenten, in denen $F_N=\text{const.}$ ist und damit Kriechparameter bestimmt werden können.

Der in dieser Arbeit zur Bestimmung der Härte- und Elastizitätsmoduln verwendete Eindruckversuch bestand aus einem Belastungsvorgang mit einer kontinuierlichen Kraftzunahme von $\frac{F_{N\text{max}}}{100} \left(\frac{\text{mN}}{\text{s}} \right)$. Anschließend wurde mit derselben Rate bis zu einer Kraft $F_{N95}=0,05 F_{N\text{max}}$ entlastet. An dieser Stelle folgte ein Haltesegment der Dauer 100 s . Die Daten dieses Haltesegmentes dienen zur Korrektur der thermischen Drift. Es wird davon ausgegangen, daß die gemessene Wegänderung an dieser Stelle nur durch die thermische Ausdehnung der Meßapparatur hervorgerufen wird. Bei der Auswertung der

Meßdaten werden die Eindringtiefenwerte dann um diesen Wert korrigiert. Das Experiment wurde nach dem Haltesegment durch vollständige Entlastung beendet.

Bei der Umrechnung der gemessenen Spannungen in Eindringtiefen- und Kraftwerte werden die Daten auch bezüglich der Nachgiebigkeit des Meßsystems korrigiert. Die Eindringtiefe h , die während des Eindringvorgangs gemessen wird, setzt sich aus Anteilen der Probe und der Meßanordnung zusammen, $h = h_{\text{Lastrahmen}} + h_{\text{Probe}}$. Durch eine regelmäßige Kalibrierung der Lastrahmensteifigkeit S_f ($1/S_f = \text{Lastrahmen-Nachgiebigkeit}$) ist dieser Wert als Kalibrierwert gespeichert und kann für die jeweiligen Berechnungen herangezogen werden.

Für den Ritzversuch wurde vorwiegend das Standardprogramm des Nanoindenter^{®II} verwendet, welches am Beispiel eines Ritzversuches an SiO_2 in Abbildung 3-3 dargestellt ist. Dieses beginnt durch das eben beschriebene Annäherungssegment, gefolgt von einer Belastungseinheit, die dazu führt, daß sich der Indenter mit einer sehr geringen Auflagekraft (20nN) auf der Probe befindet, aber keinerlei bleibenden Eindruck verursacht.

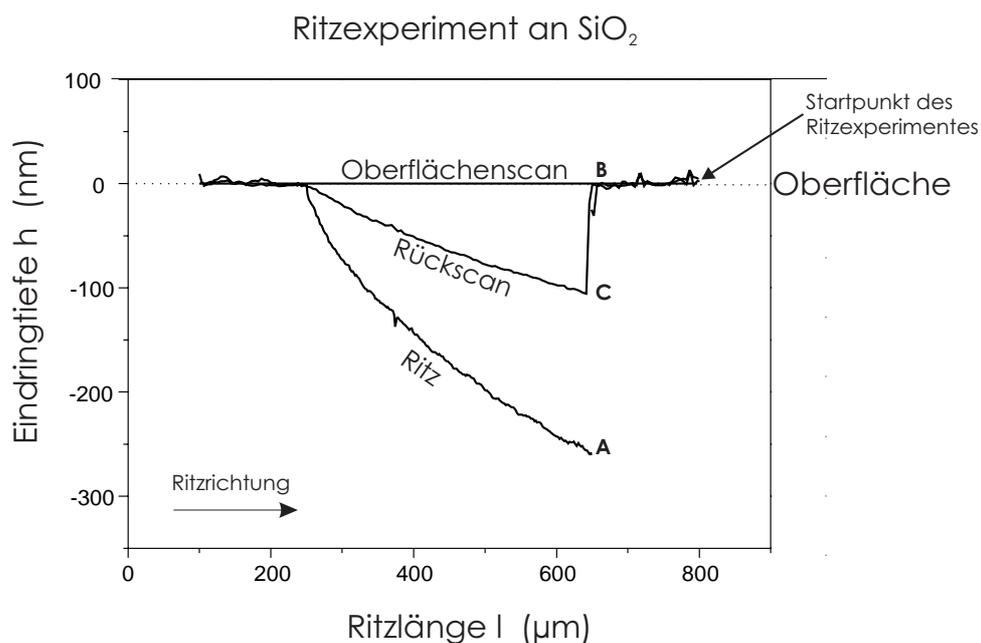


Abbildung 3-3: Darstellung des Standardritzversuches des Nanoindenter^{®II} an Quarzglas; der Versuch beinhaltet einen Oberflächenscan, eine Ritzbewegung sowie einen Rückscan

Mit dieser Kraft führt der Indenter, hervorgerufen durch die Tischbewegung, einen Oberflächenscan aus. Dieser Scan besteht aus zwei Teils cans. Der erste erfolgt, beginnend bei der Position $l=800\mu\text{m}$, über einen Bereich von $700\mu\text{m}$ in negativer x-Richtung. Der zweite entgegengesetzt dazu (positive x-Richtung) auf der gleichen Linie über eine Länge von $150\mu\text{m}$. Diese Oberflächenscans dienen dazu, eine eventuelle Oberflächenneigung zu

detektieren, um bei der Auswertung die Eindringtiefendaten des Ritzexperiments daraufhin zu korrigieren.

Der eigentliche Ritzvorgang beginnt im Anschluß an den zweiten Oberflächenteilsan an der Position $l=250\mu\text{m}$. Mit zunehmender Normalkraft ($Kraftrate = \frac{F_{N\text{max}} - 20\text{nN}}{100\text{s}}$, $l_{\text{max}}=\text{Ritzlänge}=400\mu\text{m}$, $v = \text{Ritzgeschwindigkeit}$) dringt der Indenter in das Material über eine Ritzlänge von $400\mu\text{m}$ (Position $l=650\mu\text{m}$) bis zur vorgegebenen Maximallast ein (Punkt A). Es folgt eine Entlastung (von Punkt A zu Punkt B) bis zum Erreichen der Vorlast von $F_N=20\text{ nN}$.

Von Punkt B aus wiederholt der Indenter die zwei Oberflächenbewegungen, in Form des Rückscans. Dieser beginnt mit Scan 2 ($150\mu\text{m}$ in positiver x-Richtung) bis zur Stelle $l=800\mu\text{m}$ gefolgt von Scan 1 ($700\mu\text{m}$ in negativer x-Richtung). Dieser Scan verläuft ab Punkt C in der Ritzfurche. Der gesamte Rückscan dient dazu, die verursachte Schädigung innerhalb und außerhalb des Ritzbereiches abzurastern. Die dabei erhaltenen Daten geben Aufschluß über die elastische Rückfederung des Materials im Ritzbereich sowie Wallbildung und/oder Ritzsplitter innerhalb des Ritzes in Ritzrichtung. Das Ritzexperiment endet mit einem Entlastungssegment zur vollständigen Entlastung an der Position $l=100\mu\text{m}$.

Sowohl für die Eindruck- als auch für die Ritzexperimente wurde jeweils ein Indenter vom Berkovich-Typ verwendet. Es handelt sich dabei um eine dreiseitige Pyramide mit einem Öffnungswinkel von $65,3^\circ$ zwischen Pyramidenseite und Pyramidennormale. Für den Ritzversuch wurde der Indenter sowohl im Ritzmodus Kantenrichtung (Seitenkante der Pyramide in Ritzrichtung zeigend) als auch im Ritzmodus Flächenrichtung (Seitenfläche der Pyramide in Ritzrichtung zeigend) verwendet. Dies läßt sich beim Berkovich-Indenter besonders einfach durch Änderung der Ritzrichtung (positive oder negative x-Richtung) realisieren.

Prinzipiell ist es bei dem Nanoindenter[®] II auch möglich, in y-Richtung zu ritzen. Eine Kombination beider Richtungen ist jedoch nicht vorgesehen.

Nach Beendigung des gesamten Versuchsablaufes (kann aus bis zu 300 Eindrücken oder Ritzvorgängen bestehen) fährt der Tisch die Probe wieder unter das Mikroskop, wo die optische Auswertung der Eindrücke oder Ritzspuren erfolgt.

3.2 Topographische Untersuchungen mit dem integrierten Atomkraftmikroskop

Bei der Verwendung von Kräften im mN-Bereich werden Eindrücke in dem zu untersuchenden Material erzeugt, deren laterale Ausdehnungen unterhalb des Auflösungsvermögens des optischen Mikroskopes liegen. Die geometrische Auswertung solcher Eindrücke und Ritzspuren und vor allem die Verformung der sie umgebenden Oberfläche ist aber gerade in diesem Bereich von besonderem Interesse. Daher bietet sich die topographische Untersuchung durch ein Atomkraftmikroskop (AFM) an.

Für den Nanoindenter[®] II wurde im Rahmen dieser Arbeit deshalb ein AFM direkt in den Funktionsaufbau integriert. Unter Verwendung des NanoView[™] entstand somit eine für dieses System bisher einzigartige Meßanordnung, die optimal die Funktionen des Nanoindenter[®] II mit denen des Atomkraftmikroskopes verbindet. Dieses AFM stellt eine neuartige Weiterentwicklung dar, welche die Möglichkeit eines herkömmlichen AFM's mit den Vorteilen eines optischen Mikroskopes koppelt. Die AFM-Scannereinheit ist so konstruiert, daß sie im Mikroskop wie ein zusätzliches Objektiv eingesetzt werden kann. Das „AFM-Objektiv“ beinhaltet sowohl ein optisches Linsensystem als auch die klassische Atomkraftmeßeinheit.

Die genaue Positionierung der zu untersuchenden Oberfläche im Sichtfeld des Mikroskops ermöglicht durch einfaches Umschalten auf die AFM-Anordnung die sofortige topographische Untersuchung. Auch während des Scanvorganges läßt sich die Probenoberfläche durch das Linsensystem innerhalb des AFM's beobachten. Dadurch sind geringe Positionskorrekturen auch während des Meßvorganges möglich.

Somit entfallen lange Transportwege der Probe zu einem außenstehenden AFM und die damit verbundenen verfälschenden Oberflächenmodifikationen wie Belegung durch Feuchtigkeit und zusätzliche Erschütterungen. Desweiteren ergibt sich eine enorme Zeiterparnis, da der zu untersuchende Oberflächenbereich direkt angefahren wird und nicht erst aufwendig über Markierungen gesucht werden muß.

Das NanoView[™] arbeitet im non-contact (AC) AFM-Modus oder Tappingmode. Ein vibrierender Balken, an dem die eigentliche AFM-Spitze angebracht ist, wird in die Nähe der Oberfläche gebracht. Ab einem bestimmten Abstand der Spitze von der Probe dämpfen die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche die Vibration. Durch Rasterbewegung in der x-y-Ebene wird das dreidimensionale Topographiebild der Probenoberfläche erzeugt. Eine automatische Rückkopplungsschleife steuert durch Justierung der z-Position der AFM-Spitze die Dämpfung des Balkens auf einem konstanten Niveau. Die Bewegungen der Spitze im Subnanometerbereich werden durch Piezo-Schwinger, welche

ihre Ausdehnung je nach angelegter elektrischer Spannung verändern, realisiert. Die anfängliche Grobpositionierung der AFM-Spitze aus ihrer Sicherheitsstellung in die Nähe der Probenoberfläche (Weg ca. 2 mm) erfolgt durch einen eingebauten Piezomotor. Zur Dämpfungsmessung des vibrierenden Balkens dient ein Laserstrahl, welcher durch Lichtleitkabel durch die Anordnung zum Balken geführt wird. Der reflektierte Strahl enthält dann die Informationen über die Vibrationsänderungen und damit über die Oberflächentopographie.

3.3 Probenmaterial und Präparation

Zur Untersuchung von mechanischen Eigenschaften durch Deformation kleiner Volumina wurden sowohl Kompaktmaterialien als auch Schichtsysteme verwendet, siehe Tabelle 3-1. Bei den Kompaktmaterialien handelt es sich um Standardproben, wie sie herkömmlich zur Kalibrierung von Nanoindruckexperimenten genutzt werden. Verwendet wurden Quarzglas und Floatglas, einkristallines Silizium in Form von Si-(100)-Wafers sowie technisches Aluminium Al (99).

Die verwendeten Schichtsysteme bestehen aus einer Kombination von Si-(100)-Wafers als Substrat und Quarzglasschichten, hergestellt aus dem Sol-Gel-Prozeß mit verschiedenen Schichtdicken d und Temperbehandlungen [Saar96]. Das dabei verwendete Sol war ein MTKS-Sol bestehend aus Methyltriethoxysilan (MTEOS), Tetraethoxysilan (TEOS) und Kieselöl.

Die Proben wurden mittels Spin-Coating beschichtet, welches durch Variation der Umdrehungszahl eine Variation der Schichtdicke erlaubt. Anschließend erfolgte die Temperung unter Stickstoffatmosphäre (Inertgas) bei 500°C, 700°C beziehungsweise 900°C. Ergebnisse aus [Fab90] und [Mos95] deuten darauf hin, daß mit unterschiedlichen Temperaturniveaus verschiedene Verdichtungsgrade in der Schicht erreicht werden können. Die Untersuchungen in dieser Arbeit sollen daher unter anderem dieser These nachgehen. Die Schichtdicken der Verbundsysteme unterschieden sich vor der Temperung nur durch die zwei unterschiedlichen Ausgangsschichtdicken, hervorgerufen durch die beiden verschiedenen Umdrehungszahlen beim Beschichten durch das Spin-Coating. Nach der Temperung wurden die Schichtdicken mit Hilfe ellipsometrischer Messungen am INM Saarbrücken bestimmt. Die Annahme der zunehmenden Verdichtung des Schichtmaterials mit steigender Temperatur wird durch die Abnahme der Schichtdicken von Probe SN5 (500°C) zu SN9 (900°C) beziehungsweise S7(500°C) zu S3(900°C) bestätigt. Eine Methode zur exakten Bestimmung des Verdichtungsgrades dieser Schichten existiert

aufgrund der geringen Volumina nicht. Auch Messungen des Brechungsindex der Schichten ergaben lediglich Änderungen der Zahlenwerte nach der vierten Nachkommastelle.

Probenbezeichnung	Material	Beschreibung
SiO ₂	Quarzglas	optisch glatt
Floatglas		71,5%SiO ₂ , 15% Na ₂ O, CaO,MgO,K ₂ O
Si (100)	Si-Einkristall	Wafer
Al	Aluminium (99)	Polykristallin, mechanisch poliert
SN5	Si/SolGel-Schicht	T _{Temper} = 500°C ; N ₂ -Atmosphäre, d=853 nm
SN7	„	T _{Temper} = 700°C ; „ , d=747 nm
SN9	„	T _{Temper} = 900°C ; „ , d=640 nm
S7	„	T _{Temper} = 500°C ; „ , d=147 nm
S5	„	T _{Temper} = 700°C ; „ , d=123 nm
S3	„	T _{Temper} = 900°C ; „ , d=114 nm

Tabelle 3-1 : Verwendetes Probenmaterial

4 Lokale Deformation oberflächennaher Volumenbereiche

Bei Kontaktexperimenten unter hoher lokaler Belastung ist die Kenntnis der Form und Reichweite des entstehenden Spannungsfeldes für die exakte Bestimmung und korrekte Interpretation der mechanischen Kenngrößen von entscheidender Bedeutung. Dieses wird besonders bei der Verwendung von Normalkräften im mN- μ N- Bereich deutlich. Die hierbei auftretenden Verformungen sind zum größten Teil rein elastischer Natur. D.h. mit den verwendeten Kräften wird die zur plastischen Verformung nötige kritische Fließspannung nicht immer erreicht. Aber nicht nur die Größe der wirkenden Normalkraft nimmt Einfluß auf den Grad der Verformung. Es ist weiterhin sehr wichtig, auch die genaue Kontaktfläche zu kennen. Wie bereits in Kap.2.1 besprochen, ergibt sich der resultierende Druck (Härte) aus dem Quotienten von verwendeter Normalkraft F_N zur wirklichen Kontaktfläche A_C .

4.1 Bestimmung der Indentergeometrie durch die Indenterflächenfunktion

Für die Experimente wurden drei Indenter mit folgenden Oberflächengeometrien gewählt:

- a) Indenter Nr.: 1 -> Vickers 10 μ m Krümmungsradius der Spitzenverrundung
- b) Indenter Nr.: 2 -> Berkovich spitz
- c) Indenter Nr.: 3 -> Berkovich 0,4 μ m Krümmungsradius der Spitzenverrundung

Wie bereits verdeutlicht, ist die Kenntnis der realen Kontaktfläche des Indenters mit dem Material von entscheidender Bedeutung für die weitere Ableitung und Berechnung der mechanischen Materialparameter.

Bei Experimenten im Makro- und Mikrohärtbereich wird herkömmlich der verbleibende Eindruck nach Entlastung optisch ausgewertet. Dieses Verfahren ist jedoch für den Nanohärtbereich nicht mehr anwendbar. Zum einen liegen die Größenordnungen der Eindrücke häufig unter der optischen Auflösung des Mikroskops (siehe Kap.3.2), zum anderen werden bei dieser Methode elastische Verformungsbeiträge zur Kontaktfläche völlig vernachlässigt. Dies kann für Materialien mit hoher elastischer Rückfederung auch

im Mikro- und Makrohärtebereich zu großen Fehlern bei der Bestimmung der realen Kontaktfläche führen.

Daher bietet sich der Weg über die Berechnung der Geometriefunktionen des verwendeten Indenters an. Mit der Kenntnis der Kontakttiefe h_c läßt sich dann eine Aussage über die Größe der realen Kontaktfläche A_c treffen.

Zur Bestimmung der Indenterflächenfunktion werden in der Literatur verschiedene Ansätze diskutiert. Sie alle gehen davon aus, daß der Indenter insbesondere für kleine Eindringtiefen ($h < 200\text{nm}$) von seiner idealen Form abweicht, d.h. eine gewisse Verrundung an der eigentlichen Spitze aufweist. Durch verschiedene Auswerteverfahren der Eindruckexperimente an Standardmaterialien kann diese Abweichung näherungsweise bestimmt werden. Dabei müssen die verwendeten Kalibriermaterialien folgende Anforderungen erfüllen:

- Homogenität,
- Isotropie in den mechanischen Parametern,
- keine Strukturänderung oder Phasenumwandlung unter Druck.

Quarzglas, Floatglas sowie Wolfram und Aluminium als Einkristalle bieten sich zur Kalibrierung an und werden auch für internationale Normungsvorhaben herangezogen.

Als Auswerteverfahren stehen die Methode von Oliver und Pharr [Oli92], die Theorie von Hertz und die Theorie von Sneddon (siehe Kap.2) zur Verfügung. Im folgenden sollen diese Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die in dieser Arbeit verwendeten Indenter verglichen werden.

Es sei dabei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß alle Methoden ihre spezifischen Besonderheiten haben. Wie bereits mehrfach erwähnt, unterscheiden sich die mechanischen Kennwerte eines Materials zum Teil erheblich zwischen Volumen und Oberfläche. Hinzu kommt die Druckabhängigkeit des Elastizitätsmoduls, die für die Kontaktexperimente unter hoher lokaler Belastung beachtlich sein kann [Gra98], bisher aber keine Berücksichtigung findet.

Die Methode nach Oliver und Pharr

Diese Methode ist sehr aufwendig. Zwar wird im Rahmen dieses Verfahrens neben der Indenterflächenfunktion die Lastrahmensteifigkeit des Systems kalibriert, jedoch sind diese beiden Größen voneinander abhängig und Fehler bei der Bestimmung der Indenterflächenfunktionen gehen auch in den Wert der Lastrahmensteifigkeit mit ein.

Der Verlauf der Kalibrierung gestaltet sich wie folgt:

Mit der Annahme, der Indenter, hier vom Typ Berkovich beziehungsweise Vickers, besitzt für große Eindrücke eine ideale Funktion der projizierten Fläche mit

$$A = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (4-1)$$

werden 30 Indentierungen mit zunächst „großen“ Lasten ($F_N > 100$ mN) in Quarzglas vorgenommen. Die Gesamtsteifigkeit des Systems ergibt sich aus der Addition der Lastrahmensteifigkeit S_f und der Kontaktsteifigkeit S_{\max} :

$$S = S_f + S_{\max} \quad (4-2)$$

Das ergibt sich mit S_{\max} aus (2-18)

$$S = S_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E^* \cdot \sqrt{A}} \quad (4-3)$$

Es werden die gemessenen mit S gegen $\frac{1}{\sqrt{A}}$ (d.h. $\sim \frac{1}{h_c}$) dargestellt und linear gefittet, um aus dem Anstieg den Wert des reduzierten Elastizitätsmoduls E^* zu erhalten. Der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt S_f .

Mit diesen Werten werden die Flächenfunktionen für weitere 30 Indentierungen in Quarzglas berechnet. Die Eindrücke erfolgen diesmal mit einer geringen Belastung ($F_N < 1$ mN), so daß die Kontaktfläche nicht mehr als ideal angenommen werden kann, d.h. nicht mehr Gleichung (4-1) genügt. Mit den bereits ermittelten Werten E^* und S_f wird jetzt $A_{\text{real}} = A(h_c)$ aus Gleichung (4-3) berechnet:

$$A(h_c) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{E^{*2}} \cdot \frac{1}{(S - S_f)^2} \quad (4-4)$$

Gleichung (4-4) liefert für verschiedene Eindringtiefen Wertepaare (A, h_c) . Diese werden in [Na20] durch einen mehrgliedrigen Ansatz für die Flächenfunktion

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + |m_1|h_c^1 + |m_2|h_c^{1/2} + |m_3|h_c^{1/4} + \dots + |m_8|h_c^{1/128} \quad (4-5)$$

$m_1 \dots m_8$ sind Fitparameter

angepaßt.

Mit der dadurch erhaltenen Indenterflächenfunktion $A(h_c)$ wird unter Verwendung von Gleichung (4-3) die Lastrahmensteifigkeit S_f korrigiert.

Diese Art der Bestimmung der Flächenfunktion ist in sich widersprüchlich hinsichtlich der unterschiedlichen Annahmen über die Indenterflächenfunktion, deren Gültigkeit Festlegungen über einen gültigen Grenzwert der Eindringtiefe von A_{ideal} zu A_{real} erfordert. Bei der Anwendung dieser Methode auf die in dieser Arbeit verwendeten Kompaktmaterialien wurden jeweils unterschiedliche Flächenfunktionen von einem Indenter erhalten. Das widerspricht aber dem Kriterium einer universellen Kalibriermethode. Durch die Verwen-

derung von Werten aus Eindrücken mit großen Eindringtiefen gehen auch plastische Verformungsanteile in das Ergebnis ein. Dies kann zu verfälschenden Werten führen. Wesentlicher Kritikpunkt ist aber der fehlende geometrische Inhalt von Gleichung (4-5). Insbesondere ist die Fittung mit 8 Parametern sehr fragwürdig, da verschiedene Wertekombinationen für $m_1 \dots m_8$ zum gleichen Ergebnis führen können. Aufgrund dieser Argumente wurde die Methode nicht zur Bestimmung der Indenterflächenfunktion herangezogen.

Die Methode nach Hertz

Wird in erster Näherung davon ausgegangen, daß die „Spitze“ des Indenters eine Kugel ist, läßt sich zur Bestimmung von deren Radius die Hertzsche Theorie [Her82] anwenden (siehe auch Kap. 2.1). Zur Auswertung werden wieder eine der Statistik genügende Anzahl von Eindruckexperimenten herangezogen. Hierbei werden aber nur Ergebnisse verwendet, die im rein elastischen Bereich liegen. Für den elastischen Kontakt wird das Verhältnis zwischen aufgewendeter Normalkraft und der daraus resultierenden Eindringtiefe immer durch ein Potenzgesetz beschrieben, welches sich durch folgenden Ausdruck beschreiben läßt:

$$F_N = C \cdot h^n \quad (4-6)$$

Speziell für Hertz ergibt dies mit

$$C = C_H = \frac{4}{3} \cdot E^* \sqrt{R} \quad \text{und} \quad n = n_H = 1,5$$

$$F_N = \frac{4}{3} \cdot E^* \sqrt{R} \cdot h^{1,5} \quad (4-7)$$

Die Kraft-Eindringtiefe-Kurven für den elastischen Kontakt werden daher mit einer Funktion mit nur einem Parameter (C_H) angefitet. Die elastischen Bereiche in den Meßkurven $F_N(h)$ lassen sich zum einen dadurch bestimmen, daß für diese Bereiche die Entlastungskurve wieder auf der Belastungskurve zurückläuft, da kein bleibender Eindruck im Material verbleibt, d.h. keine plastische Deformation erfolgt. Zum anderen äußert sich das Einsetzen plastischer Deformation bei nahezu versetzungsfreien Einkristallen durch den sogenannten Pop-In Effekt. Die genauen Ursachen sind gegenwärtig Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Er läßt sich aber sicher mit der elementaren Erzeugung von Versetzungen erklären, die durch ihre Bewegung das Einsetzen der plastischen Deformation ermöglichen (siehe auch Kap.4.3). Im Kraft-Eindringtiefe-Diagramm stellt sich der Pop-In als Wegsprung dar, der sich in Zeiten unterhalb der Erfassungsrate von $1/6s$ vollzieht. Die Bereiche vor diesem Effekt sind daher rein elastischer Natur, wenn von möglichen Phasenumwandlungen abgesehen wird.

Diese Bereiche werden mittels Gleichung (4-7) angepaßt. Bei der anschließenden Berechnung des Kugelradius muß der Elastizitätsmodul des Materials bekannt sein. Verwendet wird der Wert für das Kompaktmaterial, d.h. der Volumenwert.

Die mit Hilfe der Theorie von Hertz ermittelten Radien für die einzelnen Indenter sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt.

Indenter	Quarzglas	Floatglas	Silizium (100)
Nr.: 1	17,3 µm	16,4 µm	12,4 µm
Nr.: 2	122 ± 6,1 nm	121,1 ± 4,5 nm	121,2 ± 10,9 nm
Nr.: 3	388 nm	413 nm	407 nm

Tabelle 4-1: Indenterradien nach Hertz

Es zeigt sich, daß auch für verschiedene Materialien der Radius nahezu gleich bleibt. Die Unterschiede bei Si(100) für Indenter Nr.1 deuten darauf hin, daß wahrscheinlich die bei Si bekannten Phasenumwandlungen, die in der Entlastungskurve als sogenannter Pop-out auftreten, auch schon im elastischen Bereich wirksam sind und durch den großen Kontaktradius besonders deutlich werden. Des weiteren erfüllt Si nicht den Anspruch der Isotropie in den elastischen Konstanten. Der zur Berechnung verwendete Elastizitätsmodul $E_{\text{Mittel}}=172\text{GPa}$ wurde deshalb zweckmäßig nach Reuss [Stü74] für polykristalline Mittelwerte aus den einkristallinen Voigtschen Konstanten berechnet. Daher ist dieses Material auch als Kalibrierprobe weniger geeignet.

