
Archiv-Ex.:

FZR-143

Juli 1996

Thomas Chudoba

**Modifizierung mechanischer und
korrosiver Oberflächeneigenschaften von
Magnesium durch Ionenimplantation**

Forschungszentrum Rossendorf e.V.

Postfach 51 01 19 · D-01314 Dresden

Bundesrepublik Deutschland

Telefon (0351) 260 3094

Telefax (0351) 260 2703

E-Mail chudoba@fz-rossendorf.de

***Modifizierung mechanischer und
korrosiver Oberflächeneigenschaften von
Magnesium durch Ionenimplantation***

Thomas Chudoba

Dissertation an der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

Rossendorf, den 6. Juli 1996

Inhaltsverzeichnis

0. Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen.....	3
1. Einleitung.....	5
2. Oberflächenmodifizierung von Magnesium durch Ionenimplantation.....	6
2.1. Magnesium als Werkstoff.....	6
2.2. Implantation in Magnesium.....	9
3. Meßverfahren für die Ermittlung mechanischer und korrosiver Oberflächeneigenschaften.....	13
3.1. Härtemessungen	13
3.1.1. Statische Härtemeßverfahren	13
3.1.2. Dynamische (registrierende) Härtemeßverfahren	15
3.1.3. Besonderheiten bei Ultramikrohärtemessungen	16
3.1.4. Theoretische Beschreibung von Härtemessungen	17
3.1.4.1. Elastische Oberflächendeformation	17
3.1.4.2. Der Einfluß der Indentergeometrie auf die Spannungsfelder.....	22
3.1.4.3. Ideale plastische Deformation	24
3.1.4.4. Separation von elastischer und plastischer Deformation.....	26
3.1.4.5. Härtemessungen an Schichtsystemen.....	30
3.1.4.6. Der Einfluß von Eindruckdynamik und Fließverhalten auf die Härte	33
3.1.4.7. Der Einfluß einer nicht-idealen Indentergeometrie bei Ultramikrohärtemessungen.	34
3.1.5. Ein neues Modell für die Beschreibung von Be- und Entlastungskurven	37
3.1.6. Berechnung einer tiefenabhängigen Härte	42
3.1.7. Eine neue Methode für die Separation von elastischer und plastischer Deformation	45
3.2. Verschleißmessungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip	48
3.3. Messung von Reibung und Verschleiß mit einer vibrierenden Diamantnadel	49
3.4. Korrosionsmessungen.....	52
4. Experimentelles	54
4.1. Charakterisierung des Probenmaterials	54
4.2. Probenpräparation	58
4.3. Der Ultramikrohärtetester SHIMADZU DUH-202.....	59
4.3.1. Aufbau und Arbeitsweise	59
4.3.2. Meßdatenbearbeitung	61
4.3.3. Berücksichtigung der Gerätesteifigkeit	62
4.3.4. Nullpunktkorrektur.....	63
4.3.5. Der Einfluß einer Temperaturdrift auf das Meßergebnis	64
4.4. Ermittlung einer Nadelformkorrektur.....	66
4.5. Der Scratchtester SST-101	68
4.6. Zyklovoltammetrie	70
4.7. Implantationsexperimente	71
5. Ergebnisse und Diskussion	72
5.1. Untersuchungen zu Zusammensetzung und Struktur der implantierten Oberflächen	72
5.1.1. Sauerstoffimplantation	73
5.1.2. Kohlenstoffimplantation.....	75
5.1.3. Implantation von Mangan und Titan.....	76
5.1.4. Magnesium-Lithium Legierung	77
5.2. Modifizierung von Härte und E-Modul durch Ionenimplantation	77
5.2.1. Ergebnisse der Härtemessungen.....	77
5.2.2. Ergebnisse der E-Modul-Bestimmung	80

5.2.3. Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und Struktur der implantierten Schichten	82
5.3. Weitere Informationen aus dynamischen Härtemessungen	84
5.3.1. Energiebilanzen	84
5.3.2. Das Fließverhalten während der Haltezeit der Last.....	86
5.3.3. Messungen mit Kugelindenter und Vergleich mit FE-Rechnungen.....	87
5.4. Verschleißverhalten	89
5.4.1. Messungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip.....	89
5.4.2. Messungen mit vibrierender Diamantnadel.....	92
5.4.3. Der Einfluß implantierter Schichten auf das Verschleißverhalten von Magnesium	96
5.5. Korrosionseigenschaften von reinem und implantiertem Magnesium	98
6. Zusammenfassung	101
7. Literatur	105
Anhang	

0. Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

a - Kontaktflächenradius (bei kreisförmigem Querschnitt) oder halbe Seitenlänge der Kontaktfläche	HV - Vickershärte
α - Winkel zwischen Oberfläche und Indenterwand (22° bei Vickers-Indenter) bzw. Durchtrittsfaktor bei Korrosionsmessungen	HM - Meyerhärte
A - Eindruckfläche nach Entlastung oder zugehörige Querschnittsfläche des Indenters	H_s - Substrathärte
A_k - Kontaktfläche	j - Stromdichte
β - Korrekturfaktor für die Berechnung der Steifigkeit aus der Kontaktfläche	j_0 - Austauschstromdichte
C_i - Konstante mit $i=1, 2, 3 \dots$	m - Exponent der Last-Tiefen-Funktion
d - Schichtdicke	n - Ladungsmenge in mol
D - Ionendosis	N_T - Atomdichte des Substrates
η - Überspannung bei Korrosionsmessungen	ν - Poissonzahl
ε - elastische Größe, Produkt aus $m \cdot h_s/h_e$ bzw. Dehnungsrate	p - Druck
E - Elastizitäts-Modul	p_m - mittlerer Druck unter der Kontaktfläche
E_T - reduziertes E-Modul	r - Radius als Ortskoordinate
F - Last mit F_N -Normal-, F_T -Tangentialkraft bzw. Faradaykonstante	R - Kugelradius bzw. molare Gaskonstante
h - Eindringtiefe (allgemein)	R_m - Mittlerer Radius der Rauigkeiten
h_0 - verbleibende Eindrucktiefe = Nullpunkt der Entlastungskurve	R_p - projizierte Reichweite der Ionen bzw. Polarisationswiderstand
h_c - elastische Kontakttiefe unterhalb der Kontaktfläche	R_{pl} - Radius der plastischen Zone
h_e - rein elastische Eindringtiefe	σ - Spannung bzw. Stragglings der Ionen
h_e' - elastische Gesamtdeformation im elastoplastischen Fall	S - Kontaktsteifigkeit
h_p - plastische Tiefe	S_e - elektronische Stopping Power
h_s - elastische Oberflächendeformationstiefe oberhalb der Kontaktfläche	S_n - nukleare Stopping Power
H - Härte (allgemein)	T - Temperatur
	τ - Scherspannung
	u - allgemeine Länge der Oberflächendeformation
	V - Volumen
	W_g - aufgewendete Gesamtenergie bei Härteindrücken
	W_e - elastische Deformationsenergie
	W_p - plastische Deformationsenergie
	Y - Fließspannung bzw. Sputterkoeffizient
	Ψ - Plastizitätsindex
	z - Tiefenkoordinate

1. Einleitung

Die Leichtmetalle Magnesium und Aluminium und ihre Legierungen haben in den letzten Jahren zunehmende wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Ihre geringe Dichte ermöglicht eine Gewichtsreduzierung von Bauteilen und eine damit verbundene Energieeinsparung bei Transportvorgängen. Magnesium ist mit einer Dichte von 1.74g/cm^3 der leichteste metallische Konstruktionswerkstoff und damit etwa 75% leichter als Stahl. Das Festigkeit-pro-Gewicht-Verhältnis ist sogar höher als das von Stahl. Es ist wenig bekannt, daß bereits 1927 im 8-Zylinder-Motor des Typs „Standard“ der Frankfurter Adler-Werke 86,8kg Magnesium verbaut wurden [1]. Die Volkswagenwerke verwendeten beim VW-Käfer 21kg Magnesium und verbrauchten damit 1965 1/5 der Weltjahresproduktion von 35000 t [2]. Danach stagnierte der Magnesiumverbrauch und erst seit 1984 gibt es wieder einen Aufwärtstrend. Den Herstellern war es gelungen, bessere und vor allem korrosionsfestere Magnesiumlegierungen zu entwickeln. 1994 stieg die Magnesiumnachfrage mehr als in den vergangenen 18 Jahren zusammen. Bis zur Jahrtausendwende erwartet Hydro Magnesium als einer der größten Hersteller ein weltweites Wachstum von jährlich 15% [1].

Eine höhere Korrosionsfestigkeit der Magnesiumlegierungen wurde vor allem durch die Entwicklung von sogenannten hochreinen Legierungen mit weniger als 0.005% Anteil an Kupfer, Eisen und Nickel erreicht (z.B. AZ91X) [3]. Ihre Herstellung ist jedoch mit einem größeren Aufwand und damit mit höheren Kosten verbunden. Oftmals ist es jedoch nicht notwendig, mit kostenintensiven Methoden die Substrateigenschaften zu verbessern, sondern es genügt eine Modifizierung der Oberflächeneigenschaften. Ein geeignetes Verfahren ist die Ionenimplantation. Sie erlaubt eine Oberflächenmodifizierung bis in einen Tiefenbereich von $1\text{-}2\mu\text{m}$ bei einer minimalen Maßveränderung der Werkstücke und die Erzeugung von neuen Oberflächen- oder vergrabenen Schichten bei einer exakten Dickenkontrolle. Außerdem ermöglicht sie die Synthese von neuen Phasen oder Verbindungen, oft weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht, die mit anderen Methoden nicht oder nur sehr schwierig erzeugt werden können. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist das Verfahren für die meisten industriellen Einsatzbereiche noch zu teuer. Vorstellbar ist jedoch der Einsatz bei Spezialanwendungen, bei denen eine Gewichtseinsparung trotz hoher Kosten wirtschaftlich bleibt. Während im Automobilbau 1kg Gewichtsersparnis etwa 10DM kosten darf, sind es in der Luftfahrt 1000DM und in der Raumfahrt sogar 10000DM. Außerdem sind Anwendungen bei der Oberflächenveredlung von kleinen, schnell beweglichen Teilen denkbar, bei denen es auf geringe Masse, hohe Oberflächenhärte und exakte Maßhaltigkeit ankommt, wie z.B. in der Mikromechanik.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung durch Ionenimplantation vor allem im Hinblick auf bessere Härte-, Verschleiß- und Korrosionseigenschaften untersucht. Während zur Charakterisierung der Struktur und Zusammensetzung von dünnen Schichten eine Vielzahl von ausgereiften Meßverfahren zur Verfügung stehen, ist das bei der Charakterisierung mechanischer Eigenschaften nicht der Fall. Besondere Schwierigkeiten bestehen bei der Messung von weichen Materialien, wie Magnesium und Aluminium, da man zur Charakterisierung von Härte und Verschleiß nur mit sehr kleinen Kräften arbeiten kann. Daher bildet die Nutzung und Weiterentwicklung der dynamischen (registrierenden) Härtemessung mit einem Ultramikrohärtetester einen besonderen Schwerpunkt der Arbeit. Es wurde sowohl ein neues Modell für

die theoretische Beschreibung der Last-Eindringtiefe-Kurven erarbeitet, als auch die Meßmethode und die Datenaufbereitung soweit verbessert, daß Aussagen zu elastischen und plastischen Materialeigenschaften mit Nanometer-Genauigkeit möglich sind. Außerdem wurden Verfahren erarbeitet und getestet, mit denen Abweichungen der Indenterspitze von der Idealgeometrie korrigiert (Nadelformkorrektur) und tiefenabhängige Härten berechnet werden können. Da sich auch Verschleißmessungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip als problematisch erwiesen, wurde ein neues Meßverfahren entwickelt, das die Einsatzmöglichkeiten eines Scratchtesters mit einer vibrierenden Diamantnadel auf die Messung von Reibung und Verschleiß erweitert. Diese Meßverfahren und ihre Weiterentwicklung sowie das verwendete Korrosionsmeßverfahren werden in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

Magnesium als Werkstoff wird in Kapitel 2 charakterisiert. Der gegenwärtige Stand der Forschung bei der Implantation in Magnesium wird kurz dargestellt und die wichtigsten Mechanismen bei der Oberflächenmodifizierung mit Ionenstrahlen werden erläutert.

Kapitel 4 stellt den experimentellen Teil der Untersuchungen dar. Es wird genauer auf die verwendeten Probenmaterialien, die Implantationsparameter sowie auf die Meßgeräte und die Kompensation möglicher Fehlereinflüsse bei der Messung eingegangen. Die Implantationsexperimente wurden in einem Dosisbereich zwischen $4 \cdot 10^{16}$ und $1.3 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm² mit Energien zwischen 50keV und 200keV durchgeführt. Implantationen mit diesen Parametern bewirken deutliche Strukturveränderungen, die gut mit verschiedenen Oberflächenanalyseverfahren nachgewiesen werden können. Um den Einfluß verschiedener Elemente auf die Oberflächeneigenschaften zu ermitteln, wurden sowohl Metallionen (Ti, Mn, Mg) als auch Sauerstoff- und Kohlenstoffionen verwendet. Außerdem wurde eine Magnesium-Lithium-Legierung als ein in der Entwicklung befindliches, noch leichteres Material in die Untersuchungen einbezogen.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Ionenimplantation ausführlich dargelegt und diskutiert. Ausgehend von einer Analyse der Oberflächenzusammensetzung und -struktur werden die Änderungen mechanischer und korrosiver Eigenschaften untersucht und anhand verschiedener Modelle interpretiert.

2. Oberflächenmodifizierung von Magnesium durch Ionenimplantation

2.1. Magnesium als Werkstoff

Magnesium ist der leichteste anwendbare metallische Konstruktionswerkstoff, abgesehen von Metallschäumen oder noch nicht eingesetzten MgLi-Legierungen. Mit einer Dichte von 1.74g/cm^3 ist Magnesium 36% leichter als Aluminium und 78% leichter als Stahl. Sein Festigkeits-zu-Gewicht-Verhältnis ist besser als das von Stahl. Weitere positive mechanische Eigenschaften sind eine ausgeprägte Dauerfestigkeit bis zu 10^6 Lastwechseln, eine gute Dehnbarkeit bis 11% (Legierung AE42X1), geringe Stoßempfindlichkeit und leichte mechanische Bearbeitbarkeit. Seine Nachteile sind eine geringe Härte ($HV = 40-80 \text{ kp/mm}^2$), geringe Korrosionsfestigkeit, geringe Verschleißfestigkeit und eine starke Verschlechterung der Festigkeitswerte bereits bei

Temperaturen über 100°C. Diese nachteiligen Eigenschaften versucht man vor allem durch Legieren mit verschiedenen Metallen und Silizium sowie durch neue Gießtechnologien zu verbessern. Dabei sind in den letzten Jahren vor allem in Bezug auf Korrosionsfestigkeit und Temperaturbeständigkeit deutliche Fortschritte erzielt worden [4]. Die Gießtechnologien sind jedoch komplizierter und damit kostenintensiver als die von Aluminium. Das ist einer der Hauptgründe, warum Magnesium erst in wenigen Bereichen Aluminium als Konstruktionsmaterial verdrängt hat.

Die wichtigsten Legierungselemente von Mg sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Legierungselemente von Magnesium

Element	Anteil in Atomprozent
Al	2.2 - 9.1
Zn	0.01 - 0.99
Mn	0.06 - 0.35
Si	0.01 - 1
Ag	1.5 - 2.5
Zr	0.5 - 0.7
Y	4 - 5.25

In geringem Umfang werden auch seltene Erden und Be eingesetzt. Hauptverantwortlich für das schlechte Korrosionsverhalten von Mg sind Verunreinigungen von Fe, Cu und Ni. Sie wirken kathodisch und führen zu verstärkter mikrogalvanischer Korrosion. Daher wurden hochreine Legierungen entwickelt, bei denen der Anteil obiger Elemente unter folgenden Werten liegt: Cu < 0.015%, Ni < 0.001% und Fe < 0.004%. So hat z.B. die Legierung AZ91HP (HP für high purity) beim Salz-Spray-Test nach ASTM B117 eine Korrosionsrate von 0.32g/Tag gegenüber der Al-Legierung A380 von 0.67g/Tag ergeben. Eine Senkung des Cu-Anteils auf 0.001% und des Fe-Anteils auf 0.0015% ergab eine weitere Verringerung der Korrosionsrate auf 0.14g/Tag [5].

Mn als Legierungselement kann Fe in verschiedenen intermetallischen Verbindungen der drei Elemente Al, Mn und Fe binden und wirkt korrosionsmindernd, weil Fe innerhalb der Verbindung keinen Angriffspunkt für mikrogalvanische Korrosion mehr darstellt.

Um die mechanischen Eigenschaften von Mg zu verändern, kommen vor allem folgende Mechanismen in Frage:

A) Modifizierung der Mikrostruktur

Entsprechend der Hall-Petch-Beziehung, nach der die Fließgrenze umgekehrt proportional zur Wurzel der Korngröße ist, lassen sich Fließgrenze und Zugfestigkeit durch eine Verkleinerung der Korngröße erhöhen. Das wurde z.B. bei der Mg-Legierung AZ91 für die Zugfestigkeit nachgewiesen, wo durch eine Verringerung der mittleren Korngröße von 1.3mm auf 0.3mm eine Steigerung der Zugfestigkeit von etwa 170MPa bis auf 260MPa erreicht wurde [6]. Andererseits wird durch kleinere Korngrößen die Korngrößendiffusion vergrößert und dadurch die Kriechfestigkeit verschlechtert. Es ist bekannt, daß Kriechprozesse bei Magnesium vor allem durch Korngrenzengleiten erfolgen. Ausscheidungen (Präzipitate), die sich bevorzugt an den Korngrenzen bilden und Gleitprozesse erschweren, können daher die Kriechfestigkeit verbessern. Legierungselemente, bei

denen eine Verbesserung der Kriechfestigkeit beobachtet wurde, sind Ce, Ca, Sr, Ba und Sb [7]. Als Kornverfeinerer gelten Ti und Zr.

B) Legierungshärten (solid solution strengthening)

Nach der Hume-Rothery Regel können Legierungen mit merklichen Anteilen des gelösten Metalls nur gebildet werden, wenn sich die Atomradien der Elemente um nicht mehr als 15% unterscheiden. Außerdem löst ein Metall mit geringerer Wertigkeit eher eines mit höherer Wertigkeit als umgekehrt. Der festigkeitssteigernde Effekt ist dabei umso größer, je mehr sich die Atomradien der Elemente unterscheiden und je mehr der E-Modul des gelösten Metalls über dem der Lösung liegt. Nach einer Übersicht in [8] kommen folgende Elemente für die Legierung von Mg in Frage:

Tabelle 2: Übersicht über mögliche Legierungselemente für Mg in Abhängigkeit von Wertigkeit und Atomradienunterschied nach [8]

Wertigkeit	% Unterschied im Atomradius					
	0	5	10	15	20	25
V		Bi 11.4%	Sb			
IV		Sn 20%	Pb	Ti Zr 89%	Ge	Si
III		In 53%	Th	Ga, Al 12%	Mn 3.4%	
II		Mg	Hg 6%	Cd 40%	S.E. 2.6%	Zn 8.4%
I		Li 5.45%	Au	Ag 16%		Cu 0.55%

Element, Löslichkeit

S.E. steht für Seltene Erden. Die Kriechfestigkeit kann nach Sherby [9] durch Legieren verbessert werden, wenn das gelöste Metall den E-Modul erhöht oder das Selbstdiffusionsvermögen verringert nach

$$\dot{\epsilon} = S \left(\frac{\sigma}{E} \right)^\eta D \quad (1)$$

mit $\dot{\epsilon}$ - Gleichgewichts-Dehnungsrate, σ - Spannung, E - Elastizitäts-Modul, η - Spannungsexponent, D - Selbstdiffusionsvermögen und S als Strukturterm.

C) Dispersionshärten (precipitation strengthening)

Dispersionshärten massiver Proben ist möglich, wenn sich die Löslichkeit eines Stoffes in der Matrix mit sinkender Temperatur verringert. Im Oberflächenbereich läßt sich die Löslichkeitsgrenze leicht durch Implantation ausreichend hoher Dosen überschreiten. Der festigkeitssteigernde Effekt entsteht durch die Bildung und Wechselwirkung von Ausscheidungen mit Versetzungen und der dadurch eingeschränkten Versetzungsausbreitung. Er wird wesentlich von Form, Größe und Härte der Ausscheidungen bestimmt. Bei Mg haben viele Ausscheidungen eine komplexe Kristallstruktur, die inkohärent zur Mg-Matrix ist. Das führt zu einer schnellen Vergrößerung des Gefüges bei Temperaturerhöhung und zu einem Festigkeitsverlust. Eine mit der Mg-Matrix kohärente Struktur weisen hexagonale Ausscheidungen mit DO_{19} -Struktur auf wie Mg_3Cd . Festigkeitserhöhende Wirkung haben auch Mg_2Si -Ausscheidungen. Mn wirkt als Ausscheidung nicht mehr korrosionsverringend, sondern kann Ausgangspunkt für die kathodische Wasserstoffbildung sein und damit korrosionsfördernd wirken.

Die Modifizierung der Werkstoffeigenschaften von Magnesium durch Zugabe weiterer Elemente beeinflusst das gesamte Werkstoffvolumen. Für einige Eigenschaften wäre es jedoch ausreichend, nur die Oberfläche zu modifizieren. Das betrifft insbesondere die Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit. Wenn Risse zuerst an der Oberfläche entstehen, wird auch das Bruchverhalten durch die Oberfläche bestimmt. Für viele Anwendungen reicht es aus, wenn die Oberflächenhärte erhöht wird, ohne daß Härtesteigerungen für das gesamte Material notwendig sind. Für solche Fälle bietet sich die Ionenimplantation als ein Verfahren an, mit dem gezielt Oberflächenbereiche verändert werden können.

2.2. Implantation in Magnesium

Ionenimplantation ist ein sehr leistungsfähiges Verfahren für die Veränderung von Oberflächenbereichen bis in Tiefen von 1-2 μ m. Es erlaubt das Einbringen beliebiger anderer Elemente in hohen Konzentrationen in das Substrat. Dabei entstehen je nach Ionensorte, Dosis und Energie neue Mischkristalle, fein verteilte Ausscheidungen oder geschlossene Schichten neuer Zusammensetzung an der Oberfläche oder in einer bestimmten, durch die Implantationsparameter beeinflussbaren Tiefe. Durch Ionenimplantation können neue chemische Verbindungen und Phasen oft weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht gebildet werden, die sich mit keinem anderen Verfahren erzeugen lassen. Die Werkstoffabmessungen bleiben bei der Implantation nahezu unverändert.

Über Implantation in Magnesium ist bisher wenig veröffentlicht worden. Es gibt Untersuchungen zur Implantation in Mg-Einkristalle im Energiebereich von 80keV bis 1MeV, um Diffusionsverhalten und Gittereinbau von Tl, Hf [10], Hf [11], Au [12], Ba [13] und W [14] zu untersuchen. Eine Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung der Implantationsprofile nach O-Implantation mit 250keV, 900keV und 2MeV in verschiedenen Materialien, darunter Mg und MgO [15]. Vergleiche mit TRIM-Rechnungen zeigen, daß experimentell meist etwas größere mittlere Reichweiten ermittelt wurden. 3 Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß von Ionenimplantationen auf das Korrosionsverhalten. Leitão et. al. implantieren Mg mit 5keV H^+ -, 80keV B^+ - und 40keV N_2^+ -Ionen im Dosisbereich von 10^{15} - 10^{17} Ionen/cm² [16]. Sie stellen fest, daß eine Verbesserung des

Korrosionswiderstandes nur bei der höchsten N_2 -Dosis auftritt. Dagegen messen Akavipat, Habermann et. al. [17] bereits bei kleinen B-Dosen eine Korrosionsverbesserung. Akavipat, Hale et. al. [18] beobachten nach Implantation von Fe-Ionen mit Energien zwischen 50keV und 180keV ab einer Dosis von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ eine Passivierung der Mg-Oberfläche.

Im Gegensatz zu Aluminium und seinen Legierungen wurde eine systematische Untersuchung zur Veränderung mechanischer Eigenschaften von Mg durch Ionenimplantation bisher nicht veröffentlicht.

Mehrere Publikationen lassen sich auch zur Implantation in MgO-Einkristalle finden, da es als das Modell-oxid mit größter Symmetrie und ausgeprägtestem ionischem Charakter gilt. So wurden Ar, Kr, Xe, Nb, Fe, Au, Pt, Rb und andere Elemente implantiert und oftmals anomale Implantations- und Schadensprofile gefunden [z.B. 19, 20].

Die vorliegenden Ergebnisse sind ein erster Schritt zu einer systematischen Untersuchung der mechanischen und korrosiven Eigenschaftsverbesserungen des Leichtmetalls Magnesium durch Ionenimplantation. Bisher fehlende experimentelle Daten dazu erlauben keine Orientierung auf bestimmte Ionensorten und Implantationsparameter. Daher wurden mit Ti und Mn zwei verschiedene Metallionen sowie Sauerstoff- und Kohlenstoffionen ausgewählt. Mangan ist als Legierungselement von Mg bekannt für seine korrosionsverringende Wirkung bis zur Löslichkeitsgrenze von 3.4%. Die Löslichkeit von Ti in Mg ist sehr gering, so daß es als Legierungselement nicht genutzt wird. Es gilt als Kornverfeinerer. Für beide Metalle lassen sich durch Implantation wesentlich höhere Konzentrationen erzielen als durch konventionelle Technologien. Die Implantation mit Mg selbst dient zur Untersuchung des Einflusses von Strahlenschäden auf die mechanischen Eigenschaften. Durch Implantation von Sauerstoff soll u.a. untersucht werden, ob sich durch eine breitere künstliche Oxidschicht das Korrosionsverhalten gegenüber der nicht ausreichenden Schutz bietenden natürlichen Oxidschicht verbessern läßt und in welcher Form das erzeugte Oxid auftritt. Bei einer Doppelimplantation von O und Ti interessiert die Frage, inwieweit sich beide Implantationen beeinflussen und ob durch die zusätzliche Metallimplantation das Verschleißverhalten weiter verbessert werden kann. Bei der Kohlenstoff-Implantation wird untersucht, in welcher Form C in das Mg-Gitter eingebaut wird und ob ein ähnlicher verschleißmindernder Effekt zu beobachten ist, wie bei Graphitschichten an der Oberfläche. Die Entstehung der existierenden Karbide MgC_2 und Mg_2C_3 ist durch die positiven Bildungsenergien von 71.2kJ/mol bzw. 83.7kJ/mol nicht wahrscheinlich [21].

Für die Messung der mechanischen Eigenschaften ist es sinnvoll, eine möglichst dicke, modifizierte Schicht zu nutzen, da die Messung mechanischer Eigenschaften an nur wenige 100nm dicken Schichten schwierig ist. Die projizierte Reichweite R_p der Ionen steigt mit der Energie und sinkt mit der Ionenmasse. Die Energieabhängigkeit von R_p für die verwendeten Ionensorten ist in Abb. 1 angegeben. Durch den verfügbaren Implanter (s. Kapitel 4.7) war die Implantationsenergie auf 200keV (zeitweise auf 180keV) begrenzt. Dadurch liegt die mittlere Reichweite für alle Ionensorten unter $0.5 \mu\text{m}$.

Die Prozesse bei der Energieabgabe der Ionen im Festkörper sind für die gewählten Ionensorten im Energiebereich bis 200keV sehr unterschiedlich. Während bei Kohlenstoff die Energieübertragung durch elektronische Prozesse überwiegt (Electronic Stopping Power S_e), dominiert bei den schwereren Metallionen die Ener-

gieübertragung durch Kernstöße (Nuclear Stopping Power S_n). Abb. 2 zeigt, daß sich die elektronische Stopping Power für Kohlenstoff und Mangan kaum unterscheiden, während die Energieabgabe durch Kernstöße bei Mangan viel größer ist. Da das Sputtern der Oberflächenatome bei Metallen hauptsächlich durch Kernstöße hervorgerufen wird, ist bei Mangan auch der Sputterkoeffizient Y größer. Für die Berechnung des Implantationsprofils, das sich nach Implantation mit einer bestimmten Dosis einstellt, ist es erforderlich, Sputtereffekte zu berücksichtigen. Ein Sputtern der Oberfläche bewirkt eine Verschiebung des Profilschwerpunktes in Richtung Oberfläche. Außerdem wird durch Sputtereffekte die Maximalkonzentration, die sich beim Implantieren erzielen läßt, begrenzt, da auch die implantierten Ionen wieder gesputtert werden (ohne Betrachtung von Diffusionsprozessen und chemischen Reaktionen zwischen Ionen und Substrat). Sie ist nur von Sputterkoeffizient und Atomdichte abhängig. Für einen Sputterkoeffizienten von 6 liegt die Maximalkonzentration von Mn in Magnesium bei 16.7%. Da für Sputterkoeffizienten von Mg nur wenige verlässliche Daten vorliegen, wurden sie mit Hilfe der 2. Matsunami-Formel abgeschätzt [22]. Sie basiert auf der Sputter-Theorie von Siegmund [23] und berücksichtigt auch das Sputtern durch schwere Ionen bei geringen Energien und das Sputtern mit leichten Ionen bei hohen Energien.

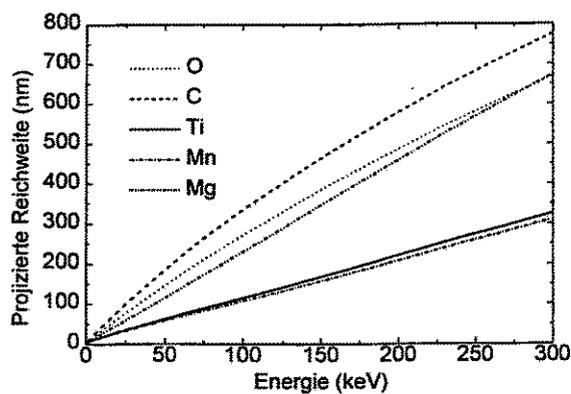


Abb. 1: Projizierte Reichweite verschiedener Ionen in Magnesium in Abhängigkeit von der Primärenergie; berechnet mit TRIM92

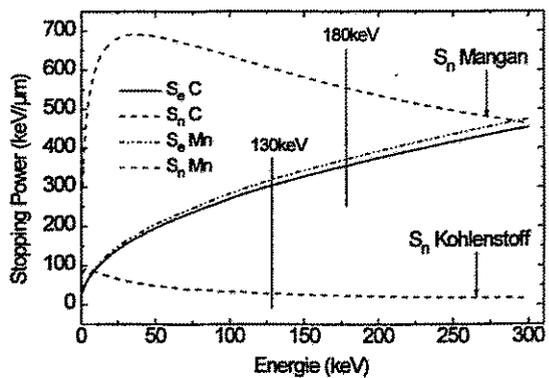


Abb. 2: Vergleich der Energieübertragungsmechanismen für Kohlenstoff und Mangan bei Implantation in Magnesium; berechnet mit TRIM92

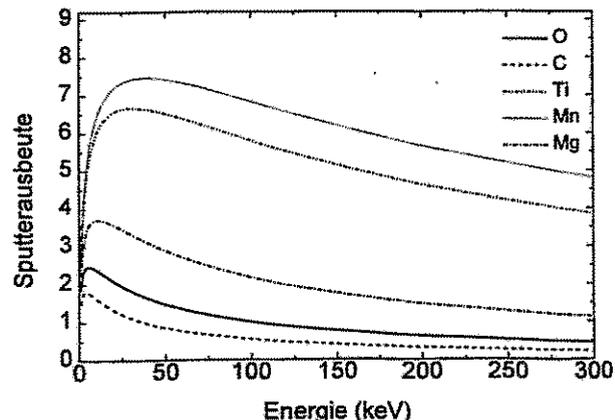


Abb. 3: Energieabhängige Sputterkoeffizienten verschiedener Ionen bei Implantation in Mg, berechnet nach der 2. Matsunami-Formel

Die freien Parameter der Formel wurden durch einen Fit an experimentelle Daten von 190 Ionen-Target-Kombinationen ermittelt. Die Ergebnisse für die energieabhängigen Sputterkoeffizienten der verwendeten Ionen zeigt Abb. 3. Sie sind stark von der Oberflächenbindungsenergie $U_S = 1.54\text{eV}$ von Mg abhängig, die meist der Sublimationsenergie gleichgesetzt wird. Sie kann sich jedoch durch die Bildung von Oxid- oder anderen Schichten oder durch die Anreicherung von Fehlstellen an der Oberfläche deutlich verändern, so daß die Werte für Y nur eine grobe Näherung darstellen. Genaue Werte lassen sich nur unter den konkreten experimentellen Bedingungen ermitteln. Auch die mittlere Reichweite der Ionen ändert sich während des Implantationsprozesses durch die Anreicherung der implantierten Ionen im Substrat und der damit verbundenen Änderung von Dichte und Masse der Stoßpartner.

Mit der vereinfachenden Annahme eines Gaußprofils der implantierten Ionen und bei Berücksichtigung des Oberflächensputterns läßt sich das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Implantationsdosis D mit dem analytischen Ausdruck

$$n(z, D) = \frac{\frac{1}{Y}}{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{R_p}{\sigma\sqrt{2}}\right)} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{R_p - z}{\sigma\sqrt{2}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{z + \frac{Y \cdot D}{N_T} - R_p}{\sigma\sqrt{2}}\right) \right) \quad (2)$$

berechnen [24], wobei N_T die Atomdichte des Substrates, z die Tiefenkoordinate und σ der Straggling-Wert (=Standardabweichung der Reichweiteverteilung der Ionen) ist. Diese Formel berücksichtigt den Einfluß der Ionen auf die Eigenschaften des Substrates nicht. Für die Reichweite werden die Werte des reinen Substratmaterials verwendet. Die Ergebnisse für die einzelnen Ionensorten sind in Übersicht A1 im Anhang angegeben. Die theoretischen Profile berücksichtigen keine Diffusionsprozesse oder eine Begrenzung der Maximalkonzentration durch Verbindungsbildung, z.B. auf 50% bei MgO.

Bei der Implantation kommt es durch den Einbau zusätzlicher Atome in das Substrat in vielen Fällen zu einer Aufweitung des Substratgitters und einer Volumenzunahme (Swelling). Das ist ein dem Sputtern entgegengesetzter Prozeß, so daß die Änderung der Oberflächenposition gegenüber unimplantierten Bereichen davon abhängt, welcher Prozeß überwiegt. Die Volumenzunahme wird dadurch bestimmt, in welcher Form die Ionen in das Substratgitter eingebaut werden. Beim Einbau auf Zwischengitterplätzen entsteht die Volumenzunahme durch eine Dehnung des Gitters, während sie bei der Bildung von Ausscheidungen davon abhängt, welche Dichte die Ausscheidung des Implantationsmaterials oder der neuen Verbindung besitzt. Bei der Ausbildung neuer Verbindungen kann die Änderung der Oberflächenposition durch Swelling abgeschätzt werden nach

$$\Delta d = \frac{D}{a} \left(\frac{1}{N_{T2}} - \frac{(1-a)}{N_{T1}} \right) \quad (3)$$

mit N_{T1} als Atomdichte des Substratmaterials, N_{T2} als Atomdichte der neuen Verbindung bzw. der Ausscheidung und a als Anteil der Ionen an der neuen Verbindung. Für O-Implantation in Mg ist a beispielsweise 0.5 und für Ti-Implantation 1. Da die Dichte der reinen Verbindung durch Gitterdefekte meist nicht erreicht wird, ergibt die Abschätzung eine untere Grenze. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Erhöhung der Oberfläche.

Die genauen Implantationsparameter für die einzelnen Ionensorten sind in Kapitel 4.7 und im Anhang angegeben. Die Ergebnisse der Implantationsexperimente werden in Kapitel 5 ausführlich dargestellt und diskutiert.

3. Meßverfahren für die Ermittlung mechanischer und korrosiver Oberflächeneigenschaften

Für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften fester Körper sind im Laufe der Technikentwicklung verschiedene Kenngrößen entwickelt und benutzt worden. Neben Größen wie Elastizitätsmodul, Poissonzahl oder Torsionsmodul, die elastische Eigenschaften beschreiben, werden für die Charakterisierung plastischer Eigenschaften vor allem Größen wie Fließspannung, Bruchdehnung, Streckgrenze, Biegeumformfestigkeit oder Härte verwendet. Eine der einfachsten Formen, die mechanischen Eigenschaften von Schichten zu messen, ist ihre Deformation um geringe Beträge mit einem geeigneten Eindruckkörper. Dabei hat sich die Härte als eine der wichtigsten Größen für die Charakterisierung mechanischer Eigenschaften dünner Schichten erwiesen.

3.1. Härtemessungen

3.1.1. Statische Härtemeßverfahren

Härte ist eine Werkstoffeigenschaft, deren Definition bis ins Jahr 1640 zurückgeht, wo Barba nach [25] schreibt: "...hardness is such a property of precious stones that those which file can scratch are not so classed." So war es dann auch die von Mohs [26] veröffentlichte Ritzhärteskala, die es ermöglichte, die Härte von Körpern zwischen die Härten von zehn Standardmineralien einzuordnen und damit erstmals ein quantitatives Maß für die Härte festzulegen. Diese Härteskala hat heute jedoch nur noch geringe Bedeutung.

Mit Beginn des 20. Jahrhunderts wurden die heute gebräuchlichen Härtemeßverfahren entwickelt. Es sind dies vor allem die Vickershärte, die Meyerhärte, die Berkovichhärte, die Knoophärte, die Brinellhärte und die Rockwellhärte (s. Tabelle 3). Alle beruhen auf statischen Meßverfahren, bei denen die Härte aus der Eindruckfläche A bestimmt wird, die ein Prüfkörper hinterläßt, wenn man ihn mit der Kraft F in den Probekörper eindrückt und anschließend wieder entfernt. Eine Ausnahme bildet die Rockwellhärte, bei der die Tiefe des Eindrucks gemessen wird. Bei der Vickers- und Brinellhärte wird als Eindruckfläche die Wandfläche des Eindrucks verwendet, und nicht die in die Oberfläche projizierte Fläche, obwohl letzteres physikalisch sinnvoller ist, da die Härte so vom statischen Druck unter der Kontaktfläche abgeleitet werden kann. Verschiedene Autoren haben bereits darauf hingewiesen, ohne daß es sich durchgesetzt hat [27], [28], [29]. Zwischen Vickershärte HV und Meyershärte HM , die die projizierte Eindruckfläche verwendet, ergibt sich aus der Indentergeometrie der Korrekturfaktor

$$HV = 0.927 * HM.$$

Tabelle 3: Übersicht über die wichtigsten Härtemeßverfahren und die verwendeten Prüfkörper.

Prüfverfahren	Prüfkörper (Indenter)	Meßlänge Bezugsfläche	Form
Vickers	Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche	Längen der Diagonalen Mantelfläche	
Meyer	Kugel oder Vickers-Diamant	Durchmesser oder Diagonalen projizierte Fläche	
Berkovich	Diamantpyramide mit gleichseitigem Dreieck als Grundfläche	Seitenlängen projizierte Fläche	
Knoop	Diamantpyramide mit Parallelogramm als Grundfläche, Diagonalenverhältnis 1:7	Längen der Diagonalen projizierte Fläche	
Brinell	Stahl- oder Hartmetallkugel	Eindruckdurchmesser oder -tiefe Mantelfläche	
Rockwell	Stahlkugel oder Diamantkegel mit Kugelkappe	verbleibende Eindringtiefe keine Bezugsfläche	

Die Definition der Härte wird in der Literatur recht unterschiedlich formuliert. Eine gängige Härte-Definition lautet:

Härte ist der Widerstand eines Werkstoffes gegenüber einer lokal begrenzten Verformung seiner Oberflächenbereiche [30].

Für die meisten statischen Härte-Tests gilt: Die statische Härte H ist der Quotient aus der Last F , mit der ein Prüfkörper in die ebene Oberfläche eines Probekörpers eingedrückt wird, und der verbleibenden Eindruckfläche A nach Wegnahme der Last:

$$H = \frac{F_{\max}}{A} \quad (4)$$

Zwischen der Härte und der Fließgrenze, oder allgemeiner der Fließspannung, eines Werkstoffes besteht ein enger Zusammenhang. Hertz [31] schlägt bereits 1881 als Definition für die Härte bei kugelförmigem Eindruckkörper den Druck vor, der gerade zu einem plastischen Fließen des Materials führt. Samuels [32] sieht die Härte als Maß für die mittlere Fließspannung unter Kompression in der Zone unter dem Indenter. Nach diesen Definitionen entspricht die Härte dem Druck oder der Spannung auf einen begrenzten Teil der Oberfläche, die sich einstellt, wenn sich der Probekörper soweit elastisch und plastisch verformt hat, daß die Gegenkräfte keine weitere Verformung mehr zulassen oder er (bei spröden Körpern) durch Bruch zerstört wird. Je weicher ein Körper ist, umso größer ist die Fläche, über die sich die Eindruckkraft verteilt, bis es zum Gleichgewicht

kommt. Das Spannungsfeld, daß sich unter und um einen Eindruckkörper ausbildet, ist stark von der Geometrie des Indenters abhängig. Dabei ist das Ähnlichkeitsprinzip von Bedeutung, das Kick [33] so formuliert hat:

"Die Rauminhalte des verdrängten Materials sind proportional zu der für diese Deformation aufgewendeten Arbeit, soweit die Volumina und Spannungsfelder ähnlich sind".

Das ist bei Vickers, Knoop und Berkovich-Indentern in guter Näherung gegeben, da sich die Geometrie und damit auch die Form des Spannungsfeldes mit der Tiefe nicht ändern. Bei der Brinellhärte ist diese Bedingung durch die Kugelform des Indenters jedoch nicht erfüllt. Ein Vergleich der Härtewerte ist daher nur sehr begrenzt möglich. Verschiedene Autoren geben zwar Umrechnungstabellen, -formeln oder -diagramme an (s. z.B. [34]), jedoch ist ihre Gültigkeit meist auf eine bestimmte Materialgruppe oder einen begrenzten Lastbereich beschränkt.

Ein Problem bei statischen Härtemessungen besteht darin, daß der Eindruck nach der Entlastung nicht die Form des Eindringkörpers beibehält und sich im Randbereich des Eindrucks Wülste oder Vertiefungen bilden können. Die Gestaltänderung des Eindrucks wird wesentlich von den Kalthärtungs- und Verdichtungseigenschaften des Materials bestimmt. Gut plastisch verformbares, nicht ausgehärtetes Material zeigt einen konkaven (kissenförmigen) Eindruck und ein Einsinken (sink in) am Eindruckrand. Das gleiche Erscheinungsbild gibt es bei spröden Materialien wie z.B. Gläsern, die eine starke Rückfederung des Eindruckbodens zeigen und bei denen die plastische Verformung vor allem auf Materialverdichtung beruht. Dagegen bildet gut plastisch verformbares, aber ausgehärtetes Material konvexe (tonnenförmige) Eindruckflächen und zeigt ein Aufwölben des Materials am Eindruckrand (pile up), weil der Materialfluß in der Mitte der Seitenflächen weniger begrenzt ist als an den Ecken. Die Berechnung der Eindruckfläche aus der Länge der Eindruckdiagonalen (Vickers- und Knoop Härte), den Seitenlängen (Berkovichhärte) oder dem Eindruckdurchmesser (Brinellhärte) ist in diesen Fällen nicht mehr exakt. Nach Untersuchungen von Kleesattel [35] kann es zu Unterschieden von bis zu 20% zwischen der aus den Diagonalen berechneten Fläche und der realen Eindruckfläche kommen. Einen Ausweg bildet die Nutzung von digitalen Bildanalysemethoden bei der Ermittlung der genauen Fläche. Jedoch ist es besonders bei kleinen Eindrücken und einem Einsinken oder Aufwölben des Materials am Eindruckrand sehr schwierig, die genaue Lage des Eindruckrandes zu bestimmen. Daher behält man meist die Berechnungsmethode der Eindruckfläche aus den Längen der Diagonalen oder Seiten bei. Das wird gestützt durch Untersuchungen von Baden [36] an Vickerseindrücken, der zeigte, daß das Einsinken oder Aufwölben von Material kaum Einfluß auf das Härteergebnis hat, wenn man die Diagonalen als Meßlängen verwendet.

3.1.2. Dynamische (registrierende) Härtemeßverfahren

Ursprünglich hat man mit dynamischen Härtemeßverfahren die Verfahren bezeichnet, bei denen der Eindringkörper entweder aus einer bestimmten Entfernung gegen die Probe gestoßen, oder bei denen er durch einen Schlag eingedrückt wird. Die Härte wird dann als Fall- oder Schlaghärte bezeichnet. Ohne genauer auf diese Meßverfahren einzugehen, sei hier nur als Beispiel die Shorehärte genannt.

In Zusammenhang mit der Ermittlung der Mikro- oder Ultramikrohärte hat es sich durchgesetzt, auch dann von dynamischen Meßverfahren zu sprechen, wenn die Verformung des Körpers nicht nach der Einwirkung einer Kraft gemessen wird, sondern während der Krafteinwirkung. Die Verfahren werden auch als registrierende Härteprüfung [37] oder als Universalhärteprüfung [38] bezeichnet. Die Härte wird bestimmt, indem man die Eindringtiefe des Indenters als Funktion der Last ermittelt (oder umgekehrt) und daraus die Eindruckfläche bestimmt. Insbesondere ist die Ultramikrohärtemessung ein dynamisches Härtemeßverfahren. Diese Verfahren haben den Vorteil, daß sich die Eindringtiefe mit höherer Präzision messen läßt als die Eindruckfläche und zudem unabhängig von subjektiven Einflüssen beim Meßvorgang ist. So gibt es bereits Geräte, deren Tiefenauflösung weniger als 0.3nm beträgt. Bei den dynamischen Härtemeßverfahren wird gleichermaßen elastisches und plastisches Verhalten der Proben bestimmt. Da sich die elastische Verformung nicht ohne weiteres eliminieren läßt, sind die Härtewerte i.a. nicht mit denen der statischen Meßverfahren vergleichbar. Bei leicht verformbaren, duktilen Materialien ist die elastische Rückfederung vernachlässigbar, und die dynamische Härte *DHV* ist etwa gleich der Vickershärte *HV*. Bei spröden Materialien gilt oft $2 \cdot DHV < HV < 3 \cdot DHV$.

In den letzten Jahren sind Korrekturverfahren entwickelt worden, bei denen versucht wird, den elastischen Anteil an der Eindringtiefe durch Auswertung der Last-Tiefen Funktion bei der Entlastung zu eliminieren und damit vergleichbare Werte gegenüber den Härtemeßverfahren nach Vickers, Berkovich oder Brinell zu bekommen. Das Modell dafür ist vor allem von Loubet et. al. [39] sowie von Doerner und Nix [40] entwickelt worden. Oliver und Pharr [41] haben es durch eine genauere Analyse der Entlastungskurve für pyramidenförmige Indenter verbessert. Es ermöglicht zusätzlich zur Messung der Härte auch die Bestimmung des E-Moduls der Probe und wird heute allgemein für die Auswertung von Nanoeindrücken verwendet. Ähnliche Modelle stammen von Field und Swain [42] für Kugelindenter und von Weiss [43] für Vickersindenter. Eine korrekte Berechnung der elastischen Eindringtiefe oder der Kontaktfläche bleibt jedoch nach wie vor ein Problem, besonders bei spröden oder sehr elastischen Materialien und auch die Beschreibung der Be- und Entlastungskurve ist immer noch unbefriedigend (s. dazu Kapitel 3.1.4.4 und 3.1.5).

3.1.3. Besonderheiten bei Ultramikrohärtemessungen

Ultramikrohärtemessungen werden zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften dünner Schichten und Oberflächenbereiche von Festkörpern verwendet, die mit konventionellen Härtemeßverfahren nicht mehr erfaßt werden können.

Die Bezeichnung für Härtemessungen bei geringen Prüflasten ist in der Literatur nicht einheitlich. Verwendet man die in der DIN 50133 [44] gegebene Einteilung der Vickers-Härteprüfung nach der Prüfkraft, ergeben sich drei Prüflastbereiche: Makrohärte ab 49N, Kleinlasthärte von 2N - 49N und Mikrohärte unter 2N. Für die Messung der Mikrohärte gilt die deutsche Norm DIN ISO 4516 [45]. Obwohl dort explizit keine untere Grenze für den Prüfkraftbereich angegeben ist, spricht man meist von der Ultramikrohärte als viertem Lastbereich, wenn Lasten unter 50mN verwendet werden. In der angelsächsischen Literatur wird dafür oft der Begriff Nanoindentation, aber auch Microindentation verwendet. Sinnvoll ist es, von Ultramikrohärte zu sprechen,

wenn die Härteeindrücke einer Vickersnadel nicht mehr lichtmikroskopisch ausgewertet werden können. Das entspricht Eindringtiefen unterhalb von etwa $1\mu\text{m}$.

Bei der Messung der Ultramikrohärte sind verschiedene Prämissen zu beachten, die bei größeren Lasten keine Rolle spielen. So kann selbst bei sorgfältiger Arbeit eine Beeinflussung der Oberflächenschichten durch die Probenpräparation nicht vermieden werden. SHIMADZU [46] gibt dazu folgende Werte an:

Tabelle 4: Wirkungstiefe von Oberflächenbearbeitungen

Arbeitsschritt	Tiefe der beeinflussten Schicht
Schleifen	$7\mu\text{m}$
Läppen	$2\mu\text{m}$
Polieren mit Schleifpapier	$1\mu\text{m}$
Elektrolytisches Polieren	$0.1\mu\text{m}$

Ältere Untersuchungen von Weiler [47] an Stahl zeigen, daß die beeinflusste Schicht mehrere Mikrometer dick sein kann. Durch die geringe Eindringtiefe spielt die Rauigkeit und Welligkeit der Oberfläche eine wesentlich größere Rolle als bei den höheren Lastbereichen. Für reproduzierbare Messungen sollte die mittlere Rauigkeit unter 30nm liegen.

Desweiteren sind Abweichungen von der Idealform der Nadel nicht mehr zu vernachlässigen. Auch sorgfältig präparierte Nadelspitzen haben einen Spitzenradius von $0,1 - 1\mu\text{m}$. Bei Vickersnadeln besteht die Möglichkeit, daß sich die vier Seitenflächen nicht in einem Punkt treffen (Dachkante) und damit bei kleinen Eindringtiefen eine rechteckige und keine quadratische Eindruckfläche vorherrscht. In beiden Fällen gilt das Kick'sche Ähnlichkeitsprinzip (Gesetz der proportionalen Widerstände) nicht mehr. Die Ergebnisse sind abhängig von der verwendeten Nadel. Ist durch den unvermeidbaren Nadelverschleiß ein Nadelwechsel notwendig, sind Meßreihen für Eindringtiefen unter $0,3\mu\text{m}$ oft nicht mehr miteinander vergleichbar. Dieses Problem kann durch eine Nadelformkorrektur zumindest teilweise behoben werden, wie im Kapitel 4.4 gezeigt wird.

Dynamische Ultramikrohärtemessungen sind besonders empfindlich gegenüber äußeren Störungen, wie Schwingungen und Temperaturdriften. Sie erfordern daher einen hohen Kompensationsaufwand. Durch eine geeignete Einspannung muß eine Durchbiegung der Proben auch im Bereich von wenigen Nanometern vermieden werden.

3.1.4. Theoretische Beschreibung von Härtemessungen

3.1.4.1. Elastische Oberflächendeformation

Berühren sich zwei Körper unter der Einwirkung äußerer Kräfte, so kommt es zunächst zu elastischen Deformationen der Oberflächen beider Körper, die ab einer bestimmten Spannung in plastische Verformungen übergehen können. Die Geometrie eines elastoplastischen Vickerseindrucks ist in Abb. 4 dargestellt.

Unter der Wirkung einer Last F erreicht der Indenter eine maximale Eindringtiefe h , die in die Kontakttiefe h_c unterhalb der Kontaktfläche A_k und die Tiefe der Oberflächendeformation h_s außerhalb der Kontaktfläche unterteilt werden kann. Der Radius oder die halbe Seitenlänge der Kontaktfläche ist a . Im elastoplastischen Fall geht die Oberflächendeformation beim Entlasten bis zu einer Tiefe h_0 zurück, verbunden mit einer Formänderung des Eindrucks. Dabei wird angenommen, daß in der Oberflächenebene $z=0$ kein Rückfedern auftritt und die Kontaktfläche als Eindruckfläche erhalten bleibt. Das wird in Kapitel 3.1.4.4 genauer erläutert. Der Eindruckfläche kann, ohne die Formänderung des Eindrucks beim Entlasten zu berücksichtigen, über die bekannte Indentergeometrie eine Tiefe h_p zugeordnet werden, die als plastische Tiefe bezeichnet wird.

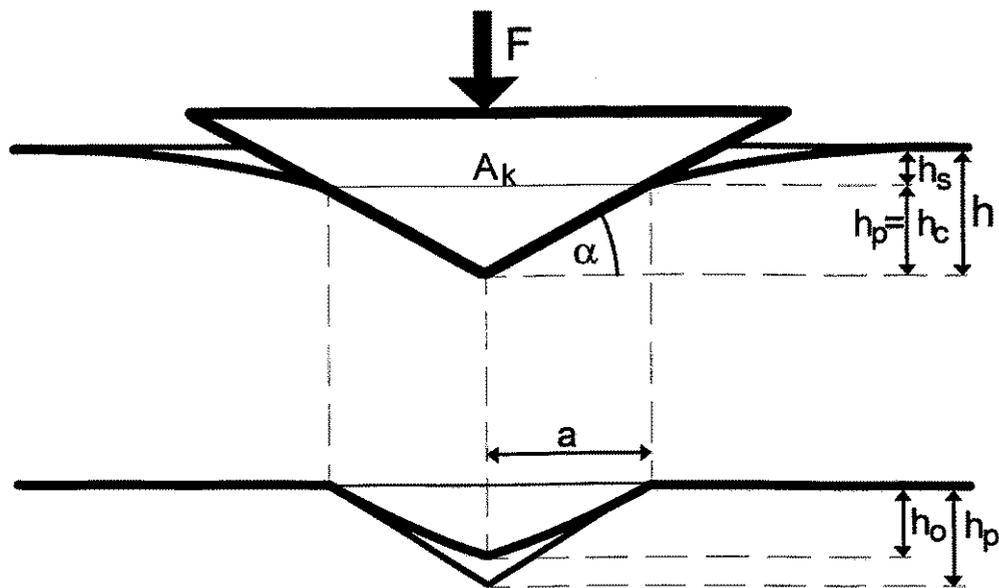


Abb. 4: Geometrie eines Härteeindrucks. Der obere Bildteil zeigt die Oberflächendeformation unter einer Last für den rein elastischen oder den elastoplastischen Fall, während der untere Teil den Eindruck nach der Entlastung mit plastischer Deformation darstellt.

Im folgenden sollen zunächst rein elastische Verformungen betrachtet werden. Zur Unterscheidung von elastoplastischen Eindrücken wird die Tiefe im Eindruckzentrum mit h_e bezeichnet. Das Problem der Berührung fester Körper läßt sich innerhalb der Elastizitätstheorie vollständig lösen, wobei analytische Lösungen nur für bestimmte Körperformen möglich sind. Im folgenden sollen die elastischen Oberflächendeformationen eines unendlichen Halbraumes beim Eindringen verschiedenförmiger Indenter und die dabei entstehenden Kontaktspannungen verglichen werden, da sie in den nächsten Kapiteln benötigt werden.

