

Montanuniversität Leoben

Thermische Ermüdung eines CrN-Stahl-Schichtverbundes charakterisiert mit Synchrotronstrahlung



*Diplomarbeit
Christoph Kirchlechner*

Die vorliegende Arbeit wurde am Departement für Materialphysik der Montanuniversität Leoben und dem Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt und wurde durch die österreichische NANO Initiative im Zuge des FWF Projekts „Stress Design“ unterstützt.

This thesis was supported by the Austrian NANO Initiative via a grant from the Austrian Science Fund FWF within the project „Stress Design“ (N401-NAN).

Leoben, 19. Mai 2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

A handwritten signature in cursive script, reading "Michael Christoph". The signature is written in black ink on a light gray background.

Leoben, 19.Mai 2008

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die mir bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit zur Seite standen. Insbesondere sind dies die Kolleginnen und Kollegen des Erich Schmid Instituts für Materialwissenschaften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, die mich herzlich in ihrer familiären Gemeinschaft aufgenommen haben. Aufrichtig bedanke ich mich bei meinem Betreuer Dr. Jozef Keckes, dem Institutsvorstand Prof. Gerhard Dehm sowie den Kollegen DI Klaus Jürgen Martinschitz und Dr. Rostislav Daniel.

Herzlich bedanke ich mich bei all meinen Freunden für die gemeinsamen Stunden, für die vielen Diskussionen und für das Zusammenhalten während des gesamten Studiums.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, meinen Brüdern und meiner Ines. Ihr habt mich in meinem Bestreben stets unterstützt, ohne Euch wäre vieles nicht möglich.

*„Nicht alles, was zählt, ist zählbar
und nicht alles, was zählbar ist, zählt.“*

Albert Einstein, 1879-1955

ZUSAMMENFASSUNG

Hartstoffschichten werden oftmals einer zyklisch-thermischen Wechselbeanspruchung unterworfen, welche insbesondere im Falle von Druckgusswerkzeugen zu Rissen und damit zu einem Werkstoffversagen führt. Die Mechanismen der dabei stattfindenden thermischen Ermüdung sind bis dato weder vollständig verstanden, noch experimentell untersucht. Dabei ist vor allem die Änderung der in Schicht und Substrat immanenten Spannungen von Interesse – sind doch Zugspannungen für das Entstehen von Rissen hauptverantwortlich.

Mit Hilfe eines Hochleistungslasers wurden reale Schichtsysteme zyklisch-thermisch beansprucht und anschließend mit modernen Methoden der Röntgenbeugung sowie mit REM und Nanoindentierung charakterisiert. Neben der Beschreibung der Spannungsänderung als Funktion von Temperatur und Lastspielzahl, welche vor allem aus materialwissenschaftlicher Sicht von Interesse ist, ist vor allem auch die orts aufgelöste, dreidimensionale Charakterisierung der Spannungen im Laserspot einzigartig. Die hierfür notwendigen Experimente wurden an der EDDI-Beamline (BESSY, Berlin) und an der G3-Beamline (HASYLAB, Hamburg) durchgeführt. Mit Hilfe mehrerer *in-situ* Thermozyklen, welche insbesondere zur Charakterisierung der Ausheilmechanismen der Schichtdefekte dienen, wurden erstmals Hochtemperaturspannungen in realen Schichtsystemen gemessen und präsentiert.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass bei zyklisch-thermischer Beanspruchung eines CrN / Stahl (W300) Schichtverbundes nicht die Schicht für das Versagen des Verbundes verantwortlich ist, sondern viel mehr die Schicht das Substrat „schützt“ und so zu einer deutlichen Verlängerung der Lebensdauer beitragen kann. Weiters können mit Hilfe der dreidimensionalen Spannungsverteilung im Laserspot bestehende Materialmodelle der Simulation verbessert werden. Die *in-situ* Thermozyklen zeigen zum Einen, dass die Relaxation der Schichtspannungen unabhängig vom darunter liegenden Substrat ist, zum Anderen lassen sie die Präsenz von zwei verschiedenen Defektpopulationen oder Ausheilmechanismen vermuten.

Abgerundet wird die Arbeit mit Gestaltungs- und Bearbeitungsrichtlinien für zyklisch-thermisch beanspruchte Bauteile, die auf Basis der vorliegenden Arbeit definiert werden konnten.

ABSTRACT

Hard coatings have been used over the last 3 decades in several applications, such as cutting tools, forming tools or die casting moulds in order to enhance wear as well as chemical resistance. Due to this wide field of applications, the coatings have to suffer a broad range of different loads. Thermal fluctuations and/or thermal cycling loads can lead to residual tensile stresses and – in a later state – to cracks which are propagating through coating and substrate. The mechanism during the thermal fatigue of a coating-substrate-compound is neither fully investigated nor completely understood. The aim of this work is to characterize (i) changes of the residual stress in coating and substrate due to a cyclic load and (ii) to describe the three dimensional stress distribution in a laser-treated spot.

Therefore, a CrN-steel compound was cycled via laser beam and investigated by modern X-ray instruments, SEM and Nanoindentation. The characterization of the three dimensional stress distribution, which was never done before, was performed by the Energy Dispersive Diffraction (EDDI) Beamline (BESSY, Berlin) and the G3-Beamline (Hasylab, Hamburg) which enables a position resolved stress measurement. In addition, *in-situ* thermo cycles were carried out by means of laboratory high temperature XRD in order to understand the influence of the substrate during the annealing of defects.

The presented results indicate that crack-growth starts in the steel-substrate and not – like so far assumed – in the coating. Furthermore, the CrN-coating is able to protect the steel substrate and enhance lifetime of the cycled compound. Moreover, the three dimensional stress distribution permits the improvement of material models. Based on the high temperature thermo cycles one can estimate that the substrate has no influence on annealing mechanisms of coating defects. In addition one can suppose the presence of two different types of defects. To complete this work, a guideline for the design and the production of a thermal cycled part is given.

INHALTSVERZEICHNIS

1. MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. SCHÄDIGUNGSMECHANISMEN	2
2.1. Ermüdung	2
2.1.1. Ermüdung von Metallen	2
2.1.2. Ermüdung von Keramiken	4
2.1.3. Ermüdung eines beschichteten Metalls	4
2.2. Thermische Ermüdung mittels Laser	5
3. EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN	8
3.1. Probenpräparation	8
3.1.1. Substrattypen	8
3.1.2. Vorbereitung der Substrate	9
3.1.3. Schicht	9
3.2. Thermische Zyklisierung mittels Laser	9
3.3. Grundlagen der Spannungsmessung	12
3.3.1. Spannungsmessung Allgemein	12
3.3.2. Spannungszustand in dünnen Schichten	13
3.3.3. Röntgenbeugung	13
3.3.4. $\sin^2(\psi)$ -Methode	14
3.4. Pulverdiffraktometer – Seifert	16
3.4.1. Hochtemperaturmessung	17
3.5. G3-Beamline, DESY	18
3.5.1. Aufbau der Beamline	18
3.5.2. Maxim Kamera und Szintillationsdetektor	18
3.5.3. Wahl der Messparameter	19
3.5.4. Details zur Messung	20
3.5.5. Details zur Auswertung	21
3.6. EDDI-Beamline, BESSY	22
3.6.1. Aufbau der Beamline	22
3.6.2. Wahl der Messparameter	23
3.6.3. Prinzip einer energiedispersiven Messung	24
3.6.4. Ermittlung des Spannungsgradienten an der EDDI-Beamline	26
4. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION	28
4.1. Vorversuche	28
4.1.1. Spannungsprofil B316, W300sp	28
4.1.2. Einfluss des elektrolytischen Polierens	29
4.1.3. Temperaturabhängigkeit des Spannungsprofils	30
4.2. Thermisches Wechselverhalten	32
4.2.1. Zyklische Beanspruchung eines Fe-Einkristalls	32
4.2.2. Zyklische Beanspruchung eines unbeschichteten polykristallinen Substrats	33
4.2.3. Zyklische Beanspruchung eines beschichteten, polykristallinen Substrats	36
4.3. Bestimmung der 3D-Spannungsverteilung	46
4.3.1. Linienscans	46
4.3.2. 2D-Spannungsmapping	56
4.4. In-Situ Thermocycles mit laserzyklierten Proben	63
4.4.1. Verhalten der Schicht im „as deposited“ Zustand	63
4.4.2. Vergleich eines polierten und eines „as delivered“ Substrates	66
4.4.3. Verhalten einer laserzyklierten Probe	68
4.4.4. <i>in-situ</i> Thermozyklus: Verhalten des Substrats	70
4.5. Korrelation der Peakform mit der Mikrohärtigkeit	73
4.5.1. Bestimmung der Versetzungsdichte	73
4.5.2. Vergleich mit Nanoindentierung	75

5.	DISKUSSION	77
5.1.	Ermüdung des Schicht-Substrat-Verbundes	77
5.2.	Gestaltungsrichtlinien	80
6.	ANHANG	82
6.1.	Thermische Ausdehnungskoeffizienten	82
6.2.	Ausgewählte Bilder	83
6.2.1.	Lichtmikroskop	83
6.2.2.	SEM	85
6.2.3.	FIB Präparation	86
6.3.	Messunsicherheitskarten der orts aufgelösten Spannungsmessung G3	87
6.4.	Polfiguren	89
6.4.1.	CrN auf W300	89
6.4.2.	CrN auf B316	90
7.	VERZEICHNISSE	92
7.1.	Abbildungsverzeichnis	92
7.2.	Tabellenverzeichnis	94
7.3.	Abkürzungsverzeichnis	94
7.4.	Probenverzeichnis	96
8.	LITERATUR	97
9.	Residual Stresses in Thermally Cycled CrN Coatings on Steel	100

1. MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG

Hartstoffschichten aus CrN werden seit mittlerweile 30 Jahren in verschiedenen Werkzeugen eingesetzt. Sie ermöglichen eine bestmögliche Ausnutzung des Grundwerkstoffes, verbessern die chemische Beständigkeit sowie die Verschleißigenschaften und erhöhen damit die Wirtschaftlichkeit von Werkzeugen. Das Anwendungsspektrum für Schichten aus CrN ist sehr breit und reicht von Zerspanungswerkzeugen (Fräser, Drehmeißel, Bohrer, Gewindeschneider) über Umformwerkzeuge bis hin zu Druckgussformen [1, 2, 3]. Ebenso breit wie das Anwendungsspektrum ist dementsprechend auch das Belastungskollektiv. Zyklisch thermische Beanspruchungen führen – vor allem bei Druckgussformen – zu Rissen, welche die Lebensdauer des Werkzeugs stark verkürzen.

Typische Rissstrukturen – sogenannte „Heat Checks“ – von CrN auf Stahl wurden unter anderem bereits von Persson [1] und Starling [2] beschrieben, jedoch sind die Mechanismen bei der thermischen Ermüdung eines CrN-Stahl Verbundes weder vollständig bekannt noch experimentell untersucht. Dabei ist insbesondere die Änderung der Spannungen im CrN von Interesse, da diese im Falle starker Zugspannungen zu Rissen und damit zu einem unmittelbaren, katastrophalen Werkstoffversagen führen. Weiters zeigt sich, dass die Zahl der durchgeführten und veröffentlichten FEM-Simulationen in diesem Bereich ständig steigt [4, 5, 6]. Die dabei erzielten Ergebnisse konnten aber bisher experimentell nicht bestätigt werden.

Ziel der Diplomarbeit ist es, mit Hilfe moderner Methoden der Röntgenbeugung einen Beitrag zur Klärung der Ermüdungsmechanismen eines Hartstoff / Stahl Schichtverbundes zu leisten. Dabei sollten hauptsächlich nachfolgende Experimente durchgeführt werden:

- (i) Beschreibung der Spannungsänderung in Schicht und Substrat durch zyklisch thermische Beanspruchung mit Hilfe von energiedispersiver Diffraktion.
- (ii) Messung der dreidimensionalen Spannungsänderung mittels energiedispersiver und ortsaufgelöster Diffraktion.
- (iii) *In-situ* Hochtemperatur Charakterisierung der Schichtspannungen

2. SCHÄDIGUNGSMECHANISMEN

2.1. ERMÜDUNG

„Unter Materialermüdung wird die Schädigung oder das Versagen von Werkstoff und Bauteil unter zeitlich veränderlicher, häufig wiederholter Beanspruchung verstanden“ [7]. Diese Schädigung führt und kann noch immer regelmäßig zu katastrophalem Werkstoffversagen führen. Trotz intensiver Forschung sind nach wie vor einige Mechanismen der Werkstoffermüdung nicht ganz verstanden.

Belastet man ein Werkstück mit einer stetig zunehmenden Last, so folgt die Spannungs-Dehnungs-Kurve zuerst einem linear elastischen Bereich, der Hook'schen Gerade. Ab der Dehngrenze plastifiziert der Werkstoff, es kommt zu einer irreversiblen Werkstoffschädigung. Setzt man den Versuch fort schnürt der Werkstoff an einer Stelle ein und es kommt in weiterer Folge zum Bruch. Die maximale Spannung wird als Zugfestigkeit bezeichnet. Aber auch bei Spannungen, die wesentlich niedriger als die Zugfestigkeit beziehungsweise sogar niedriger als die Dehngrenze sind, kann es durch wiederholtes Aufbringen dieser zu einem Werkstoffversagen kommen.

2.1.1. ERMÜDUNG VON METALLEN

Zur Beschreibung der ertragbaren Lastspielzahl unter gegebener maximaler Spannung wurden Versuche für Metalle von August Wöhler [7, 8] durchgeführt. In dem nach ihm benannten Versuch wird ein Probestab mit einer periodischen Lastamplitude beaufschlagt. Die Last weist dabei einen sinusförmigen Verlauf auf, im einfachsten Fall ist die Mittelspannung gleich Null. Im Wöhler-Diagramm (Abb. 1) wird die beaufschlagte Lastamplitude über die ertragbare Lastspielzahl aufgetragen.

Die ertragbare Lastspielzahl ist von mehreren Faktoren wie Mittelspannung, Frequenz, Kerben, Umgebungsmedium und anderen [7] abhängig, deren Einfluss auf die Wöhlerkurve wird jedoch hier nicht weiter erläutert.

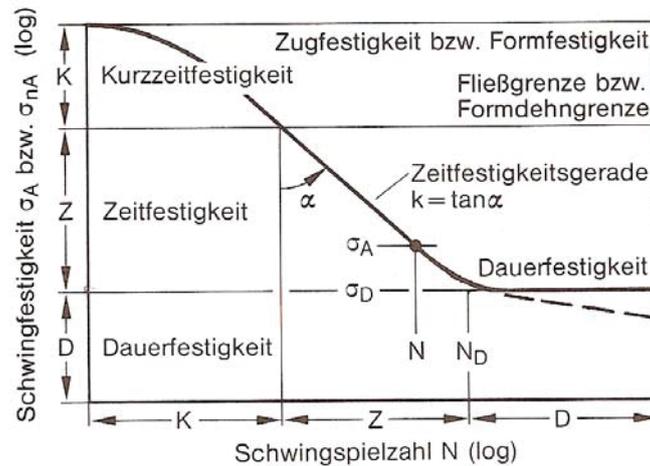


Abb. 1 Schematische Wöhler-Linie

Abgrenzung der Bereiche Kurzeitfestigkeit LCF (K), Zeitfestigkeit HCF (Z) und Dauerfestigkeit (D) nach [7]. σ_A Spannungsniveau, N Lastspielzahl bis zum Bruch

Die Wöhlerkennlinie kann prinzipiell in drei Bereiche geteilt werden:

- **Kurzeitfestigkeit (LCF, Low Cycle Fatigue):**
Das Versagen des Werkstoffs tritt bei weniger als 10^4 bis 10^5 Lastwechsel auf. Maßgebend für die Schädigung ist die plastische Dehnamplitude. Beschrieben wird der Bereich des LCF durch die Manson-Coffin Beziehung.
- **Zeitfestigkeit (HCF, High Cycle Fatigue):**
Allgemein wird unter Zeitfestigkeit jener Bereich verstanden, bei dem das Werkstoffversagen bei Spannungen zwischen der Fließgrenze und der Dauerfestigkeit auftritt. Für ein Versagen ist die elastische Dehnamplitude verantwortlich, die wiederum mit Hilfe eines empirischen Gesetzes (Basquin) beschrieben wird.
- **Dauerfestigkeit:**
Hat ein Werkstoff eine gewisse Last – die Dauerfestigkeit – mehr als 10^6 -mal ertragen, so kommt es auch bei einer weiteren Belastung nicht zu einer katastrophalen Schädigung. Nicht jeder Werkstoff zeigt – vor allem unter dem Einfluss der Umgebung – dieses Verhalten [8]. Eine ausgeprägte Dauerfestigkeit weisen beispielsweise kubisch raumzentrierte Metalle (α -Eisen) auf.

Durch eine zyklische Belastung des Werkstoffs wird dieser fortlaufend geschädigt. Die Schädigung ist dabei auf mikroplastische Verformungen zurückzuführen, die teilweise auch unterhalb der Fließgrenze von Bedeutung sind. Ohne hier genauer auf die Mechanismen einzugehen, können im Werkstoff Gebiete mit hoher bzw. niedriger Versetzungsdichte entstehen. In kubisch flächenzentrierten Metallen kommt es zur Ausbildung persistenter Gleitbänder, Extrusionen und Intrusionen. Diese durch zyklische Beanspruchung entstandenen Inhomogenitäten im Werkstoff wirken Riss auslösend.

2.1.2. ERMÜDUNG VON KERAMIKEN

In keramischen Werkstoffen ist die Versetzungsbewegung durch die teilweise komplexe Kristallstruktur, welche einen sehr langen Burgersvektor zur Folge hat, stark eingeschränkt. Dementsprechend weisen keramische Werkstoffe nur geringe Versetzungsplastizität auf und es kommt bei zyklischer Beanspruchung zu keinen vergleichbaren Versetzungsstrukturen wie im Falle metallischer Werkstoffe. Dennoch zeigen auch keramische Werkstoffe eine gewisse Abhängigkeit der Festigkeit von der Zeit beziehungsweise der Lastspielzahl. Gründe hierfür sind zum Einen unterkritisches Risswachstum, zum Anderen das Aufbrechen von Rissbrücken unter wechselnder Last und weitere.

2.1.3. ERMÜDUNG EINES BESCHICHTETEN METALLS

Viele Parameter beeinflussen das Ermüdungsverhalten eines mit einer Hartstoffschicht beschichteten Metalls [9]. Beispiele hierfür sind das Gefüge, die Porosität, Rauigkeit, Schichtdicke, Schichthaftung, Herstellungsprozess und natürlich die Form des Bauteils [7]. Der Einfluss der einzelnen Parameter auf das Ermüdungsverhalten eines Schichtverbundes ist noch nicht restlos geklärt. Aus diesem Grund sind zum Thema Ermüdung – im Speziellen zum Thema thermische Ermüdung – eines beschichteten Metalls keine allgemein gültigen Theorien publiziert, die das Verhalten eines realen Systems beschreiben.