Die Methode nach Sneddon

Die Annahme, daß sich die Spitzenabweichung von der Idealgeometrie als Kugel darstellt, kann noch verallgemeinert werden. Realitätsnäher ist die Vorstellung einer Verrundung in Form eines Paraboloids. Die Bestimmung der Flächenfunktion dieser Geometrie liefert die Theorie von Sneddon [Sned65]. Das Potenzgesetz für den elastischen Kontakt eines Paraboloides mit einer unendlichen Halbebene läßt sich nach [Bol95] unter Verwendung von Γ -Funktionen beschreiben durch:

$$F_N = 2E^* \cdot \frac{m}{m+1} \cdot \left(\frac{2 \cdot \Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}{\xi \cdot m \cdot \sqrt{\pi} \cdot \Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot h^{\frac{m+1}{m}} \quad (4-8)$$

$$\text{das heißt, es gilt } C = C_S = 2E^* \cdot \frac{m}{m+1} \cdot \left(\frac{2 \cdot \Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}{\xi \cdot m \cdot \sqrt{\pi} \cdot \Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \right)^{1/m} \quad \text{und } n = n_S = \frac{m+1}{m}.$$

Über die Bestimmung der zwei Fitparameter C_S und n_S berechnet sich die Geometriefunktion des Paraboloides zu:

$$z = \xi \cdot \rho^m ; \quad \rho = x \cdot a ; \quad a = \text{Kontaktradius} ; \quad 0 < x < 1 \quad (4-9)$$

$$\text{mit } \xi = \frac{2 \cdot (n_S - 1) \cdot \Gamma\left(\frac{n_S}{2 \cdot (n_S - 1)}\right)}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2 \cdot (n_S - 1)}\right)} \cdot \left(\frac{2 \cdot E^*}{C_S \cdot n_S} \right)^{\frac{1}{n_S - 1}} \quad \text{und} \quad m = \frac{1}{n_S - 1}.$$

Für einen Wert $n_S=1,5$ beschreibt dieser Ansatz wieder den elastischen Kontakt einer Kugel mit einer unendlichen Halbebene (Hertz-Theorie).

Wird die F_N -h-Abhängigkeit nach der Sneddon-Gleichung (4-8) ausgewertet, so sind beide Parameter C_S und m durch Fittung zu bestimmen, während die Auswertung nach der Hertz-Gleichung (4-7) nur die Anpassung von C_H erlaubt. Die Anpassung ist im ersten Fall aufgrund der zwei Fitparameter selbstverständlich besser, wenn auch die Abweichungen zwischen beiden Methoden nicht sehr gravierend sind. Das kommt zum Beispiel darin zum Ausdruck, daß der Mittelwert von $n_S=1,4$ sehr nahe beim Hertzischen Wert $n_H=1,5$ liegt. Es zeigt sich aber, daß die Sneddon-Auswertung empfindlicher ist. Die Darstellung der Formfunktion der Indentergeometrie $z=z(\rho)$, in Abbildung 4-1 für alle zehn Messungen zeigt nur bei der Auswertung nach Sneddon deutlich erkennbare Variationen. Für eine exakte Bestimmung der Indenterspitzenverrundung ist also diese Methode vorzuziehen.

Um die vollständige Indenterflächenfunktion für beliebige Eindringtiefen zu erhalten, wird in [Gra98a] vorgeschlagen, zwischen dem experimentell ermittelten Paraboloid beziehungsweise der Kugel für kleine Eindringtiefen und der idealen Indentergeometrie für große Eindringtiefen zu interpolieren.

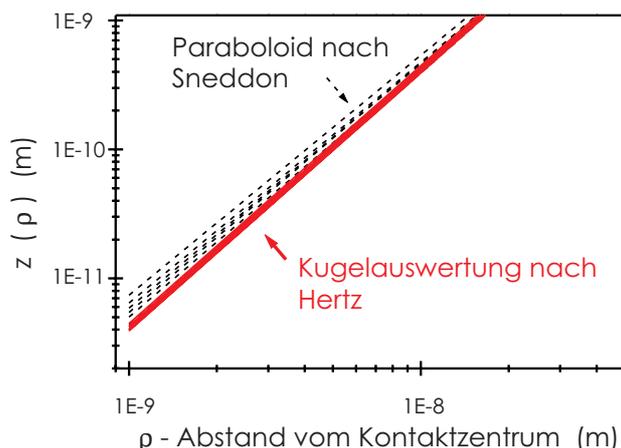


Abbildung 4-1: Anpassung eines Berkovich-Indenters durch Paraboloid und Kugel für jeweils 10 Eindrucksversuche an Quarzglas

Eine weitere prinzipielle Möglichkeit der Bestimmung der Indenterflächenfunktion bieten die bildgebenden Verfahren der Atomkraft- und Rasterelektronenmikroskopie. Diese Verfahren geben einen guten topographischen Überblick über eventuelle Abplatzungen oder ähnliche Veränderungen an der Indenterfläche. Die Bestimmung einer Indenterflächenfunktion gestaltet sich dagegen schwierig. Sie ist hauptsächlich von der Güte und der Bearbeitungssoftware des Mikroskops abhängig.

Das in dieser Arbeit verwendete und in Kap.3.2 beschriebene AFM NanoView™ bietet leider keine Möglichkeit, die Flächenfunktion über die eigene Software aus den Topographiebildern zu bestimmen. Daher wurde versucht, durch Übertragung einzelner Scanlinien über der topographischen Aufnahme in das mathematische Auswerteprogramm Origin 4.1 eine Abschätzung des Verrundungsradius des Indenters zu gewinnen. Als Indenter wurde dabei der Vickersindenter, Indenter Nr.1 mit einem vom Hersteller angegebenen Verrundungsradius von 10 μm verwendet.

Abbildung 4-2 zeigt die AFM- Aufnahme dieses Indenters mit zugehörigem Scan. Die Unregelmäßigkeiten und Abweichungen vom sphärischen Verlauf der Scanlinie entsprechen Unebenheiten (Verunreinigungen) auf der Indenterfläche. In Abbildung 4-3 wurden die Daten des Scans übertragen und durch die 3-Parameter-Kreisgleichung (4-10) angefitet:

$$y = \sqrt{R^2 - (x - c)^2} + d \quad (4-10)$$

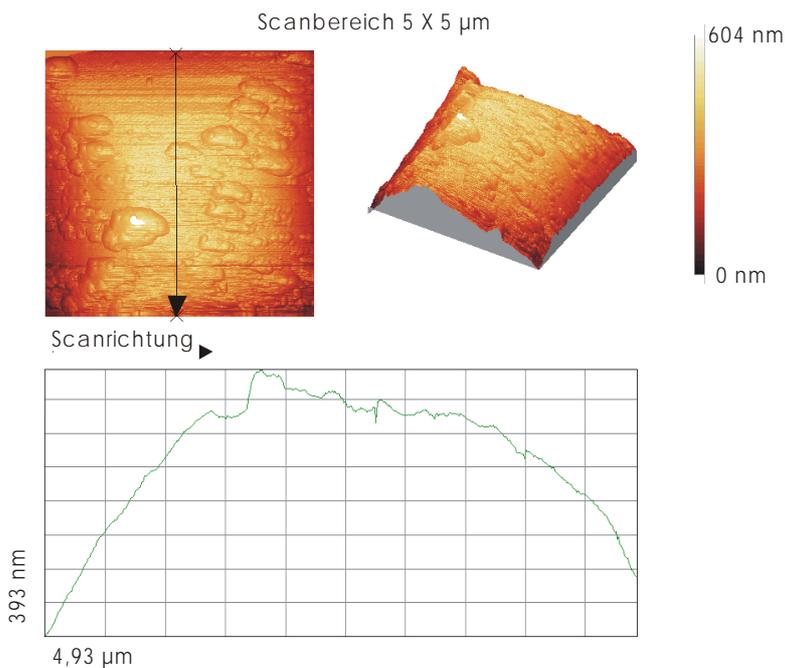


Abbildung 4-2: AFM-Aufnahme eines Indenters (Vickers-Typ $\approx 10 \mu\text{m}$ Verrundungsradius der Spitzenverrundung)

Diese Prozedur wurde für mehrere Scanlinien durchlaufen und ergab insgesamt einen Verrundungsradius von $10,8\mu\text{m} \pm 3,1 \mu\text{m}$. Im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 4-1 stimmt dieser Wert innerhalb des Fehlers mit den Tabellenwerten nahezu überein. Es zeigt sich also, daß dieses Verfahren prinzipiell geeignet ist, aber für das zur Verfügung stehende AFM wegen Begrenzungen der Softwaremöglichkeiten das Verhältnis zwischen Ergebnis und Zeitaufwand uneffektiv ist.

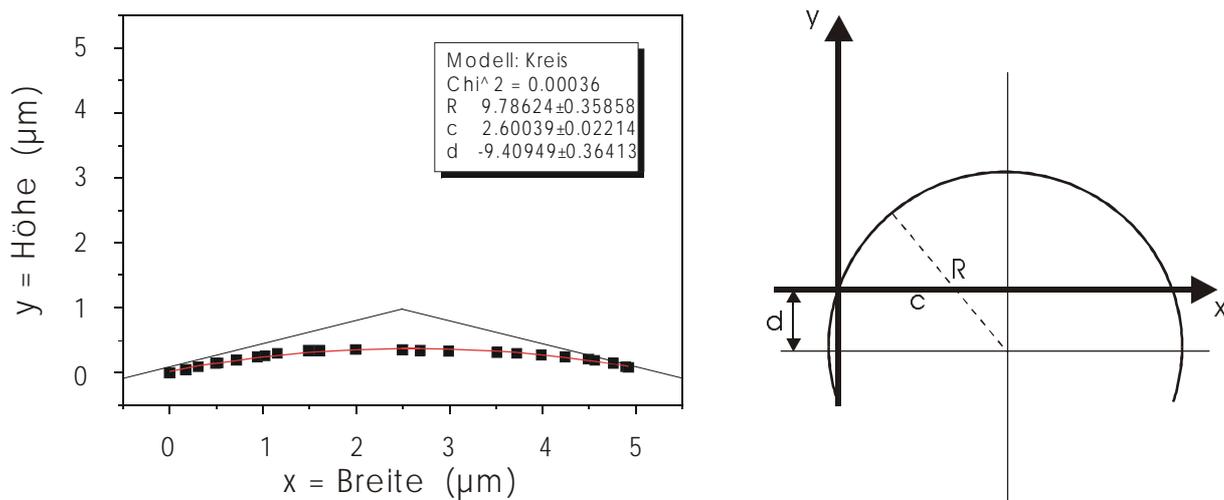


Abbildung 4-3: Anpassung eines Beispiel-AFM-Scans mittels Kreisgleichung b) Parameter der Kreisgleichung

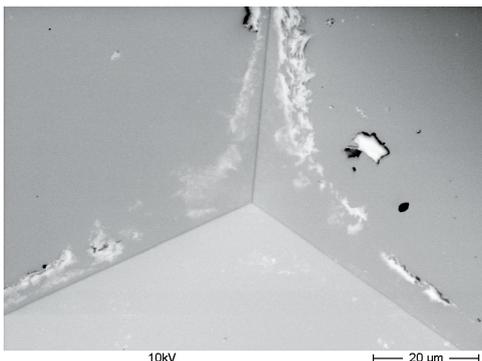


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme eines Berkovich-Indenters; Draufsicht

Abbildung 4-4 zeigt eine Rasterelektronenaufnahme (Phillips XL 30; ESEM-FEG) des Indenters Nr. 2. Wie für das bildgebende Verfahren des AFM läßt sich auch aus diesen Aufnahmen ohne entsprechende Bildbearbeitung keine quantitative Aussage zur Indenterflächenfunktion treffen. Sie bietet aber einen guten Vergleich zu den AFM – Bildern und zur allgemeinen Einschätzung des Indenterzustandes.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch Kombination der Auswerteverfahren nach Hertz und Sneddon und der topographischen Aufnahmen durch AFM und REM eine akzeptable Abschätzung der Indenterflächenfunktion gewonnen werden kann.

4.1.1 Einfluß der Indentergeometrie auf das Spannungsfeld

Bei der Deformation kleiner Volumina spielt die Indenterverrundung an der Spitze des Indenters die entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Form und Reichweite des Spannungsfeldes und damit bei der Bestimmung der mechanischen Kenngrößen. Ausgehend von der Hertzischen Theorie (Kap.2.1) und den Gleichungen von Seiten 9/10 nach [Law98] wurden die Spannungsfelder für verschiedene Indenteradien berechnet. Der Indenteradius geht aus Gleichung (2-5) in die Berechnung ein.

In Abbildung 4-5 ist die Veränderung des Spannungsfeldes mit zunehmendem Kugelradius bei gleichbleibender Belastung dargestellt. Es zeigt sich deutlich, daß mit zunehmendem Kugelradius vergleichbare Spannungsisobaren immer größere Volumina umfassen und daher auch zwangsläufig der Einfluß größerer Materialbereiche in die Bestimmung der Materialparameter eingeht (siehe auch Abbildung 4-6). Dieser Fakt ist besonders bei polykristallinem Material zu beachten. In Abbildung 4-7 sind die Kraft-Eindringtiefekurven für die drei verwendeten Indenter am Beispiel Quarzglas dargestellt.

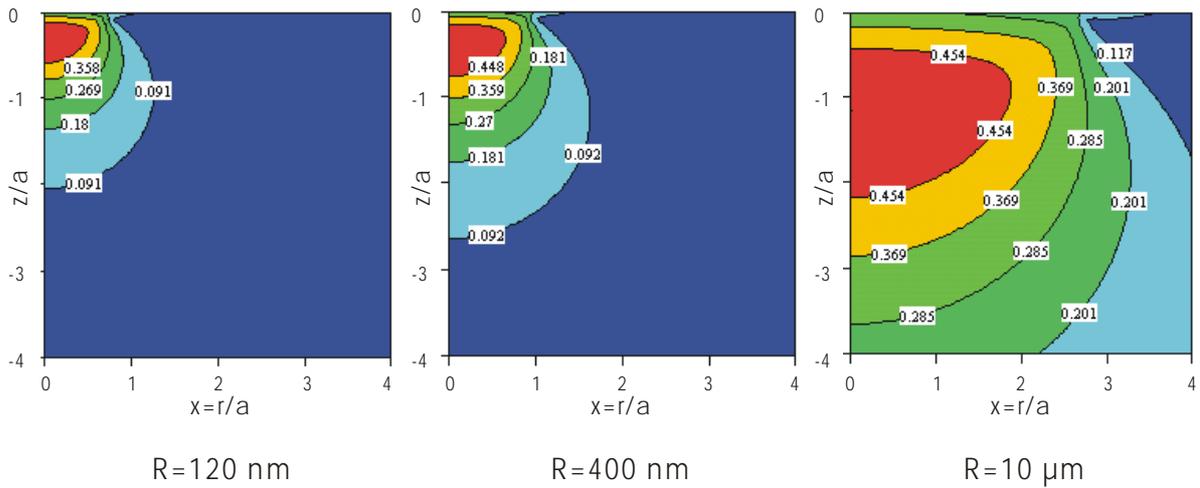


Abbildung 4-5: Isobaren der maximalen Scherspannung τ/p_0 für verschiedene Indenterradien bei gleicher Normalbelastung $F_N=100$ mN

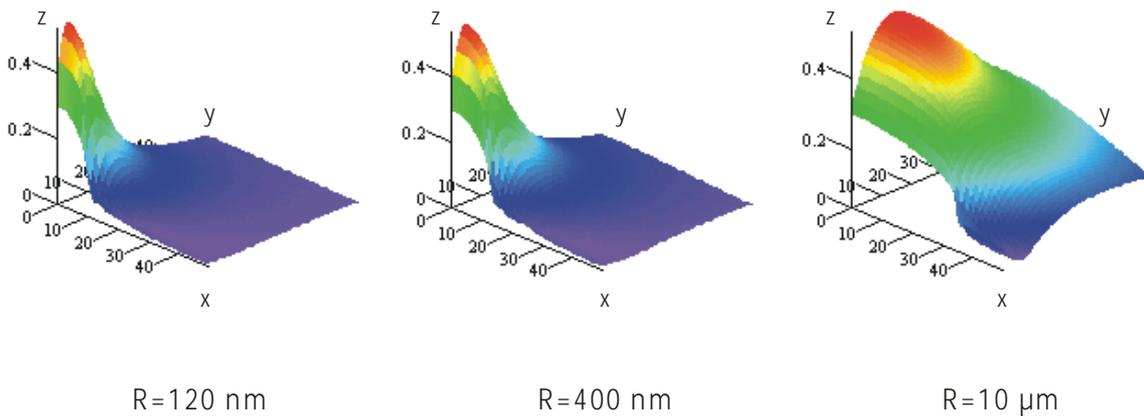


Abbildung 4-6: Verlauf der maximalen Scherspannung τ/p_0 im Festkörper für verschiedene Indenterradien bei gleicher Normalbelastung $F_N=100$ mN

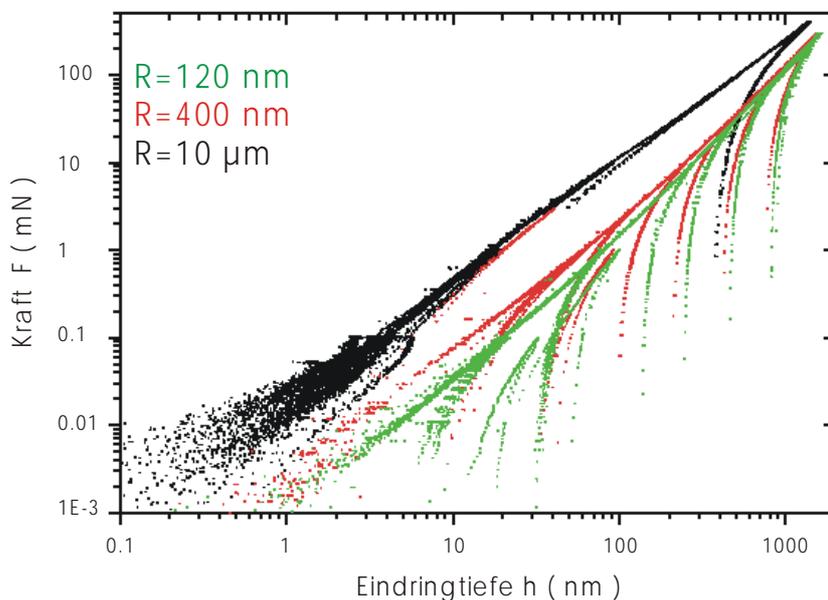


Abbildung 4-7: Kraft-Eindringtiefe-Abhängigkeit von SiO_2 für verschiedene Indenterradien

Es sind deutlich zum einen die Unterschiede in der Eindringtiefe bei gleichbleibender Last, zum anderen aber auch die Veränderung der Größe des rein elastischen Bereiches dadurch zu erkennen, daß die Entlastungskurve bei großem Kugelradius erst bei großen Deformationen ($F_N > 10 \text{ mN}$) von der Entlastungskurve abweicht. Die aufgebrachte Normalkraft verteilt sich mit größer werdendem Verrundungsradius auf eine größere Kontaktfläche. Damit verringert sich die Spannung innerhalb einer Flächeneinheit. Das wiederum hat zur Folge, daß zur Erfüllung der Fließkriterien immer höhere Normalkräfte notwendig sind. Das heißt, die Dauer des rein elastischen Kontaktes nimmt bei gleicher Krafrate mit der Größe der Indenterverrundung zu. Für Einkristalle mit Pop-in Effekt wird dies dadurch deutlich, daß der Beginn des Wegsprunges bis zu mehreren Größenordnungen in der Kraft verschoben wird [Peth89].

4.1.2 Einfluß einer Tangentialkraft auf das Spannungsfeld

Für den theoretischen Fall einer rein elastischen Tangentialkraftwirkung ohne zusätzliche Komponente in Normalenrichtung würde bei Isotropie des Materials ein Spannungsfeld erwartet werden, welches sich in Form und Reichweite dadurch unterscheidet, daß die Randbedingungen neu formuliert werden müssen [Ham66].

Der in dieser Arbeit betrachtete Fall der Gleitreibung schließt jedoch sowohl Normalkraft- als auch Tangentialkraftwirkung ein. Die Bestimmung des sich dabei ausbildenden Spannungsfeldes soll Gegenstand dieses Kapitels sein. Aus der Kenntnis der Form und der Reichweite des Spannungsfeldes wird erwartet, daß sich Erklärungen für die im Vergleich zum Eindruckversuch veränderten Deformationserscheinungen ergeben.

Zunächst stellt sich die Frage, inwieweit eine zusätzlich wirkende Kraft F_T senkrecht zur Normalkraftwirkung F_N Einfluß auf die Größe und Form der Kontaktfläche nimmt. Johnson [Joh89] zeigt, daß bei einem elastischen Kontakt zweier Materialien mit gleichen elastischen Konstanten Form und Größe der Kontaktfläche allein durch die Profile der beiden beteiligten Oberflächen sowie durch die Normalkraft bestimmt werden und völlig unabhängig von einer zusätzlich wirkenden Tangentialkraft sind.

Die tangentialen Zugspannungen in jeder der beiden Oberflächen sind gleich im Betrag, aber entgegengesetzt in der Wirkungsrichtung. Daher sind die Oberflächenverschiebungen $\overline{u_z}$ für beide Körper gleich und sie beeinflussen nicht die Verteilung des Normaldrucks.

Bei Kontaktpartnern mit unterschiedlichen elastischen Materialparametern gelten diese Betrachtungen nicht mehr. In diesem Fall muß von einer Wechselwirkung zwischen

Tangential- und Normalkraft ausgegangen werden, die wesentlich von der Größe des Reibungskoeffizienten bestimmt wird.

Abschätzungen des Einflusses der Reibung zwischen Indenter und Probenmaterial beim einfachen Eindruckversuch [Joh89] ergaben, daß die dabei auftretenden Reibungskräfte für die verschiedenen Indentergeometrien im Vergleich zu den Normalkräften sehr klein sind und kaum Einfluß auf das innere Spannungsfeld nehmen.

Im Fall von Reibungskoeffizienten $\mu < 1$ kann in erster Näherung auch für Materialien mit unterschiedlichen elastischen Eigenschaften eine Wechselwirkung zwischen Normal- und Tangentialkraft vernachlässigt werden. Das wird benutzt, um das resultierende Spannungsfeld aus der Superposition beider Kraftwirkungen zu berechnen.

Das Verhältnis zwischen Tangential- und Normalkraft kann für den Gleitreibungsfall zunächst nach dem Gesetz von Amontons für jede Flächeneinheit durch:

$$\frac{|F_T|}{F_N} = \mu \quad (4-11)$$

beschrieben werden. Dabei wird der Reibungskoeffizient μ als eine konstante Größe angenommen, deren Wert durch die Eigenschaften der am Tribosystem beteiligten Materialien sowie des Umgebungsmediums bestimmt wird.

Der elastische Anteil des Ritzvorganges eines Indenters vom Berkovich-Typ kann aufgrund der geringen Kräfte und den damit erreichten geringen Eindringtiefen durch das Gleiten einer Kugel über eine Ebene beschrieben werden.

Durch die Vernachlässigung aller Wechselwirkungen zwischen Normal- und Tangentialkraftwirkung lassen sich die Größe der Kontaktfläche und die Druckverteilung aus der Hertz-Theorie (Kap.2.1) ableiten. Die Kontaktfläche ist durch die Annahme einer zunächst sphärischen Form des Indenters kreisförmig und kann durch Kenntnis des Kontaktradius (Gleichung 2-5) berechnet werden. Ebenso berechnet sich die Druckverteilung unter dem Indenter nach den Annahmen der Hertz-Theorie (Gleichung 2-6) .

Unter der Voraussetzung, daß das Gesetz von Amontons und damit Gleichung (4-11) gilt, ergibt sich die wirkende Tangentialspannung für $z=0$ aus:

$$\sigma_{T,r} \equiv \frac{F_T(r)}{\pi a^2}, \quad F_T = \mu \cdot F_N \quad \text{und } F_N \text{ aus Gleichung (2-1) und (2-2) zu:}$$

$$\sigma_{T,r}(r) = \frac{3 \cdot \mu \cdot F_N}{2 \cdot \pi \cdot a^3} \cdot (a^2 - r^2)^{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \mu \cdot \frac{F_N}{\pi a^2} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad (4-12)$$

Der Wirkungsbereich dieser radial wirkenden Tangentialspannung ist auf die Kontaktfläche beschränkt ($r \leq a$).

Zur exakten Berechnung des sich ausbildenden Spannungsfeldes für $z > 0$ müssen neben den einzelnen Spannungskomponenten σ_{Nr} , $\sigma_{N\phi}$, σ_{Nz} in Polarkoordinaten für die Normalkraft F_N auch die entsprechenden Spannungskomponenten für die tangential wirkende Kraft $F_T = \mu F_N$ berechnet werden. Ungestörte Superposition der Spannungsfelder vorausgesetzt, kann durch anschließende Integration über die Verteilung der Einzelkräfte in der Kontaktfläche gemäß den Spannungsgleichungen (siehe Kap.2.2) zur Berechnung der σ_{Nr} und Gleichung (4-12) für σ_{Tr} das während des Reibungsvorganges sich ausbildende Spannungsfeld berechnet werden. Allerdings sind diese Integrationen nur numerisch lösbar. Hamilton und Goodman berechneten in [Ham66] das Spannungsfeld für einen normal belasteten unendlichen Halbraum, indem sie den Ansatz von Green [Gre49] erweiterten. Sie waren damit in der Lage, den Spannungszustand in der x - z - sowie in der x - y -Ebene (Oberfläche) analytisch zu berechnen.

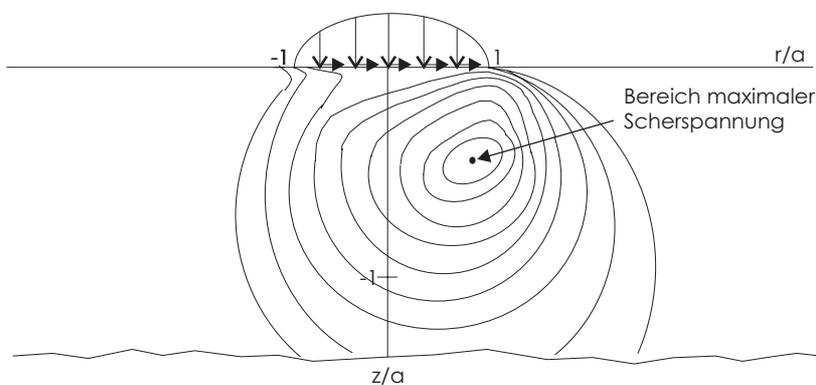


Abbildung 4-8: Isobaren der maximalen Scherspannung τ/p_0 unter zusätzlicher Einwirkung einer Tangentialspannung

Um die prinzipiellen Besonderheiten des veränderten Spannungsfeldes zu verdeutlichen, gibt Abbildung 4-8 einen schematischen Überblick über die abweichende Form der Isobaren der maximalen Scherspannung für den Gleitreibungsfall. Im Vergleich zum Spannungsfeld für die rein elastische Normalpressung, Abbildung 2-3, verschiebt sich der Bereich der maximalen Scherspannung, an dem das plastische Fließen einsetzt, unter Wirkung einer zusätzlichen Tangentialkraftkomponente in Ritzrichtung in Richtung der Oberfläche. Je größer dabei der Wert des Reibungskoeffizienten wird, um so näher verschiebt sich der Bereich an die Probenoberfläche [Joh89]. Überschreitet der Reibungskoeffizient μ den Wert 0,3, setzt das plastische Fließen direkt an der Oberfläche ein.

Für reine Normalbeanspruchung der Probenoberfläche mit einer Kugel werden radiale Zugspannungen an der gesamten Grenze des Kontaktbereiches $r = a$ in der Größenordnung

$$\tau_r(z=0) = \frac{(1-2\nu) \cdot p_0}{3} \approx 0,13 \cdot p_0 \text{ erzeugt.}$$

Unter zusätzlicher Wirkung einer Tangentialkraft erfolgt natürlich auch eine Modifikation des Spannungszustandes an der Oberfläche. In Ritzrichtung erhöht sich die Spannung (Druckspannung), während entgegengesetzt der Ritzrichtung eine Abnahme der Spannung zu verzeichnen ist (wirkt als Zugspannung). Nach [Joh89] können die Spannungswerte dabei an der Stelle $(-a,0)$ auf Werte von $0,5 p_0$ bis $1,0 p_0$ (für $\mu=0,25$ beziehungsweise $0,5$) ansteigen. Das bedeutet, daß außer an dem in Abbildung 4-8 gezeigten Ort maximaler Scherspannung unterhalb der Oberfläche auch bei $(-a,0)$ unmittelbar an der Oberfläche Spannungskonzentrationen auftreten, so daß die Fließkriterien erfüllt werden und es zu bleibender Deformation kommt (siehe [Ham83]).