Die Last-Tiefen-Funktionen für das elastische Eindringen einer Kugel, eines flachen Stempels und eines Kegels in eine ebene, unendlich ausgedehnte Oberfläche werden u.a. bei Landau, Lifschitz [48] und Sneddon [49] angegeben. Für pyramidenförmige Eindringkörper sind wegen der Unstetigkeitsstellen an den Kanten

keine analytischen Lösungen möglich. Bilodeau [50] berechnet jedoch für gleichseitige pyramidenförmige Stempel Näherungslösungen und erhält die gleiche Last-Tiefen-Abhängigkeit wie für Kegel mit Korrekturfaktoren, die nur von der Zahl der Kanten abhängen. Weil es bei einer zusätzlichen plastischen Deformation zu einem Ausgleich der Kontaktspannung unter dem Indenter in Richtung einer konstanten Spannung kommt, sollen auch Lösungen für ein konstantes Spannungsfeld mit kreisförmiger und quadratischer Form betrachtet werden. Die Lösungen sind bei Timoshenko und Goodier zu finden [51]. Ihre Last-Tiefen-Abhängigkeit entspricht der von einem flachen Stempel. Tabelle 5 stellt die Formeln für die verschiedenen Last-Tiefen-Funktionen zusammen.

Tabelle 5: Elastische Last-Tiefen-Funktionen für verschiedene Indentergeometrien und konstante Spannungsfelder

Indenterform/Spannungsfeld	Formel	F(h)-Abhängigkeit
Kugel	$F = \frac{4}{3} \cdot E_r \cdot \sqrt{R} \cdot h_e^{3/2}$ (5)	$F \sim h_e^{3/2}$
Flacher Stempel	$F = 2 \cdot E_r \cdot a \cdot h_e$ (6)	$F \sim h_e$
Kegel	$F = \frac{2}{\pi} \cdot E_r \cdot \frac{h_e^2}{\tan \alpha}$ (7)	$F \sim h_e^2$
Pyramide (s. [50]) quadratische Grundfläche	$F = 0.7453 \cdot E_r \cdot \frac{h_e^2}{\tan \alpha}$ (8)	$F \sim h_e^2$
Pyramide (s. [50]) dreieckige Grundfläche	$F = 0.8862 \cdot E_r \cdot \frac{h_e^2}{\tan \alpha}$ (9)	$F \sim h_e^2$
konstante Spannung kreisförmige Fläche	$F = \frac{\pi}{2} \cdot E_r \cdot a \cdot h_e$ (10)	$F \sim h_e$
konstante Spannung quadratische Fläche, Seitenlänge 2a	$F = 1.786 \cdot E_r \cdot a \cdot h_e$ (11)	$F \sim h_e$

E_r ist der reduzierte Elastizitätsmodul (s.u.). Aus der Elastizitätstheorie folgt die allgemeine Beziehung für das Verhältnis der Deformationstiefen u zweier sich berührender, gekrümmter Körper senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) [48]:

$$\frac{u_i}{u_s} = \frac{(1 - \nu_i^2) E_s}{(1 - \nu_s^2) E_i} \quad (12)$$

Hier steht i für den Indenter, s für das Substrat und ν ist die Poissonzahl. Die Beziehung ist unabhängig vom Radius der Körper und gilt auch für den Grenzfall eines spitzen Kegels auf einer ebenen Oberfläche. Damit läßt sich die Deformation des Indenters durch Definition eines reduzierten E-Moduls E_r auf einfache Weise in die Formeln einbeziehen, denn es gilt im Zentrum der Kontaktflächen ($r=0$): $h_e = u_i + u_s$.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (13)$$

Die Deformation der Oberfläche $u_z(r)$ außerhalb der Kontaktfläche kann für einige axialsymmetrische Indenterformen durch analytische Ausdrücke beschrieben werden. So gilt beispielsweise für Stempel, Kegel und Kugel und für $r \geq a$ (s. [49] und [52]):

Stempel:
$$u_z(r) = \frac{-2 \cdot h_c}{\pi} \cdot \arcsin\left(\frac{a}{r}\right) \quad (14)$$

Kegel:
$$u_z(r) = \frac{-2 \cdot h_c}{\pi \cdot a} \cdot \left(a \cdot \arcsin\left(\frac{a}{r}\right) - r + \sqrt{r^2 - a^2} \right) \quad (15)$$

Kugel:
$$u_z(r) = \frac{\sqrt{R}}{\pi} \cdot \left(\frac{\sqrt{h_c}}{a} \right)^3 \cdot \left(2a^2 - r^2 \right) \cdot \arcsin\left(\frac{a}{r}\right) + a \cdot \sqrt{r^2 - a^2} \quad (16)$$

mit r als Längenkoordinate bei Radialsymmetrie. Für $r=a$ folgen wegen $u_z(a)=h_s$ die Verhältnisse h_s/h_c , die in Tabelle 6 angegeben sind. Die Größe ϵ ist h_s/h_c multipliziert mit der Potenz von h in der Last-Tiefen-Funktion und wird in Gleichung (33) eingeführt.

Abb. 5 vergleicht die elastische Oberflächendeformation für die verschiedenen Indentergeometrien und eine konstante Druckverteilung mit kreisförmiger Fläche. Der Kugelradius R und die Fläche von Stempel und Druckfläche wurden so bestimmt, daß sich bei übereinstimmender Last der gleiche Kontaktflächenradius a wie beim Kegel ergibt. Der Öffnungswinkel des Kegels beträgt wie bei der Vickerspyramide 136° .

Tabelle 6: Vergleich der elastischen Größen h_c , h_s und ϵ für verschiedene Indentergeometrien und konstante Druckverteilungen.

Indenter, Spannungsfeld	h_s/h_c	ϵ	h_s/a
Kugel	0.5	0.75	0.2230
Flacher Stempel	1	1	0.2972
Kegel	$1-2/\pi = 0.3634$	0.7268	0.2162
Quadratische Pyramide (s. [50])	0.3717	0.7434	
Dreieckige Pyramide (s. [50])	0.3961	0.7922	
Konstanter Druck, kreisförmige Fläche	$2/\pi = 0.6366$	0.6366	0.2408
Konstanter Druck, quadratische Fläche	0.5 (an den Ecken)	0.5	0.1878 (an den Ecken)

Mit Ausnahme des flachen Stempels besteht nur eine geringe Abhängigkeit der Oberflächendeformationstiefe h_s von der Indentergeometrie, obwohl sich die Kontaktiefen h_c deutlich unterscheiden. Das ist ein nützliches Ergebnis für die Modellierung elastoplastischer Härteeindrücke, bei denen die elastische Deforma-

tion unter der Kontaktfläche durch das plastische Fließen und die damit verbundene Veränderung der Spannungsfelder nicht mit dem rein elastischen Fall übereinstimmt.

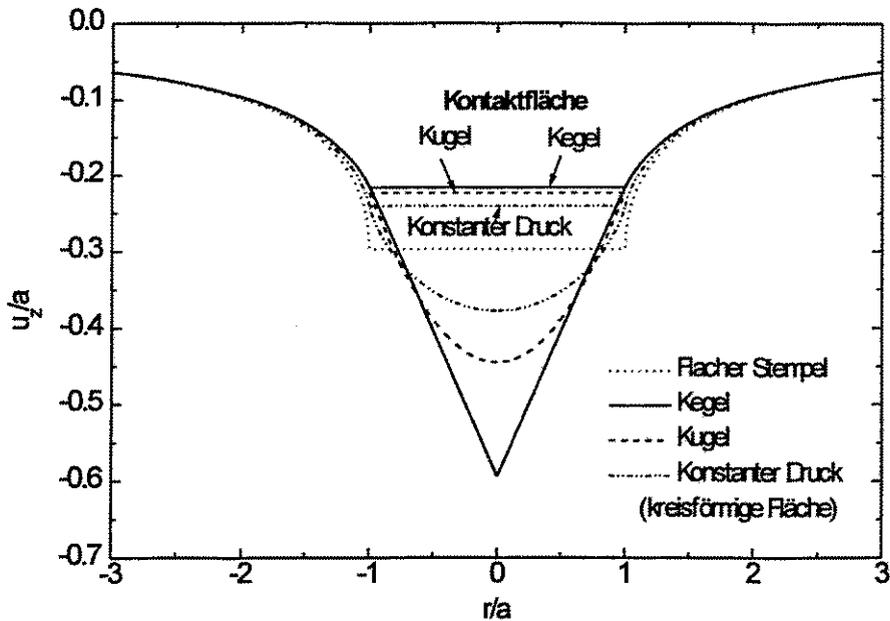


Abb. 5: Vergleich der elastischen Oberflächendeformation beim Eindruck mit verschiedenen Eindringkörpern und Belastung mit konstantem Druck. Die Längen sind mit dem Kontaktflächenradius a normiert.

Die erste Ableitung der Last-Tiefen-Funktion wird als Kontaktsteifigkeit S bezeichnet. Sie entspricht einer Federkonstanten beim linearen Kraft-Weg-Gesetz. Bei Härtemessungen kann sie aus dem Anstieg der Entlastungskurve am Punkt maximaler Last berechnet werden und steht somit als zusätzliches Meßergebnis zur Verfügung. Durch geeignetes Umformen kann die Kontaktsteifigkeit als Funktion der Kontaktfläche A_k dargestellt werden und stellt dann eine universell gültige Formel für alle rotationssymmetrischen Indenter dar, wie Oliver, Pharr und Brotzen zeigen [53]:

$$S = \frac{dF}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_k} . \quad (17)$$

Der Korrekturfaktor β ist bei rotationssymmetrischen Indentern 1. Wie Pharr et.al. weiter ausführen, gilt diese Formel auch bei nichtebenen, vorgeformten Oberflächen in guter Näherung. Gao und Wu [54] weisen über eine Störungsrechnung nach, daß die Kontaktsteifigkeit nicht von der Form der Kontaktfläche abhängt, solange sie nicht zu sehr von einer kreisförmigen Gestalt abweicht. Bei eckigen oder unsymmetrischen Indentern hat β jedoch einen von 1 abweichenden Wert. Numerische Rechnungen von King [55] und Hendrix [56] und die Näherungslösungen von Bilodeau [50] liefern folgende Korrekturwerte β für drei- und viereckige Stempel bzw. Pyramiden als Eindringkörper und für konstante Spannungsfelder:

Tabelle 7: Korrekturfaktor β für die Kontaktsteifigkeit in Abhängigkeit von Indentergeometrie und Spannungsfeld

Indenter / Spannungsfeld	β (dreieckige Fläche)	β (quadratische Fläche)
Flacher Stempel	1.034	1.012
Pyramide	1.141	1.051
Konstanter Druck	1.0226	1.0055

Für stark unsymmetrische Flächen oder Druckverteilungen nimmt β wesentlich größere Werte an. So errechnet Hendrix für die Fläche eines Knoopindenters einen Wert von $\beta=2.682$. Im elastoplastischen Fall wird β letztendlich durch das Spannungsfeld bestimmt, das sich nach der plastischen Deformation einstellt, so daß β nicht allgemeingültig angegeben werden kann. Die Abweichungen zu 1 sind jedoch für Vickers- oder Berkovichindenter im allgemeinen kleiner 5%.

3.1.4.2. Der Einfluß der Indentergeometrie auf die Spannungsfelder

Die Spannungsfelder, die sich beim elastischen Eindruck verschiedener Indenter herausbilden, unterscheiden sich deutlich voneinander. Da sie die Rückfederung der Oberfläche bei elastoplastischen Eindrücken beeinflussen, sollen sie hier genauer betrachtet werden. Die Formeln für die Berechnung der Kontaktspannungen im elastischen Fall sind für Stempel, Kegel und Kugel in Tabelle 8 angegeben (s. Sneddon [49] und Hanson [57]). Abb. 6 vergleicht die Kontaktspannungen σ in der Oberflächenebene in Abhängigkeit von der Indentergeometrie für gleiche Radien und Flächen wie bei Abb. 5.

Am Rand des Stempels und unter der Kegelspitze wird die Spannung unendlich. Für Kegel wäre bei idealer Geometrie sofort nach dem Kontakt ein plastisches Fließen zu verzeichnen. Es verringert die Spannungsspitzen und führt zu einem Ausgleich der Spannungen. Das Spannungsfeld nach der plastischen Deformation mit einem Kegel oder einer Pyramide als Indenter liegt je nach Verformbarkeit des Materials zwischen dem Spannungsfeld eines elastischen Kugeleindrucks und einem konstanten Spannungsfeld. Der Ausgleich der Kontaktspannungen beim Übergang von elastischen zu elastoplastischen Kugeleindrücken wird z.B. mit einem einfachen Modell von Matthews [58] beschrieben und ist in Abb. 7 dargestellt. Der Wert $n=1$ steht für eine rein elastische Verformung durch eine Kugel, während für $n \rightarrow \infty$ eine ideal plastische Verformung vorherrscht. Zwischenwerte für n beschreiben die Kontaktspannung von Materialien, deren Kalthärtungseigenschaften mit einem Potenzgesetz beschrieben werden können. Bei Kugeleindrücken und bei konstantem Druck ist weiterhin zu beachten, daß das Maximum der Scherspannung nicht an der Oberfläche liegt, sondern in Abhängigkeit von der Poissonzahl in einer Tiefe von etwa $0.5 \cdot a$ (s. [52]).

Die Spannungsfelder von Pyramiden als Eindringkörper werden von der Anzahl der Kanten und ihrem Abstand voneinander bestimmt. Sie können nicht mehr analytisch, sondern nur durch numerische Methoden (z.B. FEM) berechnet werden. Ausgehend von solchen Rechnungen gelangt Olaf [59] zu dem Ergebnis, daß die Spannungszone unter den Pyramidenkanten stärker in die Tiefe ausgedehnt ist als unter den Seitenflächen, und

daß damit das Spannungsfeld nicht mehr rotationssymmetrisch ist. Bei sehr kleinen Eindringtiefen und idealer Spitze dominieren die Spannungen an den Kanten, da deren Abstand immer geringer wird.

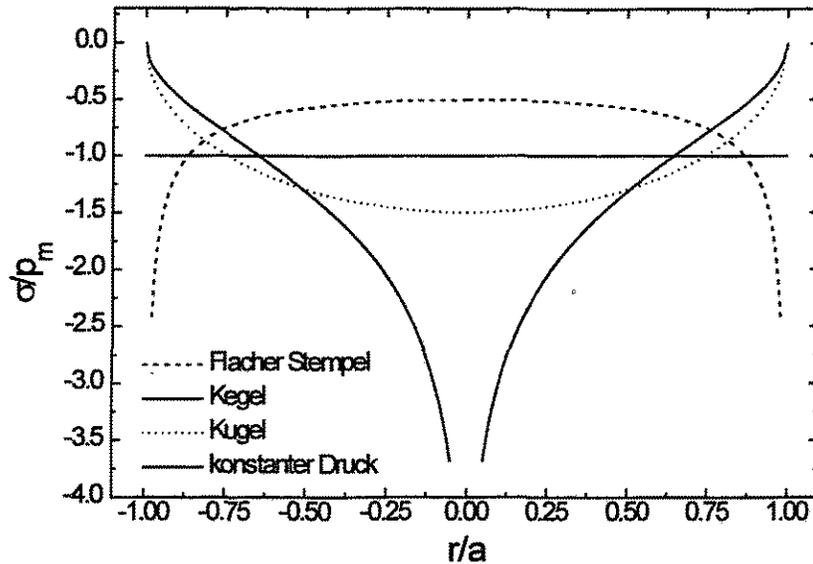


Abb. 6: Kontaktspannungen beim elastischen Eindruck verschiedener Indenter in eine ebene, isotrope Oberfläche. Der Radius r ist mit dem Kontaktflächenradius a und die Spannung σ mit dem mittleren Druck p_m normiert.

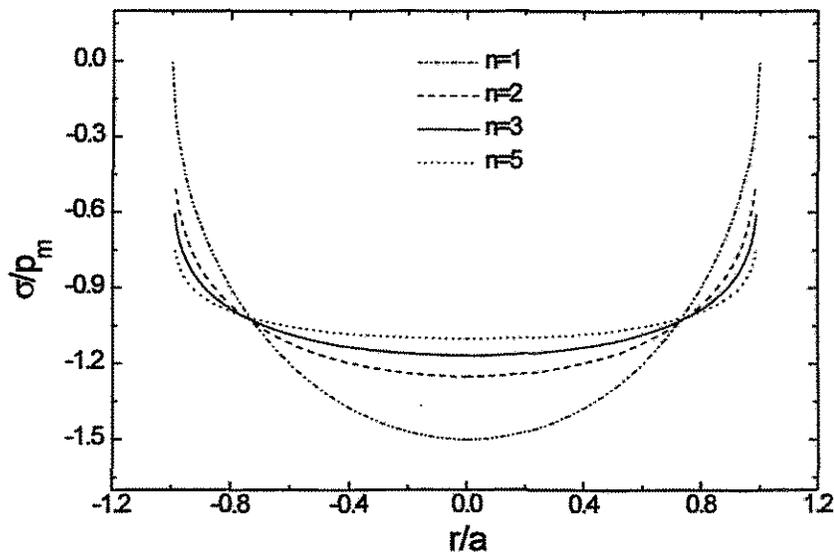


Abb. 7: Kontaktspannungen für einen Kugeleindruck beim Übergang von elastischer zu plastischer Deformation nach dem Modell von Matthews. Der Radius r ist mit dem Kontaktflächenradius a und die Spannung σ mit dem mittleren Druck p_m normiert.

Dieser Effekt wird durch eine Verrundung der Spitze allerdings wieder aufgehoben. In beiden Fällen wird das Kick'sche Ähnlichkeitsprinzip verletzt, wodurch die Härte auch bei homogenen Materialien tiefenabhängig wird. Das wird gestützt durch sehr genaue transmissionselektronen- und rasterkraftmikroskopische Messungen

von Ma und Clarke an Berkovich-Eindrücken in Silber-Einkristalle [60]. Sie beobachten auch durch genaues Ausmessen der verbleibenden Eindruckflächen nach Entlastung eine Härtezunahme bei kleineren Eindringtiefen und eine signifikant höhere Versetzungsdichte an den Eindrückkanten als an den Flächen.

Da Größe und Tiefe der Kontaktfläche stark vom Spannungsfeld abhängen, sind der Genauigkeit der Bestimmung von A_k und h_s aus der Kontaktsteifigkeit im elastoplastischen Fall Grenzen gesetzt, da die plastische Verformung zu wesentlichen Änderungen des Spannungszustandes gegenüber dem elastischen Fall führt. Bei Spitzenverrundungen von etwa $0.1\mu\text{m}$ kann jedoch auch bei Eindringtiefen um 100nm von einem Fehler für A_k unter 10% ausgegangen werden.

Tabelle 8: Formeln für die Kontaktspannung als Funktion des Abstands r vom Indentermittelpunkt für verschiedene Indentergeometrien

Indenter	Formel für die Kontaktspannung
Stempel	$\sigma(r) = -\frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{F}{a \cdot \sqrt{a^2 - r^2}} \quad (18)$
Kegel	$\sigma(r) = -\frac{F}{\pi \cdot a} \cdot \operatorname{ar\,cosh}\left(\frac{a}{r}\right) \quad (19)$
Kugel	$\sigma(r) = -\frac{3 \cdot F}{2 \cdot \pi \cdot a^2} \cdot \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \quad (20)$

3.1.4.3. Ideale plastische Deformation

Bei ideal plastischen Körpern, wie sie in Näherung durch Blei oder Aluminium repräsentiert werden, gibt es unter einachsiger Zug- oder Druckbelastung keine Deformation, bis eine kritische Spannung überschritten wird. Sie wird mit Fließgrenze bezeichnet. In guter Näherung beeinflusst hydrostatischer Druck dieses Verhalten nicht. Entsprechend dem atomaren Prozeß der Scherung oder des Gleitens entlang bestimmter kristallographischer Ebenen ist plastische Deformation nur beim Auftreten von Scherspannungen möglich. Es besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen Scherspannung τ und einachsiger Zug- oder Druckspannung Y , der je nach Fließkriterium lautet:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot Y \quad (\text{von Mises}) \qquad \tau = \frac{1}{2} \cdot Y \quad (\text{Tresca})$$

Allgemein wird Y als Fließspannung bezeichnet. Nach den Fließkriterien beginnt bei rotationssymmetrischen Körpern (insbesondere Kugeln) das Fließen bei einem mittleren Druck p_m unter der Kontaktfläche von $p_m = 1.1Y$ in einer Tiefe von etwa $0.5a$. Die Mindestlast F_Y , bei der das Fließen unter einem Kuglindenter beginnt, hängt ab von dem Radius R , dem E-Modul und dem mittleren Druck:

$$F_Y = \left(\frac{3}{4}\right)^2 \cdot \pi^3 \cdot \frac{R^2}{E_r^2} \cdot p_m^3 \quad (21)$$

Bei einer ausgebildeten plastischen Zone entspricht der mittlere Druck per Definition der Härte. Die plastisch verformte Zone ist zunächst in rein elastisch deformiertem Material eingeschlossen und erreicht die Oberfläche bei einem mittleren Druck von etwa $p_m \approx 3Y$. Das ist nach Johnson [52] für Kugeln der Fall, wenn gilt:

$$\frac{E_r}{Y} \cdot \frac{a}{R} > 40 \quad (22)$$

Johnson gibt auch für Kegel einen Grenzwert an, bei dem die plastische Zone vollständig ausgebildet ist. Bei Kegeln mit dem gleichen Neigungswinkel α wie bei Vickerspyramiden gilt: $\frac{E_r}{Y} > 75$ (23)

Für die meisten Materialien liegt E/Y zwischen 100 und 1000, so daß sich eine vollständig entwickelte plastische Zone ausbildet. Ist dagegen $E_r/Y < 75$, erreicht die plastische Zone auch bei Vickersindentern nie vollständig die Oberfläche. Bei Kugeln ist das Verhältnis a/R zunächst klein und die plastische Zone erreicht erst bei größeren Eindringtiefen die Oberfläche. Selbst bei einem Kugelradius von nur $1\mu\text{m}$ ist das erst bei einer plastischen Tiefe von rund 80nm der Fall. Indenter mit abgerundeten Spitzen führen somit in oberflächennahen Bereichen zu einem anderen plastischen Verhalten als ideal spitze Indenter und die entsprechenden Härtewerte können nicht mehr miteinander verglichen werden.

Wie u.a. Eason und Shield zeigen [61], beeinflusst auch die Reibung zwischen Indenterwand und Probenoberfläche die Druckverteilung unter dem Indenter und die aufzubringende Kraft für plastische Deformation. Für einen Kegel mit einem Neigungswinkel ähnlich dem Vickersindenter verhindert ein Reibungskoeffizient größer 0.14, daß das Probenmaterial am Indenter entlanggleitet. Der notwendige Druck für vollständige plastische Deformation wird dadurch größer und es gilt $p_m > 3Y$.

Wenn das Material Kalthärtungseigenschaften aufweist, d.h. wenn im Spannungs-Dehnungs-Diagramm die Spannung nach Erreichen der Fließgrenze bei Vergrößerung der Dehnung weiter wächst, muß die Fließspannung Y durch eine repräsentative Fließspannung Y_R ersetzt werden, die für eine bestimmte Dehnung ε bei einachsiger Druckbelastung gilt. Tabor [62] zeigt, daß die effektive Dehnung bei Kugelindentern etwa

$$\varepsilon = 0.2 \cdot \frac{a}{R} \quad (24)$$

beträgt. Bei Vickersindentern bleibt die effektive Dehnung durch die geometrische Ähnlichkeit konstant und liegt zwischen 0,07 - 0,1.

Marsh [63] leitet aus Untersuchungen mit einem Vickersindenter unter Nutzung der Ergebnisse des Modells des expandierenden Hohlraums eine Beziehung zwischen Härte und Fließspannung ab, die vom Verhältnis E/Y abhängt.

$$\frac{H}{Y} = 0.28 + 0.6 \cdot \left(\frac{3}{3-\lambda}\right) \cdot \ln\left(\frac{3}{\lambda + 3\mu - \lambda\mu}\right) \quad (25)$$

$$\text{mit } \lambda = (1 - 2\nu) \cdot \frac{Y}{E} \quad \text{und} \quad \mu = (1 + \nu) \cdot \frac{Y}{E}$$

Für Polymere oder Gläser mit E/Y in der Größenordnung 10-100 ist $HV < 1.5 \cdot Y$, während für viele Metalle mit E/Y größer 100 die Härte bei $3 \cdot Y$ liegt. Bei spröden Körpern, bei denen es zu einer ausgeprägten Bildung von Rissen kommt, ist ein Zusammenhang zwischen Härte und Fließspannung schwerer herzustellen. Bei ihnen ist die Härte bei größeren Lasten oft nicht meßbar, weil es nicht möglich ist, einerseits die Fließgrenze zu überschreiten und andererseits unter der Bruch- oder Festigkeitsgrenze zu bleiben. Bei kleinen Lasten wird eine plastische Deformation oft durch eine Materialverdichtung erreicht, bevor es zur Ribbildung kommt. Das wurde z.B. bei Glasproben beobachtet, bei denen Risse oft erst bei Lasten über 50mN auftraten.

Weiter kann aus dem Modell des expandierenden Hohlraums der Radius der plastischen Zone R_{pl} abgeschätzt werden [64]:

$$R_{pl} = \frac{c \cdot a}{2^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \tan^{1/3}(\alpha) \quad (26)$$

wobei c eine Konstante zwischen 0.5 und 1 ist.

Bei konstanter Härte folgten aus der Geometrie der Indenter Beziehungen zwischen Last und plastischer Eindringtiefe, die für Vickers- bzw. Kugelindenter lauten:

$$\text{Vickers:} \quad F = \frac{4 \cdot H}{\tan^2 \alpha} \cdot h_p^2 \quad (27)$$

$$\text{Kugel:} \quad F = \pi \cdot H(h_p) \cdot (2h_p \cdot R - h_p^2) \approx 2\pi \cdot H(h_p) \cdot R \cdot h_p \quad (28)$$

Sie werden in Kapitel 3.1.5 benötigt. Für Kugeln gilt meist $R \gg h_p$, so daß der 2. Term in der Klammer vernachlässigt werden kann. Dadurch, daß bei Kugeln das Kick'sche Ähnlichkeitsprinzip verletzt ist, und bei kleinen Eindringtiefen keine voll ausgebildete plastische Zone entsteht, ist die Härte bei Kugelindentern immer eine Funktion von h_p .

3.1.4.4. Separation von elastischer und plastischer Deformation

Um die Resultate von tiefenempfindlichen dynamischen Härtmessungen mit statischen Härtedefinitionen vergleichen zu können, ist es erforderlich, einen Zusammenhang zwischen der Kontaktfläche unter Last A_k und der verbleibenden, projizierten Eindruckfläche A nach der Entlastung herzustellen, so daß die Härte nach ihrer üblichen Definition (4) berechnet werden kann. Da die Kontaktfläche nicht direkt gemessen werden kann, ist es weiterhin erforderlich, A_k aus der Eindringtiefe h zu berechnen. Die wichtigsten dazu erforderlichen Annahmen sind:

- A) Die Kontaktfläche unter Last A_k und die verbleibende Eindruckfläche nach Entlastung A stimmen überein. Es gibt keine tangentielle elastische Rückfederung innerhalb der Oberflächenebene ($z=0$).
- B) Elastische und plastische Deformation beeinflussen einander nicht. Die elastische Oberflächendeformation h_s ist nicht von den Ausmaßen der plastisch deformierten Zone abhängig sondern nur von der Größe der Kontaktfläche.
- C) Oberflächenrauigkeiten und das Aufwölben oder Einsinken von Material am Eindruckrand sind vernachlässigbar.

Annahme A)

Nach Johnson [52] gilt für die tangentielle elastische Deformation einer kreisförmigen Fläche unter konstantem Druck p :

$$u_r = \frac{(1-2\nu) \cdot (1+\nu)}{2E} \cdot p \cdot a \quad (29)$$

Setzt man $p=3Y$, gilt in Abhängigkeit von der Poissonzahl ($\nu = 0.38 - 0.2$):

$$\frac{u_r}{a} = -0.5 \cdot 1 \cdot \frac{Y}{E} \quad (30)$$

Für die meisten Materialien liegt das Verhältnis Y/E im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} , so daß die Verkleinerung des Kontaktflächenradius nach der Entlastung unter 1% bleibt. Das wird durch Untersuchungen von Stilwell und Tabor [65] an Metallen bekräftigt. Bei Gummi, Polymeren und anderen Materialien mit geringem Y/E -Verhältnis ist diese Annahme jedoch nur eine grobe Näherung. Weiterhin ist zu erwarten, daß anisotrope Materialien auch bei der elastischen Deformation in der Oberflächenebene richtungsabhängiges Verhalten zeigen. Blau [66] weist z. B. anhand von Untersuchungen mit einem Knoop-Indenter nach, daß das Verhältnis zwischen langer und kurzer Eindruckdiagonalen mit der Eindruckgröße abfällt. Das ist sowohl bei Untersuchungen an Einkristallen als auch bei Eindrücken, wo die Eindruckfläche so klein ist, daß sie innerhalb eines Kristallites bleibt, zu beachten.

Annahme B)

Annahme B gilt nur für homogene Materialien. Für Schichtsysteme mit unterschiedlichem E-Modul hängt die elastische Rückfederung der Oberfläche vom Radius der plastischen Zone und den Eigenschaften des elastischen Hinterlandes ab. Der E-Modul einer Schicht bestimmt in Abhängigkeit von der Eindringtiefe mehr oder weniger das Rückfederungsverhalten des Indenters. Kommt es während der plastischen Deformation zu einer Materialverdichtung, einer Strukturänderung oder einer Phasentransformation, ändert sich das E-Modul und die Unabhängigkeit von elastischer und plastischer Deformation ist nicht gegeben. Meist liegt die Änderung des E-Moduls jedoch unter 10%. Bei spröden Materialien kann die elastische Energie auch beim Entstehen von Rissen freigesetzt werden. Dadurch wird die Rückfederung geringer und es wird eine scheinbar größere Steifigkeit ermittelt. Die Risse können sowohl beim Be- als auch beim Entlasten entstehen und sind manch-

mal als Stufen in der Last-Tiefen-Kurve zu erkennen. Wenn das nicht der Fall ist, kann nur schwer eingeschätzt werden, ob die elastische Oberflächendeformation dem Modell einer ungestörten elastischen Halbebene genügt.

Annahme C)

Die Vernachlässigung des Aufwölbens oder Einsinkens von Material am Eindruckrand ist keine starke Restriktion, wenn man annimmt, daß sie das elastische Rückfederungsverhalten nicht beeinflussen (d.h. Formel (17) gilt weiterhin) und der „wahre“ Rand der Kontaktfläche bestimmt werden kann. In diesem Fall ist günstig, daß die Eindruckfläche beim Standardverfahren aus den Diagonalen der Vickersindrücke ermittelt wird, wo die Effekte am geringsten sind. Bei einem Experiment, von dem Mott [67] berichtet, wurde das aufgewölbte Material vorsichtig entfernt und in den vorhandenen Eindruck wurde der Vickersindenter mit der ursprünglichen Last wiederholt eingedrückt. Es gab nur eine geringe Zunahme der Eindruckdiagonalen (1.3%) und eine Aufwölbung von Material am Eindruckrand trat nicht mehr auf.

Oberflächenrauigkeiten können prinzipiell durch Polieren soweit verringert werden, daß sie die Resultate nicht beeinflussen. Trifft der Indenter jedoch die Oberfläche an einer Kante oder einem Loch, sind elastische und plastische Deformation nicht mehr symmetrisch und die Voraussetzung einer ungestörten Halbebene ist nicht erfüllt.

Die Betrachtungen zeigen, daß die obigen Annahmen von Fall zu Fall geprüft werden müssen. Da es jedoch keinen besseren Weg für die Modellierung von Härteeindrücken gibt, sollen sie hier beibehalten werden.

Wenn die Kontaktspannung unter dem Indenter die Fließgrenze überschreitet, kommt es zu einer bleibenden plastischen Deformation und sowohl Kontaktfläche A_k als auch Eindringtiefe h sind bei gleicher Maximalkraft größer, als bei einer rein elastischen Deformation. Die Größe der Kontaktfläche läßt sich in diesem Fall nicht mehr einfach aus der Eindringtiefe bei bekannter Indentergeometrie ableiten. Der Zusammenhang zwischen Steifigkeit S und Kontaktfläche bleibt jedoch erhalten, weil Formel (17) auch für vorgeformte Oberflächen gilt. Bei bekanntem E-Modul kann A_k und damit die Härte mit Hilfe der Steifigkeit aus Formel (17) berechnet werden. Ist das nicht der Fall, muß ein komplizierterer Weg beschritten werden.

Es ist erforderlich, die gemessene Eindringtiefe h in eine plastische Tiefe unter der Kontaktfläche h_p und die Tiefe der elastischen Oberflächendeformation h_s zu separieren:

$$h = h_p + h_s \quad (31)$$

Ein erstes Modell für die Separation beider Tiefen wurde von Doerner und Nix [40] entwickelt. Sie gehen davon aus, daß die meßbare Steifigkeit am Punkt maximaler Last derjenigen gleichgesetzt werden kann, die bei der rein elastischen Oberflächendeformation durch einen flachen Stempel mit der Fläche A_k erzeugt wird. Die Steifigkeit S ist in diesem Fall größer als der Wert, der sich bei gegebener Last F aus Formel (6) ergeben würde, da die plastische Deformation die Kontaktfläche gegenüber dem elastischen Fall vergrößert. Beim flachen Stempel ist $h_s = h_e$ und h_s ergibt sich aus $h_s = F/S$ (s. Formel (6)).

Dieses Modell wurde von Oliver und Pharr [41] weiter entwickelt. Sie vermerken beim Vergleich mit Messungen, daß die Entlastungskurve keine lineare Last-Tiefen-Funktion mit $F \sim h_e$ ist, sondern einer Potenzfunktion $F \sim h_e^m$ mit $m=1.25 \dots 1.51$ genügt. Da S die 1. Ableitung der Last-Tiefen-Funktion ist, gilt allgemein:

$$h_e = m \cdot \frac{F}{S} \quad (32)$$

Weiterhin nehmen sie an, daß die elastische Lösung für das Verhältnis h_s/h_e auch für den elastoplastischen Fall gilt. Sie benutzen das Verhältnis für einen kegelförmigen Indenter

$$h_s = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \cdot h_e \quad (33)$$

und erweitern es auf den elastoplastischen Fall, so daß folgt:

$$\frac{h_s}{h_e} = \frac{h_s'}{h_e'} \quad \text{mit} \quad h_e' = h_s + (h_p - h_0) = h - h_0 \quad (34)$$

h_e' ist die Summe aus der elastischen Deformation ober- und unterhalb der Kontaktfläche bei zusätzlicher plastischer Deformation. Damit kann h_e in (29) durch h_s ersetzt werden, und es gilt:

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{F}{S} \quad (35)$$

Der Wert für ε ist abhängig von der Indentergeometrie und wird in Tabelle 4 angegeben. Ist ε bekannt, kann aus Maximallast und Steifigkeit eine korrigierte Härte berechnet werden

$$H = \frac{F_{\max}}{K \cdot \left(h - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S}\right)^2} \quad (36)$$

wobei K ein konstanter Faktor ist, der von der Indentergeometrie abhängt und für Vickersindenter 26.42 beträgt.

Wenn sich die Kontaktfläche durch plastisches Fließen gegenüber dem rein elastischen Fall für die gleiche Last vergrößert, erhöht sich auch die Kontaktsteifigkeit wegen $S \propto \sqrt{A_K}$. Damit verringert sich das Verhältnis F/S und ergibt mit (35) eine korrekte, kleinere Oberflächendeformation h_s . Die plastische Deformation verringert jedoch die Spannungmaxima unter der Indenterspitze, wodurch sich das Verhältnis h_s/h_e' im Vergleich zur elastischen Deformation vergrößert (s. Tabelle 6). Die Annahme der Gleichung (34), die zur Berechnung von ε für pyramidenförmige Indenter benutzt wurde, ist somit für elastoplastische Deformationen nicht korrekt. Weiterhin ergeben die Messungen von Oliver und Pharr mit einem Berkovichindenter für die Entlastungskurven Last-Tiefen-Abhängigkeiten mit einem Exponenten m zwischen 1.25 und 1.51, während die elastische Theorie einen Exponenten von $m=2$ für Kegel oder Pyramiden ergibt. Wie in 3.1.4.2 gezeigt wurde, ist das Verhältnis h_s/h_e vom Spannungsfeld unter dem Indenter abhängig. Da dies bei elastoplastischen Defor-

mationen nicht genau bekannt ist, liegen mögliche Werte für ϵ zwischen 0.5 und 0.8. Die Betrachtungen für den rein elastischen Fall haben jedoch gezeigt, daß die Tiefe h_s wenig vom Spannungsfeld abhängt und daß sich die ϵ -Werte für Kegel, Pyramide und Kugel nur gering unterscheiden. Dadurch ist der Berechnungsfehler für h_s gering, wenn man mit einem mittleren Wert von $\epsilon=0.75$ rechnet. Die genaue Ursache, warum Gleichung (35) für Vickersindenter auch im elastoplastischen Fall und mit $\epsilon=0.75$ zu richtigen Ergebnissen führt, wird in 3.1.5 erläutert.

3.1.4.5. Härtemessungen an Schichtsystemen

Die Bestimmung der Härte von Schichten auf einem Substrat mit anderen Eigenschaften wird dadurch erschwert, daß die plastisch deformierte Zone wesentlich weiter reicht als die Eindringtiefe des Indenters (vergleiche die Abschätzung mit Formel (26)) und damit schon bei relativ geringen Eindringtiefen der Substrateinfluß zu berücksichtigen ist. Als Härte kann daher nur eine tiefenabhängige Mischung aus den Härten beider Materialien, die sogenannte Komposithärte, ermittelt werden. Bei der Anwendung des im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahrens zur Berechnung einer in Bezug auf die elastische Verformung korrigierten Härte besteht das Problem, daß auch das elastische Verhalten durch die E-Moduli beider Materialien bestimmt wird und ebenfalls von der Eindringtiefe abhängt. Außerdem wird das Ergebnis durch die Grenzflächeneigenschaften bestimmt. Ist die Schichthftung gering oder der Unterschied der E-Moduli groß, kommt es bei Härteeindrücken zuerst zu Rissen an der Schichtgrenze oder sogar zur Ablösung der Schicht, ohne daß sich die plastische Zone vollständig ausbilden kann. Wenn die Schicht aus einem harten und spröden Material besteht, kommt es zu Brüchen in der Schicht, bevor der Indenter das Substrat erreicht, und die Schicht wirkt nur noch als eine Vergrößerung der Indenterfläche gegenüber dem Substrat.

Soll nur die Härte der Schicht ermittelt werden, wendet man oft die 10%-Regel von Bückle [68] an, wonach zur Ermittlung einer substratunabhängigen Härte die Eindringtiefe maximal 10% der Schichtdicke betragen darf. Das ist bei Schichtdicken unter $1\mu\text{m}$ jedoch kaum zu realisieren. Außerdem hängt diese Zahl vom Verhältnis der Schicht- zur Substrathärte ab. Bei einer weichen Schicht auf hartem Substrat ist der Substrateinfluß erst bei Eindringtiefen von 30% der Schichtdicke oder mehr zu spüren, während im umgekehrten Fall auch 10% nicht immer ausreichen, um das Substrat vernachlässigen zu können. Finite-Elemente Rechnungen von Sun et. al. [69] zeigen, daß der Fehlereinfluß des Substrat bei der Härtemessung auf Schichtsystemen empfindlich von der Spitzenverrundung des Indenters abhängt. Während bei einem Härteverhältnis von Schicht zu Substrat von 10 und bei einer idealen Spitze die kritische Eindringtiefe für einen Fehler unter 2% $1/7$ der Schichtdicke beträgt, ist die kritische Eindringtiefe bei $1\mu\text{m}$ Spitzenverrundung nur noch $1/16$. Bei ionenimplantierten oder anderen Schichten ohne definierte Schichtgrenze versagt die Bückle-Regel völlig. In diesen Fällen ist nur noch die Angabe der Komposithärte und ein Relativvergleich für Schichten von annähernd derselben Schichtdicke auf gleichem Substrat möglich.

Für den Idealfall zweier duktiler Materialien und einer definierten Schichtdicke sowie für ausreichend große Schichthftung wurden verschiedene Modelle entwickelt, die eine Separation der Schichthärte auch bei tieferen Eindrücken ermöglichen sollen. Sie werden im folgenden kurz verglichen und auf ihre Anwendbarkeit

hin untersucht. Zum Vergleich werden Finite-Elemente Rechnungen von Laursen und Simo [70] für 1 µm dicke Schichten des Systems Si/Al und Al/Si benutzt, die sich durch eine hohe Genauigkeit auszeichnen. Die benutzten elastischen und plastischen Parameter sind in Tabelle 9 angegeben. Abb. 8 zeigt die errechneten plastischen Zonen. Während bei der Kombination Al auf Si die plastische Deformation bis zum Erreichen der Schichtgrenze ausschließlich im weichen Al stattfindet, tritt im umgekehrten Fall bereits bei kleinen Eindringtiefen eine große plastische Zone im Al-Substrat auf.

Tabelle 9: Elastische und plastische Parameter von Al und Si für die Berechnung der Komposithärte

Material	E-Modul (GPa)	Poisson-Zahl	Fließspannung (MPa)	Tangentenmodul (MPa)	Härte (kp/mm ²)
Aluminium	75.9	0.33	485	146	140
Silizium	127	0.278	4410	0	1100

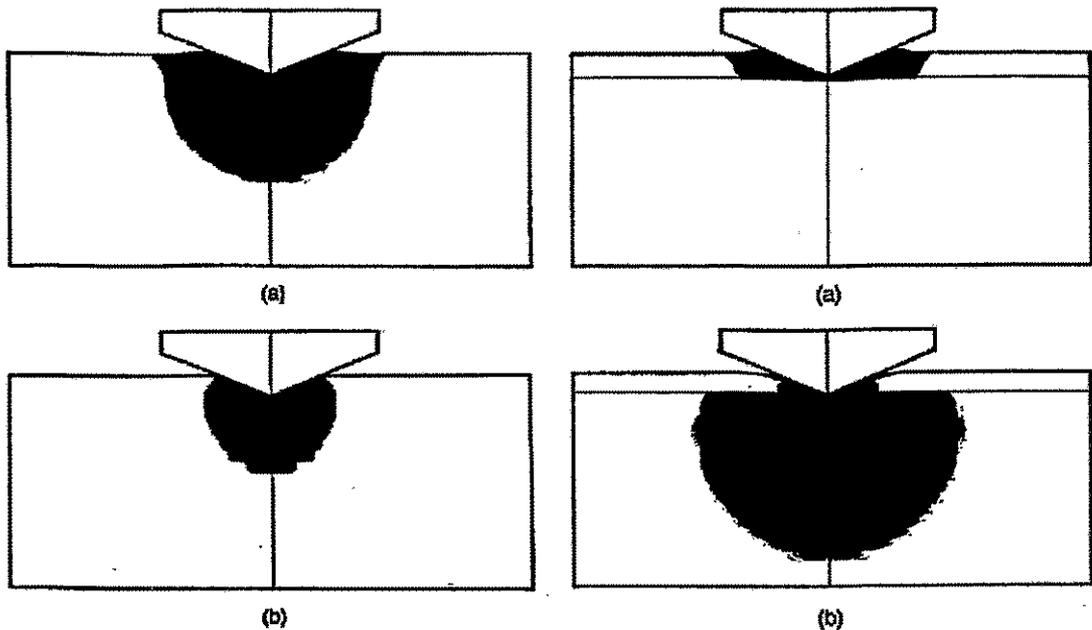


Abb. 8: Mit Finite-Elemente Rechnungen ermittelte Ausmaße der plastisch deformierten Zonen von Silizium (a, links), Aluminium (b, links) sowie einer 1 µm Al-Schicht auf Si (a, rechts) und einer 1 µm Si-Schicht auf Al (b, rechts) nach [70].

Für die Berechnung der Verbundhärte gibt es drei verschiedene Ansätze. Das Modell von Jönsson und Hogmark [71] wichtet die Härten nach den Flächenverhältnissen der wirksamen Mantelflächenanteile des Eindrucks

$$H_c = H_s + \frac{A_f}{A} \cdot (H_f - H_s) \quad (37)$$

wobei H_C die Verbund-, H_S die Substrat- und H_f die Schichthärte, sowie A die Gesamtfläche ist. Sie gehen davon aus, daß die Schicht durch die Belastung mehrfach bricht und die Last direkt auf das Substrat überträgt (Flächenmodell 1). Dieses Modell ist genau genommen nur anwendbar, wenn die Eindringtiefe größer als die Schichtdicke ist. Für den Fall einer weichen Schicht auf hartem Substrat ist das Modell nach einem Vorschlag von Ford [72] so zu modifizieren, daß es die projizierten Flächenverhältnisse entsprechend Abb. 9 verwendet (Flächenmodell 2). Das Flächenverhältnis ergibt sich dann einfach zu

$$\frac{A_f}{A} = \frac{2d}{h} - \frac{d^2}{h^2}, \quad (38)$$

mit d als Schichtdicke und h als Eindringtiefe.

Burnett und Page [73] entwickelten ein Volumenmodell für die Wichtung der Härten, das auf einen Vorschlag von Sargent [74] zurückgeht.

$$H_C = H_S + \frac{V_f}{V} \cdot (H_f - H_S) \quad (39)$$

Dabei wird in einer ersten Variante (Volumenmodell 1) eine halbkreisförmige plastische Zone angenommen, deren Radius mit dem Eindruckradius übereinstimmt. In einer Weiterentwicklung des Modells (Volumenmodell 2) wird der Radius der plastischen Zonen separat für Schicht und Substrat nach Formel (26) berechnet. Abb. 9 zeigt diesen Fall für eine harte Schicht auf weicherem Substrat.

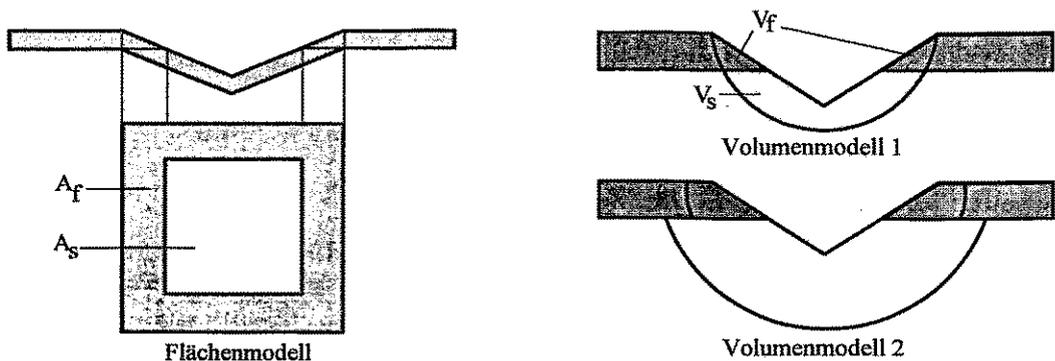


Abb. 9: Darstellung der geometrischen Verhältnisse für die Berechnung der Verbundhärte beim Flächenmodell 2 und den Volumenmodellen mit unterschiedlichen Größen der plastischen Zonen.

Der dritte Ansatz stammt von Ford [72]. Er benutzt das Modell des expandierenden Hohlrums, das ursprünglich von Hill [75] stammt und von Johnson [76] weiterentwickelt wurde, für die Analyse eines Schichtsystems (Hohlraummodell). Dabei gewinnt er zwei Gleichungen, die den Druck im Hohlraum, der hier identisch mit der Härte ist, für Eindringtiefen größer bzw. kleiner als die Schichtdicke beschreiben.

Die fünf Modelle sind in Abb. 10 für Si auf Al und in Abb. 11 für Al auf Si mit den Ergebnissen der Finite-Elemente Rechnungen unter Verwendung der Parameter von Tabelle 9 verglichen. Es wird ersichtlich, daß

keines der Modelle die Verbundhärte über einen größeren Tiefenbereich richtig beschreibt. Für die Volumenmodelle liegt der Grund vor allem darin, daß die Form der plastischen Zone von der Kugelsymmetrie abweicht und ihr Radius mit Formel (26) nur unzulänglich bestimmt werden kann.

Bei ionenimplantierten Schichten stellen sich die Verhältnisse durch die meist fehlende scharfe Schichtgrenze und die tiefenabhängige Schichtzusammensetzung noch komplizierter dar. Eine Nutzung der Modelle für ionenimplantierte Schichten ist daher wenig sinnvoll. Um die Härte ionenimplantierter Schichten zu vergleichen, wird daher eine tiefenabhängige Härtefunktion, wie in Kapitel 3.1.6 beschrieben, sowohl für implantierte als auch für unimplantierte Proben berechnet. Durch Division der Härtewerte in Abhängigkeit von der zugeordneten Eindringtiefe läßt sich dann ein tiefenabhängiges Härteverhältnis berechnen, das die Härtemodifizierung durch Implantation am besten widerspiegelt.

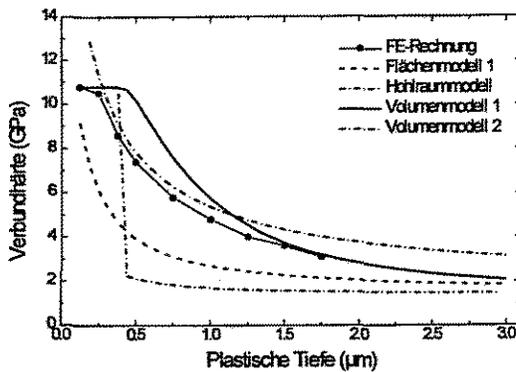


Abb. 10: Vergleich der nach verschiedenen Modellen berechneten Verbundhärte für 1µm Si auf Al mit FEM-Rechnungen

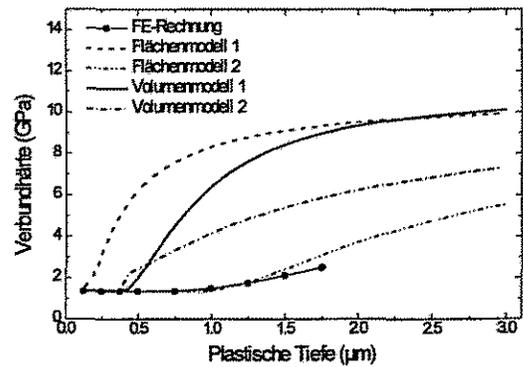


Abb. 11: Vergleich der nach verschiedenen Modellen berechneten Verbundhärte für 1µm Al auf Si mit FEM-Rechnungen

3.1.4.6. Der Einfluß von Eindruckdynamik und Fließverhalten auf die Härte

Bei vielen Metallen und Kunststoffen nimmt die Härte ab, wenn die Belastungszeit (Zeit nach Erreichen der maximalen Last) zunimmt oder sich die Temperatur erhöht. Das ist auf das Fließ- und Kriechverhalten der Materialien zurückzuführen. Für Metalle werden meist Potenzgesetze für den Zusammenhang zwischen Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ und Spannung σ gefunden:

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (40)$$

oder

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} = \left(\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (41)$$

Vor allem für Metalle existieren Diagramme, die die vorherrschenden Deformationsmechanismen in Abhängigkeit von der Spannung darstellen (Deformation-Mechanism Maps) [77]. Mit ihnen läßt sich einschätzen, ob der Druck unter dem Indenter ausreicht, damit bestimmte Deformationsmechanismen einsetzen können. Wenn man die Last nach Erreichen des Maximums noch einige Sekunden konstant hält, kommt es oft zu einem Nachfließen des Materials, das aber schnell abklingt. Dieses Halten der Last ist für Härtemessungen nach Vickers vorgeschrieben und soll 10s bis 15s betragen [45]. Die Dehnungsraten beim Nachfließen sind viel

größer, als sich aus den obigen Formeln ergeben würde, wenn man als Spannung die Meyerhärte einsetzt. Nach Erreichen der maximalen Last treten Relaxationsprozesse auf, die zu einer schnellen Vergrößerung der Eindringtiefe führen und nach einigen Sekunden in das normale Kriechverhalten übergehen, für das die Formeln (40) und (41) gelten. Bei den meisten Materialien liegt die Tiefenvergrößerung während einer Haltezeit von 10-15s unter 2% der Maximaltiefe.

Weiler [78] zeigt für die Rockwellhärte von Stahl, daß sie von der Haltezeit der Last abhängt. Selbst bei Zeiten von 160s ist noch kein Gleichgewicht erreicht. Pollock et.al. [79] haben das Kriechverhalten für verschiedene Materialien bei Mikrohärtmessungen untersucht und kommen zu der Schlußfolgerung, daß die Härte abhängig vom Kriechverhalten des Materials ist. Sie schlagen vor, daß die Haltezeit der Last im Bereich des 0,1 bis 1-fachen einer Zeitkonstante sein sollte, die sich aus Materialparametern ergibt. Bei signifikantem Kriechverhalten ist es auch nicht ausreichend, eine konstante Haltezeit festzulegen, wie das bei der Definition der Vickershärte der Fall ist. Die Härte sollte dann zusammen mit der Charakterisierung des Kriechverhaltens angegeben werden. Weitere Untersuchungen gibt es u.a. von Gerk [80]. Er berechnet eine zeitabhängige Härte in einem Fall, in dem die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Versetzungsbewegung und der Spannung bekannt war. Raman und Beriche [81] berechnen aus dem Kriechverhalten bei konstanter Last den Spannungsexponenten in Zinn-Schichten.

Da die Versetzungsbewegung ein zeitabhängiger Prozeß ist, sollte auch die Last-Tiefen-Funktion $F=f(h)$ in gewissen Grenzen von der Belastungsgeschwindigkeit abhängen. Bisher sind dazu in der Literatur nur wenige Untersuchungen zu finden. Weiler [82] zeigt, daß bei martensitischem Stahl die Härte von der Zeit der Prüfkraftaufbringung abhängt. Mit Zunahme der Belastungszeit steigt die Härte und wird erst ab einer Zeit von etwa 20s zeitunabhängig.

Unterschiede in der erreichten Tiefe bei verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten sollten verschwinden, wenn man die Haltezeit der Last ausreichend groß wählt, so daß Nichtgleichgewichtszustände abklingen können. Bei den relativ geringen Belastungsgeschwindigkeiten des DUH-202 für kleine Lasten sollte keine Abhängigkeit der Härte von der Belastungsgeschwindigkeit auftreten. Wird das doch festgestellt, so ist die Ursache meist auf der gerätetechnischen Seite zu suchen (s. Kapitel 4.3.4).

3.1.4.7. Der Einfluß einer nicht-idealen Indentergeometrie bei Ultramikrohärtemessungen

Kein Indenter läßt sich völlig ideal herstellen. Bedingt durch die Herstellungsverfahren kommt es zu Abweichungen von der Idealgeometrie, die je nach Eindringtiefe das Ergebnis einer Härtemessung verfälschen. Typische Fehler bei Vickers- und Berkovichindentern sind eine Abrundung der Indenterspitze und eine Abweichung des Kantenwinkels vom Sollwert. Beim Vickers- und Knoopindenter kommt zusätzlich die sogenannte Dachkante als Fehler hinzu. Dabei treffen sich die vier Seitenflächen nicht in einem Punkt, sondern in einer Linie. Mehrere Autoren haben den Einfluß der Spitzenfehler auf Härtemessungen diskutiert [83], [84], [85]. Da es bei Ultramikrohärtemessungen besonders auf eine genaue Spitzengeometrie ankommt, werden die Nadeln hierfür meist einer Vorauswahl unterzogen. Shimadzu gibt an, daß Spitzenradius und Dachkantenlänge

kleiner $0,1\ \mu\text{m}$ sein sollen. Bei nicht vorsortierten Nadeln sind allerdings Spitzenradien von $1\ \mu\text{m}$ keine Seltenheit. Während der Benutzung der Nadeln kann es auch bei den Diamantspitzen zu einem Verschleiß kommen, der vor allem eine Abrundung oder Abflachung der Nadelspitze bewirkt. In ungünstigen Fällen kommt es auch zum Ausbrechen von Materialstücken aus der Nadelspitze. Das ist dann meist an einem stark abweichendem Meßergebnis zu merken und die Nadel ist nicht mehr verwendbar. Wie Dengel [83] schreibt, gibt es eine diamanttypische Eigenschaft, die mit Restbruchgröße o.ä. bezeichnet wird, und die darin zum Ausdruck kommt, daß bei der mechanischen Bearbeitung eine untere Grenze von ausbrechenden Gitterpaketgrößen nicht unterschritten werden kann. Das führt zwangsläufig zu einem Mindestspitzenradius.