2.2. THERMISCHE ERMÜDUNG MITTELS LASER

Ausgangspunkt der Überlegungen ist eine unbeschichtete Probe mit einem im Verhältnis zum Laserspot großen Durchmesser. Diese sollte zu Beginn der Behandlung, also bei Raumtemperatur T_0 , vollständig spannungsfrei sein. Mit Hilfe eines Lasers wird nun die Probenoberfläche lokal geheizt. Die laterale Ausdehnung des erwärmten Bereichs entspricht zu Beginn des Energieeintrags dem Durchmesser des defokussierten Laserspots. In diesem Bereich steigt die Temperatur schnell an, das bestrahlte Werkstoffvolumen will sich ausdehnen. Die Ausdehnung wird jedoch durch das umliegende Material behindert, wodurch es im Laserspot zu radialen Druckspannungen kommt. Die Spannungen steigen unter der Bedingung eines sehr schnellen Aufheizvorganges linear mit der Temperatur an. Heizt man die Probe weiter auf, so überschreiten ab einer Temperatur T_1 die Druckspannungen im Laserspot die Fließgrenze. Es kommt lokal zu einer plastischen Verformung aufgrund der Druckbeanspruchung, das umliegende Material wird jedoch weiterhin rein elastisch gedehnt (Zug). Bis zum Erreichen der maximalen Temperatur T_{\max} wird dieser Vorgang fortgesetzt: Der Werkstoff plastifiziert im Spot aufgrund von Druckspannungen (Abb. 2a, Abb. 3a), das umliegende Material bleibt rein elastisch! Begünstigt wird das Fließen des Materials im Spot durch die erhöhte Temperatur und das damit verbundene Abfallen der Fließgrenze.

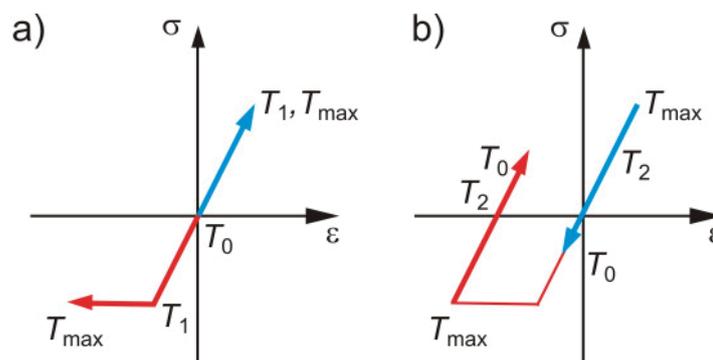


Abb. 2 Schematischer Spannungs-Dehnungsverlauf

a) des Aufheizvorganges und b) des Abkühlvorganges. Die rote Linie zeigt den Spannungsverlauf im Zentrum des Spots, die Blaue den rein elastischen Bereich in der unbeeinflusste Zone.

Beginnt man mit dem Abkühlen, so werden die Spannungen im Spot ab der Fließgrenze abgebaut. Im rein elastischen Bereich folgt der Werkstoff der Aufheizgerade.

Bei einer Temperatur T_2 ist die Spannung im Spot bereits vollständig abgebaut, das umgebende Material ist jedoch nach wie vor elastisch gedehnt. Bei weiterer Abkühlung will sich das bei T_2 spannungsfreie Werkstoffvolumen im Spot weiter zusammenziehen, wird aber wiederum vom elastisch gedehnten Umfeld daran gehindert. Erreicht man die Temperatur T_0 , so herrschen im Spot Zugspannungen, im umgebenden Umfeld Druckspannungen (Abb. 2b, Abb. 3b).

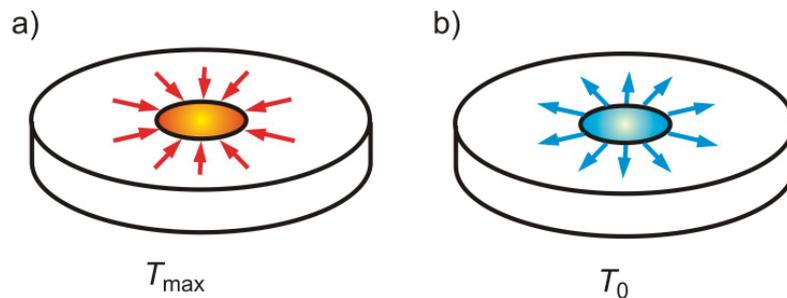


Abb. 3 Schematische Darstellung der mittels Laser geheizten Probe
Durch die Dehnungsbehinderung des Umfelds herrschen bei T_{max} (a) Druckspannungen im Spotzentrum, die zu einer plastischen Verformung führen. Diese ist nach dem Abkühlen auf T_0 (b) für die Zugspannungen im Zentrum verantwortlich.

Setzt man den zuvor beschriebenen Vorgang zyklisch fort so sind hier in Abhängigkeit von Werkstoff und der maximalen Zyklustemperatur mehrere Verhaltensmuster des Werkstoffs möglich (Abb. 4):

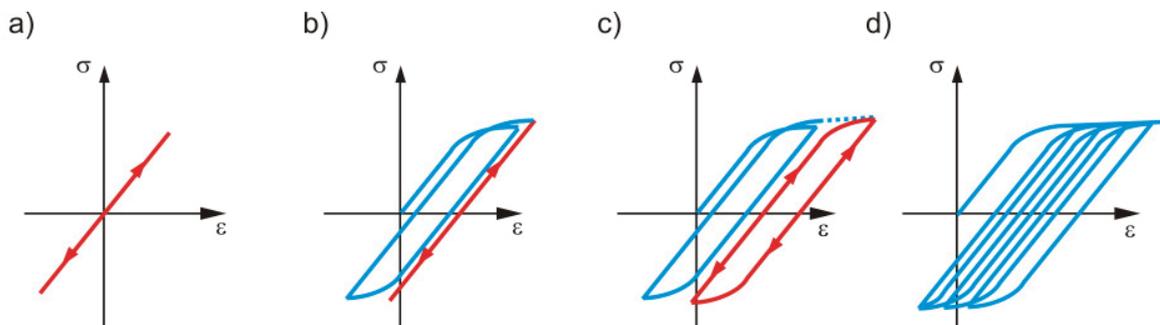


Abb. 4 Mögliches Werkstoffverhalten bei zyklischer Beanspruchung

- a) elastisch
- b) elastisches Einschwingen: nach dem das Substrat zyklisch verfestigt, wird ein linear elastischer Bereich erreicht
- c) plastisches Einspielen: die maximale Dehnung wird nach mehreren Zyklen erreicht, das Substrat wird aber weiter zyklisch plastifiziert (Hysterese)
- d) Ratchetting: Es stellt sich kein Gleichgewichtszustand ein.

- Rein elastisches Verhalten:
Selbst bei maximaler Zyklustemperatur T_{max} wird im Spot die Fließgrenze nicht erreicht. Abhängig von der maximalen Spannung führt dies entweder zu keinem Versagen (die Spannung ist unterhalb der Dauerfestigkeit) oder zu einer HCF (Zeitfestigkeit).
- Elastisches Einspielen:
Der Werkstoff plastifiziert während der ersten Zyklen. Dies führt zu einer Verfestigung, wodurch es in weiterer Folge nur mehr zu elastischer Verformung kommt.
- Plastisches Einspielen:
Auch hier plastifiziert der Werkstoff während der ersten Zyklen, bis sich ein quasistationärer Zustand einstellt: Die plastische Deformation während des Aufheizens entspricht jener während des Abkühlens, wobei diese selbstverständlich in entgegengesetzte Richtung erfolgt. Es kommt zur Ausbildung einer Hysterese.
- Ratchetting:
Der Werkstoff plastifiziert in eine Richtung stärker als in die entgegengesetzte. Es kommt zu einer ständigen „Verlängerung“ der Probe, ein stationärer Zustand wird nicht ausgebildet.

Wie bereits erwähnt, kommt es während eines einzigen Zyklus zu starken Druckspannungen, einer plastischen Verformung und weiters zu Zugspannungen. Erreichen diese eine gewisse Größe, können Risse entstehen. Wenn die Zugspannungen innerhalb der ersten Belastung auftreten, spricht man von einem Thermoschock. Treten diese jedoch erst durch eine zyklische Beanspruchung auf, so handelt es sich hierbei um ein Versagen im LCF-Bereich (Low Cycle Fatigue), für das die Manson-Coffin Beziehung gilt.

Das Verhalten der Schicht ist, wie bereits zuvor erwähnt, äußerst schwer theoretisch vorherzusagen, da es zu einer Reihe von Effekten und zu einer komplizierten Überlagerung von Spannungen kommt. Experimentell wird beobachtet, dass in unbeschichteten Systemen wesentlich schneller Risse entstehen als in beschichteten.

3. EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

3.1. PROBENPRÄPARATION

3.1.1. SUBSTRATTYPEN

W300 (X38CrMoV5-1, AISI H11) der Firma Böhler ist ein klassischer Warmarbeitsstahl. Typische Anwendungsgebiete sind Pressdorne und –matrizen, Warmfließpresswerkzeuge, Formteilpressgesenke sowie vor allem Druckgusskolben und –werkzeuge. Um die Beständigkeit gegen chemischen Angriff und den oftmals vorliegenden abrasiven Verschleiß zu verbessern, werden diese Werkzeuge mit einer CrN-Schicht beschichtet. In allen oben genannten Anwendungen liegt eine thermische Wechselbeanspruchung vor, welche insgesamt zu einer komplexen Werkstoffbeanspruchung und -schädigung führt.

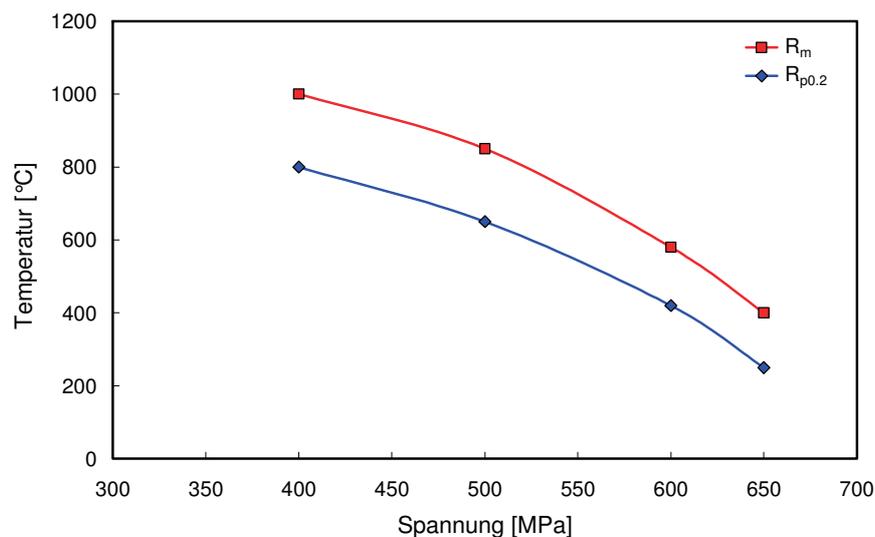


Abb. 5 Zugfestigkeit (R_m) und 0.2% Dehngrenze ($R_{p0.2}$) von W300 [5]

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
W300	0.38	1.1	0.4	5	1.3	0.4

Tab. 1 chem. Zusammensetzung von W300 in Massenprozent [10]

B316 wurde eingesetzt als Sägestahl und wird von der Fa. Böhler Ybbstal nicht mehr produziert. Gewählt wurde es vor allem aufgrund der hohen oberflächennahen Druckspannungen, die durch Kugelstrahlen eingestellt wurden.

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
B316	0.3	0.27	0.45	3.85	2.48	0.55	0.22

Tab. 2 chem. Zusammensetzung von B316 in Massenprozent [11]

Weiters wurden für Modellversuche Ti und Hartmetall (Wolframcarbid, 6% Co) beschichtet.

3.1.2. VORBEREITUNG DER SUBSTRATE

Alle W300 Substrate wurden elektrolytisch poliert, um eine möglichst spannungsfreie Oberfläche zu garantieren. Weiters wurde die Rautiefe nach dem Polieren mit einem Profilometer vom Typ „alpha-step 200“ gemessen und betrug 44nm. Eine Serie von W300 Proben wurde zusätzlich durch die Firma Rhode kugelgestrahlt und anschließend elektrolytisch poliert. Diese werden in weiterer Folge als W300sp bezeichnet.

Die B316 Substrate wurden mit Ausnahme einer Referenzprobe nicht poliert.

3.1.3. SCHICHT

Die Schicht wurde mit Hilfe einer Balzers Oerlikon Beschichtungsanlage abgeschieden. Vor dem Beschichten wurden die Substrate mit Isopropanol und Aceton gereinigt. Das Beschichten selbst erfolgte durch Magnetron Sputtering mit einem Cr-Target unter Ar- und N₂-Atmosphäre bei 350°C sowie -80V bias. Der Partialdruck des N₂ betrug bei einem Atmosphärendruck von 1Pa etwa 0.25Pa. Die Schichtdicke beträgt 3µm.

3.2. THERMISCHE ZYKLIERUNG MITTELS LASER

Verwendet wurde ein 2-Niveau Laser der Fa. Rofin mit einer Wellenlänge von 940nm sowie 808nm. Der Laserstrahl wird durch eine Glasfaser zur Probe geführt und hat an deren Ende eine maximale Leistung von 2200W (Abb. 6). Die Proben befinden sich während der Zyklisierung auf einem temperierten Kupferblock, welcher eine konstante Hintergrundtemperatur von 50°C gewährleistet. Kupferblock und Probe befinden sich in einer Vakuumkammer, wodurch eine Oxidation der Probe verhindert werden soll. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Pyrometers mit einem Messfelddurchmesser von 1.5mm gemessen und geregelt.

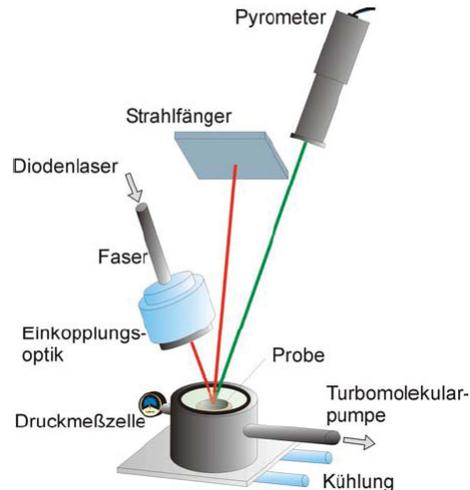


Abb. 6 Aufbau Laserprüfstand des Materials Center Leoben (MCL)
 Der Laserstrahl wird durch eine Glasfaseroptik eingekoppelt, die Oberflächentemperatur wird mit Hilfe eines Pyrometers gemessen.

Der Laserbrennfleck weist einen Durchmesser von 6mm auf. Abb. 7 zeigt einen typischen Temperaturverlauf im Zentrum des Laserspots.

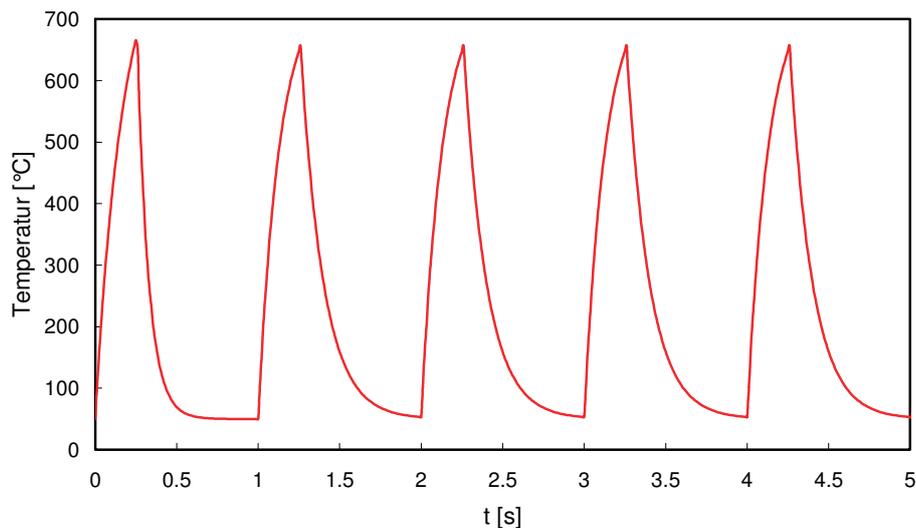


Abb. 7 Schematischer Oberflächen-Temperaturverlauf
 Die Pulsdauer beträgt 250ms, die Pulspause 750ms, Beanspruchungsfrequenz beträgt somit 1s^{-1}

Nach einer kleinen Vorversuchsserie, welche zur Festlegung der Laserparameter diente, wurden die Pulsdauer mit 250ms und die Pulspause mit 750ms festgelegt, wodurch sich eine Beanspruchungsfrequenz von 1Hz ergibt. Der Versuchsplan (Abb. 8, Abb. 9) umfasst für jedes Substrat-Schichtsystem zwei verschiedene Äste. Einerseits wurde bei konstanter maximaler Zyklustemperatur von 650°C die Anzahl der Lastspiele in annähernd

logarithmischer Teilung variiert. Andererseits wurden Proben jeweils 10^4 -mal zyklert, wobei die Spitztemperatur geändert wurde. Im Falle des kugelgestrahlten W300sp wurde ausschließlich jener Temperatur-Ast bei konstanten 10^4 Zyklen verfolgt. Als Ergänzung wurden für alle drei Substrattypen im Schnittpunkt der beiden Äste, d.h. bei einer Lastspielzahl von 10^4 Zyklen mit einer Spitztemperatur von 650°C , unbeschichtete Referenzproben gefertigt.