4.2 Ableitung der tribologischen Kenngrößen aus dem statischen Belastungsfall

In diesem Kapitel wird ein analytisches Modell zur Beschreibung der Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der wirkenden Normalkraft vorgestellt [End99]. Es berücksichtigt sowohl die Vorgänge während der Gleitreibungsphase als auch während des Furchungsprozesses [Mos98]. Des weiteren werden die Einflüsse von Adhäsionskräften auf das Reibungsverhalten berücksichtigt.

Diese analytische Beschreibung soll erstmals einen objektiven Vergleich des tribologischen Verhaltens unterschiedlicher Materialien unter verschiedenen Ritzbedingungen ermöglichen. Dabei wird von den Erfahrungen bei der Beschreibung der elastisch-plastischen Deformation während des statischen Eindruckvorganges ausgegangen. Dies ist legitim, da die Deformationsprozesse während des Ritzversuches ähnlicher Natur sind.

Gleitreibung

Aufgrund sehr geringer Eindringtiefen bei Ritzexperimenten mit Kräften im mN- bis μN - Bereich kann die Indenterspitze nicht länger in ihrer idealen Form behandelt werden. Die Beschreibung der Spitze als eine Kugel (siehe Kap. 4.1) liefert eine befriedigende Annäherung an die realen Verhältnisse und hat den Vorteil, daß sie sich analytisch behandeln läßt. Der erste Kontakt zwischen Indenter und der glatten Probenoberfläche wird als rein elastisch angenommen (Bereich der Gleitreibung). Mit Bezug auf das Hertzsche Kontaktproblem (Kap.2.1) ergibt sich der Zusammenhang zwischen aufgebrachtener Normalkraft F_N und dem Radius a der sich dabei ausbildenden Kontakt-

fläche durch Gleichung (2-5). Das Verhältnis zwischen Kontaktradius a , Kontakttiefe h_c und Eindringtiefe h ergibt sich nach Sneddon [Sned65] in sehr guter Näherung zu:

$$h = 1,99974 \cdot h_c = \frac{a^2}{R} \quad (4-13)$$

Wie bereits in Kap.2.1 erwähnt, können bei der Auswertung nanotribologischer Vorgänge Einwirkungen durch Adhäsionskräfte nicht vernachlässigt werden. Werden zusätzlich also Adhäsionskräfte der Form $F_{Adh} = -3\pi\gamma R$ berücksichtigt, führt dies zu dem korrigierten Ausdruck für den Kontaktradius (siehe auch Gleichung 2-12):

$$a^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{E^*} \cdot \left(F_N + F_{Adh} + \sqrt{2F_{Adh} \cdot F_N + F_{Adh}^2} \right) ; F_N \geq -|F_c| \quad (4-14)$$

Wenn die Normalkraft den Wert $-F_c$ der kritischen Zugkraft erreicht (siehe Gleichung (2-10)), reißt der Kontakt ab ($a=0$).

Das Reibungsverhalten eines tribologischen Systems wird bestimmt über die Tangentialkraft F_T , welche benötigt wird, Grund- und Gegenkörper, in diesem Fall Indenterspitze und Probe, gegeneinander zu bewegen. Nach Amontons ist die Tangential- oder Reibungskraft, wie bereits mit Gleichung (2-25) gezeigt, direkt proportional zur Normalkraft F_N , $F_T = \mu \cdot F_N$, allerdings wird hierbei nicht zwischen elastischem und plastischem Deformationsverhalten unterschieden. Die Gültigkeit des Amontonschen Gesetzes beruht auf der Vorstellung, daß der Kontakt zwischen zwei „rauen“ Oberflächen durch den Kontakt vieler Einzelrauheiten realisiert wird. Auch optisch „glatte“ Oberflächen besitzen solche Mikrorauheiten. Bei diesem sogenannten Multirauheitenkontakt vergrößert sich die Kontaktfläche linear mit der Normalkraft F_N und verursacht dadurch ein gleichfalls lineares Ansteigen der Tangentialkraft, das heißt, $F_N \sim F_T$.

Reibungsexperimente mit einem Ritzindenter vom Vickers- oder Berkovich- Typ repräsentieren bei sehr geringen Kräften (mN- μ N) einen Einzel-Rauheit-Kontakt. Es wird angenommen, daß diese Einzelrauheit die Ausdehnung der Kontaktfläche hat, so daß die Reibungskraft F_T für den Fall einer gleitenden Kugel über die Probenoberfläche proportional der Kontaktfläche $A = \pi a^2$ ist, wie sie für den Fall des einfachen statischen, rein elastischen Eindruckversuchs entsteht (Abbildung 4-9).

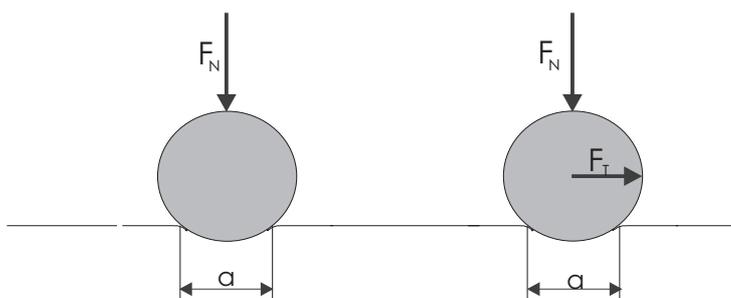


Abbildung 4-9: Vergleich der Kontaktflächen beim Eindruck- und Ritzversuch; eine zusätzlich wirkende Tangentialkraft hat im rein elastischen Deformationsfall keine Auswirkung auf die Größe der Kontaktfläche

Unter Verwendung eines materialspezifischen Gleitwiderstandes T (Scherspannung) ergibt sich die Tangentialkraft für den Gleitreibungsfall $F_{T,G}$ zu:

$$F_{T,G} = T \cdot \pi \cdot a^2 \quad (4-15)$$

Mit Gleichung (4-14) läßt sich die Tangentialkraft unter Berücksichtigung von wirkenden Adhäsionskräften wie folgt berechnen:

$$F_{T,G} = T^* \cdot R^{2/3} \cdot F_N^{2/3} \cdot \left(1 + \frac{F_{Adh}}{F_N} + \sqrt{\left(1 + \frac{F_{Adh}}{F_N} \right)^2 - 1} \right)^{2/3} \quad (4-16)$$

$$T^* = \pi \cdot \left(\frac{3}{4 \cdot E^*} \right)^{2/3} \cdot T = 2,59 \cdot \frac{T}{E^{*2/3}}$$

Für den Fall $F_{Adh}=0$ ist die Tangentialkraft für den Gleitreibungsfall proportional zu $F_N^{2/3}$, wie unter anderen auch von Schwarz [Schw97] bei der Interpretation von Reibungsexperimenten mit Hilfe des Atomkraftmikroskopes gezeigt wurde.

Der Reibungskoeffizient für den Gleitreibungsfall μ_G berechnet sich mit Gleichung (2-25) und Gleichung (4-16) zu:

$$\mu_G = T^* \cdot R^{2/3} \cdot F_N^{-1/3} \cdot \left(1 + \frac{F_{Adh}}{F_N} + \sqrt{\left(1 + \frac{F_{Adh}}{F_N} \right)^2 - 1} \right)^{2/3} \quad (4-17)$$

Es ergibt sich bei Vernachlässigung der Adhäsionskräfte eine Proportionalität von μ_G zu $F_N^{-1/3}$. Das bedeutet, der Reibungskoeffizient nimmt für den Gleitreibungsfall mit zunehmender Normalkraft beim Einzelrauheits-Ritzversuch ab.

Furchung

Der Teil des Ritzexperimentes, bei dem elastisch - plastische Deformation und mithin ein bleibender Ritz entsteht, wird im folgenden als der Furchungsteil bezeichnet.

Die Indenterfläche wird in diesem Bereich vereinfachend als ideal angenommen, d.h. Flächenfunktionen $A(h)$, welche die Abweichung des Indenters von der idealen Form beschreiben, werden im ersten Anlauf idealisiert. Dies ist erlaubt, weil der Übergang von der verrundeten Spitze zur idealen Indentergeometrie nach [Gra93] bei Eindringtiefen in einem Bereich $h = \left(\frac{0,476}{5,19} \right) \cdot R \dots \left(\frac{0,476}{19,34} \right) \cdot R$ erfolgt. Für einen Indenterradius $R=400$ nm

gilt danach $36,4 \text{ nm} \leq h \leq 9,8 \text{ nm}$ das heißt, es handelt sich um Eindringtiefen, die bei den folgenden Versuchen deutlich überschritten werden. Für einen idealen Indenter ergeben sich für die verschiedenen Ritzbedingungen folgende Geometriekonstanten k (Tabelle 4-2).

	Geometriekonstante k	
	Elastische Rückfederung ≈50 %	Elastische Rückfederung ≈10 %
3-Flächenkontakt – Eindruckversuch	24,5	24,5
2-Flächenkontakt in Kantenrichtung	18,375	22,98
1-Flächenkontakt in Flächenrichtung	12,25	8,33

Tabelle 4-2: Geometriekonstanten für unterschiedliche Ritzbedingungen für einen Indenter vom Typ Berkovich

Die Abweichungen der Geometriekonstanten vom Wert $k=24,5$, bekannt aus dem statischen Eindruckversuch, für die verschiedenen Ritzmodi V (Ritzrichtung parallel zur Kanten- beziehungsweise Flächenrichtung) wurden für zwei extreme elastische Materialrückfederungen abgeschätzt. Dabei liegt das Modell der reduzierten Kontaktfläche zugrunde. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, daß während der verschiedenen Ritzmodi entweder zwei (Kantenrichtung) oder nur noch eine Fläche (Flächenrichtung) Kontakt mit dem Material besitzt. Es wurde hier jedoch noch weiterhin berücksichtigt, daß das Material hinter dem Indenter wieder teilweise elastisch zurückfedert und damit anteilmäßig ebenfalls mit zur Kontaktfläche beiträgt. Aus rein geometrischen Berechnungen ergeben sich dann die in Tabelle 4-2 aufgeführten Werte.

Zur Beschreibung des tribologischen Verhaltens des Materials in diesem Teil des Ritzexperimentes werden Gesetzmäßigkeiten der elastisch-plastischen Deformation des statischen Eindruckversuches herangezogen.

Danach lautet der Ansatz für die Normalkraft F_N :

$$F_N = h^2 \cdot k_N \cdot H(h) \quad (4-18)$$

Die Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe $h - H(h)$ – entspricht dem ISE (siehe dazu auch Kap.2.2), welcher durch materialspezifisches Verhalten bei kleinen Eindringtiefen hervorgerufen wird [Nix89]. In [Gra98] wurde vorgeschlagen :

$$H(h) = \frac{\kappa}{k_N} \cdot h^{n-2} \quad (4-19)$$

κ ...Vorfaktor des Meyer Gesetzes zur Beschreibung der Lastabhängigkeit der Härte $F_N = \kappa h^n$

Die Zunahme der Tangentialkraft $dF_{T,F}(h)$ mit der Eindringtiefe ist proportional der Flächenzunahme $dA_{T,F}(h) = 2k_{T,F,V} \cdot h dh$:

$$dF_{T,F}(h) = 2k_{T,F,V} \cdot P(h) \cdot h dh \quad (4-20)$$

Damit berechnet sich die Tangentialkraft F_T in Abhängigkeit von der Eindringtiefe h während des Furchungsvorganges mit:

$$F_{T,F}(h) = \int_0^h P(x) \cdot A(x) dx = 2 \cdot k_{T,F,V} \int_0^h P(x) \cdot x dx \quad (4-21)$$

$P(h)$ beschreibt in Analogie zur Härte den Widerstand des Materials gegen die Deformation, welche mit Materialtransport und Brucherscheinungen, hervorgerufen durch die Furchungsbewegung, verbunden ist.

Zur Beschreibung der Eindringtiefenabhängigkeit von $P(h)$ sind zwei verschiedene Ansätze möglich:

- a) $P(h)$ ist proportional der Eindringtiefenabhängigkeit der Eindruckhärte $H(h)$

$$P(h) = \eta \cdot H(h)$$

η ...Proportionalitätskonstante

oder

- b) $P(h)$ zeigt keine Abhängigkeit von der Eindringtiefe

$$P(h) = P_0 = const.$$

Ansatz a) führt nach Integration der Gleichung (4-21) zu einem Ausdruck für den Reibungskoeffizienten mit:

$$\mu_F = \frac{F_{T,F}}{F_N} = \frac{2 \cdot k_{T,F,V} \cdot \eta}{n \cdot k_N} = const. \quad (4-22)$$

Mit der Annahme b) hingegen ergibt sich zur Beschreibung der Tangentialkraft ein Potenzgesetz, in dem $F_{T,F}$ eine Funktion der Normalkraft darstellt:

$$F_{T,F}(F_N) = k_{T,F,V} \cdot \frac{P_0}{\kappa^{2/n}} \cdot F_N^{2/n} \quad (4-23)$$

und mithin Gleichung (2-25) zur Berechnung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Normalkraft:

$$\mu_F(F_N) = k_{T,F,V} \cdot P^* \cdot F_N^m \quad (4-24)$$

$$\text{mit } P^* = \frac{P_0}{\kappa^{m+1}} \text{ und } m = \frac{(2-n)}{n}.$$

Wie in Kap.5 noch ausführlich diskutiert werden wird, wurde für alle nanotribologischen Untersuchungen eine eindeutige Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Normalkraft gefunden. Daher wird diesem Ansatz in der weiteren Behandlung der Vorzug gegeben.

Während des Ritzversuches finden für Kräfte F_N unterhalb des durch das Tresca / von Mises - Kriterium (siehe Kap.2.2) bestimmten Wertes $F_N < F_{NC}$ zunächst nur Gleitreibungsprozesse, für $F_N \geq F_{NC}$ jedoch sowohl Gleitreibungs- als auch Furchungsprozesse statt.

Durch die Superposition der beiden Vorgänge ergibt sich folgender Ausdruck für $F_N \geq F_{NK}$ zur Beschreibung der Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten über den gesamten Ritzversuch:

$$\begin{aligned} \mu(F_N) &= \mu_G + \mu_F \\ &= T^* \cdot R^{2/3} F_N^{-1/3} \left[1 + \frac{F_{Adh}}{F_N} + \sqrt{\left(1 + \frac{F_{Adh}}{F_N}\right)^2 - 1} \right]^{2/3} + k_{T,F,V} \cdot P^* \cdot F_N^m \end{aligned} \quad (4-25)$$

Der Gleitreibungsanteil des Reibungskoeffizienten μ_G nimmt, wie bereits erwähnt, mit zunehmender Normalkraft ab, während gleichzeitig der Furchungsanteil ab einer bestimmten Normalkraft F_{NK} zunimmt. F_{NK} ist diejenige Kraft, die im Material den Spannungszustand erzeugt, welcher das Fließkriterium erfüllt (siehe auch Kap.2.2).

Die mit Gleichung (4-25) beschriebene Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten $\mu(F_N)$ nimmt für eine bestimmte Normalkraft $F_{N,Min}$ einen Minimalwert an, der durch Differentiation von Gleichung (4-25) nach F_N ermittelt wird. $F_{N,Min}$ und der zugehörige Minimalwert μ_{Min} für den Reibungskoeffizienten können allerdings analytisch nicht geschlossen gelöst werden. Die Näherungslösung für $F_{Adh}=0$ lautet:

$$F_{N_{Min}} = \left[\left(\frac{\pi}{3m \cdot k_{T,F,V}} \cdot \frac{T^*}{P^*} \right)^3 \cdot R^2 \right]^{\frac{1}{3m+1}} \quad \text{und} \quad (4-26)$$

$$\mu_{MIN} = (3m + 1) \left[\left(\frac{\pi}{3m} \cdot T^* \right)^{3m} \cdot k_{T,F,V} \cdot P^* \cdot R^{2m} \right]^{\frac{1}{3m+1}} \quad (4-27)$$

Die numerische Lösung der Gleichung (4-25) in Abbildung 4-10 gibt einen Überblick über die Qualität der Rechnungen. Sie zeigt eine μ - F_N -Abhängigkeit für ein typisches Modellglas in logarithmischer Skaleneinteilung.

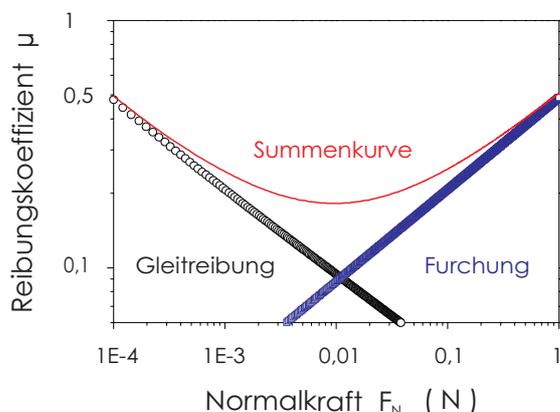


Abbildung 4-10: Berechnung der Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten an einem Modellglas

Zur Berechnung wurden eine Indenterspitzenverrundung von $R=400\text{nm}$ sowie folgende Materialparameter verwendet:

Elastizitätsmodul	$E= 70 \text{ GPa}$
Gleitwiderstand	$T= 2 \text{ GPa}$
Furchungswiderstand	$P_0= 1 \text{ GPa}$
Oberflächenenergie	$\gamma= 0,3 \text{ J/m}^2$
Meyerexponent	$n= 1,5$
Meyerkoeffizient	$\kappa=3 \cdot 10^7 \text{ Nm}^{-1,5}$
Geometriekonstante	$k_{T,F,V}=18,375$

Werden Adhäsionskräfte vernachlässigt, so führt dies zu etwas geringeren Absolutwerten für den Reibungskoeffizienten bei Normalkräften $F_N < 0,01 \text{ N}$. Das Minimum im Kurvenverlauf verschiebt sich damit ebenfalls geringfügig.

4.3 Verformungsverhalten glasartiger spröder Substanzen

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Mechanismen der plastischen Deformation der verschiedenen, in dieser Arbeit untersuchten Kompaktmaterialien gegenübergestellt. Dieser Vergleich soll es ermöglichen, in den anschließenden Betrachtungen die Art und Form der deformierten Bereiche innerhalb und außerhalb der Kontaktzone zu erklären.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kompaktmaterialien handelt es sich um Vertreter der häufigsten Materialklassen:

- polykristallines Metall (technisches Aluminium)
- Einkristall mit Diamantstruktur (Silizium (100))
- Silikatglas mit amorpher Struktur und Netzwerkwandlern (Floatglas)
- reines Quarzglas mit amorpher Struktur ohne Netzwerkzugaben (SiO_2)

Das plastische Verhalten von Metallen und anderen kristallinen Werkstoffen wird durch Gitterfehler in der Kristallstruktur bestimmt. Unter Gitterfehlern werden vor allem Versetzungen, Punktdefekte (Leerstellen, Verunreinigungen) sowie Korngrenzen verstanden.

An Metallen wird hauptsächlich duktil-plastisches Verhalten beobachtet. Ermöglicht wird dies durch die metallischen Bindungsverhältnisse (dichteste Kugelpackung) und die bereits im Gitter vorhandenen Versetzungen, welche die Bewegung der Gitterebenen (Gleiten) gegeneinander begünstigen. Die Versetzungsbewegung in Metallen setzt schon bei vergleichsweise geringen Spannungen ein, da die Bindungsverhältnisse einen relativ großen Durchmesser des Kerns der Versetzungen ermöglichen.

Kristalle mit Ionen- oder kovalenter Bindung verhalten sich dagegen bevorzugt spröde. Die Gitterstruktur in diesen Kristallen ist weniger dicht gepackt als bei Metallen. Plastische Deformation kommt auch hier durch Bewegung auf Gleitebenen unter Mitwirkung von Versetzungen zustande. In diesen Kristallen haben die Versetzungskerne einen kleinen Durchmesser und der Widerstand gegen die Gleitbewegung (Peierls-Spannung) ist daher groß [Ber92].

Plastizität ist abhängig von der beim Wachstum eingebrachten Versetzungsdichte, die durch die spezifischen Versetzungsenergien begrenzt ist. Bei der Bewegung behindern sich die Versetzungen gegenseitig durch ihre arteigenen Spannungsfelder und geometrische Lage (Waldversetzungen). Die Plastizität des Materials wird außerdem durch schon vorhandene Risse und Gefügefehler behindert. Bei Zugbeanspruchung können die Spannungskonzentrationen an den Risßspitzen bei Ionenkristallen durch die fehlende Plastizität nicht oder nur schwer abgebaut werden. Daher erfolgt ein rasches Versagen des Materials durch Bruch.

Die bleibende Verformung amorpher Gläser dagegen läßt sich mit Plastizität und mit Hilfe von Versetzungsbewegung nicht erklären. Bei dem im Glas vorliegenden ungeordneten Netzwerk können lokale Gleitmechanismen nicht wirksam werden, da diese an geordnete Kristallstrukturen gebunden sind. Risse führen deshalb bei Zugbeanspruchung kompakter Proben grundsätzlich zum Festigkeitsversagen (katastrophaler Bruch)

Dennoch werden bei den Eindruck- und Ritzexperimenten mit Kräften im mN- und μN -Bereich selbst bei Raumtemperatur bleibende rißfreie Verformungen (Eindrücke, Ritzspuren) in Silikatgläsern wie auch Kieselgläsern beobachtet (siehe Kap. 4.4). Dabei wurde auch, wie bereits in [Scho98] beschrieben, beobachtet, daß die Plastifizierbarkeit mit steigendem Gehalt an Netzwerkwandlern leichter zu realisieren ist (geringere Härte).

Welche Mechanismen führen in amorphen Gläsern zu bleibender Deformation? Eine Interpretation ist über Viskositätsbetrachtungen [Mei97] gegeben. Da Glas die statistische Struktur einer Flüssigkeit besitzt und auch als unterkühlte Flüssigkeit zu behandeln ist, sind Überlegungen hinsichtlich Fließeigenschaften und Viskosität durchaus legitim.

Die geschätzte Viskosität η von Glas bei Raumtemperatur liegt bei Werten von $\eta = 10^{20} \dots 10^{40}$ Pas [Scho98]. Wenn von diesen Werten ausgegangen wird, würde das bedeuten, daß zur bleibenden rißfreien Deformation Belastungszeiten von $\tau = 10^{11} \dots 10^{31}$ s entsprechend den Maxwell'schen Relaxationszeiten $\tau = \frac{G}{\eta}$ (G Schubmodul) nötig wären.

Die Belastungszeiten bei den herkömmlichen Experimenten liegen jedoch in einer Größenordnung von $10^1 \dots 10^2$ s.

Der Unterschied der verwendeten Eindruck- und Ritzexperimente zu dem klassischen Zug- oder Druckversuch an kompakten Proben liegt in der Erzeugung hoher lokaler Kon-

taktspannungen in kleinen Volumina nahe der Indenterspitze. Nach der Definition der Härte entsprechen diese Kontaktspannungen dem Härtewert. Wie bereits in der Mineralogie zur Erklärung des Fließens von Gesteinen und Gletschern unter hohem Druck benutzt, können auch bei Experimenten unter hoher lokaler Belastung offenbar extreme Viskositätsniedrigungen auf Werte von $\eta=10^{13}$ Pas (Viskositätswert bei der Transformationstemperatur T_g des Glases) auftreten. Damit wäre eine Erklärung zur Möglichkeit der plastischen rißfreien Verformung von Gläsern bei Raumtemperatur gegeben. Meinhard [Mei98] ging von dieser Hypothese aus und konnte durch rheologische Analyse der Eindruckexperimente diese auch interpretieren.

4.4 Wall- und Rißbildung an der Oberfläche außerhalb des Kontaktes

4.4.1 Wallbildung und Einsinkeffekte an Eindrücken und Ritzspuren

In den bisherigen Betrachtungen wurden nur Verformungseigenschaften des Materials innerhalb der Kontaktzone betrachtet. Zur vollständigen Charakterisierung von Kompaktmaterialien und Schichtsystemen reicht jedoch die alleinige Bestimmung der mechanischen Kennwerte wie Härte und Elastizitätsmodul nicht aus. Besonders bei der Deformation kleiner Volumina zur Bewertung der oberflächennahen Eigenschaften spielen Grad, Form und Reichweite der Deformation außerhalb der Kontaktzone eine entscheidende Rolle.

Die dabei möglichen Verformungserscheinungen sind Wallbildung, Einsinkeffekte, Rißbildung, Muschelbrüche sowie Abplatzungserscheinungen. Letztere werden hauptsächlich an Schichtsystemen beobachtet. Welche dieser Verformungen auftreten, wird durch die Materialeigenschaften wie Duktilität oder Sprödigkeit, sowie vom Verhältnis der Härtewerte von Schicht und Substrat und der Haftfestigkeit der Schicht bei Materialverbundsystemen bestimmt.

Der Grad und die Art der Oberflächendeformation hat einen großen Einfluß auf die Ausbildung der realen Kontaktfläche. Aus den Darstellungen in Kap.2.1 wird deutlich, welchen Einfluß die Kenntnis der *realen* Kontaktfläche, zum Beispiel die Kenntnis der genauen Werte von h_c (siehe auch Abbildungen 2-4 und 2-5) auf die Relevanz der daraus berechneten mechanischen Kenngrößen nimmt.

Das Problem des Zusammenhangs zwischen Materialeigenschaften und Kontaktfläche beim Eindruckversuch ist sehr komplex. Durch die Berechnung der Deformationsvorgänge während des Eindruckvorganges waren mittels FEM erstmals Abschätzungen bezüglich

minimaler und maximaler Auswirkung von Wallbildungs- beziehungsweise Einsinkeffekten auf die Größe der Kontaktfläche möglich.

FEM-Analysen von Pharr [Pha98] und Cheng,Cheng [Che98] unter Verwendung von ABAQUS wurden mit der Annahme durchgeführt, daß die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Festkörper unter einaxialer Zugbeanspruchung durch folgende Zusammenhänge beschrieben werden können:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{für } \varepsilon \leq Y/E \quad (4-28)$$

$$\sigma = K \cdot \varepsilon^n \quad \text{für } \varepsilon \geq Y/E$$

$$K = Y \left(\frac{E}{Y} \right)^n \quad (\text{Kraftkoeffizient})$$

n...Verfestigungs- (work hardening) Koeffizient

Y... kritische Fließspannung

Y/E...Sprödigkeitskoeffizient

Damit kamen Pharr [Pha98] und Cheng,Cheng [Che98] zu folgendem Ergebnis:

- Wallbildung oder Einsinkeffekt sind abhängig vom Verhältnis zwischen Fließspannung und Elastizitätsmodul Y/E, welches das Vermögen des Materials, elastische Verformungen aufzunehmen, charakterisiert, sowie der Tendenz des Materials zur Verfestigung unter Deformationsbeanspruchung (work-hardening), ausgedrückt durch den Exponenten n (work-hardening Exponent)

Die qualitative Diskussion in [Pha98] und [Che98] ergibt folgende Ergebnisse: für n=0 beschreibt Gleichung (4-28) die Spannungs-Dehnungsbeziehung eines perfekt plastisch verformbaren Festkörpers. Eine Verfestigung unter Druckbeanspruchung findet bevorzugt bei Metallen statt. Die Werte für den Exponenten n liegen dabei zwischen 0,1 und 0,5.

Für Materialien mit Y/E \ll 0,01 bestimmt der Wert des Exponenten n, ob das Material am Indenter aufgeschoben (Wallbildung) oder die Oberfläche ohne Indenterkontakt in den Eindruck mit hineingezogen wird (Einsinkeffekt).