Im folgenden sollen die verschiedenen Spitzenfehler und ihre Auswirkung auf das Ergebnis von registrierenden Härtemeßverfahren im Einzelnen betrachtet werden. Fehler für die Härte entstehen dadurch, daß aus der ermittelten Eindringtiefe eine falsche (meist zu kleine) Eindruckfläche ermittelt wird.

a) Abweichungen vom Soll-Spitzenwinkel

Für Vickersindenter beträgt der Soll-Spitzenwinkel γ zwischen den Seitenflächen 136° . Dieser Winkel unterliegt einer ständigen Qualitätskontrolle und wird bei den von Shimadzu gelieferten Indentern mit Fehlerbereich angegeben. Die Abweichung von der Idealgeometrie liegt im allgemeinen unter 2 Minuten ($=0.033^\circ$), wird aber nicht zwischen den Seitenflächen, sondern zwischen den Kanten gemessen. Eine Umrechnung ist über die Formel

$$\beta = 2 \cdot \arctan\left(2^{3/2} \cdot \tan\left(\frac{\gamma}{2}\right)\right) \quad (42)$$

möglich mit β als Winkel zwischen den Kanten. β beträgt bei Idealgeometrie $163^\circ 44'$. Nach Olaf [85] läßt sich die scheinbare relative Härteänderung $\delta H/H$ durch eine Abweichung des Winkel $\delta\gamma$ berechnen nach:

$$\frac{\delta HV}{HV} = 1 - \frac{\sin\left(\frac{\gamma + \delta\gamma}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\gamma}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{\gamma + \delta\gamma}{2}\right) + \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \quad (43)$$

Abb. 12 gibt das Ergebnis für den Bereich von $\pm 1^\circ$ an. Eine Abweichung des Spitzenwinkels vom Sollwert hat nur geringen Einfluß auf das Ergebnis der Härtemessung.

b) Dachkanten

Es läßt sich leicht herleiten, daß sich die relative Härteänderung durch eine Dachkante der Länge d und die damit verbundene Flächenvergrößerung ergibt zu:

$$\frac{\delta HV}{HV} = \frac{d}{2 \cdot h \cdot \tan\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \quad (44)$$

Abb. 13 zeigt das Ergebnis für verschiedene Dachkantenlängen. Bei einer Eindringtiefe von 200nm beträgt der Härtefehler bei einer Dachkantenlänge von 1µm bereits 100%, während er bei einer Dachkantenlänge von 0.1µm 10% beträgt. Zu beachten ist auch die lange Reichweite der Fehler. Eine Dachkante von 1µm Länge bewirkt selbst bei einer Eindringtiefe von 2µm noch einen Fehler von 10%. Eine Dachkante wirkt sich somit sehr empfindlich auf das Ergebnis von Ultramikrohärtemessungen aus.

In Bezug auf die Berechnung einer korrigierten Härte mit Hilfe der Kontaktsteifigkeit S ist zu berücksichtigen, daß die Kontaktfläche bei einer Dachkante nicht mehr quadratisch ist. Dadurch weicht der Korrekturwert β in Formel (17) stärker von 1 ab und eine genaue Berechnung der Oberflächendeformationstiefe h_c ist nicht mehr möglich.

c) Spitzenverrundungen

Für die Berechnung des Einflusses einer Spitzenverrundung auf die Härtemessung wurden verschiedene Modelle entwickelt. Dengel [83] verwendet eine Kugelkappe, die sich nahtlos an die Kanten der Spitze anschließt. Dadurch wird jedoch der Anschluß der Kugelkappe an die Seitenflächen nicht exakt modelliert. Daher soll hier das Modell von Olaf [85] verwendet werden, der die Spitze als Kappe eines Kreuzgewölbes mit der Schnittfläche eines einfachen Rohrkreuzes mit Radius r modelliert und zu der Beziehung kommt:

$$\frac{\delta HV}{HV} = \left[1571 \cdot \frac{r}{h} + 53 \cdot \left(\frac{r}{h} \right)^2 \right] \cdot 10^{-4} \quad (45)$$

Das Ergebnis für verschiedene Radien zeigt Abb. 14. Bei einer Eindringtiefe von 200nm bewirkt ein Spitzenradius von 1µm einen Härtefehler von 92%, während ein Spitzenradius von 0.1µm immerhin noch einen Härtefehler von 8% verursacht. Zum Vergleich ist der gemessene Härte-Tiefen-Verlauf an Quarzglas ohne Nadelformkorrektur dargestellt, der bei einer Maximallast von 30mN gemessen wurde. Da bei dieser Messung der 0%-Wert der Härteänderung nicht ermittelt werden kann, ist ein systematischer Fehler für δH von maximal 10% möglich. Man erkennt, daß die Spitzenabrundung der Nadel zwischen 0.1µm und 0.5µm liegt, wobei die Modellierung der Härteänderung mit einer Kugelkappe nur eine Näherung ist, da der Radius der Abrundung nicht als konstant angenommen werden kann. Bei Eindringtiefen unter 100nm steigt der Härtefehler ohne Nadelformkorrektur auf über 50%.

Mehrere Autoren haben die Form der Nadelspitzen direkt untersucht. Doerner und Nix [40] haben mittels TEM-Messungen die Querschnittsflächen von Kohlenstoffreplikas vermessen und daraus eine Korrekturfunktion abgeleitet. Auch Stone et al. [86] nutzten ein TEM für die Messung der Querschnittsflächen von Eindrücken in Wolfram (111) und Silizium (100) und erhielten unterschiedliche Ergebnisse für beide Materialien. Scheer und Olaf [87] haben die Spitzen von Vickersindentern direkt im REM und Atomic Force Microscope (AFM) untersucht. Dabei ist besonders im AFM eine nicht ganz gleichmäßige Abrundung der Spitze zu erkennen. Auch eigene REM-Messungen deuten darauf hin, daß der häufigste Fehler nicht eine Dachkante, sondern eine teils unregelmäßige Abrundung oder Abflachung der Spitze ist.

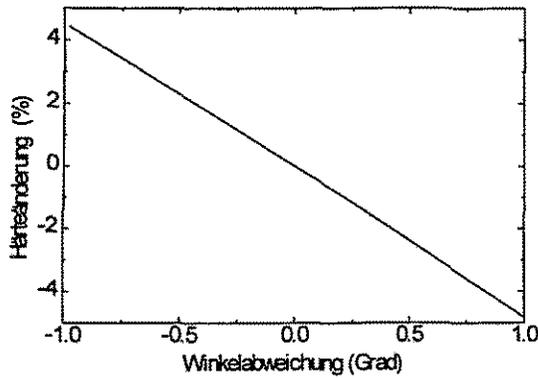


Abb. 12: Härteänderung durch Abweichungen des Spitzenwinkels einer Vickers-Pyramide vom Sollwert (136°)

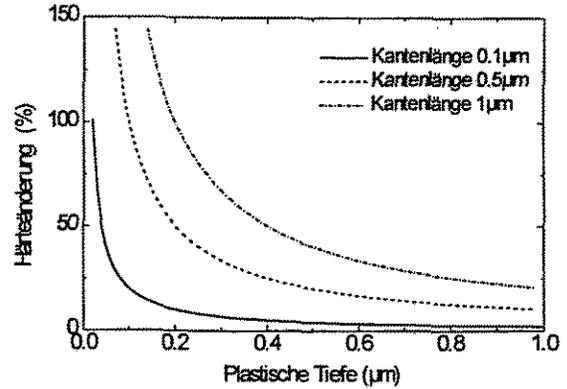


Abb. 13: Härteänderung durch Dachkanten unterschiedlicher Länge bei Vickers-Pyramiden

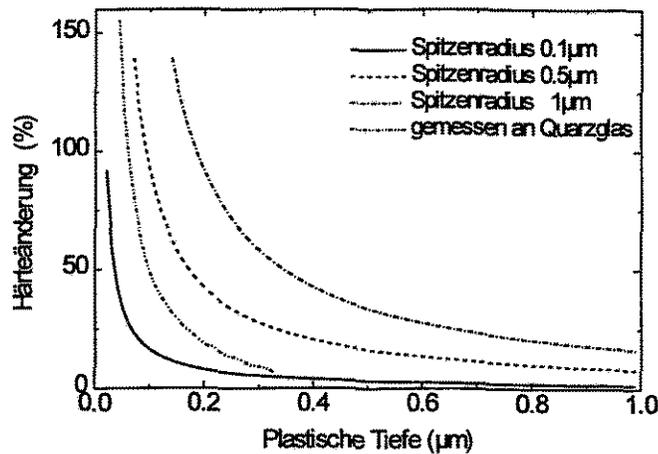


Abb. 14: Härteänderungen durch Spitzenverrundungen bei einer Vickers-Pyramide, verglichen mit Meßwerten von Quarzglas.

3.1.5. Ein neues Modell für die Beschreibung von Be- und Entlastungskurven

Eine einfache Modellierung der Be- und Entlastungskurven von Härteeindrücken ist möglich, indem die plastischen und elastischen Anteile der Eindringtiefe mit Hilfe der Materialparameter Härte und E-Modul berechnet werden. Dafür muß zunächst vorausgesetzt werden, daß diese beiden Parameter tiefenunabhängig sind. Weil eine tiefenunabhängige Härte die Gültigkeit des Kick'schen Ähnlichkeitsprinzips voraussetzt, ist die Modellierung auf Pyramiden oder Kegel als Indenter beschränkt.

Während sich die plastische Deformationstiefe h_p bei konstanter Härte und vorgegebener Last einfach aus der Geometrie der Indenter nach Formel (27) ergibt, ist die Berechnung der elastischen Deformation noch ungelöst. Für die Entwicklung des dafür notwendigen Modells werden zunächst Lasten von 1000 - 2000mN betrachtet, da Abweichungen von der Idealform der Indenter in diesem Lastbereich vernachlässigt werden können. Die Werte für Härte und E-Modul werden entweder mit den Formeln (36) und (17) berechnet oder aus

Standard-Vickershärtemessungen und Literaturdaten gewonnen. Da bei den Entlastungskurven eine rein elastische Deformation vorliegt, sollen sie zuerst betrachtet werden.

Wenn der Indenter entlastet wird, federn sowohl die Oberflächenbereiche außerhalb der Kontaktfläche, als auch die Eindrückwände zurück, und es kommt zu einer Gestaltänderung des Eindrucks. Die maximale Eindringtiefe h verringert sich auf den Wert h_0 (s. Abb. 4). Durch die plastische Deformation haben sich die Spannungsspitzen unter dem Indenter verringert, so daß sie nicht die Werte erreichen, die bei einer rein elastischen Deformation mit derselben Last auftreten. Die elastische Tiefe $h_e' = h - h_0$ ist daher kleiner, als sich aus Formel (7) für den elastischen Kegeleindruck ergibt. Die elastische Rückfederung wird beim Kegelmodell überschätzt. Das ist in Abb. 16 für die Entlastungskurve von Stahlprobe 1 mit $E_r = 192 \text{ GPa}$ und $HV = 735$ bei einer Maximallast von 1000 mN dargestellt (gestrichelte Linie). Das gleiche ergibt sich, wenn die Näherungslösung für Vickerspyramiden von Bilodeau [(8)] verwendet wird. Dagegen ergibt das Modell eines flachen Stempels nach Formel (6) eine zu kleine Rückfederung, wenn als Stempelfläche die Kontaktfläche verwendet wird, die aus der Härte mit $A = F_{\max} / HV$ folgt (Strich-Punkt-Linie). Die Ursache dafür ist, daß die elastische Deformation unter der Kontaktfläche mit dem Stempelmodell nicht beschrieben werden kann. Bei einer angenommenen konstanten Druckverteilung innerhalb der Kontaktfläche ist die Last-Tiefen-Abhängigkeit entsprechend Formel (10) ebenso wie beim Stempel linear, was nicht mit den gemessenen Entlastungskurven übereinstimmt. Eine konstante Druckverteilung spiegelt somit die realen Spannungsverhältnisse nach einer elastoplastischen Deformation nicht richtig wider.

Bei Messungen mit einer Berkovich-Pyramide haben Oliver und Pharr [41] gefunden, daß sich die Entlastungskurve am besten mit einer Potenzfunktion und einem Exponenten m zwischen 1.2 und 1.6 beschreiben läßt. Das ist nahe am Wert $m = 1.5$ für die elastische Deformation mit Kugelindenter. Beobachtungen von Samuels und Mulhearn [88] zeigten, daß die plastischen Deformationen mit einem beliebigen stumpfwinkligen Indenter annähernd radial sind und die Zone gleicher Dehnung eine etwa halbkugelförmige Gestalt hat. Die Spitze eines Vickers-Indenters wird durch eine „plastische Kappe“ abgeschirmt und die plastische Deformationszone entspricht etwa der eines Kugeleindrucks. Diese Beobachtungen wurden später von March [63] und Johnson [76] für die Entwicklung des Modells des expandierenden Hohlraums verwendet. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Spannungsfeld eines elastoplastischen Vickerseindrucks ähnlich dem eines Kugeleindrucks ist.

Formel (5) für die elastische Oberflächendeformation durch eine Kugel hat den Kugelradius R als zusätzlichen freien Parameter. Er läßt sich so bestimmen, daß sich für die gleiche Last und das gleiche E-Modul dieselbe Kontaktfläche ergibt, wie bei der elastoplastischen Deformation mit Vickersindenter. Durch Verwenden der Beziehungen $A_k \approx 2\pi \cdot R \cdot h_c$ und $h_e = 2h_c$ für die Kugel und Einsetzen in Formel (5) folgt:

$$R = \frac{4 E_r}{3 F} \left(\frac{A_k}{\pi} \right)^{3/2} \quad (46)$$

Die mit Formel (5) berechnete elastische Rückfederung h_e' für einen Kugelradius nach (46) von $76.6 \mu\text{m}$ stimmt für den Versuch von Abb. 16 exakt mit den Meßwerten (dick punktierte Linie) überein. Das gleiche

Resultat ergibt sich für eine Hartmetall-Probe bei einer Last von 2000mN (s. Abb. 19). Das Modell eines virtuellen Kugelindenters erlaubt sowohl die Beschreibung der elastischen Oberflächendeformation h_s als auch der elastischen Deformation unter der Kontaktfläche. Es wird in Abb. 15 dargestellt. Die Relation $h_s/h_e=1/2$ für elastische Kugeleindrücke gilt in guter Näherung auch für elastoplastische Deformationen mit pyramidenförmigen Eindringkörpern. Dagegen ist die Beziehung $h_s/h_e = 1-2/\pi$ (s. Tabelle 6), die von Oliver und Pharr für die Ableitung ihres Modells verwendet wurde (s. Kapitel 3.1.4.4), für elastoplastische Deformationen mit Vickers-Indentern nicht gültig.

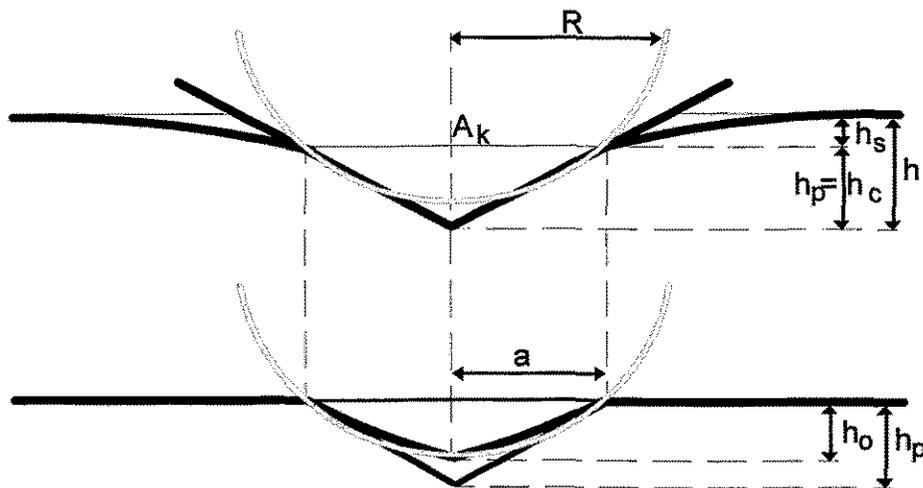


Abb. 15: Modell des virtuellen Kugelindenters für die Interpretation der elastischen Deformationstiefen. Oberer Teil: unter Last; unterer Teil: nach Entlastung.

Mit diesen Resultaten kann das Modell auf die Belastungskurven erweitert werden. Der virtuelle Radius R ist nun eine Funktion der Last und der zugehörigen Kontaktfläche, die sich aus $A_k = F(h)/HV$ ergibt. Die elastische Oberflächendeformation h_s folgt aus (5) und $h_s = h_e/2$. Die Summe aus plastischer und elastischer Deformation nach dem Kugelmodell (durchgezogene Linie in Abb. 17) stimmt gut mit den Meßwerten überein, während ein elastischer Anteil nach dem Kegelmodell zu große Eindringtiefen ergibt (gestrichelte Linie). Abb. 18 zeigt die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten für die Stahlprobe 1 und der theoretischen Last-Tiefen-Funktion sowohl für Be- als auch für Entlastung. Gleich gute Übereinstimmung erhält man auch für die Belastungskurven anderer Materialien. Als Beispiel ist hier noch die Kurve für Hartmetall dargestellt (Abb. 19). Der noch sichtbare Unterschied zwischen den Belastungskurven resultiert daraus, daß die Tiefenänderung während der Haltezeit der Last in die Härteberechnung eingeht.

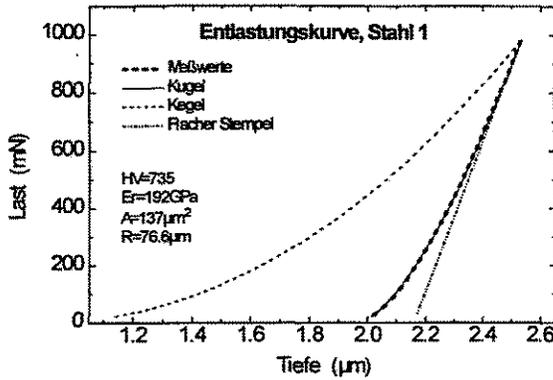


Abb. 16: Modellierung der Entlastungskurve von Stahl 1 mit verschiedenen Indenterformen

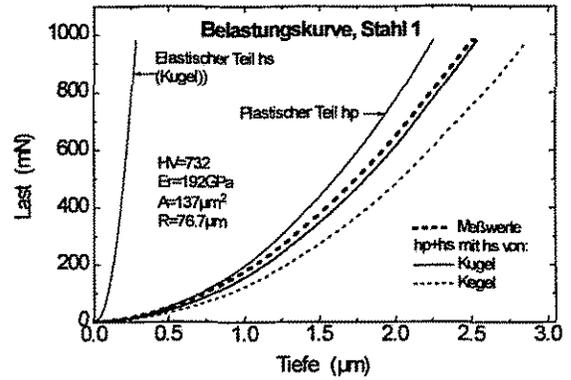


Abb. 17: Modellierung der Belastungskurve von Stahl 1. Der plastische Tiefenanteil folgt aus der Form des Vickersindenters. Die elastischen Anteile sind für verschiedene Indenterformen berechnet.

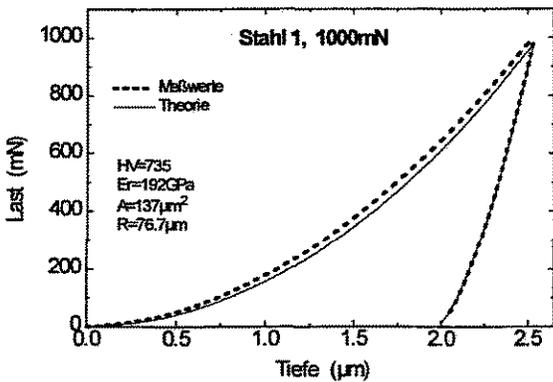


Abb. 18: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Stahl 1 bei einer Last von 1000mN.

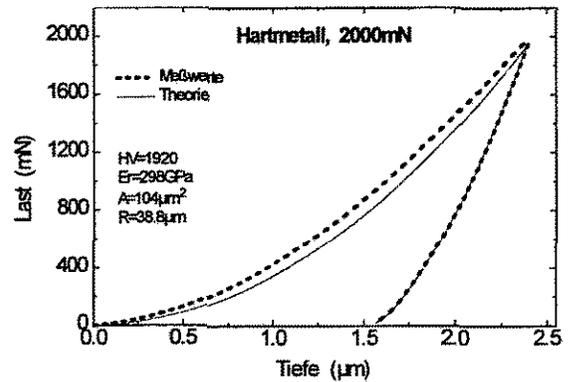


Abb. 19: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Hartmetall bei einer Last von 2000mN

Für kleine Lasten muß die Nadelformkorrektur in die Berechnung der plastischen Tiefe h_p einbezogen werden. Sie wird bei gegebener Kontaktfläche aus der Umkehrfunktion der experimentell ermittelten Flächenfunktion $A=f(h_p)$ (s. Formel (62) in Kapitel 4.4) berechnet. Um die Übereinstimmung zwischen theoretischer Kurve und Meßkurve besser zu zeigen, wird die Tiefenzunahme während der Haltezeit der Last nicht berücksichtigt. Die Härte wird so bestimmt, daß beide Kurven am Punkt maximaler Last übereinstimmen. Das impliziert nicht, daß die beiden Kurven dann auch für geringere Lasten übereinstimmen. Das E-Modul wird mit Formel (17) aus der Kontaktsteifigkeit berechnet. Abb. 20 zeigt das Ergebnis für Stahlprobe 1 bei einer Maximallast von 10mN. Bei Berücksichtigung der Nadelformkorrektur ist die Übereinstimmung mit den Meßdaten auch für kleinere Lasten überraschend gut. Resultate der Modellierung für Quarzglas und synthetisches Kieselglas sind in den Abb. 21 und Abb. 22 zu sehen. Nur beim unteren Teil der Entlastungskurve von Quarzglas gibt es etwas größere Abweichungen von den modellierten Kurven. Wahrscheinlich spielt dabei das Verdichtungs- und Bruchverhalten des Glases eine Rolle, das die Rückfederung innerhalb des Eindrucks verringert.

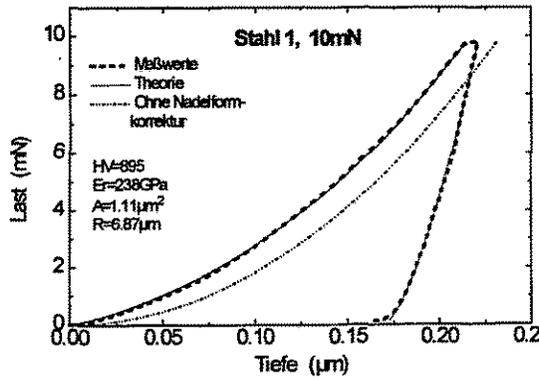


Abb. 20: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Stahl 1 bei geringen Eindringtiefen mit Berücksichtigung der Nadelformkorrektur.

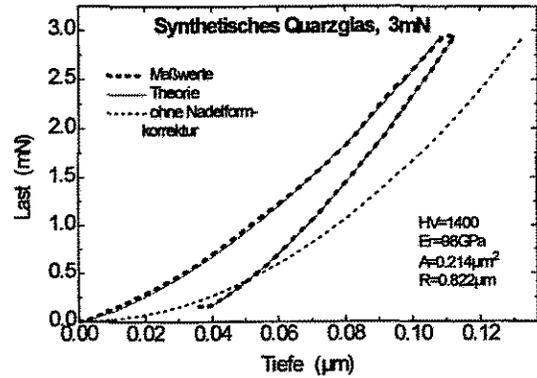


Abb. 21: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von synthetischem Quarzglas bei geringen Eindringtiefen mit Berücksichtigung der Nadelformkorrektur.

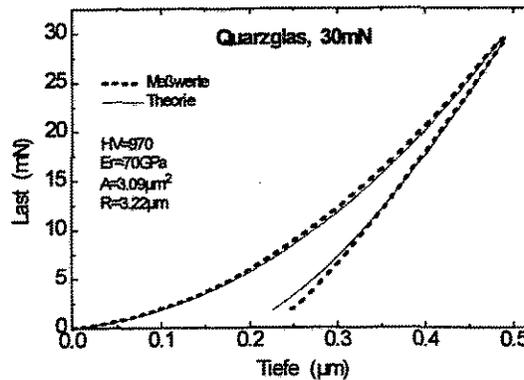


Abb. 22: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Quarzglas mit Berücksichtigung der Nadelformkorrektur.

Aus der korrekten Beschreibung der Entlastungskurven mit dem Modell eines virtuellen Kugelindenters folgt, daß die Kontaktsteifigkeit S eines elastoplastischen Vickerseindrucks der Fläche A_k mit der eines rein elastischen Kugeleindrucks der gleichen Last übereinstimmt, wobei sich der Kugelradius aus Formel (46) ergibt. Dadurch kann die elastische Tiefe h_s aus der gemessenen Steifigkeit mit Formel (35) und $\epsilon=0.75$ auch für elastoplastische Eindrücke richtig berechnet werden. Das ist die Ursache dafür, warum das Modell von Kapitel 3.1.4.4 die richtigen Resultate liefert, obwohl es ursprünglich für die elastischen Verhältnisse von Kegeleindrücken hergeleitet wurde. Außerdem hat das Ergebnis Auswirkungen auf den Einfluß von E-Modul und Härte auf die Tiefen-Last-Funktion. Aus den Formeln für die elastische und plastische Deformation mit Kegeln oder Pyramiden folgt mit (7) und (27) eine $h \sim F^{1/2}$ Proportionalität für die Belastungskurve:

$$h = h_s + h_p = \left(\frac{C_e}{\sqrt{E_r}} + \frac{C_p}{\sqrt{H}} \right) \cdot \sqrt{F} \quad (47)$$

wobei C_e und C_p formabhängige Konstanten für die elastischen und plastischen Anteile der Deformation sind. Diese Proportionalität bleibt für das Modell des virtuellen Kugelindenters mit (5) und (46) erhalten, jedoch ändern sich die H und E_r -Abhängigkeit:

$$h = h_s + h_p = \left(\frac{C_e \cdot \sqrt{H}}{E_r} + \frac{C_p}{\sqrt{H}} \right) \cdot \sqrt{F} \quad (48)$$

Versucht man die Belastungskurve von realen Messungen mit dieser Formel zu fitten, stellt man fest, daß der Fit umso unzulänglicher ist, je geringer die verwendete Last war. Das liegt an den Abweichungen der Indenterspitze von der Idealform, die dazu führt, daß die plastisch deformierte Zone erst bei größeren Lasten voll ausgebildet werden kann und die Härte tiefenabhängig ist. Die plastische, aber auch die elastische Tiefe sind durch die Verrundung der Spitze geringer, als bei idealen Pyramidenspitzen. Die besten Fitergebnisse lassen sich erzielen, wenn ein zusätzlicher Term mit einer $F^{1/3}$ -Proportionalität verwendet wird, die aber z.Z. nicht theoretisch motiviert werden kann. Alle Meßkurven lassen sich auf diese Weise besser fitten, als mit Formel (47) oder (48). Als Beispiel sind die Fitresultate für Stahl 1 bei einer hohen Last von 1000mN (Abb. 23) und für synthetisches Quarzglas bei einer geringen Last von 5mN (Abb. 24) angegeben.

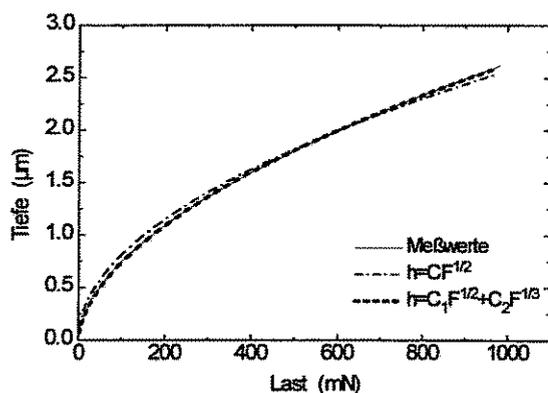


Abb. 23: Fit der gemessenen Tiefen-Last-Funktion von Stahl 1 mit zwei verschiedenen Fitfunktionen.

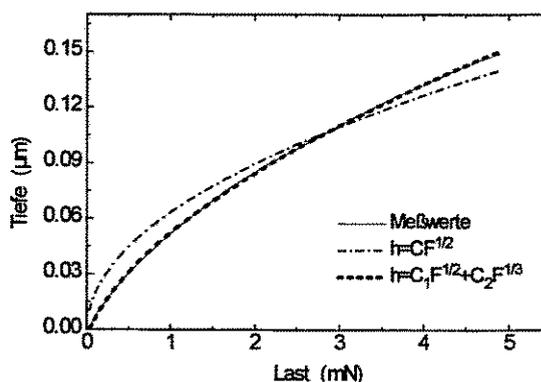


Abb. 24: Fit der gemessenen Tiefen-Last-Funktion von synthetischem Quarzglas mit zwei verschiedenen Fitfunktionen.

3.1.6. Berechnung einer tiefenabhängigen Härte

Die dynamische Härte, die vom SHIMADZU-Härtetester verwendet wird, beinhaltet nicht nur die plastische, sondern auch die elastische Deformation der Oberfläche und läßt daher keinen Vergleich mit konventionellen Härtmessungen zu. Das in Kapitel 3.1.4.4 beschriebene Verfahren zur Berechnung einer korrigierten Härte läßt sich nur für die Maximallast anwenden, da die Steifigkeit nur für diesen Punkt aus der Entlastungskurve ermittelt werden kann. Die Ermittlung einer korrigierten Härte-Tiefen-Funktion erfordert jedoch die kontinuierliche Messung der Steifigkeit. Die meisten Härtetester lassen das nicht zu. Daher wurde eine Methode entwickelt, die die Ermittlung einer korrigierten Härte-Tiefen-Funktion auch mit dem DUH-202 ermöglicht. Sie ist Bestandteil der HAERTE-Software für die Auswertung der Meßdaten.

Aus einer diskreten Anzahl von Meßwerten läßt sich eine Steifigkeit-Tiefen-Funktion ermitteln, indem man die Probe mit verschiedenen Lasten mißt und jeweils die Entlastungskurve für die Berechnung der Steifigkeit verwendet. Die Funktion $S=f(h)$ kann dann durch Approximation der Meßdaten mit einer geeigneten Funktion gewonnen werden. Das ist in Abb. 25 beispielhaft für 4 verschiedene Materialien dargestellt.

Die Steifigkeit sollte für pyramidenförmige Indenter entsprechend Formel (17) eine lineare Funktion der plastischen Tiefe h_p sein. Das trifft jedoch für Abweichungen von der Idealgeometrie nicht mehr zu. Außerdem wird die Steifigkeit als Funktion der Eindringtiefe h benötigt, die auch die elastischen Tiefenanteile enthält. Dadurch gibt es Abweichungen vom linearen Verlauf und der Fit der Meßwerte wurde mit einem Polynom 2. Grades vorgenommen:

$$S(h) = C_1 + C_2h + C_3h^2 \quad (49)$$

Wegen der unbekanntenen Nadelgeometrie für Tiefen unter 40nm und Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Steifigkeit für sehr kleine Lasten ist das lineare Glied der Fitfunktion nicht Null. Wenn für ein bestimmtes Material die Fitkoeffizienten $C_1 - C_3$ bekannt sind, läßt sich für jeden Tiefenmeßwert die plastische Tiefe mit Hilfe von Formel (35) berechnen:

$$h_p = h - \varepsilon \cdot \frac{F(h)}{S(h)} \quad (50)$$

Der plastischen Tiefe kann dann mit der Flächenfunktion $A(h_p)$ der Nadelformkorrektur eine Fläche zugeordnet werden, so daß sich die korrigierte Härte entsprechend der Definition (4) tiefenabhängig berechnen läßt. Abb. 26 vergleicht die dynamische Härte von Quarzglas mit der auf diese Weise ermittelten korrigierten Härte und der Härte ohne Nadelformkorrektur für eine Maximallast von 30mN. Weil der Härtefehler für Tiefen unter 30nm auf über 25% steigt, sind die Werte in diesem Tiefenbereich nicht mehr dargestellt. Während die Härte ohne Nadelformkorrektur für kleine Eindringtiefen wesentlich zu groß ermittelt wird, ist die korrigierte Härte, wie für Quarzglas erwartet, nahezu tiefenunabhängig. Die dynamische Härte steigt für kleine Eindringtiefen ebenfalls stark an und liegt mit ihrem Absolutwert nur bei etwa der Hälfte des Härtewertes von Standard-Vickershärtemessungen. Durch das Ausmessen der Eindruckdiagonalen von 100mN Eindrücken mit Hilfe von REM-Aufnahmen (s. Abb. 27) wurde für das Quarzglas eine Härte von $(997 \pm 60) \text{kp/mm}^2$ ermittelt. Abb. 28 vergleicht die Härte-Tiefen-Funktion für die Materialien, für die die Steife-Tiefen-Funktion in Abb. 25 angegeben wurde. Für einkristallines Silizium und Quarzglas ist die Härte im gemessenen Tiefenbereich nahezu tiefen-unabhängig. Dagegen nimmt die Härte der Stahlprobe 1 mit zunehmender Tiefe leicht und bei Magnesium deutlich ab. Letzteres ist im gewählten Abbildungsmaßstab nicht zu erkennen (s. dazu Kapitel 4.1).

Fließprozesse, die während der Haltezeit der Last auftreten, werden in der Härte-Tiefen-Funktion nicht berücksichtigt. Daher sind die Härtewerte etwas größer als der korrigierte Härtewert, der für die Maximaltiefe berechnet wird. Der relative Tiefenzuwachs während der Haltezeit hängt vom Material und der Eindringtiefe ab und liegt für die meisten Materialien unter 2%.

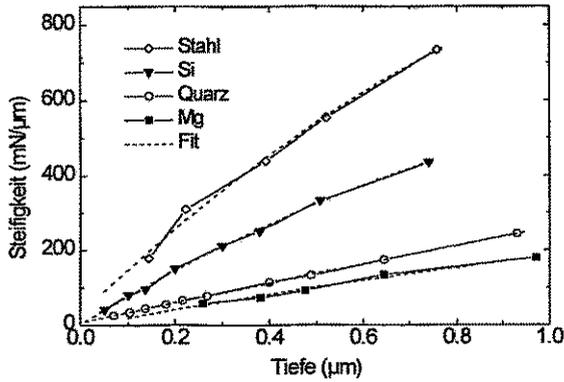


Abb. 25: Bei verschiedenen Maximallasten gemessene Steifigkeiten von vier Materialien in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Der Fit erfolgte mit einem Polynom 2. Ordnung.

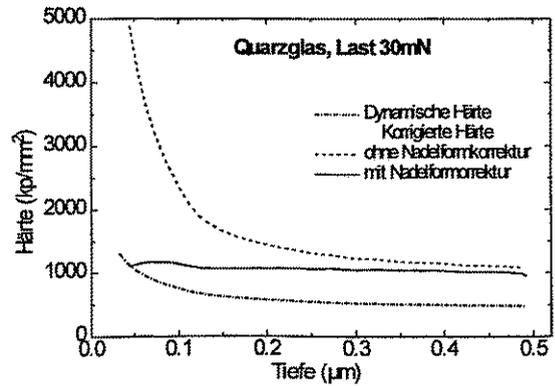


Abb. 26: Vergleich der Härte-Tiefen-Funktionen von Quarzglas mit und ohne Korrekturen.

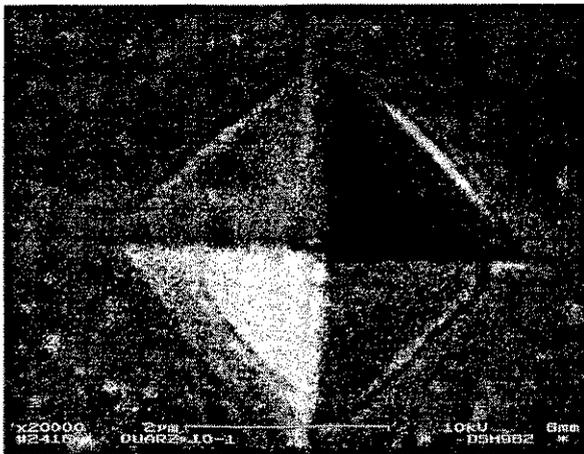


Abb. 27: REM-Aufnahme eines Härteeindrucks in Quarzglas mit 100mN Last

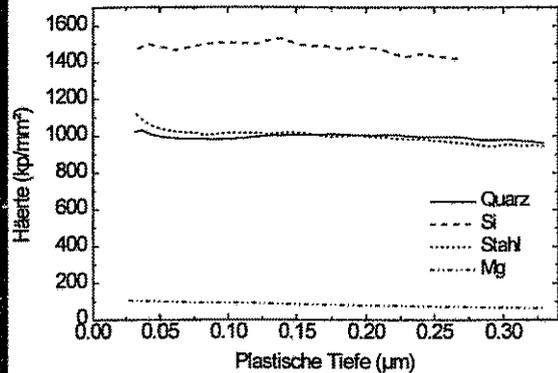


Abb. 28: Korrigierte Härte-Tiefen-Funktionen der vier Materialien von Abb. 25.

Eine zweite Möglichkeit, eine tiefenabhängige, korrigierte Härte zu berechnen, folgt aus dem Modell des virtuellen Kugeleindrucks, wenn man es mit Materialien zu tun hat, deren E-Modul tiefenunabhängig ist oder sich in der Tiefe nur wenig ändert. Mit diesem Modell erhält man die theoretische Eindringtiefe nach Formel (48) aus der Härte und dem E-Modul der Probe. Das E-Modul bestimmt man für die Maximaltiefe aus dem Tangentenanstieg der Entlastungskurve bei F_{max} . Durch Variation der Härte H kann die berechnete Tiefe h lastabhängig an die gemessene Eindringtiefe angefitzt werden. Dabei ist auch die Nadelformkorrektur zu berücksichtigen.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man keine Messungen bei zusätzlichen Lasten benötigt, um die tiefenabhängige Steifigkeit zu ermitteln. Es ergibt auch dann noch sinnvolle Resultate, wenn der elastische Anteil an der Eindringtiefe klein ist, wie z.B. bei Aluminium, und das E-Modul um bis zu 20% variiert. Abb. 29 vergleicht die tiefenabhängige Härte von Quarzglas nach diesem Verfahren gegenüber den Ergebnissen nach

der obigen Methode. Die Unterschiede betragen maximal 6%. Das Verfahren ermöglicht auch die Ermittlung der Nadelformkorrektur, wenn außer dem E-Modul auch die Härte als konstant angenommen wird und man die der Tiefe zugeordnete Eindruckfläche so variiert, daß theoretische und gemessene Tiefe übereinstimmen.

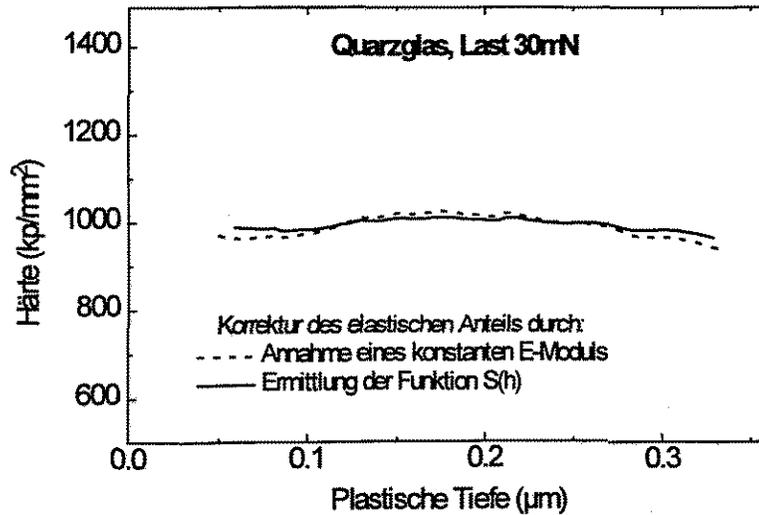


Abb. 29: Vergleich der Härte-Tiefen-Funktion von Quarzglas, berechnet mit Annahme eines konstanten E-Moduls bzw. mit der $S(h)$ -Funktion

3.1.7. Eine neue Methode für die Separation von elastischer und plastischer Deformation

Die Möglichkeit der Beschreibung von Be- und Entlastungskurven mit dem Modell eines virtuellen Kugelindenter erlaubt die Entwicklung einer neuen Methode für die Separation von elastischer Oberflächendeformation h_s und plastischer Tiefe h_p . Sie benötigt nicht die Kontaktsteifigkeit und den ϵ -Wert für die Berechnung einer korrigierten Härte wie die in Kapitel 3.1.4.4 beschriebene Methode von Oliver und Pharr.

Die Berechnung der Steifigkeit S aus dem Tangentenanstieg der Entlastungskurven am Punkt maximaler Last ist empfindlich von Fehlereinflüssen an diesem Punkt und der Berechnungsmethode des Anstiegs abhängig. Eine integrale Methode, die eine große Zahl von Meßpunkten in die Berechnung einbezieht, ist daher von Vorteil. Aus dem Modell des virtuellen Kugelindenter folgt, daß die Entlastungskurve mit der Funktion

$$F = C \cdot (h - b)^{3/2} \quad (51)$$

gefittet werden kann, mit C und b als Fitparameter. Landau und Lifschitz [48] weisen darauf hin, daß diese Beziehung nicht nur für Kugeln gilt, sondern auch für beliebige andere konvex gekrümmte Körper. Ein Problem stellt die genaue Ermittlung der Nullstelle b der Funktion dar. Wenn es bei der elastischen Rückfederung zu Abweichungen vom Idealverhalten kommt, so zeigen sie sich fast ausschließlich in der unteren Hälfte der Entlastungskurve, die stärker vom Rückfederungsverhalten innerhalb des Eindrucks bestimmt ist. Daher wer-

den nur die oberen 60% der Entlastungskurve für den Fit mit Formel (51) verwendet. Abb. 30 zeigt das Ergebnis eines Fits für Quarzglas bei einer Maximallast von 10mN mit einer deutlichen Abweichung von dem theoretischen Verlauf im unteren Teil der Kurve.

Für elastische Kugeleindrücke gilt $h_e=2h_s$, so daß die Größe h_s aus $h_s = (h_{max} - b)/2$ folgt. Mit $h_p=h_{max} - h_s$ ergibt sich daraus die plastische Tiefe. Natürlich ist auch ein Fit der Entlastungskurve mit einem beliebigen Exponent m anstelle von $3/2$ möglich, doch für eine solche Funktion ist das Verhältnis der elastischen Deformation oberhalb und unterhalb der Kontaktfläche nicht bekannt.

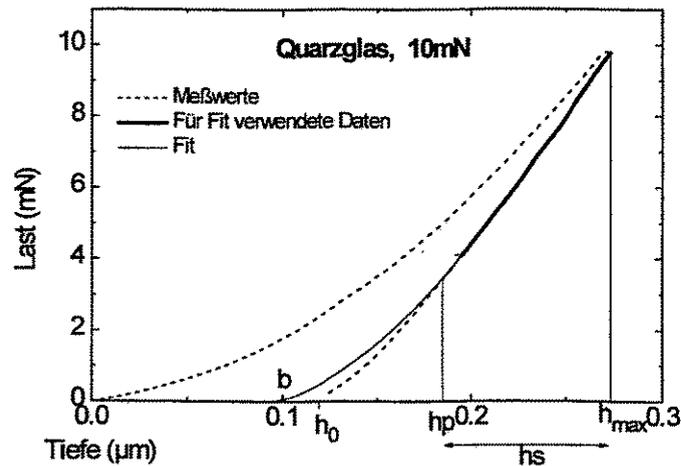


Abb. 30: Erläuterung des Modells für die Separation von elastischer und plastischer Tiefe anhand von Meßwerten von Quarzglas.

Die Integration der Gleichung (51) ergibt die elastische Energie bei idealer elastischer Deformation $W_{e_{id}}$. Wenn man die wiedergewonnene elastische Energie, die man aus der Fläche unter der Entlastungskurve erhält, mit der Energie $W_{e_{id}}$ (=Fläche unter der theoretischen Kurve) ins Verhältnis setzt, bekommt man eine Größe R_E als Indikator für die Genauigkeit des Modells. Sie enthält zusätzliche Informationen über den Rückfederungsprozeß. Für $R_E < 1$ ist die Rückfederung des Eindruckbodens geringer als erwartet, was auf die Bildung von Rissen, das Vorhandensein von Druckspannungen oder andere Störungen hinweist. Ist $R_E > 1$, existieren zusätzliche elastische Komponenten, die durch ein unsymmetrisches Spannungsfeld, Zugspannungen in der Oberfläche oder ein tiefenabhängiges E-Modul verursacht sein können. Auch druckinduzierte Phasentübergänge wie bei Silizium (s. [89] und [90]) oder Verdichtungsprozesse wie bei Quarzglas bewirken einen Wert $R_E \neq 1$. Sie werden jedoch erst im unteren Teil der Entlastungskurve wirksam und beeinflussen das Ergebnis des Fits kaum, wenn nur die oberen 60% der Kurve verwendet werden.

Für die Berechnung des E-Moduls mit Hilfe von Formel (17) ist die Kenntnis der Kontaktsteifigkeit erforderlich. Sie ergibt sich als 1. Ableitung von (51) am Punkt maximaler Tiefe. Diese Berechnungsweise unterscheidet sich nicht von der bisher verwendeten Methode aus Kapitel 3.1.4.4, außer, daß immer der Exponent $m=3/2$ anstelle eines allgemeinen Wertes für m verwendet wird.

Tabelle 10: Vergleich der Ergebnisse für elastische Oberflächendeformationstiefe h_s , Härte und E-Modul nach Berechnungsmethode 1 und 2. R_E ist das Verhältnis aus gemessener elastischer Energie und der mit dem Integral von Formel (51) berechneten Energie.

		Methode 1	Methode 2	Methode 1	Methode 2	Vickers	Meth. 2	Meth. 1	Meth. 2
Material	Last/mN	h_s (μm)	h_s (μm)	H(kp/mm ²)	H(kp/mm ²)	HV	R_E	E_r (GPa)	E_r (GPa)
Stahl 1	1000	0.280	0.282	732 \pm 7	733 \pm 7	748 \pm 12	0.987	191	192
Stahl 2	2000	0.320	0.323	269 \pm 11	269 \pm 11	250 \pm 12	1.003	153	153
Hartmetall	2000	0.424	0.435	1940 \pm 30	1925 \pm 29	1921 \pm 87	1.002	298	304
Stahl 1	10	0.023	0.025	825 \pm 51	835 \pm 52		1.042	259	252
Stahl 1	100	0.099	0.095	874 \pm 13	862 \pm 13		0.977	200	211
Syn. Quarz	3	0.042	0.043	1272 \pm 57	1291 \pm 58		0.991	98	97
Syn. Quarz	10	0.090	0.081	1483 \pm 34	1340 \pm 31		1.003	91	98
Syn. Quarz	30	0.143	0.145	1248 \pm 14	1259 \pm 15		0.997	90	90
Quarzglas	3	0.053	0.053	953 \pm 18	958 \pm 18		0.932	68	69
Quarzglas	30	0.169	0.161	1000 \pm 15	955 \pm 14		0.945	68	71
Quarzglas	100	0.307	0.299	968 \pm 14	944 \pm 13	997 \pm 60	0.951	68	70
Silizium	3	0.030	0.026	1193 \pm 48	1117 \pm 45		1.123	135	153
Silizium	30	0.086	0.084	1233 \pm 39	1216 \pm 38		1.119	148	153
Silizium	100	0.167	0.166	1179 \pm 12	1175 \pm 12		1.082	131	140

Die Ergebnisse für elastische Oberflächendeformation, Härte und E-Modul, die sich nach Methode 1 aus Kapitel 3.1.4.4 (mit $\epsilon=0.75$) und der hier vorgeschlagenen neuen Methode 2 ergeben, sind in Tabelle 10 für verschiedene Materialien und Lasten gegenübergestellt. Außerdem werden die Ergebnisse mit konventionellen Vickershärte-Messungen verglichen. Die Unterschiede zwischen beiden Methoden sind gering (die größte Differenz für h_p ist 11nm bei einer Last von 2000mN), was zeigt, daß beide Methoden anwendbar sind. Die reduzierten E-Modul Werte von Methode 2 stimmen trotz der geringen Tiefenunterschiede besser mit den Literaturwerten von 70GPa für Quarzglas und 150GPa für Silizium überein.

Sowohl Methode 1 als auch Methode 2 werden im folgenden für die Auswertung von Messungen an ionen-implantiertem Magnesium verwendet.

3.2. Verschleißmessungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip

Eine wegen ihres einfachen Aufbaus häufig angewendete Verschleißmeßmethode basiert auf dem Stift-auf-Scheibe Prinzip. Auf die mit einer Geschwindigkeit v rotierende scheibenförmige Probe wird im Abstand r vom Mittelpunkt ein Stift als Prüfkörper gedrückt, der mit einer Last F belastet wird. Die Spitze des Stiftes hat einen Radius R . Der Verschleiß von Probe, Prüfkörper oder von beiden Materialien führt zu einem Materialabtrag und einer Änderung der Höhe des Stiftes gegenüber der Scheibe. Die Höhenänderung kann z.B. durch einen induktiven Wegaufnehmer gemessen werden und dient zur Charakterisierung des Verschleißvorganges. Oft liegt sie jedoch im Bereich weniger Mikrometer und wird überlagert von thermischen Driften der Versuchsanordnung, Schwingungseinflüssen, der Welligkeit der Probenoberfläche und Ungenauigkeiten bei der Probeneinspannung. Daher ist es günstiger, den Materialabtrag von der Probe durch Wägen zu bestimmen oder die Verschleißspur mit einem Profilometer zu messen. Allerdings ist auf diese Weise keine kontinuierliche Messung möglich. Häufig verwendet man die Tiefe der Verschleißspur nach einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen oder nach einer bestimmten Meßzeit, um einen Vergleich mit anderen Proben herzustellen oder den zeitlichen Verlauf des Verschleißes zu charakterisieren. Für ionenimplantierte Schichten mit Dicken unter $1\mu\text{m}$ ist die Messung der Höhenänderung zu ungenau für die Ermittlung des Verschleißvolumens. Eine plötzliche Höhenänderung erlaubt jedoch Rückschlüsse auf Änderungen des Verschleißmechanismus oder den Abtrag der implantierten Schichten.

Eine weitere Kenngröße des Verschleißes ist die Reibkraft, die direkt als die auf den Stift wirkende Tangentialkraft mit einem Kraftaufnehmer gemessen werden kann. Sie wird kontinuierlich ermittelt und erlaubt ebenfalls Aussagen über Änderungen im Verschleißmechanismus oder über den Abtrag von Schichten.

Als Prüfkörper werden meist Kugeln aus Stahl, Hartmetall oder Keramik verwendet, die am Stiftende befestigt werden. Wenn sie einen merklichen Verschleiß aufweisen, kann auch das Volumen der abgeschliffenen Kugelkappe als Kenngröße für den Verschleiß verwendet werden. Der Durchmesser des abgeschliffenen Bereiches d läßt sich leicht im Mikroskop ausmessen. Aus ihm und dem Kugelradius R folgt das Volumen V der Kugelkappe nach:

$$V = \frac{2}{3} \pi \cdot R^3 - \sqrt{4R^2 - d^2} \cdot \left(\frac{1}{3} \pi \cdot R^2 + \frac{1}{24} \pi \cdot d^2 \right) \quad (52)$$

Trotz des einfachen Versuchsprinzips haben eine Vielzahl von Parametern Einfluß auf das Ergebnis. Außer von Last, Geschwindigkeit, Radius der Stiftposition auf der Probe sowie Material und Form des Prüfkörpers hängt es auch von der Luftfeuchte, Temperatur, Rauigkeit, Welligkeit und Sauberkeit der Probenoberfläche, Schwingungseinflüssen und anderen Größen ab. Daher sind meist nur Relativvergleiche bei reproduzierbaren Versuchsbedingungen möglich und Ergebnisse, die an verschiedenen Anlagen ermittelt wurden, sind kaum vergleichbar.

3.3. Messung von Reibung und Verschleiß mit einer vibrierenden Diamantnadel

Magnesium weist nur eine geringe Härte auf. Daher kommt es bereits bei geringen Lasten zu starken Verschleißerscheinungen und eine Messung mit konventionellen Verschleißmeßgeräten ist oft nicht möglich. Außerdem sind die ionenimplantierten Flächen klein und erlauben teilweise keine Verschleißmessungen mit den üblichen Meßverfahren. Um trotz dieser Schwierigkeiten Verschleißmessungen an ionenimplantierten Schichten von Magnesium vornehmen zu können, wurde für die vorliegenden Untersuchungen ein neues Meßverfahren entwickelt, das einen Scratchtester mit vibrierender Diamantnadel für die Messung des Reibungs- und Verschleißverhaltens nutzbar macht (s. Kapitel 4.5). Um die Eindringtiefe und die Spannungen unter der Nadel gering zu halten, wurde mit dem größten verfügbaren Nadelradius von $100\mu\text{m}$ gearbeitet. Es wurde eine spezielle Software geschrieben, die es erlaubt, mehrere Messungen zu mitteln und damit statistische Schwankungen durch äußere Einflüsse und Materialinhomogenitäten zu verringern.

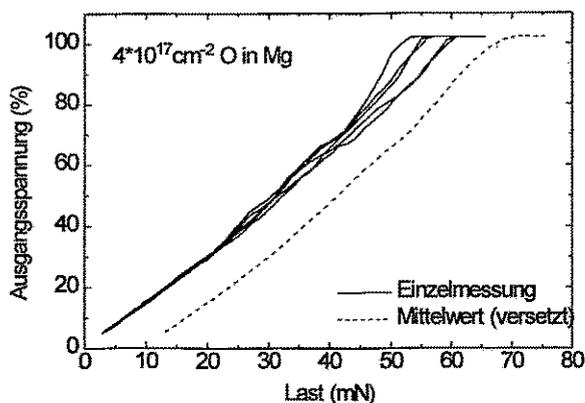


Abb. 31: 5 Meßkurven und Mittelwertskurve von Scratchtests auf O-implantiertem Magnesium



Abb. 32: Scratchspur in O-implantiertem Mg bei einer Amplitude von $20\mu\text{m}$ und einer Vorschubgeschwindigkeit des Tisches von $2\mu\text{m/s}$

Abb. 31 zeigt 5 Meßkurven und den berechneten Mittelwert von einer O-implantierten Mg-Probe und Abb. 32 eine zugehörige Scratchspur. Für kleine Lasten ist der Unterschied zwischen den Kurven gering. Das weist auf einen vernachlässigbaren Einfluß von Oberflächenrauigkeiten und Probeninhomogenitäten hin. Durch die Mittelung lassen sich die Kurven auch bezüglich höherer Lasten sinnvoll auswerten.