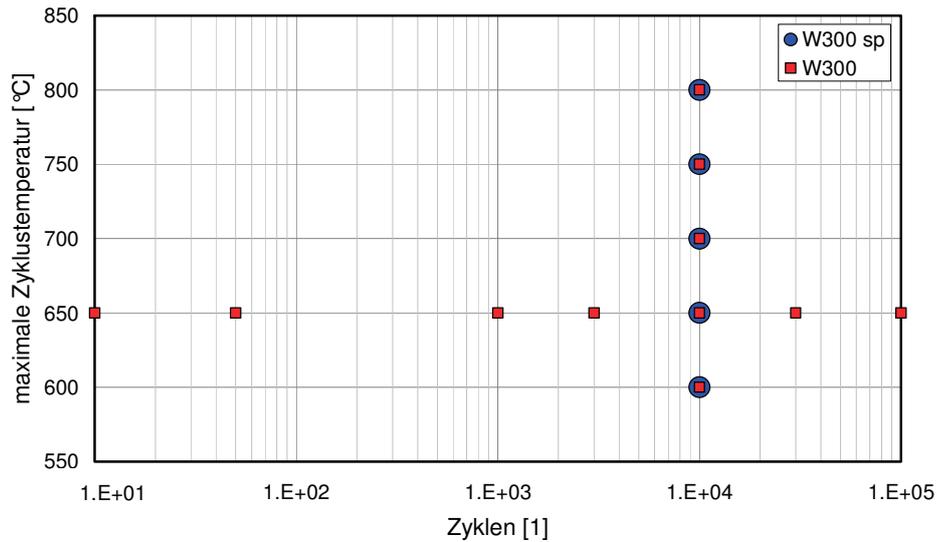


Abb. 8 Versuchsplan W300 und kugelgestrahltes W300sp
Die minimale Temperatur beträgt 50°C , Pulsdauer = 250ms, Pulspause = 750ms

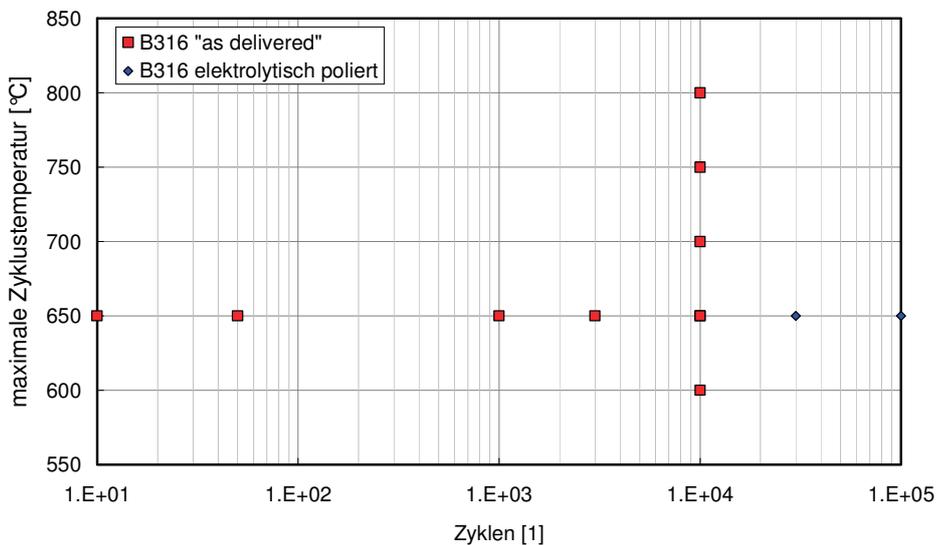


Abb. 9 Versuchsplan B316
Die minimale Temperatur beträgt 50°C , Pulsdauer = 250ms, Pulspause = 750 ms

Im Falle des Titans und des Hartmetalls wurde nur der Pfad bei 650°C maximaler Zyklustemperatur verfolgt. Die maximale Lastspielzahl betrug in beiden Fällen 3000 Zyklen, die Pulsdauer 50ms sowie Pulspause 750ms.

Weiters wurden Fe (100) und Fe(111) Einkristallproben, welche mit derselben Lasereratur bestrahlt wurden zur Verfügung gestellt. Diese wurden 5000-mal bei einer maximalen Zyklustemperatur von 650°C und einer Pulsdauer von 250ms (Pulspause 750ms) bestrahlt.

3.3. GRUNDLAGEN DER SPANNUNGSMESSUNG

3.3.1. SPANNUNGSMESSUNG ALLGEMEIN

In der Praxis haben sich zahlreiche Verfahren zur Messung von makroskopischen Eigenspannungen bewährt. Beispiele hierfür sind das Sägeschnittverfahren, die Bohrlochmethode oder die Ringkernmethode, welche allesamt zu den zerstörenden Messmethoden gehören und hier nicht diskutiert werden. Im Bereich der zerstörungsfreien Spannungsmessung dünner Schichten werden vor allem die WCT (Waver Curvature Technic) sowie die in Kapitel 3.3.4 beschriebene $\sin^2(\psi)$ -Methode verwendet.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass mit Ausnahme der WCT – welche die Krümmung des Substrats bestimmt – bei allen oben genannten Verfahren die Dehnungen und nicht direkt die Spannungen gemessen werden. Diese können jedoch bei Kenntnis der elastischen Moduli mit Hilfe des Hooke'schen Gesetzes (Gleichung (1), (2)) berechnet werden. Dennoch wird in weiterer Folge – so wie im Sprachgebrauch üblich – von Spannungsmessung und nicht von Dehnungsmessung gesprochen.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (1)$$

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2)$$

3.3.2. SPANNUNGSZUSTAND IN DÜNNEN SCHICHTEN

Allgemein herrscht in einem Material endlicher Ausdehnung ein dreiachsiger Spannungszustand, der durch sechs unabhängige Eintragungen im Spannungstensor (3) gekennzeichnet ist.

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ & & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Betrachtet man den Spannungszustand in einer dünnen Schicht, so kann meist von einem biaxialen (4) oder sogar äquibiaxialen (5) Spannungszustand ausgegangen werden.

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ & \sigma_{22} & 0 \\ & & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{inplane} & 0 & 0 \\ & \sigma_{inplane} & 0 \\ & & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

In diesem Falle erfolgt die Berechnung der Spannungen am einfachsten über die nachfolgend beschriebene $\sin^2(\psi)$ -Methode.

3.3.3. RÖNTGENBEUGUNG

Wird ein einfallender Röntgenstrahl von einer Familie von Netzebenen reflektiert, tritt beim ausfallenden Strahl ein Gangunterschied zwischen den einzelnen reflektierten Teilstrahlen auf. Nur wenn dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls entspricht, kommt es zu konstruktiver Interferenz (Abb. 10), deren Auftreten durch die Bragg'sche Gleichung (6) beschrieben wird.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (6)$$

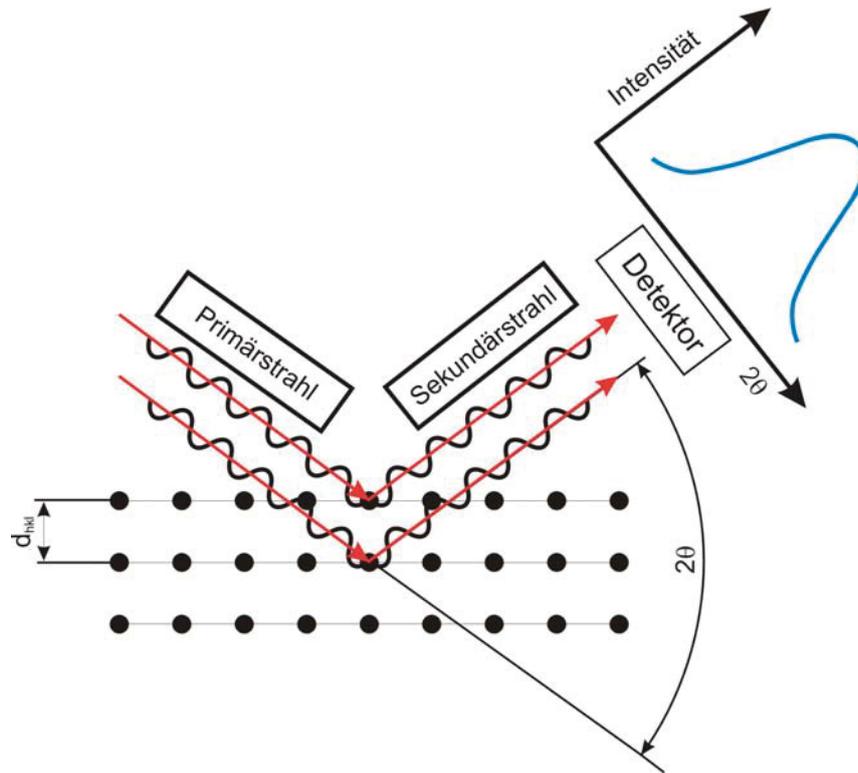


Abb. 10 Grundlagen Röntgenbeugung: Bragg'sche Gleichung
 Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

Die Methoden der Röntgenbeugung sind vor allem in der Werkstoffwissenschaft weit verbreitet und reichen von der Phasen- und Strukturanalyse bis hin zur Eigenspannungsmessung.

3.3.4. SIN²(ψ)-METHODE

Mit Hilfe der $\sin^2(\psi)$ -Methode können – basierend auf der Messung von mehreren Diffraktionspeaks – die mechanischen Dehnungen gemessen und diese bei Kenntnis der elastischen Moduli in Spannungen umgerechnet werden. Die Methode basiert auf folgender Überlegung:

In einem unverspannten, polykristallinen Werkstoff sind die Gitterkonstanten der einzelnen Kristallite – unabhängig von der Orientierung des jeweiligen Kornes – gleich. Durch eine Spannung, sei sie nun 1., 2. oder 3. Art, wird – bedingt durch das Hooke'sche Gesetz – das Gitter gedehnt. Die dabei auftretende Änderung des Netzebenenabstandes d_{hkl} kann über eine Verschiebung der 2θ Position des Peaks beobachtet werden [12].

Diese Veränderung der Peakposition kann zur Ermittlung der Dehnung ε_{hkl} genutzt werden, indem man die Probe mehrmals um den Winkel ψ kippt und den Netzebenenabstand d_{hkl} berechnet. Wird dieser als Funktion von $\sin^2(\psi)$ aufgetragen, kann entsprechend der Gleichungen (7)-(10) die Spannung, welche proportional zur Steigung im $\sin^2(\psi)$ -Plot ist, berechnet werden.

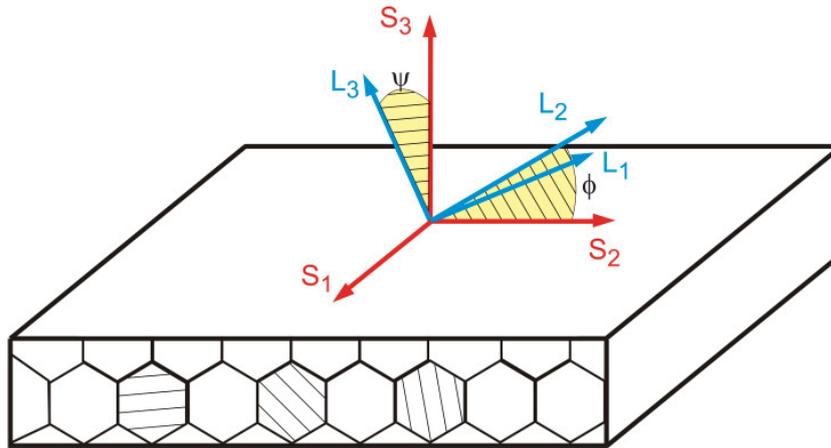


Abb. 11 Labor- (L) und Probenkoordinatensystem (S)

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \frac{d_{\phi\psi}^{hkl} - d_0}{d_0} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \frac{1 + \nu^{hkl}}{E^{hkl}} \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu^{hkl}}{E^{hkl}} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (8)$$

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \frac{1}{2} S_2^{hkl} \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi - 2 S_1^{hkl} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (9)$$

$$\frac{d(d_{\phi\psi}^{hkl})}{d(\sin^2(\psi))} = \frac{1}{2} S_2^{hkl} \cdot d_0 \cdot \sigma_{\phi} \quad (10)$$

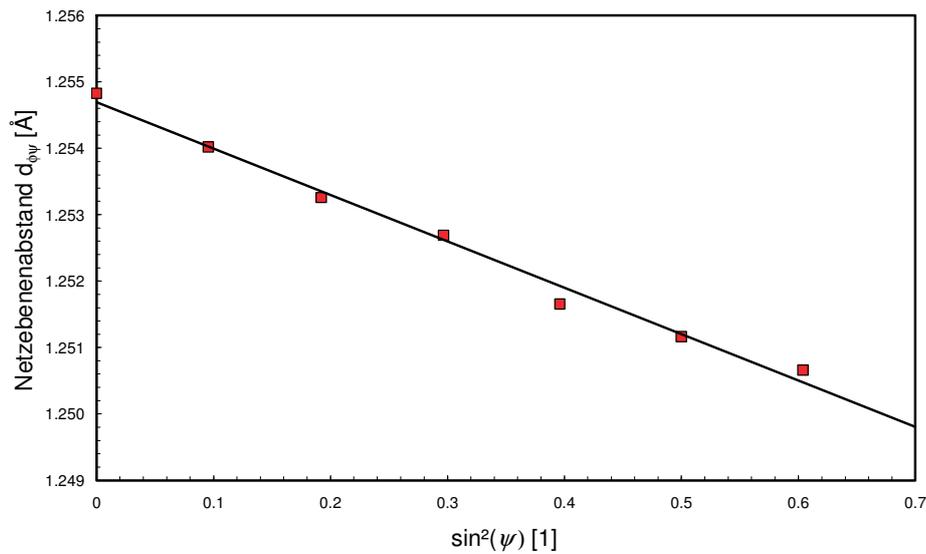


Abb. 12 $\sin^2(\psi)$ -Verlauf

Druckspannungen gemessen am Seifert XRD 3000 PTS im Labor des Erich Schmid Instituts der ÖAW. Die Spannungen können durch die Steigung ermittelt werden.

3.4. PULVERDIFFRAKTOMETER – SEIFERT

Alle Labormessungen wurden mit Hilfe eines Seifert 4-Kreis-Goniometers vom Typ XRD 3000 PTS durchgeführt. Als Strahlenquelle wurde bei dieser Arbeit ausschließlich $\text{Cu-K}\alpha$ verwendet. Das Diffraktometer verfügt über zahlreiche primär- und sekundärseitig angebrachte optische Bauteile wie verschiedene Filter, einen Monochromator, Soller-Slits, Kollimatoren und eine Polykapillare. Abhängig von der jeweiligen Messung wurden diese kombiniert um einen Kompromiss aus hoher Intensität am punktförmigen Detektor und Genauigkeit zu erzielen.

Das gewählte Setup für die Spannungsmessung in einem laserbestrahlten Spot bei Raumtemperatur bestand aus einer primärseitigen Polykapillare mit 2mm Kollimator und sekundärseitig installierten Soller-Slits mit Kohlenstoff-Monochromator.

Die Ermittlung der Spannung erfolgte über die in Kapitel 3.3.4 beschriebene $\sin^2(\psi)$ -Methode, indem die Probe um den Winkel χ ($= \psi$) gekippt wird. Die Peak-Position wurde mittels θ - 2θ -Scan gemessen, wodurch sich stets ein symmetrischer Strahlengang ergibt.

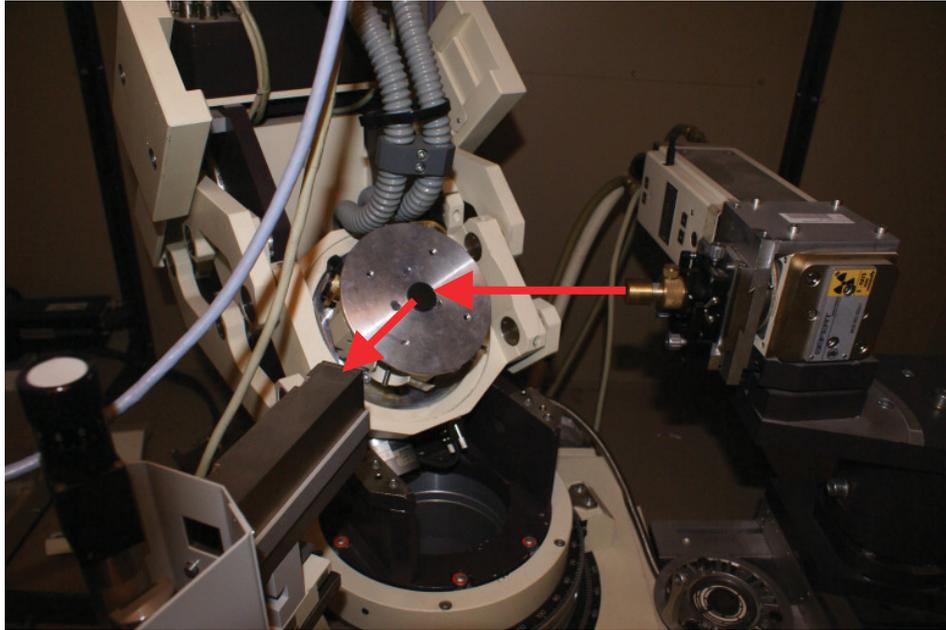


Abb. 13 Seifert XRD 3000 PTS im Labor des Erich Schmid Instituts
Eingezeichnet ist der Primär- und Sekundärstrahl, zu erkennen ist die Röntgenröhre mit Polykapillare (links), der Probenhalter (Mitte) und die Sekundäroptik (Soller Slits, Monochromator, rechts), Detektor nicht im Bild.

3.4.1. HOCHTEMPERATURMESSUNG

Ergänzend zu den sehr schnellen Zyklen mit Hilfe des Lasers wurden auch mehrere *in-situ* Thermozyklen mit den von Anton Paar [13] produzierten Thermokammern DHS 900 sowie DHS 1100 durchgeführt. Die Thermokammer besteht aus einer temperaturgeregelten Heizplatte und einer Kuppel, welche eine N₂-Schutzatmosphäre ermöglicht. Um die Messzeit zu verkürzen musste im Labor des Erich Schmid Instituts anstelle des Kohlenstoff-Monochromators ein Ni-Filter eingebaut werden.

3.5. G3-BEAMLINEN, DESY

3.5.1. AUFBAU DER BEAMLINEN

Die Synchrotronstrahlung der G3-Beamline am Hasylab wird mittels Bending-Magnet produziert. Ein Ge(111)-Monochromator filtert die gewünschte Wellenlänge aus dem Spektrum, wobei die höheren harmonischen Wellenlängen durch einen Au-Spiegel absorbiert werden. Der Strahl wird bis knapp vor der Probe in einem mit Helium gespülten Strahlrohr geführt.

3.5.2. MAXIM KAMERA UND SZINTILATIONSDETEKTOR

An der 2θ -Achse des Diffraktometers sind zwei Detektoren montiert. Einerseits ermöglicht ein Szintillationsdetektor schnelle Scans analog zur gewöhnlichen Pulverdiffraktometrie, andererseits ist durch eine CCD-Kamera mit angebrachtem MCP (Multi Channel Plate, Abb. 14, Abb. 15) eine orts aufgelöste Diffraktion möglich.

Das Multi Channel Plate besteht aus sehr feinen Kanälen mit einem Durchmesser von $10\mu\text{m}$, welche in einer hexagonalen Matrix mit einem Mittelpunktsabstand von $12\mu\text{m}$ angeordnet sind. Die Platte mit den Kanälen weist eine Dicke von 4mm auf, wodurch sich eine Akzeptanz [14] von 1mrad Halbwertsbreite (FWHM) ergibt. Die Kanäle enden direkt am Beryllium-Fenster der mittels Peltierkaskade auf -65°C gekühlten CCD-Kamera. Die Kamera besitzt eine maximale Auflösung von 1024×1024 Pixel wodurch sich im Idealfall eine $13 \times 13 \text{mm}^2$ große Oberfläche mit einer Auflösung von $12\mu\text{m}$ untersuchen lässt.