Zeigt das Material starke Verfestigung (n=0,5), ist auch unter der Annahme von Y/E \rightarrow 0 mit einem Einsinken der Oberfläche zu rechnen. Ansonsten wird dieser Effekt nur bei Materialien mit Y/E \approx 0,1 beobachtet. Hier hat der Wert des Work-hardening-Exponenten keinen Einfluß auf die Form der deformierten Oberfläche außerhalb des Kontaktes.

Wallbildung dagegen ist für perfekt plastisch verformbare Materialien (n=0), Materialien mit geringem Work-hardening- Exponenten (n=0,1) und Schichtsysteme mit $H_{\text{Schicht}} < H_{\text{Substrat}}$ für Eindringtiefen in Größenordnungen der Schichtdicke zu verzeichnen.

Die Kontakttiefe h_c unter Last ist eine Funktion aller voneinander unabhängigen Parameter Elastizitätsmodul E , Poissonzahl ν , Fließspannung Y , Work-hardening-Exponent n , Indentereindringtiefe h und dem Indenteröffnungswinkel θ .

Nach [Che98] läßt sich diese Funktion schreiben als:

$$h_c = h \cdot \Pi\left(\frac{Y}{E}, \nu, n, \theta\right) \quad (4-29)$$

wobei $\Pi=h_c/h$ eine dimensionslose Funktion von Y/E , ν , n , und θ ist.

Auf der Grundlage der Dimensionsanalyse von Barenblatt [Bar96] sind die bleibende Eindrucktiefe (siehe Abbildung 2-4) h_f und die Eindringtiefe h proportional, das bedeutet, das Verhältnis h_f/h ist nicht von der Eindringtiefe h abhängig. h_f/h ist selbst eine Funktion des Sprödigkeitsfaktors Y/E und des Koeffizienten n für ein und dieselbe Indentergeometrie. Die natürlichen Grenzen für das Verhältnis h_f/h sind 0, welches rein elastische Deformation beschreibt und 1 für vollständig plastische Verformung. Im Gegensatz zur Fließspannung und dem Elastizitätsmodul, lassen sich h_f und h einfach aus den Daten des Eindruckversuches bestimmen (Kap.2.2). Daher wird das Verhältnis h_f/h auch hauptsächlich zur Abschätzung des Deformationsverhaltens herangezogen.

Pharr und Cheng konnten damit zeigen, daß besonders Wallbildung, $h_f/h > 0,7$, zu einem Fehler bei der Bestimmung der Kontaktfläche über die Methode nach Oliver und Pharr (Kap. 2.2) führen kann.

Durch den Zusammenhang zwischen Härte H und Kontaktfläche A_C führt eine Unterschätzung (durch Nichtberücksichtigung zusätzlicher Wallbildung) der Kontaktfläche zu einer Überschätzung der Härtewerte wie auch der Elastizitätsmoduln um bis zu 50%.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien wurden Wallbildungseffekte nur für das polykristalline Aluminium erwartet. AFM-Aufnahmen an Floatglaseindrücken (Abbildung 4-11) zeigten erstaunlicherweise auch für Berkovich-Eindrücke typische Wallbildung. Diese verläuft entlang der Seitenfläche von einer Eindruckkante zur anderen. Dabei liegt die maximale Wallhöhe in der Mitte der Seitenfläche (Abbildung 4-12). An den Ecken des Eindruckes konnten weder Wallbildungs- noch Einsinkeffekte nachgewiesen werden.

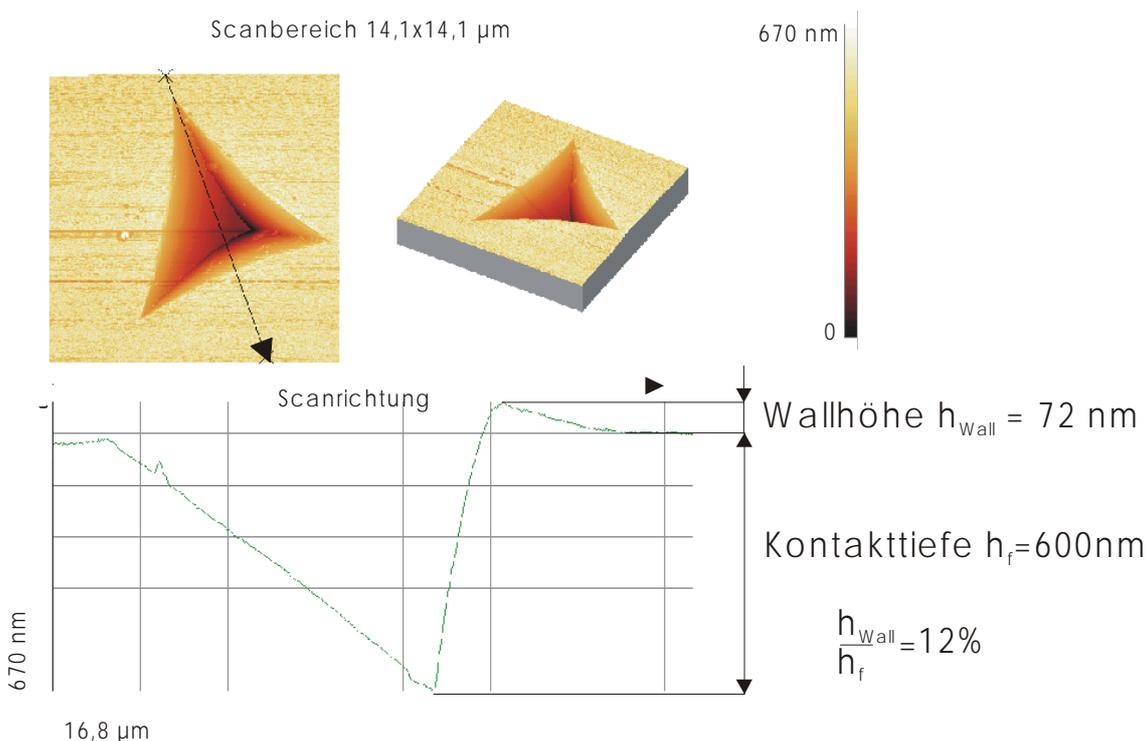


Abbildung 4-11: AFM-Aufnahme eines Eindrucks mit Wallbildung an den Eindruckkanten an Floatglas, $F_{max}=300\text{ mN}$;

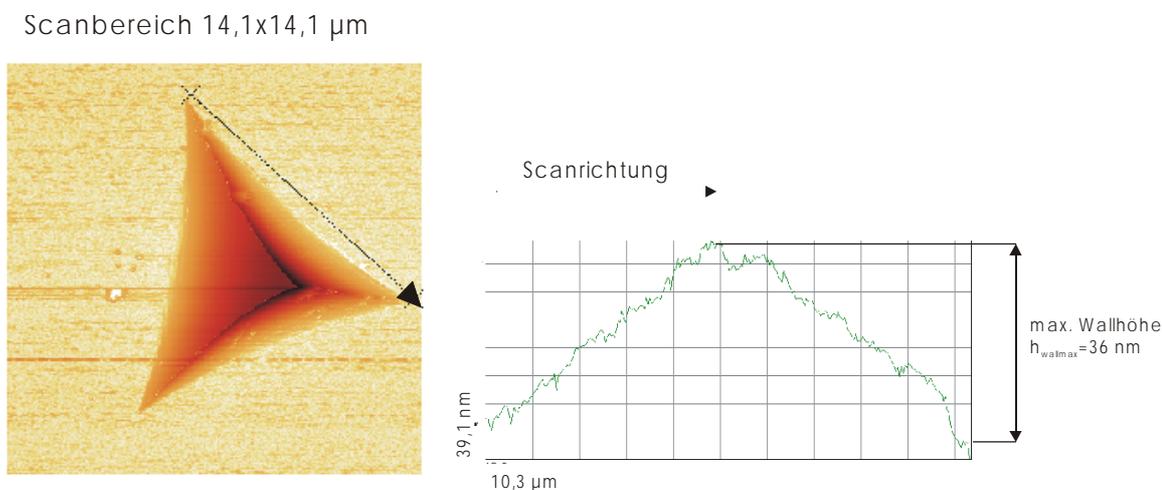


Abbildung 4-12: AFM-Aufnahme eines Eindrucks mit Wallbildung an den Eindruckkanten an Floatglas, $F_{max}=300\text{ mN}$; Der Scan entlang einer Seitenkante verdeutlicht die prinzipielle Wallform an Berkovich-Eindrücken

Die beobachtete Wallbildung an Floatglas wurde durch zusätzliche Messungen an Boratglas bestätigt. Boratglas hat eine um 200 K geringere Transformationstemperatur ($T_{gBorat}=350^{\circ}\text{C}$) als Floatglas ($T_{gFloat}=550^{\circ}\text{C}$) und damit eine niedrigere Viskosität η . Eine „Übersetzung“ von η in Fließspannungs-Kriterien bedeutet ein geringere kritische Fließspannung Y . Die höhere Wallbildungsfähigkeit ausgedrückt durch das Verhältnis $\frac{h_{Wall}}{h_c}$ an

Boratglaseindrücken bestätigt dies ($\frac{h_{Wall}}{h_C}_{Boratglas} > \frac{h_{wall}}{h_C}_{Floatglas}$). Auffällig bei diesen Eindrücken sind Einsinkeffekte oder Gräben hinter dem Wall (Abbildung 4-13).

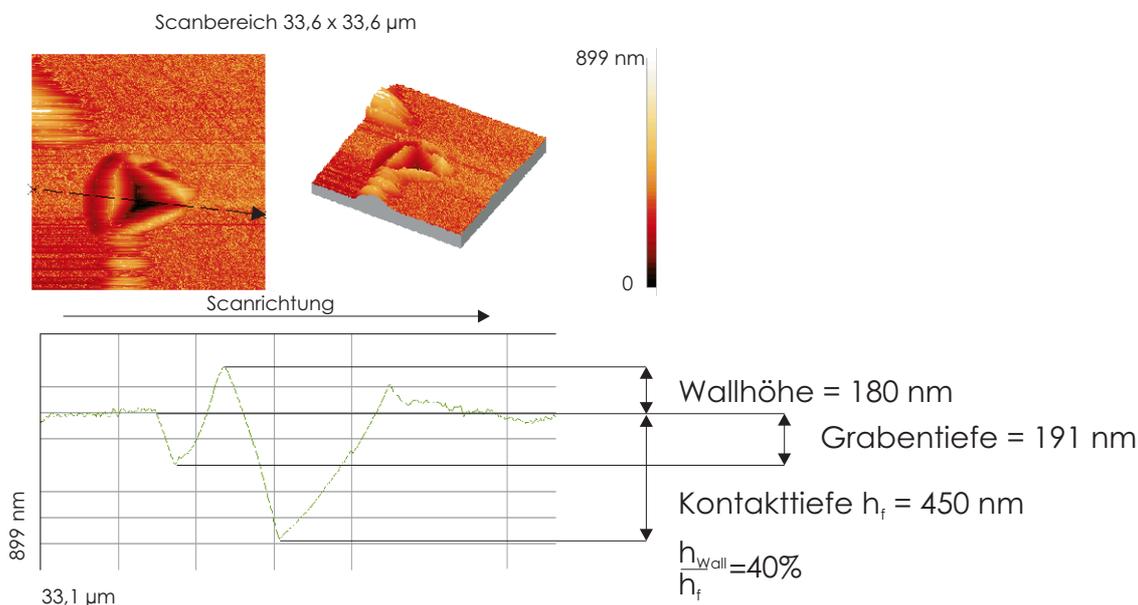


Abbildung 4-13: AFM-Aufnahme eines Eindrucks mit auffälliger Wallbildung und Einsinkeffekten an Boratglas, $F_{max}=100$ mN

Noch größere Bedeutung als beim statischen Eindruckversuch bekommt die Wallbildung beim dynamischen Ritzversuch. Der Vergleich der optisch ermittelten Ritzbreiten nach dem Ritzversuch mit den gemessenen Ritztiefen unter Last an Ritzspuren in Aluminium zeigt deutlich den steigenden Einfluß des Walls auf die Größe der Kontaktfläche. Während für einen idealen Eindruck (ohne Wallbildungs- oder Einsinkeffekte) ein Verhältnis von Eindruck- beziehungsweise Ritzbreite zu Eindringtiefe von rund 7 erwartet wird, wurde für die Ritzspuren in Flächenrichtung an Aluminium ein Verhältniswert von 14 ermittelt. Das bedeutet, das Material, welches aus dem Ritz verdrängt wird, wird vollständig in die Ritzberandungen transportiert und dort als Wall aufgelagert, wodurch die Ritzbreite vergrößert wird. Somit kann sich auch die Kontaktfläche bis auf das Doppelte vergrößern. Diese Überlegungen müssen daher in Zukunft bei der Bestimmung des Reibungskoeffizienten mit einbezogen werden.

Untersuchungen an Ritzspuren in Kantenrichtung ergaben einen Verhältniswert von rund 10. Dieses Ergebnis verdeutlicht auch die veränderten Deformationsmechanismen während der verschiedenen Ritzmodi (Ritzrichtung in Kanten- oder Flächenrichtung). Bei dem Ritzmodus Kantenrichtung werden durch die Spannungskonzentration an der Indenterkante eher Schneidprozesse im Sinne einer Keilwirkung (Materialverdrängung durch „Pflügen“) wirksam, dagegen kommt es bei der Flächenstellung des Indenters in Ritzrichtung hauptsächlich zu reiner Materialverschiebung durch Pressung. Dieses äußert

sich nicht nur in höheren Tangentialkräften und damit Reibungskoeffizienten, sondern auch in der Ausbildung der Wallhöhe.

Bei den Untersuchungen der Ritzspuren an Floatglas wurden die Bildung von Ritzlocken [Mar63] oder Reißbildung bei größeren Normalkräften erwartet. Diese Deformationserscheinungen wurden jedoch nicht beobachtet. Dagegen konnte, selbst optisch sichtbar, erhebliche Wallbildung nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4-14). Abbildung 4-15 zeigt das Ende der Ritzspur beim Ritzmodus Kantenrichtung aus einem anderen Blickwinkel. Die Betrachtung des Ritzendes eignet sich sehr gut zum Studium des Wallaufbaus, da hier deutlich wird, wie der Indenter mit dem noch unbeanspruchten Material wechselwirkt. Zu sehen ist in Abbildung 4-15 die durch diese Wechselwirkung beginnende Wallbildung an den Seitenkanten des Ritzes. An dem äußersten Berührungspunkt des Indenters mit dem Material ist kein Wall zu beobachten, was typisch für die bereits erwähnte Schneidwirkung der Kante ist. Die in Abbildung 4-14 auffällige doppelte Wallbildung wird in Abbildung 4-15 deutlicher. Die Ausbildung dieser Wallform an einer Seite des Ritzes ist wahrscheinlich auf die Ungenauigkeit der Indenterjustierung zurückzuführen. Das heißt, der Indenter ist um wenige Grad aus der Idealrichtung (Kante \rightarrow Ritzrichtung) verdreht, so daß die eine Seitenfläche kraftmäßig begünstigt ist.

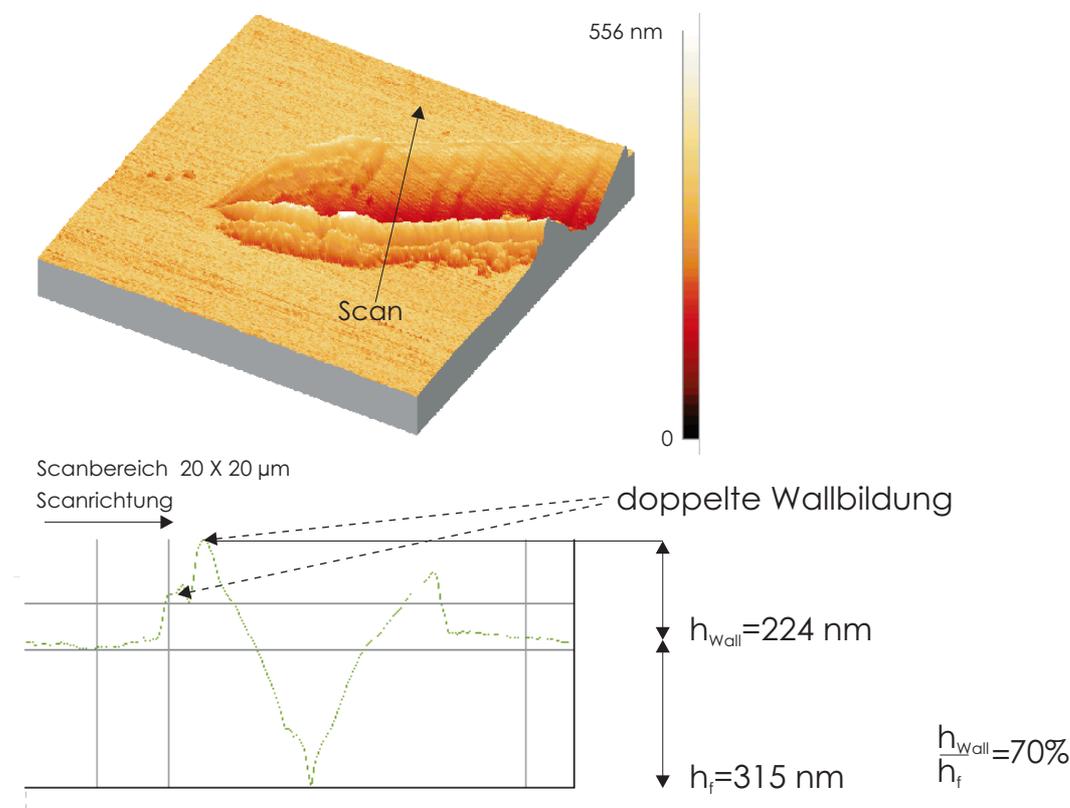


Abbildung 4-14: Ende einer Ritzspur an Floatglas; Ritzmodus: Kantenrichtung $F_{N \max} = 300 \text{ mN}$

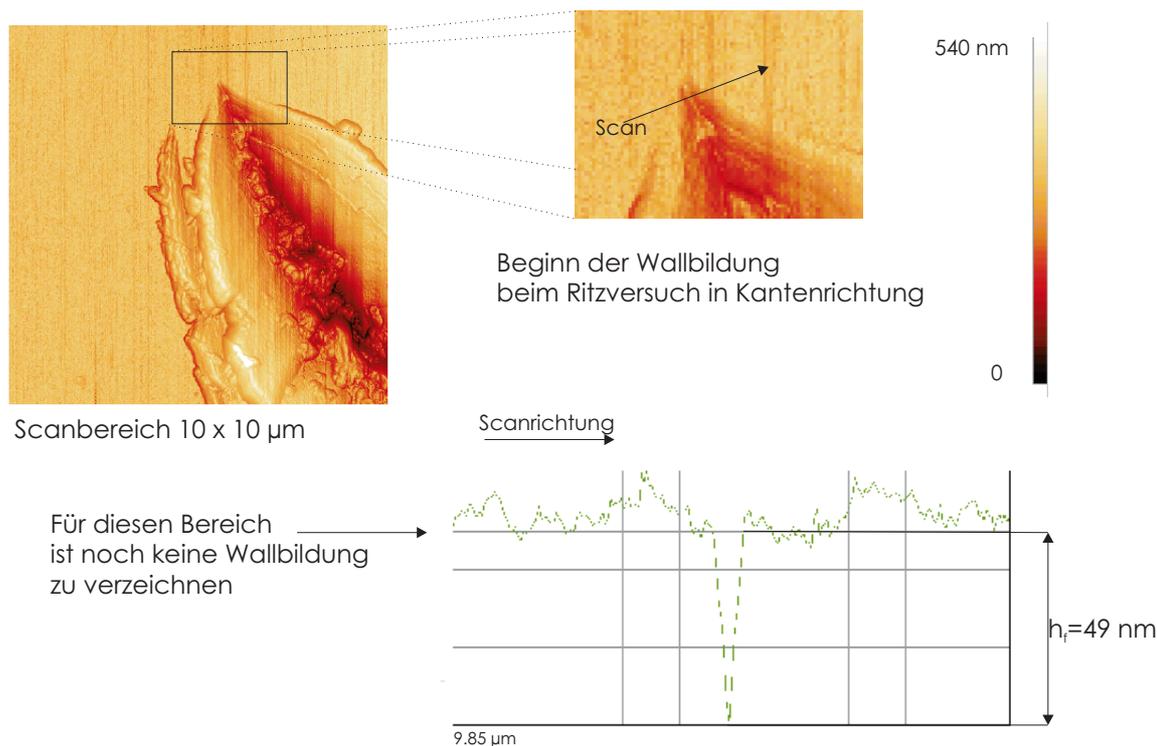


Abbildung 4-15: AFM-Aufnahme des Endes einer Ritzspur an Floatglas; Ritzmodus: Kantenrichtung
 $F_{Nmax} = 300 \text{ mN}$

Beim statischen Eindruckversuch in Quarzglas konnten keine Wälle gefunden werden, dagegen deuten sich offenbar Einsinkeffekte an. Abbildung 4-16 zeigt eine AFM-Aufnahme eines Berkovicheindrucks in SiO_2 . Die veränderte Oberflächentopographie im Vergleich zum Floatglas deutet auf verändertes Deformationsverhalten des Materials hin. Besonders beachtenswert ist die, bei allen zehn Eindrücken dieser Serie typische, beobachtete Stufenbildung beim Übergang von dem deformierten Oberflächenbereich zur unbeanspruchten Probenoberfläche. Bei der Ursache für die Ausbildung dieser Stufe, die der Eindruckform entsprechend den gesamten Eindruck umschließt, handelt es sich wahrscheinlich um Rückfederungserscheinungen. Die Volumenänderung durch Verdichtungsprozesse während des Eindringvorganges kann während der Rückfederung nach Entlastung nicht ausgeglichen werden. Möglicherweise äußert sich dies dann in der beschriebenen Stufenbildung.

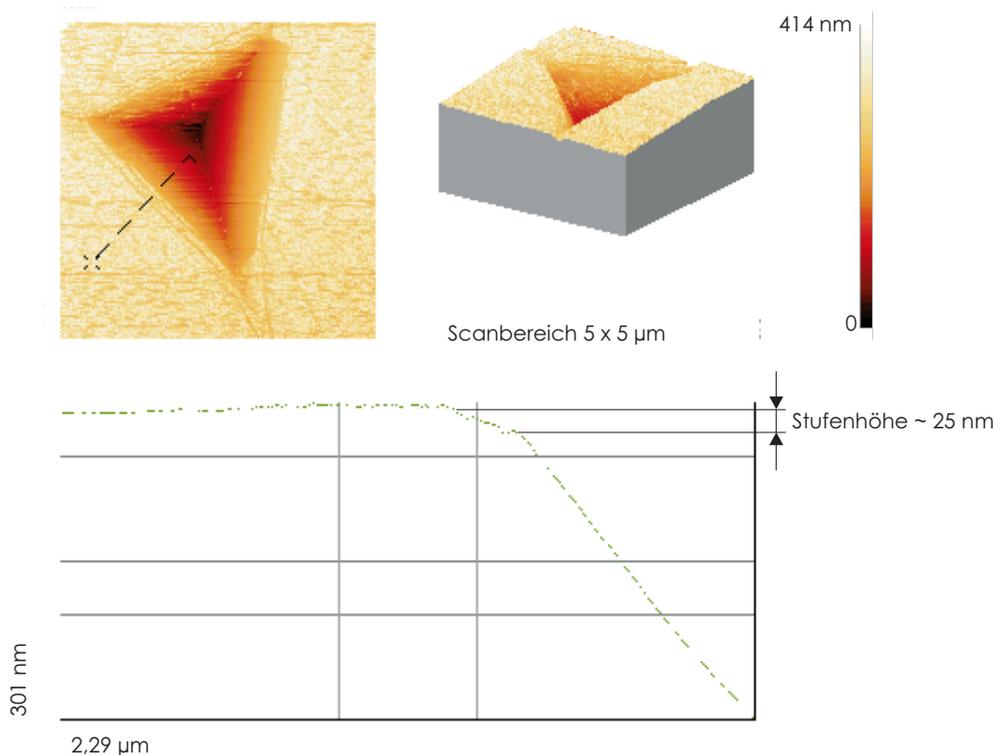


Abbildung 4-16: AFM-Aufnahme eines Eindrucks in SiO_2 , $F_{\text{max}}=100 \text{ mN}$; die an der Eindruckkante beobachtete Stufenbildung, sowie der eingesunkene Bereich an den Eindruckecken besitzen eine Höhe von ca. 25 nm

Diese Ergebnisse erster Überblicksmessungen an der deformierten Oberfläche von Gläsern in der Umgebung von Eindrücken und Ritzspuren geben interessante Hinweise auf die Verformungsprozesse in Gläsern in Abhängigkeit von der Viskosität. So konnte mit diesen Messungen erstmals Wallbildung an Eindrücken in Float- und Boratglas nachgewiesen werden. Zukünftige systematische Messungen bezüglich Wallform und -ausdehnung sind jedoch nötig, um Erkenntnisse über das Übertragsverhältnis des verdrängten Volumens in die Wälle zu bestimmen.

Für alle untersuchten Materialien konnten entweder Wallbildungs- (Floatglas, Boratglas, Aluminium) oder Einsinkeffekte (SiO_2) nachgewiesen werden. Eine Kombination beider Effekte an ein und demselben Eindruck wurde nicht beobachtet. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der von Larsson [Lars96] modellierten Wallform. Larsson zeigte durch FEM-Berechnungen an Eindrücken in Aluminium mit einem Indenter vom Berkovich-Typ, daß die Wallbildung, wie auch in dieser Arbeit gefunden, parabelförmig an den Seitenflächen verläuft. Allerdings ergaben die Rechnungen, daß es an den Eindruckkanten zu Einsinkeffekten kommt. Diese sind von der Größenordnung der Wallhöhe. Daraus schlußfolgerten die Autoren, daß Wallbildung bei Berkovicheindrücken keinen Einfluß auf die exakte Bestimmung der Kontaktfläche haben wird. Das konnte mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Aluminium nicht bestätigt werden.

4.4.2 Rißbildung und Abplatzungserscheinungen an Eindrücken und Ritzspuren

Bei Metallen (hier Al 99) und Silikatgläsern (hier Floatglas), Boratgläsern und sogar Quarzgläsern ist Rißbildung bei Eindruck- und Ritzexperimenten im μm - nm - Bereich nicht zu erkennen. Das gilt nicht mehr für Silizium (100) sowie für die hier betrachteten Schichtsysteme. Bei diesen Materialien spielen Rißbildungs- und Abplatzungserscheinungen eine entscheidende Rolle. Sie sind das Resultat von unzureichender Kompatibilität des Materials bei der Rückfederung der Eindrücke beziehungsweise Ritzfurchen und können Auskunft über die Eigenspannungszustände in der Probenoberfläche geben. Die Ermittlung des Rißbildungswiderstandes ist dabei eine sehr empfindliche Methode zur Charakterisierung der Rißbildungsempfindlichkeit eines durch Eindrücke beanspruchten Materials und besonders geeignet zur Messung von Eigenspannungen [Frö83]. Bei diesem Verfahren wird die Häufigkeit der Radialrisse, welche unter den Eindruckecken bei hoher lokaler Belastung entstehen, in Abhängigkeit von der Last untersucht. Die Radialrisse entstehen nur teilweise bei der Belastung, hauptsächlich aber während oder nach Entlastung im Restspannungsfeld der Eindrücke.