Aus den Mittelwerten, die mit der Software auch geglättet, gespeichert und grafisch ausgewertet werden können, wird ein lastabhängiger Reibungskoeffizient berechnet, der als Meßgröße für den Verschleiß verwendet wird. Seine Definition und die Art der Berechnung ergeben sich aus den folgenden Überlegungen.

Unter Verschleiß wird die schrittweise Entfernung von Oberflächenmaterial durch wiederholte Reibvorgänge verstanden.

Bei zunehmender Last erreicht die Nadel größere Tiefen, so daß ein lastabhängiger Reibungskoeffizient Tiefeninformationen liefert. Eine Aussage über das Verschleißvolumen ist mit dem Meßverfahren jedoch nicht möglich. Die Ermittlung des Reibungskoeffizienten nach Formel (63) (s. Kapitel 4.5) erlaubt nur die Berech-

nung des Wertes für die Sättigungslast, sofern innerhalb des Lastbereiches ein Stillstand der Nadel erreicht wird. Daher wird folgendes Verfahren angewendet: Die Meßkurven werden differenziert und mit Hilfe des Tangentenanstiegs werden die Schnittpunkte der Tangenten mit der 100%-Linie des Spannungssignals errechnet. Sie ergeben Lasten, die als Sättigungslasten für den jeweiligen Belastungspunkt interpretiert werden können. Formel (63) modifiziert sich zu

$$\mu(F) = \frac{k \cdot X_0 \cdot V'(F)}{V_{\max} - V + V'(F) \cdot (F - F_0)} \quad (53)$$

mit V_{\max} als Sättigungsspannung, V' als 1. Ableitung der Meßkurve am Punkt (F, V) und F_0 als interpolierter Nullpunkt der gemessenen Kurve. Da die Datenaufzeichnung erst bei Lasten von 2-5mN einsetzt, ist F_0 nicht immer Null.

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens zu testen, wurde der Einfluß der verschiedenen Meßparameter durch Messungen an mehreren Proben geprüft. Abb. 33 zeigt Meßkurven von 3 verschiedenen polierten Stahlproben und einer Hartmetallprobe, die bei einer Schwingungsamplitude von 20µm und ohne Tischbewegung ($SS=0\mu\text{m/s}$) gemessen wurden. Sie wurden aus jeweils 5 Einzelmessungen gemittelt. Die zugehörigen lastabhängigen Reibungskoeffizienten sind in Abb. 34 zu sehen. Es ist ersichtlich, daß das Verfahren recht empfindlich auf unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten reagiert. Die Änderungen der Reibungskoeffizienten bei kleinen Lasten sind hauptsächlich auf unterschiedliche Oxidschichten zurückzuführen.

Abb. 35 zeigt den Einfluß der Schwingungsamplitude auf die Meßkurven am Beispiel von Glas. Bei kleinerer Amplitude wird die Sättigungslast eher erreicht, da die treibende Kraft geringer ist. Die Vorschubgeschwindigkeit des Tisches betrug in allen Fällen 2µm/s. Im Verhältnis zur mittleren Geschwindigkeit der Nadelschwingung von 1200µm/s ist die Vorschubgeschwindigkeit des Tisches gering. Während einer halben Schwingungsperiode bewegt sich der Tisch um 33nm. Trotzdem wird ständig neues Material durch die Nadel erfaßt, was eine zusätzliche Kraft erfordert, die mit der Tiefe zunimmt und zu einer Erhöhung der Reibung führt. Das wird in Abb. 36 deutlich, die Messungen an Glas mit 2µm/s und 5µm/s Vorschubgeschwindigkeit vergleicht. Um das Materialverhalten bei der zusätzlichen Scherkraft zu erfassen, wurden alle Magnesiumproben bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2µm/s gemessen.

Die Schwingung der Nadel bewirkt eine zusätzliche Tangentialkraft und ein Maximum der Scherspannung an der Oberfläche. Die Proben werden plastisch deformiert, sobald die Fließspannung Y überschritten wird. Da das Material durch die Tangentialkraft leicht verschoben wird, erreicht die Eindringtiefe größere Werte, als bei einer reinen Normalkraft F_N . Es gilt nicht, wie bei Kugelindrücken ohne Tangentialkraft (s. Kapitel 3.1.4.3)

$$\frac{F_N}{\pi a^2} = 3Y, \quad \text{sondern} \quad \frac{F_N}{\pi a^2} \approx Y \quad (54)$$

mit a als Kontaktflächenradius. Die Kontaktfläche ist bei vibrierender Nadel nicht kreisförmig und a ergibt sich in diesem Fall als halbe der Breite der Scratchspur. Durch den Zusammenhang zwischen Härte und Fließspannung $HV=3Y$ kann die Eindringtiefe bei bekanntem Kugelradius aus der Härte abgeschätzt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 37 für verschiedene Lasten dargestellt. Bei einer Härte von Magnesium von rund 40kp/mm² ist eine Eindringtiefe von 570nm bei einer Last von 50mN zu erwarten. Das entspricht der Dicke der

implantierten Schichten, so daß der Einfluß der Implantation auf die mechanischen Eigenschaften mit diesem Verfahren gut bestimmt werden kann. Die Tiefenprofile für reines und O-implantiertes Mg wurden senkrecht und parallel zu den Eindrücken für verschiedene Lasten gemessen. Sie sind in Kapitel 5.4.2 in Abb. 77 und Abb. 78 dargestellt.

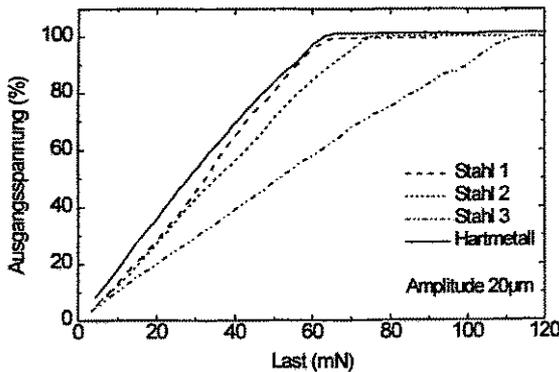


Abb. 33: Meßkurven des Scratchtesters von 3 verschiedenen Stahlproben und einer Hartmetallprobe. $SS=0\mu\text{m/s}$, $DS=1\mu\text{m/s}$, $R=100\mu\text{m}$

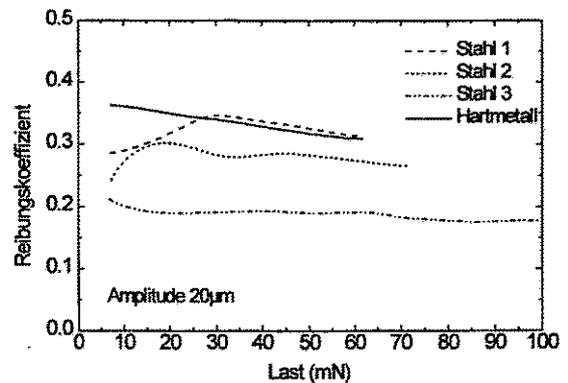


Abb. 34: Lastabhängige Reibungskoeffizienten der 3 Stahlproben und der Hartmetallprobe.

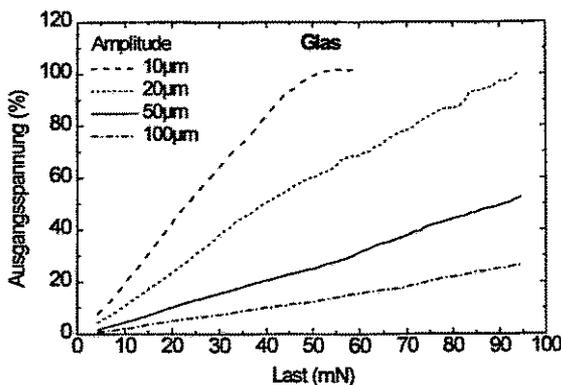


Abb. 35: Abhängigkeit des Anstieges der Scratchkurven von der Schwingungsamplitude am Beispiel von Glas

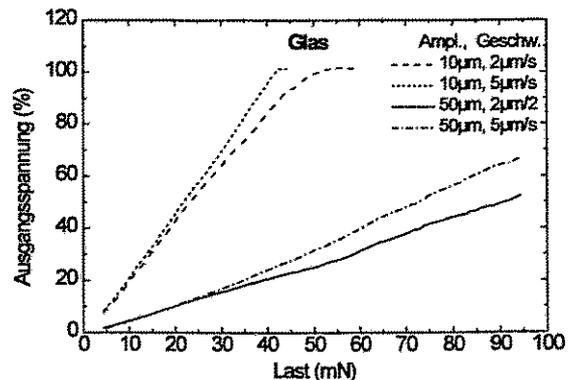


Abb. 36: Abhängigkeit des Anstieges der Scratchkurven von der Vorschubgeschwindigkeit des Tisches am Beispiel von Glas

Umgekehrt kann durch Messen des Kontaktflächenradius a aus den Tiefenprofilen senkrecht zur Schwingungsrichtung auch die Härte ermittelt werden. Die Aufwölbungen am Eindruckrand sind dabei zu berücksichtigen. Mit $HV=3Y$ und Formel (54) folgt $HV=3 \cdot F / \pi a^2$. Abb. 38 zeigt das Ergebnis der Rechnungen für Magnesium. Die so ermittelte Härte für reines Magnesium von 38kp/mm^2 stimmt mit den Werten von Vickers-Härtmessungen von 37.8kp/mm^2 (bei 3g Last) gut überein. Die theoretischen Voraussagen für die Eindringtiefe werden somit erfüllt.

Die obigen Untersuchungen zeigen, daß der Scratchtester SST-101 für die Untersuchung des Reibungs- und Verschleißverhaltens von ionenimplantiertem Magnesium geeignet ist. Es werden nur kleine Probenbereiche für die Messung benötigt und die Ermittlung eines lastabhängigen Reibungskoeffizienten erlaubt gleichzeitig eine tiefenempfindliche Messung.

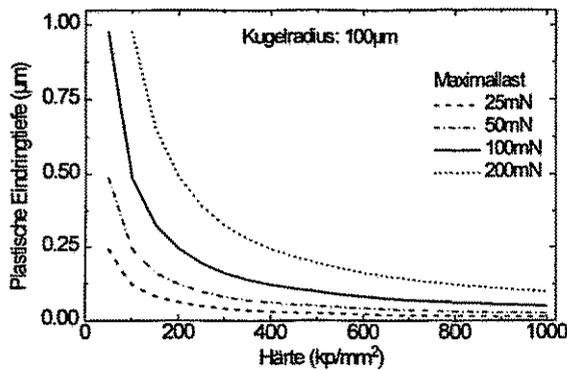


Abb. 37: Theoretische Eindringtiefe für eine kugelförmige Nadel mit 100µm Radius in Abhängigkeit von der Substrathärte

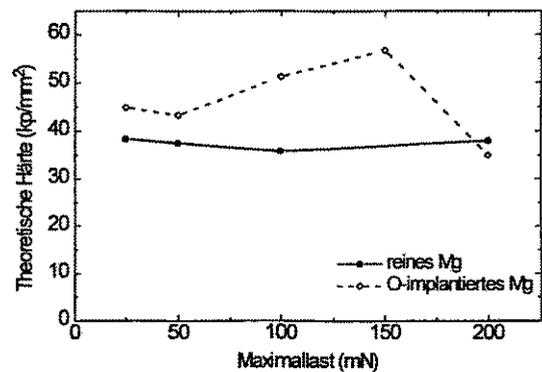


Abb. 38: Theoretische Härte von reinem und O-implantiertem Mg, berechnet aus dem Durchmesser der Scratchspuren

3.4. Korrosionsmessungen

Wenn ein Metall in eine wäßrige Lösung eintaucht, existiert normalerweise kein Gleichgewicht zwischen den Ionen der Lösung und der Metalloberfläche. Das bedeutet, daß entweder Metallatome in Lösung gehen und dabei ihre Valenzelektronen zurücklassen oder es scheiden sich Ionen ab bzw. reagieren mit den Atomen der Metalloberfläche. Welcher Vorgang abläuft, hängt von dem Standardpotential des Metalls und der in der Lösung befindlichen Ionen ab. In einer Anordnung, in der zwei elektrisch verbundene Elektroden in die wäßrige Lösung getaucht werden, wobei die eine Elektrode das untersuchte Metall ist, kommt es zum Stromfluß, sofern kein Gleichgewicht herrscht. Meist befinden sich nicht nur Ionen des untersuchten Metalls in der Lösung, sondern auch H^+ , OH^- oder andere Metallionen. Es laufen dann zwei oder mehrere verschiedene Reaktionen an den Elektrodenoberflächen ab und man spricht von einer Mischelektrode. Korrosion ist nur möglich, wenn die Gleichgewichts- oder Ruhepotentiale E_R der Teilreaktionen unterschiedlich groß sind. Bei der Untersuchung von Mg sind die beiden relevanten Teilreaktionen während der Korrosionsmessung die Oxidation von Mg, d.h. die Lösung positiver Mg-Ionen im Elektrolyten und die Reduktion positiver H-Ionen zu Wasserstoff.

Der meßbare Strom oder besser die Stromdichte ergibt sich als Summe der Einzelstromdichten und kann bei reinen Durchtrittsreaktionen (s. [91]) berechnet werden nach

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (55)$$

mit n - Ladungsaustauschzahl

T - Temperatur

F - Faradaykonstante

j_0 - Austauschstromdichte bzw. stationäre Korrosionsstromdichte

R - molare Gaskonstante

α - Durchtrittsfaktor

η - Überspannung = Spannungsdifferenz zum Ruhepotential

Der Durchtrittsfaktor liegt bei den meisten Metallen zwischen 0.4 - 0.6 (s. [91]). Wenn beide Teilströme mit umgekehrtem Vorzeichen gleich groß sind, fließt kein extern meßbarer Strom und man spricht bei j_0 von der stationären Korrosionsstromdichte und beim zugehörigen Potential vom freien Korrosionspotential (Abb. 39).

Die Stromdichte steht in direktem Zusammenhang mit der Abtrage rate des Materials und kann als Maß für die Korrosion verwendet werden. Für Korrosionsmessungen verwendet man daher Stromdichte-Potentialkurven. Einem elektrochemischen System wird mit Hilfe eines Potentiostaten eine Überspannung aufgeprägt, welche sich zeitlich linear zwischen zwei vorgewählten Umkehrpotentialen ändert. Gleichzeitig wird der Summenkorrosionsstrom gemessen. Wird das Potential mehrmals zwischen den beiden Umkehrpotentialen im Abstand von mehreren 100mV bis einigen V hin- und hergefahren, spricht man von **Zyklovoltammetrie**. Sie stand als Meßverfahren für die vorliegenden Untersuchungen zur Verfügung. Sie hat jedoch den Nachteil, daß bei größeren aufgeprägten Überspannungen die Stromdichten relativ groß werden. Das entspricht nicht den natürlichen Umgebungsbedingungen und dünne Schichten, wie sie bei der Ionenimplantation erzeugt werden, werden bereits innerhalb des ersten Zyklus zerstört. Vorteilhaft ist die geringe Meßzeit von wenigen Minuten.

Bei einem anderen Verfahren, den **Polarisationswiderstands-Messungen**, werden geringe Überspannungen von wenigen mV in schnellem Wechsel durchfahren und ein zeitabhängiger Polarisationswiderstand R_P bestimmt, aus dem die Korrosionsstromdichte abgeleitet werden kann [92], [93]. R_P wird aus dem Anstieg der Stromdichte-Potentialkurve am freien Korrosionspotential berechnet. Für geringe Überspannungen vereinfacht sich (55) zu

$$j = R_P \cdot \eta \quad \text{mit} \quad R_P = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot j_0} \quad (56)$$

Da der Korrosionsstrom an diesem Punkt nur gering ist, dauern solche Messungen Stunden oder Tage. Die Messungen sind jedoch besser mit dem Korrosionsverhalten in natürlichen Umgebungen zu vergleichen.

Um vergleichbare Spannungswerte unter wechselnden Meßbedingungen messen zu können, wird das Potential in Bezug auf eine Referenzelektrode gemessen. Oft wird eine Kalomelektrode verwendet, die mit gesättigtem Kaliumchlorid arbeitet. Ihr Potential liegt bei +244mV, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode. Die stationäre Korrosionsstromdichte kann aus der Stromdichte-Potentialkurve mit Hilfe der Tafelgeraden bestimmt werden (s. dazu [91]). Beim Vergleich von Proben mit denselben Teilreaktionen ist die Korrosion umso schwächer, je geringer der Anstieg der Stromdichte-Potentialkurve ist. Die Dicke d des abgetragenen Materials läßt sich durch zeitliche Integration der Stromdichte der Teilreaktion Mg-Auflösung nach der Formel

$$d = \frac{\int j \cdot dt}{n \cdot e^- \cdot N_T} \quad (57)$$

berechnen, mit n als Ionenladung (2 für Mg) und e^- als Elementarladung.

Da während der Messung Wasserstoffionen in molekularen Wasserstoff umgewandelt werden, ändert sich in ungepufferten Lösungen der pH-Wert. Das hat Einfluß auf die Stromdichte-Potentialkurve, da sich die Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktionen an der Probenoberfläche ändern. Im basischen Bereich kommt es oft zu einer Passivierung durch Bildung der Metalloxide.

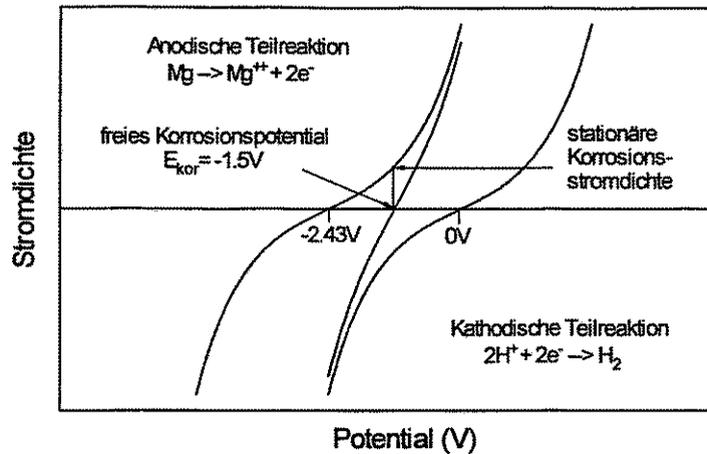


Abb. 39: Schematische Stromdichte-Potentialbeziehung für eine binäre Misch-elektrode mit den Teilreaktionen Mg-Auflösung und H_2 -Abscheidung

4. Experimentelles

4.1. Charakterisierung des Probenmaterials

Für die Implantationsexperimente wurde kommerzielles polykristallines Magnesium der Firma Johnson Matthey GmbH verwendet. Es lag in Stangenform mit einem Durchmesser von 32mm vor. Die Reinheit beträgt 99.8%. Die Ergebnisse einer Losanalyse bezüglich der Grenzwerte für Verunreinigungen sind in Tabelle 11 angegeben.

An Proben von 2 verschiedenen Stangen wurde eine Korngrößenanalyse durchgeführt. Sie wurden poliert und in alkoholischer Essigsäure geätzt. Für die eine Probe ergab sich aus 226 vermessenen Körnern eine mittlere Korngröße nach dem Sehenschnittlängenverfahren [94] von $32.2\mu m$. Die Verteilung ist in Abb. 40 angegeben. Bei der anderen Probe wurden größere Körner gefunden. Die mittlere Sehnenlänge aus 1013 Messungen betrug $48.8\mu m$ und die größte Sehnenlänge war $135\mu m$.

Die Dichte von Magnesium beträgt $1.74g/cm^3$ und ist in geringen Grenzen vom Herstellungsprozeß abhängig. Um die Festigkeitswerte zu ermitteln, wurde ein Zugversuch durchgeführt. Die Meßlänge für den Dehnungsaufnehmer war 30mm bei einem Probendurchmesser von 5.1mm und einer Gesamtlänge von 65mm. Die Zuggeschwindigkeit lag bei 0.1mm/min. Abb. 41 zeigt das ermittelte Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Daraus ergeben sich die in Tabelle 12 angegebenen mechanischen Kenngrößen.

Tabelle 11: Ergebnisse der Losanalyse von Mg

Element	maximale Verunreinigung
Al	< 0.05%
Ca	< 0.05%
Cu	< 0.02%
Fe	< 0.05%
Mn	< 0.15%
Pb	< 0.01%
Si	< 0.05%
Sn	< 0.01%

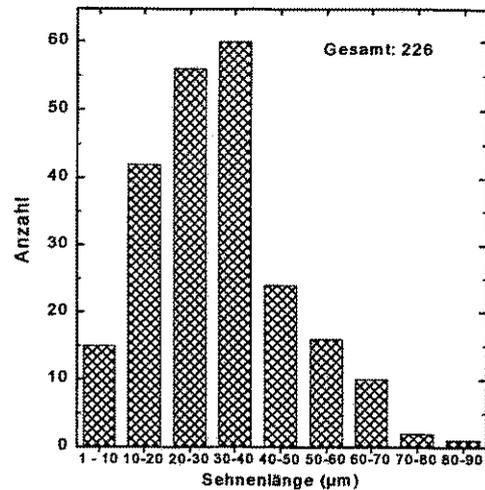


Abb. 40: Korngrößenverteilung der Mg-Probe nach dem Schnenschnittlängenverfahren

Die Ermittlung des E-Moduls ist unter den Meßbedingungen des Zugversuches nur ungenau möglich. In der Literatur sind Werte zwischen 40GPa und 45GPa zu finden (s. [95]). Der Mittelwert des Mg-Einkristalls über alle Richtungen beträgt 46GPa. Für die Poissonzahl werden Werte zwischen 0.28 und 0.33 angegeben. Der E-Modul von Magnesium ist belastungsabhängig. Bei Spannungen über 16kp/mm^2 sinkt er bis unter 35GPa ab [96]. Da bei Härtemessungen mit höheren Spannungen zu rechnen ist, erklärt diese Abhängigkeit die gegenüber den Literaturwerten kleineren E-Moduli aus den Entlastungskurven von Härtemessungen. Sie sind in Abb. 42 in Form des reduzierten E-Moduls nach Formel (13) angegeben. Der Meßfehler läßt sich nur schwer abschätzen und liegt etwa bei 10%.

Tabelle 12: Mechanische Kennwerte von Magnesium, ermittelt aus einem Zugversuch

E-Modul	32.5 GPa
Elastizitätsgrenze	81.9 MPa
Fließgrenze (0.2%)	140.3 MPa
Zugfestigkeit	183.6 MPa
Bruchspannung	175.9 MPa
Bruchdehnung	6.1 %
Verfestigungsexponent	0.105

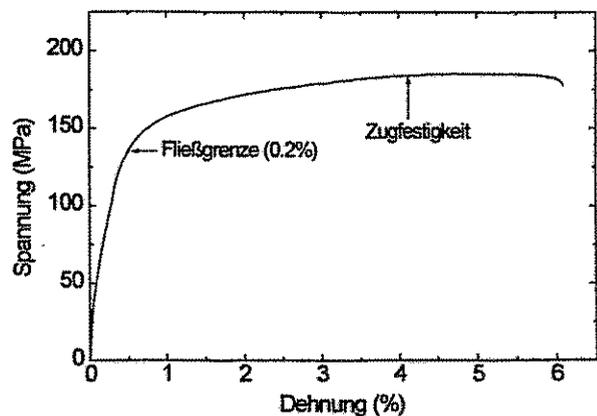


Abb. 41: Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Mg-Probe mit 5.1mm Durchmesser und 3mm Meßlänge

Die ermittelte Fließ- oder Streckgrenze von 140MPa entspricht Literaturangaben. Die Bruchdehnung ist wahrscheinlich etwas größer als angegeben, da der Bruch außerhalb des Meßbereichs der Dehnungsaufnehmer erfolgte. Die Härte von Mg nimmt zur Oberfläche hin stark zu und erreicht in einer Tiefe von 50nm mit

100kp/mm² das zweieinhalbfache des Wertes von 41kp/mm² bei 1.5µm (Abb. 43). Berücksichtigt man die Dehnung während der Haltezeit der Last, so liegt die Volumenhärtigkeit der Mg-Proben bei 36kp/mm². Die Härtezunahme an der Oberfläche ist zum einen durch die wesentlich härtere dünne Oxidschicht zu erklären und zum anderen durch die Beeinflussung der Oberflächenschichten bis in rund 1µm Tiefe durch die Schleif- und Poliervorgänge. Letzteres führt zu einem Aushärtungseffekt und einer Erhöhung der Defektdichte durch die starke mechanische Beanspruchung.

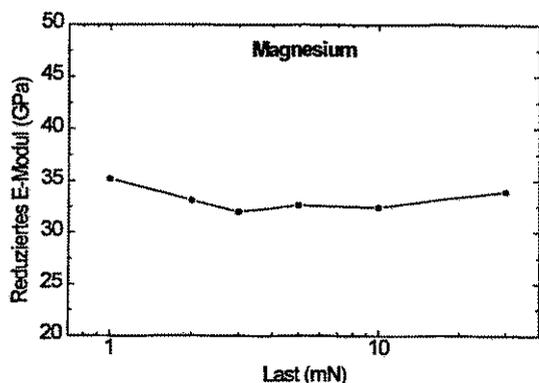


Abb. 42: Reduziertes E-Modul von reinem Magnesium, ermittelt aus den Entlastungskurven von Härtemessungen.

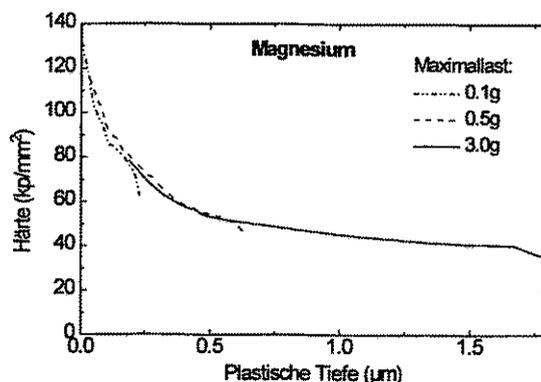


Abb. 43: Härte-Tiefen-Funktion von reinem Magnesium aus Messungen mit drei verschiedenen Lasten.

Magnesium zeigt bei Härteeindrücken ein stark anisotropes Verhalten. Die Ränder der Eindrücke mit Vickers-Indenter zeigen Ein- oder Ausstülpungen, die auf ein unterschiedliches elastisches Rückfederungsverhalten in den einzelnen kristallographischen Richtungen hinweisen, da Korngrenzen allein für dieses Verhalten nicht in Frage kommen (s. Abb. 46). Das wird gestützt durch das Verhalten der Entlastungskurven von Härteeindrücken, die im unteren Bereich eine stärkere Rückfederung zeigen, als theoretisch beim E-Modul von Mg zu erwarten ist. Abb. 44 zeigt dies im Vergleich zwischen gemittelter Meßkurve und theoretischer Eindringkurve. Die Ursache dafür ist nicht klar. Eventuell spielt die hexagonale Struktur des Mg eine Rolle. Außerdem treten bei einzelnen Messungen Stufen in der Last-Tiefen-Funktion auf. Sie kennzeichnen ein sprunghaftes Gleiten von Material bei bestimmten Spannungszuständen. Ein solcher Fall ist ebenfalls in Abb. 44 angegeben.

In Zusammenhang mit der Sauerstoffimplantation und der Erzeugung vergrabener Oxidschichten sind auch die mechanischen Eigenschaften von Magnesiumoxid interessant. Das E-Modul des MgO-Einkristalls beträgt 300GPa und die Poissonzahl 0.18. Vickershärtemessungen an einem MgO-Einkristall mit (100) Oberfläche ergaben Härtewerte zwischen 800-900kp/mm² [97]. Da sich nach Sauerstoffimplantation keine einkristallinen Schichten bilden, wurde eine gesinterte MgO-Keramik vermessen. Das Härte-Tiefen-Profil einer Härtemessung mit 206mN Maximallast zeigt Abb. 45. Ohne Berücksichtigung der Tiefenzunahme zur Haltezeit ergibt sich eine Substrathärte von (560± 70)kp/mm² und mit deren Berücksichtigung von (526± 66)kp/mm². Aus den Eindringtiefmessungen folgt ein E-Modul der Keramik von 220GPa, was deutlich unter dem Wert für einkristallines Material liegt.

Zur Entwicklung der Meßverfahren für Härte- und Scratchtester und zur Bestimmung der Nadelformkorrektur wurden auch verschiedenen andere Materialien gemessen. Einen Überblick darüber gibt Tabelle 13.

Zusätzlich angegeben sind die Werte für Härte und E-Modul, die sich als Mittelwerte über eine unterschiedliche Anzahl von Härtemessungen mit verschiedenen Lasten und aus konventionellen Vickers-Härtemessungen ergeben.

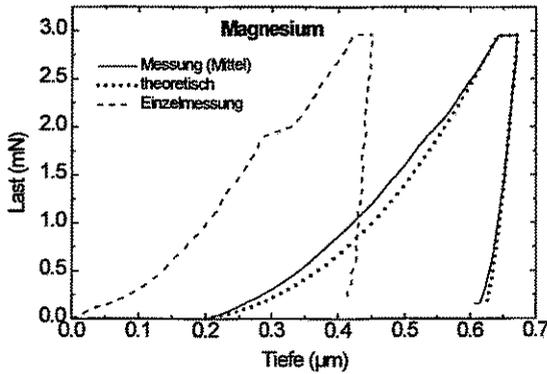


Abb. 44: Einzelne Eindringtiefmessung in Mg und (versetzt um 0.2µm) Mittelwertkurve von 9 Messungen und theoretische Kurve nach dem Modell des virtuellen Kugelindenter

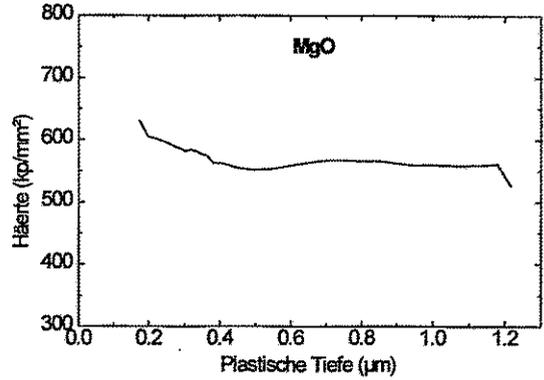


Abb. 45: Härte-Tiefen-Funktion von MgO bei einer Maximallast von 206mN

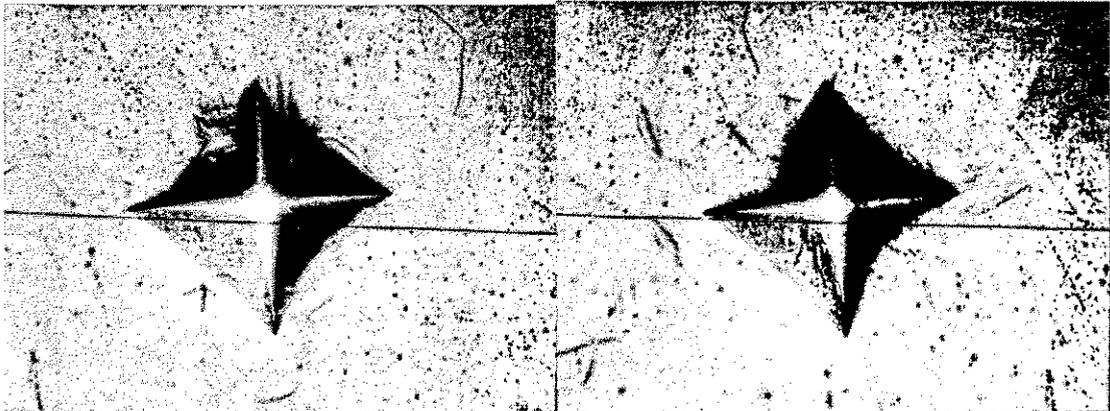


Abb. 46: Härteeindrücke in Magnesium mit Vickersindenter bei einer Last von 100g

Bei einkristallinen Materialien ist als E-Modul, das bei Härtemessungen wirksam ist, ein Mittelwert über die kristallographischen Richtungen zu verwenden, wie z.B. das Reuss'sche oder das Voigt'sche Mittel. Der ermittelte Wert von 165GPa stimmt mit dem theoretischen Wert von Borchi et. al. [98] für polykristallines Si überein.

Tabelle 13: Beschreibung der Materialien, die neben Mg für Härte- und Schraachtestmessungen verwendet wurden

Material	Beschreibung	Vickers-Härte (kp/mm ²)	E-Modul (GPa)
Quarzglas	von einer Lithographiemaske für Waferstepper	990±60	72GPa
synthetisches Quarzglas	Spezialglas, perfekt amorph, hergestellt aus Silan und Sauerstoff	1300±80	98GPa
Stahl 1	Härte-Referenzplatte Nr. 744-214 von Shimadzu	735±20	210
Stahl 2	90MnV8 Stahl mit geringer Härte	260±15	160
Stahl 3	100Cr6 Stahl		
Hartmetall	Kommerzielles Hartmetall aus Wolframkarbid und 6% Kobalt	1930±100	350
Silizium	Einkristall mit <111>-Oberfläche von einem Mikroelektronik-Wafer	1200±100	165
Mg40Li	Legierung aus 60% Mg und 40% Li	65±10	48±5

Als Indentermaterial diente Diamant. Die genaue Kenntnis seiner elastischen Eigenschaften ist erforderlich für eine exakte Berechnung des E-Moduls der Proben. Die Angaben in der Literatur schwanken zwischen $E=1141\text{GPa}$, $\nu=0.07$ [99] und $E=1050\text{GPa}$ [100], $\nu=0.29$. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde $E=1100\text{GPa}$ und $\nu=0.2$ verwendet.

4.2. Probenpräparation

Die Mg-Stangen wurden auf einen Durchmesser von 30mm abgedreht und in Stücke von 4 - 4.5mm Dicke zerschnitten. Anschließend wurden die Proben geschliffen und poliert.

Die Erzeugung einer Magnesiumoberfläche mit geringer Rauigkeit erfordert einen hohen Präparationsaufwand. Es wurde eine ähnliche Technik verwendet, wie im Metals Handbook [101] beschrieben. Mit Metallographic grinding paper mit Körnungen von 800, 1000 und 1200 nach ASTM (Korngröße 10 μm , 7 μm und 3 μm) wurden schrittweise etwa 0.5mm der Probenoberfläche abgeschliffen. Anschließend wurde mit Masterpolish Tonerde der Firma Bühler, einem Mischoxid aus SiO₂ und Al₂O₃ in wässriger Lösung mit einem pH-Wert von 9 und einer Korngröße von 0.06 μm , auf einer Samtscheibe bei geringer Rotationsgeschwindigkeit poliert. Die Mittlere Rauigkeit R_a wurde mit einem Profilometer DEKTAK 8000 durch je 7 Messungen über eine Länge von 10mm bestimmt. Sie betrug als Mittel über 64 Proben (20.3±13.2)nm.

Die Stahl- und Hartmetallproben von Tabelle 13 wurden auf ähnliche Weise poliert. Ihre Rauigkeit lag unter 30nm. Bei den Gläsern und den Si-Proben war keine Oberflächenbehandlung notwendig. Ihre Rauigkeit war geringer als 10nm.

Die MgLi-Legierung wurde ebenso bearbeitet, wie reines Mg. Sie reagiert jedoch wesentlich stärker als Mg mit dem Sauerstoff der Luft und zeigt in geringem Maße auch Reaktion mit der Lösung des Poliermittels. Es ließ sich daher keine gleichwertige Oberflächenqualität erzielen. Die mittlere Rauigkeit betrug etwa (70 ± 20) nm. Um den Oxidationseffekt gering zu halten, wurden die Proben unmittelbar vor dem Einschleusen in die Vakuumkammer des Implanters poliert. Nach der Implantation erhöhte sich die Rauigkeit auf (300 ± 40) nm.

4.3. Der Ultramikrohärtetester SHIMADZU DUH-202

4.3.1. Aufbau und Arbeitsweise

Alle vorliegenden Untersuchungen wurden mit dem Ultramikrohärtetester DUH 202 von Shimadzu durchgeführt. Mit ihm sind sowohl dynamische Härtemessungen mit gleichzeitiger Aufzeichnung von Last und Eindringtiefe, als auch Härtemessungen nach Vickers mit lichtoptischer Vermessung der Eindruckdiagonalen möglich. Den Aufbau des Gerätes zeigt Abb. 47. Lasterzeugung und Lastmessung erfolgen elektromagnetisch. Die Kraft F wird durch eine Induktionsspule erzeugt und über die Stromstärke I geregelt ($F \sim I$). Der Lastbereich reicht von 0.1mN bis 2000mN bei einer Genauigkeit von 0.02mN oder 1%.

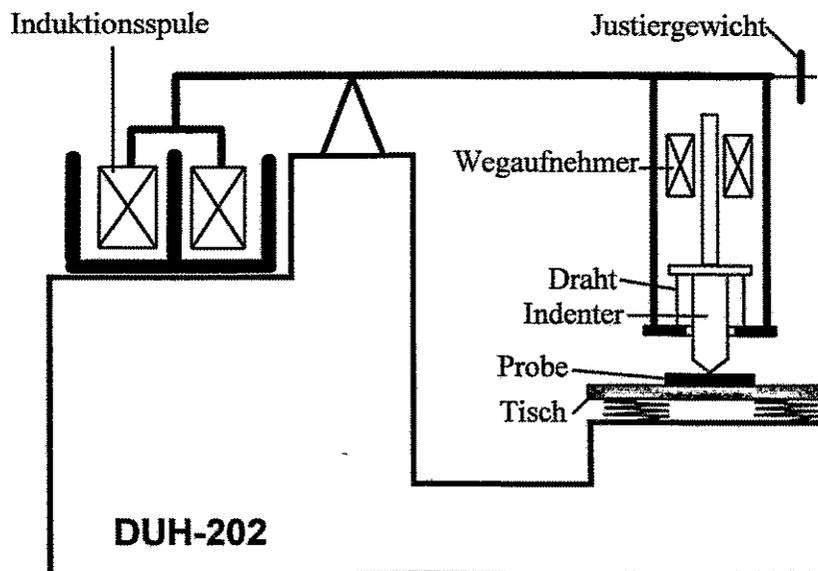


Abb. 47: Aufbau des SHIMADZU Ultramikrohärtetesters DUH-202

Die Messung der Eindringtiefe erfolgt induktiv über eine Tauchspule, die als Differentialtransformer arbeitet. Die Nadel wird mit einer geringen konstanten Vorschubgeschwindigkeit abgesenkt, bis die Oberfläche durch einen erhöhten Widerstand festgestellt wird. Anschließend schaltet das Gerät auf die vorgegebene Belastungsgeschwindigkeit um und erhöht die Last mit konstanter Rate. Gleichzeitig beginnt die Tiefenaufzeich-

nung in einem maximalen Meßbereich von 10µm mit 2% Linearität. Die Auflösung der Tiefenmeßeinrichtung beträgt 1nm.

Bei Erreichen der vorgegebenen Maximallast beginnt die Haltezeit der Last, die zwischen 1s und 999s variiert werden kann. Im meist verwendeten Meßmodus 2 wird die Last anschließend mit gleicher konstanter Geschwindigkeit bis auf nahezu Null verringert und es schließt sich noch einmal eine Haltezeit gleicher Länge an, die jedoch keinen sinnvollen Zweck erfüllt. Die Belastungsgeschwindigkeit kann in 100 Stufen vorgewählt werden, mit Stufe 1 als größter Geschwindigkeit. Dabei ist zu beachten, daß die Belastungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Maximallast in 4 Lastbereiche aufgeteilt wird. Eine Umschaltung erfolgt bei 2mN, 20mN und 200mN. Um beispielsweise für 20mN und 30mN die gleiche Belastungsgeschwindigkeit einzustellen, muß für die 30mN eine 10-fach größere Stufe gewählt werden.

Um die hohen Genauigkeiten des Gerätes zu erreichen, sind eine gute Schwingungsisolierung und eine hohe Temperaturkonstanz erforderlich. Vor allem die Temperaturabhängigkeit des Gerätes von 1.5µm/K [102] hat sich als Schwachstelle herausgestellt (s. Kapitel 4.3.5). Die wichtigsten Parameter des Gerätes sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14 Parameter des Ultramikrohärtetester DUH-202

Lastmeßbereich	0.1mN - 2000mN
Genauigkeit der Lastmessung	0.02mN oder 1% des Meßbereichs
Wegmeßbereich	10µm
Linearität der Wegmessung	2%
Auflösung der Wegmessung	1nm
Indentertyp (Standard)	Vickers (136° Spitzenwinkel)
Spitzenradius	≤ 0.1µm
Masse des Indenters	2.1g ± 0.02g
Gesamtvergrößerung der Optik	1000x, 500x
Verstellbereich des Tisches	25mm x 25mm
Temperaturkonstante des Gerätes	1.5µm/K
Gerätesteifigkeit	7000mN/µm - 15000mN/µm
Haltezeit der Last	1s - 999s
Belastungsgeschwindigkeit	in 100 Stufen einstellbar
Stufe 1 bei Lasten ≤ 2mN	0.02844mN/s
> 2mN - 20mN	0.2844mN/s
> 20mN - 200mN	2.648mN/s
> 200mN - 2000mN	11.180mN/s

Die Reproduzierbarkeit des Gerätes wird durch arbeitstägliche Messungen an einem Glasnormal kontrolliert. Dabei werden aus 5 Messungen mit einer Last von 10mN und einer Belastungsgeschwindigkeit der Stufe 1 = 0.29mN/s, Mittelwert und Standardabweichung der dynamischen Härte ermittelt. Die Schwankungsbreite der Härte über einen Zeitraum von 54 Arbeitstagen lag bei 50kp/mm². Das entspricht einem Meßfehler von rund 6%. Wertet man die Ergebnisse mit den Mitteln der statistischen Prüfmittelüberwachung aus, zeigt sich, daß mehrere Mittelwerte außerhalb der Kontrollgrenzen liegen. Damit gilt der Meßprozeß formal als nicht beherrscht, d.h. es muß ein noch unerfaßter systematischer Fehler vorliegen. Dieser Fehler ist im wesentlichen die ungenügende Temperaturkonstanz während der Messungen.

4.3.2. Meßdatenbearbeitung

Die Software des DUH-202 erlaubt nur die Berechnung der dynamischen Härte und läßt auch keine Korrektur von Gerätefehlern oder von Abweichungen der Nadelspitze von der Idealform (Nadelformkorrektur) zu. Daher wurde das Programm HAERTE entwickelt, das jetzt in der Version 4.0 vorliegt und umfangreiche analytische und grafische Auswertungen erlaubt. Eine ausführliche Darstellung der Möglichkeiten des Programms bietet die Programmbeschreibung [103]. Alle Ergebnisse, die aus Härtemessungen hervorgehen, wurden mit diesem Programm berechnet. Das betrifft insbesondere die Berechnung von korrigierten Härten und E-Moduli entsprechend Methode 1 (s. Kapitel 3.1.4.4) und 2 (s. Kapitel 3.1.5).

Zur Verringerung von Meßfehlern und des Einflusses von Probeninhomogenitäten wurden jeweils 10 Messungen pro Probe durchgeführt und gemittelt. Wenn einzelne Messungen deutlich von den anderen abwichen, wurden sie nicht für die Mittelung herangezogen, so daß teilweise nur 7 - 9 Messungen gemittelt wurden. Das Ergebnis kann als Mittelwertfile gespeichert werden und steht für weitere Berechnungen zur Verfügung. Die Mittelung ermöglicht die Angabe eines zufälligen Fehlers für Last und Tiefe und damit auch für die Härte. Systematische Fehleranteile werden nicht angegeben. Besonders bei kleinen Eindringtiefen ist eine Glättung der Meßdaten erforderlich, für die ein spezieller Glättungsalgorithmus entwickelt wurde, der eine optimale Genauigkeit am Punkt maximaler Last ermöglicht. Durch Mittelung und Glättung kann ein deutlicher Genauigkeitsgewinn erzielt werden, wie in Abb. 48 deutlich wird.

In den Abbildungen wird die Tiefe als Abszissenachse verwendet, obwohl beim DUH-202 die Eindringtiefe als Funktion der Last gemessen wird. Diese Darstellungsart wird von der Standardsoftware des Gerätes benutzt und hat sich auch international durchgesetzt. Daher wird sie in der vorliegenden Arbeit beibehalten.

Alle Meßkurven sind mit der Gerätesteifigkeit korrigiert (s. nächstes Kapitel). Die Be- und Entlastungskurve werden mit der Funktion

$$F(h) = C_1 h^3 + C_2 h^2 + C_3 h^{1.5} + C_4 h + C_5 \quad (58)$$

gefittet. Die 5 Parameter $C_1 - C_5$ erlauben auch dann eine genaue Anpassung an die Meßdaten, wenn die Kurven deutliche Änderungen in der Neigung (z.B. bei implantierten Schichten) aufweisen. Dadurch können die Energie als Integral und die Steifigkeit als 1. Ableitung von (58) am Punkt $h=h_{\text{max}}$ mit hoher Genauigkeit berechnet werden.

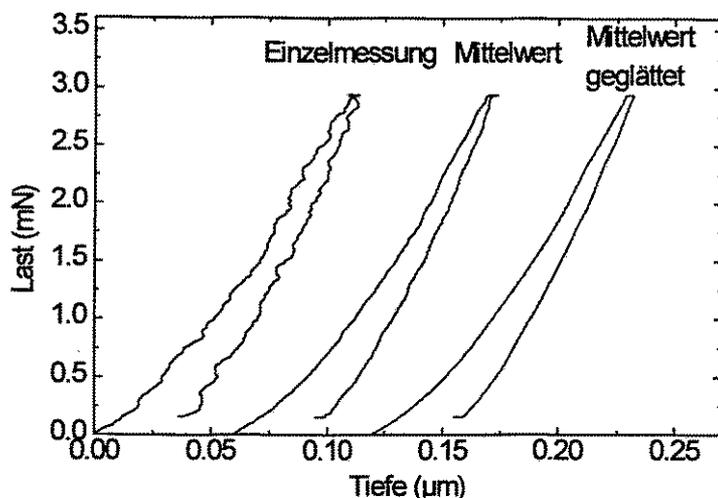


Abb. 48: Vergleich einer Einzelmessung mit der Mittelwertskurve aus 10 Einzelmessungen und der geglätteten Mittelwertskurve von synthetischem Quarzglas bei einer Maximallast von 3mN.

4.3.3. Berücksichtigung der Gerätesteifigkeit

In die Berechnung der korrigierten Härte nach Methode 1 und in die Ermittlung des E-Moduls, geht die Steifigkeit der Probe bei maximaler Last ein. Sie wird aus dem Tangentenanstieg der Entlastungskurve bei F_{\max} bestimmt. Wie die Prinzipskizze des Gerätes in Abb. 47 zeigt, können Probe, Tischsystem und Indenterhalterung als in Reihe angeordnete Federn aufgefaßt werden. Bei jeder Deformation der Probenoberfläche kommt es auch zu einer elastischen Deformation des Tischsystems bzw. des Indenterhalters. Die Steifigkeiten von Probe und Gerät addieren sich in der Form:

$$\frac{1}{S_{\text{meß}}} = \frac{1}{S_{\text{Gerät}}} + \frac{1}{S_{\text{Probe}}} \quad (59)$$

Wenn die Steifigkeit des Gerätes in der Größenordnung der Probensteifigkeit liegt, kann sie nicht mehr vernachlässigt werden. Die Steifigkeit des Stahl-Eichnormalis liegt bei einer Last von 1000mN beispielsweise bei rund 2200mN/µm. Vom Hersteller wurde eine Gerätesteifigkeit von 7000mN/µm angegeben [104]. Sie wird zum größten Teil durch das elastische Verhalten des Tischsystems bestimmt. Die Indenterhalterung ist sehr starr aufgebaut und es kommen nur 3 Haltedrähte (s. Abb. 47) für eine elastische Deformation in Frage. Wenn die Halterung in Ordnung ist, kann diese Deformation gegenüber dem Tischsystem vernachlässigt werden. Anders sieht es aus, wenn die Drähte durch eine seitliche Krafteinwirkung am Indenter verdreht oder deformiert wurden. In einem solchen Fall muß der Indenterhalter ausgetauscht werden.

Zur Ermittlung der Tischsteifigkeit wurde der Tisch während eines Meßvorganges zyklisch mit Gewichten von 100g bis 700g belastet. Die Messung wurde mit einem Rockwellindenter mit 200µm Spitzenradius bei einer Maximallast von 100mN an Stahl durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist die plastische Deformation der Probe gering. Die Eindringkurve für ein Gewicht von 700g zeigt Abb. 49. Die Tiefenänderung durch das

Zusatzgewicht ist, bis auf ein Teilstück der ersten Belastung, reversibel. In Abb. 50 wird die Tischdeformation als Funktion der Zusatzlast dargestellt.

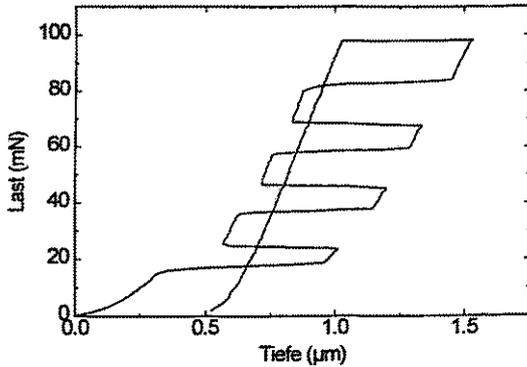


Abb. 49: Beispiel für eine Last-Tiefen-Funktion in Stahl bei gleichzeitiger zyklischer Belastung des Gerätetisches mit einem 700g Gewicht

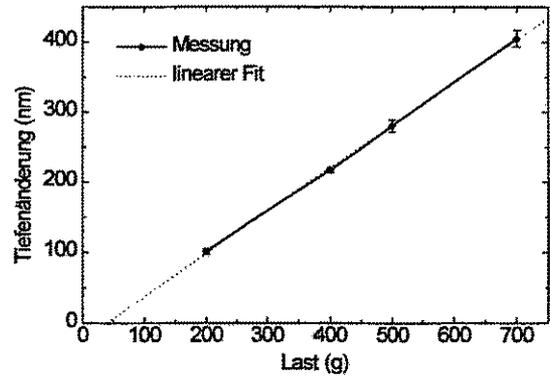


Abb. 50 Elastische Deformation des Gerätetisches bei Belastung mit einer Zusatzlast

Die Lastabhängigkeit ist im betrachteten Bereich linear und ergibt eine Steifigkeit von $14000\text{mN}/\mu\text{m}$. Allerdings geht die Kurve nicht durch den Nullpunkt. Bei geringen Lasten gibt es folglich ein nichtlineares Verhalten des Tischsystems. Um das auszuschließen, wurde der Tisch bei den vorliegenden Messungen nach dem Positionieren unter dem Indenter mit einem 200g-Gewicht vorbelastet.

Für die Korrektur der Messungen wurde je nach Zustand des Tischsystems eine Gerätesteifigkeit zwischen 9000 und $11000\text{mN}/\mu\text{m}$ verwendet, da auch ein geringer Deformationsanteil des Indenterhalters zu berücksichtigen ist. Das bedeutet eine Tiefenänderung von rund 100nm bei einer Last von 1000mN . Alle dargestellten Tiefenwerte sind bereits um den Betrag

$$\Delta h = \frac{F(h)}{S_{\text{Gerät}}} \quad (60)$$

korrigiert.

4.3.4. Nullpunktkorrektur

Nach dem Start einer Messung wird der Indenter mit einer geringen konstanten Geschwindigkeit abgesenkt, bis das Gerät durch eine Verringerung der Tiefenzunahme das Auftreffen auf die Oberfläche erkennt. Die Belastungsgeschwindigkeit wird anschließend auf die vorgewählte Geschwindigkeit erhöht. Dabei kommt es bei höheren Belastungsgeschwindigkeiten ab Laststufe 2 zu einem Fehler bei der Ermittlung des Nullpunktes der Tiefenachse. Die Last steigt scheinbar am Beginn der Meßkurve stärker an, als bei geringen Belastungsgeschwindigkeiten. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß die Steuerelektronik nicht schnell genug vom Modus der Oberflächendetektion auf den Meßmodus umschaltet. Die Last wird weiter erhöht, ohne daß die Tiefe aufgezeichnet wird.

Vergleicht man Messungen unterschiedlicher Last, die in verschiedenen Bereichen der Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, so liegen die Belastungskurven oft nicht exakt übereinander. Dafür gibt es keinen physikalischen Grund. Abb. 51 zeigt als Beispiel Messungen mit 20mN und 30mN an Quarzglas, wobei die Belastungsgeschwindigkeit bei 30mN etwa vierfach höher lag. Die Nullpunktverschiebung kann korrigiert werden, indem man annimmt, daß der Nullpunkt das Minimum eines parabelförmigen Kurvenastes darstellt. Der Verlauf der Parabel wird durch einen Fit des ersten Achtels der Belastungskurve ohne Berücksichtigung der allerersten nullpunkt nahen Meßpunkte ermittelt. Ein entsprechender Algorithmus wurde in das HAERTE-Programm implementiert. Der zweite Teil von Abb. 51 zeigt, daß nach der Nullpunkt Korrektur die Belastungskurven beider Messungen, wie zu erwarten, deckungsgleich sind. Dieser Algorithmus versagt jedoch, wenn es an der Oberfläche eine reale Härteänderung, z.B. durch eine Oxidschicht, gibt. Bei nichthomogenen Proben ist es oftmals schwierig zu entscheiden, ob die gemessene Härteänderung einen physikalischen Hintergrund hat. In solchen Fällen sollte Wirkung und Genauigkeit der Nullpunkt Korrektur geprüft werden. Das kann geschehen, indem die Deckungsgleichheit der Belastungskurven von Messungen mit unterschiedlicher Last geprüft wird. Die Nullpunktverschiebung bei geringen Lasten ist immer die kleinere.

Die Nullpunktverschiebung führt besonders bei Tiefen unter 100nm zu einer scheinbaren Erhöhung der korrigierten Härte, die nicht mehr vernachlässigt werden kann. Abb. 52 stellt die Härte-Tiefen-Funktionen der Messungen von Abb. 51 dar. Ohne Nullpunkt Korrektur ist in 100nm Tiefe eine scheinbare Härtezunahme von 20% zu verzeichnen, obwohl der Tiefenunterschied nur 7.5nm beträgt. Diese scheinbare Härteänderung ist ein reiner Gerätefehler und hängt nicht mit der Abweichung der Indenterspitze von der Idealform zusammen.

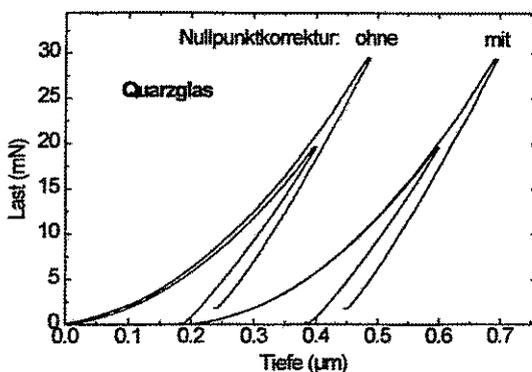


Abb. 51: Last-Tiefen-Funktion von Vickers-Eindrücken in Quarzglas bei 20mN und 30mN Last. Links ohne, rechts mit Nullpunkt Korrektur.