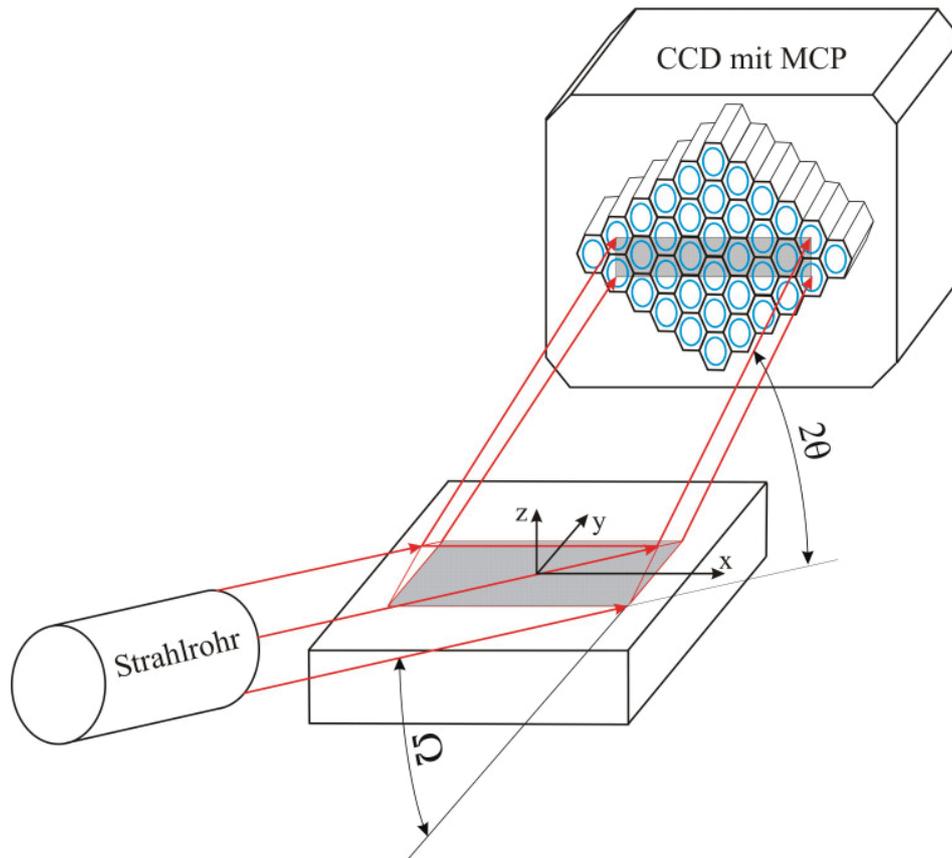


Abb. 14 Prinzip der G3-Beamline

Der Primärstrahl wird entsprechend dem Bragg Gesetz gebeugt. Durch das Multi Channel Plate (MCP) wird nur Information aus einem gewissen Probenbereich zugelassen. Die CCD-Kamera zeichnet die orts aufgelösten Diffraktogramme durch einen Ω - 2θ Scan auf.

Durch die sehr geringe Akzeptanz des MCP – welche für die Ortsauflösung unbedingt erforderlich ist – erreichen nur sehr wenige Photonen den Detektor. Um dennoch ein zufrieden stellend großes Signal zu Untergrund Verhältnis zu erhalten, muss der Strahlrohr-Probe- sowie der Probe-Detektor-Abstand so gering wie möglich gehalten werden.

3.5.3. WAHL DER MESSPARAMETER

Bei der Wahl der verwendeten Wellenlänge wurden einerseits die Lage der Fluoreszenz von Eisen und Chrom, andererseits jedoch auch die Eindringtiefe des Strahls berücksichtigt. Verwendet wurde schlussendlich eine Wellenlänge von 2.08\AA . Der Abstand Strahlrohr-Probe wurde auf 35mm, jener von Probe-Detektor auf ca. 40mm reduziert. Gemessen wurde stets bei einem 2θ Winkel nahe 90° .

Die Belichtungsdauer der einzelnen Bilder wurde in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel Ω zwischen 60 und 220s gewählt, die Schrittweite des 2θ -Scans betrug 0.05° bzw. 0.06° . Daraus folgt eine typische Messzeit von 16 Stunden pro Probe.

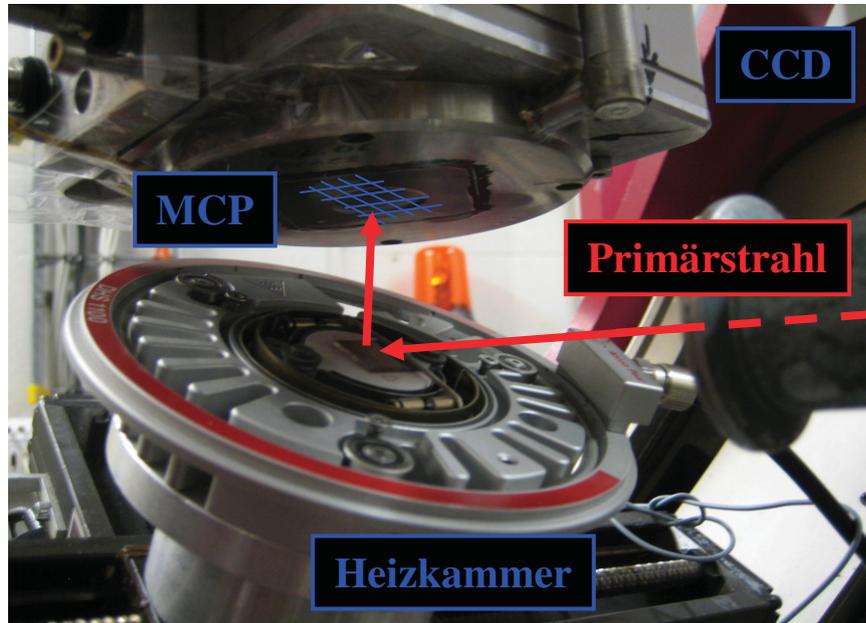


Abb. 15 G3-Beamline mit Heizkammer und Maxim-Kamera
Der Primärstrahl wird entsprechend dem Bragg Gesetz gebeugt. Durch das Multi Channel Plate (MCP) wird nur Information aus einem gewissen Probenbereich zugelassen. Die CCD-Kamera zeichnet die orts aufgelösten Diffraktogramme durch einen Ω - 2θ Scan auf.

3.5.4. DETAILS ZUR MESSUNG

Nach einer groben Positionierung der Probe folgten schnelle Scans mittels Szintillationsdetektor, welche die Peaklage an den extremen Ω -Positionen lieferten. Nun wurde mit Hilfe des Markers und der CCD-Kamera die z -Position des Proben-tellers fein justiert.

Aufgrund des knappen Proben-Detektor-Abstandes wurde in Ω -Geometrie gemessen. Die Probenverkipfung, welche normalerweise über den χ Winkel eingestellt wird, muss durch einen asymmetrischen Strahlengang realisiert werden. Die Probenverkipfung ψ kann hier über den Winkel Ω eingestellt werden:

$$\psi = \theta - \Omega \quad (11)$$

Somit ist der Bereich von möglichen $\sin^2(\psi)$ -Werten stark eingeschränkt. Beispielsweise kann im Falle eines 2θ Winkels von ungefähr 90° $\sin^2(\psi)$ maximal den Wert 0.5 annehmen.

Gescannt wurde entlang der 2θ -Achse, wobei Ω mit der halben Schrittweite weiterbewegt wurde. Der Vorteil eines derartigen Scans ist, dass sich über den ganzen 2θ Bereich ein und dasselbe Korn (und damit Pixel) in Bragg-Lage befindet. Um die Messzeit kurz zu halten wurde die Kamera nicht mit der höchsten Auflösung sondern mit 512×512 Pixel betrieben. Durch die Verkippung der Probe um Ω ist die Auflösung in die beiden Richtungen unterschiedlich ($x = 25\mu\text{m}$, $y = 35\mu\text{m}$).

3.5.5. DETAILS ZUR AUSWERTUNG

Die Auswertung der einzelnen Detektor Bilder ist aufwändig und besteht aus folgenden Schritten:

- Einlesen der einzelnen Bilder. Es sind nur gewisse Intensitätsgrenzen zulässig um „Cosmics“ herauszufiltern.
- Ermittlung des Dunkelstroms und anschließendes Abziehen desselben.
- Reduzieren der Daten auf den für die Messung relevanten Bereich. Ziel ist das Einsparen von Rechenzeit.
- Entzerren der beim 2θ -Scan entstandenen Verzerrung der Bilder.
- Suchen des Ti-Markers:
Mit Hilfe des Markers werden alle Bilder ausgerichtet um einen versatzfreien Bildstapel zu garantieren. Hierfür werden alle Spalten eines Bildes aufsummiert und anschließend ein Gauß-Fit angelegt.
- Auslesen und Mittelung der Pixelintensität in einer 5×5 Maske als Funktion von 2θ . Dadurch ergibt sich ein Diffraktogramm. Die Mittelung ist notwendig da nicht jedes Pixel ein Korn in Bragg-Lage abbildet.
- Fitten der maximal 1024×1024 Diffraktogramme mit Gauß. Es sind hier nur jene Fits zulässig, deren Peaks in einem vorgegebenen 2θ Bereich erscheinen und einen Korrelationskoeffizienten größer 0.6 aufweisen. Übrig bleibt eine Matrix, in der die

Position (x,y -Koordinate) und die Peakposition als Funktion von Ω gespeichert sind.

- Entzerren aufgrund der Ω -Verkipfung.
- Ortsaufgelöste lineare Regression des $\sin^2(\psi)$ -Plots mit anschließender Umrechnung der Dehnung in Spannung.
- Ausgabe der Daten sowie Visualisierung.

3.6. EDDI-BEAMLINIE, BESSY

3.6.1. AUFBAU DER BEAMLINIE

Die Synchrotronstrahlung (Abb. 16) wird mit einem 7T Multipole-Wiggler [15] erzeugt und anschließend mit primär- und sekundärseitig angebrachten Blenden sowie einem Al-Filtersystem mit den gewünschten Strahleigenschaften versehen. Da diese Beamline mit weißer Synchrotronstrahlung arbeitet, ist die optische Strahlaufbereitung einfach. In der „optischen Hütte“ werden lediglich die geometrischen Strahleigenschaften eingestellt.

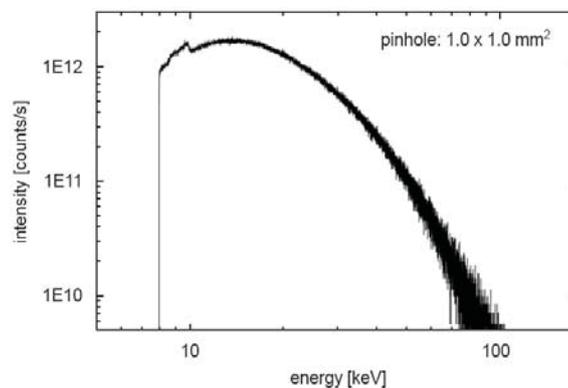


Abb. 16 Spektrum des Wigners an der EDDI-Beamline [15]

Der Strahl wird in der „optischen Hütte“ nur geometrisch verändert. Gemessen wird mit dem gesamten Wignerspektrum.

Das verwendete 4-Kreis Goniometer der Fa. Seifert ermöglicht ψ -Winkel bis zu 90° , der 2θ Winkel kann in einem Bereich von 10° bis 18° frei gewählt werden.

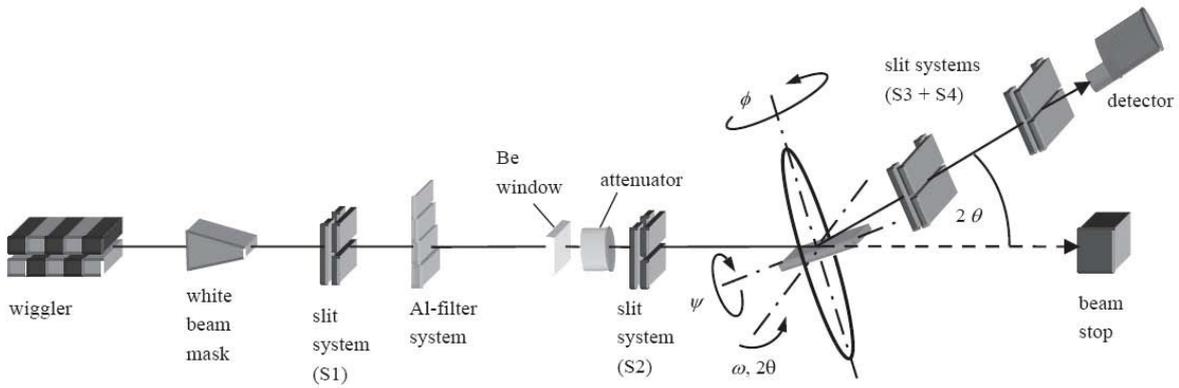


Abb. 17 Aufbau der EDDI Beamline [15]

Die Strahlung wird mittels Wiggler erzeugt. Die Strahlgeometrie wird mit mehreren Blenden eingestellt, zusätzlich kann die Intensität durch Filter reduziert werden.

3.6.2. WAHL DER MESSPARAMETER

Mit Hilfe der Blenden wurde der Strahlquerschnitt und damit der auf der Probe untersuchte Bereich festgelegt. Primärseitig (S2) hatte der Strahl eine Ausbreitung von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, die sekundärseitigen Blenden (S3 und S4) wurden auf $30 \mu\text{m} \times 8 \text{mm}$ eingestellt, wodurch die minimale örtliche Auflösung der Messung $250 \mu\text{m}$ betrug. Anschließend wurde die Ausrichtung der Maschine mit einem W-Eichpulver überprüft.

Mit Hilfe der Al-Filter und zusätzlicher Dämpfer aus Al, Cu oder Graphit kann die Intensität des Strahles verringert werden. Dies ist notwendig, um die Totzeit des energiedispersiven Halbleiterdetektors unter 15% der gesamten Messzeit zu halten.

Bei der Wahl des 2θ Winkels müssen mehrere Faktoren wie Eindringtiefe, Trennbarkeit der CrN- und Stahlpeaks, Nutzung des gesamten Detektorspektrums, sowie die örtliche Auflösung der Messung berücksichtigt werden. Der gewählte 2θ Winkel von 14° erfüllt mit Ausnahme der örtlichen Auflösung alle angesprochenen Punkte gut. Der Strahlengang wurde symmetrisch, d.h. $\omega = 7^\circ$ gewählt. Die Belichtungsdauer betrug bei allen Versuchen 45s.

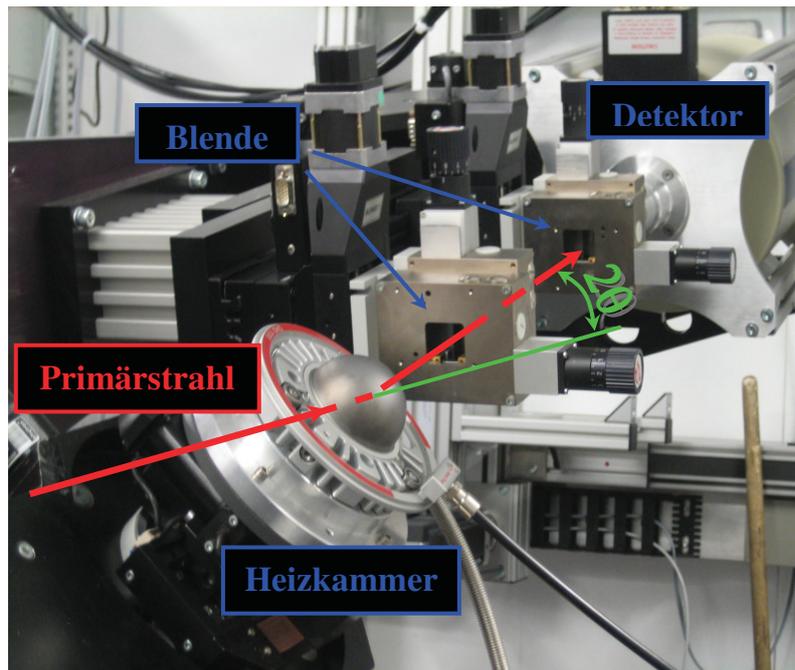


Abb. 18 EDDI Beamline

Der Primärstrahl wird gemäß Bragg gebeugt und das ankommende Spektrum wird durch einen energiedispersiven Detektor bei festem 2θ aufgezeichnet. Zu erkennen ist die Heizkammer, die sekundärseitig angebrachten Blenden sowie der energiedispersive Detektor.

3.6.3. PRINZIP EINER ENERGIEDISPERSIVEN MESSUNG

Im Falle einer energiedispersiven Messung wird nun – anders als bei der einfachen Pulverdiffraktometrie – weiße Synchrotronstrahlung verwendet. Die Bragg-Bedingung wird hier bei festem 2θ Winkel nur durch Teile des primärseitig vorhandenen Spektrums erfüllt (Abb. 19). Ein energiedispersiver Detektor zeichnet das ankommende Spektrum auf (Abb. 20).

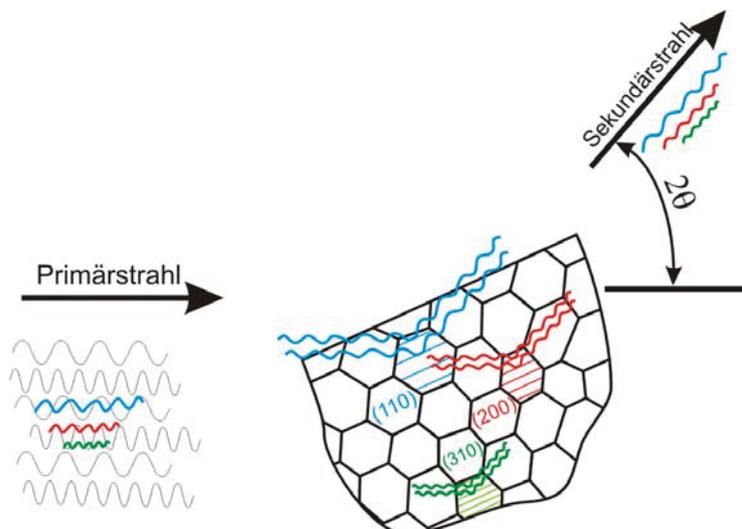


Abb. 19 Prinzip der energiedispersiven Diffraktion

Die Messung erfolgt unter festem 2θ -Winkel. Im sekundärseitigen Strahl sind nur jene Wellenlängen vorhanden, die nach Bragg für den festen 2θ -Winkel konstruktive Interferenz ergeben.