Zur Bestimmung des Rißbildungswiderstandes wird zunächst eine Serie von Eindrücken mit einer bestimmten Kraft F_N erzeugt. Nach einer definierten Zeit (Ermüdungserscheinungen müssen beachtet werden) wird die Zahl der durch Radialrisse geschädigten Ecken ausgezählt und daraus ihre relative Häufigkeit berechnet. Diese relative Häufigkeit, auch als Schädigungsrate p bezeichnet, ergibt sich nach [Frö83] wie folgt:

$$p(F_N) = \frac{N(F_N)}{N_0} \quad (4-30)$$

$N(F_N)$... Anzahl aller bei der Kraft F_N geschädigten Ecken

N_0 ...Gesamtzahl aller Ecken (für n Berkovicheindrücke ist $N_0=3n$)

Wird die Schädigungsrate für verschiedene Kräfte $F_{Ni}(i=1,2,..n)$ bestimmt, ist der Rißbildungswiderstand F_{Nc} als die Kraft definiert, bei der $p(F_N) = 0,5$ gilt, das heißt, der Rißbildungswiderstand ist gerade die Belastung des Indenters, bei der im Mittel 50% aller Ecken geschädigt werden. [Frö83]

In [Mos95] wurde dieses Verfahren angewendet, um den Rißbildungswiderstand verschiedener Sol-Gel-Schichtsysteme (Sol-Gel-Schicht auf Floatglas, Sol-Gel-Schicht auf Metallsubstraten) zu untersuchen. Für Sol-Gel-Glas auf Floatglas wurde ein sehr geringer Widerstand gegen Rißbildung ermittelt $F_{Nc}=0,38$ N (vergl. herkömmliches Floatglas $1,27$ N $\leq F_{Nc} \leq 1,56$ N). Die Sol-Gel-Metallsubstrat-Systeme dagegen zeigten auch für Kräfte $F_N > 10$ N keine Rißbildung, was bedeutet, daß diese Systeme extrem schädigungsunem-

pfänglich sind. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten wurde mit dem Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten zwischen Schicht und Substrat während der Abkühlphase nach der Temperung der Schichten begründet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsysteme wurden daher auch bezüglich ihres Reißbildungswiderstandes untersucht. Dabei konnte die extreme Schädigungsempfindlichkeit auch für die Systeme Sol-Gel/Silizium (100) bestätigt werden ($F_{Nc} \leq 0,05 \text{ N}$).

Es wurde beobachtet, daß es nicht allein nur zur Ausbildung von Radialrissen kommt, sondern sofort auch Ablösungserscheinungen der Schicht (infolge der Ausbildung von Muschelbrüchen) auftreten, erkennbar durch die aufgehellten Bereiche in den konventionellen Mikroskopaufnahmen, Abbildung 4-17.

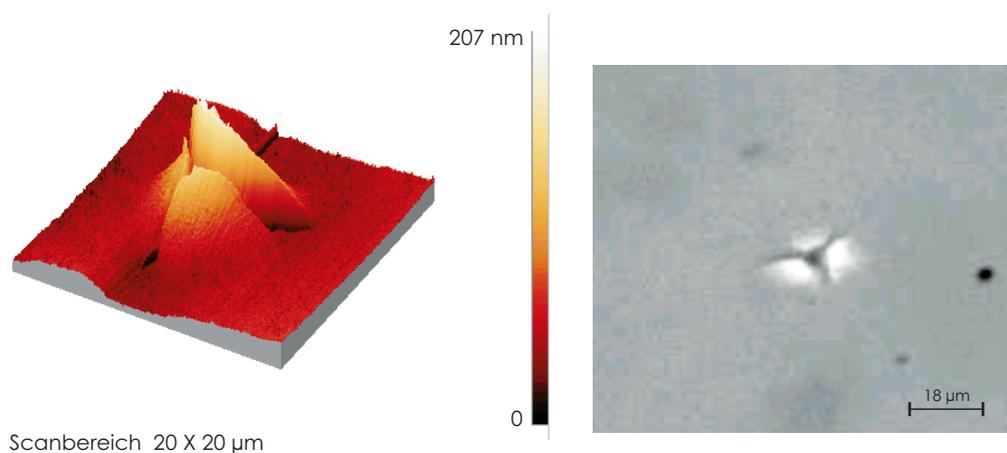


Abbildung 4-17: AFM und Mikroskopaufnahme eines Eindrucks in SN5 ; $F_{max} = 50 \text{ mN}$

Daß das Ablösen der Schicht nicht erst bei Eindringtiefen in Größenordnungen der Schichtdicken auftritt, kann durch AFM-Untersuchungen an Ritzspuren in dem System SN5 (siehe Kap.3, Erläuterung der Probenbezeichnungen) gezeigt werden (Abbildung 4-18). Diese Abbildung zeigt den Übergang von Furchung ohne zur Furchung mit Abplatzungen an dem Schichtsystem SN5.

Die Reichweite des Spannungsfeldes unter dem Indenter reicht aus, um die Ablösung der Schicht zu bewirken. In der Draufsicht in Abbildung 4-19 werden drei verschiedene Bereiche der Ritzform an dem System SN5 deutlich. Der Bereich I zeigt den Ritzvorgang, welcher allein in der Schicht abläuft und weder Wall- oder Reißbildung noch Abplatzungserscheinungen hervorruft. Der Bereich II beginnt mit dem vollständigen Ablösen der Schicht bei Erreichen einer kritischen Normalkraft $F_{Nc} \approx 20 \text{ mN}$. Die dabei erreichte Eindringtiefe liegt weit unterhalb der Schichtdicke (siehe dazu auch Abbildung 4-20). Die fehlenden Ritzspur im Substrat deutet darauf hin, daß der Indenter nicht sofort nach dem Abplatzen der Schicht die Substratoberfläche erreicht, sondern statt dessen durch die

entstandenen Bruchkanten gehalten wird. Erst ab einer bestimmten Kraft und damit Eindringtiefe kann der Indenter zum Substrat vordringen, was durch die Ritzspur im Substrat in der Bruchzone im Bereich III angezeigt wird.

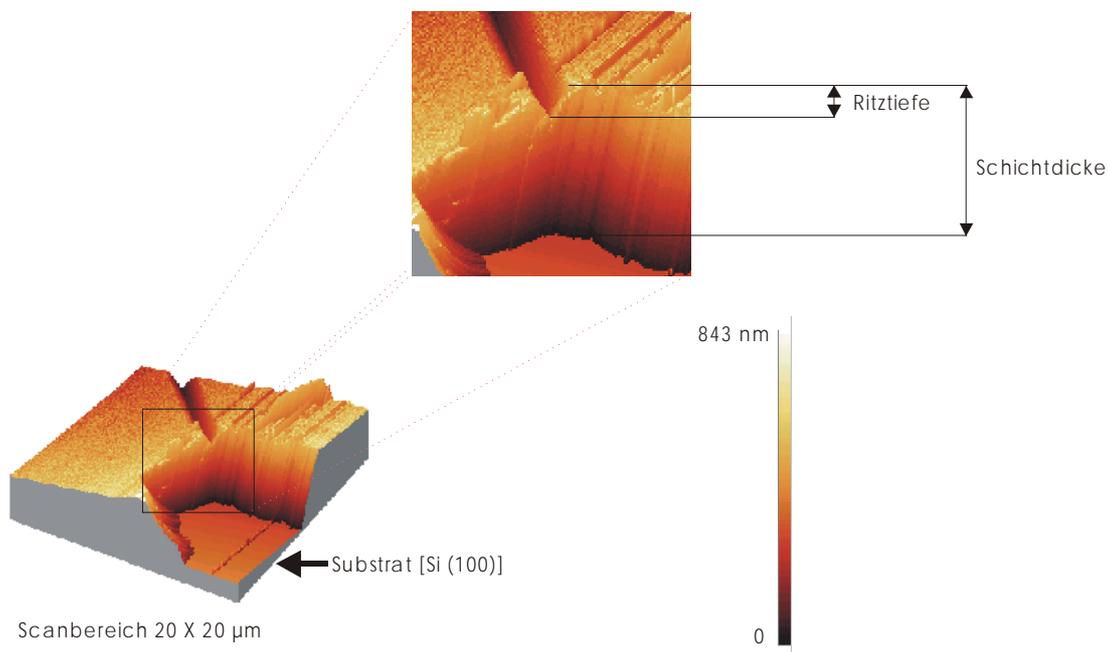


Abbildung 4-18: AFM-Aufnahme einer Ritzspur an Sol-Gel beschichtetem Silizium (100); Ritzmodus:Kantenrichtung

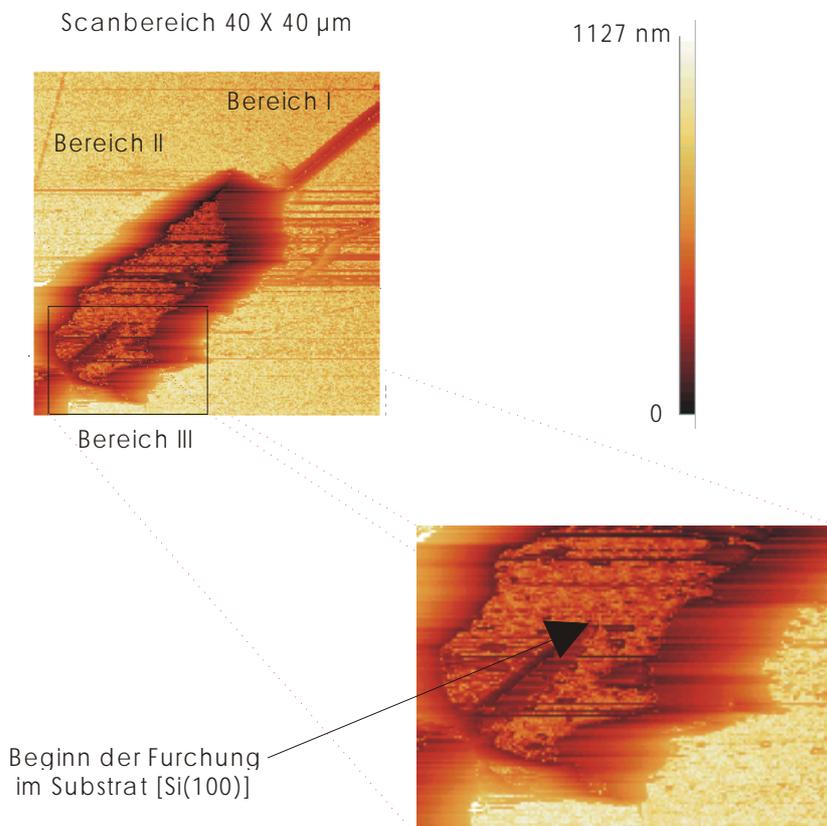


Abbildung 4-19: Abbildung 4-18 in Draufsicht: AFM-Aufnahme einer Ritzspur an Sol-Gel beschichtetem Silizium (100); Ritzmodus:Kantenrichtung

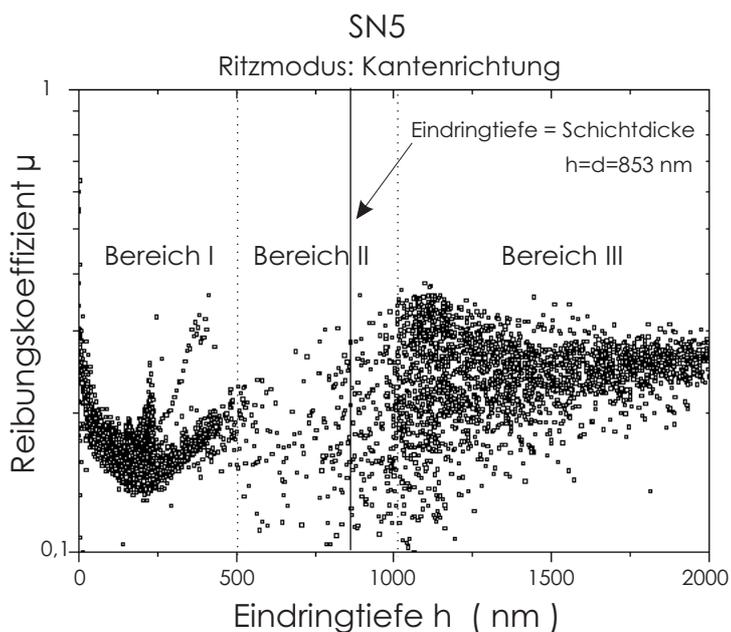


Abbildung 4-20: Darstellung des Reibungskoeffizienten μ über der Eindringtiefe h für alle Lastbereiche (60 Einzelmessungen) am System SN5 ; Die Unterbrechung des Kurvenverlaufes ist auf die Abplatzungserscheinungen der Schicht zurückzuführen. Es ist deutlich zu sehen, daß die bei der dazu notwendigen kritischen Kraft F_{Nc} erreichte Eindringtiefe noch unterhalb der Schichtdicke liegt Die Bereiche I-III entsprechen den diskutierten Bereichen in Abbildung 4-19

Auffällig für alle Sol-Gel-Schichtsysteme ist die Ablösung der Schicht durch Muschelbrüche, welches besonders bei den Eindruckversuchen, aber auch bei den Ritzspuren zu beobachten ist.

5 Der Zusammenhang zwischen Verformungsmechanismus und mechanischen Eigenschaften

In den folgenden Abschnitten werden die in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten analytischen Ansätze zur Auswertung der Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Systemen herangezogen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ein Maß für die Gültigkeit und Qualität der Ansätze.

5.1 Charakterisierung spröder und duktiler Kompaktmaterialien durch tribologische Parameter

Die tribologischen Untersuchungen mittels Einzelrauheits-Ritzexperimenten im Nanometerbereich wurden an den in Kapitel 3 aufgeführten Materialien unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Das in Kapitel 3 beschriebene Standardritzexperiment wurde für jede zu erreichende maximale Normalbelastung F_N jeweils 10 mal ausgeführt, um eine ausreichende statistische Sicherheit der Ergebnisse zu gewährleisten. Für alle Experimente wurde ein Indenter vom Typ Berkovich genutzt. Die verwendeten maximalen Normalbelastungen betragen 300, 100, 30, 10, 3, 1mN. Dabei wurde die Normalkraft F_N während des Ritzversuches mit einer Rate $\frac{dF_N}{dt} = \left(\frac{F_{N_{\max}}}{100} \right) \frac{mN}{s}$ erhöht. Die logarithmische Einteilung

wurde gewählt, um einen guten Überblick des Reibungsverhaltens über den gesamten Meßbereich auch bei kleinsten Belastungen zu erhalten. Während des Ritzversuches wurden die Normalkraft F_N , die resultierende Tangentialkraft F_T , die Eindringtiefe h , die Ritzlänge l über die vorgegebene Versuchsdauer $t_{\max}=100s$ mit einer Erfassungsrate von 6 Wertepaaren pro Sekunde aufgezeichnet. Für jede vorgegebene Normalbelastung wurde der Ritzversuch sowohl im Ritzmodus: Kanten- beziehungsweise Flächenrichtung vorgenommen. Das bedeutet, zur Bestimmung der tribologischen Parameter eines Materials waren jeweils 120 Ritzexperimente pro Probenoberfläche nötig. Für einige ausgewählte Abbildungen wurden die Meßwerte dieser 120 Experimente vollständig in die Darstellung übernommen.

Um den in dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.2) entwickelten analytischen Ansatz zur Analyse des Reibungsverhaltens von Materialien anwenden zu können, wurde für jedes Ritzexperiment der Reibungskoeffizient nach Gleichung 2-25 berechnet.

Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 sowie Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 zeigen stellvertretend für alle untersuchten Kompaktmaterialien (SiO_2 , Floatglas, Si(100), Al) die Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten an Quarzglas (SiO_2).

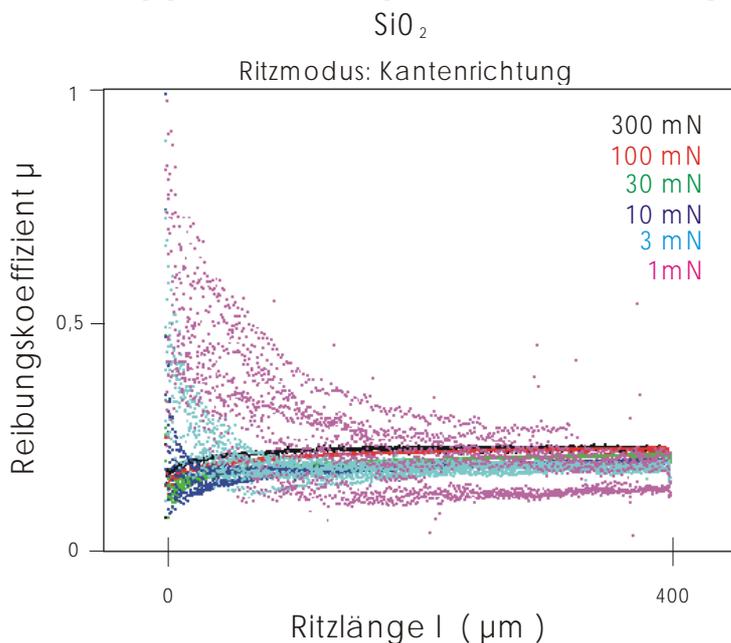


Abbildung 5-1: Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SiO_2 mittels Auftragung gegen die Ritzlänge l , Parameter ist die maximale Normalkraft $F_{N,max}$ am Ritzende ($l=400 \mu\text{m}$); Ritzmodus: Kantenrichtung

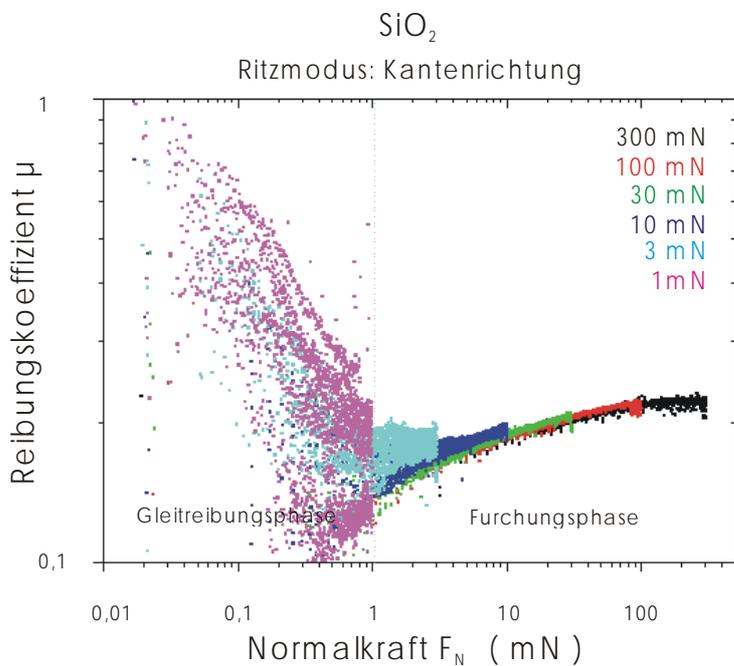


Abbildung 5-2: Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SiO_2 mittels Auftragung gegen die Normalkraft F_N , Parameter ist die maximale Normalkraft $F_{N,max}$ am Ritzende ($l=400 \mu\text{m}$), Ritzmodus: Kantenrichtung; besonders deutlich ist hier der Übergang von der Gleitreibungs – zur Furchungsphase zu beobachten

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, wie stark sich das Reibungsverhalten des Materials unter den Bedingungen des Einzelrauheits-Ritzexperimentes mit der Normalkraft F_N für beide Ritzmodi ändert. In Abbildung 5-1 und Abbildung 5-3 ist jeweils der Verlauf des Reibungskoeffizienten über die zunehmende Ritzlänge für die verschiedenen aufgetragenen maximalen Normalbelastungen aufgetragen.

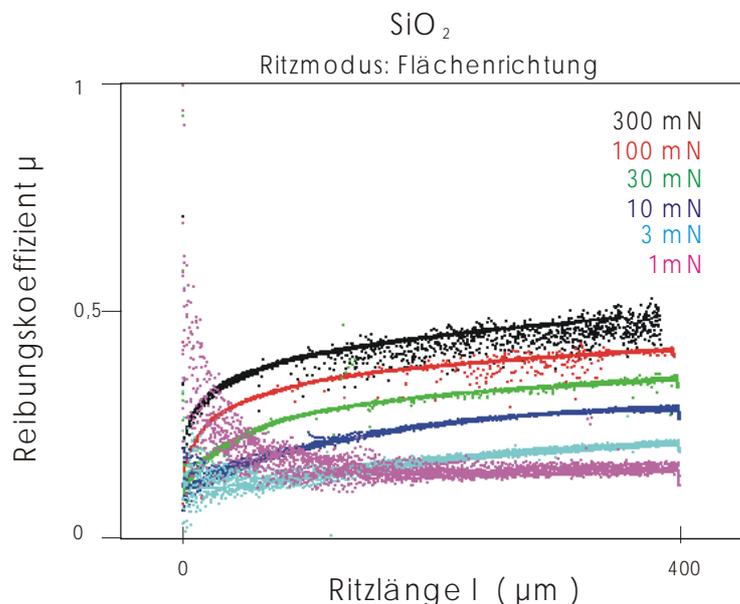


Abbildung 5-3: : Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SiO₂ mittels Auftragung gegen die Ritzlänge l , Parameter ist die maximale Normalkraft $F_{N\max}$ am Ritzende ($l=400\ \mu\text{m}$); Ritzmodus: Flächenrichtung

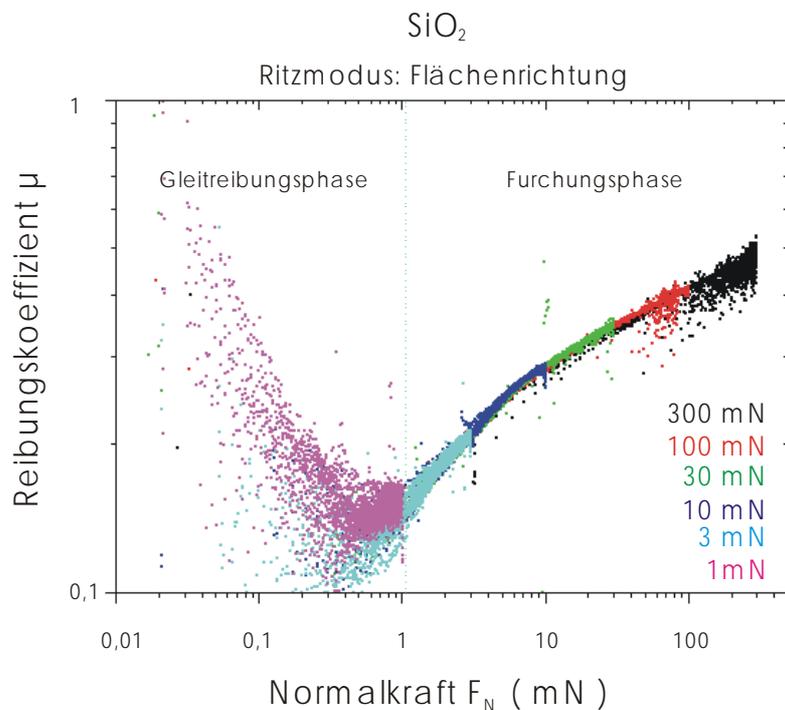


Abbildung 5-4: Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SiO₂ mittels Auftragung gegen die Normalkraft F_N , Parameter ist die maximale Normalkraft $F_{N\max}$ am Ritzende ($l=400\ \mu\text{m}$), Ritzmodus: Flächenrichtung; besonders deutlich ist hier der Übergang von der Gleitreibungs – zur Furchungsphase zu beobachten

Die logarithmische Auftragung der Normalkraft auf der Abszisse in Abbildung 5-2 und Abbildung 5-4 ermöglicht eine bessere Beurteilung des Reibungsverhaltens für Normalbelastungen $F_N < 1 \text{ mN}$. In den vorangegangenen Betrachtungen (Kapitel 4) werden für diesen Bereich reine Gleitreibungsprozesse angenommen. Daher ist dieser Bereich von ganz besonderem Interesse.

Im 1 mN-Bereich in Abbildung 5-3 werden zu Ritzbeginn sehr hohe Reibungskoeffizienten $\mu \approx 1$ gemessen, die am Ritzende bei Erreichen der Endlast $F_N = 1 \text{ mN}$ auf Minimalwerte von $\mu \approx 0,1$ abfallen. Im 3 mN Bereich erfolgen diese starken Änderungen des Reibungsverhaltens auf dem ersten Viertel der Ritzlänge bis $l \leq 100 \text{ } \mu\text{m}$. Mit zunehmender Normalkraft F_N erreichen die Absolutwerte des Reibungskoeffizienten im Verlauf des Ritzens immer höhere Werte. Die charakteristische Staffelung der Meßkurven ist die Folge einer direkten Zuordnung des Reibungskoeffizienten μ zur wirkenden Normalkraft F_N .

Ein Einfluß der Ritzgeschwindigkeit, welche sich aufgrund der gewählten Versuchsführung von Lastbereich zu Lastbereich etwa um den Faktor 3 erhöht, und damit der Deformationsgeschwindigkeit auf den Wert des Reibungskoeffizienten konnte nicht festgestellt werden. Dies wird ganz besonders in Abbildung 5-2 beziehungsweise Abbildung 5-4 deutlich. Die einzelnen Farbbereiche stehen auch hier für die Ritzergebnisse mit den verschiedenen maximal erreichten Normalkräften. Die verschiedenen Lastbereiche gehen nahtlos ineinander über, das heißt, die Deformationsgeschwindigkeit hat keinen meßbaren Einfluß auf die Einzelrauheits-Reibung.

Den Unterschied im Reibungsverhalten zwischen den beiden Ritzmodi verdeutlicht der Grad der Aufsplittung der Einzellastkurven. Während für den Ritzmodus Kantenrichtung die Höhe der Normalkraft nur eine geringfügige Zunahme des Reibungskoeffizienten bewirkt, zeigen die Ergebnisse des Ritzexperimentes in Flächenrichtung eine deutliche Zunahme des Reibungskoeffizienten mit zunehmender Normalkraftbelastung. Aus der Herleitung des analytischen Ansatzes in Kapitel 4 ist dies durch die angenommene Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der aktiven Kontaktfläche und dem Reibungswiderstand P_0 zu verstehen.

Für die beiden Ritzmodi, Kanten- bzw. Flächenrichtung, wird der Übergang vom Gleitreibungs- zum Furchungsprozeß durch das Minimum im Funktionsverlauf des Reibungskoeffizienten deutlich gekennzeichnet. Wie bereits in Kapitel 4 gefunden, nimmt der Reibungskoeffizient μ_G mit zunehmender Normalkraft F_N ab, während nach Erreichen der Fließgrenze bei einer Belastung $F_{N\text{grenz}}$ der Reibungskoeffizient der Furchung μ_F mit der Normalbelastung zunimmt. Der Anstieg sowie auch die Absolutwerte des Reibungsverhältnisses sind für den Ritzversuch in Kantenrichtung geringer als für den Versuch in Flächenrichtung $\mu_F > \mu_G$.

Der Anstieg der Kurve für Normalkräfte im Furchungsbereich ($F_N > 1$ mN) ist im logarithmischen Maßstab nahezu linear (siehe Abbildung 5-2 und Abbildung 5-4) und mithin ein Zeichen für die Gültigkeit des Potenzgesetzes in Gleichung 4-25. Eine stärkere Aufspaltung der Meßkurven in Abbildung 5-3 gegenüber Abbildung 5-1 geht konform mit einem größeren Anstieg in Abbildung 5-4 gegenüber Abbildung 5-2.

Dieses prinzipielle Verhalten wurde auch für die anderen untersuchten Kompaktmaterialien gefunden. In Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 sind zur besseren Übersichtbarkeit jeweils nur die Mittelwerte der Reibungskoeffizienten am Ende des jeweiligen Meßbereiches als repräsentative Werte angegeben und gegen die jeweils zugehörige Normalbelastung F_N für alle Kompaktproben im Furchungsbereich ($F_N > 1$ mN) dargestellt. Dadurch bleibt der Gleitreibungsbereich unberücksichtigt.