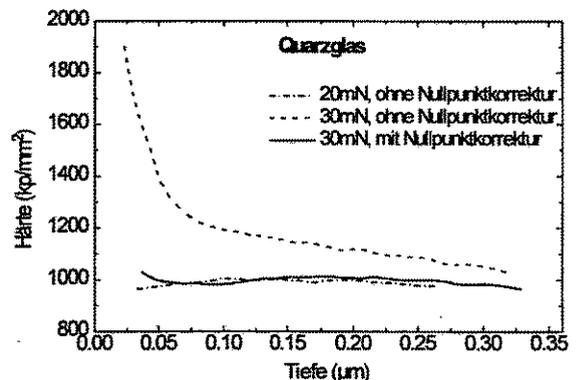


Abb. 52: Härte-Tiefen-Funktionen von den Messungen der benachbarten Abbildung mit und ohne Nullpunkt Korrektur.

4.3.5. Der Einfluß einer Temperaturdrift auf das Meßergebnis

Die relativ große Temperaturabhängigkeit des Wegmeßsystems von $K_T = 1.5 \mu\text{m/K}$ hat sich als einer der wesentlichen Schwachpunkte des Gerätes erwiesen. Wenn die Temperaturdrift nicht unter 10^{-5} K/s gehalten wer-

den kann, hat das bereits Auswirkungen auf das Meßergebnis. Dagegen ist die Absoluttemperatur des Gerätes durch das differentielle Wegmeßsystem unwesentlich für das Ergebnis.

Eine positive Temperaturdrift (Temperaturzunahme) bewirkt eine scheinbare Tiefenvergrößerung entsprechend $\Delta h = \Delta T \cdot K_T$ und damit eine Abnahme der Härte, während eine Temperaturabnahme zu einer zu klein gemessenen Tiefe und einer Härtevergrößerung führt. Eine Temperaturänderung läßt sich bei aufeinanderfolgenden Messungen an derselben Probe nur erkennen, wenn sie einen Gradienten aufweist. Bei einem konstanten Temperaturanstieg oder -abfall verschiebt sich jede Meßkurve in gleicher Weise und die Kurven überdecken sich (ohne zusätzliche Meßfehler). Durch die Trägheit mit der das Gerät auf Temperaturänderungen reagiert, ist die Temperaturänderung innerhalb des Meßzeitraumes meist konstant und daher schlecht nachzuweisen.

Die Temperaturdriftabhängigkeit von gemessener korrigierter Härte und E-Modul läßt sich abschätzen, wenn man Längenänderungen durch eine konstante Temperaturdrift in die gemessene Last-Tiefen-Funktion einrechnet. Das erfolgt durch Vorwahl einer Temperaturänderung ΔT nach der Formel:

$$\Delta h = \Delta T \cdot K_T \cdot \frac{F(h)}{F_{\max}} \quad (61)$$

Im unten angegebenen Beispiel für eine Messung der Stahlprobe 1 mit 100g Maximallast werden 347s für die Belastung benötigt. Eine Temperaturänderung von 0.05K in dieser Zeit bewirkt eine Tiefenänderung von 75nm bei F_{\max} und von rund 150nm nach Entlastung bei einer Maximaltiefe von 2.56 μ m. Die zugehörige Temperaturdriftgeschwindigkeit beträgt $1.4 \cdot 10^{-4}$ K/s. Sie ergibt eine Härteabnahme von 10% und einen Anstieg des E-Moduls um 14%.

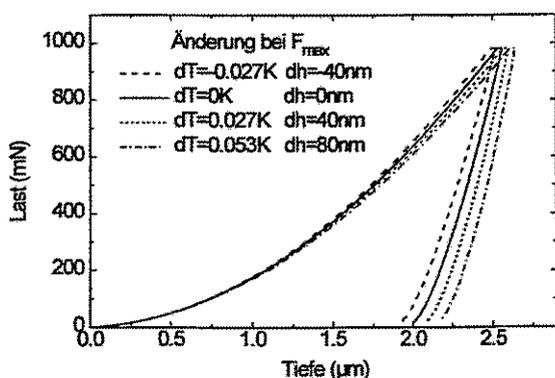


Abb. 53: Änderung der Last-Tiefen-Funktion von Stahlprobe 1 durch konstante Temperaturdriften. Die Meßzeit beträgt 700s

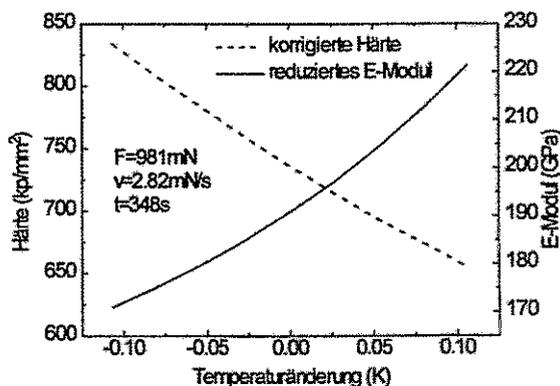


Abb. 54: Änderung von korrigierter Härte und E-Modul in Abhängigkeit von einer Temperaturänderung für die Stahlmessungen von Abb. 53

Abb. 53 zeigt die Verläufe der Last-Tiefen-Funktionen für die Stahlprobe 1 bei Temperaturänderungen von ± 0.05 K und 0.1K bis zum Ende der Entlastungskurve (bei F_{\max} entsprechend die Hälfte) im Vergleich zur ungestörten Kurve. Die zugehörigen Änderungen von korrigierter Härte- und E-Modul ist in Abb. 54 zu sehen.

Besonders bei plastischen Materialien mit einem steilen Abfall der Entlastungskurve ist das Ergebnis für das E-Modul sehr empfindlich von der Temperaturdrift abhängig. Genaue Messungen erfordern daher die Aufstellung des Meßgerätes in einem klimatisierten Raumbereich mit wenigstens 0.5K Temperaturkonstanz und Langzeit-Driftgeschwindigkeiten unter 0.05K pro Stunde.

4.4. Ermittlung einer Nadelformkorrektur

Wie in Kapitel 3.1.4.7 erläutert wurde, ist es erforderlich, im Mikro- und Ultramikrohärtebereich die unvermeidbaren Abweichungen der Indenterspitze von der Idealgeometrie zu korrigieren, um sinnvolle und vergleichbare Härteergebnisse zu bekommen. Das Ziel ist die Ermittlung einer Funktion der Querschnittsfläche des Indenters von der plastischen Tiefe $A=f(h_p)$.

Grundsätzlich bieten sich dafür drei Möglichkeiten. Zum einen kann man versuchen, bei einem weichen plastischen Material mit vernachlässigbarer elastischer Deformation der Oberfläche (z.B. Aluminium) die Eindruckfläche für verschiedene Lasten mit einem REM oder AFM zu messen und den vorher mit dem Härtemeßgerät ermittelten Eindringtiefen zuzuordnen. Diese Methode erfordert jedoch einen hohen Aufwand und zusätzliche Geräte zum Vermessen der Eindruckflächen. Zum anderen liegen die Kantenlängen bei Eindrucktiefen unter 200nm, wo die wesentlichen Abweichungen von der Idealgeometrie vorkommen, bei Vickersindentern unter 1µm. Eindrücke dieser Größenordnung sind selbst bei hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopen nur sehr ungenau zu messen, da der Kontrast zwischen der Mantelfläche des Eindrucks und der Oberfläche durch den kleinen Neigungswinkel gering ist.

Drittens kann die Spitzengeometrie mit einem AFM direkt vermessen werden. Dabei gibt es unabhängig vom apparativen Aufwand und der Schwierigkeit der Positionierung das Problem, daß die z-Koordinate bei AFM-Messungen nur schwer zu eichen ist und das Ergebnis von der Form der Abtastnadel des AFM beeinflusst wird.

Die meistbenutzte Methode besteht in der Messung eines gut charakterisierten isotropen Materials und die Berechnung der Fläche aus den Eindringkurven unter der Annahme, daß Härte oder E-Modul konstant sind. Diese Methode hat den Vorteil, daß keine andere Ausrüstung als ein Härtetester benötigt wird. Die Querschnittsfläche wird aus der Härte mit Hilfe der Härteformel $A=F/H$ berechnet. Für die Zuordnung der Fläche zur plastischen Tiefe ist der Abzug der elastischen Oberflächendeformation h_s von der Eindringtiefe h notwendig, was wiederum die Kenntnis der Steifigkeit erfordert. Zur Berechnung der Fläche aus der Steifigkeit mit Hilfe des bekannten E-Moduls wird Formel (17) verwendet. Durch die Verletzung des Kick'schen Ähnlichkeitsprinzips bei Abweichungen von der Idealgeometrie, ist die Annahme einer konstanten Härte auch für isotrope Materialien nur eine Näherung. Andererseits ist auch die Berechnung der Fläche mit Hilfe des E-Moduls ungenau, wenn der Korrekturfaktor β nicht bekannt ist. Das ist besonders bei Dachkanten der Fall, wenn die Querschnittsfläche von einem quadratischen oder kreisförmigen Querschnitt abweicht. Sowohl die Berechnung aus der Härte, als auch aus dem E-Modul ist zwangsläufig mit Fehlern behaftet, die eine exakte

Bestimmung der Fläche aus den Eindringkurven nicht zulassen. Trotzdem soll das Verfahren auf Grund seiner Einfachheit hier angewendet werden. Die Genauigkeitsgrenzen werden durch einen Überkreuzvergleich mit zwei verschiedenen Vickers-Indentern und Materialien geprüft.

Als Referenzmaterial wurde Quarzglas verwendet. Durch seine amorphe Struktur hat es keine bevorzugte kristallographische Orientierung. Es weist auch keine gestörte Oberflächenschicht auf, wie Metalle nach dem Poliervorgang. Durch einen hohen elastischen Anteil an der Deformation kann der Fehler bei der Bestimmung der Steifigkeit im Verhältnis zu steifen Materialien mit steil abfallenden Entlastungskurven verringert werden. Es wurden Messungen mit 7 verschiedenen Lasten im Bereich von 1mN bis 50mN durchgeführt. Die Querschnittsfläche des Indenters wurde aus einem reduzierten E-Modul von 70GPa sowie unter der Annahme einer konstanten Härte von 980kp/mm² und mit $\beta=1$ und $\varepsilon=0.75$ berechnet. Die Ergebnisse stimmten über einen größeren Tiefenbereich überein. Bei plastischen Tiefen unten 100nm wurden die Ergebnisse verwendet, die mit Hilfe des E-Moduls berechnet wurden. Abb. 55 zeigt das Ergebnis der Flächenberechnung für Indenter 1 aus der Seitenlänge b als Funktion von h_p im Vergleich zur Idealgeometrie. Die Flächenfunktion $A(h_p)$ wurde durch einen Fit der Datenpunkte mit der Funktion

$$b = D_1 h_p^2 + D_2 h_p^{1.5} + D_3 h_p + D_4 h_p^{0.5} + D_5 \quad \text{und} \quad A = b^2 \quad (62)$$

ermittelt. Zwischen der kleinsten plastischen Tiefe von 37nm und dem Nullpunkt wurde eine kugelförmige Gestalt der Spitze angenommen. Für Tiefen über 0.3 μ m wird vorausgesetzt, daß die Abweichung zur Idealgeometrie konstant bleibt. Die gleiche Prozedur wurde auch für Indenter 2 auf derselben Probe durchgeführt. Abb. 56 vergleicht die Eindringkurven bei einer Maximallast von 5mN. Es ergibt sich ein Tiefenunterschied von 9nm. Der Tiefenfehler beträgt, ausgehend von der Standardabweichung von 10 Einzelmessungen, jeweils 3nm. Anschließend wurde Silizium als zweites Material mit beiden Indentern vermessen und die Härte-Tiefen-Funktionen entsprechend Kapitel 3.1.6 mit Hilfe der Flächenfunktionen nach (62) berechnet. Wie erwartet, ist die Härte bei beiden Materialien nahezu tiefenunabhängig (Abb. 57). Obwohl die Flächenfunktionen an Quarzglas ermittelt wurden, stimmen auch die Härteergebnisse für Silizium gut überein.

Die Ursachen für die Genauigkeit des Verfahrens bei diesem Vergleich sind darin zu sehen, daß sich die Spitzenformen beider Indenter nur wenig unterscheiden, die Spitzenradien relativ gering sind ($\approx 0.1\mu$ m) und Quarzglas und Silizium ähnliche elastische und plastische Eigenschaften besitzen. Bei größeren Abweichungen von der Idealgeometrie sind bei einem solchen Überkreuzvergleich größere Unterschiede zu erwarten. Alle Härtemessungen an Magnesiumproben wurden mit den ermittelten Flächenfunktionen korrigiert. Der entsprechende Algorithmus ist Bestandteil des HAERTE-Programms.

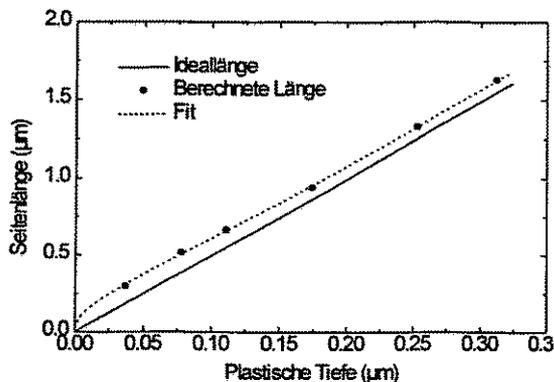


Abb. 55: Vergleich der berechneten Seitenlänge von Indenter 1 mit der Idealgeometrie in Abhängigkeit von der plastischen Tiefe.

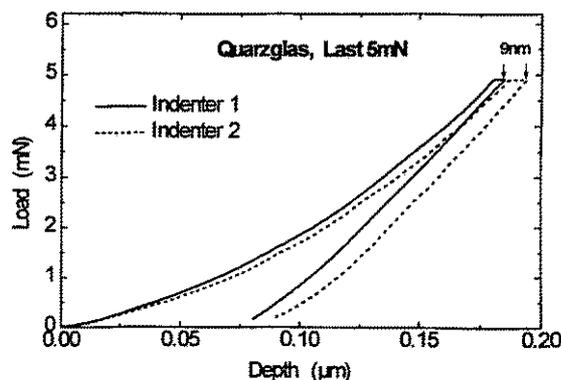


Abb. 56: Zwei mit verschiedenen Indentern auf derselben Quarzglasprobe gemessene Last-Tiefen-Funktionen bei einer Maximallast von 5mN

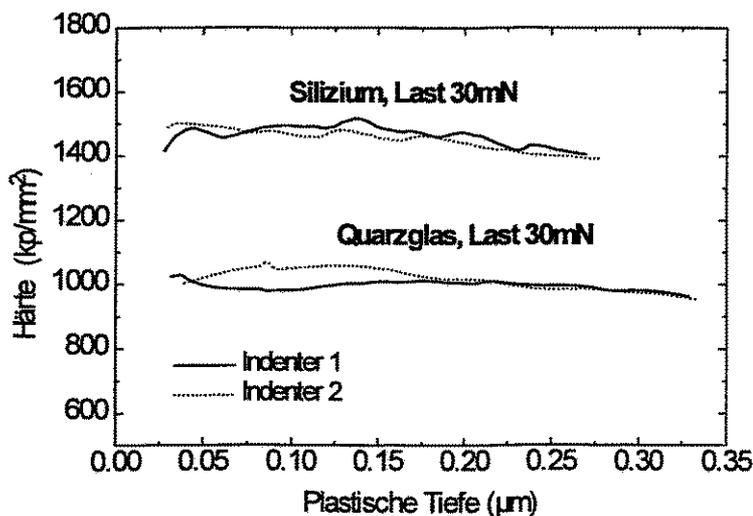


Abb. 57: Härte-Tiefen-Funktionen von Quarzglas und Silizium bei einer Maximallast von 30mN. Beide Materialien wurden mit 2 verschiedenen Indentern gemessen.

4.5. Der Scratchtester SST-101

Der Scratchtester SST-101 ist ein Gerät zur Messung der Haftfestigkeit von Schichten. Es unterscheidet sich von anderen Geräten dieser Art dadurch, daß er mit einer vibrierenden Diamantnadel arbeitet. Der Aufbau der Meßeinrichtung ist in Abb. 58 dargestellt. Ein Meßkopf (Cartridge), der ähnlich arbeitet, wie der Tonabnehmer bei einem Plattenspieler, schwingt mit einer Frequenz von 30Hz und einer Amplitude X_0 , die stufenweise von $10\mu\text{m}$ bis $100\mu\text{m}$ eingestellt werden kann. Er trägt einen Nadelhalter (Cantilever), der etwa in der Mitte durch eine Gummimuffe drehbar gelagert ist. Sie bestimmt die Federkonstante k des Nadelhalters, die zwischen $800 - 5000\text{N/m}$ liegen kann. Die Größe von k wird vom Hersteller nicht angegeben und kann nur über die Messung des Reibungskoeffizienten abgeschätzt werden. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Wert von $k=1000\text{N/m}$ verwendet. Durch den unsicheren Wert für k entsteht ein systematischer Fehler bei

der Angabe der Reibungskoeffizienten, der maximal 30% betragen kann. Relativvergleiche bleiben davon jedoch unberührt.

An einem Ende des Halters befindet sich eine Diamantnadel mit kugelförmiger Spitze, die mit Radien zwischen 10µm und 100µm geliefert werden kann. Hier wurde eine Nadel mit einem 100µm-Radius verwendet. Am anderen Ende des Nadelhalters ist ein Magnet befestigt, der bei einer Verdrehung des Halters gegenüber dem Meßkopf ein elektrisches Signal in einem Spulenpaar erzeugt. Der Meßkopf wird mit einer vorgewählten Geschwindigkeit *DS* (Down Speed) zwischen 1µm/s und 10µm/s abgesenkt, bis die Nadel die Probe berührt. Danach bestimmt *DS* die Geschwindigkeit der Lastaufbringung. Das Gerät kann eine Maximallast F_N von 1000mN erzeugen. Senkrecht zur Schwingungsrichtung der Nadel wird der Proben­tisch mit einer konstanten Geschwindigkeit *SS* (Scratch Speed) zwischen 0µm/s und 20µm/s bewegt.

Die Nadel wird mit einer Maximalkraft $F_D = k \cdot X_0$ ausgelenkt. Trifft sie auf die Probe, wird die Auslenkung durch die Reibungskraft $F_R = \mu F_N$ verringert, bis es bei einer Sättigungslast F_S zu einem Kräftegleichgewicht kommt und keine Schwingung der Nadel mehr möglich ist. Der Reibungskoeffizient bei dieser Last ergibt sich aus

$$\mu = \frac{k \cdot X_0}{F_S} \quad (63)$$

Die Ausgangsspannung der Spulen erreicht den Maximalwert von 100%. Da die auslenkende Kraft von der Amplitude bestimmt wird, können bei größeren Amplituden größere Lastbereiche der Auflagekraft überstrichen werden, bevor ein Nadelstillstand keine Messung mehr zuläßt. Die Ablösung einer Schicht ist meist durch sprunghafte Änderungen im Ausgangssignal zu erkennen.

Tabelle 15: Parameter des Scratchtesters SST-101

Nadelmaterial	Diamant
Nadelradius / µm	100µm (verwendet) weitere Größen: 10, 15, 25, 50
Schwingungsfrequenz / Hz	30
Amplitude / µm	0, 10, 20, 50 oder 100
Belastungsstufen / mN	100, 200, 500 oder 1000
Belastungsgeschwindigkeit / µm/s	1, 2, 5, 10
Vorschubgeschwindigkeit des Tisches / µm/s	2, 5, 10, 20
Verstellbereich des Tisches / mm	25 (x) x 18 (y)
Gesamtvergrößerung der Optik	500x, 100x

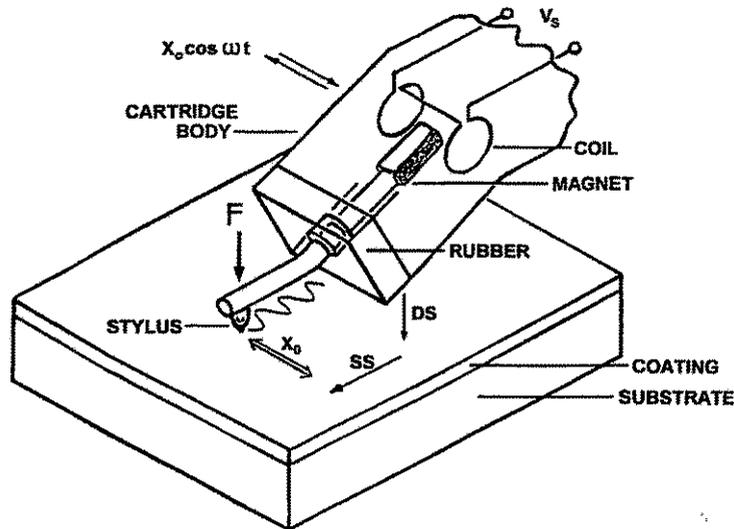


Abb. 58: Prinzipbild des Meßkopfes des Scratchtesters SST-101

Als Resultat des Meßvorgangs entsteht eine Scratchspur, die anfangs die doppelte Amplitudenbreite hat und nach Stillstand der Nadel von Nadelradius und Eindringtiefe abhängt. Durch lichtmikroskopische Untersuchungen der Scratchspur können weitere Informationen gewonnen werden. Wenn die Tischgeschwindigkeit SS auf Null gesetzt wird, ist die Scratchspur eine Linie der Länge $2X_0$. Dieser Modus entspricht einer Verschleißmessung mit schwingendem Probekörper und abnehmender Schwingungsamplitude bei zunehmender Last.

4.6. Zykl voltammetrie

Die Korrosionsmessungen wurden mit einem Potentiostaten des Typs AUTOLAB 20 von eco-Chemie durchgeführt. Es wurde eine Standardmeßzelle verwendet. Die Proben mit exponierten Oberflächen zwischen $20 - 40\text{mm}^2$ wurden mit lackbeschichteten Krokodilklemmen befestigt, die sich an einem isolierten stabilen Draht befanden. Rückseite und Seitenflächen sowie ein geringer Teil der Oberfläche der Proben wurden ebenfalls mit Abdecklack beschichtet. Probemessungen ergaben eine ausreichende Isolierung des Lacks. Als Referenzelektrode diente eine Kalomelektrode. Die Potentialmessung an der Arbeitselektrode mittels Bezugselektrode erfolgte über eine gebogene Glaskapillare, deren Öffnung sich in einem Abstand von $4 - 8\text{mm}$ vor der Probe befand. Dadurch konnte die Abstandsabhängigkeit der Potentialmessung gering gehalten werden. Das Potential wurde mit einer Rate von 0.02mV/s zwischen -2.0V und $+0.5\text{V}$ gescannt.

Erste Messungen mit 0.01 und 0.1 molarer NaCl -Lösung als Elektrolyt, der mit einer Pufferlösung aus Zitronensäure und NaOH auf einem pH-Wert von 5.65 stabilisiert wurde, ergaben ein instabiles und wenig reproduzierbares Verhalten der Proben und einen schnellen Anstieg der Stromdichte. Ursache ist wahrscheinlich das hohe Lochfraßpotential der Cl^- -Ionen. Daher wurden die weiteren Messungen mit ungepufferter 0.1 mola-

rer Na_2SO_4 -Lösung durchgeführt. Der Anfangs-pH-Wert lag zwischen 5.8 und 6. Je nach Pobenfläche und Implantation stieg er bis zum Erreichen des Maximalpotentials des ersten Scans auf Werte von 6.7 - 9.4. Der Elektrolyt wurde mit einem magnetischem Rührstab bewegt. Da keine Temperierung möglich war, schwankte die Elektrolyttemperatur zwischen 22.5 - 25°C. Nach jedem Versuch wurde die Meßzelle mit destilliertem Wasser gespült.

4.7. Implantationsexperimente

Die Implantationsexperimente wurden mit dem DANFYSIK-Implanter Modell 1090 des Forschungszentrum Rossendorf e.V. durchgeführt, dessen maximale Beschleunigungsspannung 200kV beträgt. Als Ionenquelle dient eine Chordis-Quelle. Metallionen werden mit Hilfe eines Sputtertargets erzeugt, das mit 500eV Ar-Ionen beschossen wird. Die Quelle wird differentiell mit einer Diffusionspumpe gepumpt und hat ein Vakuum von rund $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Am Strahlrohr befinden sich 2 Kryopumpen, die in der Kammer ein Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Pa erzeugen. Dadurch ist das Restgas nahezu kohlenwasserstofffrei. Der Ionenstrahl hat in Abhängigkeit von den Fokussierparametern einen Durchmesser von 1-2cm und wird mit Hilfe eines Ablensystems über die Proben gescannt. Durch zeitliche Variation der Scanhöhe wird erreicht, daß die eingebrachte Dosis über der gesamten Probenoberfläche konstant ist und nicht von der Strahlstromdichte innerhalb des Strahls abhängt. Der maximal erreichbare Strahlstrom beträgt etwa 4mA. Die notwendige Gesamtladung wird anhand der Scanparameter und der gewünschten Dosis mit einem speziellen Programm berechnet. Zu Beginn der Implantation wird der Ionenstrom mit einem Faradaybecher mit magnetischer Sekundärelektronenunterdrückung gemessen. Mit diesen Meßwerten wird ein Parametric Current Transducer (PCT) geeicht, der eine kontinuierliche Strommessung ermöglicht. Die Implantation wird beendet, wenn die zeitliche Stromintegration der gewählten Dosis entspricht. Mit diesem Verfahren läßt sich der Dosisfehler auf unter 10% begrenzen. Die Proben temperatur während des Beschusses wird direkt auf der Probenoberfläche mit einem NiCrNi-Thermoelement gemessen. Sie lag bei den Sauerstoff-Implantationen unter 150°C und sonst unter 100°C.

Tabelle 16 gibt für die verwendeten Ionensorten die Implantationsparameter und weitere Größen an. Im Fall von Doppelimplantationen mit unterschiedlichen Energien sind die Werte für beide Energien untereinander angegeben. Die projizierten Reichweiten und Stragging-Werte wurden mit TRIM92 berechnet. Die Berechnungen von Sputterkoeffizienten, Oberflächenabtrag und Swelling sind in Kapitel 2.2 erläutert.

Tabelle A1 im Anhang stellt alle Implantationsexperimente mit Mg und der Mg40Li-Legierung zusammen. Angegeben ist außerdem die vor der Implantation mit einem Profilometer ermittelte mittlere Oberflächenrauigkeit.

Tabelle 16: Übersicht über die Implantationsparameter

Ionen	O	C	Mn	Ti	Mg
Energie /keV	160 60	130 50	180	180	200
Dosisbereich / 10^{16}cm^{-2} (Zweitimplantation)	4 - 80 50	4 - 80 50	5 - 30	5 - 20	0.5 -25
mittlerer Strahlstrom /mA	0.4	0.5	0.38	0.06 - 0.09	0.15 - 0.3
projizierte Reichweite /nm (Zweitimplantation)	406 172	414 185	187	199	459
longitud. Stragglng /nm (Zweitimplantation)	97 59	98 63	50	52	124
theoret. Sputterkoeffizient (Zweitimplantation)	0.75 1.37	0.46 0.87	6.0	4.9	1.5
Oberflächenabtrag bei Maximaldosis durch Sputtern /nm	139 160	85 100	417	229	87
Swelling bei Maximaldosis /nm	-64nm	?	37	35	58
theoretische Netto-OF-Verschiebung bei Maximaldosis /nm	224	?	380	194	29
Löslichkeit bei RT /%	≈0	≈0	≈1	≈0	100
Phasen, Verbindungen	MgO MgO ₂ MgO ₄ Mg ₂ O (?)	MgC ₂ Mg ₂ C ₃ bei T>600°C	keine	keine	

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Untersuchungen zu Zusammensetzung und Struktur der implantierten Oberflächen

Im untersuchten Dosisbereich von $4 \cdot 10^{16}$ bis $13 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm⁻² treten deutliche Strukturveränderungen auf, die mit verschiedenen Oberflächenanalyseverfahren gut nachgewiesen werden können. Um einen Zusammenhang zu den geänderten mechanischen und korrosiven Oberflächeneigenschaften aufzuzeigen, interessieren insbesondere das Tiefenprofil der implantierten Elemente und die Art ihrer Bindung mit Magnesium. Daher wurden ausgesuchte Proben mit Auger Elektronenspektroskopie (AES), Rutherford Rückstreuung (RBS), Spektroskopie elastisch rückgestreuter Ionen (ERD) und Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Da es oft genutzte Analyseverfahren für Oberflächenuntersuchungen sind, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Es sei auf die Literatur verwiesen [105].

Die AES-Tiefenprofile wurden gewonnen, indem die Oberfläche durch Sputtern mit 3keV Ar^+ -Ionen abgetragen wurde. Die Stromdichte von $1\mu\text{A}/\text{mm}^2$ ist annähernd zeitlich konstant. Da der Sputterkoeffizient von der Substratzusammensetzung abhängt, kann aus der Sputterzeit nicht direkt auf die Tiefe geschlossen werden (besonders bei Konzentrationen der implantierten Ionen über 10%). Um trotzdem einen Zusammenhang zu den theoretischen Implantationsprofilen (s. Abb. A1 - A6 im Anhang) herzustellen, wurden die Sputterkrater mit einem Profilometer ausgemessen. Die Sputterrate von Mg bei 3keV Ar^+ -Beschluß ist bekannt und beträgt bei obiger Stromdichte 0.7nm/s . Für MgO wurde 0.33nm/s ermittelt. Unter der Annahme, daß das Auger-Signal aus dem Kraterzentrum stammt, kann aus maximaler Sputtertiefe und Sputterrate für reines Mg die untere Grenze des modifizierten Bereichs berechnet werden. Dort, wo die stöchiometrische Zusammensetzung von MgO erreicht wird, lassen sich mit der Sputterrate von MgO auch Tiefenwerte im implantierten Bereich bestimmen. Außerdem kann bei symmetrischen Profilen angenommen werden, daß die Sputterrate ebenfalls symmetrisch zum Profilmaximum zu- oder abnimmt. Die auf diese Weise ermittelten Tiefendaten sind in den Abbildungen von Übersicht A2 angegeben. Die Empfindlichkeitsfaktoren zur Berechnung der Konzentrationen aus den Peakflächenverhältnissen für Mg und O wurden anhand des natürlichen Oberflächenoxides von Mg bestimmt, wo ein Konzentrationsverhältnis Mg:O von 1:1 vorausgesetzt werden kann. Die Werte für Ti, Mn und C wurden bei bekannten Empfindlichkeitsfaktoren von Mg und O aus der Konzentrationsdifferenz zu 100% berechnet. Bei der Mg40Li-Legierung wurde angenommen, daß in der größten Tiefe das Soll-Konzentrationsverhältnis von 60:40 für Mg:Li erhalten blieb. Da keine Angaben aus anderen Meßverfahren vorlagen, sind die Ergebnisse für Mg40Li jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Die RBS-Messungen wurden mit He^+ -Ionen mit Energien von 1.5MeV und 1.7MeV bei Strahlströmen von $30\text{-}50\text{nA}$ und Standard-IBM-Geometrie vorgenommen. Wegen des geringen Signalunterschiedes der leichten C-Atome gegenüber Mg wurden die C-implantierten Proben mit 1.2MeV H^+ gemessen. Da auch bei diesen Bedingungen nur eine schlechte Auflösung erreicht wurde, erfolgten zusätzliche Messungen mittels ERD. Der Nachweis der elastisch rückgestreuten 35MeV Cl -Ionen wurde mit Hilfe einer Bragg-Kammer vorgenommen. Die Tiefenauflösung des Verfahrens beträgt $20\text{nm}\text{-}30\text{nm}$. Da für die Tiefenberechnung die Atomdichte von reinem Mg verwendet wurde, tritt besonders bei höheren Konzentrationen (über 5-10%) ein merklicher Tiefenfehler auf.

Die Änderung der Kristallstruktur von Mg und die Bildung von Oxiden oder Karbiden wurde mit Röntgenbeugung bei streifendem Einfall von $\approx 1^\circ$ untersucht. Die Messungen erfolgten mit Cu-Strahlung und einem Doppelspaltanalysator mit Kollimator und Graphit-Kristall sowie 0.13mm Blende. Die Schrittweite betrug 0.1° bei einer Meßzeit von 10s pro Punkt. Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen werden im folgenden genauer betrachtet.

5.1.1. Sauerstoffimplantation

Bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ bildet sich eine geschlossene, vergrabene Oxidschicht mit stöchiometrischer Zusammensetzung aus. Das wird aus dem AES-Tiefenprofil der Probe 8 (Abb. A9) deutlich. Da an der Oberfläche geringfügig Kohlenstoff nachgewiesen wird, erreicht das O-Signal dort nicht

ganz die Höhe des Mg-Signals. Aus der Auswertung der RBS-Profile von Abb. A16 ergibt sich ebenfalls eine minimale Mg-Konzentration von 50%, wobei das Peakminimum bei Kanal-Nr. 360 etwa in einer Tiefe von 530nm liegt. Die Maximaltiefe des Oxids liegt sowohl bei der AES- als auch bei der RBS-Messung bei 700nm. Die Lage des O-Profils ist nicht symmetrisch zu der mit TRIM92 berechneten projizierten Reichweite von 410nm. Gegenüber dem theoretischen Profil von Abb. A1 bleibt eine maximale O-Konzentration von rund 50% erhalten und der Profilschwerpunkt verschiebt sich in größere Tiefen. Der überstöchiometrische Sauerstoff besitzt bereits bei Temperaturen unter 150°C eine erhöhte Mobilität und diffundiert oder migriert, begünstigt durch Strahlenschäden, in die Tiefe an den Rand des nichtstöchiometrischen Teils des Profils. Eine gleichstarke Diffusion in Richtung Oberfläche wird scheinbar durch eine Potentialbarriere, hervorgerufen durch das vorhandene Oberflächenoxid, verhindert. Eine Verbreiterung des Profils bei der stöchiometrischen Konzentration wurde auch durch Ohira und Iwaki bei O- und N-Implantation in Al festgestellt [106]. Als treibende Kraft für den Migrationsprozeß sehen sie sowohl Strahlenschäden als auch Spannungen an, die durch die Oxidbildung entstehen. Die Doppelimplantation von Sauerstoff mit 160keV und 60keV führt bei Probe 5 zur Ausbildung einer nahezu geschlossenen Oxidschicht bis in 700nm Tiefe. Nur im Überlappungsgebiet und knapp unter der Oberfläche wird die stöchiometrische Konzentration nicht erreicht. Die Dosis von $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ entspricht bei der Atomdichte von reinem MgO einer Dicke von 570nm. Die Dichte von reinem MgO wird bei der Implantation somit nicht ganz erreicht.

Die Dicke der MgO-Schicht bei der höchsten Dosis reicht aus, um die Oxidbildung mit Röntgenbeugung nachzuweisen. Die (200) und (220) Peaks von MgO bei 43° und 62.4° sind auch ohne Temperung deutlich zu erkennen (Abb. A20). Um zu prüfen, ob sich die Qualität der Oxidschicht durch Temperaturbehandlung verbessern läßt, wurde die Probe innerhalb einer Stunde in Ar-Athmosphäre auf 500°C erwärmt, die Temperatur 1h gehalten und anschließend mehrere Stunden langsam abgekühlt. Es wurde jedoch nur eine geringe Vergrößerung der MgO-Reflexe beobachtet. Dagegen ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Mg-Peaks deutlich. Das Mg-Substrat besitzt eine ausgeprägte Textur. Die Intensitätsverhältnisse der Mg-Peaks weichen von denen des Pulverdiagramms ab. Sowohl bei der Implantation als auch bei der Temperung scheinen Rekristallisationsprozesse abzulaufen, denn die entsprechenden Proben besitzen eine andere Textur als die unimplantierte Probe. So verschwindet der (100)-Peak bei 32.2° bei der getemperten Probe völlig, während der (110)-Peak bei 57.4° deutlich hervortritt. Inwieweit die unterschiedlichen Texturen bereits im Ausgangsmaterial vorhanden waren (eventuell durch die Bearbeitung beim Schneiden und Polieren erzeugt) kann mit den Messungen nicht geklärt werden.

Die MgO-Reflexe sind bei einer Schichtdicke von 700nm deutlich ausgeprägt. Bei O-Implantation in Al haben Boucier et.al. [107] gefunden, daß sich dicht verteilte, extrem feine Oxid-Ausscheidungen mit Radien von 0.7-1.8 nm gebildet haben. Nach einer Temperung mit 550°C vergrößerten sie sich auf 2 - 5 nm Größe. Die Partikelgröße der ungetemperten Probe ist mit Röntgenbeugung kaum nachzuweisen. Dafür ist eine Mindestgröße der Kristallite von 3-5nm erforderlich. Es ist daher anzunehmen, daß die Oxidpartikel im implantierten Mg auch ohne Temperung in einer Größe von mindestens 5nm vorliegen.

Eine zusätzliche Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ Titan mit 180keV beeinflusst weder die vorhandene O-Verteilung noch wird die Ti-Tiefenverteilung durch den Sauerstoff beeinflusst. Das wird im Vergleich der AES-

Profile von Abb. A9 und A10 deutlich und deutet darauf hin, daß es nicht zur Bildung von Titanoxid kommt. Die Maximalkonzentration des Ti in Abb. A10 ist etwas höher als der theoretische Wert von 18%, was jedoch im Bereich des Meßfehlers durch den unsicheren AES-Empfindlichkeitsfaktor für Ti liegt. Die RBS-Messungen an den Proben 6 - 8 zeigen (Abb. A16), daß sowohl Lage als auch Breite des Ti-Profiles unabhängig von der vorher implantierten O-Dosis sind. Die Ti-Peaks sind im Rahmen des Meßfehlers identisch. Das Peakmaximum liegt, wie bei den AES-Messungen, in 200nm Tiefe und die berechnete Dosis aus dem Peakintegral beträgt $(0.96 \pm 0.04) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ein merkliches Sputtern der Oberfläche durch die Ti-Implantation tritt nicht auf (zum Sputterkoeffizienten bei Ti-Implantation s. Kapitel 5.1.3).

5.1.2. Kohlenstoffimplantation

Das AES-Tiefenprofil für die C-Doppelimplantation mit 130keV und 50keV von Probe 14 zeigt Abb. A13. Der Profilschwerpunkt für 130keV liegt bei etwa 500nm und damit tiefer, als TRIM92-Rechnungen voraussagen. Auch hier ist eine erhöhte Mobilität der C-Atome festzustellen. Das theoretisch mögliche Konzentrationsmaximum (s. Abb. A2) von über 70% verringert sich auf etwa 40%. Die Diffusion erfolgt ebenso wie bei Sauerstoff in die Tiefe so daß die Dicke der modifizierten Schicht etwa 800nm beträgt. Zum Vergleich ist in Abb. A14 zusätzlich das gemessene Profil bei einer Dosis von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ angegeben, das bei analogen Sputterbedingungen aufgenommen wurde, so daß die Tiefenverhältnisse in etwa übereinstimmen. Die Tiefenprofile bei geringeren Dosiswerten bis $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ wurden mit ERD gemessen (Abb. A14). Die Ergebnisse bestätigen die Lage des Profilmaximums bei etwa 500nm. Die Tiefe wurde für die Atomdichte von reinem Mg berechnet. Die Stufen in den Profilen von Abb. A14 sind durch den Meßfehler bedingt. Die berechneten Maximalkonzentrationen stimmen in diesem Dosisbereich mit den Voraussagen überein.

Es existiert keine bekannte Verbindung zwischen C und Mg mit einem Kohlenstoffanteil von rund 40%. Die Mindestkonzentration beträgt 60% bei Mg_2C_3 . Die großen positiven Bildungsenergien von 71.2kJ/mol bzw. 83.7kJ/mol für MgC_2 und Mg_2C_3 [21] machen die Bildung der entsprechenden Karbide jedoch unwahrscheinlich. In den XRD-Spektren (Abb. A19) lassen sich keine Peaks nachweisen, die diesen Verbindungen zuzuordnen sind. Sichtbar sind nur Mg-Peaks, die mit steigender Dosis schwächer werden. Das deutet auf eine zunehmende Amorphisierung der Oberfläche hin. Die schwachen Peaks unterhalb von 20° konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

Es besteht die Möglichkeit, daß Kohlenstoff interstitiell in das Mg-Gitter eingebaut wird. Mg hat in der metallischen Bindung mit der Koordinationszahl 12 einen Atomdurchmesser von 3.2Å. Die Gitterkonstanten des hexagonalen Gitters betragen $a=3.21\text{Å}$ und $c=5.21\text{Å}$. Es existieren oktaedrische Lücken, die von zwei Dreiecken aus Mg-Atomen gebildet werden, die um $c/2$ versetzt sind. Der größte Abstand zweier Mg-Atome ist die Diagonalenlänge von 4.53Å. Subtrahiert man von ihr den Mg-Atomdurchmesser, bleibt ein Freiraum von 1.33Å, der kleiner als der Durchmesser des homöopolaren Kohlenstoffs von 1.54Å ist. Da der C-Durchmesser jedoch stark vom Ladungs- und Bindungszustand abhängig ist (z.B. 1.34Å bei Doppelbindung) und Kohlenstoff in der metallischen Umgebung zur Elektronenabgabe tendieren sollte, ist ein Einpassen des Kohlenstoffs in die Mg-Lücken nicht auszuschließen. Bei einer Amorphisierung kann außerdem von einer Ver-

größerung der Mg-Abstände ausgegangen werden. Es sollten maximal 33% Kohlenstoffanteil möglich sein, wenn jede derartige Lücke gefüllt wird. Das liegt im Fehlerbereich der bei der AES-Messung (Abb. A13) ermittelten Maximalkonzentration von knapp 40%. Genauere Untersuchungen waren jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

5.1.3. Implantation von Mangan und Titan

Geht man von dem theoretischen Sputterkoeffizienten von Mg für 180keV Mn-Ionen $Y=6$ aus, ergibt sich bei einer Dosis von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ eine Sättigung der Mn-Konzentration an der Oberfläche bei 17% (s. Abb. A3). Diese Sättigung kann experimentell nicht nachgewiesen werden. Auch bei einer Dosis von $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ liegt das Profilmaximum noch in einer Tiefe von rund 160nm (s. AES-Messung Abb. A12) und damit nahe an der berechneten projizierten Reichweite von $R_p=189\text{nm}$, während an der Oberfläche kein Mn nachzuweisen ist. Das entspricht einem Sputterkoeffizienten von rund 1.3, mit dem die theoretischen Profile in Abb. A4 im Vergleich zu Abb. A3 berechnet wurden. Auch die ermittelte Mn-Maximalkonzentration von 50% stimmt mit dem Wert der theoretischen Rechnungen gut überein. Diese Ergebnisse werden durch die RBS-Messungen gestützt, bei denen nur eine sehr geringe Verschiebung der Mn-Peaks in Richtung kleinere Energien mit steigender Dosis nachgewiesen werden kann (Abb. A18). Der Peak des Oberflächenoxids ist bei allen Dosiswerten etwa gleich. Aus den Integralen der Mn-Peaks ergeben sich folgende Dosiswerte: (0.51, 1.0, 2.2, 2.9) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Das entspricht innerhalb der Fehler von Implantation und Messung den Vorgabewerten. Nur bei der höchsten Dosis kann von geringen Mn-Verlusten durch Sputtern ausgegangen werden.

Die starke Reduzierung des Sputterkoeffizienten ist auf die natürliche Oxidschicht an der Oberfläche zurückzuführen. Es ist bekannt, daß sich bei Oxiden die Sputterausbeuten gegenüber den reinen Metallen stark reduzieren [108] [109].

Ein analoges Bild ergibt sich für die Titanimplantation. Die gemessenen AES-Tiefenprofile (s. Abb. A8, A10 und A11) lassen sich statt mit dem theoretischen Sputterkoeffizient von $Y=4.9$ nur mit einem Sputterkoeffizient von $Y=1$ erklären. Die zugehörigen theoretischen Konzentrationsprofile zeigt Abb. A5. In den Profilen wird deutlich, daß die Profilmaxima nahe bei der theoretischen Ionenreichweite von 200nm liegen und mit steigender Dosis geringfügig in Richtung Oberfläche wandern. Dagegen sind die Maximalkonzentrationen etwas größer, als in den theoretischen Konzentrationsprofilen. Das ist auf die Ungenauigkeit des für die Auswertung der AES-Daten verwendeten Empfindlichkeitsfaktors zurückzuführen. Diese Ergebnisse werden ebenfalls durch RBS-Messungen bestätigt (Abb. A17). Aus ihnen folgt eine verbliebene Ti-Dosis von (0.44, 1.04, 2.18) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ mit dem Profilmaximum in rund 200nm Tiefe, was ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen mit den Vorgaben übereinstimmt. Die zusätzliche Peaks bei höheren Energien werden durch Mo-Atome verursacht, die aus der Sputterquelle des Implanters stammen und bei doppelter Masse und Ladung der Ti-Ionen im Massenseparator des Implanters nicht getrennt werden konnten.

Wie bereits bei der Sauerstoffimplantation erwähnt, beeinflußt eine Doppelimplantation die Form der Tiefenprofile von O und Ti nicht. Titan wird so implantiert, als ob kein Sauerstoff vorhanden wäre. Das zeigt auch der Vergleich der RBS-Spektren in Abb. A16 und A17. Die Bildung von Titanoxid ist daher unwahrscheinlich.

Ti und Mn bilden mit Mg keine intermetallischen Verbindungen und ihre Löslichkeit liegt bei Raumtemperatur deutlich unter 1%. Es ist daher zu erwarten, daß sie als feinverteilte Ausscheidungen ausgeschieden werden. Ihre Atomdurchmesser in metallischer Bindung sind mit 2.9Å für Ti und 2.6Å für Mn geringer als der Durchmesser von Mg, so daß eventuell ein Einbau ins Mg-Gitter in geringem Umfang möglich ist. Allerdings müssen durch die kleineren Atomradien Gitterstörungen in der Umgebung hervorgerufen werden. Durch die geringe Dicke der implantierten Schichten waren keine Röntgenbeugungsuntersuchungen an den implantierten Schichten möglich.

5.1.4. Magnesium-Lithium Legierung

Die Mg40Li-Proben wiesen bereits vor der Implantation eine deutlich höhere Oberflächenrauigkeit auf, als Mg, die insbesondere nach O-Implantation noch vergrößert wurde. Die Aufnahme von AES-Tiefenprofilen ist daher nur mit einem großen Fehler möglich, da die Tiefeninformation des Signals verschmiert wird. Die Abb. A43 und A44 zeigen Ergebnisse für die Ti-Implantation. Überraschend ist der hohe Sauerstoffanteil bis in große Tiefen. Im Gegensatz zu Mg bildet Mg40Li keine schützende Oxidschicht an der Oberfläche sondern es entstehen rißbehaftete, ständig wachsende Reaktionsschichten, die noch durch eine hohe Diffusivität von Li befördert werden [110]. Die Empfindlichkeitsfaktoren für Ti scheint bei dieser Legierung von der Zusammensetzung abzuhängen, da sinnvolle Konzentrationsresultate nur für deutlich andere Werte als bei Mg erreicht werden konnten. Der Fehler für die Ti-Konzentration beträgt etwa 30%, so daß ein quantitativer Vergleich mit den theoretischen Implantationsprofilen von Abb. A38 nur bedingt möglich ist. Ebenso wie bei Mg ist der Sputterkoeffizient für Ti-Ionen deutlich geringer, als die Theorie erwarten läßt. Für die Berechnung der theoretischen Konzentration wurde ein Sputterkoeffizient von $Y=2$ angenommen.

Wesentliches Resultat der AES-Analysen ist, daß die Zunahme der Ti-Konzentration fast ausschließlich auf Kosten des Li erfolgt, während die Signale für Mg und O nahezu tiefenunabhängig sind. Ti scheint somit die Plätze der Li-Atome einzunehmen und einer Li-Diffusion entgegenzuwirken.

Weitere Strukturuntersuchungen wurden an dieser Legierung nicht vorgenommen. Hier sind weiterführende Arbeiten notwendig.

5.2. Modifizierung von Härte und E-Modul durch Ionenimplantation

5.2.1. Ergebnisse der Härtemessungen

Die Berechnung von korrigierten Härtewerten aus Last-Eindringtiefe-Messungen und die Berechnung einer tiefenabhängigen Härte wurden in Kapitel 3.1.6 erläutert. Die Anwendung dieser Berechnungsmethoden auf reines Mg zeigt, daß seine Härte zur Oberfläche hin stark zunimmt (s. Abb. 43). In Kapitel 3.1.4.5 wurde gezeigt, daß es bisher keine Methode gibt, die es erlaubt, aus der meßbaren Verbundhärte von Schichtsystemen mit ausreichender Genauigkeit die Härte der reinen Schicht zu bestimmen. Bei implantierten Schichten kommt erschwerend hinzu, daß sie keine scharfe Schichtgrenze aufweisen und daß die Konzentration der implantierten

Elemente mit der Tiefe variiert. Aus diesen Gründen ist es wenig sinnvoll, eine Absoluthärte für die implantierten Schichten anzugeben. Daher wurde ein tiefenabhängiges Härteverhältnis zwischen den implantierten Schichten und reinem Magnesium berechnet. Die Härte-Tiefen-Funktion der korrigierten Härten der implantierten Proben wurde zu der Härte-Tiefen-Funktion des reinen Mg ins Verhältnis gesetzt. Die Zuordnung der Härtewerte für gleiche plastische Eindringtiefen wird durch das Auswerteprogramm automatisch vorgenommen. Die Ergebnisse zeigt die Übersicht A6 im Anhang. Der Fehler der Härteverhältnisse beträgt bei geringen Eindringtiefen etwa 25% und sinkt auf unter 10% bei den größten angegebenen Tiefen.

Bei allen Ionensorten wird für Mg eine Härtezunahme beobachtet, die mit der Implantationsdosis steigt. Bei Kohlenstoff und Sauerstoff mit projizierten Reichweiten von $0.41\mu\text{m}$ steigt die Härte bis in eine Tiefe von $0.13\mu\text{m}$ an und fällt danach wieder deutlich ab (Abb. A21 und A23). Die größte Härtesteigerung tritt bei der Doppelimplantation von Sauerstoff (Probe 5) auf. Hier beträgt die maximale Härte 346kp/mm^2 . Obwohl sich bei dieser Probe bereits eine geschlossene Schicht von MgO gebildet hat, erreicht sie nicht die Härte der reinen MgO-Keramik von 560kp/mm^2 . Das ist darauf zurückzuführen, daß sich keine größeren MgO-Kristalle gebildet haben, wie die schwachen Reflexe der Röntgen-Beugungsuntersuchungen zeigen (Abb. A20). Das geringere Härteverhältnis an der Oberfläche beruht darauf, daß Mg dort bereits eine größere Härte hat (s. Abb. 43 in Kapitel 4.1), und daß es sich um vergrabene Schichten handelt, bei denen die maximale Konzentration in Tiefen zwischen $0.17\mu\text{m}$ und $0.6\mu\text{m}$ liegt und zur Oberfläche hin abnimmt. Bei Tiefen über $0.13\mu\text{m}$, d.h. bei etwa 1/5 der Dicke der modifizierten Schicht von $0.7\mu\text{m}$ ist bereits der Einfluß des Substrates mit seiner geringeren Härte zu spüren. Die plastische Zone dehnt sich durch die modifizierte Schicht hindurch bis in das Substrat hinein aus und führt zu einer Verringerung der Komposithärte.

Im Dosisbereich ab $8 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² ist sowohl bei Sauerstoff als auch bei Kohlenstoffimplantation zu beobachten, daß die implantierten Schichten bei einer bestimmten Last brechen. Das Brechen ist durch eine plötzliche Tiefenzunahme in den Last-Tiefen-Funktionen charakterisiert. Während dieser Effekt bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² ähnlich wie bei reinem Mg (s. Abb. 44) nur bei einigen Messungen nachweisbar war, gibt es bei den doppelimplantierten Proben (Abb. 60) einem schmalen charakteristischen Last- und Tiefenbereich, wo der Effekt regelmäßig auftritt. Dadurch kommt es in dieser Tiefe zu einem sprunghaften Härteabfall. Im Vergleich der Last-Tiefen-Funktionen in Abb. 59 ist die Tiefenzunahme trotz der Verschmierung des Übergangs durch die Mittelung mehrerer Einzelmessungen deutlich zu erkennen. Eine Auswertung des Bruchverhaltens ergibt die Resultate von Tabelle 17 und .

Tabelle 17: Bruchverhalten der mit hoher Kohlenstoff- und Sauerstoffdosis implantierten Mg-Oberflächen

Ion.	Dosis cm ⁻²	Bruchlast mN	Bruchtiefe nm	Tiefenzunahme nm	Kontaktspannung GPa
C	$8 \cdot 10^{17}$	2.01 ± 0.21	174 ± 15	41 ± 6	2.30 ± 0.64
C	$13 \cdot 10^{17}$	1.61 ± 0.13	148 ± 11	30 ± 6	2.21 ± 0.83
O	$13 \cdot 10^{17}$	2.15 ± 0.26	173 ± 24	50 ± 10	2.36 ± 0.94

Die Kontaktspannung wurde aus Bruchlast und der bei der Bruchtiefe realisierten Kontaktfläche des Indenters berechnet. Die höheren Werte für die geringere C-Dosis kommen dadurch zustande, daß der Indenter zunächst die Mg-Schicht über der vergrabenen C-Schicht durchdringen muß, die plastisch besser verformbar ist und daher nicht zum Brechen neigt.

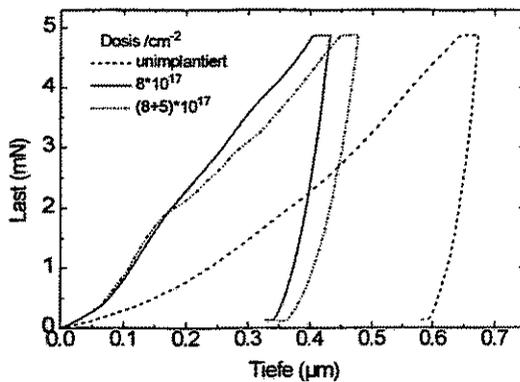


Abb. 59: Last-Tiefen-Funktionen von reinem und O-implantiertem Mg bei einer Last von 5mN. Bei der höchsten O-Dosis kommt es zu einer sprunghaften Tiefenzunahme bei Tiefen von rund 0.2µm.

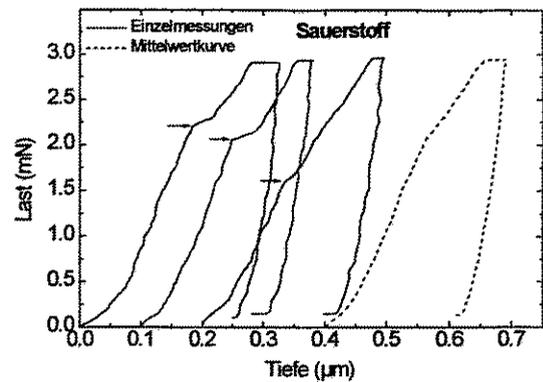


Abb. 60: Sprunghafte Tiefenzunahme bei Härtemessungen in O-doppelimplantiertem Mg bei einer Last von 3mN. In der Mittelwertkurve (um 0.4µm versetzt) ist der Übergangspunkt verschmiert

Durch die geringe Reichweite der Ti und Mn-Ionen von rund 0.2µm beschränkt sich die Härtezunahme bei diesen Proben auf den Oberflächenbereich (Abb. A24, A25). Bereits bei Tiefen von 20nm-30nm ist der Substrateinfluß zu spüren und das Härteverhältnis nimmt wieder ab. Beim Nachweis einer Härteänderung in so geringen Tiefen ist die Genauigkeitsgrenze des Meßgerätes erreicht. Es ist mit Meßfehlern von mehr als 25% zu rechnen. Mit „normalen“ Härtemessungen, bei denen die Härte nur für die maximale Eindringtiefe angegeben wird, wäre eine solche Härteänderung nicht mehr nachweisbar. Trotz der eingeschränkten Genauigkeit wird sichtbar, daß die Härte bis zu einer Dosis von $2 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² (entspricht einer Maximalkonzentration von 35%) proportional zur Dosis wächst, und daß die Härtezunahme für Ti und Mn-Implantation nahezu übereinstimmt. Bei der höchsten Dosis von $3 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² ist bei Mn dann wieder ein Härteabfall zu verzeichnen. Das Maximum der Härte liegt somit bei Maximalkonzentrationen der implantierten Metalle von rund 35%.