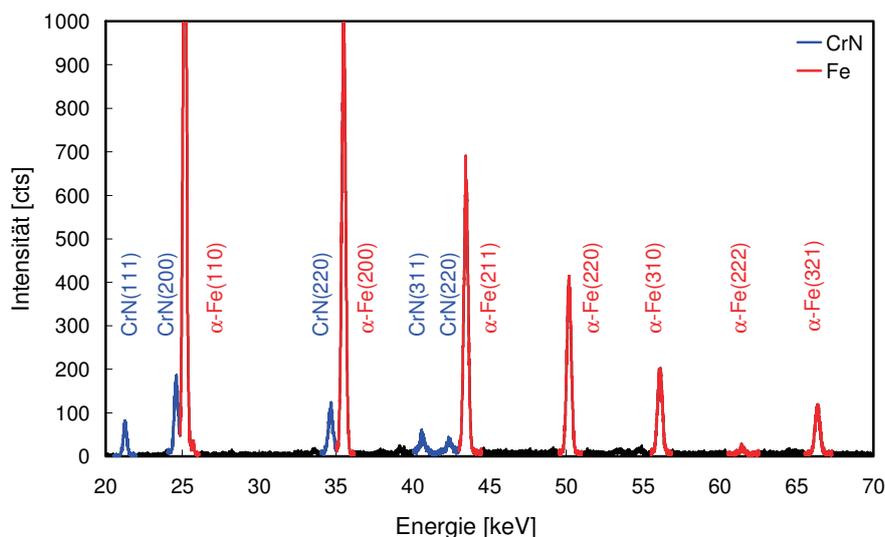


Abb. 20 Energiespektrum

3µm CrN auf B316 unter $2\theta = 14^\circ$, gemessen an der EDDI-Beamline BESSY

Der Netzebenenabstand d_{hkl} kann wiederum aus der leicht modifizierten Bragg-Gleichung (12) berechnet werden. Kippt man die Probe analog zu jenen Experimenten in der herkömmlichen Pulverdiffraktometrie um den Winkel ψ , so kann auch hier die Spannung mit Hilfe des $\sin^2(\psi)$ -Plots ermittelt werden.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = h \cdot c \cdot \frac{n}{E} \quad (12)$$

3.6.4. ERMITTLUNG DES SPANNUNGSGRADIENTEN AN DER EDDI-BEAMLINIE

Die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle hängt sehr stark von der Geometrie des Strahlenganges, vom Massenschwächungsexponenten des durchstrahlten Materials und dieser wiederum von der Photonenenergie ab. Die mittlere Tiefe, aus der die Informationen stammen, kann über die nachfolgende Überlegung [16] gewonnen werden (13)-(19):

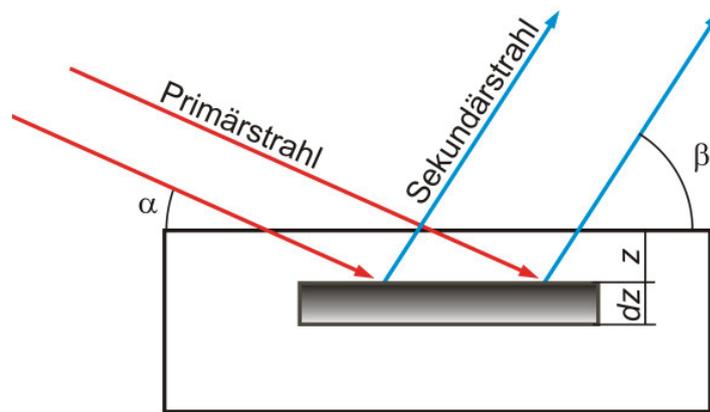


Abb. 21 Skizze des Strahlengangs zur Ermittlung der mittleren Eindringtiefe nach (13)-(19)

$$I = I_0 \cdot \exp\{-\mu \cdot t\} \quad (13)$$

$$t = k \cdot z \quad (14)$$

$$k = \frac{\sin(\alpha) + \sin(\beta)}{\sin(\alpha) \cdot \sin(\beta)} \quad (15)$$

$$dP(z) = I_0 \cdot \frac{S}{\sin(\alpha)} \cdot \exp\{-\mu \cdot k \cdot z\} \cdot dz \quad (16)$$

$$P_\infty = \int_0^\infty dP(z) = \frac{C}{\mu \cdot k} \quad (17)$$

$$P(z) = P_\infty \cdot (1 - \exp\{-\mu \cdot k \cdot z\}) \quad (18)$$

$$\tau = \frac{1}{\mu \cdot k} = \frac{\sin(\alpha) \cdot \sin(\beta)}{\mu \cdot (\sin(\alpha) + \sin(\beta))} \quad (19)$$

Wobei bei der mittleren Eindringtiefe τ die gebeugte Intensität 63% der gesamt gebeugten Intensität entspricht. Somit kann man für jeden Reflex eine mittlere Informationstiefe (Abb. 22) berechnen. Der $\sin^2(\psi)$ -Plot liefert die dazugehörige mittlere Spannung.

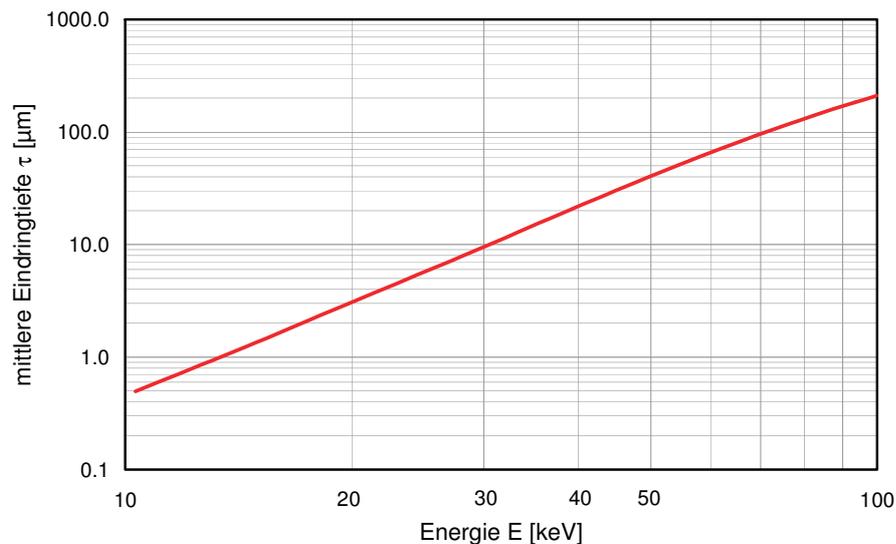


Abb. 22 Mittlere Eindringtiefe in Ferrit für $2\theta = 14^\circ$, symmetrischer Strahlengang, Daten für μ nach [17]

Da der energiedispersive Detektor mehrere Peaks mit unterschiedlicher Energie gleichzeitig aufnimmt, können sowohl der Spannungsgradient im Substrat als auch die Spannungen in der Schicht auf einmal gemessen werden. Dadurch wird insbesondere bei *in-situ* Messungen die Dauer eines Experiments kurz gehalten.

4. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

4.1. VORVERSUCHE

4.1.1. SPANNUNGSPROFIL B316, W300SP

Die Messung des Spannungsprofils erfolgt über die in Kapitel 3.6 beschriebene energiedispersive Diffraction an der EDDI-Beamline, welche die Energieabhängigkeit des Massenschwächungsexponenten zur Ermittlung der Tiefe nützt. Es sei hier nochmals ausdrücklich erwähnt, dass es sich bei der Eindringtiefe um eine mittlere und nicht um eine absolute Eindringtiefe handelt. Zusätzlich wurden für die beiden kugelgestrahlten Substrattypen B316 und W300sp Realraum-Spannungsprofile erstellt (Abb. 23a,c). Hierzu wurde die Oberfläche durch elektrolytisches Polieren schrittweise abgeätzt und anschließend die Spannungen gemessen. Die Eindringtiefe der verwendeten Cr-K α Strahlung ist dabei vernachlässigbar klein.

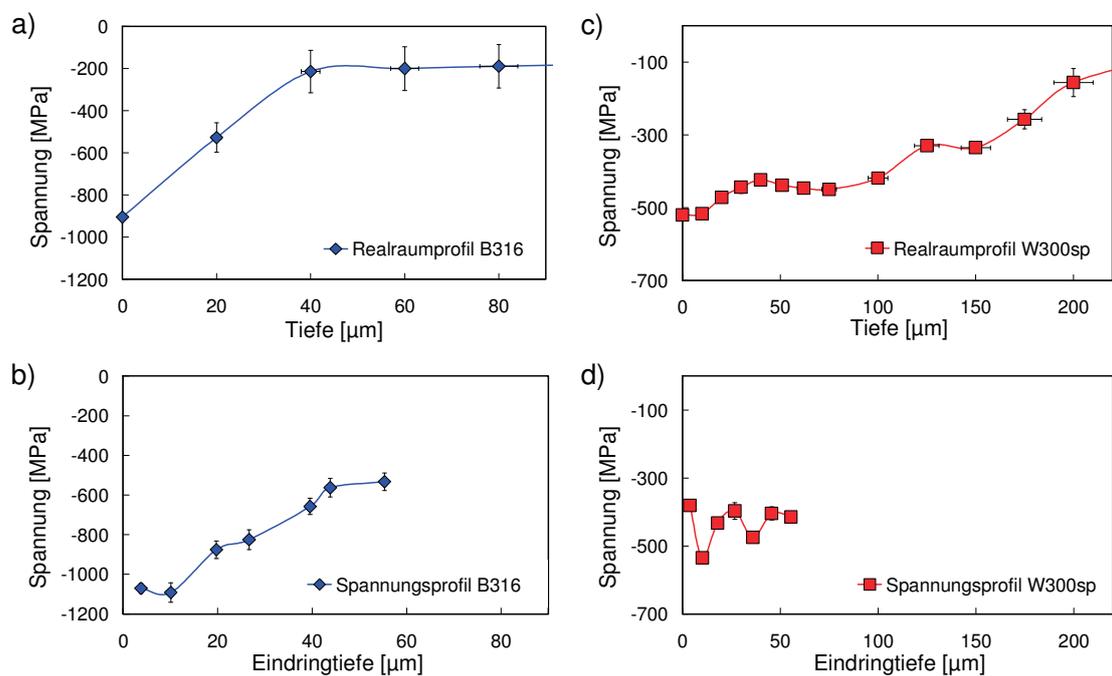


Abb. 23 Vergleich von Realraum- und EDDI-Spannungsprofil

- a) B316 Realraum
- b) B316 über energiedispersive Messung
- c) W300sp Realraum
- d) W300sp über energiedispersive Messung.

Die Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Datenpunkte.

Im Falle des W300sp wurde das Substrat teilweise überstrahlt. Die Messung des Gradienten mit Hilfe der energiedispersiven Diffraktion ist aufgrund des flachen Verlaufs nicht mehr möglich.

4.1.2. EINFLUSS DES ELEKTROLYTISCHEN POLIERENS

Die B316 Stahlsubstrate weisen bedingt durch das Kugelstrahlen eine große Oberflächenrauigkeit auf, welche im Falle einer Nanoindentierung zu einer großen Streuung der Härtewerte führt. Um eine Nanoindentierung einer zyklierten Probe dennoch zu ermöglichen wurden mehrere Proben elektrolytisch poliert. Der Abtrag durch Polieren betrug in etwa 20-30 μm . Als Elektrolyt wurde das vorgefertigte Produkt A2-II der Fa. Struers, das im Wesentlichen aus einer sechzigprozentigen Perchlorsäure besteht, verwendet.

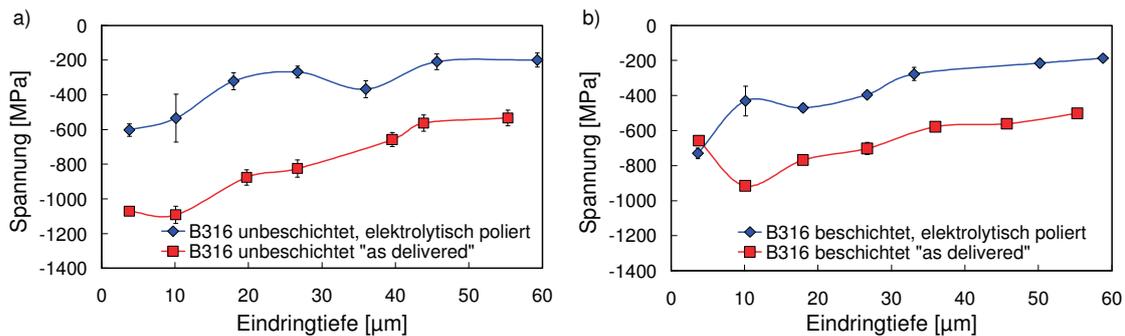


Abb. 24 Spannungsgradient B316

a) Spannung im unbeschichteten Substrat

b) Spannung im beschichteten Substrat.

Die Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Datenpunkte.

Abb. 24a zeigt die Abnahme des Spannungsgradienten durch elektrolytisches Polieren. Beschichtet man nun eine polierte beziehungsweise eine „as delivered“-Probe, so kommt es generell zu einer leichten Abnahme des Spannungsniveaus (Abb. 24b). In der Nähe des Interfaces (3,8 μm Tiefe) hingegen tritt eine starke Änderung der Spannungen auf, wobei die Spannung allem Anschein nach unabhängig vom von einem vorher durchgeführten Polieren ist.

4.1.3. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES SPANNUNGSPROFILS

Mit Hilfe der Thermokammer von Anton Paar wurde an der EDDI-Beamline ein Thermocycle mit einer unbeschichteten und einer beschichteten B316 Probe durchgeführt. Dabei wurden die Proben gleichzeitig in die Thermokammer eingebaut und justiert. Nach dem Aufheizen auf 550°C mit einer Geschwindigkeit von etwa 2°C/s und einer Haltedauer von 15min wurden die Spannungen gemessen. Anschließend wurde mit einer Schrittweite von 25°C bis zu einer Temperatur von 825°C das Spannungsprofil ermittelt, wobei die Haltedauer vor jeder Messung 3 Minuten betrug. Die Messung selbst benötigte etwa 10 min pro Probe, das heißt die Temperatur wurde für etwa 23 min konstant gehalten.

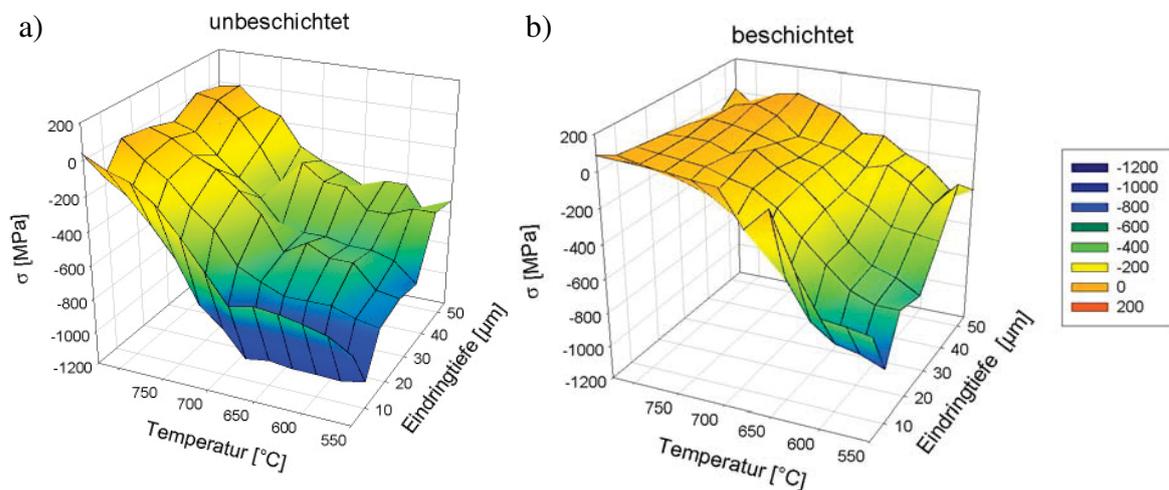


Abb. 25 Relaxation der Spannungen durch Heizen

a) unbeschichteten und b) mit 3μm CrN beschichteten B316 Probe. Die Spannungen relaxieren im Falle der beschichteten Probe bei niedrigeren Temperaturen.

Der Spannungsgradient einer unbeschichteten Probe (Abb. 25a) bleibt bis 675°C nahezu unverändert. Die Spannungen im B316 beginnen erst ab dieser Temperatur zu relaxieren und sind bei 825°C vollständig abgebaut.

Bei einer beschichteten Probe stellt man fest, dass bereits bei Raumtemperatur das Spannungsniveau des Substrats durch das Beschichten gesunken ist (siehe auch 4.1.2). Heizt man die Probe, so ändert sich bis zu einer Temperatur von 550°C der Spannungsgradient im Substrat nicht. Ab ca. 575°C beginnen die Spannungen zu relaxieren, wobei die Relaxation bei etwa 725°C abgeschlossen ist. (Abb. 25b) Demnach kommt es im Falle der beschichteten Probe wesentlich früher zum Abbau der durch Kugelstrahlen

eingebrachten Druckspannungen. Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt, wenn man den Spannungs-Temperatur Verlauf in einer konstanten Tiefe von $10\mu\text{m}$ (Abb. 26) betrachtet.

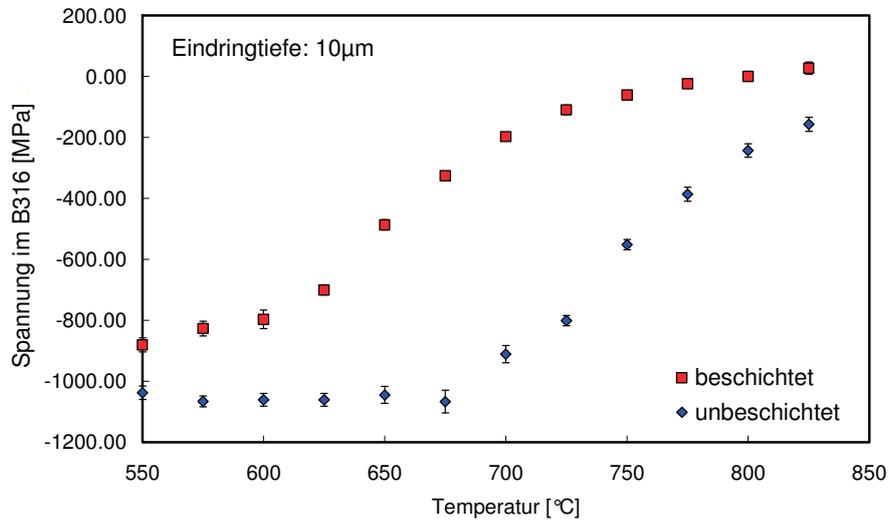


Abb. 26 Relaxation der Spannungen durch Heizen, konstante Eindringtiefe
Spannungen eines beschichteten und eines unbeschichteten B316-Substrats in $10\mu\text{m}$ Tiefe. Zu erkennen ist das unterschiedliche Spannungsniveau bei 550°C sowie Relaxieren bei höheren Temperaturen im Falle der unbeschichteten Probe.

Kühlt man die beiden Proben aus, stellt man keine Änderung des Spannungszustandes mehr fest (Abb. 27).

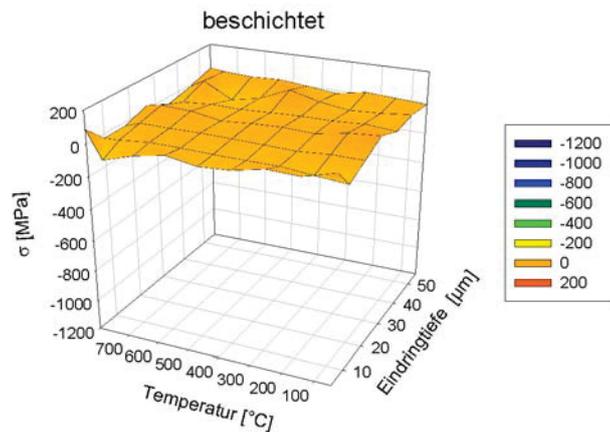


Abb. 27 Spannungsgradient beim Abkühlen einer beschichteten Probe
Die unbeschichtete Probe zeigt das gleiche Verhalten.

Die Messungen erfolgten während ein und dem Selben Thermozyklus, wodurch ein möglicher Temperatur-Messfehler nicht von Bedeutung ist. Weiters wurde die unbeschichtete Probe, welche erst bei höheren Temperaturen relaxiert, nach der beschichteten gemessen.