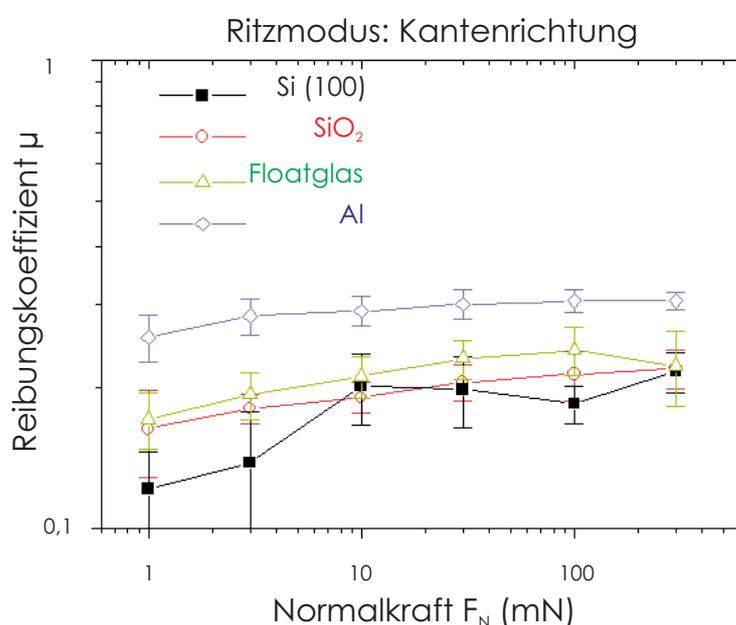


Abbildung 5-5: Lastabhängigkeit der Reibungskoeffizienten verschiedener Kompaktmaterialien im Furchungsbereich; dargestellt sind die Mittelwerte des Reibungskoeffizienten μ gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N ; Ritzmodus:Kantenrichtung

Es ist wieder zu beobachten, daß der Anstieg $\frac{\Delta \log \mu}{\Delta \log F_N}$ für den Ritzversuch mit

Ritzmodus: Flächenrichtung höher ist (Abbildung 5-6), als für den Versuch in Kantenrichtung (Abbildung 5-5). Die Unterschiede in den Absolutwerten des Reibungskoeffizienten sind materialspezifisch. Das entspricht den Erwartungen im Furchungsanteil des Reibungskoeffizienten in Gleichung (4-24), in der die Materialspezifik durch den Vorfaktor ausgedrückt wird.

Bei der Aluminiumprobe wurde aufgrund der geringen Härte keine Gleitreibungsphase für den Ritzmodus Flächenrichtung beobachtet. Selbst die gerade noch meßbare Normalbelastung von $F_N \approx 0,1$ mN lag über der Grenzbelastung, an der die Fließkriterien erfüllt sind und damit bleibende Deformation einsetzt. Silizium(100) zeigt eine leichte Dis-

kontinuität im Kurvenverlauf. Die bei Eindruckexperimenten nachgewiesenen Pop-In bzw. Pop-out-Prozesse, die Versetzungserzeugung beziehungsweise Phasenumwandlungsprozesse unter hohen Deformationsdrücken zuzuordnen sind, haben Einfluß auf die erhebliche Streuung in den Meßwerten.

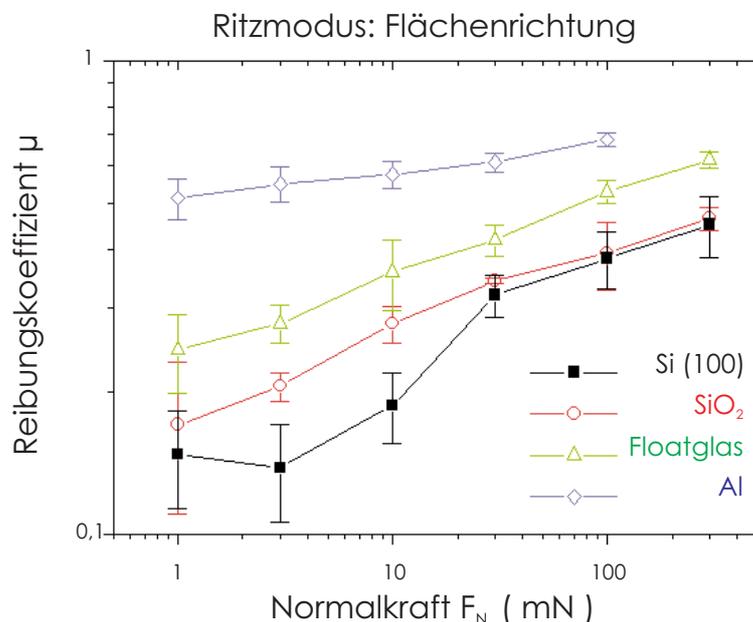


Abbildung 5-6: Lastabhängigkeit der Reibungskoeffizienten verschiedener Kompaktmaterialien im Furchungsbereich; dargestellt sind die Mittelwerte des Reibungskoeffizienten μ gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N ; Ritzmodus:Flächenrichtung

Trotz dieser individuellen Besonderheiten des Si konnte festgestellt werden, daß dessen Reibungskoeffizient in etwa demselben Bereich wie der der Gläser liegt, während die Werte für das duktile Aluminium deutlich größer sind. Das spricht dafür, daß das spröde Verhalten während des Eindruck- und Ritzversuches andere materialspezifische Eigenschaften dominiert.

Zur analytischen Auswertung der bisher beschriebenen Ergebnisse aus den Nanoritzversuchen wird der in Kapitel 4.2 vorgestellte Ansatz (Gleichung 4-25) benutzt. Dazu wurden die jeweiligen Graphen des Reibungskoeffizienten μ gegenüber der Normalkraft F_N mittels Gleichung 4-25 angepaßt. In Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 sind die bereits in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-3 vorgestellten Meßkurven sowie die berechneten Kurven wieder am Beispiel des Quarzglas dargestellt.

Die Abbildungen zeigen deutlich, daß zwischen Meßdaten und dem berechneten Verlauf eine gute Übereinstimmung besteht. Besonders wird dies in Abbildung 5-8 für den Ritzversuch im Ritzmodus Flächenrichtung deutlich. Die auf diese Weise ermittelten Materialparameter sind für alle Kompaktmaterialien in Tabelle 5-1 zusammengefaßt.

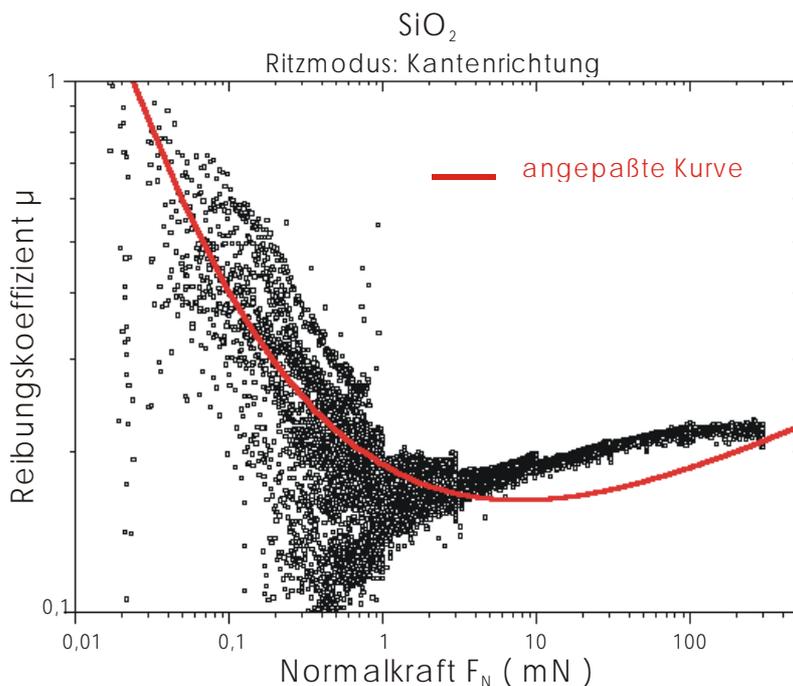


Abbildung 5-7: Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SiO₂ mittels Auftragung μ gegen die Normalkraft F_N und Anpassung durch einen analytischen Ansatz (Gleichung (4-25)) zur Beschreibung des Reibungsverhaltens; (die Parameter der Fit-Kurve sind in Tabelle 5-1 zusammengefaßt)

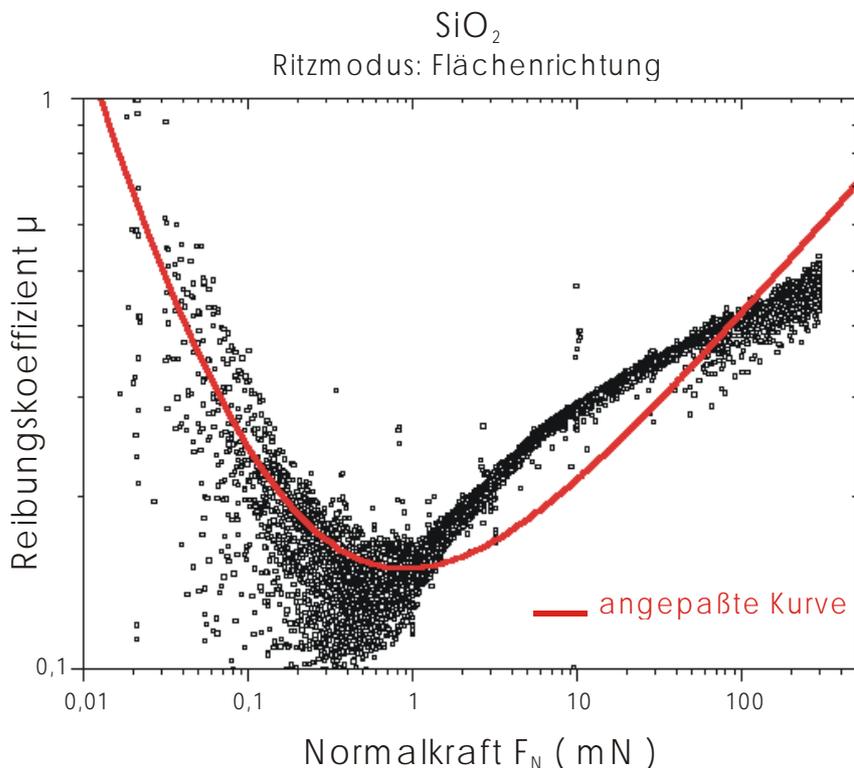


Abbildung 5-8: Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SiO₂ mittels Auftragung μ über der Normalkraft F_N und Anpassung durch einen analytischen Ansatz (Gleichung (4-25)) zur Beschreibung des Reibungsverhaltens; (die Parameter der Fit-Kurve sind in Tabelle 5-1 zusammengefaßt)

Material	E (GPa)		T (GPa)		F _{Adh} (N)		$n = \frac{2}{m+1}$		P ₀ (GPa)	
	FR	KR	FR	KR	FR	KR	FR	KR	FR	KR
SiO ₂	72	72	1,51	0,85	5E-5	5E-5	1,55	1,75	3,1	0,67
Floatglas	86	86	1,37	0,49	1E-4	5E-5	1,5	1,8	3,5	0,8
Si (100)	172	172	1,21	0,45	2E-4	5E-5	1,5	1,8	2,5	0,8
Aluminium	70	70	-	1,56	-	5E-5	1,86	1,9	5,2	0,85

KR – Ritzmodus: Kantenrichtung; FR – Ritzmodus: Flächenrichtung

Tabelle 5-1: Tribologische Parameter der Kompaktmaterialien; berechnet aus den Parametern der Anpassung an die Meßkurven nach Gleichung 4-25

Die dabei zur Berechnung der tribologischen Materialparameter verwendeten Elastizitätsmoduln wurden aus der Literatur übernommen. Als tribologische Parameter ergeben sich die Scherspannung T, die Adhäsionskraft F_{Adh}, der Parameter n zur Bestimmung der Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten sowie der Kontaktdruck P₀.

Die fehlenden Parameter in Tabelle 5-1 zeigen an, daß für Aluminium keine Adhäsionskräfte F_{Adh} und Scherspannungen T für den Ritzversuch in Flächenstellung des Indenters ermittelt werden konnten. Ursache hierfür ist, daß in diesen Versuchen keine Gleitreibungsphase gemessen werden konnte, was wie bereits erwähnt auf die geringe Härte des Materials zurückzuführen ist. Die daraus erhaltenen Meßkurven wurden daher mit Hilfe der reinen Furchungsgleichung 4-24 angepaßt.

Die Werte für die Adhäsionskraft und mithin für die Oberflächenspannungen γ unterscheiden sich erheblich von den erwarteten und bisher in der Literatur aufgeführten Werten (z.B. für Glas $\gamma \approx 0,3 \frac{J}{m^2} \rightarrow F_{Adh} \approx 1,13 \cdot 10^{-6} N$ bei R=400 nm). Die ermittelten Werte liegen für alle Materialien ein bis zwei Größenordnungen höher als die Literaturwerte. Eine Erklärung könnte im Ansatz über die Wirkung der Adhäsionskräfte liegen. Ausgangspunkt des Ansatzes war die Wirkung von Adhäsionskräften während des Annäherungsvorganges zum statischen Eindruckversuch (siehe Kapitel 2.1). Die Annahme wurde ohne Modifikation auch für die Ritzbewegung, das heißt für eine Eindringbewegung mit zusätzlicher tangentialer Komponente übernommen. Die Bewegung senkrecht zur Kraftrichtung der Normalkraft F_N und parallel zur Oberfläche erfordert eine kontinuierliche Überwindung der Adhäsionskräfte, so daß dieses zu höheren Werten für F_{Adh} führen kann. Der Parameter F_{Adh} ist daher vorerst als reiner Anpassungswert zu verstehen. Überlegungen hinsichtlich seiner physikalischen Bedeutung bedürfen in der Zukunft weiterer Untersuchungen.

Zur Bestimmung des Kontaktdruckes P₀ wurden die in Tabelle 4-2 berechneten Geometriekonstanten k für die unterschiedlichen Ritzmodi und die elastischen Materialeigenschaften verwendet. Dabei ist zunächst festzustellen, daß die Werte für beide

Ritzmodi in Größenordnungen der Härtewerte (einige GPa) liegen. Für den Einzelrauheits-Ritzversuch im Ritzmodus Flächenrichtung werden für alle Materialien wesentlich höhere Werte erhalten als für den Versuch im Ritzmodus Kantenrichtung. Das heißt, der Indenter erfährt im "Flächenritzversuch" einen erheblich größeren Widerstand gegen die Tangentialbewegung als im "Kantenritzversuch". Dies steht in eindeutigem Zusammenhang zu den gemessenen Werten der Reibungskoeffizienten der einzelnen Materialien. Für Aluminium mit den höchsten Reibungskoeffizienten wurde auch ein höherer Kontaktdruck P_0 bestimmt als für die anderen Kompaktmaterialien. Dagegen zeigt Silizium (100), für welches der geringste Kontaktdruck ermittelt wurde, auch die geringsten Reibungswerte in Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6.

Die ermittelten Werte für den Parameter T , der nur bedingt mit dem bekannten Wert der Scherspannung aus den Druck- und Zugversuchen vergleichbar ist, liegen deutlich unter den Werten des Kontaktdruckes P_0 . Beim Vergleich mit dem Eindruckversuch treten dort Größen analoger Bedeutung auf (Scherfestigkeit S , Härte H); wobei aber nur eine qualitative Zuordnung zu den tribologischen Parametern T beziehungsweise P_0 möglich ist. Das Verhältnis T/P_0 liegt ebenfalls über dem aus dem Eindruckversuch für die Größen S und H bekannten $1/3$ -Verhältnis. Der Wert des Exponenten n beschreibt den Grad der Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Normalkraft F_N . Für einen Wert $n=2$ hängt der Reibungskoeffizient für die Furchungsphase nicht mehr von der aufgebrauchten Normalkraft ab (für $n=2$ ist $m=0$ in Gleichung (4-25)). Das Reibungsverhalten wird dann nur durch das Material selbst und den aktiven Kontaktdruck bestimmt. Die ermittelten Werte für n in Tabelle 5-1 widerspiegeln das gemessene Reibungsverhalten der Materialien in Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 sehr eindrucksvoll. Für den Einzelrauheits-Ritzversuch im Ritzmodus Flächenrichtung beträgt der Wert von n nahezu konstant $n=1,5$. Die dazugehörige starke Normkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten wird in Abbildung 5-6 deutlich. Dagegen wird für die geringe Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von der Normalkraft F_N im Falle des Ritzmodus Kantenrichtung, dargestellt in Abbildung 5-5, auch ein höherer Wert von n für alle Materialien ermittelt.

5.2 Auswertung des Härtegradienten in Verbundsystemen mittels statischem Eindruckversuch

Um die Besonderheiten der verwendeten Schichtsysteme herauszustellen, wird noch einmal betont, daß es sich aufgrund der Herstellung (siehe Kap. 3.3) um Glasschichten mit einer SiO_2 -Netzwerkstruktur handelt. Die Proben unterschieden sich vor der Temperung nur in ihrer Ausgangsschichtdicke.

Bei der Charakterisierung von Schichtsystemen hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften ist es notwendig, das Verhalten des unbeschichteten Substrates zu kennen, um dessen zum Teil erheblichen Einfluß auf das mechanische Compoundverhalten bei der Interpretation der Schichteigenschaften berücksichtigen zu können. Bei dem Substratmaterial der in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme handelt es sich um Si(100). Obwohl die Ergebnisse der Untersuchungen an den Kompaktmaterialien ergaben, daß Silizium durch seine speziellen Einkristalleigenschaften bei Kontaktexperimenten (Versetzungserzeugung, Phasenumwandlungen) relativ schwer zu charakterisieren ist, da dadurch große Unsicherheiten bei der Bestimmung der Materialparameter auftreten können, war es jedoch für die hier durchgeführten Tests aus folgenden Gründen am besten geeignet. Bei der Herstellung der Schichtsysteme aus dem Sol-Gel Prozeß sollte ein Substrat verwendet werden, welches

- a) sehr temperaturbeständig ,
- b) unempfindlich gegen Temperungen unter Inertgas,
- c) und kostengünstig

ist. All diese Eigenschaften treffen auf das Silizium zu und daher wurde ihm bei der Anfertigung der Schichtsysteme für diese Arbeit der Vorzug gegeben.

Die Härtemessungen an den Sol-Gel-Verbunden sowie am Siliziumsubstrat wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt. Je Probe erfolgten 10 Einzelmessungen bis zu einer vorgegebenen Maximallast von $F_N=300, 100, 30, 10, 1, 0,1$ mN. Dabei bestand das vollständige Eindruckexperiment aus 6 Segmenten:

1. Belastungssegment, Krafrate $\frac{F_{N_{max}}}{100s}$
2. Entlastungssegment bis auf 5% der Maximallast , Krafrate $\frac{F_{N_{max}}}{10s}$
3. Belastungssegment bis $F_{N_{max}}$, Krafrate $\frac{F_{N_{max}}}{10s}$
4. Entlastungssegment wie 2.
5. Haltesegment $F_N=const.$ zur thermischen Driftkorrektur, Dauer 100s
6. vollständige Entlastung , Krafrate $\frac{F_{N_{max}}}{100s}$

Die mehrfachen Be- und Entlastungszyklen wurden gewählt, um zu gewährleisten, daß die Daten des Entlastungssegmentes Nr.4 zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls nach Oliver und Pharr [Oli92] nur elastische Anteile besitzen und nicht durch Kriechanteile verfälscht werden.

Die aus den Eindruckversuchen gewonnenen Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 sind jeweils die Mittelwerte der Elastizitätsmoduln beziehungsweise der

Härtewerte nach [Oli92] sowie die Universalhärtewerte HU (Abbildung 5-9) der Schichtsysteme im Vergleich zum unbeschichteten Siliziumsubstrat dargestellt. Die Werte wurden ohne Korrektur der Indenterfläche berechnet, wodurch der ermittelte ISE teilweise bedingt ist. Auf die Flächenkorrektur wurde verzichtet, da durch die Anwendung des Master-Kurven-Konzeptes die Einflüsse der Indenterfläche eliminiert werden. Des weiteren wurden die Ergebnisse der Messungen an SiO_2 (Quarzglas) in die Darstellung übernommen. Dies soll den Vergleich der Qualität der Schichten (SiO_2 -Struktur) zum Kompaktmaterial ermöglichen.

Die Teilbilder a) zeigen die Ergebnisse der Schichtsysteme mit den größeren Ausgangsschichtdicken (SN5, SN7, SN9) während die Teilbilder b) die Parameter der Schichtsysteme mit den kleineren Ausgangsschichtdicken (S7, S5, S3) zeigen.

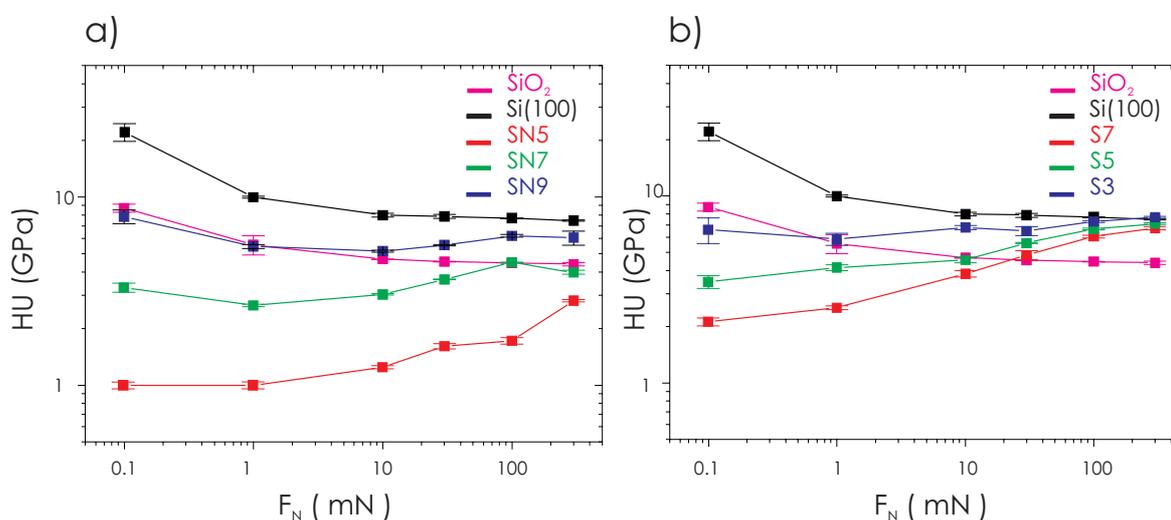


Abbildung 5-9: Lastabhängigkeit der Universalhärte HU der Schichtsysteme im Vergleich zum unbeschichteten Substrat Si(100) und kompaktem SiO_2 ; dargestellt sind die Mittelwerte der Universalhärte am Ende des jeweiligen Lastbereiches gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N ; Bild a) zeigt die Daten der Proben mit der größeren Ausgangsschichtdicke Bild b) zeigt die Daten der Proben mit der kleineren Ausgangsschichtdicke

Die Werte der Universalhärte HU beinhalten sowohl plastische als auch elastische Verformungsanteile. Der Verlauf der Kurven in Abbildung 5-9 zeigt deutlich die Abhängigkeit der Universalhärtewerte vom Verdichtungsgrad der Schichten. Ausgedrückt wird dies durch die eindeutige Ordnung der Werte nach der Temperatur (und damit dem Verdichtungsgrad). Das System SN9 (höchste Temperatur $\hat{=}$ höchstem Verdichtungsgrad) erreicht bei geringen Belastungen ($F_N \leq 10$ mN $\hat{=}$ $h \leq 263$ nm) das Verhalten des kompakten Quarzglas. Die Systeme SN5 und SN7 mit geringerer Verdichtung und größerer Schichtdicke d erreichen die Kompaktwerte dagegen nicht. Für Belastungen $F_N > 10$ mN wird zunehmender Substrateinfluß wirksam, so daß die Härtewerte ansteigen. Sie erreichen jedoch auch für Eindringtiefen $h \approx 2000$ nm ($h \gg d$)

nicht die Substratwerte, was darauf schließen läßt, daß die Schichten über große Eindringtiefen hinweg die mechanischen Parameter des Gesamtsystems beeinflussen.

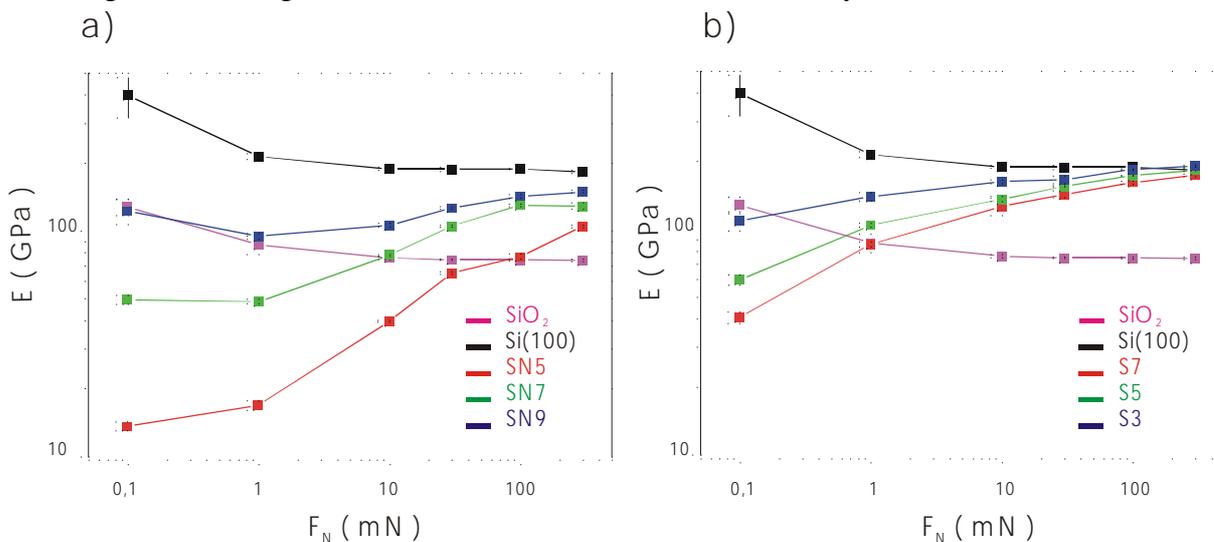


Abbildung 5-10: Lastabhängigkeit der Elastizitätsmodul E der Schichtsysteme, ausgewertet nach [Oli92] im Vergleich zum unbeschichteten Substrat $\text{Si}(100)$ und kompaktem SiO_2 ; dargestellt sind die Mittelwerte der Elastizitätsmodul gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N ; Bild a) zeigt die Daten der Proben mit der größeren Ausgangsschichtdicke Bild b) zeigt die Daten der Proben mit der kleineren Ausgangsschichtdicke

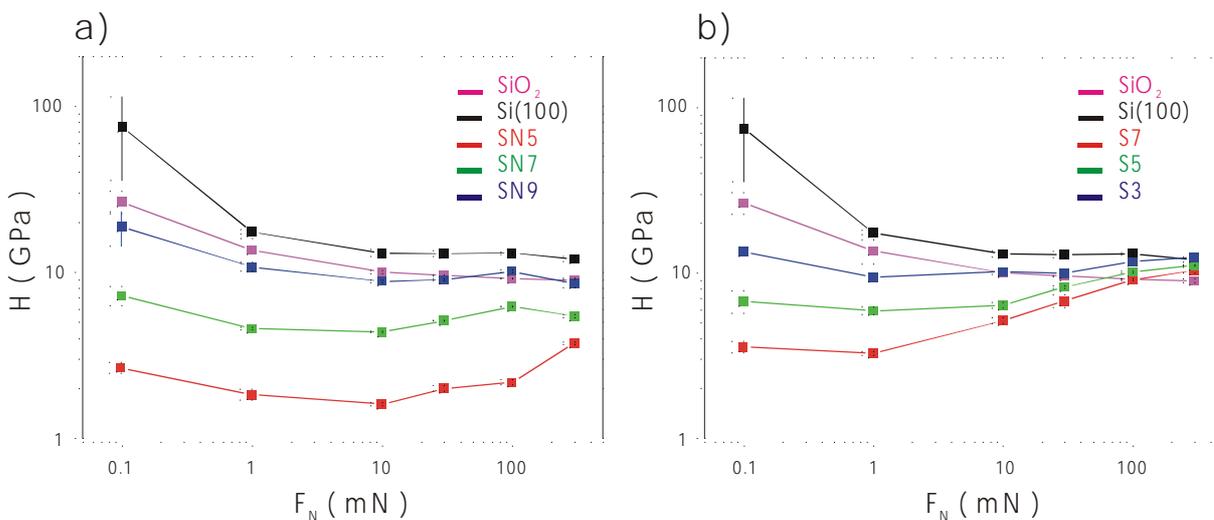


Abbildung 5-11: Lastabhängigkeit der Härte H der Schichtsysteme, ausgewertet nach [Oli92], im Vergleich zum unbeschichteten Substrat $\text{Si}(100)$ und kompaktem SiO_2 ; dargestellt sind die Mittelwerte der Härte gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N ; Bild a) zeigt die Daten der Proben mit der größeren Ausgangsschichtdicke Bild b) zeigt die Daten der Proben mit der kleineren Ausgangsschichtdicke

Für die Systeme mit der geringeren Ausgangsschichtdicke nimmt das Substrat schon für geringere Belastungen $F_N \geq 1$ mN ($h \geq 100$ nm) Einfluß auf die Compoundwerte. Die Wirktiefe dieser Schichten ist geringer als die der Systeme SN5 bis SN9. Für Eindringtiefen $h \approx 1200$ nm stimmen Compoundwerte und Substratwerte überein.