Bei der Implantation von Mg-Ionen in Mg liegt die beobachtete Härteänderung im Bereich des Meßfehlers (Abb. A26). Nur bei der höchsten Dosis von $2.5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² scheint es zur Oberfläche hin eine geringe Härtezunahme zu geben. Ein wesentlicher Einfluß der durch die Implantation erzeugten Strahlenschäden auf die Härte des Mg kann jedoch ausgeschlossen werden.

Die Absolut Härte der Mg40Li-Legierung ist im Oberflächenbereich (s. Abb. 61) mit 115kp/mm² deutlich größer als in einer Tiefe von 2.5µm, wo sie 57kp/mm² beträgt. Das ist wahrscheinlich auf den Einfluß des natürlichen Oberflächenoxids zurückzuführen, das auch in Tiefen über 0.5µm nachweisbar ist (s. Abb. A43). Die Legierung weist zur Oberfläche hin eine lokale Härteverringerung auf, die wahrscheinlich auf eine erhöhte Li-Diffusion in diesen Bereich und die Bildung von porösen Oxiden zurückzuführen ist (s. Abb. 61).

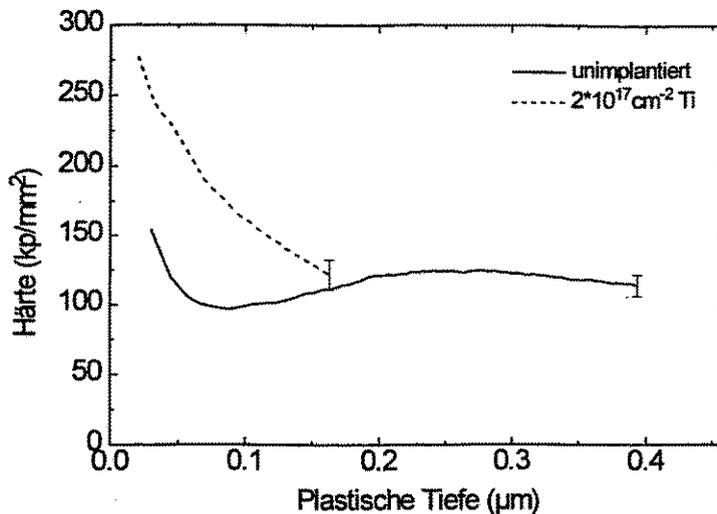


Abb. 61: Härte-Tiefen-Funktionen für reines und Ti-implantiertes Mg40Li

Eine Sauerstoffimplantation führt wie bei reinem Mg zu einer Härtesteigerung proportional zur Dosis (Abb. A39), gleichzeitig jedoch zu einer Versprödung der Oberfläche, denn es wurden gehäuft Risse um die Härteindrücke beobachtet. Eine plötzliche Tiefenzunahme in den Last-Tiefen-Funktionen trat jedoch nicht auf. Die gegenüber reinem Mg zehnfach höhere Oberflächenrauigkeit und das spröde Verhalten führen zu einer großen Streuung der Eindringkurven und zu einem Meßfehler beim Härteverhältnis von 25-40%. Die genannten Effekte wurden durch eine zusätzliche Ti-Implantation noch verstärkt, so daß eine sinnvolle Auswertung der Eindringkurven nicht mehr möglich war. Eine reine Ti-Implantation führt bereits bei einer Dosis von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ in geringen Tiefen zu einer 2.5-fachen Härtesteigerung gegenüber der unimplantierten Probe. Das Härtemaximum wird in einer Tiefe zwischen 60-90nm erreicht, was etwas tiefer ist, als bei reinem Mg und mit der größeren Reichweite der Ionen in der Legierung korreliert (vergleiche Abb. A24 und A40). Danach bleibt die Härtesteigerung bis $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ konstant und fällt bei einer weiteren Dosiserhöhung auf $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ deutlich ab. Interessanterweise sinkt die Härte bei Eindringtiefen, die über dem Konzentrationsmaximum liegen, unter die Härte der reinen Legierung ab. Als Ursache kommen erhöhte Spannungen und Schädigungen des Substratgitters am Schicht-Substrat-Übergang in Betracht.

5.2.2. Ergebnisse der E-Modul-Bestimmung

Alle Proben wurden mit Lasten von 1mN, 2mN, 3mN und 5mN gemessen. Aus den Entlastungskurven der Last-Tiefen-Funktionen kann, wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, der E-Modul für jede Laststufe berechnet werden. Eine kontinuierliche Messung des E-Moduls ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Ebenso wie bei der Härte, kann keine Trennung zwischen dem E-Modul der Schicht und dem des Substrates erfolgen, so daß immer der Komposit-E-Modul angegeben wird. Je geringer die Eindringtiefe ist, um so mehr wird er von den Schichteigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertung zeigen die Abb. 62 für Sauerstoff- und Abb. 63 für Kohlenstoffimplantation.

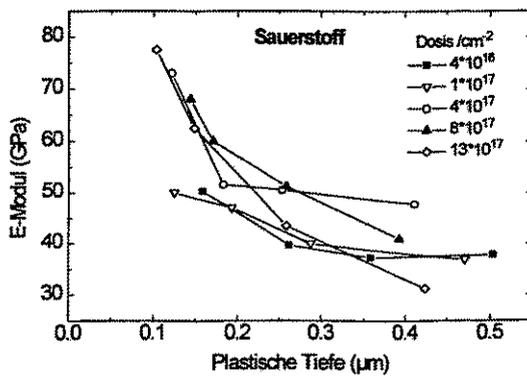


Abb. 62: Komposit-E-Modul von O-implantiertem Mg in Abhängigkeit von der Dosis

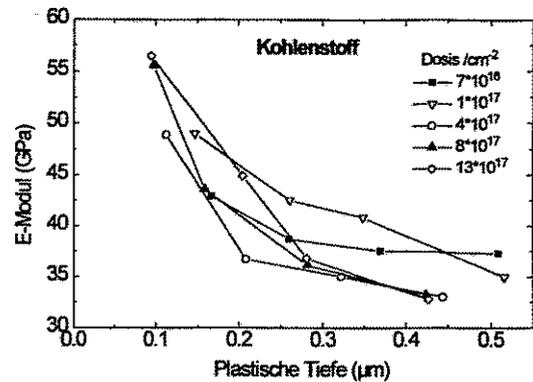


Abb. 63: Komposit-E-Modul von C-implantiertem Mg in Abhängigkeit von der Dosis

Der Einfluß der Schicht auf den Komposit-E-Modul ist deutlich geringer als bei der Härte, da die Reichweite der elastischen Deformation weit über den plastisch deformierten Bereich hinausgeht und damit stärker von dem unimplantierten Hinterland bestimmt wird. Auch bei der höchsten Sauerstoffdosis wird mit 77.5GPa gegenüber 35GPa für reines Mg nur eine Verdopplung des E-Moduls erreicht, die deutlich unter dem Wert von 220GPa der MgO-Keramik liegt. Bei Dosen ab $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ tritt bei Lasten über 2mN ein Abfall des E-Moduls bis unter den Wert von reinem Mg auf. Durch das Brechen der Oxidschichten (s.o.) und die damit verbundene Tiefenzunahme vergrößert sich auch die Kontaktfläche, die die Basis für die Berechnung des E-Moduls ist. Außerdem ist die Annahme einer unendlich ausgedehnten, elastischen Halbebene beim Brechen der Schichten nicht mehr gültig und der E-Modul wird zu klein bestimmt.

Für die C-implantierten Proben wird ein analoges Verhalten beobachtet. Die E-Modul-Steigerung ist mit maximal 56.6GPa geringer als bei der O-Implantation. Durch das Brechen der implantierten Schichten bei kleineren Lasten (s. Tabelle 17) kommt es zu einem früheren Abfall des E-Moduls.

Bei den Ti- und Mn-implantierten Proben reicht die Empfindlichkeit des Meßverfahrens nicht aus, um E-Modul-Änderungen in dem Tiefenbereich von 20-40nm nachzuweisen, in dem die maximale Härtezunahme ermittelt wurde. Dafür wären Lasten unter 0.2mN erforderlich. Eine leichte Zunahme des Komposit-E-Moduls zur Oberfläche hin ist jedoch bei Dosen ab 10^{17} cm^{-2} meßbar. Die ermittelten E-Moduli nahmen von $40 \pm 4 \text{ GPa}$ bei 1mN auf $34 \pm 3 \text{ GPa}$ bei 5mN ab.

Die Mg40Li-Legierung verhielt sich nach O-Implantation ebenso wie das Magnesium. Allerdings ist der Fehler bei der E-Modul-Ermittlung durch eine größere Streuung der Werte höher. Der E-Modul stieg von 45GPa beim reinen Substrat auf 65GPa bei der höchsten O-Dosis und kleinsten Last. Bei Lasten von 5mN, was Eindringtiefen von 0.35-0.4µm entspricht, wurde das E-Modul des reinen Substrates gemessen.

5.2.3. Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und Struktur der implantierten Schichten

Die Mechanismen, die für die beobachtete Zunahme der Härte verantwortlich sind, haben bei den einzelnen Ionensorten unterschiedliche Ursachen. Durch die Implantation werden Defekte (hauptsächlich Punktdefekte) im Kristallgitter erzeugt, die bei der Implantationstemperatur von $<150^{\circ}\text{C}$ nicht ausheilen können. Wie die Implantation von Mg-Ionen in Mg gezeigt hat, haben sie jedoch kaum Auswirkungen auf die Härte. Durch die plastische Deformation werden weitere Defekte in Form von Versetzungen oder Zwillingen erzeugt, die mit den vorhandenen Defekten wechselwirken, ohne jedoch von ihnen in der Ausbreitung gehindert zu werden, da keine zusätzlichen Barrieren wie Atome mit unterschiedlichem Radius oder Ausscheidungen vorhanden sind.

Bei der Implantation von Ti und Mn entstehen wahrscheinlich feinverteilte Ausscheidungen, da diese Metalle in Mg nicht oder nur gering löslich sind, und sie auch keine intermetallischen Verbindungen bilden. Ihre Atomradien in metallischer Bindung (Koordinationszahl 12) von 1.46\AA für Ti und 1.31\AA für Mn sind bei einem Mg-Radius von 1.60\AA zu groß, um einen Einbau in die Hohlräume des Mg-Gitters zu ermöglichen.

Bei C ist die Situation nicht klar (s. Kapitel 5.1.2). Ein Einbau der C-Atome auf Zwischengitterplätzen und eine Amorphisierung ist ebenso möglich wie die Bildung von Ausscheidungen. Für die Amorphisierung spricht die Verringerung der Mg-Peaks in den XRD-Spektren (Abb. A19).

O bildet durch seine große Bindungsenergie mit Mg sofort MgO-Ausscheidungen. Die Löslichkeit von O und C in Mg ist nahezu Null.

Die erreichbare Festigkeitssteigerung hängt von der Art der Ausscheidungen und ihrem Einfluß auf die Defektbewegung ab. Einen umfangreichen Überblick hierzu gibt Reppich [111]. Eine Erhöhung der Fließgrenze wird verursacht durch:

- A) Unterschiede in den Gitterkonstanten, was zu einer Störung der Partikelumgebung und zur Erzeugung eines Spannungsfeldes führt, das paraelastisch mit Versetzungen wechselwirkt
- B) Unterschiede beim E-Modul. Das Spannungsfeld einer sich bewegenden Versetzung wechselwirkt elastisch mit der elastischen Inhomogenität der Ausscheidungen.
- C) Unterschiede bei der Stapelfehlerenergie. Die Wechselwirkungskraft zwischen Versetzung und Ausscheidung wird dadurch erhöht.
- D) Chemische Bindung zwischen Ausscheidung und Matrix, die durch die Oberflächenenergie des Teilchens bestimmt wird. Eine Vergrößerung der Oberfläche beim Scheren der Ausscheidung erhöht die Wechselwirkungskraft.
- E) Eine Erhöhung der atomaren Ordnung beim Durchwandern von Versetzungen durch geordnete kohärente Mischkristalle und die damit verbundene Erhöhung der Oberflächenenergie.

Bei den meisten dieser Mechanismen ist die Erhöhung der Fließgrenze proportional zu der Wurzel der Ausscheidungskonzentration. Abweichungen gibt es bei sehr hohen Konzentrationen. Außerdem hängt die Erhöhung der Festigkeit vom Radius R der Ausscheidungen ab. Sehr kleine Ausscheidungen von wenigen nm

Durchmesser sind meist schwach, d.h. eine Versetzung durchwandert die Ausscheidungen und sie werden zusammen mit der Matrix geschert. In diesem Fall wächst die Fließgrenze proportional zur Wurzel des Ausscheidungsradius. Ab einem bestimmten kritischen Radius R_C wird die Ausscheidung stark, d.h. die Versetzung muß um die Ausscheidung herumwandern. Das tritt bei inkohärenten Ausscheidungen, deren Kristallgitter anders orientiert ist als das der Matrix, eher auf, als bei kohärenten Ausscheidungen. In diesem Fall nimmt die Fließgrenze wieder mit $1/R$ ab, bleibt aber höher, als in der reinen Matrix. Der kritische Radius liegt meist zwischen 1nm und 50nm und hängt von der Härte der Ausscheidungen und dem Verhältnis der Schermoduli zwischen Ausscheidung und Matrix ab. Berechnungsmöglichkeiten für R_C werden von Blankenship et. al. angegeben [112]. Für eine maximale Härtesteigerung sind somit eine hohe Konzentration der Ausscheidungen und Teilchengrößen von wenigen Nanometern günstig.

Ein weiterer härtesteigernder Effekt von Ausscheidungen ist das Festhalten (Pinning) von Korngrenzen. Diese Wirkung fällt mit zunehmendem Teilchenradius und ist bei kohärenten Ausscheidungen höher. Außerdem spielt die Gestalt der Ausscheidungen eine Rolle. Das Korngrenzenpinning hat ebenfalls Einfluß auf die Kriechfestigkeit und die Temperaturstabilität von Legierungen.

Im Fall von Oxidpartikeln mit einer wesentlich größeren Härte als Mg liegt der kritische Radius für den Übergang von starken zu schwachen Ausscheidungen unter 5nm. Das liegt geringfügig unter den erwarteten Teilchengrößen nach der O-Implantation (s.o.). Eine Vergrößerung der Ausscheidungen durch eine Temperung sollte zu einer Härteverringerng führen. Das gilt allerdings nur bis zur Ausbildung geschlossener Oxidschichten. Danach wird das Festigkeitsverhalten durch die Eigenschaften der feinkristallinen Oxidschicht bestimmt.

Bei der Ti und Mn-Implantation liegen keine Werte über Ausscheidungsgrößen vor. Da Härte und Schermodul der Elemente deutlich höher sind als bei Mg, sollte der Wechsel von schwachen zu starken (nicht scherbaren) Ausscheidungen bereits bei sehr kleinen Präzipitatgrößen auftreten. Die gemessene maximale Härtesteigerung HS ist bis zu einer Dosis von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ proportional zur Wurzel aus dem Konzentrationsmaximum und entspricht damit obiger Theorie bei annähernd gleicher Ausscheidungsgröße. Trotz der relativ großen Fehler bei der Härtemessung ist die Übereinstimmung überraschend gut. Die Werte sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18: Zusammenhang zwischen Härtesteigerung und Maximalkonzentration der Ti- und Mn-Ionen in Mg

Ion	Ti	Ti	Ti	Mn	Mn	Mn
Dosis / 10^{16} cm^{-2}	C_{max}	HS	HS/\sqrt{C}	C_{max}	HS	HS/\sqrt{C}
5	0.085	1.5	5.2	0.092	1.63	5.4
10	0.17	2.0	4.8	0.18	1.92	4.5
20	0.34	2.6	4.5	0.35	2.60	4.4
30				0.49	2.26	3.2

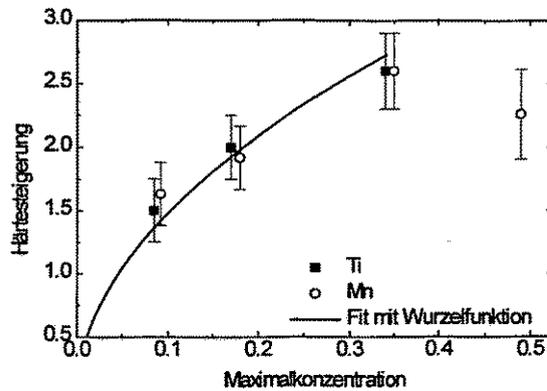


Abb. 64: Vergleich des Zusammenhangs zwischen Härtesteigerung HS und Maximalkonzentration C_{\max} mit der theoretischen $HS=f(C_{\max}^{1/2})$ -Proportionalität

Der geringe Abfall der Quotienten HS/\sqrt{C} mit zunehmender Dosis kann in einer Zunahme der Ausscheidungsradien begründet sein. Erst bei einer Mn-Dosis von $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ fällt der Quotient deutlich ab. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Ti-Implantation in die Mg40Li-legierung beobachtet. Auch dort gibt es bei einer Dosis von $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ einen Abfall der Härte. Wahrscheinlich tritt bei so hohen Konzentrationen eine deutliche Vergrößerung der Ausscheidungen auf.

Die Bildung von Ausscheidungen einer zweiten Phase in einer Matrix führt zu einer Veränderung des E-Moduls. Beim einfachsten Modell zur Berechnung des Komposit-E-Moduls werden die Moduli der Ausscheidungen und des Substrates linear entsprechend ihrem Volumenanteil gewichtet. Die so berechneten Werte stellen eine Obergrenze dar. Detailliertere Modelle von Paul [113] sowie Ge und Schmauder [114] ergeben etwas kleinere Werte mit den größten Abweichungen im Konzentrationsbereich um 50%. Da die Reichweite elastischer Deformationen deutlich über die Dicke der implantierten Bereiche hinausgeht, lassen sich jedoch keine Beziehungen zu den E-Moduli herstellen, die aus den Eindruckversuchen bestimmt wurden.

5.3. Weitere Informationen aus dynamischen Härtemessungen

5.3.1. Energiebilanzen

Die Integration der Belastungskurve bei Härteeindrücken einschließlich der Tiefenvergrößerung während der Haltezeit der Last ergibt die insgesamt aufgewendete Energie W_g . Durch Integration der Entlastungskurve erhält man die Energie der elastischen Deformation W_e . Die Differenz $W_p = W_g - W_e$ ist schließlich die bei der plastischen Deformation umgesetzte Energie, die in der Probe verbleibt. Das Verhältnis W_p/W_g ist bei Eindrücken mit Pyramiden-Indentern in Proben konstanter Härte entsprechend dem Kick'schen Ähnlichkeitsprinzip eine Materialkonstante und charakterisiert das elastoplastische Verhalten. Abb. 65 zeigt die berechneten Verhältnisse für Messungen an verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Last. Bei höheren Lasten ist

die Konstanz im Rahmen der Meßgenauigkeit gegeben. Bei Mg nimmt W_p/W_g zu kleineren Lasten hin ab, da die Härte an der Oberfläche ansteigt. Der starke Abfall des Verhältnisses für die kleinste Laststufe bei Si und Quarzglas, d.h. die Zunahme des elastischen Anteils an der Deformation, ist auf die Abrundung der Indenter Spitze und die damit verbundene Verletzung des Kick'schen Ähnlichkeitsprinzips zurückzuführen. Die plastische Tiefe beträgt bei diesen Messungen nur rund 40nm. Bei einer kugelförmigen Spitze nimmt der plastische Anteil an der Gesamtenergie mit zunehmender Eindringtiefe zu.

Durch eine Ionenimplantation ändern sich Härte und E-Modul und damit auch des Verhältnis W_p/W_g . Das ist in Abb. 66 für die C- und Mn-Implantation in Mg dargestellt. Je höher die Ionendosis, um so mehr steigt der Anteil der elastischen Energie. Nur bei der höchsten C-Dosis nimmt das Verhältnis W_p/W_g wieder etwas zu. Das Absinken der Energieverhältnisse ist bei kleinen Lasten deutlicher, da der Indenter dort weniger vom Substrateinfluß spürt. Das ist vor allem auf die unterschiedlichen Reichweiten der elastischen und plastischen Deformation zurückzuführen.

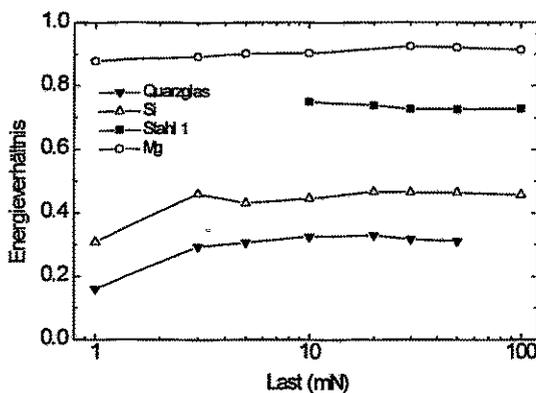


Abb. 65: Verhältnis aus plastischer Energie und insgesamt aufgewendeter Energie für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Last

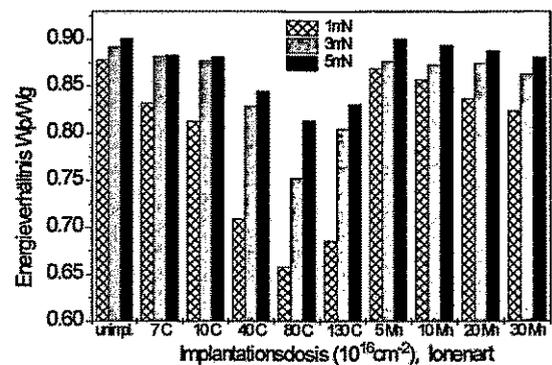


Abb. 66: Verhältnis aus plastischer Energie und insgesamt aufgewendeter Energie für ionenimplantiertes Mg in Abhängigkeit von Dosis und Last

Während die plastische Zone bei kleinen Lasten im Schichtbereich bleibt, dehnt sich die elastisch deformierte Zone weit in den Substratbereich hinein aus. Der Komposit-E-Modul steigt daher nicht in gleichem Maße, wie die Komposit-Härte. Das spiegelt sich auch in den Resultaten für die Steigerung von Härte und E-Modul durch Implantation wider. Ein kleinerer effektiver E-Modul bewirkt bei gleicher Härte eine stärkere Rückfederung und damit einen größeren Anteil der elastischen Energie. Da bei der Doppelimplantation von C die Schichtdicke größer ist als bei den anderen Dosen, ergibt sich durch den geringeren Einfluß des Substrates bei etwa gleicher Härte ein größerer Komposit-E-Modul und damit geringere Rückfederung was letztendlich zu einem größeren Verhältnis W_p/W_g führt.

Aus diesen Betrachtungen wird deutlich, daß auch die Energieverhältnisse von Eindruckversuchen für die Charakterisierung des mechanischen Oberflächenverhaltens herangezogen werden können. Aus dem Verhältnis

W_p/W_g kann bei Schichtsystemen jedoch nicht ohne weiteres auf das Verhältnis E-Modul zu Härte geschlossen werden, da es auch von Schichtdicke und Reichweite der Spannungsfelder abhängt.

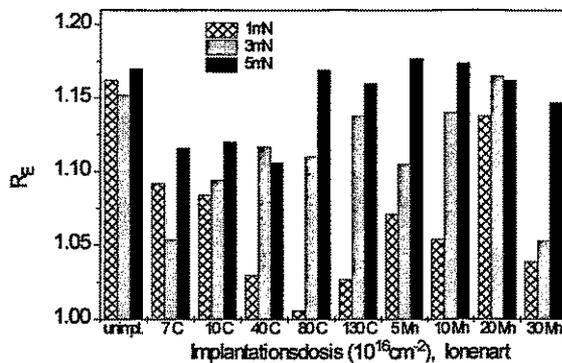


Abb. 67: Übereinstimmung der elastischen Rückfederung von ionenimplantiertem Mg mit Voraussetzungen nach dem Modell des virtuellen Kugeleindrucks in Abhängigkeit von Dosis und Last.

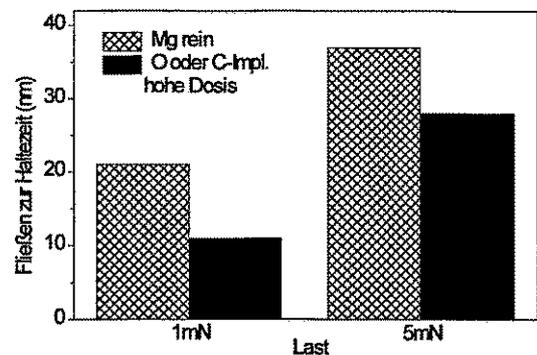


Abb. 68: Tiefenzunahme während der Haltezeit der Last von 10s bei reinem und implantiertem Mg (Dosis $\geq 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$)

In Kapitel 3.1.7 wurde die Größe R_E eingeführt, die das Verhältnis aus tatsächlich umgesetzter elastischer Energie und dem theoretischen Wert angibt, der aus dem Modell des virtuellen Kugelindenter folgt. Bei Mg gibt es eine stärkere Rückfederung des Eindrucks, als nach dem Modell zu erwarten wäre und es gilt $R_E > 1$ (s. Abb. 44 in Kapitel 4.1). Dieses Verhältnis nähert sich im kleinsten Lastbereich mit zunehmender Dosis dem theoretischen Wert von 1 an (Abb. 67). Es ist zu vermuten, daß die Anisotropie der Spannungszustände in lateraler Richtung durch die Implantation aufgehoben wird. Das wird gestützt durch Beobachtungen, wonach die Unsymmetrie der Vickerseindrücke bei implantierten Oberflächen und bei geringen Lasten nicht mehr auftritt. Bei größeren Eindringtiefen wird der Einfluß des Substrates größer und R_E steigt wieder an. Die Ergebnisse von Abb. 67 sind jedoch nicht eindeutig und bedürfen weiterer Untersuchungen.

5.3.2. Das Fließverhalten während der Haltezeit der Last

In Kapitel 3.1.4.6 wurde der Einfluß von Eindruckdynamik und Fließverhalten auf die Härte erläutert. Experimentell wurde bei Magnesium während der Haltezeit der Last eine weitere Tiefenzunahme beobachtet, die innerhalb von wenigen Sekunden abklingt. Die Tiefenzunahme ist lastabhängig und kann bei Lasten von 100mN bis zu 100nm betragen. Meßfehler durch Schwingungseinflüsse oder Temperaturdriften können damit als Ursache ausgeschlossen werden. Es handelt sich bei dem Phänomen wahrscheinlich um die Relaxation von Nichtgleichgewichtszuständen als Folge der starken plastischen Deformation. Dabei können Zeitkonstanten von einigen Sekunden auftreten. Bei den Deformation-Mechanism Maps von Frost und Ashby [77] wird das Verhältnis aus Scherspannung und Schermodul zur Bewertung der ablaufenden Kriech- und Fließprozesse verwendet. Es kann mit Hilfe der Härte abgeschätzt werden und beträgt bei reinem Mg etwa 0.032. In diesem

Bereich treten bei Raumtemperatur kaum Kriechprozesse auf, während langsam ablaufende plastische Prozesse durch Zwillingsbildung möglich sind.

Im verwendeten Lastbereich von 1-5mN liegt die Tiefenzunahme für reines Mg zwischen 20-40nm (Abb. 68). Bei 1mN verringert sie sich bei den höchsten Implantationsdosen von O und C auf etwa die Hälfte und wächst dann mit zunehmendem Substrateinfluss bei höheren Lasten wieder an. Die Ergebnisse sind die Mittelwerte aus je 3-4 Meßreihen mit 10 Einzelmessungen. Der Fehler beträgt rund 3nm. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Härte und kurzzeitiger Tiefenzunahme unter Last ist somit nachweisbar. Eine Klärung der dafür verantwortlichen Prozesse bedarf weiterer Untersuchungen.

In den ermittelten Härte-Tiefen-Funktionen wird die Tiefenzunahme während der Haltezeit nicht berücksichtigt. Der dadurch gemachte Fehler ist jedoch vernachlässigbar.

5.3.3. Messungen mit Kugelindenter und Vergleich mit FE-Rechnungen

Für die Bewertung plastischer Prozesse ist die Ausdehnung der plastischen Zone und die Gestalt der Spannungsfelder von Interesse (s. Kapitel 3.1.4). Beide lassen sich nicht direkt messen. Daher wurde versucht, die Spannungsfelder nach plastischer Deformation von Mg mit FE-Rechnungen zu simulieren. Die Rechnungen wurden von Herrn Brämer an der TU Chemnitz-Zwickau, Institut für Mechanik, durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit waren nur Rechnungen an dem einfachen System eines Kugeleindrucks in reines Mg möglich. Eine Simulation der Schichtverhältnisse nach Ionenimplantation konnte nicht vorgenommen werden. Die Rechnungen erfolgten mit dem Programm ANSYS. Es wurde eine Netz aus 2486 4-Knotenelementen mit linearem Formfunktionsansatz verwendet, wobei bis zu 100 Lastschritte in mehreren 100 Iterationen berechnet wurden. Die dehnungsabhängige Fließspannung und der E-Modul als Eingangsgrößen für die FE-Rechnungen wurden aus dem Spannungs-Dehnungs-Versuch (s. Kapitel 4.1) entnommen. Um den Übergangsbereich zwischen elastischer und plastischer Deformation zu erfassen, wurde mit einer kleinen Last von 12mN gerechnet (gemessen wurde mit 10mN). Die maximale Eindringtiefe betrug 75nm, wobei die elastische Verformung 0.62% und die plastische Verformung 0.47% erreichten. Das entspricht einem elastischen Anteil an der Eindringtiefe von 43nm.

Zum Vergleich wurde die Last-Tiefen-Funktion von reinem Mg mit einem Rockwellindenter aus Diamant mit 200µm Spitzenradius gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 69. Zunächst werden Oberflächenrauigkeiten eingeebnet und die Kugel dringt bei geringer Last etwa 30nm ein. Das entspricht der gemessenen mittleren Rauigkeit der Mg-Proben. Erst danach ist der Kontakt der Kugel mit der Oberfläche vollständig hergestellt. Die elastische Rückfederung bei der Entlastung beträgt rund 40nm, so daß die verbleibende plastische Deformationstiefe nur 30nm beträgt. Die Ergebnisse stimmen damit in Rahmen des Meßfehlers mit den FE-Rechnungen überein. Da die Härtezunahme von Mg an der Oberfläche in den FE-Rechnungen nicht berücksichtigt wurde und die gemessenen Eindringtiefen einen Fehler von 15% haben, ist diese Übereinstimmung nicht zu hoch zu bewerten.

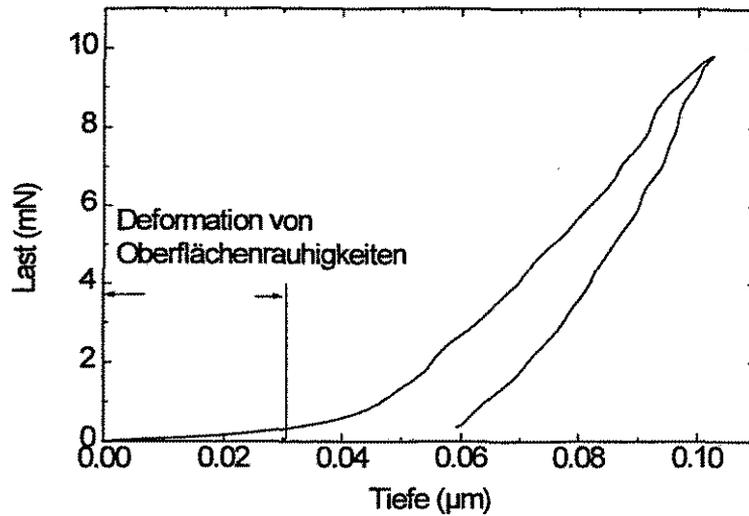


Abb. 69: Last-Tiefen-Funktion eines Eindruckversuches in reines Mg mit einem Rockwellindenter

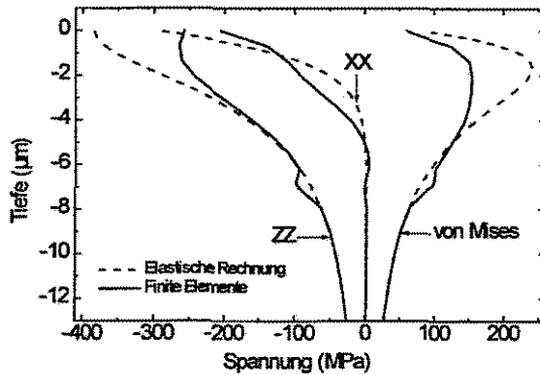


Abb. 70: Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse für den Eindruck einer 200 μm -Diamantkugel in Mg bei einer Last von 10mN

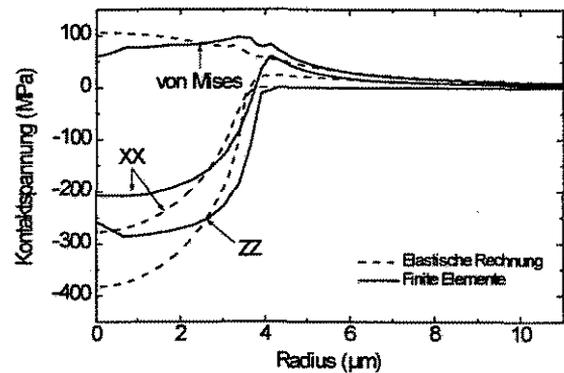


Abb. 71: Spannungskomponenten an der Kontaktfläche einer 200 μm -Diamantkugel mit einer ebenen Mg-Probe bei einer Last von 10mN

In Abb. 70 und Abb. 71 sind die einzelnen Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse und innerhalb der Kontaktfläche für die FE-Rechnungen mit Ergebnissen der Hertzschen Theorie für einen elastischen Kugel-eindruck verglichen. Angegeben sind die Spannungskomponenten parallel zur Oberfläche XX, in Richtung der Tiefenachse ZZ und die von Mises Vergleichsspannung. Es wird deutlich, daß die Maxima aller Spannungskomponenten durch plastische Deformation reduziert werden. Das Maximum der von Mises Vergleichsspannung verringert sich auf den Betrag der Fließgrenze von 140GPa und liegt in einer Tiefe zwischen 1.5-3 μm . Eine voll ausgebildete plastische Zone (s. Kapitel 3.1.4.3) existiert noch nicht. Entsprechend Formel (22) entsteht sie erst bei einer Eindringtiefe von rund 2.6 μm . Innerhalb der Kontaktfläche liegt das Maximum der von Mises Vergleichsspannung im Gegensatz zur rein elastischen Deformation am Eindruckrand. Es bewirkt ein Verdrängen des Materials im Eindruckzentrum und kann bei ausreichend ausgebildeter plastischer Zone zu

einem Aufwölben am Eindruckrand führen. Bei größeren Entfernungen vom Eindruckzentrum gehen die Ergebnisse der FE-Rechnung in die elastischen Lösungen über, was ein Hinweis auf ausreichende Genauigkeit der FE-Rechnungen ist.

Die FE-Rechnungen bestätigen die Aussagen zur plastischen Deformation von Kapitel 3.1.4 und zum Einfluß einer Spitzenverrundung und sind die Basis für weitere Rechnungen an Schichtsystemen.

5.4. Verschleißverhalten

5.4.1. Messungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip

Das Verschleißverhalten der ionenimplantierten Mg-Oberflächen wurde zunächst mit dem Stift-auf-Scheibe Meßverfahren bestimmt (s. Kapitel 3.2). Auf den Mg-Scheiben von 15mm Radius wurden zwei Messungen bei Radien von 11.5mm und 8mm durchgeführt. Das Justieren der Probenoberfläche senkrecht zur Drehachse erfolgte durch Aufsetzen des Stiftes bei 10mm Radius und Minimieren der Höhenschwankungen innerhalb einer Umdrehung mit Hilfe der Höhenmeßeinrichtung. Die weiteren Versuchsparameter waren:

Tabelle 19: Meßparameter für die Verschleißmessungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip

Meßradius (mm)	Last (g)	Drehzahl (U/min)	Geschwindigkeit (m/s)	max. Meßzeit (min)
8	20	24	0.021	20
11.5	40	48	0.058	20

Als Prüfkörper wurden Kugeln aus verschiedenen Stahl- und Keramikmaterialien getestet. Bei allen Materialien kam es bereits bei der kleinsten einstellbaren Last von 20g und bei geringen Geschwindigkeiten zu einem starken adhäsiven Verschleiß der dazu führte, daß nach wenigen Umdrehungen ein Materialauftrag auf den Kugeln erfolgte und Verschleißspuren im Magnesium entstanden, die tiefer als die implantierten Schichten waren. Kugeln aus Si₃N₄-Keramik mit 8mm Durchmesser zeigten den geringsten Materialauftrag; daher wurden sie für alle Messungen verwendet. Der Materialauftrag war mit einem schnellen Anstieg des Reibungskoeffizienten auf Werte zwischen 0.45 und 0.7 verbunden. Die Messungen wurden abgebrochen, sobald der Anstieg bemerkt wurde und dauerten daher meist nur wenige Sekunden. Nach dem Abbruch wurden die Verschleißspuren mit einem Profilometer vermessen. Zwei typische Tiefenprofile nach verschiedenen Implantationen zeigt Abb. 72. Bei allen Messungen war die Verschleißspur bereits nach Weglängen unter 0.5m tiefer als 1µm und damit außerhalb des Bereichs der implantierten Schichten. Viele Spuren wiesen einen Wechsel zwischen Materialauftrag und -abtrag oder einen zerklüfteten Spurboden auf. Der sichtbare Auftrag auf den Keramikugeln war zwischen 80µm und 300µm breit und lag damit über der Breite der Spuren.

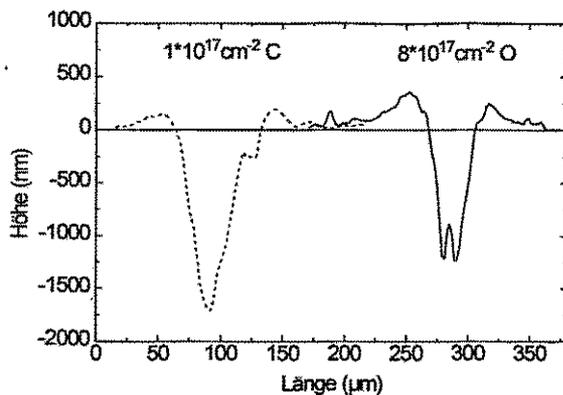


Abb. 72: Typische Verschleißspuren von Mg nach wenigen Umdrehungen bei Stift-auf-Scheibe Messungen

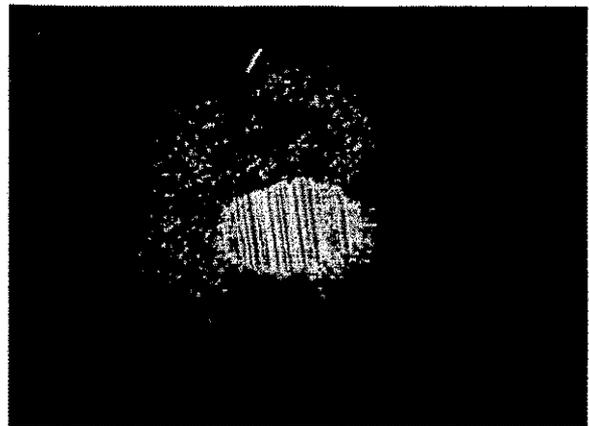


Abb. 73: Abgeschliffenen Fläche der Stahlkugel von der Verschleißmessung auf O-implantiertem Mg

Der starke adhäsive Verschleiß ohne zusätzliche Schmiermittel bereits bei Beginn der Messungen erlaubte keine zeitliche Auflösung des Verschleißvorgangs mit der verwendeten Verschleißapparatur und damit keinen sinnvollen Vergleich der Proben. Die einzige Ausnahme bildeten Proben, die in einem anderen Implantier bei einem schlechten kohlenwasserstoffhaltigen Vakuum mit 160keV Sauerstoff implantiert wurden, und bei denen sich eine dünne kohlenstoffreiche Schicht auf der Oberfläche ausgebildet hatte. Sie zeigten teilweise auch nach 40min Versuchsdauer bei 40g Last noch keine sichtbare Verschleißspur. Ein adhäsiver Verschleiß war nicht festzustellen und der Reibungskoeffizient lag unter 0.4. Offensichtlich verringert der Kohlenstofffilm die Adhäsionskräfte zwischen Mg und dem Prüfkörper soweit, daß es bei den verwendeten Lasten nicht zu einem Haften des Mg kommt.

Um die Adhäsion auch bei Proben ohne Kohlenstofffilm zu verringern, wurden an zwei Proben Messungen mit Alkohol als Lubrikant durchgeführt. Dazu befanden sich die Mg-Proben in einem Bad aus reinem Alkohol. Als Stiftmaterial wurden Kugeln aus 100Cr6-Stahl mit 5mm Durchmesser verwendet. Der Meßradius betrug 7mm bei einer Geschwindigkeit von 0.058m/s. Bei einer unimplantierten Probe wurden nach 15min Verschleißzeit auch bei einer Last von 40g noch keine Verschleißspuren beobachtet. Erst eine Erhöhung der Last auf 80g ergab nach weiteren 15 min eine mittlere Tiefe der Verschleißspur von 1.8µm während der Reibungskoeffizient mit 0.2 klein blieb. Probe 5 mit der Sauerstoff-Doppelimplantation wies bei 40g Last und 30min Meßzeit ebenfalls noch keine Verschleißspuren auf. Dagegen war bei diesem Versuch Material von der Stahlkugel abgeschliffen worden (Abb. 73). Der Durchmesser des abgetragenen Kugelkappe betrug 71µm, was einer Kappenhöhe von 0.250µm entspricht. Nach einer Erhöhung der Last auf 80g betrug die Tiefe der Verschleißspur auf der Probe 0.5µm. Der Reibungskoeffizient lag mit 0.26 etwas höher als bei reinem Mg.

Geht man von den Spannungen aus, die bei einem rein elastischen Kugeleindruck mit einem Radius von 4mm und einer Last von 40g (ohne tangential Bewegung der Kugel) in Mg erzeugt werden, so sind sie nicht ausreichend, um eine plastische Deformation zu erzeugen. Abb. 74 zeigt das Spannungsfeld der von Mises Vergleichsspannung (bei Einsetzen plastischer Verformung vergleichbar mit der Fließspannung im einachsigen

Zugversuch) und Abb. 75 den Tiefenverlauf der einzelnen Spannungskomponenten entlang der Symmetrieachse. Der Maximalwert der von Mises Spannung liegt in einer Tiefe von rund $14.5\mu\text{m}$ und beträgt 129MPa gegenüber einer Fließgrenze von 140MPa (s. Kapitel 4.1.). Erst die zusätzliche tangentielle Kraftkomponente durch die Drehbewegung der Probe vergrößert die auftretenden Kräfte soweit, daß plastische Deformation auftreten kann. Wenn der Reibungskoeffizient gering ist, wie bei der Schmierung mit Alkohol oder beim Kohlenstoffilm auf der Oberfläche, reichen die resultierenden Kräfte bis zu einer Last von 40g nicht für eine plastische Deformation aus (zur Diskussion des Einflusses der Tangentialkräfte s. u.). Dagegen vergrößert die starke Adhäsion des Mg an den Kugeln den Reibungskoeffizienten und führt bereits bei geringeren Lasten zu adhäsivem Verschleiß.

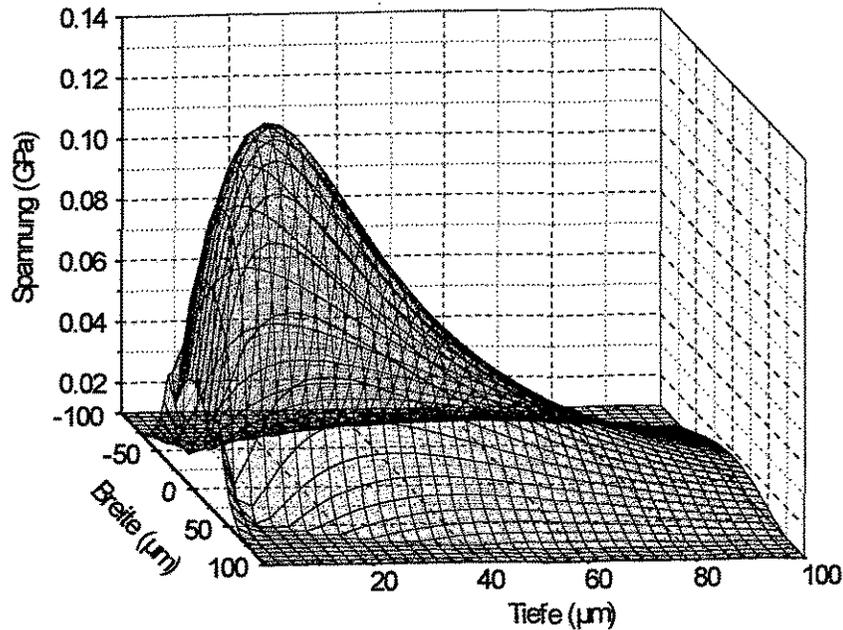


Abb. 73 von Mises Vergleichsspannung für den elastischen Eindruck einer Kugel mit 4mm Radius und einer Last von 40g

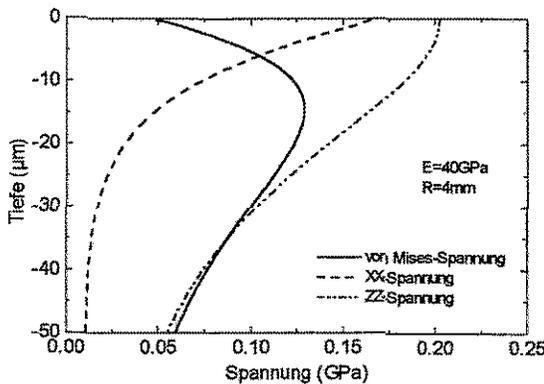


Abb. 74: Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse bei einem elastischen Kugeleindruck mit 4mm Radius und einer Last von 400mN

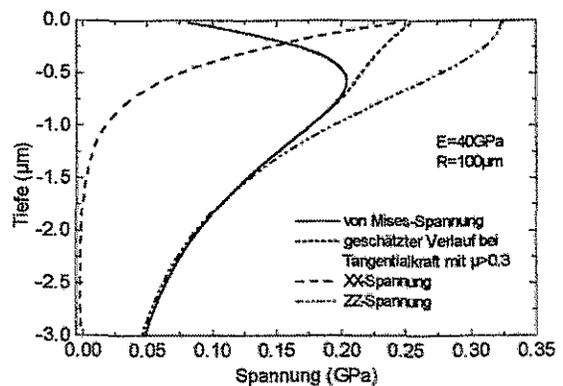


Abb. 75: Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse bei einem elastischen Kugeleindruck mit $100\mu\text{m}$ Radius und einer Last von 1mN

Wenn der Reibungskoeffizient gering ist, wie bei der Schmierung mit Alkohol oder beim Kohlenstoffilm auf der Oberfläche, reichen die resultierenden Kräfte bis zu einer Last von 40g nicht für eine plastische Deformation aus (zur Diskussion des Einflusses der Tangentialkräfte s. u.). Dagegen vergrößert die starke Adhäsion des Mg an den Kugeln den Reibungskoeffizienten und führt bereits bei geringeren Lasten zu adhäsivem Verschleiß.

Auch im Fall von Doppelimplantationen mit Sauerstoff oder Kohlenstoff treten weiterhin große Adhäsionskräfte verbunden mit einem hohen Reibungskoeffizienten auf. Die implantierte Schicht wird schnell zerstört. Die Oxidpartikel bewirken dabei einen zusätzlichen abrasiven Verschleiß.

5.4.2. Messungen mit vibrierender Diamantnadel

Da die Verschleißmessungen nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip keine quantitativen Differenzierungen zwischen den implantierten Proben zuließen, wurde ein Verschleißmeßverfahren mit einer vibrierenden Diamantnadel unter Nutzung des Scratchtesters SST-101 entwickelt (s. Kapitel 3.3). Die Ermittlung eines last- und damit auch tiefenabhängigen Reibungskoeffizienten erlaubt eine Aussage darüber, wie sich die implantierte Schicht im Verschleißprozeß verhält, da die Eindringtiefe der Diamantnadel in etwa der Implantationstiefe entspricht. Der geringe Radius der Nadel von 100µm bewirkt schon bei Lasten unter 1mN, daß die von Mises Vergleichsspannung des elastischen Eindrucks die Fließspannung von reinem Mg überschreitet (Abb. 76). Das Spannungsmaximum von 0.20GPa liegt in einer Tiefe von 0.58µm. Durch zusätzliche Tangentialkraftkomponenten, die von dem Reibungskoeffizienten abhängig sind, wird es in Richtung Oberfläche verschoben. Angaben dazu sind in [115], [116] und [117] zu finden. Bei Reibungskoeffizienten über 0.3-0.4 erreicht die Maximalspannung die Oberfläche, wie es in Abb. 76 angedeutet ist. Da der Meßbereich des Scratchtesters erst bei 2-4mN beginnt, tritt bei reinem Mg vom Beginn der Messung an plastische Deformation auf. Durch die Schwingung der Nadel wird Material an die Ränder des Schwingbereiches verschoben. Das Tiefenprofil der Scratchspuren von 2 Magnesium-Proben wurde bei einer Amplitude von 100µm sowie ohne Tischvorschub (SS=0) durch Profilometermessungen ermittelt. Abb. 77 vergleicht die Tiefenprofile von reinem und O-implantiertem Magnesium (Dosis $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) in Abhängigkeit von der Maximallast parallel zur Schwingungsrichtung der Nadel, während Abb. 78 die Profile senkrecht zur Schwingungsrichtung und etwa 1/3 der Länge vom Spurrand entfernt, darstellt.

Die Unterschiede in der Eindringtiefe sind trotz deutlich größerer Härte der Oxidschicht gering. Das ist damit zu erklären, daß die Oxidschicht bereits bei Lasten unter 25mN bricht und als Schollen in das weichere Substrat eingedrückt wird. Die Eindringtiefe wird im wesentlichen durch das Substratmaterial bestimmt (s. dazu das nächste Kapitel). Die Oxidpartikel bleiben jedoch an der Oberfläche und verringern den Reibungskoeffizienten gegenüber Magnesium deutlich (Abb. 79).

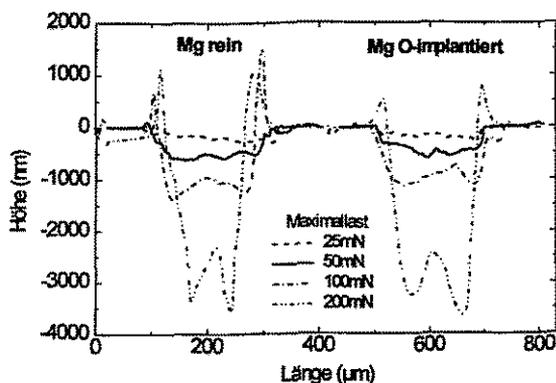


Abb. 77: Tiefenprofil von Scratchspuren parallel zur Schwingungsrichtung der Nadel für reines und O-implantiertes Magnesium

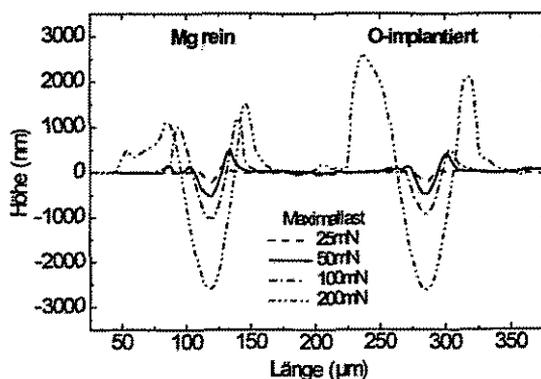


Abb. 78: Tiefenprofil von Scratchspuren senkrecht zur Schwingungsrichtung der Nadel für reines und O-implantiertes Magnesium

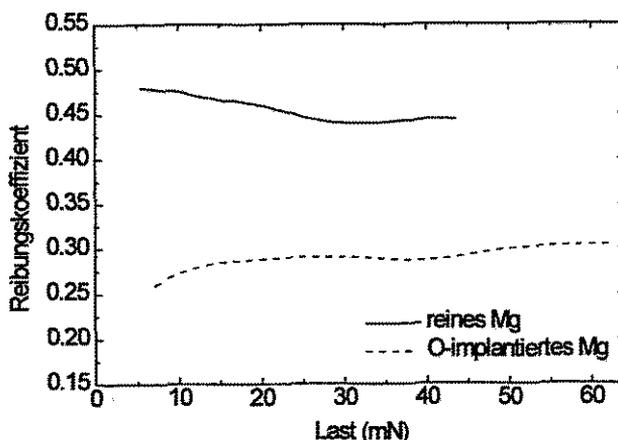


Abb. 79: Lastabhängige Reibungskoeffizienten von reinem und O-implantierten Magnesium gegenüber einer Diamantnadel mit 100µm Radius

Die Ergebnisse der Scratchtests werden im folgenden in Abhängigkeit von den implantierten Ionen genauer betrachtet. Die lastabhängigen Reibungskoeffizienten sind in den Abb. A27 - A 32 im Anhang angegeben.

Sauerstoffimplantation

Bei O-implantiertem Mg ist bereits bei einer Dosis von $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ein deutliches Absinken des Reibungskoeffizienten gegenüber reinem Mg festzustellen, der über den gesamten Lastbereich kleiner bleibt. Der geringe Sauerstoffanteil in der Oberfläche bewirkt offensichtlich eine schlechtere Haftung des Mg an der Nadel und damit geringeren adhäsiven Verschleiß. Eine Verringerung des adhäsiven Verschleiß durch Ionenimplantation wurde durch Braun [118] auch bei der N-Implantation in Al festgestellt. Nach dem Entstehen einer geschlossenen vergrabenen Oxidschicht bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ steigt der Reibungskoeffizient bei kleinen Lasten, d.h. im oberflächennahen Bereich, wieder stark an und erreicht fast die Werte von reinem Mg. Die Ur-

che dafür ist nicht klar. Eventuell bewirkt die starke Adhäsion des oberflächennahen Mg, daß die Oxidschicht durch die Tangentialkräfte schnell zerstört wird und Oxidpartikel, eingebettet in die Mg-Matrix, die Reibung verstärken. Die doppelt implantierte Probe 5 weist über den gesamten Lastbereich einen geringen, nahezu konstanten Reibungskoeffizient auf, mit einem Minimum bei der kleinsten meßbaren Last. Offenbar gibt es bei Lasten unter 15mN rein elastischen Kontakt. Nimmt man einen Oxid-E-Modul von 220GPa an (s. Kapitel 4.1), so wird für elastischen Kontakt ohne Berücksichtigung der Tangentialkraft bei rund 60mN die Bruchspannung von 2.36GPa überschritten, die in Kapitel 5.2.1 Tabelle 17 ermittelt wurde. Durch die zusätzliche Tangentialkraft wird die kritische Last für ein Brechen der Schicht eher erreicht. Außerdem reicht das Spannungsfeld über die Dicke der Schicht hinaus und führt unter der Schicht zu plastischer Deformation (Diskussion dazu s. u.). Abb. 80 zeigt Bruchstellen in der Scratchspur bei einer Amplitude von 100µm.