Über den Grund dieses Verhaltens können derzeit nur Vermutungen angestellt werden, weitere Experimente zur Klärung dieses Verhaltens wurden jedoch nicht durchgeführt.

4.2. THERMISCHES WECHSELVERHALTEN

4.2.1. ZYKLISCHE BEANSPRUCHUNG EINES FE-EINKRISTALLS

Ein (111)- sowie ein (100)-Fe-Einkristall wurden mit einem Laser 5000-mal bei einer maximalen Zyklustemperatur von 650°C und einer Pulsdauer von 250ms zyklisiert. Die dabei entstandene Rissstruktur (Abb. 28) spiegelt die Symmetrie des Kristalls wider.

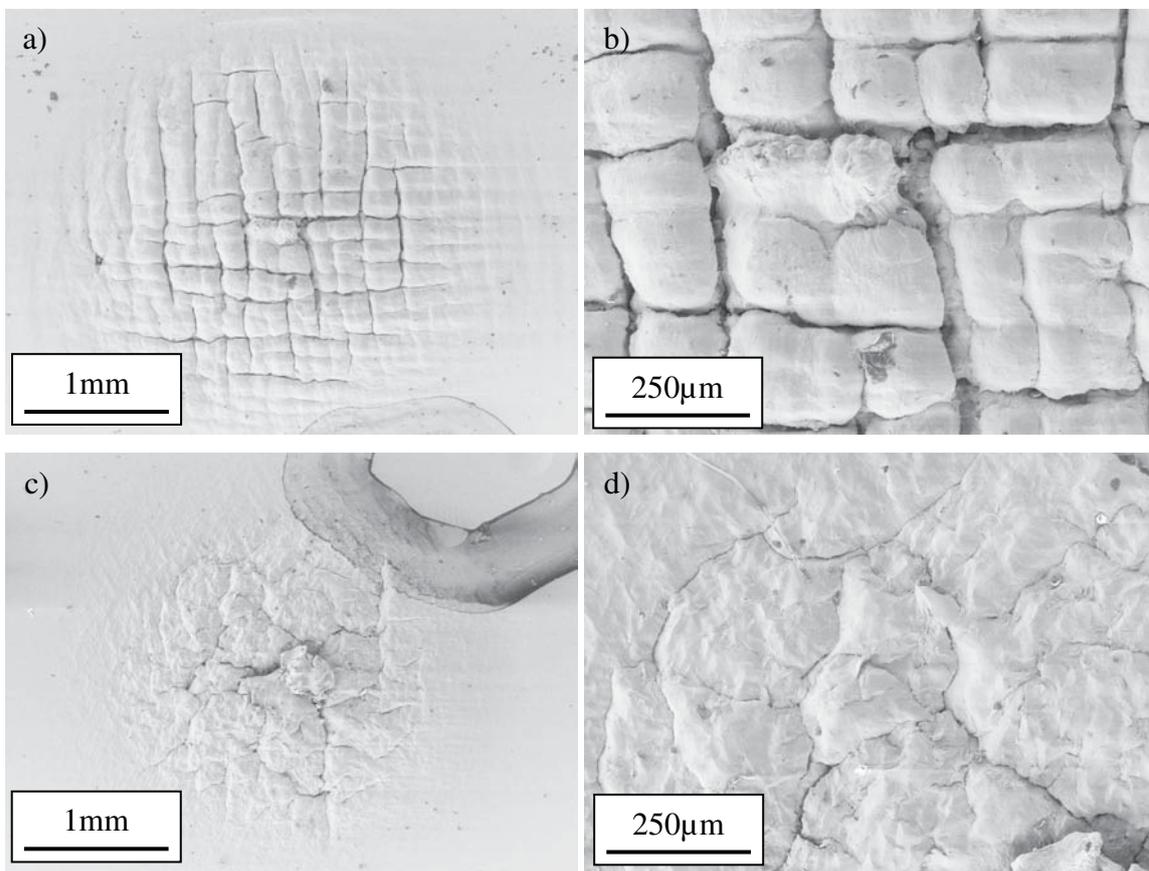


Abb. 28 SEM Aufnahmen von thermisch zyklisierten Fe-Einkristallen
a, b) (100)-Einkristall c, d) (111)-Einkristall, 5000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

4.2.2. ZYKLISCHE BEANSPRUCHUNG EINES UNBESCHICHTETEN POLYKRISTALLINEN SUBSTRATS

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, wurden unbeschichtete Referenzproben aus W300, W300sp und B316 hergestellt, wobei diese 10.000-mal bei einer maximalen Zyklustemperatur von 650°C und einer Pulsdauer von 250ms zyklisiert wurden. Durch die Bestrahlung dieser Referenzproben wird die Trennung von Schicht- und Substrateinfluss auf das Ermüdungsverhalten des Verbundes angestrebt.

4.2.2.1. BEOBACHTUNG VON RISSEN

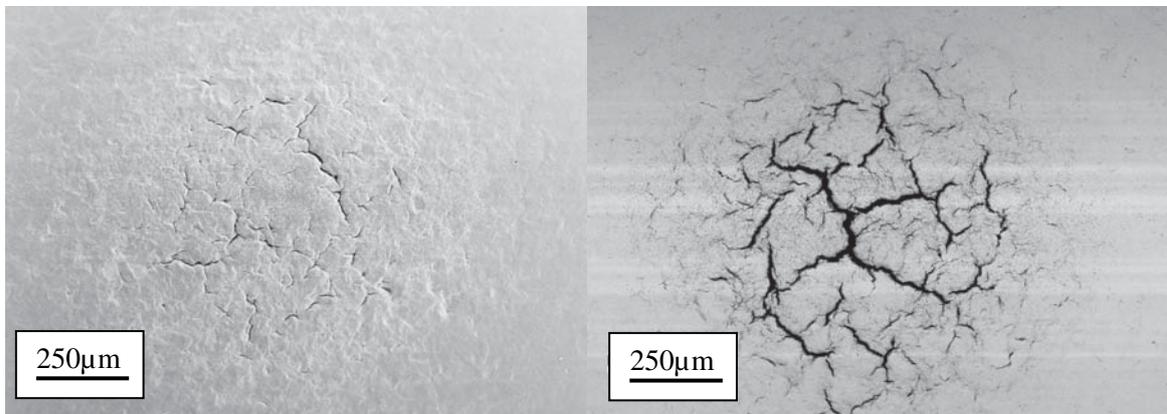


Abb. 29 SEM-Aufnahmen von zyklisierten, unbeschichteten Substraten
a) W300 b) W300sp jeweils 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

Die elektrolytisch polierte W300 Probe (Abb. 29a) zeigt eine starke plastische Verformung sowie erste Risse. Im Falle der kugelgestrahlten Probe (Abb. 29b) ist die Schädigung durch die thermische Zyklisierung bereits wesentlich weiter fortgeschritten. Die radial und tangential verlaufenden Risse klaffen weit auseinander (Abb. 30).

Durch das Kugelstrahlen wurden Druckspannungen in die Oberfläche des W300sp eingebracht. Dadurch wird bei erhöhter Temperatur die Fließgrenze eher erreicht, ein Plastifizieren findet also bereits bei niedrigeren Temperaturen statt. Weiters wird durch das Verfestigen beim Kugelstrahlen dem Stahl Plastifizierungsvermögen genommen. Beides begünstigt das Entstehen von Rissen.

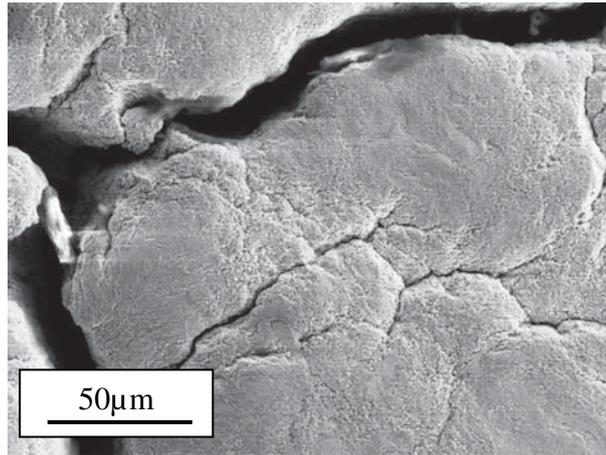


Abb. 30 SEM-Aufnahme von unbeschichtetem W300sp

Im Falle der B316 Referenzprobe, welche die gleichen Bestrahlparameter wie jene von W300 aufweist, ist mittels SEM keine Schädigung zu erkennen.

4.2.2.2. SPANNUNGSENTWICKLUNG

Die zyklische Beanspruchung eines Stahlsubstrats mit Hilfe eines Lasers führt wie in Kapitel 2.2 beschrieben zu einem komplizierten Spannungszustand, der während der Pulsdauer bis zur maximalen Temperatur zu großen Druckspannungen im erwärmten Bereich führt. Überschreiten die Spannungen lokal die Fließgrenze kommt es zu einer plastischen Verformung. Kühlt der Laserspot aus, werden die Spannungen wieder abgebaut. Durch die plastische Verformung – welche unter Druck erfolgt ist – bleibt bei Erreichen der Raumtemperatur eine resultierende Zugspannung im Laserspot über. Dieser Vorgang kann sich bei jedem weiteren Zyklus wiederholen.

Die unbeschichteten Referenzproben zeigen exakt dieses Verhalten. Um jedoch die zyklisch fortschreitende Werkstoffschädigung detailliert beschreiben zu können, wären mehrere Referenzproben notwendig, welche aufgrund der hohen Kosten nicht produziert wurden.

Unbeschichtete W300 Proben, die mit Hilfe der gleichen Laserapparatur im Zuge einer Diplomarbeit von Huber [4] zyklisiert wurden, zeigen, dass bereits bei einer maximalen Zyklustemperatur von 600°C und einer Pulsdauer von 50ms die Zugspannungen nach wenigen Zyklen ihr Maximum erreichen. Der in Abb. 31a gezeigte Spannungszustand wird daher bereits bei wesentlich tieferen maximalen Zyklustemperaturen erreicht.

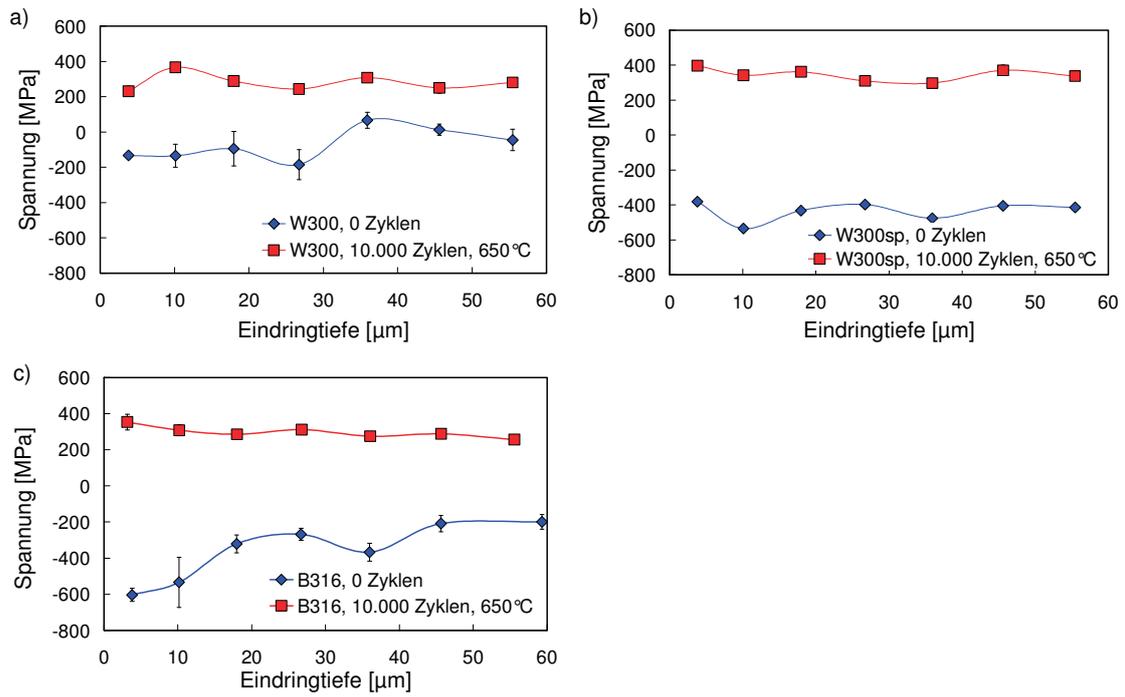


Abb. 31 Spannungsänderung durch Zyklieren unbeschichteter Substrate
 a) W300- b) W300sp- c) B316-Substrat, vor dem Zyklieren und nach 10.000 Zyklen,
 $T_{max} = 650^\circ\text{C}$. Die Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Datenpunkte.

4.2.3. ZYKLISCHE BEANSPRUCHUNG EINES BESCHICHTETEN, POLYKRISTALLINEN SUBSTRATS

4.2.3.1. BEOBACHTUNG VON RISSEN

Wie bereits einleitend erwähnt, zeigen beschichtete Proben offensichtlich ein „besseres“ thermisches Wechselverhalten. Risse, welche zu einem katastrophalen Werkstoffversagen führen können, treten beispielsweise bei richtiger Schichtwahl erst bei höheren Temperaturen auf.

Auch die Rissstruktur (Abb. 32) unterscheidet sich grundlegend von der zuvor beschriebenen. Im unbeschichteten Fall dominieren weit auseinanderklaffende radiale Risse das Erscheinungsbild des Laserspots. Diese fehlen hier und es treten ausnahmslos tangentielle Risse auf.

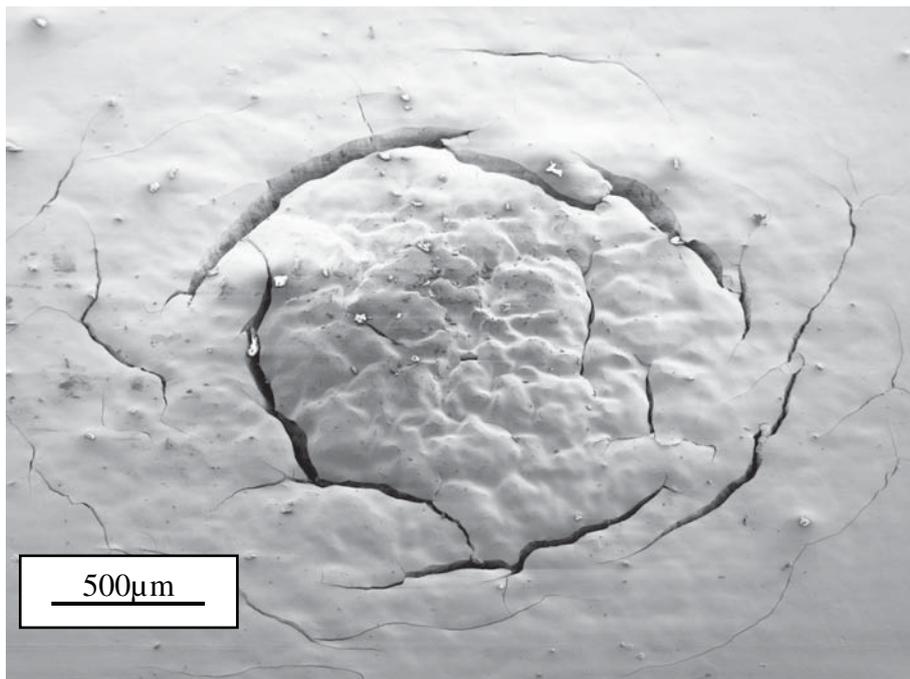


Abb. 32 SEM-Aufnahme einer laserzyklierten, beschichteten W300sp-Probe
Zu erkennen sind tangentielle Risse am Rand des Laserspots sowie ein plastisch verformter Bereich in der Mitte des Laserspots. 10.000 Zyklen, $T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$

Im Zentrum des Spots zeigt der Verbund plastische Verformung, wobei die Schicht diese ohne Schaden zu nehmen erträgt. An einigen Extremstellen kommt es zum Aufreißen der Schicht. Um den genauen Schädigungsmechanismus in diesem Bereich aufzuklären sind

weitere SEM-Aufnahmen einer mittels FIB präparierten plastischen Zone notwendig. SEM-Bilder dieses Bereiches befinden sich im Anhang.

Weiters läuft ein annähernd kreisrunder, weit auseinanderklaffender Riss tangential um den Laserspot. Deutlich zu erkennen ist, dass sowohl die Schicht als auch der Grundwerkstoff eingerissen sind. Fraglich ist jedoch, ob der Fehler in der Schicht, im Substrat oder am Interface entsteht.

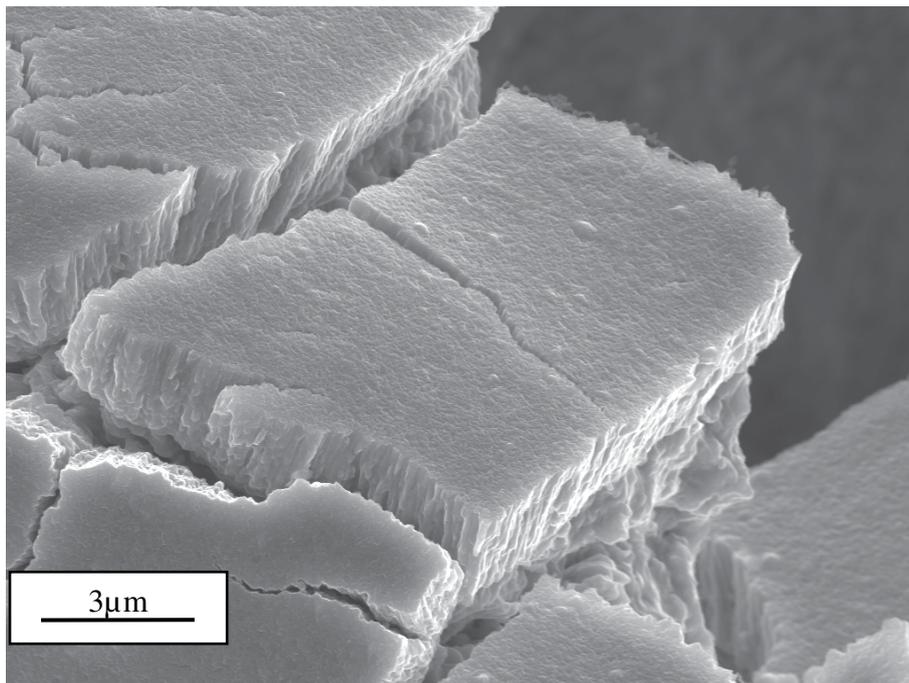


Abb. 33 SEM-Aufnahme: Rissflanke mit Bruchstück der CrN-Schicht
Detail von Abb. 32: Zu erkennen ist ein Bruchstück der Schicht mit den für PVD-Schichten typischen, stängelförmigen Körnern sowie großen Körnern des Grundwerkstoffs.