Es wurde bereits in der Literatur vermutet [Gra93], daß der Einfluß des Substrates um so eher wirkt, je härter die Schicht ist.

Das bedeutet, mit der Abnahme der Schichthärte ist gleichzeitig eine Abnahme des Substrateinflusses für Eindringtiefen $h < d$ zu beobachten. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit [Gra93], in der die Gültigkeit der Bückle-Regel, welche besagt, daß für Eindringtiefen $h \approx 1/7-1/10$ der Schichtdicke d einzig und allein die mechanischen Eigenschaften der Schicht gemessen werden, auf Schichtsysteme mit weichen Schichten auf hartem Substrat beschränkt wird.

Die Separation der in der Universalhärte enthaltenen Informationen in elastische und plastische Anteile entsprechend der Auswertung nach Oliver und Pharr [Oli92] ermöglicht weitere Detailaussagen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit vom Verdichtungsgrad.

Die Auswertung der Elastizitätsmoduln in Abbildung 5-10 zeigt, daß nur das System SN9 und auch nur für kleine Eindringtiefen ($h < 80$ nm) die Werte des kompakten Quarzglas erreicht. Der Einfluß des Substrates wird für größere Eindringtiefen sofort spürbar. Geringe Verdichtungsgrade der Sol-Gel-Schichten SN5 vermindern den Wert des Elastizitätsmoduls und gleichermaßen den der Härte bis auf den Faktor 10 (Systeme mit größerer Ausgangsschichtdicke). Für die Systeme mit der geringeren Ausgangsschichtdicke wird ein geringerer Einfluß des Verdichtungsgrades beobachtet. Zum einen ist dieser für die Systeme S7 bis S3 höher, zum anderen beeinflußt das Substrat durch die geringen Schichtdicke die Werte des Gesamtsystems schon für Belastungen $F_N=0,1$ mN.

Es zeigt sich also deutlich, daß die Beschichtungen selbst bei hoher Verdichtung, realisiert durch Temperungen nahe des Transformationsbereiches von SiO_2 ($T_g(\text{SiO}_2) \approx 1200^\circ\text{C}$), die mechanischen Parameter eines reinen Quarzglas nicht erreichen können.

Qualitative Aussagen, die die Wechselwirkung Schicht/Substrat berücksichtigen, sollen im weiteren Verlauf durch das Master-Kurven-Konzept versucht werden.

Auswertung nach dem Master-Kurven-Konzept

Die Ergebnisse der Eindruckexperimente an den Schichtsystemen werden auch durch die Auswertungen nach dem Master-Kurven-Konzept (siehe Kap.2.4.2) bestätigt. Darüber hinaus ermöglicht dieses Auswerteverfahren zusätzlich die qualitative Einschätzung der Verbundsysteme.

Zuerst wurden wieder die Parameter des unbeschichteten Substrates Si(100) bestimmt, welches genau wie die Schichtsysteme den unterschiedlichen Temperbedingungen ausgesetzt wurde. Zur Sicherstellung, daß die Temperbedingungen keinen Einfluß auf das Substrat haben, fanden Parallelmessungen an unbehandeltem Si(100) statt. Der Vergleich

zeigte keine Unterschiede im mechanischen Materialverhalten. Damit ist für den relevanten Auswertebereich sichergestellt, daß im unbeschichteten Substrat durch die Temperung keine erkennbaren Veränderungen stattgefunden haben. Unabhängig davon ist jedoch prinzipiell in Erwägung zu ziehen, daß das Substrat unter der Schicht durchaus durch eventuelle Diffusionsprozesse zwischen Schichtmaterial und dem Silizium Veränderungen erfahren haben kann. Untersuchungen dazu konnten aber im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt werden.

In Abbildung 5-12 ist das reine Materialverhalten des unbeschichteten Si (100) in Form von Kraft-Eindringtiefe-Kurven für alle untersuchten Lastbereiche dargestellt. Die Messungen zeigen, daß für dieses Material keine meßbare Dehnungsratenabhängigkeit, das heißt keine Abhängigkeit der Härte von der Belastungsgeschwindigkeit, vorliegt, da sich die Meßwerte kontinuierlich von einem Meßbereich in den anderen anschließen.

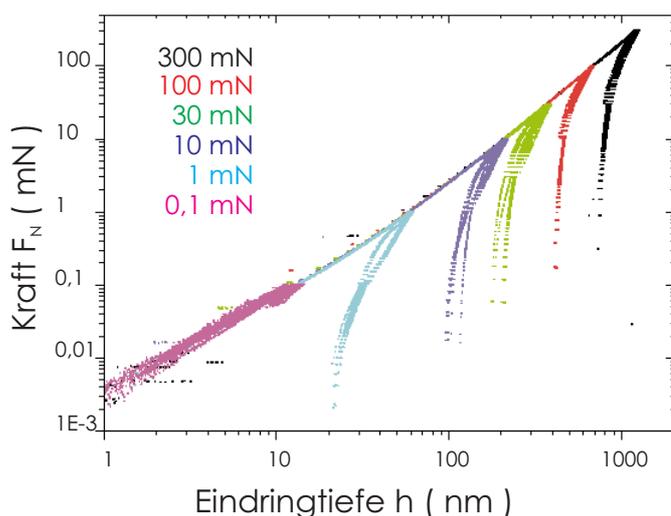


Abbildung 5-12: Kraft-Eindringtiefe-Abhängigkeit von Si(100) für 6 verschiedene Lastbereiche; für jeden Lastbereich betrug die Belastungsgeschwindigkeit $\frac{dF_N}{dt} = \frac{F_{N\max}}{100s}$

Aus den Kraft-Eindringtiefe-Wertepaaren wurde die Universalhärte HU für jedes Wertepaar (F_N, h) nach Gleichung 2-24 bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß der Wert der Eindringtiefe die elastischen Anteile aus dem Hertzschen Kontakt und dem Sneddonschen Beitrag an der Verformung der Eindruckumgebung enthält. Die Indenterfläche wurde mit einem Wert von $A_{ideal} = 24,56 \cdot h^2$ als ideal angenommen. Die daraus berechneten HU-Werte werden in Abbildung 5-13 gegenüber der Eindringtiefe h dargestellt. Dies ermöglicht die Auswertung des Härteverlaufs von der Probenoberfläche zum Volumen. Diese Kurven beinhalten noch einen Fehler, der durch ungenaue Kenntnis der Indenterflächenfunktion entstanden ist. Solange jedoch die Härte unterschiedlicher

Materialien mit derselben Indenterfunktion berechnet wird, sind die Unterschiede in den Härteverlaufskurven materialbedingt (wenn alle Messungen, wie in dieser Arbeit, mit dem gleichen Indenter durchgeführt werden,).

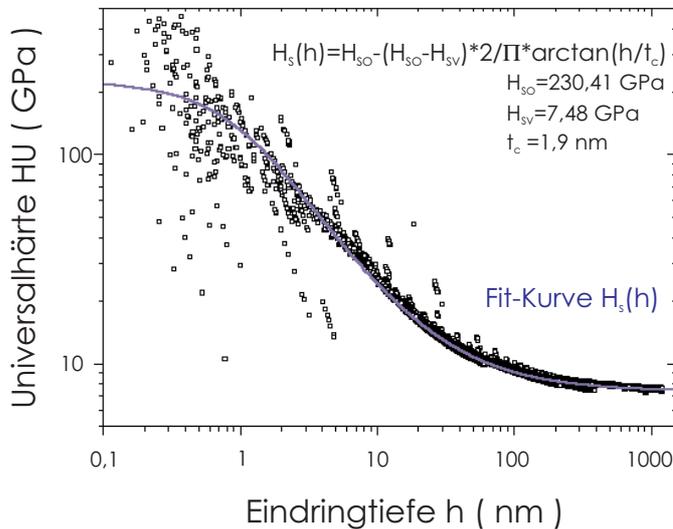


Abbildung 5-13: Darstellung des Verlaufes der Universalhärte HU für Si(100) (Substrathärteverlauf $H_S(h)$), berechnet aus den Daten aus Abbildung 5-12 sowie der Anpassung durch das Master-Kurven-Konzept

Der in Abbildung 5-13 dargestellte Verlauf der Universalhärte von Si(100) wurde nach Gleichung 2-32 angepaßt. Die dabei erhaltene Kurve, blau gekennzeichnet, beschreibt somit den Verlauf vom Oberflächenwert des Substrates H_{S0} zum Volumenhärtewert H_{SV} mit einer arctan-Übergangsfunktion. Der Wert t_c beschreibt darin die Halbwertstiefe, bei der der Härtewert auf die Hälfte der Differenz zwischen Oberflächen- und Volumenhärte abgefallen ist. Die Substrat-Härteverlaufskurve $H_S(h)$ wurde in die Abbildung 5-14, welche den Compoundhärteverlauf für das System SN9 zeigt, übernommen und ermöglicht so den Vergleich zwischen Verbund- und Substrat-Härteverlauf. Die Ergebnisse des Schichtsystems SN9 sind hier stellvertretend für alle Verbundsysteme dargestellt.

Mittels der Annahme, daß die Schichthärte $H_F(h)$ ein Vielfaches der Substrathärte $H_S(h)$ ist, $H_F(h) = V \cdot H_S(h)$ und Gleichung 2-33 wurden für alle Schichtsysteme die Parameter des Verbundes bestimmt (siehe zum Beispiel Abbildung 5-14, rote Kurve) in der Tabelle 5-2 zusammengefaßt. Dabei zeigt der konstante Verstärkungsfaktor V an, daß der ISE für beide Härteverläufe, Substrathärte und Filmhärte, identisch ist.

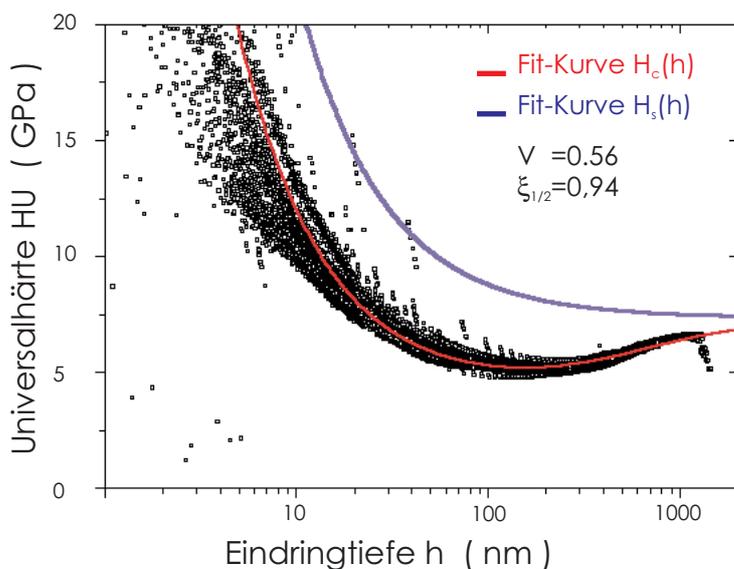


Abbildung 5-14: Darstellung des Verlaufes der Universalhärte H_U für das System SN9 (Compoundhärteverlauf $H_C(h)$ im Vergleich zur Substrathärte $H_S(h)$)

	Oberflächenhärte (GPa)	Volumenhärte (GPa)	Wirktiefen- parameter t_c	Verstärkungs- faktor V	Wirktiefen- parameter $\xi_{1/2}$
Si(100)	230,4	7,5	1,9	-	-
SN5	41,0	1,3	-	0,178	8,05
S7	82,9	2,7	-	0,36	3,06
SN7	103,6	3,4	-	0,45	5,77
S5	112,9	3,7	-	0,49	2,72
SN9	126,7	4,1	-	0,56	0,94
S3	158,9	5,2	-	0,69	1,35

Tabelle 5-2: Parameter der Schichtsysteme sowie des unbeschichteten Substrates Si(100), berechnet nach dem Master-Kurven-Konzept

Ein Verstärkungsfaktor $V < 1$ für alle Verbundsysteme zeigt an, daß die Schichten stets weicher als das Substrat sind. Die Zunahme des Verstärkungsfaktors mit steigender Temperatur bestätigt die Ergebnisse der Auswertungen der Eindruckversuche nach [Oli92]. Des weiteren ist eine Zunahme des Verstärkungsfaktors mit kleiner werdender Schichtdicke zu beobachten. Durch die geringere Schichtdicke der Proben (S7, S5, S3) zu Beginn der Temperung konnte während der Temperphase offensichtlich eine höhere Verdichtung des Schichtmaterials erreicht werden als bei den Verbundsystemen mit der größeren Ausgangsschichtdicke (SN5, SN7, SN9). Die Verbundsysteme unterscheiden sich daher nicht nur hinsichtlich ihrer Schichtdicke d , sondern auch hinsichtlich ihrer

mechanischen Eigenschaften, welche durch den Verdichtungsgrad bestimmt werden. Dadurch konnten nicht, wie für das Master-Kurven-Konzept bekannt (siehe Kap.2.4.4), die einzelnen Verbundsysteme durch Normierung auf die Schichtdicke auf einer Kurve, der Master-Kurve, dargestellt werden.

Der Wert $\xi_{1/2} = \frac{t_c}{d}$ (d...Schichtdicke), als Maß für die Stärke des Substratdurchgriffs mit $\xi_{1/2} > 1$ bedeutet, daß die Schicht über einen großen Bereich hinweg Einfluß auf den Härtewert des Verbundes nimmt, das heißt, daß der Durchgriff des Substrates relativ gering ist. Dies wird auch zum Beispiel durch die Abbildung 5-9 bestätigt. Ganz besonders wird das für Eindringtiefen $h \approx 2d$ (am Beispiel des Verbundes SN5) deutlich. Hier liegen die HU-Werte noch weit unter den Werten des Substrates.

Durch die Auswertung der Elastizitätsmoduln nach dem gleichen Konzept wie das MCC kann gezeigt werden, daß die Schichten sich auch hinsichtlich ihres elastischen Verhaltens untereinander unterscheiden.

Abbildung 5-15 verdeutlicht dabei das prinzipielle Vorgehen. Die ermittelten Parameter V_E und ξ_E entsprechen in ihrer Bedeutung den Parametern V und $\xi_{1/2}$ bei der Bestimmung der Schichthärten. Sie sind in Tabelle 5-3 dargestellt.

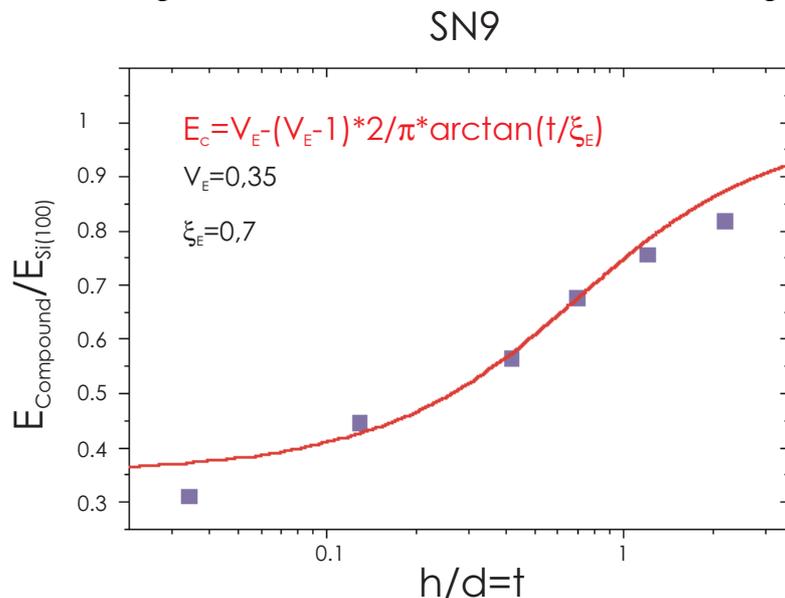


Abbildung 5-15: Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Schicht des Systems SN9 durch Berechnung des Verstärkungsfaktors V_E und des Wirtiefenparameters ξ_E mittels Separation des Elastizitätsmoduls des Substrates aus den gemessenen Compoundwerten

	Elastizitätsmodul (GPa)	Verstärkungsfaktor V_E	Wirktiefenparameter ξ_E
Si(100)	172	-	-
SiO ₂	72	-	-
SN5	3,5	0,02	2
S7	5,2	0,03	1,3
SN7	18,9	0,11	0,75
S5	20,6	0,12	1,15
SN9	60,2	0,35	0,7
S3	60,2	0,35	0,85

Tabelle 5-3: Elastizitätsmoduln der Schichtsysteme berechnet mit Hilfe der ermittelten Verstärkungsfaktoren V_E und Wirktiefenparameter ξ_E durch Multiplikation des Verstärkungsfaktors mit dem Literaturwert des Substrates Si; die Literaturwerte des unbeschichteten Si(100) und des kompakten Quarzglas SiO_2 wurden zum Vergleich in die Tabelle übernommen

Die Auswertung der Elastizitätsmoduln E der Schichtsysteme verdeutlicht den Einfluß der Temperaturbedingungen und damit des Verdichtungsgrades auf das elastische Verhalten der Schichten. Die Systeme SN5 und S7 ergaben den geringsten Elastizitätsmodul. Dabei zeigt sich aber die größere Verdichtung des Systems S7 im Vergleich zu SN5 in einem leicht höheren Elastizitätsmodul. Diese Aussage gilt auch für die weiteren Schichten. Die Systeme SN9 und S3 mit dem größten Verdichtungsgrad unterscheiden sich hinsichtlich ihres elastischen Verhaltens nicht mehr untereinander. Ihre Werte für den Elastizitätsmodul ($E_{SN9}=E_{S3}=60,2$ GPa) liegen nahe dem des kompakten Quarzglas SiO_2 ($E_{SiO_2}=72$ GPa).

5.3 Tribologische Charakterisierung der Verbundsysteme

Zur Beurteilung der tribologischen Eigenschaften der Schichtsysteme wurden die Ritzexperimente unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, die sich bereits bei der tribologischen Charakterisierung der Kompaktmaterialien bewährt haben.

Lediglich einige Experimente im Ritzmodus Kantenrichtung weisen andere maximale Normalkräfte auf. Dies hat jedoch keinerlei Auswirkung auf die Gesamtinterpretation der Ergebnisse.

Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17 zeigen die Ergebnisse der Ritzexperimente an den Verbundsystemen. Dabei wurden aufgrund der Fülle der Meßwerte nur jeweils die Mittelwerte der Reibungskoeffizienten am Ende des jeweiligen Meßbereiches als

repräsentative Werte angegeben und gegen die jeweils zugehörige Normalbelastung F_N für alle Kompaktproben im Furchungsbereich ($F_N > 1 \text{ mN}$) dargestellt.

In den Teilbildern a) sind die Ergebnisse der Ritzexperimente an den Verbundsystemen SN5, SN7 und SN9 (größere Ausgangsschichtdicke) und in den Teilbildern b) die Ritzergebnisse der Verbundsysteme S7, S5 und S3 (geringere Ausgangsschichtdicke) dargestellt. Um den Vergleich zum unbeschichteten Substrat und dem kompakten Quarzglas zu demonstrieren, wurden ebenfalls die Daten der Kompaktmaterialien in die Abbildungen übernommen.

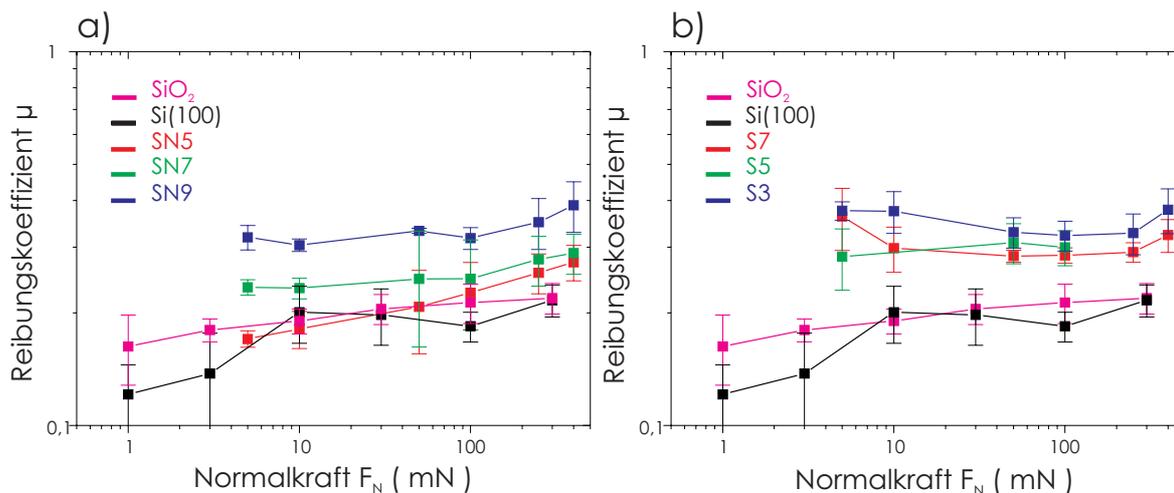


Abbildung 5-16: Lastabhängigkeit der Reibungskoeffizienten der untersuchten Schichtsysteme im Vergleich zum unbeschichteten Substrat Si(100) und dem kompakten SiO₂; dargestellt sind die Mittelwerte des Reibungskoeffizienten μ am Ende des jeweiligen Meßbereiches aus Experimenten im Ritzmodus Kantenrichtung gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N .
Teilbild a) zeigt die Daten des Ritzversuches an den Proben mit der größeren Ausgangsschichtdicke
Teilbild b) zeigt die Daten des Ritzversuches an den Proben mit der geringeren Ausgangsschichtdicke

Der erste Eindruck zeigt, daß das generelle Reibungsverhalten durch eine Beschichtung nicht verändert wird. Auch die Verbundsysteme zeigen eine Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von der aufgetragenen Normalbelastung F_N . Dabei wird für den Reibungskoeffizienten, wie bereits bei den Kompaktmaterialien ermittelt, im Ritzversuch im Modus Flächenrichtung eine größere Normalkraftabhängigkeit als für den entsprechenden Reibungskoeffizienten im Versuch im Ritzmodus Kantenrichtung beobachtet.

Für den Versuch im Ritzmodus Kantenrichtung ist jedoch ein erheblichen Unterschied in den Absolutwerten des Reibungskoeffizienten zwischen den einzelnen Systemen zu verzeichnen. Hier wird ein Einfluß der Beschichtung auf das tribologische Verhalten der Schichtsysteme im Vergleich zum unbeschichteten Substrat deutlich. Durch die Beschichtung erhöht sich der Wert des Reibungskoeffizienten μ .

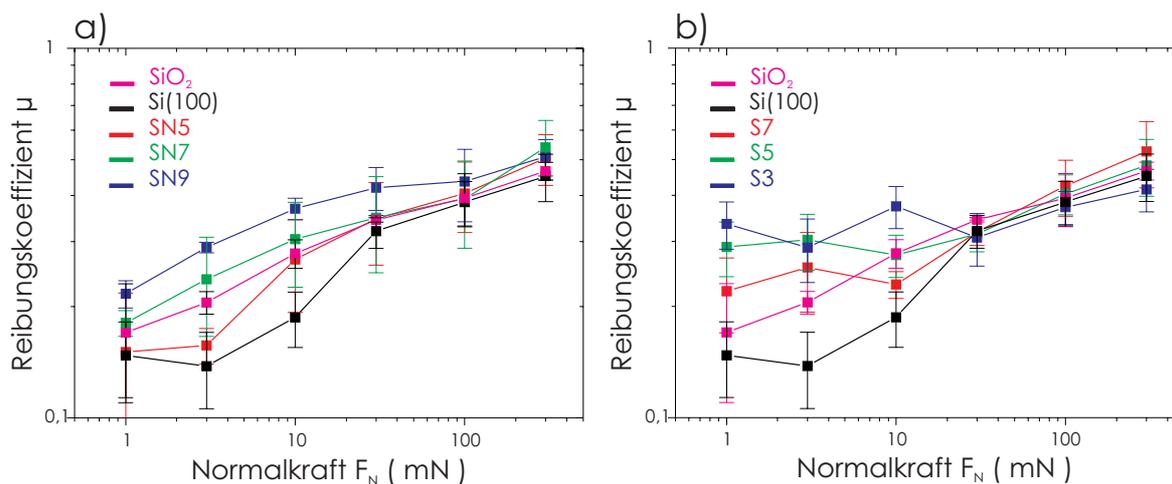


Abbildung 5-17: Lastabhängigkeit der Reibungskoeffizienten der untersuchten Schichtsysteme im Vergleich zum unbeschichteten Substrat Si(100) und dem kompakten SiO₂; dargestellt sind die Mittelwerte des Reibungskoeffizienten μ am Ende des jeweiligen Meßbereiches aus Experimenten im Ritzmodus Flächenrichtung gegenüber der zugehörigen Normalkraft F_N ; Teilbild a) zeigt die Daten des Ritzversuches an den Proben mit der größeren Ausgangsschichtdicke Teilbild b) zeigt die Daten des Ritzversuches an den Proben mit der geringeren Ausgangsschichtdicke

Das bedeutet, bei tribologischer Beanspruchung dieser Verbundsysteme wird dem Indenter beziehungsweise dem Tribopartner trotz gleicher Belastung in Normalrichtung durch F_N eine größere Tangentialkraft F_T entgegengesetzt als beim unbeschichteten Substrat und beim kompakten SiO₂. Das heißt, der Widerstand gegen eine Bewegung der beiden Tribopartner Verbundsystem-Indenter gegeneinander ist größer als gegenüber dem Tribopartner Kompaktmaterial (Si(100), SiO₂-Indenter). Dieser Unterschied wird ganz besonders für die Systeme mit geringerer Ausgangsschichtdicke deutlich. Die Probe S7 weist im Vergleich zu Probe SN5 (beide bei gleichen Bedingungen getempert) wesentlich höhere Reibungswerte auf. Dagegen unterscheiden sich die Systeme S5 und S3 in ihrem Reibungsverhalten kaum von den ihnen entsprechenden Systemen SN7 und SN9. Offensichtlich führte eine weitere Verdichtung durch die geringere Schichtdicke der Proben S5 und S3 nicht mehr zu einer weiteren Erhöhung des Reibungswiderstandes, wie es noch für die Systeme S7 und SN5 zu beobachten war.