Abb. 80: Scratchspur bei einer Amplitude von 100µm und einer Last von 50mN in Probe 5 mit O-Doppelimplantation. Durch die Implantation werden die Korngrenzen hervorgehoben.

Durch eine zusätzliche Ti-Implantation ändert sich das Erscheinungsbild wenig. Bei der hohen O-Dosis wird das Maximum des Reibungskoeffizienten zu größeren Lasten hin verschoben und nimmt noch etwas zu. Da sich das Ti näher an der Oberfläche befindet als das MgO, kann es den Reibungskoeffizienten zunächst leicht verringern, ändert aber am Gesamtverhalten nichts. Durch die Messung ähnlicher Kurvenverläufe bei der hohen O-Dosis auf zwei verschiedenen Proben, können Meßeffekte als Ursache für das Reibungsmaximum ausgeschlossen werden.

Kohlenstoffimplantation

Im Gegensatz zur O-Implantation steigt der Reibungskoeffizient bei der kleinsten C-Dosis gegenüber reinem Mg an. Bei einer Dosis von $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ liegt er nur geringfügig unter den Werten für reines Mg. Dagegen wird bei $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ kein Reibungsmaximum beobachtet. Die Meßkurve für diese Dosis stimmt nahezu mit der Kurve für die C-Doppelimplantation überein. Bei beiden Dosen ist der Reibungskoeffizient mit rund 0.3 deut-

lich gegenüber reinem Mg verringert worden und bei Lasten unter 15mN, d.h. in Oberflächennähe, fällt er noch einmal signifikant ab. Durch die größere Härte der implantierten Schicht ist in diesem Lastbereich rein elastische Deformation an der Oberfläche zu erwarten.

Somit kann bei C-Implantation in Mg dann eine Verschleißverminderung erreicht werden, wenn die Dosis so hoch ist, daß eine Sättigung der C-Konzentration auftritt (s. AES-Messung Abb. A13). Die Wirkung entspricht derjenigen bei der Bildung einer geschlossenen Oxidschicht. C- und O-Implantation ähneln sich im Hochdosisbereich also nicht nur bei der Härtesteigerung, sondern auch beim Verschleißverhalten, obwohl bei Kohlenstoff keine Verbindungsbildung auftritt.

Titan- und Manganimplantation

Bei der Implantation von Ti und Mn tritt eine nahezu dosisunabhängige Verschleißverminderung ein. Im Dosisbereich von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ - $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ sinkt der Reibungskoeffizient auf 0.3 - 0.35. Im Gegensatz zu Ti ist bei Mn zusätzlich ein signifikantes Absinken bei Lasten unter 15mN zu beobachten, das mit steigender Dosis zunimmt. Als Ursache für die Verschleißminderung ist ebenso wie bei geringen O-Dosen eine Verringerung der Mg-Adhäsion an der Diamantnadel anzunehmen. Die modifizierten Schichten sind zu dünn, um trotz einer Härtesteigerung eine plastische Deformation des weichen Mg-Substrats zu verhindern.

Magnesiumimplantation

Eine Implantation von Mg in Mg führt bis auf Lasten unter 10mN zu einer leichten Erhöhung des Reibungskoeffizienten gegenüber reinem Mg. Als Ursache für das Absinken bei kleinen Lasten kommt eine Veränderung der Struktur des natürlichen Oberflächenoxides in Frage. Durch den Ionenbeschuß werden in der Oberfläche Defekte generiert, die ein leichteres Eindringen des Sauerstoffs ins Substrat und damit eine größere Oxidschichtdicke bewirken können. Untersuchungen dazu wurden jedoch nicht vorgenommen. Während der Implantation wurde ein Teil des Substrates abgedeckt, so daß alle Messungen auf der gleichen Probe vorgenommen wurden, und Einflüsse der Oberflächenstruktur ausgeschlossen werden können. Da die Probe aus einer anderen Charge stammt, unterscheidet sich der Reibungskoeffizient von reinem Mg von dem der anderen Proben.

Magnesium-Lithium-Legierung

Durch die rund zehnfach höhere Oberflächenrauigkeit der Mg40Li-Legierung gegenüber Mg nach Implantation verschlechtert sich die Genauigkeit der Messung und die Interpretationsmöglichkeit der Ergebnisse ist begrenzt. Durch eine O-Implantation erhöht sich der Reibungskoeffizient bis auf die höchste untersuchte Dosis (Abb. A41). Ursache ist wahrscheinlich die hohe Sprödigkeit der Oxidschicht, die auch bei den Härtemessun-

gen festgestellt wurde. Bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ist ebenfalls wieder ein Maximum des Reibungskoeffizienten zu beobachten.

Eine Ti-Implantation scheint im untersuchten Dosisbereich keine Änderung des Reibungskoeffizienten zu bewirken (Abb. A42). Die Unterschiede der Meßkurven liegen im Fehlerbereich. Nur bei der kleinsten Ti-Dosis ist ein Absinken des Reibungskoeffizienten gegenüber der unimplantierten Probe bei kleinen Lasten zu verzeichnen.

5.4.3. Der Einfluß implantierter Schichten auf das Verschleißverhalten von Magnesium

Eine Implantation in Mg kann den Verschleiß nur bei geringen Kontaktspannungen (d.h. bei kleinen Lasten oder großen Prüfkörperadien) verringern. Auch eine Erhöhung der Oberflächenhärte auf das Vierfache verhindert nicht, daß die auftretenden Spannungen unterhalb der modifizierten Schichten zu plastischen Deformationen im weichen Mg führen. Die Schichten brechen und werden in das Mg eingedrückt. Die Eindringtiefe wird im wesentlichen durch die plastischen Eigenschaften des Substrates bestimmt, während der Reibungskoeffizient auch von der Adhäsion zwischen implantierter Schicht und Prüfkörper abhängt. Da die implantierten Schichten bei Messungen mit vibrierender Diamantnadel auch nach dem Brechen an der Oberfläche verbleiben, ist der Reibungskoeffizient bis in den höheren Lastbereich hinein geringer, als bei reinem Mg. Eine Ausnahme bildet die Implantation von Kohlenstoff bis zu einer Dosis von $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und die O-Implantation mit $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Dort scheinen andere Mechanismen zu wirken, die nicht aufgeklärt werden konnten.

Nach der Regel von Kragelski [119] wird der Verschleiß verringert, wenn in der Oberfläche ein positiver Gradient der mechanischen Eigenschaften realisiert werden kann. Das ist bei vergrabenen härteren Schichten der Fall. Bei Mg haben solche Schichten jedoch keine positive Auswirkung, da das Verschleißverhalten vor allem durch die Adhäsion an der Oberfläche bestimmt wird und die Schichten im Verhältnis zur Ausdehnung der Spannungsfelder zu dünn sind. Wenn die implantierte Schicht bis an die Oberfläche heranreicht, wie das bei den doppelt implantierten Proben der Fall ist, wird die Regel verletzt und es kommt zum Abscheren (bei schlechter Bindung an das Substrat) oder Brechen der harten Oberflächenschichten. Dongfeng und Koji [120] haben mittels Finite-Elemente Rechnungen die von Mises-Spannungen für harte Schichten auf weichem Substrat bei gleitendem Kontakt und elliptischer Kontaktspannung (entspricht einem Kugeleindruck) in Abhängigkeit von Reibungskoeffizienten, Härteverhältnis und Schichtdicke untersucht. Bei einem Verhältnis der E-Moduli $E_{\text{Schicht}}/E_{\text{Substrat}}=2:1$ liegt das Spannungsmaximum für einen großen Bereich des Reibungskoeffizienten und des Verhältnisses von Schichtdicke d zu Kontaktflächenradius a an der Grenzfläche. Plastische Deformation beginnt vorrangig an dieser Stelle. Ab einem d/a -Verhältnis von 1 hat der Reibungskoeffizient keinen Einfluß auf die Maximalspannung mehr. Sie wächst nur in Abhängigkeit vom Schicht:Substrat Härteverhältnis. Dongfeng und Koji leiten eine Formel ab, mit der der kritische Druck P_{krit} , bei der plastische Deformation an der Grenzfläche beginnt, aus Substrathärte H_S und d/a -Verhältnis abgeschätzt werden kann:

$$\frac{P_{\text{krit}}}{H_S} = 0.31 + 0.34 \frac{d}{a} \quad (64)$$

Bei d/a -Verhältnissen < 1 gibt es Abweichungen von diesem linearen Verhalten in Richtung einer Vergrößerung von P_{krit} . Dongfeng und Koji berücksichtigen jedoch nicht, daß der Kontaktflächenradius durch die bei Reibung auftretenden Tangentialkräfte vergrößert und durch Kalthärtung des Materials verringert wird. Zum Gahr [116] gibt dazu an

$$A_K' = A_K \frac{\sqrt{1 + C \left(\frac{F_T}{F_N} \right)^2}}{\frac{Y_{KH}}{Y}} \quad (65)$$

mit A_K als Kontaktfläche, F_T , F_N - Tangential- und Normalkraft sowie Y_{KH} und Y als Fließgrenze mit und ohne Kalthärtung. Die Konstante C hat eine Größe von rund 10. Abb. 81 zeigt das Ergebnis dieser Abschätzung am Beispiel einer MgO-Schicht auf Mg.

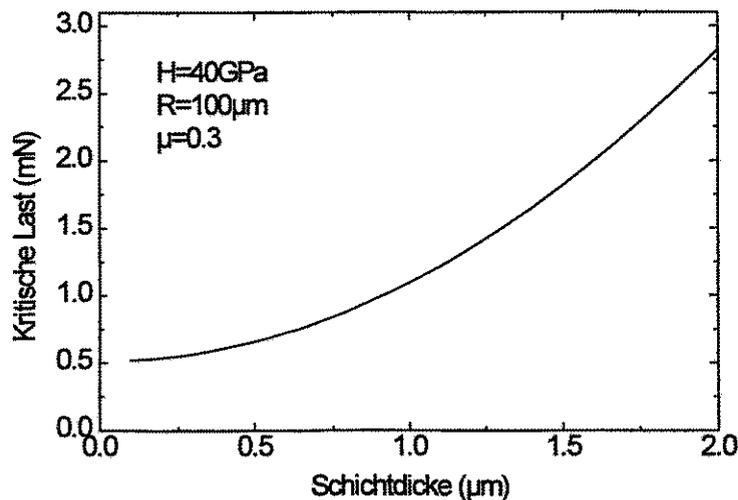


Abb. 81: Abschätzung der kritischen Last für den Beginn einer plastischen Deformation am Interface Schicht-Substrat beim Eindruck einer Kugel mit $100\mu\text{m}$ Radius und einem Reibungskoeffizienten von 0.3

Da das d/a -Verhältnis bei den implantierten Schichten kleiner 1 ist und das Verhältnis der E-Moduli von Schicht und Substrat nicht 2 beträgt, wie in der FE-Analyse, ist die Rechnung nur eine grobe Abschätzung. Es wird jedoch deutlich, daß eine harte Schicht unter $1\mu\text{m}$ Dicke auf Mg das plastische Deformationsverhalten kaum beeinflusst. Plastische Deformation beginnt an der Schicht-Substrat Grenzfläche bei nahezu der gleichen kritischen Last, wie bei reinem Mg. Nur bei Radien der Eindringkörper unter $10\mu\text{m}$ und geringen Lasten kann die harte Schicht einen positiven Einfluß haben, da das Spannungsmaximum dann durch ein größeres d/a -Verhältnis in die Schicht verlagert und plastische Deformation verhindert wird. Das ist z.B. beim Verschleiß durch sehr kleine Abrasivpartikel der Fall. Das Verschleißverhalten einer dünnen harten Schicht auf weichem

Substrat wird somit wesentlich vom Bruchverhalten der Schicht bestimmt. Bei einer hohen Bruchzähigkeit kann die Schicht trotz plastischer Deformation unterhalb der Schichtgrenze verschleißverringern wirken. Für die spröden Oxidschichten von Mg ist das nicht der Fall.

Neben Härte und E-Modul von Schicht und Substrat hat auch die Rauigkeit einen großen Einfluß auf das Verschleißverhalten. Greenwood und Williamson [121] führen einen Plastizitätsindex Ψ ein, der von dem mittleren Radius der Rauigkeiten R_m und der Standardabweichung der Profilhöhenverteilung σ abhängt:

$$\Psi = \sqrt{\frac{\sigma}{R_m}} \frac{E_r}{H} \quad (66)$$

Für $\Psi > 1$ setzt plastische Deformation ein. Für reines Mg mit $\sigma = 30 \text{ nm}$ ist das bereits bei einem mittleren Rauigkeitsradius unter $300 \mu\text{m}$ der Fall. Durch Oberflächenschichten mit einem kleineren E/H-Verhältnis kann der Einfluß von Rauigkeiten verringert werden. Da das E-Modul bei Implantation in Mg weniger wächst, als die Härte, sollte eine Implantation unter diesem Gesichtspunkt, zumindest bei kleinen Kontaktspannungen, verschleißverringern wirken.

Je geringer die Rauigkeiten, um so größer ist die reale Kontaktfläche zwischen Probe und Gegenkörper. Dadurch steigt der Einfluß adhäsiver Kräfte. Für Mg bedeutet das nach Zerstören der Oxidschicht einen hohen adhäsiven Verschleiß. Da die Adhäsion von Mg an Stahl oder andere Metalle durch die großen metallischen Bindungskräfte höher ist als an Diamant, tritt bei solchen Materialkombinationen ein stärkerer adhäsiver Verschleiß auf. Implantierte Schichten können zur Verringerung des adhäsiven Verschleiß beitragen, wenn sie bis an die Oberfläche reichen und nicht bereits bei geringen Belastungen zerstört werden.

5.5. Korrosionseigenschaften von reinem und implantiertem Magnesium

Mg bildet im Gegensatz zu Al an normaler Atmosphäre keinen schützenden, selbstheilenden Oxidfilm. Es tendiert zur Bildung eines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Films, der besonders in chlorid-, carbonat- oder sulfathaltiger Umgebung keine Schutzwirkung ausübt [122]. Das Hydroxid entsteht an feuchter Luft als kristalliner Film von einigen 10 nm Dicke und läßt sich leicht an der Basalebene aufspalten. Bei Anwesenheit von Säuren wird es durch Bildung von wasserlöslichen Salzen leicht aufgelöst. Der Hydroxidfilm besitzt eine schlechte elektrische Leitfähigkeit und erlaubt keine effektive Wasserstoffentladung. Verunreinigungen mit einer geringen Wasserstoffüberspannung wie Fe, Ni und Cu bewirken daher einen zerstörerischen elektrochemischen Korrosionsangriff. Dem kann durch die Herstellung hochreiner Legierungen entgegengewirkt werden (s. Kapitel 2.1).

Durch den großen Unterschied in den Gitterkonstanten und dem dadurch bedingten Volumenunterschied zwischen Mg und MgO von 0.8 kommt es zur Ausbildung von Spannungen an der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall und zur Ribbildung. Ein passivierender natürlicher Oxidfilm kann sich auch in trockener Atmosphäre nicht ausbilden. Ebenso konnte bisher bei Mg durch konventionelles Legieren keine Passivierung der Oberfläche erreicht werden [123]. Umfangreiche Korrosionsuntersuchungen an rasch erstarrten Mg-

Mischkristallen wurden von Hehmann durchgeführt [124]. Für einige übersättigte Mischkristalle wurde eine Korrosionsverbesserung nachgewiesen.

Das Standardpotential der Magnesiumelektrode beträgt -2.34V . Das freie Korrosionspotential ist jedoch durch die parallel ablaufende kathodische Teilreaktion der Wasserstoffreduktion geringer und liegt bei reinem Mg je nach Stärke der natürlichen Oxidschicht zwischen -1.6V und -1.5V . Bei einer aufgeprägten Überspannung dieser Größe ist die meßbare Korrosionsstromdichte Null. Durch eine Passivierung der Oberfläche verschiebt sich das freie Korrosionspotential zu positiveren Werten (zur Interpretation der Meßkurven und den experimentellen Details s. Kapitel 3.4 und 4.6).

Eine Korrosionshemmung wurde für alle implantierten Ionensorten beobachtet. Eine merkliche Verschiebung des freien Korrosionspotentials tritt jedoch erst bei höheren Dosen auf. Die Dosisabhängigkeit des Korrosionsverhaltens von O- und C-implantiertem Mg bei zykelvoltmetrischen Messungen ist im Anhang in Abb. A33 und A34 angegeben. Der unregelmäßige Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve von reinem Mg ist durch Meßfehler wegen starker Gasentwicklung an der Probenoberfläche bedingt. Bei Sauerstoff tritt bis zu einer Dosis von $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ nur eine geringe Verschiebung des freien Korrosionspotentials auf -1.4V auf, während die Stromdichte-Potentialkurve nahezu mit der von reinem Mg übereinstimmt. Nach Ausbilden einer geschlossenen MgO-Schicht bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ geht die Korrosionsstromdichte stark zurück. Ein positiver Gesamtstrom tritt erst bei Spannungen über -1V auf. Dieser Effekt wird bei der doppelt implantierten Probe mit einer Dosis von $13 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ noch verstärkt. Der Peak bei -1.1V ist ein Artefakt, da bei der Messung Kontaktschwierigkeiten auftraten.

Signifikantes Merkmal der C-implantierten Proben sind die Peaks im Spannungsbereich von -1.4V bis 0.8V . Das freie Korrosionspotential liegt bis zu einer Dosis von $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ nur geringfügig über dem der reinen Mg Probe. Die Stromdichte erreicht über -1.4V den Wert des reinen Mg, fällt dann bei der Dosis von $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ jedoch wieder auf einen Wert nahe Null ab. Bei höheren Dosen erreicht das freie Korrosionspotential -1.3V . Nach der anschließenden Stromdichtezunahme gibt es eine Korrosionshemmung bis etwa -0.9V und die Stromdichte bleibt anschließend auf geringem Niveau.

In Abb. A35 sind die Stromdichte-Potentialkurven für verschiedenen Ionen in der Nähe des freien Korrosionspotentials verglichen. Bei der Implantation von $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ Ti und Mn-Ionen tritt ebenfalls eine Verschiebung des freien Korrosionspotentials auf. Es beträgt bei Ti -1.24V und bei Mn -1.39V . Bei höheren Spannungen steigt die Stromdichte der Mn-implantierten Probe auf das Niveau der unimplantierten Probe an, während die Ti-implantierte Probe etwas geringere Stromdichten aufweist (Abb. A36). Ti bewirkt somit eine bessere Korrosionshemmung als Mn. Ein dauerhafter Korrosionsschutz kann jedoch durch die Implantation nicht erreicht werden. Da keine geschlossene Ti- oder Mn-Schicht oder eine intermetallische Verbindung an der Oberfläche existiert, steht immer Mg zur Verfügung, das in Lösung gehen kann. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird daher vom Diffusionsverhalten von Mg in der implantierten Schicht und dem Anreicherungsverhalten der Fremdmetalle in der Oberfläche bestimmt.

Die Peaks bei der C-Implantation lassen sich erklären, wenn die abgetragene Schichtdicke mit Hilfe von Formel (57) abgeschätzt wird. Wenn die Integration beim Nulldurchgang der Summenstromdichte beginnt,

wird nicht berücksichtigt, daß Mg bereits bei Spannungen zwischen -2.34V und dem freien Korrosionspotential in Lösung gehen kann. Da in diesem Bereich der Anstieg der Stromdichte-Potentialkurve der Oxidations-Teilreaktion noch gering ist, und durch die Implantation eine Korrosionshemmung auftritt, ist der Fehler gering. Die in Abb. 82 angegebenen Werte für den Schichtabtrag sind somit Mindestwerte.

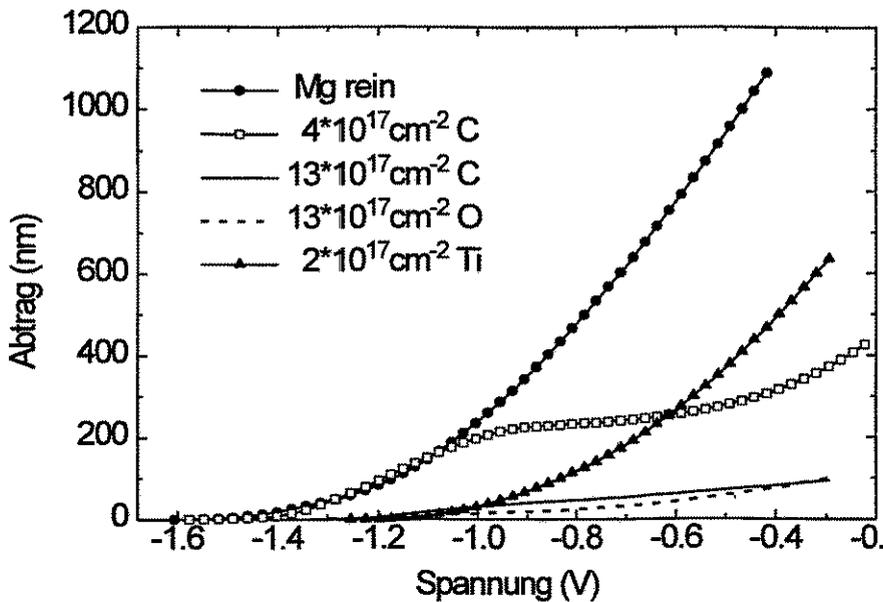


Abb. 82: Abschätzung der abgetragenen Mg-Schichtdicke aus dem Integral der Korrosionsstromdichte für verschiedene Implantationen

Bei der Implantation von $4 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ wird eine vergrabene Schicht mit dem Konzentrationsmaximum in rund $0.4 \mu\text{m}$ Tiefe erzeugt (s. Abb. A2). Daher wird zuerst das darüberliegende Mg mit einer Dicke von rund 250nm abgebaut, bevor die implantierte Schicht hervortritt und die Korrosion hemmt. Bei höheren C-Dosen wird der Mg-Anteil in der Deckschicht geringer und die Peakhöhe in der Stromdichte-Potentialkurve nimmt entsprechend ab. Im Gegensatz zur C-Implantation wird bei der O-Implantation eine stärker isolierende Oxidschicht erzeugt, die den Ladungsdurchtritt hemmt. Das Korrosionsverhalten wird daher bereits zu Beginn von der vergrabenen Oxidschicht bestimmt. Ein rascher Abbau der Mg-Deckschicht ist durch den behinderten Ladungsträgeraustausch nicht möglich und Peaks in der Stromdichte-Potentialkurve werden nicht beobachtet.

Aus Abb. 82 wird weiterhin deutlich, daß der implantierte Bereich bei den meisten Proben bereits in der ersten Hälfte des ersten Spannungszyklus abgebaut wird, so daß weitere Zyklen nichts mehr über die Implantationswirkung aussagen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von O^+ , C^+ , Ti^+ , Mn^+ - und Mg^+ -Ionen auf die mechanischen und korrosiven Oberflächeneigenschaften von Magnesium und einer Mg40Li-Legierung untersucht. Implantiert wurde mit Energien zwischen 50keV und 200keV und im Dosisbereich zwischen $4 \cdot 10^{16}$ und $1.3 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm².

Während zur Charakterisierung der Struktur und Zusammensetzung dünner Schichten eine große Anzahl ausgereifter Analysemethoden zur Verfügung steht, ist das für die Charakterisierung mechanischer Eigenschaften nicht der Fall. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Messung von weichen Materialien wie Magnesium, da man zur Bestimmung von Härte und Verschleiß nur mit sehr kleinen Kräften arbeiten kann. Aus diesem Grund bildet die Neu- bzw. Weiterentwicklung von mechanischen Meßverfahren einen Schwerpunkt dieser Arbeit.

Für die Bestimmung von Härte und E-Modul des Schicht-Substrat Systems wurde die dynamische (registrierende) Messung mit einem Ultramikrohärtetester SHIMADZU DUH-202 und einem Vickers-Diamanten verwendet. Dabei wurden die existierenden Modelle, mit denen aus den aufgezeichneten Last-Tiefen-Funktionen eine Härte berechnet werden kann, die mit den Ergebnissen der Standard-Vickers-Härtetestung vergleichbar ist, einer kritischen Analyse unterzogen. Davon ausgehend wurde ein neues Modell entwickelt, das eine bessere Beschreibung des elastischen Verhaltens bei elastoplastischen Deformationen sowohl in der Belastungs- als auch in der Entlastungsphase erlaubt. Durch die Entwicklung einer umfangreichen Auswertesoftware wurde es möglich, eine Vielzahl von Informationen zu gewinnen, mit denen das mechanische Verhalten von ionenimplantierten Schichten mit Nanometer-Genauigkeit charakterisiert werden kann. Die wesentlichen Ergebnisse dabei sind:

- Es kann ein Zusammenhang zwischen der statischen Härte, die aus der Eindruckfläche nach Entlastung berechnet wird, und der dynamischen Härte, die sich aus der Tiefenmessung unter Last ergibt, hergestellt werden. Dazu ist es erforderlich, elastische und plastische Oberflächendeformation zu separieren und die Kontaktfläche unter Last mit Hilfe der meßbaren Steifigkeit zu berechnen. Wichtigste Annahme des Verfahrens ist, daß Kontaktfläche unter Last und verbleibende Eindruckfläche nach Entlastung übereinstimmen. Der Schlüssel für die richtige Beschreibung elastoplastischer Deformationen ist eine genaue Charakterisierung der Spannungsfelder unter dem Indenter.
- Der elastische Anteil bei elastoplastischen Deformationen läßt sich am besten mit dem neu entwickelten Modell des virtuellen Kugelindenters beschreiben. Der virtuelle Kugelradius ergibt sich aus Härte und E-Modul der Probe. Aus dem Modell folgt bei konstanter Härte und E-Modul eine Tiefen-Last-Abhängigkeit für die Belastungskurve von $h = \left(\frac{C_e \cdot \sqrt{H}}{E_r} + \frac{C_p}{\sqrt{H}} \right) \cdot \sqrt{F}$. Ein genauer Fit ist bei realen Meßkurven jedoch erst durch einen zusätzlichen Term mit $F^{1/3}$ möglich. Das liegt an der Abeeichung der Indenterspitze von der Idealform, die bei kleinen Lasten zu einer Verringerung von plastischer und elastischer Tiefe führt.

- Ausgehend von dem Modell wurde eine neue Methode für die Separation von elastischer und plastischer Deformation entwickelt, die einen Fit der Entlastungskurve mit der Funktion $F = C \cdot (h - b)^{3/2}$ verwendet. Sie ist weniger anfällig gegenüber Meßfehlern im Bereich der Maximallast. Mit ihrer Hilfe kann der E-Modul der Probe berechnet werden. Die an verschiedenen homogenen Materialien (Glas, Silizium, Stahl, Hartmetall) gewonnenen Ergebnisse stimmen gut mit Literaturwerten überein.
- Abweichungen von der Idealform der Nadelspitze haben bei Ultramikrohärtemessungen einen wesentlichen Einfluß auf das Meßergebnis. Auch Spitzenradien von $0.1\mu\text{m}$ sind nicht vernachlässigbar. Ihr Einfluß auf das Ergebnis für die Härte kann durch die Aufnahme einer Nadelformkorrektur verringert werden. Eine vollständige Korrektur des Meßfehlers ist jedoch auch bei genauer Kenntnis der Spitzengeometrie nicht möglich, da das Kick'sche Ähnlichkeitsprinzip verletzt wird. Deutliche Abweichungen der Nadelspitze von der Rotationssymmetrie führen auch bei der Berechnung des E-Moduls zu Fehlern, die nicht korrigiert werden können. Anhand eines Überkreuzvergleiches von Messungen mit zwei Indentern auf zwei verschiedenen Materialien konnte jedoch gezeigt werden, daß bei den verwendeten Indentern eine Nadelformkorrektur mit ausreichender Genauigkeit möglich war.
- Wenn die Kontaktsteifigkeit des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Tiefe bekannt ist, läßt sich unter Berücksichtigung der Nadelformkorrektur eine tiefenabhängige Härte berechnen. Dadurch konnte bei reinem Magnesium eine Härtezunahme an der Oberfläche gegenüber dem Massivmaterial auf über das Doppelte nachgewiesen werden.
- Es wurde eine Analyse der Modelle für die Berechnung einer Verbundhärte aus Substrat- und Schichthärte durchgeführt. Keines der Modelle kann die Verbundhärte über einen größeren Tiefenbereich richtig beschreiben. Insbesondere zur Charakterisierung ionenimplantierter Schichten ohne scharfe Grenzfläche sind die Modelle nicht anwendbar. Daher wurde für die implantierten Proben ein tiefenabhängiges Härteverhältnis berechnet, das die Härtesteigerung gegenüber reinem Magnesium angibt. Auf diese Weise konnten noch Härtesteigerungen in einem Tiefenbereich von 20-30nm reproduzierbar nachgewiesen werden.

Bei den Messungen des Verschleißverhaltens von Magnesium nach dem Stift-auf-Scheibe Prinzip trat unabhängig vom Material des Stiftes bereits bei der kleinsten einstellbaren Last von 20g ein stärker adhäsiver Verschleiß auf, der eine schnelle Zerstörung der Oberfläche über den implantierten Bereich hinaus zur Folge hatte. Dadurch waren keine quantitativen Differenzierungen zwischen den implantierten Proben möglich. Aus diesem Grund wurde ein neues Verschleißmeßverfahren auf Basis einer vibrierenden Diamantnadel mit einem Spitzenradius von $100\mu\text{m}$ entwickelt. Es nutzt den Scratchtester SST-101 von SHIMADZU und basiert auf einer erweiterten Auswertung der Meßdaten mit einer speziell entwickelten Software, die einen lastabhängigen Reibungskoeffizienten ermittelt. Die Eindringtiefe der Nadel liegt beim verwendeten Lastbereich mit rund $0.5\mu\text{m}$ im Bereich der implantierten Schichten und läßt eine Tiefenaussage zu. Der Einfluß verschiedener Meßparameter auf das Ergebnis wurde durch Messungen an verschiedenen unimplantierten Materialien geprüft, um die optimalen Meßbedingungen für Magnesium zu ermitteln. Durch Aufnahme der Tiefenprofile der

Verschleißspuren konnte gezeigt werden, daß die Eindringtiefe der Diamantnadel mit der Härte von Magnesium korreliert.

Struktur und Zusammensetzung der implantierten Magnesiumproben wurden mit Hilfe von Auger Elektronenspektroskopie (AES), Rutherford Rückstreuung (RBS), Spektroskopie elastisch rückgestreuter Ionen (ERD) und Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Die Ergebnisse wurden mit theoretischen Berechnungen der Implantationsprofile verglichen. Die wichtigsten Resultate sind:

- Bei Hochdosis O-Implantation bildet sich auch bei Temperaturen unter 150°C stöchiometrisches MgO mit einem O-Anteil von 50% heraus. Überschüssiger Sauerstoff bewegt sich vorrangig in die Tiefe der Probe. Die Oxidbildung konnte durch XRD nachgewiesen werden.
- Die Reichweite der C-Ionen ist größer, als sich aus TRIM92-Rechnungen ergibt. Es erfolgt eine vorrangige Diffusion in die Tiefe. Die maximale C-Konzentration erreicht auch bei der höchsten Dosis nur etwa 40%, was weit unter dem erwarteten Wert liegt. Die Bildung von Karbiden wurde nicht nachgewiesen. Dagegen scheint eine Amorphisierung des Mg aufzutreten.
- Die Sputterkoeffizienten von Ti- und Mn-Ionen liegen deutlich unter den theoretisch erwarteten Werten. Dadurch wird nur wenig Material von der Oberfläche abgesputtert und die ermittelte Profiltiefe und -form stimmen mit den Ergebnissen von TRIM92-Rechnungen annähernd überein. Es wurde eine Maximalkonzentration der implantierten Metalle von 50% erreicht.

Die Messung und Analyse von Härte, Verschleiß und Korrosionsverhalten der ionenimplantierten Mg-Proben erbrachte folgende Ergebnisse:

- Bei allen Ionensorten wurde eine Härtesteigerung erreicht. Das Maximum der Härtezunahme liegt bei etwa 30% der projizierten Reichweite. Die größte Härtesteigerung tritt bei der höchsten O-Dosis auf und beträgt das 4,4-fache der Härte des reinen Magnesium. Durch den spürbaren Substrateinfluß liegt die Härte der implantierten MgO-Schicht unter der einer MgO-Keramik.
- Die Proben mit der höchsten O- und C-Dosis zeigen bei Eindruckversuchen mit Vickersindenter ein charakteristisches Bruchverhalten, das anhand der Last-Tiefen-Funktion ausgewertet werden kann. Als Bruchspannung wurde 2,3GPa ermittelt.
- Bei Mn- und Ti-Implantation sinkt die Härte bei einer Dosis von $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ wieder ab. Als Ursache wird das Wachsen der Ausscheidungen über einen kritischen Radius hinaus angesehen, bei dem ein Wechsel von schwachen, scherbaren Ausscheidungen zu starken Ausscheidungen auftritt.
- Eine Implantation von Mg-Ionen hat kaum Einfluß auf die Härte. Die Erzeugung von Defekten kommt als Härtungsmechanismus daher nicht in Betracht.
- Eine Implantation von O und Ti in die Mg40Li-Legierung führte zu ähnlichen Härtesteigerungen wie bei reinem Mg. Allerdings ist bei O-Implantation eine starke Versprödung der Oberfläche zu verzeichnen.

- Alle Implantationen führen auch zu einer Erhöhung des meßbaren Komposit-E-Moduls. Sie fällt jedoch geringer aus als die Härtesteigerung, da die Reichweite der elastischen Deformation größer ist als die der plastischen Deformation und das Substrat das Ergebnis stärker beeinflußt.
- Bei allen Ionensorten bis auf Mg wird eine Verringerung des lastabhängigen Reibungskoeffizienten und damit des Verschleißverhaltens beobachtet. Sie ist bei den Metallionen unabhängig von der Dosis. Dagegen verhalten sich O- und C-implantierte Proben bei geringen Dosen unterschiedlich. Der geringste Reibungskoeffizient tritt bei ihnen bei den höchsten Dosen auf. Die Auswertung der Tiefenprofile und optischer Aufnahmen ergab, daß die implantierten Schichten brechen und in das weiche Mg-Substrat eingedrückt werden. Da die Oxidbruchstücke an der Oberfläche verbleiben, ist der Reibungskoeffizient auch nach dem Brechen geringer als bei reinem Mg.
- Eine Analyse der Spannungsfelder zeigt, daß das Einsetzen der plastischen Deformation bei Verschleißmessungen durch eine dünne harte Oberflächenschicht kaum beeinflußt wird. Bei Bedeckung mit einer harten Schicht beginnt die plastische Deformation an der unteren Schichtgrenze. Der Verschleiß wird vor allem durch das Bruchverhalten der Schicht bestimmt. Eine spröde Oxidschicht kann das Verschleißverhalten daher nur wenig verbessern. Die Verringerung des Reibungskoeffizienten durch Implantation ist vor allem auf die geringere Adhäsion der Schichten an der Diamantnadel zurückzuführen.
- Das Korrosionsverhalten von implantiertem Mg wurde durch zykovoltammetrische Messungen in 0.1 molarer Na_2SO_4 -Lösung untersucht. Erst bei Dosen ab $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ tritt bei allen untersuchten Ionensorten eine merkliche Verschiebung des freien Korrosionspotentials zu positiveren Werten hin auf. Sie ist für Ti größer als für Mn. Der beste Korrosionsschutz wird bei den höchsten O- und C-Dosen erreicht.
- Bei den C-implantierten Schichten treten charakteristische Maxima in den Stromdichte-Potentialkurven auf. Sie sind verbunden mit einer Auflösung des Mg über den vergrabenen Schichten. Diese Maxima existieren bei den O-implantierten Proben nicht.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich durch Ionenimplantation bei allen untersuchten Ionensorten Härte, Verschleiß und Korrosionsverhalten der Mg-Oberflächen verbessern lassen. Da eine merkliche Wirkung in den meisten Fällen erst bei höheren Dosen ab $2 \cdot 10^{17}$ Ionen/ cm^2 auftritt und das Verfahren teuer ist, scheint ein industrieller Einsatz der Ionenimplantation zur Modifikation von Magnesium z.Z. nicht sinnvoll. Denkbar sind allerdings Anwendungen bei der Oberflächenveredlung von kleinen, schnell beweglichen Teilen, bei denen es auf geringe Masse, hohe Oberflächenhärte und exakte Maßhaltigkeit ankommt, wie z.B. in der Mikromechanik und Mikrosystemtechnik.

7. Literatur

- [1] VDI Nachrichten Nr. 2 vom 13.1.95
- [2] N. Høy-Petersen in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Editors B. L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1992) 3
- [3] B. Closset, F. Dimayuga in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Editors B. L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1992) 143
- [4] *Magnesium Alloys and Their Applications*, Editors B. L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft Verlag 1992
- [5] B. Closset, F. Dimayuga, Effect of Alloy Purity and Surface Treatment on Corrosion of AZ91 Castings, in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Editors B. L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1992) 143
- [6] G. A. Chadwick, A. Bloyce, Squeeze Cast Magnesium Alloys and Magnesium Based Composites, in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Editors B. L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1992) 93
- [7] T. J. Gray, Ed., *Int. Conf. Strontium Containing Compounds*, NRC, Ottawa, Canada, (1973) 232
- [8] M. Ö. Pekgülyüz, M. M. Avedesian, *Magnesium Alloys - Some Metallurgical Aspects*, in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Editors B. L. Mordike, F. Hehmann, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1992) 213
- [9] J. L. Walter, M. R. Jackson, C. T. Sims, Eds., *Alloying*, ASM, (1988) 424
- [10] M. R. da Silva, A. A. Melo, J. C. Soares, M. F. da Silva, R. Vianden, Lattice Location of Tl and Diffusion Studies of Tl and Hf Implanted in Magnesium, *Nucl. Instr. and Meth.*, B15, (1986) 344
- [11] M. M. Cruz, A. A. Melo, J. C. Soares, M. F. da Silva, F. Freitag, R. Vianden, Annealing and Internal Oxidation of Hafnium Implanted Magnesium Single Crystals, *Nucl. Instr. and Meth.*, B19/20, (1987) 200
- [12] R. C. da Silva, M. F. da Silva, L. Thome, A. A. Melo, J. C. Soares, RBS/Channeling Diffusion Studies of High Energy Au Implanted Mg Single Crystals, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 235, (1992) 497
- [13] R. C. da Silva, Th. Hauser, A. A. Melo, J. C. Soares, M. F. da Silva, O. Meyer, RBS/Channeling Characterization of Ba Implanted Mg, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 279, (1993) 491
- [14] R. C. da Silva, M. F. da Silva, I. Khubeis, O. Meyer, A. A. Melo, J. A. Soares, Lattice location and diffusion of W implanted in Mg and Al single crystals, *Nucl. Instr. and Meth.*, B63, (1992) 283
- [15] W. R. Allen, M. B. Lewis, Implantation Profiles of ^{18}O in Al, Si, Mg, Al_2O_3 , MgO and MgAl_2O_4 , *Nucl. Instr. and Meth.*, B51, (1990) 330
- [16] E. Leitão, M. Barbosa, M. F. da Silva, J. C. Soares, J. P. Müller, Electrochemical Studies of Mg Implanted with High Doses of Light Ions, *Nucl. Instr. and Meth.*, B39, (1989) 559
- [17] A. Akavipat, C. E. Habermann, P. L. Hagans, E. B. Hale, in E. McCafferty, C. R. Clayton, J. Qudar (eds.), *Proceeding of Corrosion Protection by Surface Modification*, Washington, DC, October 9-14, 1983, Spec. Publ. 84-3, (1984) 52, Corrosion Division, Electrochemical Society, Pennington, NJ
- [18] S. Akavipat, E. B. Hale, Effects of Iron Implantation on the Aqueous Corrosion of Magnesium, *Mat. Sci. and Engin.*, 69, (1985) 311
- [19] E. Friedland, M. Hayes, Damage profiles in MgO after ion implantation, *Nucl. Instr. and Meth.*, B65, (1992) 287
- [20] B. Canut, J. P. Dupin, L. Gea, S. M. M. Ramos, P. Thevenard, Anomalous diffusion effects in ion implanted MgO single crystals, *Nucl. Instr. and Meth.*, B59/60, (1991) 1211
- [21] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Edn. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983
- [22] Y. Yamamura, N. Matsunami, N. Itoh, Theoretical Studies of an Empirical Formula for Sputtering Yield at Normal Incidence, *Rad. Effects*, 71, (1983) 65
- [23] P. Siegmund, *Phys. Rev.*, 184, (1969) 383
- [24] H. Ryssel, I. Ruge, *Ionenimplantation*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1978

- [25] H. O. Neill, *Hardness Measurement of Metals and Alloys*, Chapman and Hall, London, (1967) 2
- [26] F. Mohs, *Grundriß der Mineralogie*, Dresden, 1822
- [27] H.-J. Weiß, Comparison of Vickers Hardness Numbers VH and LVH in the Case of Alumina and Doped Sapphire, *phys. stat. sol. (a)*, 93, (1986) 509
- [28] D. Tabor, *Indentation Hardness and its Measurement: Some Cautionary Comments*, ASTM STP 889, Philadelphia, (1986) 129
- [29] L. E. Samuels, *Microindentation in Metals*, ASTM STP 889, Philadelphia, (1986) 5
- [30] K. H. Habig, *Verschleiß und Härte von Werkstoffen*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, (1980) 106
- [31] H. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper, *J. reine und angewandte Mathematik*, 92, (1881) 156
- [32] L. E. Samuels, *Microindentation in Metals, Microindentation Techniques in Material Science and Engineering*, ASTM STP 889, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1986) 5
- [33] F. Kick, *Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendung*, Verlag Felix, Leipzig, 1885
- [34] Landold-Börnstein, Hrg.: H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K. L. Schäfer, E. Schmidt, 4. Band Technik, 2. Teil: Stoffwerte und Verhalten von metallischen Werkstoffen, Bandteil a, Springer Verlag, 1965
- [35] C. Kleesattel, Zur Aufspaltung der Vickers-Härte durch die Einführung neuer Prüfverfahren, *VDI-Berichte*, 308, (1978)
- [36] M. Baden, *Dissertation*, TU Berlin, 1984
- [37] J. M. Olaf, B. Ritter, Fehler beim registrierenden Härtemessen, *Materialprüfung*, 34, (1992) 5
- [38] W. Weiler u.a., *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen*, expert Verlag Bd. 155, 2.Auflage, 1990
- [39] J. L. Loubet, J. M. Georges, G. Meille, *Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials, Microindentation Techniques in Material Science and Engineering*, ASTM STP 889, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1986) 72
- [40] M. F. Doerner, W. D. Nix, A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments, *J. Mater. Res.*, 1, (1986) 601
- [41] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.*, 7, (1992) 6
- [42] J. S. Field, M. V. Svain, A simple predictive model for spherical indentation, *J. Mater. Res.*, 8 No.2, (1993) 297
- [43] H. J. Weiss, *phys. stat. sol. (a)*, 99, (1987) 491
- [44] Deutsche Norm DIN 50 133, *Härteprüfung nach Vickers*, Februar 1985
- [45] Deutsche Norm DIN ISO 4516, *Metallische und verwandte Schichten, Mikrohärtebestimmung nach Vickers und Knoop*, Juli 1988
- [46] Shimadzu, *Handbuch zum DUH-200 (Dynamic Ultra Microhardness Tester)*, Kyoto, Japan
- [47] W. Weiler, Ein Beitrag zur Abhängigkeit der Vickershärte von der Prüfkraft bei verschiedenartiger Oberflächenbearbeitung, *Materialprüfung*, 7, (1965)
- [48] L. D. Landau, F. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretische Physik, Band VII Elastizitätstheorie*
- [49] I. N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq Problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.*, 3, (1965) 47
- [50] G. G. Bilodeau, Regular Pyramid Punch Problem, *J. of Appl. Mech.*, 59, (1992) 519
- [51] S. Timoshenko, J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill Book Company (1951)
- [52] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985
- [53] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen, On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, *J. Mater. Res.*, 7 No.3, (1992) 613
- [54] H. Gao, T.-W. Wu, A note on the contact stiffness of a layered medium, *J. Mater. Res.*, 8 No. 12, (1993), 3229

- [55] R. B. King, Elastic Analysis of Some Punch Problems for a Layered Medium, *Int. J. Solids Structures*, 23 No.12, (1987), 1657
- [56] B. C. Hendrix, The use of shape correction factors for elastic indentation measurements, *J. Mater. Res.*, 10 No. 2, (1995) 255
- [57] M. T. Hanson, The Elastic Field for Conical Indentation Including Sliding Friction for Transverse Isotropy, *J. of Appl. Mech.*, 59, (1992) S123
- [58] J. R. Matthews, Indentation hardness and hot pressing, *Acta Metallurgica*, 28, (1980) 311
- [59] J. M. Olaf, Ein Verfahren zur Bewertung des mechanischen Verhaltens von Randschichten, Dissertation, Universität Freiburg, (1992).
- [60] Q. Ma, D. R. Clarke, Size dependent hardness of silver single crystals, *J. Mater. Res.*, 10, No. 4, (1995) 853
- [61] G. Eason, R. T. Shield, The plastic indentation of a semi-infinite solid by a perfectly rough punch, *ZAMP*, 11, (1960) 33
- [62] D. Tabor, A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness, *Proceedings of the Royal Society (London)*, A192, (1948), 247
- [63] D. M. Marsh, Plastic Flow in Glass, *Proceedings of the Royal Society (London)*, A279, (1964) 420
- [64] B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, *J. American Ceramic Soc.*, 63, (1980) 574
- [65] N. A. Stilwell, D. Tabor, *Phys. Proc. Soc.*, 78 (2), (1961) 169
- [66] P. J. Blau, *Metallography*, 16, (1983), 1
- [67] B. W. Mott, *Microindentation Hardness Testing*, Butterworth, London, 1957
- [68] H. Bückle, *Metallurgical Reviews* 4, London, Institute of Metals, (1959) 49
- [69] Y. Sun, T. Bell, S. Zheng, Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation, *Thin Solid Films*, 258, (1995) 198
- [70] T. A. Laursen, J. C. Simo, A study of the mechanics of microindentation using finite elements, *J. Mater. Res.*, 7 No. 3, (1992) 618
- [71] B. Jönsson, S. Hogmark, *Thin Solid Films*, 114, (1984) 257
- [72] I. J. Ford, A cavity model of the indentation hardness of a coated substrate, *Thin Solid Films*, 245, (1994) 122
- [73] P. J. Burnett, T. F. Page, *J. Mater. Sci.*, 19, (1984) 845
- [74] P. M. Sargent, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1979
- [75] R. Hill, *The Mathematical Theory of Plasticity*, Clarendon, Oxford 1959, Chapter 5
- [76] K. L. Johnson, *J. Mech. Phys. Solids*, 18, (1970) 115
- [77] J. H. Frost, M. F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps*, Pergamon Press
- [78] W. Weiler, On the calibration of hardness test blocks, *OIML-Bulletin*
- [79] H. M. Pollock, D. Maugis, M. Barquins, Characterisation of Submicrometer Surface Layers by Indentation in: *Microindentation Techniques in Material Science and Engineering*, ASTM STP 889, Philadelphia, (1986) 47
- [80] A. P. Gerck, *Philosophical Magazine*, 32, (1975) 355
- [81] V. Raman, R. Beriche, Creep Behavior of Sputtered Tin Films using Indentation Testing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 188, (1990) 171
- [82] W. Weiler, Ein optimales Härteprüfgerät mit neuartiger Skala zur Ermittlung des Härtewertes unter Prüfkraft, *Materialprüfung*, 28 Nr. 10, (1986) 311
- [83] D. Dengel, Auswirkung einer Spitzenverrundung des Prüfdiamanten auf die Mikrohärtigkeit unter Prüfkraft, *Materialprüfung*, 31 Nr. 7-8, (1989) 227
- [84] D. Dengel, Auswirkung einer Dachkante auf die Mikrohärtigkeit nach Vickers und Knoop, *Materialprüfung*, 30 Nr. 6, (1988) 184
- [85] J. M. Olaf, B. Ritter, Fehler beim registrierenden Härtemessen, *Materialprüfung*, 34 Nr. 5, (1992) 143

- [86] D. S. Stone, T. W. Wu, P.-S. Alexopoulos, W. R. Lafontain, Indentation technique to investigate elastic moduli of thin films on substrates, *MRS Symp. Proc. Vol.*, 130, (1989) 105
- [87] C. Scheer, J. M. Olaf, Experimentelle Mikroindruckuntersuchungen zur Analyse der mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen, *IWM-Bericht W6/93*, (1993)
- [88] L. E. Samuels, T. O. Mulhearn, *J. of Mechanics and Physics of Solids* 5, (1957) 125
- [89] G. M. Pharr, W. C. Oliver, D. S. Harding, *J. Mater. Res.* 6, (1991) 1129
- [90] E. R. Weppelmann, J. S. Field, M.V. Swain, *J. Mater. Res.* 8, (1993) 830
- [91] P.J. Gellings, *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen*, Carl Hanser Verlag München, Wien
- [92] P. J. Moreland, J. C. Rowlands, *Methode und Instrumentierung bei Polarisationswiderstands-Messungen, Werkstoffe und Korrosion* 28, (1977) 249
- [93] F. Mansfeld, An Evaluation of Polarisation Resistance Measurements, *Werkstoffe und Korrosion*, 28, (1977) 6
- [94] H. Schumann, *Metallographie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1967)
- [95] Landolt-Börnstein, Hrg.: H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K. L. Schäfer, E. Schmidt, 4. Band Technik, 2. Teil: Stoffwerte und Verhalten von metallischen Werkstoffen, Bandteil C, Springer Verlag, (1965)
- [96] A. Beck, *Magnesium und seine Legierungen*, Berlin, (1939)
- [97] Y. Aoki, D. M. Rück, D. Vogt, K. Leible, I. Khubeis, O. Meyer, Vickers hardness measurement of ion implanted MgO, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B91, (1994) 247.
- [98] E. Borchi, S. De Gennaro, R. Macii, M. Zoli, Elastic moduli of polycrystalline Si and Ge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21, (1988) 1304
- [99] G. Simmons, H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* 2nd ed., The M.I.T. Press, Cambridge Massachusetts, 1971
- [100] M. H. Grimsditch, A. K. Ramdas, *Phys. Rev.*, B11, (1975) 3139
- [101] *Metals Handbook*, 9th ed., American Society for Metals, Metals Park, (1985) 425
- [102] Persönliche Mitteilung von Yasunori Yamamoto, Guppenleiter Design Engineering Section, Testing Machines Plant, Shimadzu
- [103] T. Chudoba, Programmbeschreibung zum Programm HAERTE
- [104] C. Scheer, J. M. Olaf, E. Schenuit, Ultra-Mikrohärteprüfung im Experiment, *Materialprüfung*, 35, (1993) 289
- [105] L. C. Feldmann, J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, North-Holland, (1986)
- [106] S. Ohira, M. Iwaki, Properties of Oxide and Nitride Layers in Aluminium Produced by High Dose Ion Implantation, *Mat. Sci. and Engin.*, A114, (1989)
- [107] R. J. Bourcier, D. M. Follstaedt, M. T. Dugger, S. M. Myers, Mechanical characterization of several ion-implanted alloys: nanoindentation testing, wear testing and finite element modeling, *Nucl. Instr. and Meth.*, B59/60, (1991) 905
- [108] R. Behrisch (ed.), *Sputtering by Particle Bombardement I*, Topics Appl. Phys., 52 (1983), Springer, Berlin, Heidelberg
- [109] R. P. Webb, I. H. Wilson, Problems using the Siegmund formula for the calculation of sputtering yields, *Vacuum* 39, (1998) 1163
- [110] H. Haverkamp, P. Bohling, P. Juchmann, *forschung - Mitteilungen der DFG* 2, (1993) 24
- [111] B. Reppich, Particle Strengthening, in *Materials Science and Technology*, 6, Plastic Deformation and Fracture of Materials, Ed.: Häl Mughrabi, VCH (1994) 311
- [112] C. P. Blankenship Jr., E. Hornbogen, E. A. Starke Jr., Predicting slip behaviour in alloys containing shearable and strong particles, *Mat. Sci. Eng.*, A169, (1993) 33
- [113] B. Paul, *Trans. AIME*, 218, (1960) 36
- [114] X. Ge, S. Schmauder, Elastic modulus and interface stress constraint of particle-reinforced composites, *Mater. Sci. Eng.*, A168, (1993) 93

- [115] W. Wuttke, Tribophysik, Reibung und Verschleiß von Metallen, Fachbuchverlag Leipzig, 1986
- [116] K.-H. Zum Gahr, Microstructure and Wear of Materials, Tribology Series 10, Elsevier, 1987
- [117] S. Jahanmir, N. P. Suh, Wear, 44 (1977) 17
- [118] M. Braun, Reduced wear and cladding performances of several materials by nitrogen ion implantation, Nucl. Instr. Meth., B59/60, (1991) 914
- [119] I. V. Kragelskij, M. N. Dobycin, V. S. Kombatov, Grundlagen der Berechnung von Reibung und Verschleiß, Verlag Technik, Berlin, (1992)
- [120] D. Dongfeng, K. Koji, Interface yield map of a hard coating under sliding contact, Thin Solid Films, 245, (1994) 115
- [121] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, Contact of nominally flat surfaces, Proc. Roy. Soc., London, A295, (1966) 300
- [122] M. R. Bothwell, in: The Corrosion of the Light Metals, The Corrosion Monograph Series, Ed.: R. T. Foley et. al., John Wiley and Sons, Inc., (1967) 257
- [123] R. S. Busk, in: Magnesium Product Design, Marcel Dekker Inc., New York, (1987) 498
- [124] F. Hehmann, Rasch erstarrte Magnesium-Mischkristalle und ihr Umwandlungs- und Korrosionsverhalten, VDI Fortschrittsberichte Nr. 155, VDI Verlag

Danksagung

Ich möchte mich bei allen ganz herzlich bedanken, ohne deren fachliche, praktische und moralische Hilfe die Anfertigung dieser Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Prof. E. Wieser, der mir in ausführlichen wissenschaftlichen Diskussionen viele wertvolle Hinweise gegeben hat und bei Dr. E. Richter, der in der schwierigen Zeit nach der Umstrukturierung des Forschungszentrums Rossendorf für optimale Arbeitsbedingungen gesorgt hat.

Mein Dank gilt auch allen Kollegen des Instituts für Ionenstrahlphysik und Materialforschung die durch praktische Hilfe bei der Probenpräparation, Implantation, Messung und Analyse zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Hier möchte ich besonders Frau W. Gäßner hervorheben, die unermüdlich am Härtetester tätig war.