In Abb. 34 ist ein frei schwebendes Bruchstück der Schicht zu erkennen. Unter diesem Bruchstück kreuzen zwei tangential verlaufende Risse, welche tief in den Grundwerkstoff reichen. Der erste Riss verläuft im Bild von links unten nach oben. Der Zweite kommt aus dem rechten Bildausschnitt und verläuft Richtung links unten, dieser mündet in den zuvor beschriebenen Riss ein. Die Risse in der Schicht folgen am Rand des Bildes der Risskontur im Substrat. Am Treffpunkt der beiden Risse hingegen ändert der Riss in der Schicht seine Richtung, er reißt parallel zur makroskopisch auftretenden Normalspannung, welche normal zu den Rissflanken im Substrat verläuft. Genau dies ist aber nicht möglich. Somit muss der Riss an dieser Stelle auf alle Fälle zuerst im Substrat und dann erst in der Schicht

gelaufen sein. Es sind auch in der restlichen Bruchfläche der Schicht keine Riss-auslösenden Fehler zu erkennen.

Bei genauerer Betrachtung des frei schwebenden Balkens kann man wiederum erkennen, dass dieser aus Schicht und Substrat besteht. Dadurch ist ein Versagen ausgehend vom Interface auszuschließen.

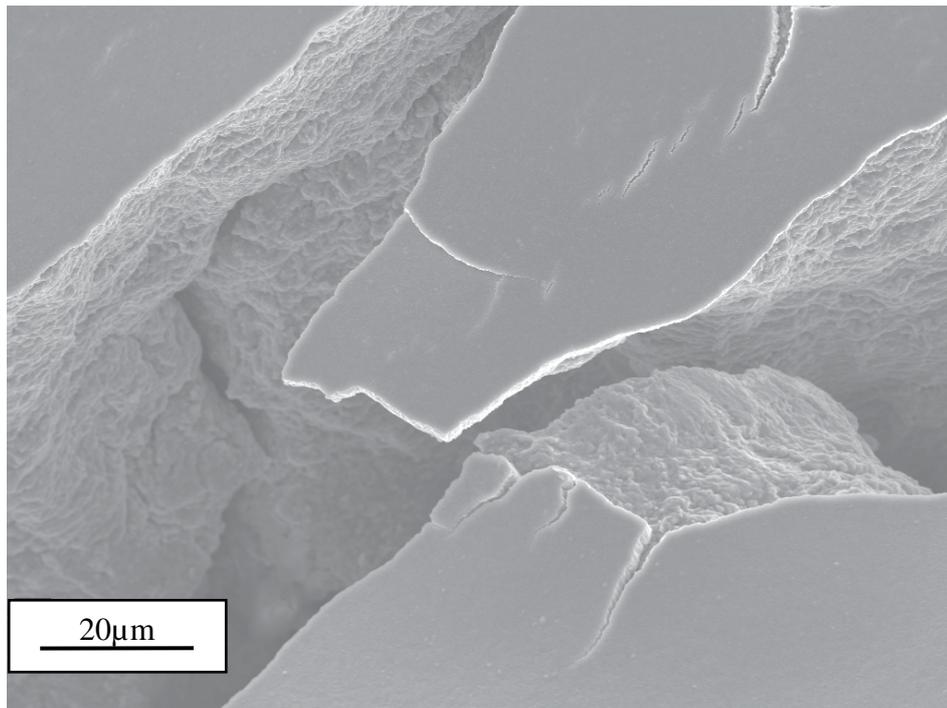


Abb. 34 SEM-Aufnahme: Treffpunkt zweier Risse

Die beiden Risse vereinigen sich zuerst im Substrat, dann erst in der Schicht. Der Gewaltbruch der Schicht verläuft parallel zur Hauptspannungsrichtung. Am freischwebenden Balken sind Substrateile sichtbar. W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$

4.2.3.2. SPANNUNGSENTWICKLUNG ALS FUNKTION DER LASTSPIELZAHL

Im Falle eines Hartmetall- oder B316-Substrats steigen die Druckspannungen durch thermisches Zyklieren bis 650°C mit einer Pulsdauer von 50ms im CrN (Abb. 35a) leicht an. Die Spannungen im Substrat (Abb. 35b) sind bei diesen beiden Substraten auch bei hohen Zykluszahlen unverändert.

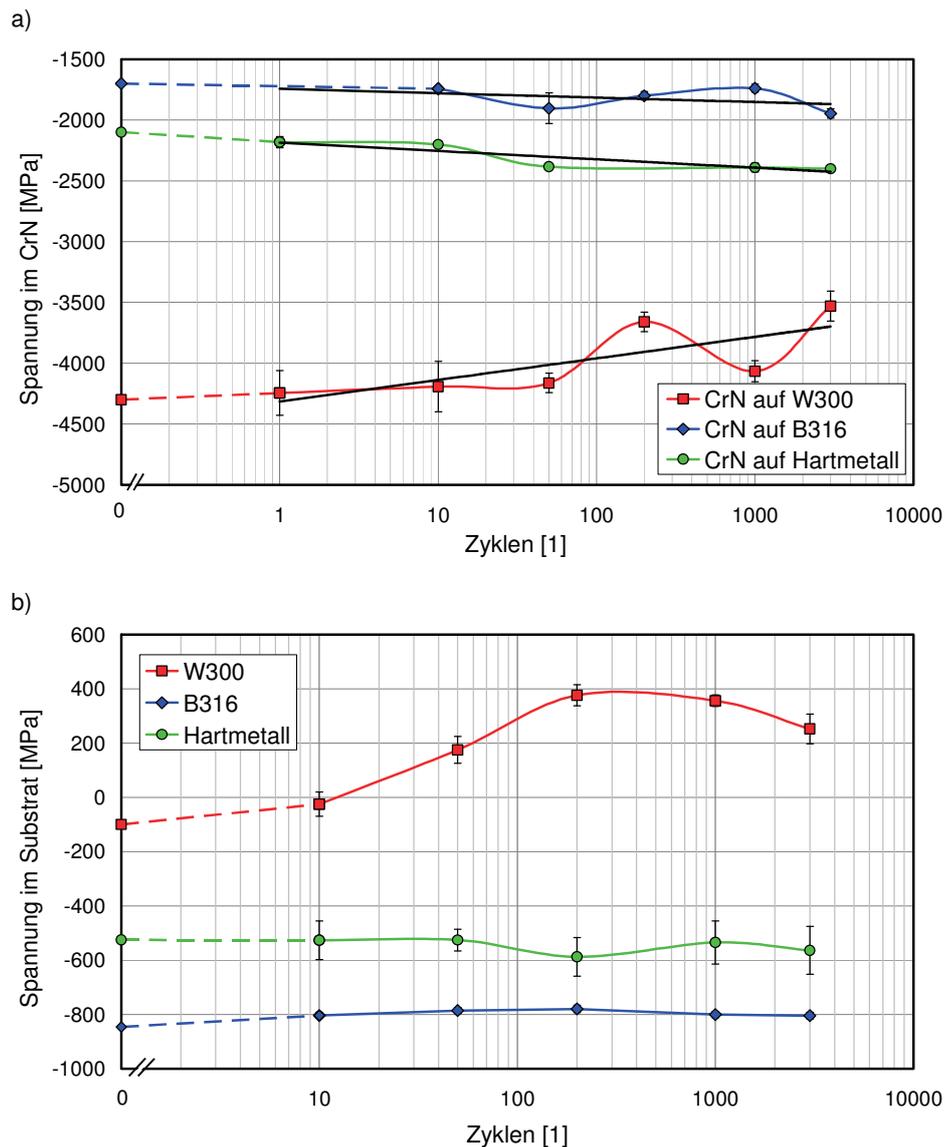


Abb. 35 Spannungsänderung durch Laserzyklieren, Pulsdauer 50ms
a) CrN und b) Substrat bei einer Pulsdauer von 50ms und einer maximalen Zyklustemperatur von 650°C. Die großen Abweichungen vom linearen Verlauf sind unter anderem auf eine ungenaue Positionierung des Primärstrahles zurückzuführen.

Das System CrN auf W300 zeigt eine Relaxation der Druckspannungen im CrN. Im Substrat hingegen werden Zugspannungen aufgebaut. Dieses System zeigt also ein völlig konträres Verhalten im Vergleich zu den zuvor erwähnten Systemen.

Erhöht man die Pulsdauer von 50ms auf 250ms, so kommt es sowohl im System CrN-W300 als auch bei CrN-B316 zu einer Spannungsrelaxation im CrN (Abb. 36). In beiden Fällen werden die anfangs vorhandenen Druckspannungen des Substrats abgebaut und gehen für höhere Lastspielzahlen in starke Zugspannungen über.

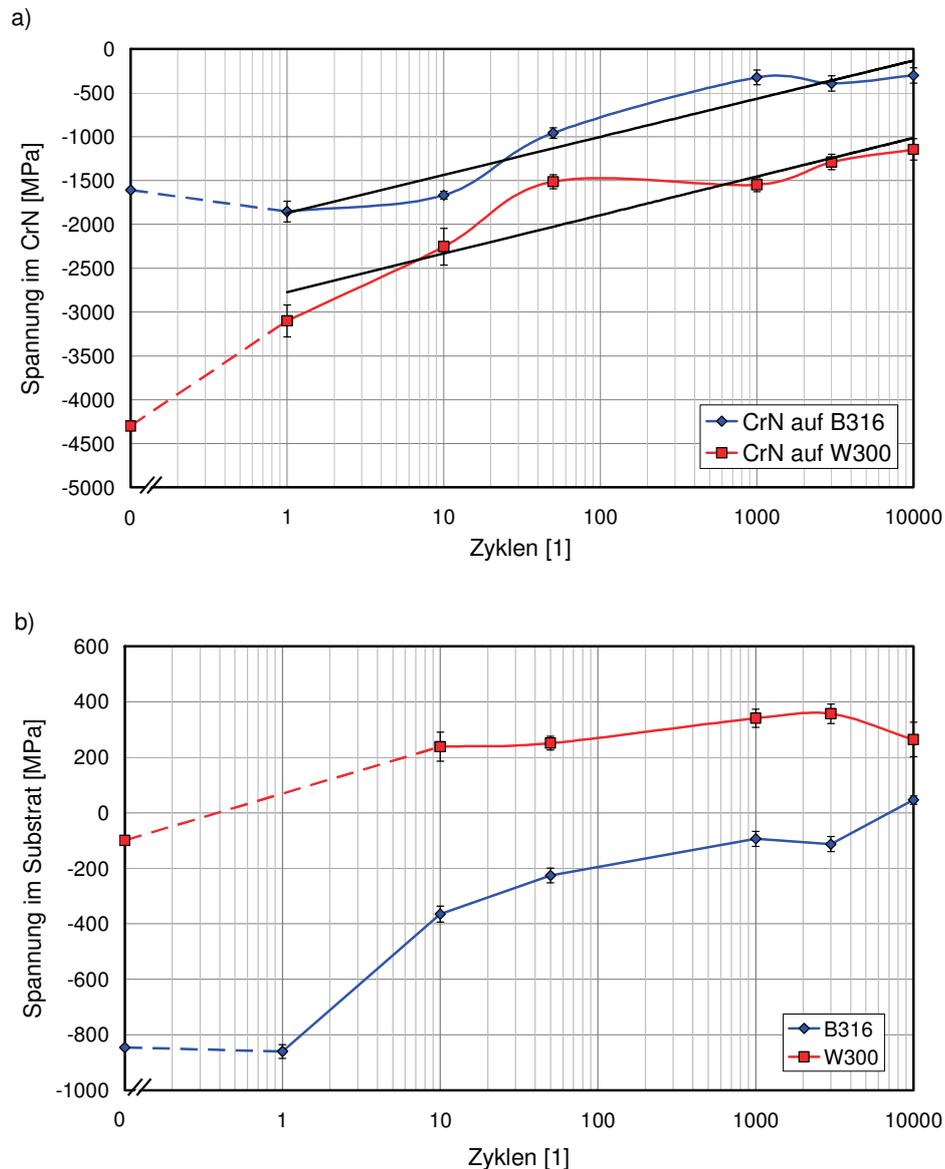


Abb. 36 Spannungsänderung durch Laserzyklieren, Pulsdauer 250ms
Spannungen im a) CrN und b) im Substrat bei einer Pulsdauer von 250ms und einer maximalen Zyklustemperatur von 650°C

Bei kurzer Pulsdauer von 50ms kommt es zu keiner Änderung im B316-Substrat, bei 250ms Pulsdauer jedoch wird B316 plastifiziert. Folglich hat auch die Pulsdauer – und nicht nur Temperatur und Lastspielzahl – einen enormen Einfluss auf das Werkstoffverhalten bei zyklischer Beanspruchung.

Vergleicht man nun die Spannungsverläufe für das System CrN auf W300 bei unterschiedlichen Pulslängen, so stellt man eine Proportionalität zwischen Spannungsrelaxation und Pulsdauer fest. Abb. 37 veranschaulicht das schnellere Anwachsen der Zugspannungen im Substrat bei großer Pulsdauer. Die Spannungsänderung im Substrat führt zu einer Relaxation der Druckspannungen in der Schicht.

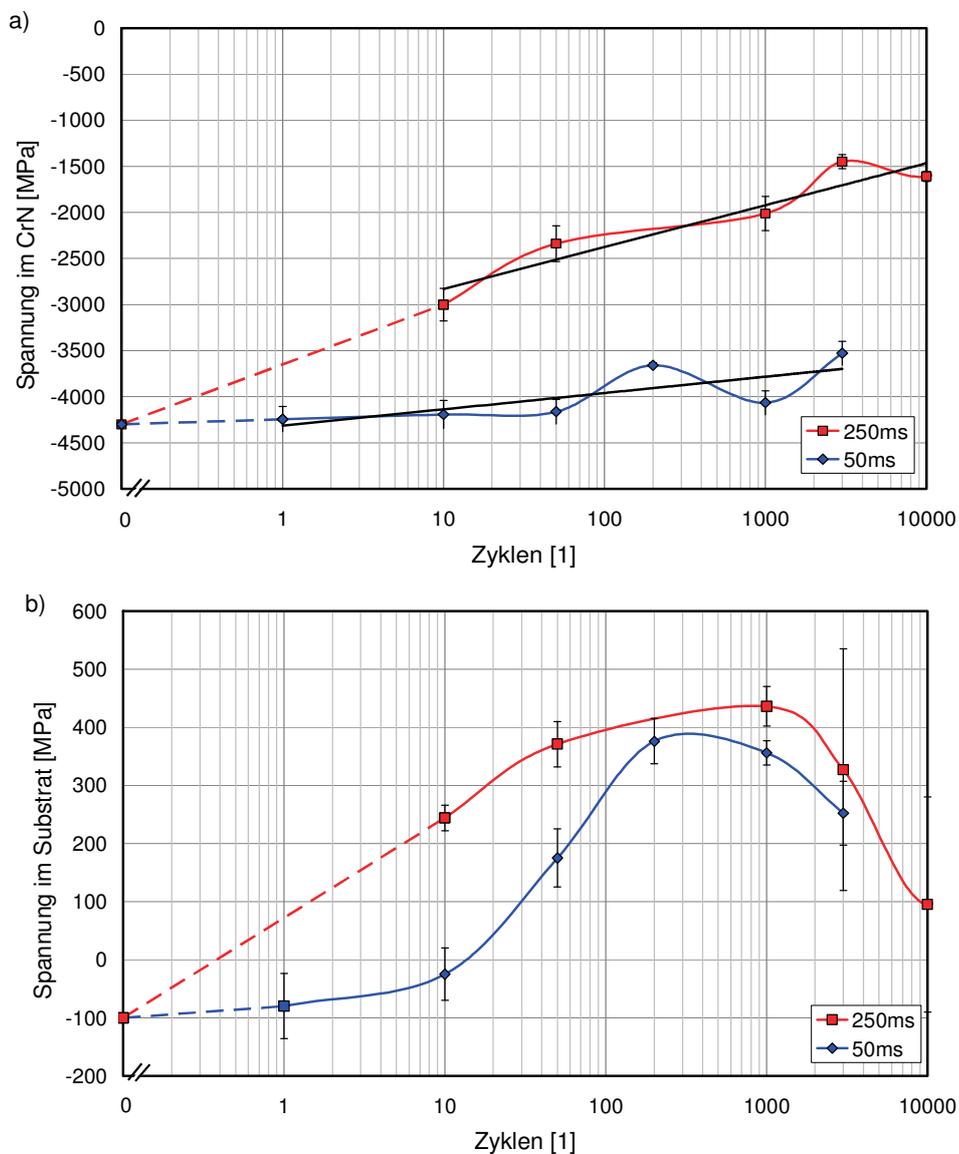


Abb. 37 Spannungsänderung durch Laserzyklieren: Einfluss der Pulsdauer
Abnahme der Druckspannungen im a) CrN und b) im W300-Substrat. Die Beanspruchungsfrequenz beträgt stets 1s^{-1} .

Fassen wir die Ergebnisse der zyklischen Beanspruchung bei einer maximalen Zyklustemperatur von 650°C zusammen:

- Ändern sich die Spannungen im Substrat, so relaxieren die Spannungen in der Schicht.
- Ändern sich die Spannungen im Substrat nicht, so steigen die Druckspannungen in der Schicht leicht an.
- Die Änderung der Spannungen im Substrat ist maßgeblich von der Pulsdauer abhängig. Eine lange Pulsdauer kann im Gegensatz zu einer kurzen zu einer Plastifizierung führen. Je länger die Pulsdauer, desto schneller ist der Aufbau der Zugspannungen im Substrat erreicht.
- Die Zugspannungen im Substrat erreichen nach N-Zyklen ein Maximum, welches in etwa der Fließspannung entspricht. Dennoch werden die Spannungen in der Schicht weiterhin abgebaut.

Diese Beobachtungen lassen folgende Schlüsse zu:

- Für den Spannungsabbau der Schicht ist die Plastifizierung des Substrats verantwortlich.
- Die Dehnrage ist maßgeblich von der Länge der Pulsdauer abhängig. Im Falle einer sehr kurzen Wärmeeinbringung (Pulsdauer 50ms) erreicht diese Werte um $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ und ist damit um das fünffache höher als bei langer Pulsdauer (250ms). Diese hohe Dehnrage führt zu einer Erhöhung der Fließgrenze.
- Auch nachdem das Maximum der Spannung im Substrat erreicht wurde, relaxiert die Schicht weiter. Grund hierfür könnte eine weiter stattfindende zyklische Plastifizierung des Substrats sein.

4.2.3.3. SPANNUNGSENTWICKLUNG ALS FUNKTION DER MAXIMALEN ZYKLUSTEMPERATUR

Zusätzlich wurden einige Proben der Systeme CrN-W300, CrN-W300sp und CrN-B316 mit variabler maximaler Zyklustemperatur 10.000mal zyklisiert und anschließend wiederum bei Raumtemperatur an der EDDI-Beamline gemessen (Abb. 38). Das elektrolytisch polierte und beschichtete W300 plastifizierte bereits bei einer maximalen

Zyklustemperatur von 600°C. Steigert man die Temperatur, so bleiben die Spannungen im Substrat konstant. Die Spannungen in der Schicht werden mit größer werdender Temperatur zunehmend abgebaut, bis schließlich bei 750°C Zyklustemperatur die Druckspannungen im CrN minimal werden. Ab dieser Temperatur werden Risse im Verbund beobachtet.