In der Versuchsführung im Ritzmodus Flächenrichtung sind kaum noch Unterschiede im Reibungsverhalten zwischen den Schichtsystemen und den Kompaktproben zu verzeichnen. Auch eine größere Schichtdicke der Proben SN5, SN7 und SN9 hatte keinen Einfluß auf den Wert des Reibungskoeffizienten. Die anfänglich noch leicht verschiedenen Werte für Normalbelastungen $F_N < 10$ mN werden auch für die Proben mit geringerer Schichtdicke S7, S5 und S3 erreicht. Für Normalbelastungen $F_N > 10$ mN sind Substratwerte und Verbundsystemwerte identisch. Bei diesen Normalbelastungen erfolgte bereits eine Ablösung der Schichten vom Substrat und der Indenter erfährt nur noch die Antworten des

Substrates auf die tribologische Beanspruchung (siehe dazu auch Abbildung 4-19 und Abbildung 4-20).

Zur analytischen Auswertung der Ritzexperimente an den Schichtsystemen wurde der Verlauf des Reibungskoeffizienten μ mit zunehmender Normalkraft F_N wie bereits an den Kompaktproben durch Gleichung 4-25 angepaßt. In Abbildung 5-18 sind die Meßkurven sowie die berechneten Kurven am Beispiel des Schichtsystems SN5 dargestellt. Die Meßkurven zeigen den typischen Verlauf für Verbundsysteme mit Absplitterungserscheinungen der Schichten hervorgerufen durch Versagen der Haftfestigkeit der Beschichtung. Diese Prozesse äußern sich in einer plötzlichen starken Streuung der Meßwerte bei Erreichen einer kritischen Normalbelastung F_N . Für den Versuch im Ritzmodus Kantenrichtung (Abbildung 5-1a)) beträgt diese Kraft $F_N \approx 25-30$ mN während sie in dem Versuch im Ritzmodus Flächenrichtung (Abbildung 5-18b)) bei $F_N \approx 10$ mN liegt.

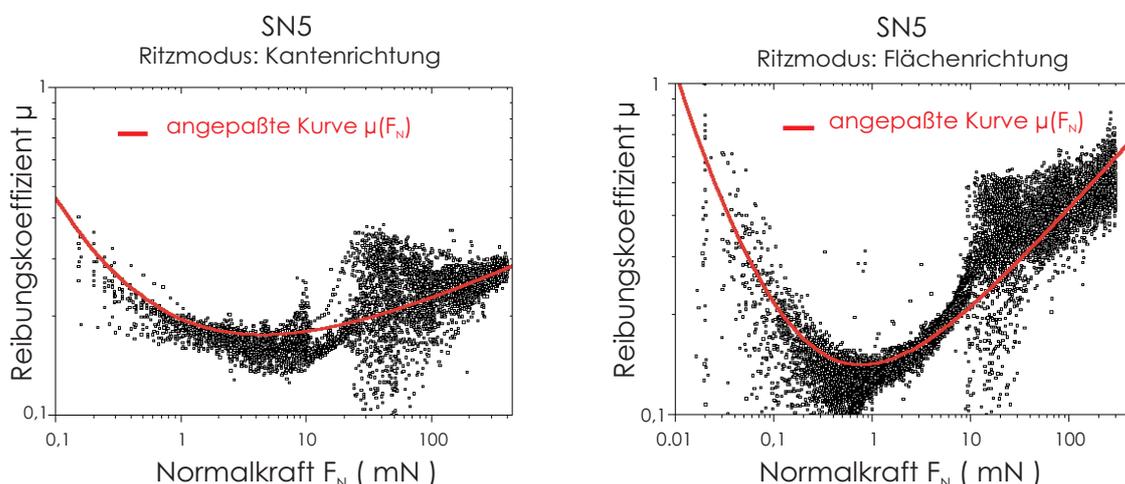


Abbildung 5-18: Darstellung der Lastabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von SN5 mittels Auftragung μ über die Normalkraft F_N und Anpassung durch einen analytischen Ansatz (Gleichung (4-25)) zur Beschreibung des Reibungsverhaltens; (die Parameter der Anpaß-Kurve sind in Tabelle 5-4 zusammengefaßt);

Teilbild a) zeigt die Daten des Ritzversuches im Ritzmodus Kantenrichtung,
Teilbild b) zeigt die Daten des Ritzversuches im Ritzmodus Flächenrichtung

Für dieses System konnten die Meßwerte gut angepaßt werden. Für die weiteren Systeme gestaltete sich die Anpassung der Daten durch die starke Streuung der Meßwerte, hervorgerufen durch die Absplitterungs- und Ablösungsvorgänge bei Normalbelastungen $F_N > 1$ mN, sehr schwierig. Der Verlauf des Reibungskoeffizienten beim Ritzversuch im Ritzmodus Kantenrichtung wurde durch derartige Prozesse stark verfälscht. Die für diese Systeme ermittelten Parameter wurden daher nur zur Orientierung in die Tabelle übernommen und durch Klammern gekennzeichnet. Die Ergebnisse der analytischen Auswertung der Ritzexperimente an den Schichtsystemen sind in Tabelle 5-4 zusammengefaßt. Die Werte für die Elastizitätsmoduln wurden aus den Ergebnissen der Masterkurven-Konzept-Anpassung für die Elastizitätsmoduln aus den Eindruckexperimenten

gewonnen, da für diese Schichtsysteme noch keine Berechnungen oder Literaturwerte existieren. Auch für die Verbundsysteme wurden Werte für die Adhäsionskräfte erhalten, die nicht in der Größenordnung der Literaturwerte liegen. Wie bereits in der Diskussion der Ergebnisse der Kompaktmaterialien betont, haben die Adhäsionskräfte für die Gleitreibung vorerst formale Bedeutung.

Durch die Gegenüberstellung der Parameter in Tabelle 5-4 wird zunächst wieder der Zusammenhang zwischen Temperbedingungen und mechanischem Verhalten deutlich. Die Systeme, welche unter den gleichen Temperbedingungen hergestellt wurden, zeigen auch ähnliches Verhalten bei tribologischer Beanspruchung. Dabei besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Elastizitätsmoduln und dem Parameter T. Mit steigender Tempertemperatur und damit Verdichtung erhöht sich der Elastizitätsmodul und damit auch der Parameter T als Maß für eine Art Scherspannung. Das bedeutet, mit steigender Verdichtung werden die Schichten elastisch härter. Die Werte des Parameters T werden für den Einzelrauheits-Ritzversuch im Ritzmodus Kantenrichtung doppelt so hoch ermittelt wie für den Versuch in Flächenrichtung. Dagegen ergeben die Anpassungen der Meßdaten für den Kontaktdruck P_0 im Versuch in Flächenrichtung höhere Werte als im Versuch mit dem Indenter in Kantenrichtung. Eine grobe Abschätzung liefert $\frac{P_{0FR}}{3} = P_{0KR}$. Dieses Verhalten des Kontaktdruckes P_0 wird auch durch die höheren Werte für die Reibungskoeffizienten der Schichtsysteme im Ritzexperiment in Flächenrichtung Abbildung 5-17 bei großen Normalkräften F_N gegenüber den Ritzexperimenten in Kantenrichtung (Abbildung 5-16) deutlich. Die Parameter n unterscheiden sich im Vergleich zu den Kompaktsystemen dagegen nicht für die beiden verschiedenen Ritzmodi.

Material	E (GPa)		T (GPa)		F _{Adh} (N)		$n = \frac{2}{m+1}$		P ₀ (GPa)	
	FR	KR	FR	KR	FR	KR	FR	KR	FR	KR
SN5	3,44	3,44	0,050	0,1	5E-5	1E-4	1,5	1,7	3	0,87
S7	5,16	5,16	0,049	(0,09)	5E-5	(5E-5)	1,6	1,5	3	(3)
SN7	18,9	18,9	0,28	0,46	6E-5	5E-5	1,5	1,65	4,4	1,13
S5	20,6	20,6	0,22	(0,22)	5E-5	(5E-5)	1,65	1,55	2,7	(2,7)
SN9	60,2	60,2	0,45	1,8	5E-5	1E-4	1,6	1,7	3,5	1,1
S3	60,2	60,2	0,9	(0,5)	5E-5	(5E-5)	1,7	1,5	2,2	(4,7)

KR – Ritzmodus: Kantenrichtung ; FR – Ritzmodus: Flächenrichtung

Tabelle 5-4: Tribologische Parameter der Schichtsysteme; berechnet aus den Parametern der Anpassung der Meßkurven aus den Ritzexperimenten

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Parameter spröder Kompaktmaterialien und Schichtsysteme durch Deformation kleiner Volumina untersucht. Zu diesem Zweck wurden Nanoeindruck- und Nanoritzexperimente an den verschiedenen Systemen durchgeführt. Als Kompaktmaterialien wurden Quarzglas (SiO_2), Floatglas, Si(100) sowie technisches Aluminium untersucht. Die Verbundsysteme bestanden aus Glasschichten mit SiO_2 -Netzwerkstruktur, hergestellt aus dem Sol-Gel-Prozeß, welche auf einem Substrat aus Si(100) aufgetragen wurden. Die Schichten unterschieden sich im Herstellungsprozeß nur hinsichtlich ihrer Tempertemperaturen und Ausgangsschichtdicken.

Die Bestimmung der genauen Indenterspitzenverrundung der in den Kontaktexperimenten verwendeten Indenter vom Vickers- und Berkovich-Typ erfolgte sowohl nach einer topographischen Auswertemethode mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) als auch aus den Meßdaten von Kraft-Eindringtiefe-Messungen an den Kompaktmaterialien im rein elastischen Bereich unter Verwendung der Theorien von Hertz und Sneddon. Es konnte gezeigt werden, daß alle verwendeten Verfahren die Spitzenverrundung unabhängig vom verwendeten Material beschreiben können. Dies ist ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit einer Kalibrieremethode. Die Auswertung der Meßdaten aus Eindruckexperimenten im rein elastischen Bereich nach der Theorie von Sneddon liefert dabei die größte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Da zur Auswertung tribologischer Versuche im Nanometerbereich von Oberflächen bisher kein umfassender analytischer Ansatz besteht, wurde in dieser Arbeit versucht, durch Analyse der komplexen Natur des tribologischen Verhaltens einer Einzelrauheit, welche gegen eine Festkörperoberfläche bewegt wird (Ritzversuche mit spitzen Indentern vom Berkovich-Typ), an den Kompaktmaterialien die fundamentalen Prozesse der Reibung und Furchung im Nanometerbereich der Oberflächen zu untersuchen.

Dabei konnte zunächst festgestellt werden, daß das tribologische Verhalten von Festkörpern mit Normalkräften $F_N < 300 \text{ mN}$ und damit Eindringtiefen $h < 2 \mu\text{m}$ nicht mehr durch die klassischen Reibungsgesetze von Coulomb und Amontons beschrieben werden kann. Statt dessen wird für alle Materialien eine Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ ($\mu = \frac{F_T}{F_N}$; F_T ...*Tangentialkraft*) von der vorgegebenen Normalkraft F_N beobachtet. Diese

Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten wird hauptsächlich durch zwei Prozesse, Gleitreibungsprozeß und Furchungsprozeß, welche anteilmäßig während des gesamten Ritzversuches ablaufen, bestimmt. Durch den verwendeten Bereich der

Normalkräfte F_N von 10^{-9} bis 10^{-4} N, der während der Nanoritzexperimente kontinuierlich durchlaufen wird, können beide Prozesse während des Ritzvorganges deutlich erfaßt werden. Bei der Auftragung des berechneten Reibungskoeffizienten gegen die Normalkraft in doppelt-logarithmischer Darstellung läßt sich der Übergang vom rein elastischen Gleitreibungs- zum elastisch-plastischen Furchungsprozeß durch das Minimum im Kurvenverlauf $\mu = \mu(F_N)$ eindeutig festlegen. Des weiteren wurde eine starke Abhängigkeit des Reibungsverhaltens der untersuchten Materialien von den verwendeten Ritzmodi (Ritzrichtung normal zur Kante beziehungsweise Fläche) beobachtet. Überraschenderweise zeigt das im Einzelrauheits-Ritzversuch gemessene Reibungsverhalten im Furchungsbereich keine Abhängigkeit von der Deformationsgeschwindigkeit, wie es für das Kraft-Eindringtiefe-Verhalten aus den Nanoindruckexperimenten bekannt ist. Das heißt, hier entspricht bereits das Einzelrauheits-Ritzverhalten dem klassischen makroskopischen Experiment.

Bei der Erklärung der gemessenen Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ wurde auf die bisherigen Erfahrungen bei der Interpretation der Ergebnisse aus Eindruckexperimenten im Nanometerbereich und aus tribologischen Untersuchungen im atomaren Bereich mittels Atomkraftmikroskopie [Schw97] an den Oberflächen zurückgegriffen. Dies führte zu einem ersten analytischen Ansatz zur Beschreibung des nanotribologischen Verhaltens von Festkörpern. Dieser Ansatz ermöglicht eine vollständige Interpretation der Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten sowohl für den Gleitreibungs- als auch für den Furchungsprozeß während des Ritzvorganges. Besonders wurde dabei auch der Einfluß zusätzlich wirkender Adhäsionskräfte auf das Reibungsverhalten von Indenter und Festkörperoberfläche untersucht. Die ermittelten Werte für die wirkenden adhäsiven Kräfte weichen jedoch bisher von den bekannten Literaturwerten ab. Zukünftige gezielte Untersuchungen bezüglich der Wirkung von Adhäsionskräften in tribologischen Experimenten an definierten Probenbedeckungen könnten Aufschluß über diese Diskrepanz geben.

Die Auswertung der Ritzversuche an Kompaktmaterialien ergab eine gute Übereinstimmung des Ansatzes für die Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten mit dem Experiment. Die so ermittelten tribologischen Parameter liegen in der Größenordnung der bekannten mechanischen Parameter wie Scherspannung und Kontaktdruck, die aus dem Eindrucktest bestimmt wurden. Dies ist eine bemerkenswerte Bestätigung der Anwendbarkeit des Ansatzes.

Das mechanische Verhalten der Schichtsysteme wurde sowohl im Eindrucktest als auch im Ritzversuch untersucht. Durch die Anwendung eines Master-Kurven-Konzeptes auf die Ergebnisse des Eindruckversuches war es möglich, die Härteverläufe und Elastizitätsmoduln der Schichten von dem des Siliziumsubstrates durch Bestimmung eines konstanten

Verstärkungsfaktors V zu separieren. Dabei konnten aber die einzelnen Verbundsysteme nicht, wie für das Master-Kurven-Konzept bekannt, durch Normierung auf die Schichtdicke auf einer Kurve, der Master-Kurve, dargestellt werden. Damit wurde gezeigt, daß die Verbundsysteme sich nicht nur hinsichtlich ihrer Schichtdicke, sondern auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, welche entscheidend durch den Verdichtungsgrad bestimmt werden, unterscheiden. Es konnte festgestellt werden, daß mit zunehmender Temperatur eine zunehmende Verdichtung des Netzwerkes und damit eine Erhöhung der elastischen Steifigkeit des Schichtmaterials stattfindet und bei genügendem Verdichtungsgrad die mechanischen Eigenschaften von kompaktem Quarzglas erreicht werden können.

Die Daten der Einzelrauheits-Ritzversuche an den Schichtsystemen zeigen ebenfalls die von den Kompaktmaterialien bekannte Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten. Mit dem an den kompakten Materialien erprobten Ansatz lassen sich damit auch hier die tribologischen Parameter der Verbundsysteme bestimmen, wobei dazu die Werte für die Elastizitätsmoduln aus den, mittels des Master-Kurven-Konzeptes analysierten Eindruckexperimenten übernommen werden konnten. Wie die Eindruckversuche zeigen auch die Ergebnisse der Ritzversuche eine Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen und damit vom Verdichtungsgrad der Sol-Gel-Schicht. Für alle Schichtsysteme, selbst für die mit den am geringsten verdichteten Schichten, wurden höhere Reibungskoeffizienten als für die Kompaktmaterialien Si(100) und Quarzglas SiO_2 ermittelt. Das bedeutet, bei der erzwungenen Relativbewegung zwischen Indenter und Probe wird dem Indenter ein höherer Widerstand gegen die Eindringbewegung entgegengesetzt als es bei den Kompaktmaterialien der Fall ist.

Es kann somit eindeutig festgestellt werden, daß für eine vollständige Charakterisierung von Festkörpern zur technischen Anwendung das mechanische Verhalten im Eindrucktest als auch das tribologische Verhalten im Ritzversuch gleichermaßen untersucht werden müssen, da die beiden Beanspruchungsmodi offenbar wesentlich unterschiedliche mechanische Eigenschaften messen.

Um eine umfassende Einschätzung der Deformation der untersuchten Systeme bei den beschriebenen Kontaktexperimenten unter hoher lokaler Belastung zu erhalten, wurde die Oberflächenverformung innerhalb und außerhalb des Kontaktbereiches mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Dadurch wurden detaillierte Informationen über spezifische Bereiche wie Eindruckkanten und Ritzspuren erhalten. So konnte erstmals eindeutig Wallbildung an rißfreien Eindrücken in Float- und Boratglas nachgewiesen werden, wohingegen das Quarzglas SiO_2 die theoretisch für Gläser erwarteten Einsinkeffekte zeigte. Bei der Betrachtung der Seitenkanten der Ritzspuren an den Gläsern konnten weder Ritzlocken noch Absplittungsvorgänge beobachtet werden, wie sie in der Literatur

beschrieben sind. Statt dessen tritt eine, zum Teil sehr deutliche Wallbildung auf. Durch Untersuchung der Enden der Ritzspuren konnten Erklärungen zu den Unterschieden im Wallformationsprozeß beim Ritzversuch im Ritzmodus Kanten- beziehungsweise Flächenrichtung gegeben werden.

Die Unterschiede in den Ergebnissen der AFM-Messungen an Eindrücken und Ritzspuren zur Literatur werden auf die hier verwendeten geringen Kräfte zurückgeführt. Durch die topographischen Untersuchungen im Nanometerbereich wurden somit erstmals die elementaren Deformationsvorgänge bei geringen Belastungen sichtbar gemacht.

Weiterhin weisen alle Ergebnisse der topographischen Untersuchungen darauf hin, daß der Einfluß der Wallbildung auf die reale Kontaktfläche sowohl für den Eindrucktest als auch in tribologischen Versuchen berücksichtigt werden sollte. Die dadurch exakte Bestimmung des realen Kontaktbereiches ermöglicht somit erst die genaue Bestimmung der Materialparameter aus den Deformationsexperimenten kleiner Volumina. Die Beurteilung des Einflusses von Wallbildungs- und Einsinkeffekten auf die Kontaktfläche unter den unterschiedlichen Beanspruchungsmodi sowie die Einarbeitung dieser Ergebnisse in die in dieser Arbeit vorgestellten und entwickelten Ansätze stellt daher einen interessanten Gegenstand für zukünftige Arbeiten dar.

Ausblickend erscheint es besonders lohnenswert, Ritzexperimente im sofortigen Anschluß an ein Eindruckexperiment aus einem Eindruck heraus durchzuführen, um die Veränderung des Spannungsfeldes unter der Wirkung einer zusätzlichen Tangentialkraft zu untersuchen. Die Dynamik bei der Veränderung des Spannungsfeldes bis zur Einstellung eines stabilen Verhältnisses zwischen Normal- und Tangentialkraft läßt sich mit der in dieser Arbeit verwendeten Ritzanordnung spezifisch durch die Versuchsparameter beeinflussen und ebenfalls detailliert in den Meßdaten verfolgen.

Des weiteren bieten sich für spezielle Untersuchungen hinsichtlich der Gleitreibung Ritzexperimente mit sphärischen Indentern bzw. Indentern größerer Spitzenverrundungsradien an. Durch eine Verlängerung der Gleitreibungsphase würden so genauere Messungen bezüglich rein elastischer Deformation beim Ritzversuch im Nanometerbereich von Oberflächen möglich. Es wird weiterhin erwartet, daß die bei der Arbeit mit größeren Kontaktflächen gewonnenen Erkenntnisse Hinweise zum Gültigkeitsbereich der Behandlung des Indenters als eine "Einzelrauheit" geben können.

7. Literaturverzeichnis

* Namensänderung aufgrund meiner Eheschließung im April 1999 von "Mosch" auf "Enders"

- Bar96 G.I.Barenblatt: Dimensional Analysis. Cambridge: University Press 1996
- Ber92 Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6. Berlin: de Gruyter 1992
- Bol95 A.Bolshakov, W.C.Oliver, G.M. Pharr: Mat.Res.Soc. Symp.Proc. **356**, 675, (1995)
- Büc65 H.Bückle: Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung. Stuttgart: Berliner Union, 1965
- Che98 Y.T.Cheng, C.M.Cheng: Phil.Mag.Letters **78**, 2, 115, (1998)
- Dür96 U.Dürig, A.Stalder: In: Physics of sliding friction. (Ed B.N.J. Persson, E.Tosatti) Dordrecht: Kluwer 1996
- End99 S.Enders, P.Grau, G.Berg: J.Mat.Res. (in Vorbereitung)
- Fab90 B.D.Fabes, W.C.Oliver: Journal Non-Cryst. Solids **121**, 348, (1990)
- Frö83 F.Fröhlich, P.Grau, G.Kluge, M.Petzold: Wiss.Zeitschr. Univ.Jena, Math.-Naturwiss. **32**, 471, (1983)
- Gra93 P.Grau, G.Berg: Härtereitechn. Mitteilungen HTM **48**, 317, (1993)
- Gra94 P.Grau, G.Berg, W.Fränzel, H.Meinhard: Phys.Stat.Sol. a **146**, 537, (1994)
- Gra98 P.Grau, G.Berg, H.Meinhard, S.Mosch*: J.Am.Ceram.Soc. **81**, 1557, (1998)
- Gra98a P.Grau, H.Meinhard, S.Mosch*: Mat.Res.Soc. Symp. Proc. **522**, 153, (1998)
- Gre49 A.E.Green: Proc.Cambridge Phil.Soc. **45**, 251, (1949)
- Ham66 G.M.Hamilton, L.E. Goodman: J.Applied Mechanics **6**, 371, (1966)
- Ham83 G.M.Hamilton: Proc. Instn Mech Engrs **197C**, 53, (1983)
- Her82 H.Hertz: J. Reine und Angewandte Mathematik **92**, 156, (1882)
- Joh71 K.L.Johnson, K.Kendall, A.D.Roberts: Proc.R.Soc. London A **324**, 301, (1971)
- Joh89 K.L.Johnson: Contact mechanics. Cambridge: University Press 1989
- Jön84 B.Jönsson, S.Hogmark: Thin Solid Films **114**, 257, (1984)
- Kim96 M.T.Kim: Thin Solid Films **283**, 12, (1996)
- Kir93 A.Kirsten, R.Wiedemann, H.Oettel: Härtereitechn. Mitteilungen HTM **48**, 312, (1993)
- Lars96 P.L.Larsson, A.E. Giannakopoulos, E.Söderlund, D.L.Rowcliffe, R.Vestergaard: Int.J. Solids Structures **33**, 221, (1996)
- Law98 B.R.Lawn: J.Am.Ceram. Soc. **81**, 1977, (1998)
- Mar63 D.M.Marsh: Proc.Roy.Soc.A, **279**, 420, (1963)

- Mas82 H.Maschke, W.Seifert: Experimentelle Technik der Physik **30**, 11, (1982)
- Mei97 H.Meinhard, P.Grau, G.Berg, S.Mosch*: Glass Sci.Techn.**70**, 333, (1997)
- Mei98 H. Meinhard: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, FB Physik (1998)
- Mos95 S.Mosch*: Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, FB Physik (1995)
- Mos98 S.Mosch*, P.Grau, G.Berg: Mat.Res.Soc. Symp.Proc. **522**, 415, (1998)
- Na20 Nano Indenter[®] II, Operating Instructions ; Version 2.0
- Nix89 W.D.Nix: Metall.Trans. **20A**, 2217, (1989)
- Oli92 W.C.Oliver, G.M.Pharr: J.Mat.Res. **7**, 1564, (1992)
- Pet86 M.Petzold: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, FB Physik, (1986)
- Peth89 J.B.Pethica, W.C.Oliver: Mat.Res.Soc. Symp.Proc.**130**, 13, (1989)
- Pha92 G.M.Pharr,W.C.Oliver: J.Mat.Res. **7**, 613, (1992)
- Pha98 G.M.Pharr: Mat. Sci.and Eng. **A253**, 151, (1998)
- Saar96 Für die Möglichkeit der Herstellung der Schichtsysteme in seiner Arbeitsgruppe und die wissenschaftliche Betreuung dabei möchte ich Herrn Dr. M. Mennig vom Institut für Neue Materialien (INM) Saarbrücken recht herzlich danken.
- Sar79 P.Sargent: PhD Thesis, University of Cambridge (1979)
- Scho98 H.Scholze: Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften. 3.Auflage,Berlin: Springer Verlag 1998
- Schw97 U.D.Schwarz,O.Zwörner,P.Köster, R.Wiesendanger: Phys.Rev.B **56**, 6987, (1997)
- Sned65 I.N.Sneddon: Int.J.Enging.Sci. **3**, 47, (1965)
- Stü74 H.P.Stüwe: Mechanische Anisotropie. S.48, Wien: Springer Verlag 1974
- Tab51 D.Tabor: The Hardness of Metals. Oxford: Clarendon Press (1951)

Danksagung

Ich möchte allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr. P.Grau. Mit der interessanten Themstellung, seinem stetigen Interesse am Fortgang der Arbeit und durch zahlreiche Diskussionen und zielgerichteten Anregungen hat er das Gelingen dieser Arbeit erst ermöglicht und kontinuierlich gefördert.

Herrn Prof.Dr.Dr. G.Berg danke ich für seine Unterstützung und die wertvollen Hinweise bei der Fertigstellung meiner Arbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern der Fachgruppe Experimentelle Physik I für die konstruktive Zusammenarbeit.

Ganz herzlich bedanke ich mich auch bei meinen Eltern und meinem Mann, ohne deren Anteilnahme diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, die vorliegende Dissertation

Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von spröden Schicht-und Kompaktsystemen durch Deformation kleiner Volumina

selbständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Halle, den 6.10.1999

- Susan Enders -

Angaben zur Person und zum Bildungsgang

Name: Susan Enders, geb. Mosch
geboren: 19.01.1972 in Halle/Saale, Deutschland
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulen und Ausbildung

Sept. 1978-Aug. 1981 Allgemeinbildende Oberschule Benndorf
Sept. 1981-Aug. 1986 Allgemeinbildende Oberschule Zscherben
Sept. 1986-Aug. 1990 Erweiterte Oberschule "August Hermann Francke"
Halle/Saale; Spezialklasse für Fremdsprachen
Abiturprüfung abgelegt im Juni 1990
Sept. 1990-Dez. 1995 Studium an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
Abschluß als Diplom-Physiker: November 1995
Jan. 1995-Oct. 1995 Anfertigung der Diplomarbeit an der
Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
Thema: Mechanische Eigenschaften von Sol-Gel
beschichteten Systemen
Betreuer: Prof. P. Grau
seit Jan.1996 Arbeit an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
zur Vorbereitung der Promotion
Thema: Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften
von spröden Schicht-und Kompaktsystemen durch
Deformation kleiner Volumina
Betreuer: Prof. P.Grau

Halle, den 6.10.1999

-Susan Enders-