Anhang

Tabelle A1: Probenübersicht.....	A2
Übersicht A1: Theoretische Konzentrationsprofile verschiedener Ionen in reinem Magnesium bei Berücksichtigung des Oberflächensputterns und Annahme einer Gaußverteilung.....	A3
Übersicht A2: AES-Spektren von ionenimplantiertem Magnesium.....	A4
Übersicht A3: ERD-Spektrum von C-implantiertem Magnesium.....	A5
Übersicht A4: RBS-Profilе von ionenimplantiertem Magnesium.....	A6
Übersicht A5: XRD-Spektren von kohlenstoff- und sauerstoffimplantiertem Magnesium.....	A6
Übersicht A6: Dosis- und tiefenabhängige Härteänderung von Magnesium nach Implantation verschiedener Ionen im Vergleich zu unimplantiertem Mg.....	A7
Übersicht A7: Reibungskoeffizienten reiner und ionenimplantierter Magnesiumoberflächen gegenüber einer mit 30Hz vibrierenden Diamantnadel von 100µm Radius.....	A8
Übersicht A8: Korrosionsverhalten von ionenimplantiertem Mg.....	A9
Übersicht A9: Ergebnisse für die Mg40Li-Legierung.....	A10
Abbildungsverzeichnis.....	A12

Tabelle A1: Probenübersicht (R_a - mittlere Oberflächenrauigkeit)

Probennummer	Substrat	Ionen	Energie /keV	Dosis / 10^{16} cm ⁻²	R_a /nm
1	Mg	O	160	4	14.6±1.2
2	Mg	O	160	10	26.1±4
3	Mg	O	160	40	26.4±2.4
4	Mg	O	160	80	16.2±1.5
5	Mg	O	160	80	10.2±1.6
		O	60	50	
6	Mg	O	160	4	17.5±3.2
		Ti	180	10	
7	Mg	O	160	40	26.4±2.4
		Ti	180	10	
8	Mg	O	130	80	12.9±1.1
		Ti	180	10	
9	Mg	C	130	4	21.6±2.1
10	Mg	C	130	7	25.0±7.4
11	Mg	C	130	10	15.2±1.9
12	Mg	C	130	40	13.2±1.7
13	Mg	C	130	80	11.2±1.1
14	Mg	C	130	80	11.2±2.1
			50	50	
15	Mg	Ti	180	5	12.7±6
16	Mg	Ti	180	10	13.1±1.7
17	Mg	Ti	180	20	16.4±1.9
18	Mg	Mn	180	5	25.4±1.5
19	Mg	Mn	180	10	14.5±2.4
20	Mg	Mn	180	20	33.4±2.8
21	Mg	Mn	180	30	14±3.3
22	Mg	Mg	200	0.5	n.g.
23	Mg	Mg	200	5	n.g.
24	Mg	Mg	200	25	n.g.
25	Mg40Li	O	160	10	281±110
26	Mg40Li	O	160	40	324±51
27	Mg40Li	O	160	80	245±65
28	Mg40Li	O	160	120	320±161
29	Mg40Li	Ti	180	7	n.g.
30	Mg40Li	Ti	180	10	n.g.
31	Mg40Li	Ti	180	20	n.g.
32	Mg40Li	Ti	180	30	n.g.

Übersicht A1: Theoretische Konzentrationsprofile verschiedener Ionen in reinem Magnesium bei Berücksichtigung des Oberflächensputterns und Annahme einer Gaußverteilung. Die theoretischen Reichweiten und Stragglingwerte wurden mit TRIM92 berechnet.

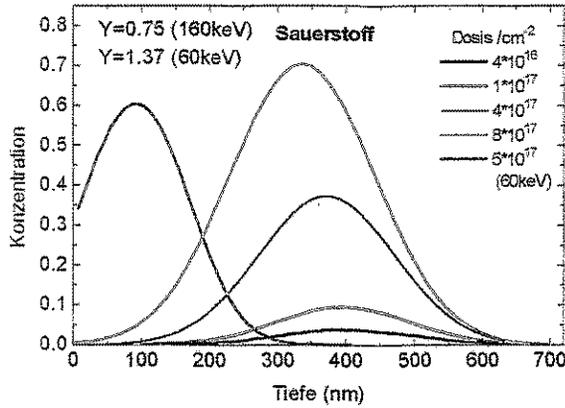


Abb. A1: 160keV und 60keV O^+ in Mg

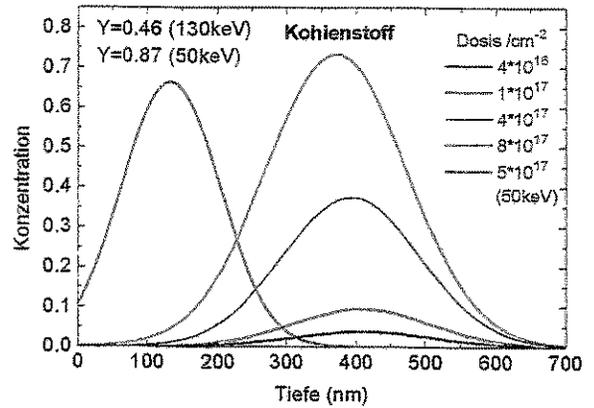


Abb. A2: 130keV und 50keV C^+ in Mg

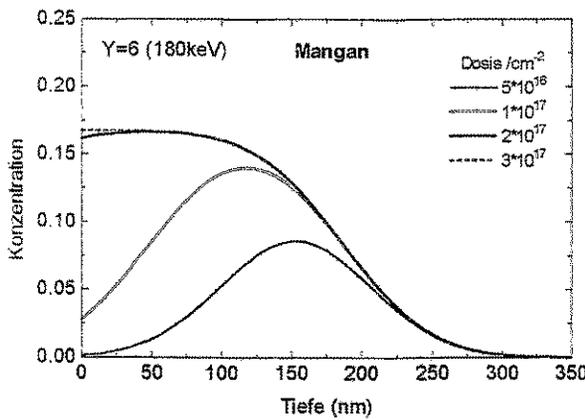


Abb. A3: 180keV Mn^+ in Mg bei einem Sputterkoeffizient von $Y=6$

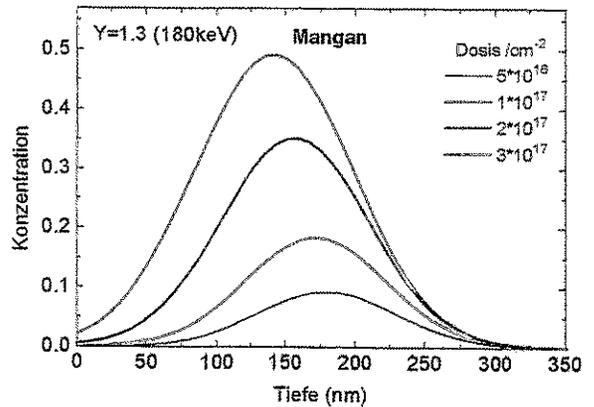


Abb. A4: 180keV Mn^+ in Mg bei einem Sputterkoeffizient von $Y=1.3$

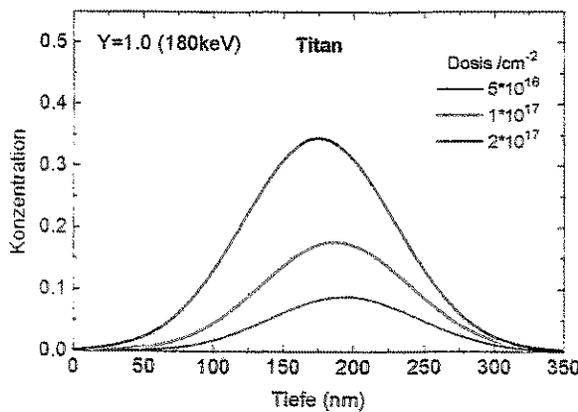


Abb. A5: 180keV Ti^+ in Mg

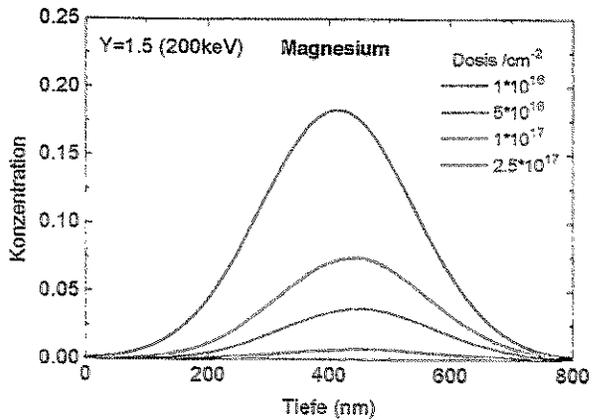


Abb. A6: 200keV Mg^+ in Mg

Übersicht A2: AES-Spektren von ionenimplantiertem Magnesium. Die angegebenen Tiefen wurden durch Ausmessen der Sputterkrater mit einem Profilometer und Berechnung des Sputterabtrags mit den bekannten Sputterraten von Mg und MgO für 3keV Ar⁻-Ionen berechnet.

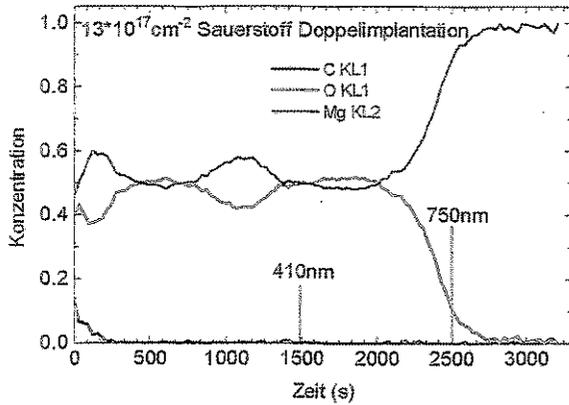


Abb. A7: AES-Tiefenprofil von O-implantiertem Mg nach einer Doppelimplantation mit $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei 160keV und $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei 60keV

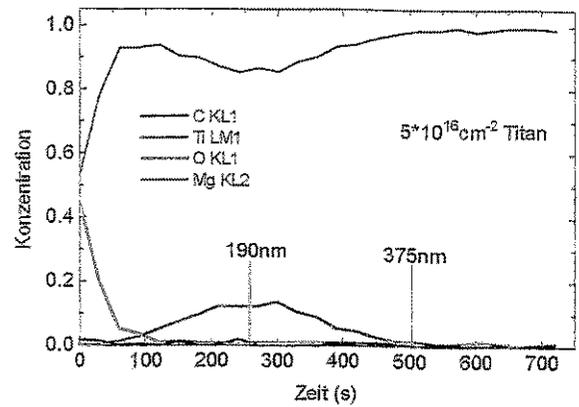


Abb. A8: AES-Tiefenprofil von Ti-implantiertem Mg

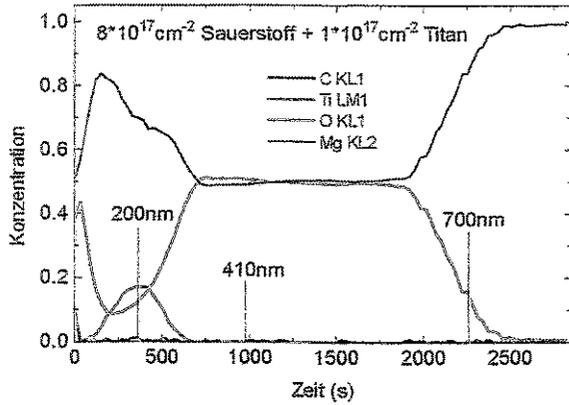


Abb. A9: AES-Tiefenprofil von Mg nach einer Doppelimplantation mit $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ O und $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ Ti

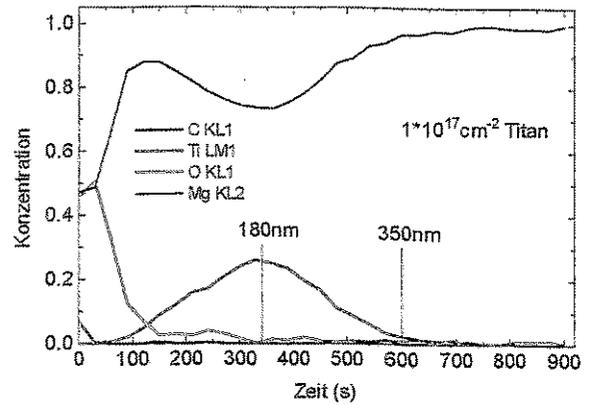


Abb. A10: AES-Tiefenprofil von Ti-implantiertem Mg

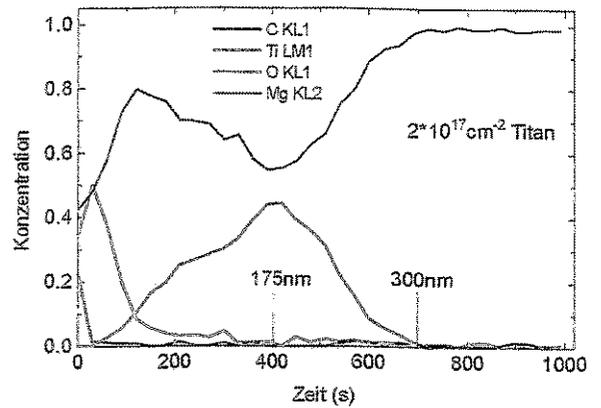


Abb. A 11: AES-Tiefenprofil von Ti-implantiertem Mg

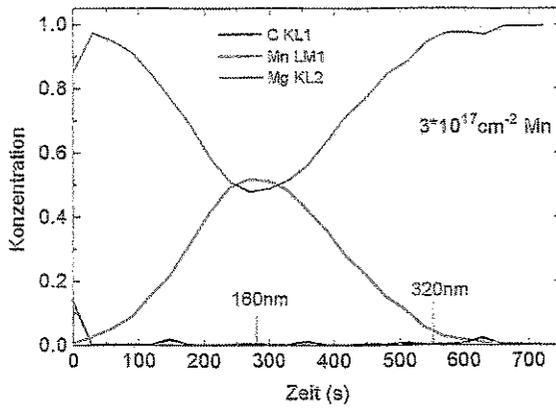


Abb. A12: AES-Tiefenprofil von Mn-implantiertem Mg

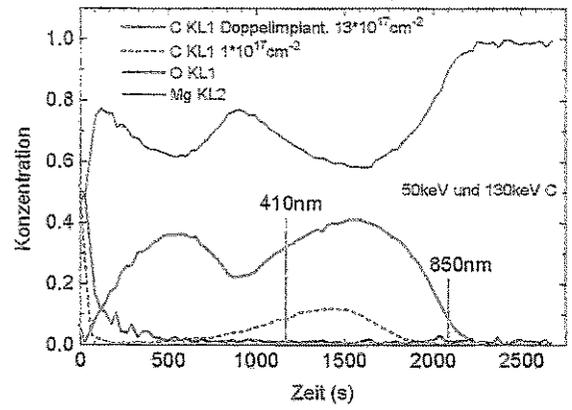


Abb. A13: AES-Tiefenprofil von Mg nach einer Doppelimplantation mit $8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ und $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ C. Zusätzlich ist des C-Profil für die Implantation mit $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ angegeben.

Übersicht A3: ERD-Spektrum von C-implantiertem Magnesium. Die angegebenen Tiefen wurden unter der Annahme konstanter Mg-Dichte berechnet.

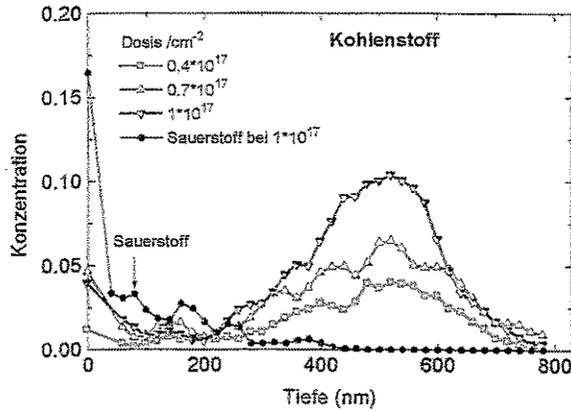


Abb. A14: ERD-Tiefenprofil von C in Mg in Abhängigkeit von der Implantationsdosis

Übersicht A4: RBS-Profile von ionenimplantiertem Magnesium. Die Messungen erfolgten mit 1.7MeV bzw. 1.5MeV He⁺-Ionen bei Strahlströmen von 30-50nA und Standard-IBM-Geometrie

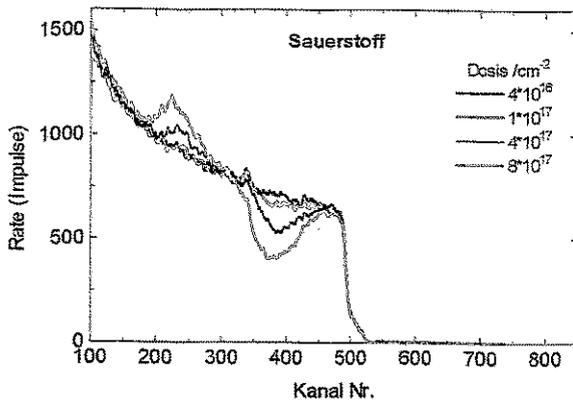


Abb. A15: RBS-Spektrum von O-implantiertem Mg

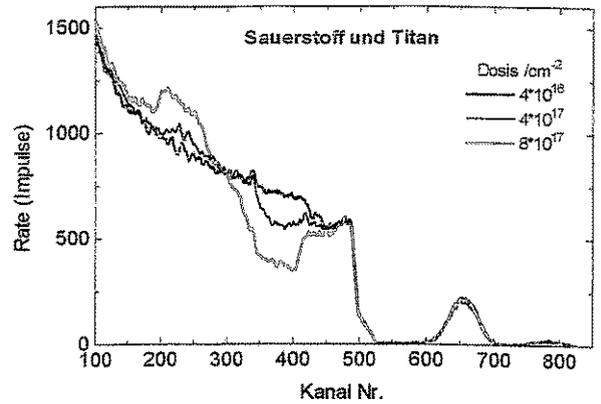


Abb. A16: RBS-Spektrum von O-implantiertem Mg und einer zusätzlichen Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ Ti

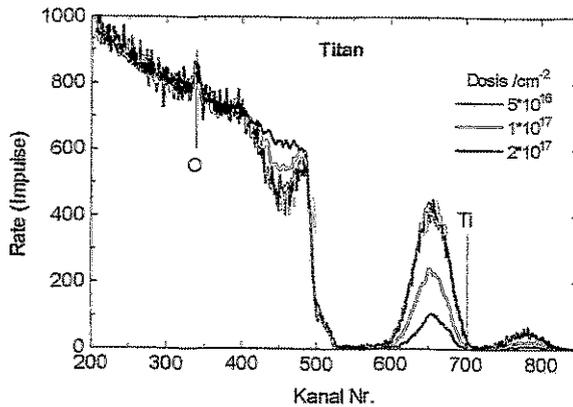


Abb. A17: RBS-Spektrum von Ti-implantiertem Mg

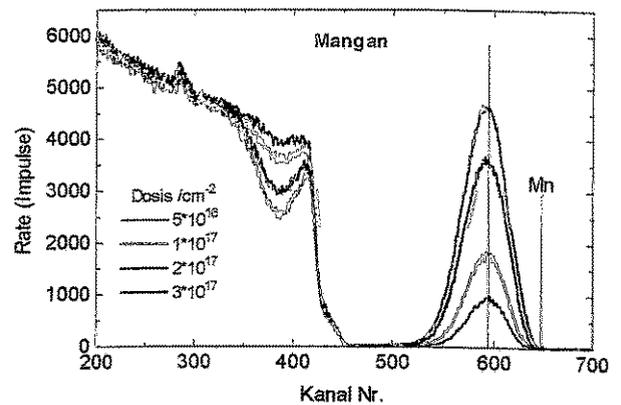


Abb. A18: RBS-Spektrum von Mn-implantiertem Mg. Die Messung erfolgte mit 1.5MeV He⁺.

Übersicht A5: XRD-Spektren von kohlenstoff- und sauerstoffimplantiertem Magnesium

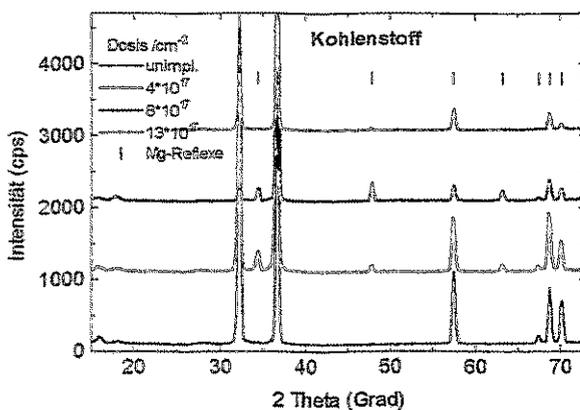


Abb. A19: XRD-Spektren von C-implantiertem Mg in Abhängigkeit von der Dosis

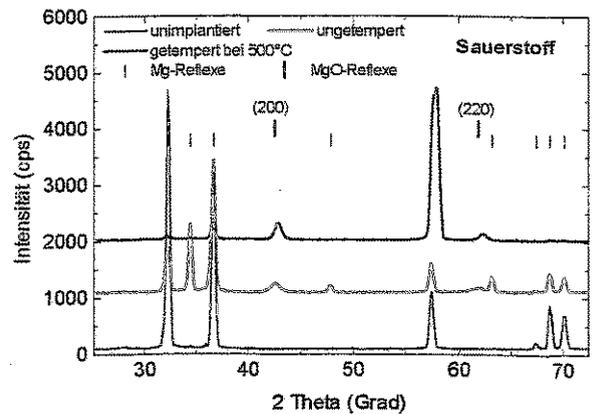


Abb. A20: XRD-Spektrum von $13 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ O-implantiertem Mg vor und nach Implantation sowie nach einer einstündigen Temperung in Ar-Athmosphäre

Übersicht A6: Dosis- und tiefenabhängige Härteänderung von Magnesium nach Implantation verschiedener Ionen im Vergleich zu unimplantiertem Mg

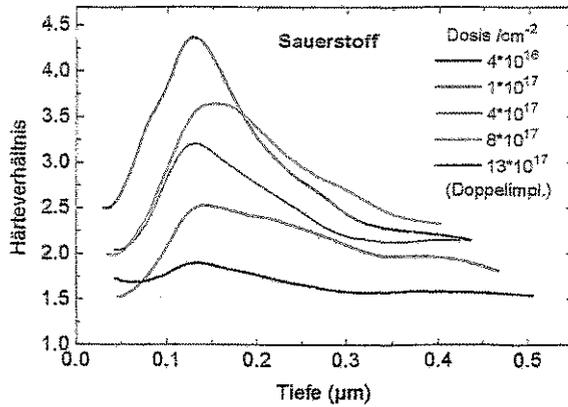


Abb. A 21: 160keV O^+ -Implantation in Mg. Bei Doppelimplantation wurden zusätzlich $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} O^+$ bei 60keV implantiert

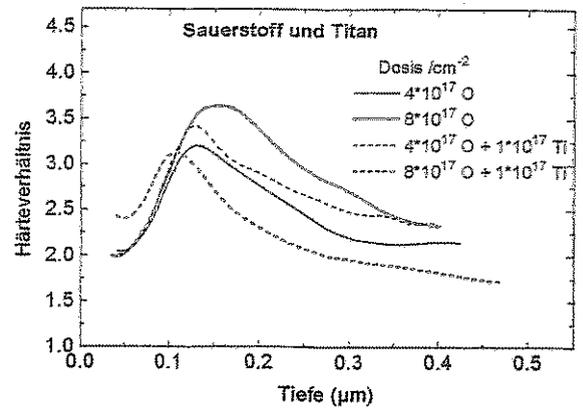


Abb. A 22: Vergleich von 160keV O^+ -implantiertem Mg vor und nach einer zusätzlichen Implantation von 180keV Ti^+ $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

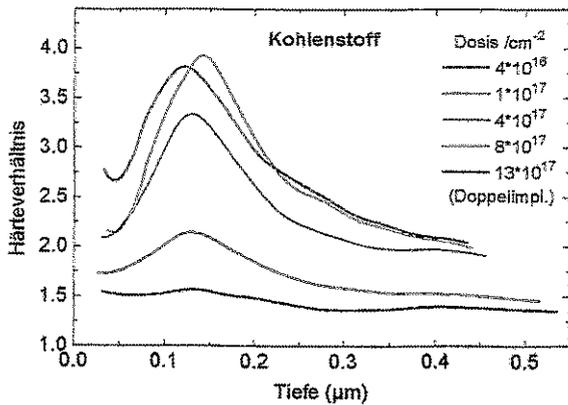


Abb. A23: 130keV C^+ -Implantation in Mg. Bei Doppelimplantation wurden zusätzlich $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} C^+$ bei 50keV implantiert.

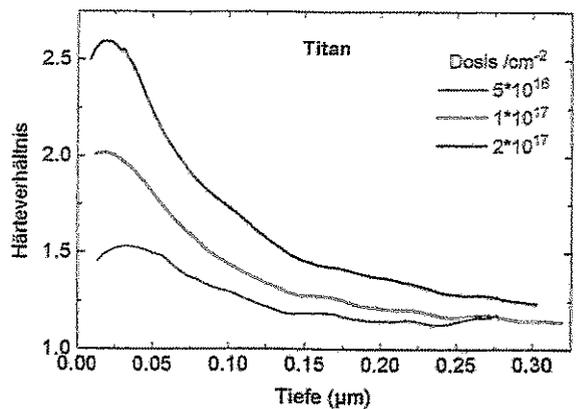


Abb. A24: 180keV Ti^+ -Implantation in Mg

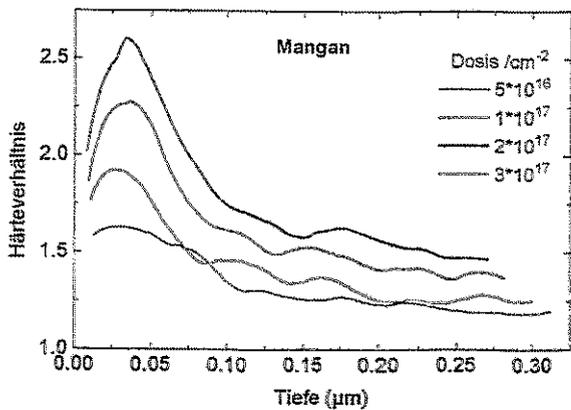


Abb. A25: 180keV Mn^+ -Implantation in Mg

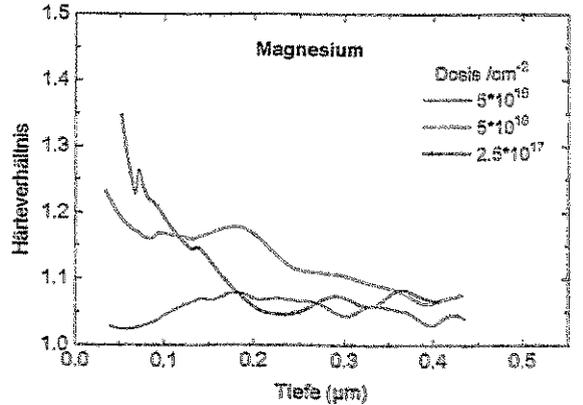


Abb. A26: 200keV Mg^+ -Implantation in Mg

Übersicht A7: Reibungskoeffizienten reiner und ionenimplantierter Magnesiumoberflächen gegenüber einer mit 30Hz vibrierenden Diamantnadel von 100µm Radius. Amplitude 20µm, Vorschubgeschwindigkeit des Tisches 2µm/s.

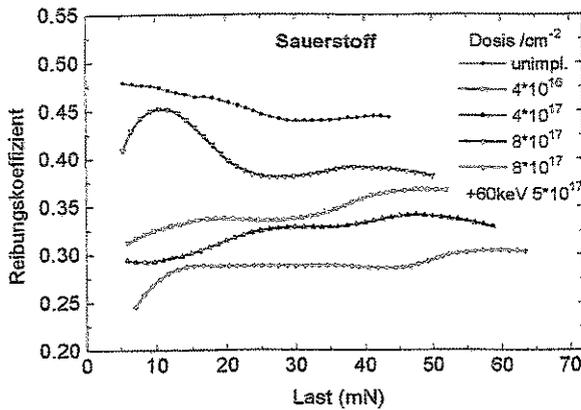


Abb. A27: 160keV O⁺-Implantation in Mg. Bei Doppelimplantation wurden zusätzlich 5*10¹⁷cm⁻² O⁺ bei 60keV implantiert.

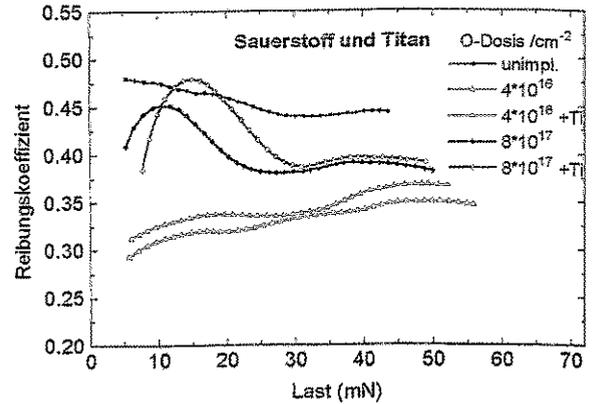


Abb. A28: Vergleich von 160keV O⁺-implantiertem Mg vor und nach einer zusätzlichen Implantation von 180keV Ti⁺ 1*10¹⁷cm⁻²

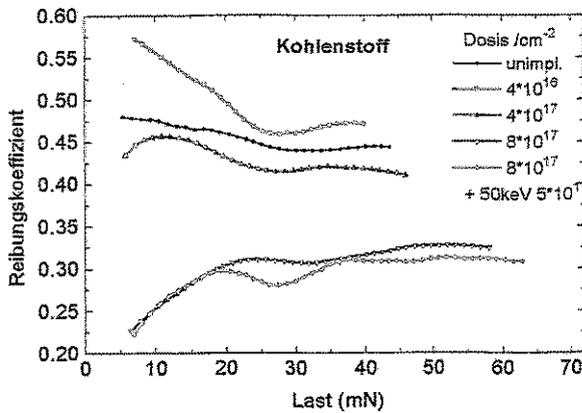


Abb. A29: 130keV C⁺-Implantation in Mg. Bei Doppelimplantation wurden zusätzlich 5*10¹⁷cm⁻² C⁺ bei 50keV implantiert.

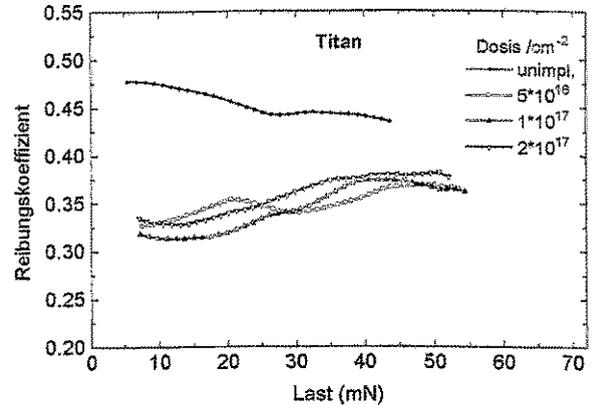


Abb. A30: 180keV Ti⁺-Implantation in Mg

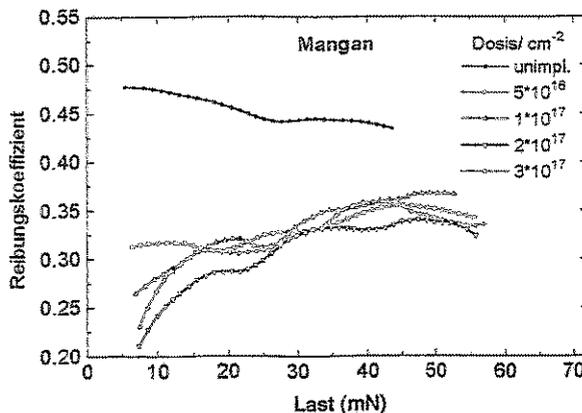


Abb. A31: 180keV Mn⁺-Implantation in Mg

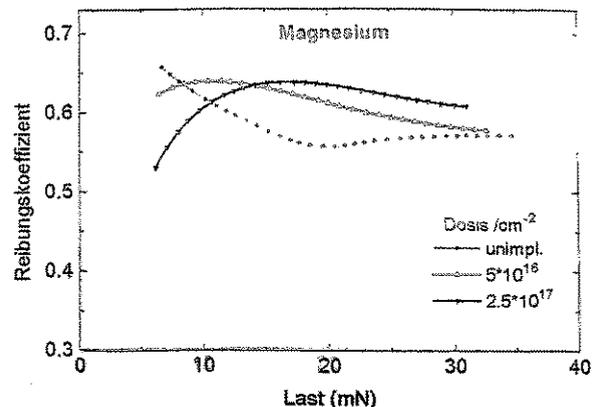


Abb. A32: 200keV Mg⁺-Implantation in Mg

Übersicht A8: Korrosionsverhalten von ionenimplantiertem Mg. Die zykl voltammetrischen Messungen erfolgten in 0.1m Na₂SO₄-Lösung bei Temperaturen zwischen 20,5°C und 24°C. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung betrug 20mV/s.

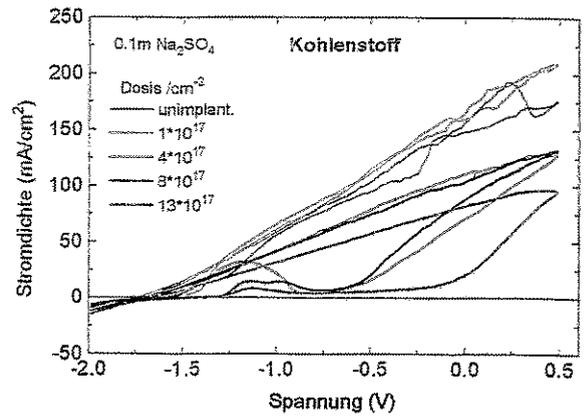
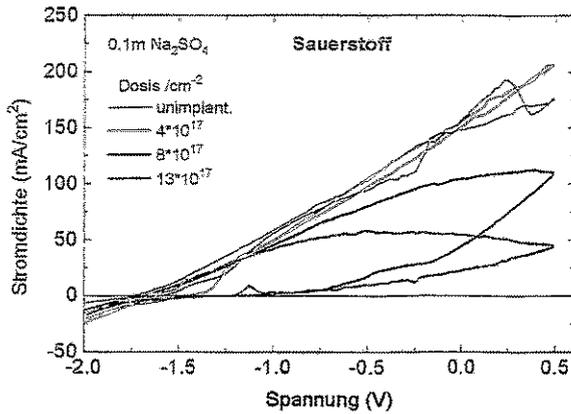


Abb. A33: Dosisabhängiges Korrosionsverhalten von O-implantiertem Mg in Na₂SO₄-Lösung.

Abb. A34: Dosisabhängiges Korrosionsverhalten von C-implantiertem Mg in Na₂SO₄-Lösung.

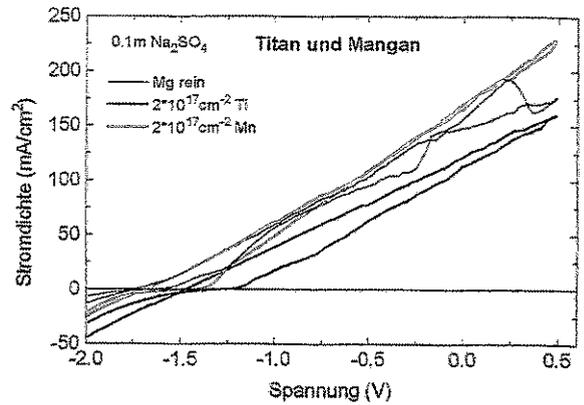
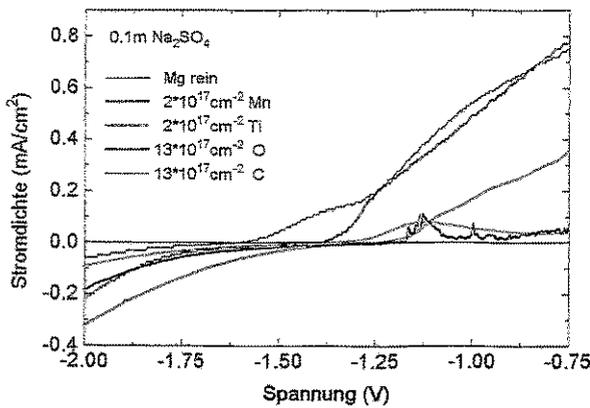


Abb. A35: Korrosionsverhalten von Mg nach Implantation verschiedener Ionen in der Nähe des freien Korrosionspotentials ($j=0$)

Abb. A 36: Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven für reines, Ti und Mn-implantiertes Mg

Übersicht A9: Ergebnisse für die Mg40Li-Legierung

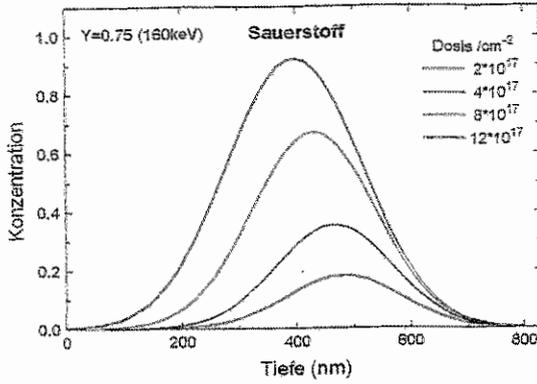


Abb. A37: Theoretisches Konzentrationsprofil von 160keV O-Ionen in der Mg40Li-Legierung. Die Reichweite wurde mit TRIM92 berechnet.

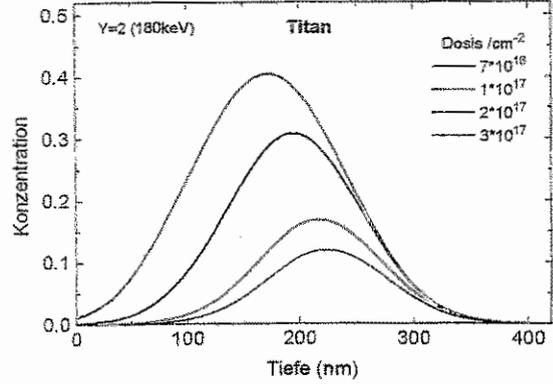


Abb. A38: Theoretisches Konzentrationsprofil von 180keV Ti-Ionen in der Mg40Li-Legierung. Die Reichweite wurde mit TRIM92 berechnet.

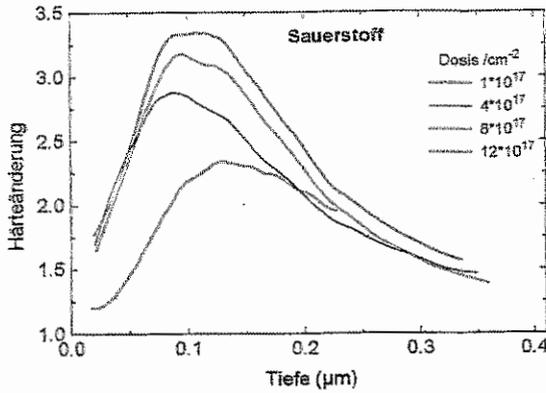


Abb. A39: Dosisabhängige Härteänderung nach O-Implantation in Mg40Li.

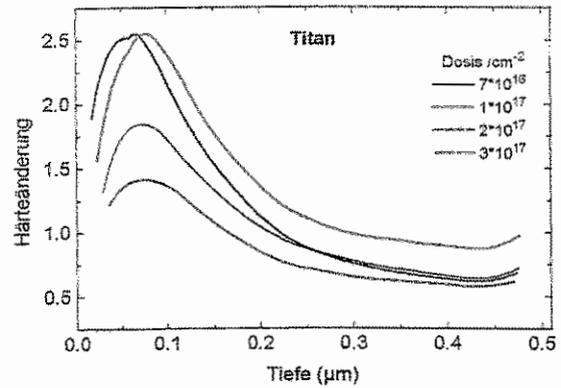


Abb. A40: Dosisabhängige Härteänderung nach Ti-Implantation in Mg40Li.

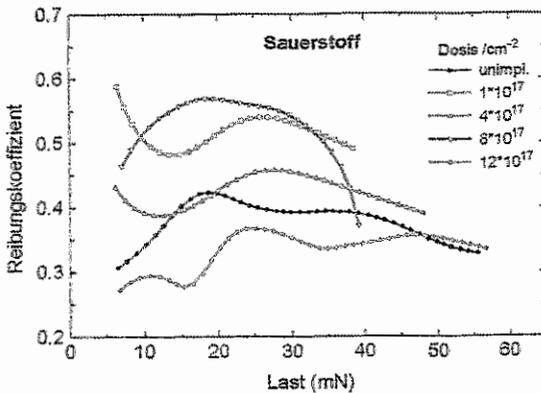


Abb. A41: Reibungskoeffizienten der O-implantierten Mg40Li-Oberfläche gegenüber einer vibrierenden Diamantnadel mit 100 μm Radius

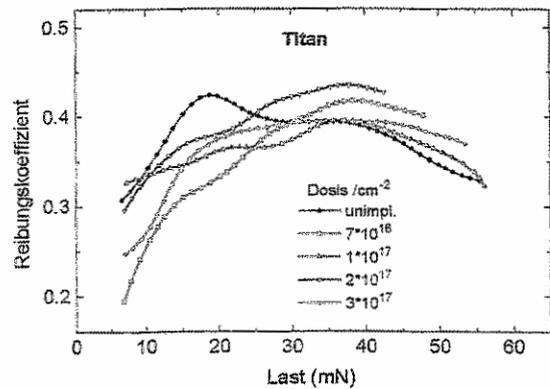


Abb. A42: Reibungskoeffizienten der Ti-implantierten Mg40Li-Oberfläche gegenüber einer vibrierenden Diamantnadel mit 100 μm Radius

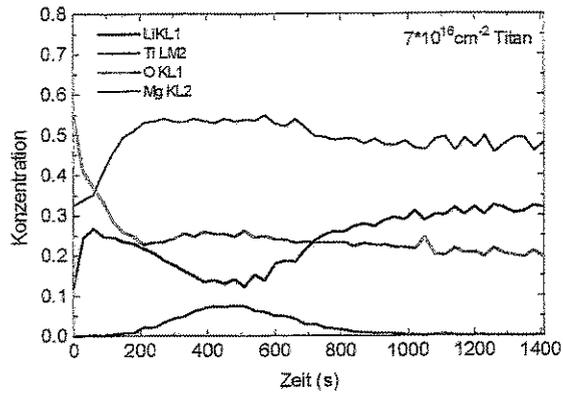


Abb. A43: AES-Tiefenprofil einer Ti-implantiertem Mg40Li-Legierung.

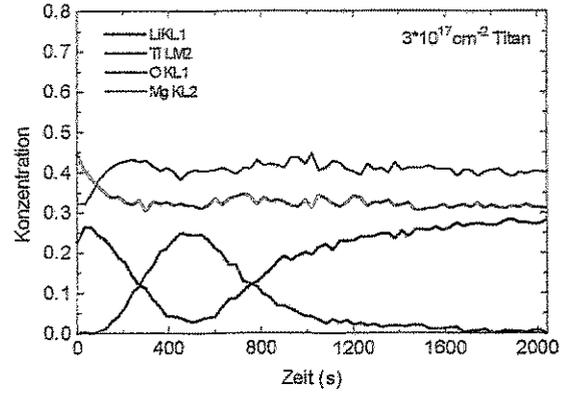


Abb. A44: AES-Tiefenprofil einer Ti-implantiertem Mg40Li-Legierung (höhere Dosis).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Projizierte Reichweite verschiedener Ionen in Magnesium in Abhängigkeit von der Primärenergie; berechnet mit TRIM92.....	11
Abb. 2: Vergleich der Energieübertragungsmechanismen für Kohlenstoff und Mangan bei Implantation in Magnesium; berechnet mit TRIM92.....	11
Abb. 3: Energieabhängige Sputterkoeffizienten verschiedener Ionen bei Implantation in Mg, berechnet nach der 2. Matsunami-Formel.....	11
Abb. 4: Geometrie eines Härteeindrucks. Der obere Bildteil zeigt die Oberflächendeformation unter einer Last für den rein elastischen oder den elastoplastischen Fall, während der untere Teil den Eindruck nach der Entlastung mit plastischer Deformation darstellt.....	18
Abb. 5: Vergleich der elastischen Oberflächendeformation beim Eindruck mit verschiedenen Eindringkörpern und Belastung mit konstantem Druck. Die Längen sind mit dem Kontaktflächenradius a normiert.....	21
Abb. 6: Kontaktspannungen beim elastischen Eindruck verschiedener Indenter in eine ebene, isotrope Oberfläche. Der Radius r ist mit dem Kontaktflächenradius a und die Spannung σ mit dem mittleren Druck p_m normiert.....	23
Abb. 7: Kontaktspannungen für einen Kugeleindruck beim Übergang von elastischer zu plastischer Deformation nach dem Modell von Matthews. Der Radius r ist mit dem Kontaktflächenradius a und die Spannung σ mit dem mittleren Druck p_m normiert.....	23
Abb. 8: Mit Finite-Elemente Rechnungen ermittelte Ausmaße der plastisch deformierten Zonen von Silizium (a, links), Aluminium (b, links) sowie einer $1\mu\text{m}$ Al-Schicht auf Si (a, rechts) und einer $1\mu\text{m}$ Si-Schicht auf Al (b, rechts) nach [70].....	31
Abb. 9: Darstellung der geometrischen Verhältnisse für die Berechnung der Verbundhärte beim Flächenmodell 2 und den Volumenmodellen mit unterschiedlichen Größen der plastischen Zonen.....	32
Abb. 10: Vergleich der nach verschiedenen Modellen berechneten Verbundhärte für $1\mu\text{m}$ Si auf Al mit FEM-Rechnungen.....	33
Abb. 11: Vergleich der nach verschiedenen Modellen berechneten Verbundhärte für $1\mu\text{m}$ Al auf Si mit FEM-Rechnungen.....	33
Abb. 12: Härteänderung durch Abweichungen des Spitzenwinkels einer Vickers-Pyramide vom Sollwert (136°).....	37
Abb. 13: Härteänderung durch Dachkanten unterschiedlicher Länge bei Vickers-Pyramiden.....	37
Abb. 14: Härteänderungen durch Spitzenverrundungen bei einer Vickers-Pyramide, verglichen mit Meßwerten von Quarzglas.....	37
Abb. 15: Modell des virtuellen Kugelindenters für die Interpretation der elastischen Deformationstiefen. Oberer Teil: unter Last; unterer Teil: nach Entlastung.....	39
Abb. 16: Modellierung der Entlastungskurve von Stahl 1 mit verschiedenen Indenterformen.....	40
Abb. 17: Modellierung der Belastungskurve von Stahl 1. Der plastische Tiefenanteil folgt aus der Form des Vickersindenters. Die elastischen Anteile sind für verschiedene Indenterformen berechnet.....	40
Abb. 18: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Stahl 1 bei einer Last von 1000mN	40
Abb. 19: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Hartmetall bei einer Last von 2000mN	40
Abb. 20: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Stahl 1 bei geringen Eindringtiefen mit Berücksichtigung der Nadelformkorrektur.....	41
Abb. 21: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von synthetischem Quarzglas bei geringen Eindringtiefen mit Berücksichtigung der Nadelformkorrektur.....	41
Abb. 22: Vergleich von gemessener und berechneter Last-Tiefen-Funktion von Quarzglas mit Berücksichtigung der Nadelformkorrektur.....	41
Abb. 23: Fit der gemessenen Tiefen-Last-Funktion von Stahl 1 mit zwei verschiedenen Fitfunktionen.....	42
Abb. 24: Fit der gemessenen Tiefen-Last-Funktion von synthetischem Quarzglas mit zwei verschiedenen Fitfunktionen.....	42

Abb. 25: Bei verschiedenen Maximallasten gemessene Steifigkeiten von vier Materialien in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Der Fit erfolgte mit einem Polynom 2. Ordnung.....	44
Abb. 26: Vergleich der Härte-Tiefen-Funktionen von Quarzglas mit und ohne Korrekturen.....	44
Abb. 27: REM-Aufnahme eines Härteeindrucks in Quarzglas mit 100mN Last.....	44
Abb. 28: Korrigierte Härte-Tiefen-Funktionen der vier Materialien von Abb. 25.	44
Abb. 29: Vergleich der Härte-Tiefen-Funktion von Quarzglas, berechnet mit Annahme eines konstanten E-Moduls bzw. mit der S(h)-Funktion.....	45
Abb. 30: Erläuterung des Modells für die Separation von elastischer und plastischer Tiefe anhand von Meßwerten von Quarzglas.	46
Abb. 31: 5 Meßkurven und Mittelwertskurve von Scratchtests auf O-implantiertem Magnesium	49
Abb. 32: Scratchspur in O-implantiertem Mg bei einer Amplitude von 20µm und einer Vorschubgeschwindigkeit des Tisches von 2µm/s.....	49
Abb. 33: Meßkurven des Scratchtesters von 3 verschiedenen Stahlproben und einer Hartmetallprobe. SS=0µm/s, DS=1µm/s, R=100µm	51
Abb. 34: Lastabhängige Reibungskoeffizienten der 3 Stahlproben und der Hartmetallprobe.....	51
Abb. 35: Abhängigkeit des Anstieges der Scratchkurven von der Schwingungsamplitude am Beispiel von Glas	51
Abb. 36: Abhängigkeit des Anstieges der Scratchkurven von der Vorschubgeschwindigkeit des Tisches am Beispiel von Glas	51
Abb. 37: Theoretische Eindringtiefe für eine kugelförmige Nadel mit 100µm Radius in Abhängigkeit von der Substrathärte	52
Abb. 38: Theoretische Härte von reinem und O-implantiertem Mg, berechnet aus dem Durchmesser der Scratchspuren.....	52
Abb. 39: Schematische Stromdichte-Potentialbeziehung für eine binäre Misch-elektrode mit den Teilreaktionen Mg-Auflösung und H ₂ - Abscheidung	54
Abb. 40: Korngrößenverteilung der Mg-Probe nach dem Sehnenschnittlängenverfahren	55
Abb. 41: Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Mg-Probe mit 5.1mm Durchmesser und 3mm Meßlänge.....	55
Abb. 42: Reduziertes E-Modul von reinem Magnesium, ermittelt aus den Entlastungskurven von Härtemessungen.....	56
Abb. 43: Härte-Tiefen-Funktion von reinem Magnesium aus Messungen mit drei verschiedenen Lasten.....	56
Abb. 44: Einzelne Eindringtiefmessung in Mg und (versetzt um 0.2µm) Mittelwertkurve von 9 Messungen und theoretische Kurve nach dem Modell des virtuellen Kugelindenters	57
Abb. 45: Härte-Tiefen-Funktion von MgO bei einer Maximallast von 206mN	57
Abb. 46: Härteeindrücke in Magnesium mit Vickersindenter bei einer Last von 100g.....	57
Abb. 47: Aufbau des SHIMADZU Ultramikrohärtetesters DUH-202.....	59
Abb. 48: Vergleich einer Einzelmessung mit der Mittelwertskurve aus 10 Einzelmessungen und der geglätteten Mittelwertskurve von synthetischem Quarzglas bei einer Maximallast von 3mN.....	62
Abb. 49: Beispiel für eine Last-Tiefen-Funktion in Stahl bei gleichzeitiger zyklischer Belastung des Gerätetisches mit einem 700g Gewicht	63
Abb. 50: Elastische Deformation des Gerätetisches bei Belastung mit einer Zusatzlast.....	63
Abb. 51: Last-Tiefen-Funktion von Vickers-Eindrücken in Quarzglas bei 20mN und 30mN Last. Links ohne, rechts mit Nullpunktkorrektur.....	64
Abb. 52: Härte-Tiefen-Funktionen von den Messungen der benachbarten Abbildung mit und ohne Nullpunktkorrektur.	64
Abb. 53: Änderung der Last-Tiefen-Funktion von Stahlprobe 1 durch konstante Temperaturdriften. Die Meßzeit beträgt 700s.....	65
Abb. 54: Änderung von korrigierter Härte und E-Modul in Abhängigkeit von einer Temperaturänderung für die Stahlmessungen von Abb. 53	65
Abb. 55: Vergleich der berechneten Seitenlänge von Indenter 1 mit der Idealgeometrie in Abhängigkeit von der plastischen Tiefe.	68

Abb. 56: Zwei mit verschiedenen Indentern auf derselben Quarzglasprobe gemessene Last-Tiefen-Funktionen bei einer Maximallast von 5mN.....	68
Abb. 57: Härte-Tiefen-Funktionen von Quarzglas und Silizium bei einer Maximallast von 30mN. Beide Materialien wurden mit 2 verschiedenen Indentern gemessen.	68
Abb. 58: Prinzipbild des Meßkopfes des Scratchtesters SST-101	70
Abb. 59: Last-Tiefen-Funktionen von reinem und O-implantiertem Mg bei einer Last von 5mN. Bei der höchsten O-Dosis kommt es zu einer sprunghaften Tiefenzunahme bei Tiefen von rund 0.2µm.	79
Abb. 60: Sprunghafte Tiefenzunahme bei Härtemessungen in O-doppelimplantiertem Mg bei einer Last von 3mN. In der Mittelwertkurve (um 0.4µm versetzt) ist der Übergangspunkt verschmiert.....	79
Abb. 61: Härte-Tiefen-Funktionen für reines und Ti-implantiertes Mg40Li.....	80
Abb. 62: Komposit-E-Modul von O-implantiertem Mg in Abhängigkeit von der Dosis	81
Abb. 63: Komposit-E-Modul von C-implantiertem Mg in Abhängigkeit von der Dosis	81
Abb. 64: Vergleich des Zusammenhangs zwischen Härtesteigerung HS und Maximalkonzentration C_{max} mit der theoretischen $HS=f(C_{max}^{1/2})$ -Proportionalität.....	84
Abb. 65: Verhältnis aus plastischer Energie und insgesamt aufgewendeter Energie für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Last.....	85
Abb. 66: Verhältnis aus plastischer Energie und insgesamt aufgewendeter Energie für ionenimplantiertes Mg in Abhängigkeit von Dosis und Last	85
Abb. 67: Übereinstimmung der elastischen Rückfederung von ionenimplantiertem Mg mit Voraussagen nach dem Modells des virtuellen Kugeleindrucks in Abhängigkeit von Dosis und Last.....	86
Abb. 68: Tiefenzunahme während der Haltezeit der Last von 10s bei reinem und implantiertem Mg (Dosis $\geq 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$).....	86
Abb. 69: Last-Tiefen-Funktion eines Eindruckversuches in reines Mg mit einem Rockwellindenter	88
Abb. 70: Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse für den Eindruck einer 200µm-Diamantkugel in Mg bei einer Last von 10mN	88
Abb. 71: Spannungskomponenten an der Kontaktfläche einer 200µm-Diamantkugel mit einer ebenen Mg-Probe bei einer Last von 10mN.....	88
Abb. 72: Typische Verschleißspuren von Mg nach wenigen Umdrehungen bei Stift-auf-Scheibe Messungen.....	90
Abb. 73: Abgeschliffenen Fläche der Stahlkugel von der Verschleißmessung auf O-implantiertem Mg	90
Abb. 74 von Mises Vergleichsspannung für den elastischen Eindruck einer Kugel mit 4mm Radius und einer Last von 40g.....	91
Abb. 75: Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse bei einem elastischen Kugeleindruck mit 4mm Radius und einer Last von 400mN.....	91
Abb. 76 Spannungskomponenten entlang der Tiefenachse bei einem elastischen Kugeleindruck mit 100µm Radius und einer Last von 1mN	91
Abb. 77: Tiefenprofil von Scratchspuren parallel zur Schwingungsrichtung der Nadel für reines und O-implantiertes Magnesium	93
Abb. 78: Tiefenprofil von Scratchspuren senkrecht zur Schwingungsrichtung der Nadel für reines und O-implantiertes Magnesium	93
Abb. 79: Lastabhängige Reibungskoeffizienten von reinem und O-implantierten Magnesium gegenüber einer Diamantnadel mit 100µm Radius	93
Abb. 80: Scratchspur bei einer Amplitude von 100µm und einer Last von 50mN in Probe 5 mit O-Doppelimplantation. Durch die Implantation werden die Korngrenzen hervorgehoben.	94
Abb. 81: Abschätzung der kritischen Last für den Beginn einer plastischen Deformation am Interface Schicht-Substrat beim Eindruck einer Kugel mit 100µm Radius und einem Reibungskoeffizienten von 0.3	97
Abb. 82: Abschätzung der abgetragenen Mg-Schichtdicke aus dem Integral der Korrosionsstromdichte für verschiedene Implantationen.....	100