Das Verhalten vom kugelgestrahlten W300sp ist ähnlich mit dem Unterschied, dass bei 600°C das Substrat noch nicht vollständig plastifiziert wurde. Das höhere Niveau des Spannungsplateaus kann auf die Kaltverfestigung des Substrates durch das Kugelstrahlen zurückgeführt werden.

Im Falle von CrN auf W300sp treten kleine Risse bereits bei 700°C auf, das für die thermische Ermüdung mittels Laser charakteristische Rissmuster (Abb. 32) entsteht jedoch erst ab einer Temperatur von 750°C.

Allgemein lässt sich für W300 als auch W300sp feststellen:

Die bei niedriger maximaler Zyklustemperatur im Substrat vorhandenen Druckspannungen werden abgebaut und gehen ab einer systemabhängigen Temperatur und Lastspielzahl in Zugspannungen über. Die Spannungen im CrN werden ebenfalls abgebaut.

Die Zugspannungen im Substrat steigen bis zu einem Maximum. Auch hier folgt das Verhalten von CrN jenem des Substrats, allerdings werden die minimalen Druckspannungen im CrN erst bei wesentlich höheren maximalen Zyklustemperaturen erreicht.

Das Auftreten des Spannungsminimums im CrN korreliert mit dem erstmaligen Erscheinen von Rissen. Nach Erreichen des minimalen Spannungswertes sinken die Spannungen im Substrat und die Druckspannungen im CrN steigen wieder, die Risse wachsen.

Das Verhalten von CrN-B316 unterscheidet sich von den W300-Substraten (Abb. 38c):

Die minimalen Druckspannungen in der Schicht werden bereits bei 650°C maximaler Zyklustemperatur erreicht. Bei dieser Temperatur sind die Druckspannungen im Substrat gerade einmal vollständig abgebaut. Das heißt, das Druckspannungsminimum der Schicht ist bei einer niedrigeren maximalen Zyklustemperatur als die maximalen Zugspannungen im Substrat.

Es treten im B316 keine mittels SEM sichtbaren Risse auf.

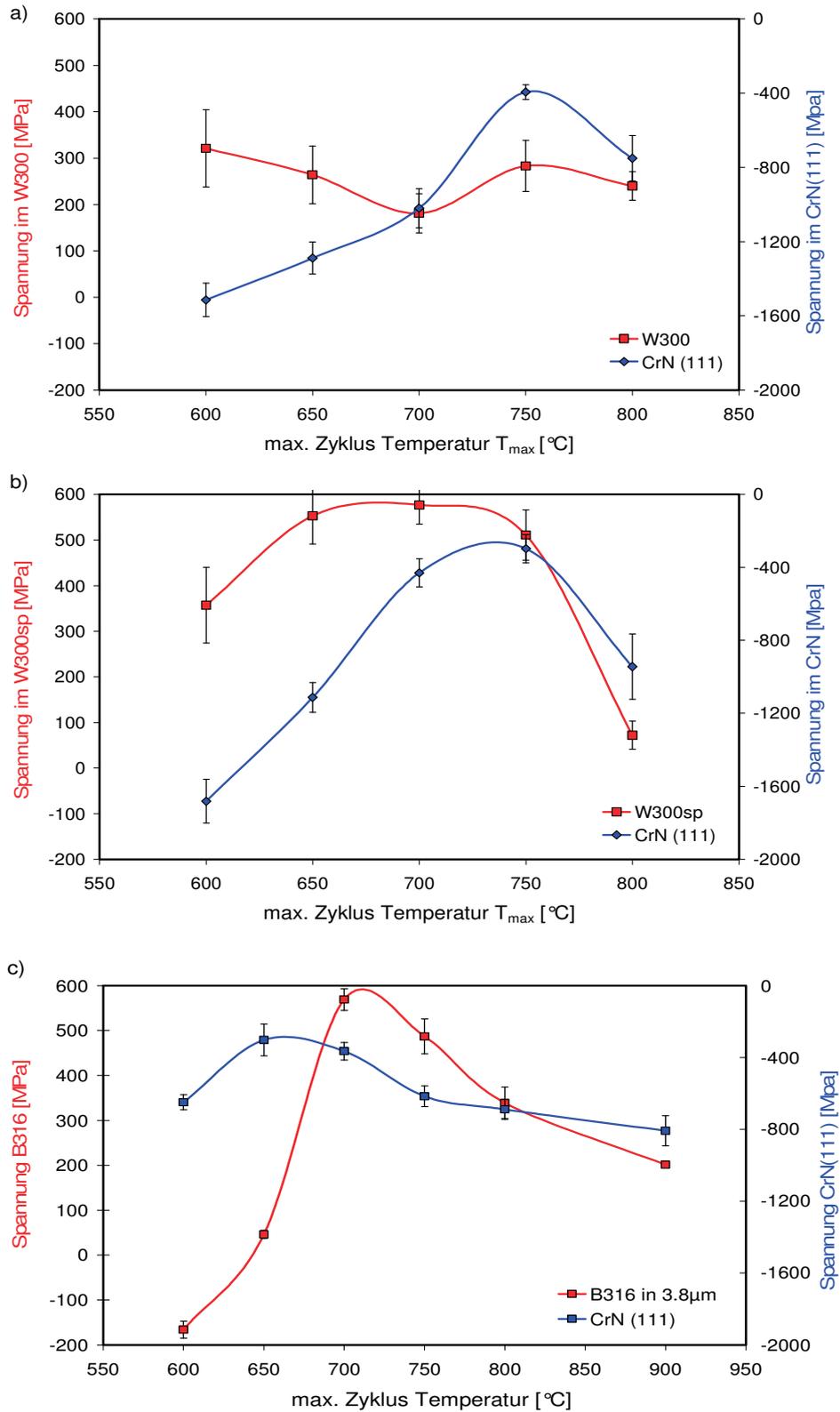


Abb. 38 Spannungsänderung durch Laserzyklieren: Einfluss der maximalen Zyklustemperatur

Spannungen in der Schicht (blau) und im Substrat (rot) als Funktion der maximalen Zyklustemperatur bei jeweils 10.000 Zyklen, Pulsdauer 250ms. Substrate: a) W300, b) W300sp, c) B316

4.2.3.4. EINFLUSS DES SPANNUNGSGRADIENTEN AUF DIE THERMISCHE ERMÜDUNG

Im Falle einer isothermen, zyklischen Belastung eines Bauteils können oberflächennahe Druckspannungen die Dauerfestigkeit erheblich erhöhen. Dies ist jedoch im Falle einer thermischen Wechsellast nicht möglich: Die Druckspannungen in der Spotmitte werden beim Erreichen von T_{max} maximal, es kommt zu einer plastischen Verformung. Da im Bauteil bereits Druckeigenstress eingebracht wurden, wird die Fließgrenze früher erreicht, die durch Kugelstrahlen eingebrachten Spannungen werden abgebaut. Dieser Spannungsabbau ist anhand Abb. 39 deutlich zu erkennen.

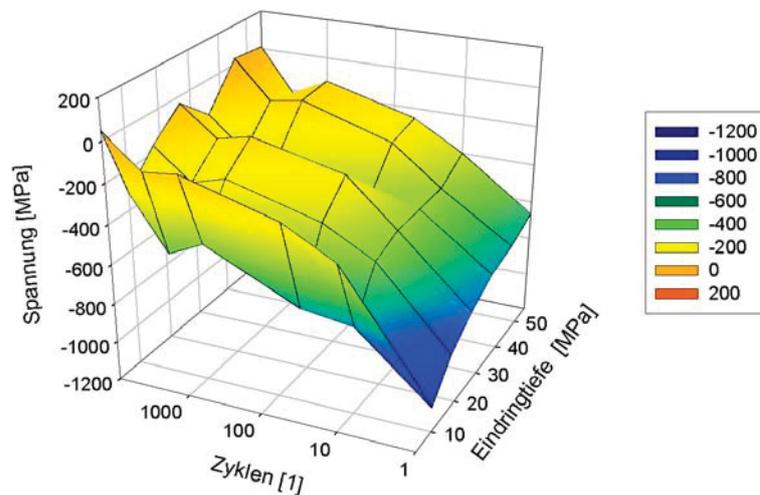


Abb. 39 Änderung des Spannungsgradienten im W300sp durch Zyklieren
Die durch Kugelstrahlen eingebrachten Druckspannungen gehen mit steigender Lastspielzahl in Zugspannungen über. $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

4.3. BESTIMMUNG DER 3D-SPANNUNGSVERTEILUNG

In der Werkstoffwissenschaft werden die Methoden der Röntgenbeugung oftmals auf die einfache Phasenanalyse mittels θ - 2θ -Scan reduziert, wobei die Bedeutung der Diffraktometrie in den letzten Jahren eher abgenommen hat. Dieser Trend lässt sich sicherlich auf die merkliche Verbesserung und Verbilligung im Bereich der hochauflösenden Mikroskope SEM, FIB oder TEM zurückführen.

Aber auch die Methoden der Röntgenbeugung haben sich weiterentwickelt und so stehen der Werkstoffwissenschaft mittlerweile äußerst schlagfertige Werkzeuge zur Verfügung, die in Teilen eine Ortsauflösung im Mikrometerbereich ermöglichen! Diese Neuerungen verbunden mit den altbekannten Vorteilen, wie beispielsweise die einfache Durchführbarkeit von *in-situ* Hochtemperaturexperimenten, bieten die Möglichkeit, Bereiche der Werkstoffwissenschaft zu revolutionieren.

In diesem Teil der Arbeit wird mit Hilfe einiger neuartiger Methoden der Röntgenbeugung die 3D-Spannungsverteilung an einer laserzyklierten Probe beschrieben.

4.3.1. LINIENSCANS

Der Spannungsgradient wurde mit einem $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ großen Röntgenstrahl durch energiedispersive Diffraktion entlang einer Linie an der EDDI-Beamline gemessen. Die Messzeit für einen Scan betrug circa acht Stunden. Die Ortsauflösung, die durch das primär- und sekundärseitig angebrachte Blendensystem eingestellt wurde, beträgt $250\mu\text{m}$.

Sofern nicht anders angegeben, ist im Falle des Substrats stets der Spannungswert bei minimaler Eindringtiefe dargestellt.

4.3.1.1. LINIENSCAN W300:

Betrachtet man eine beschichtete W300-Probe nach 10.000 Lastwechsel bei $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$, so weist der Spannungsverlauf die Form einer Glockenkurve auf. Das Verhalten von CrN und dem W300-Substrat ist hierbei hinsichtlich der Form gleich.

Die Spannungen im Substrat sind stark fehlerbehaftet.

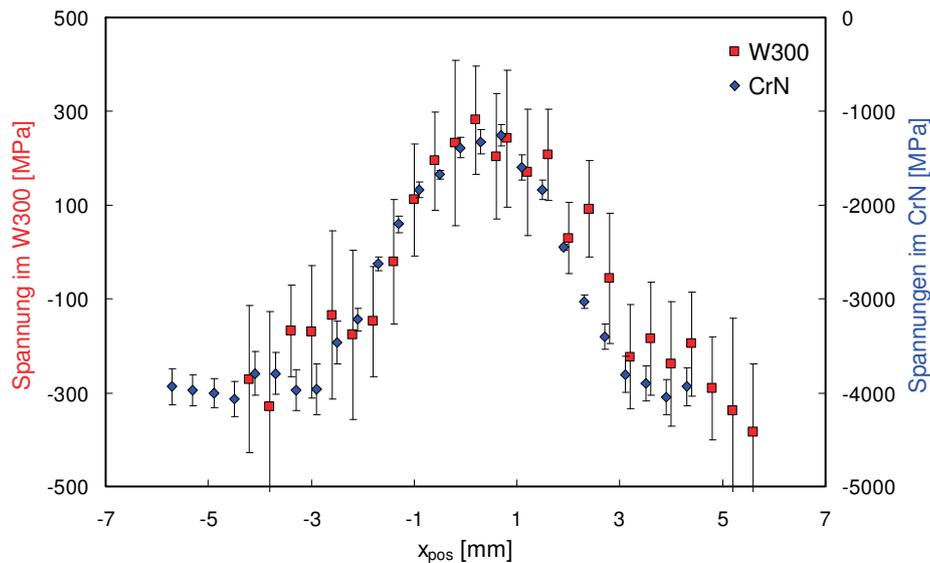


Abb. 40 Linienscan: B316 beschichtet, $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}$

Die unbeschichtete Probe konnte im Falle des W300-Substrates nicht ausgewertet werden. Die Spannungswerte streuen aufgrund der ausgeprägten Rissstruktur sehr stark.

Betrachtet man die Änderung des Spannungsverlaufs im CrN als Funktion der maximalen Zyklustemperatur (Abb. 41a), so wird folgendes festgestellt:

- Bei $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$ zeigt die Spannungsverteilung die oben beschriebene Glockenkurve.
- Bereits bei $T_{max} = 750^{\circ}\text{C}$ kommt es zu einer Plateaubildung im Zentrum des Spots
- Mit steigender Temperatur kommt es zum Abfall der Spannungen in der Mitte des Laserspots.

Im Gegensatz dazu bleibt die Form des Spannungsverlaufs im Stahlsubstrat völlig gleich (Abb. 41b).

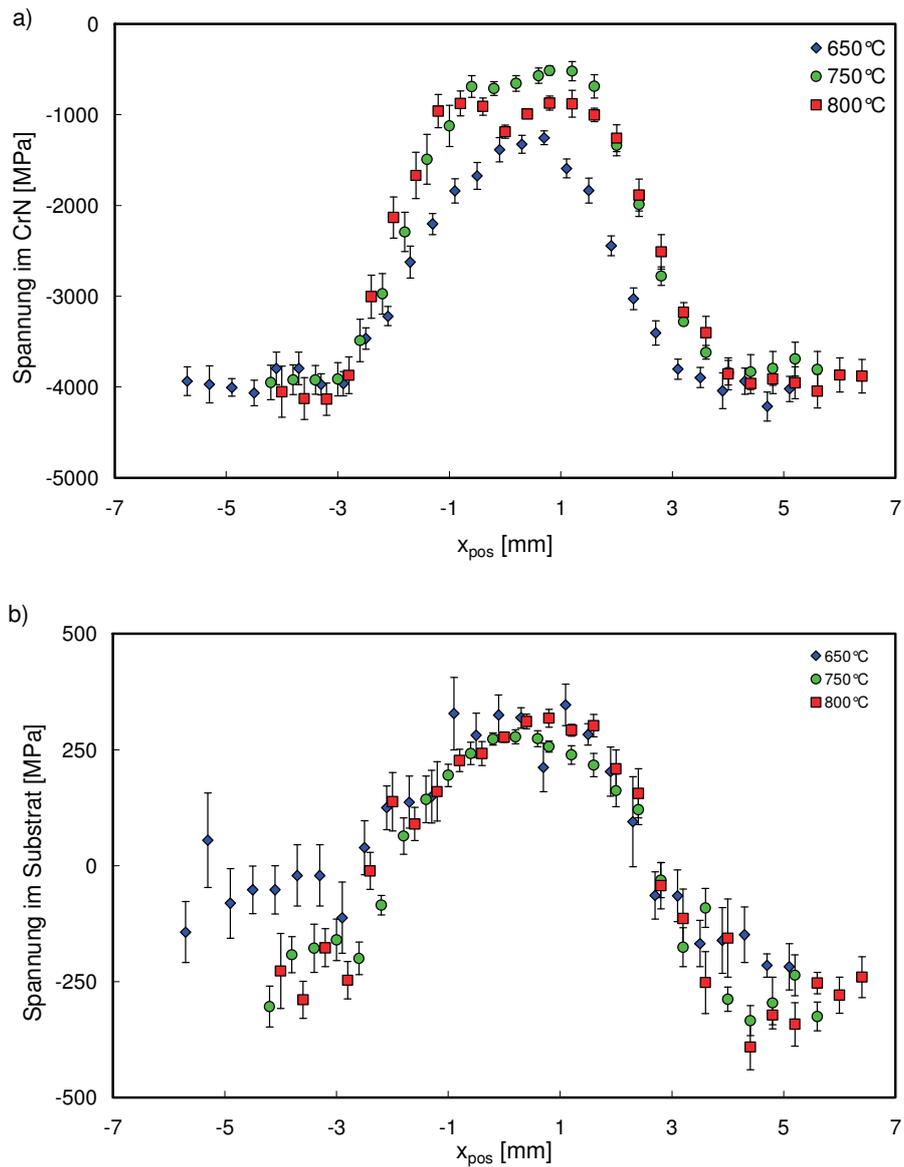


Abb. 41 Einfluss der maximalen Zyklustemperatur auf das Spannungsprofil
a) CrN und b) W300 Substrat

Der Vergleich zwischen dem Linienscan und der lichtmikroskopischen Aufnahme der Probe mit 10.000 Zyklen bei $T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$ zeigt das Auftreten der tangentialen Risse im Bereich der minimalen Druckspannungen im CrN (Abb. 42). Der Abstand der beiden Minima beträgt 2.0mm, der Durchmesser des 360° laufenden tangentialen Risses wurde im Lichtmikroskop mit 2.8mm gemessen.

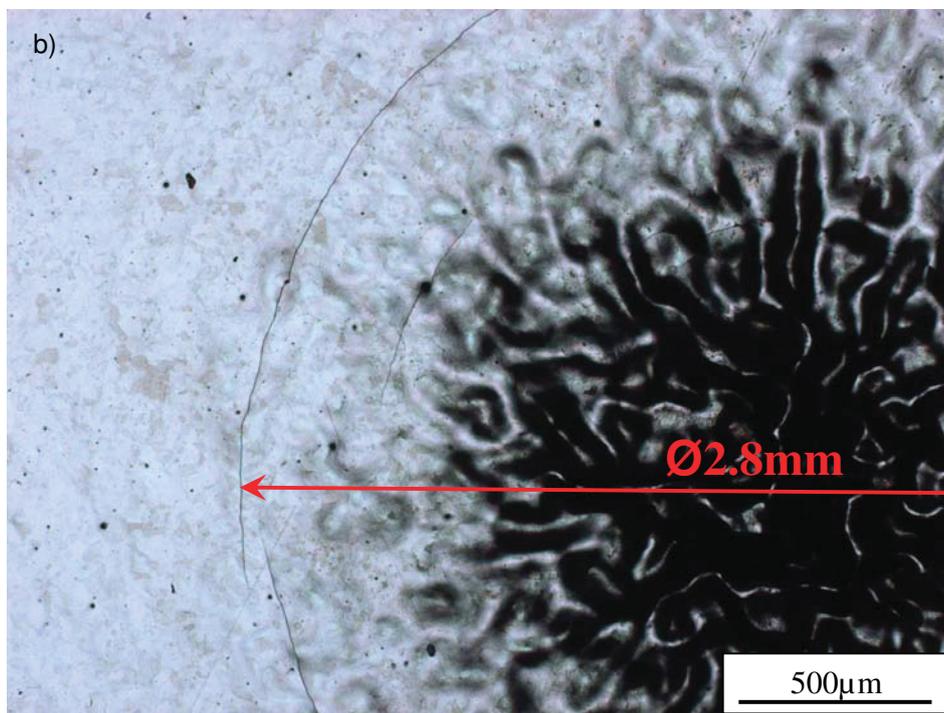
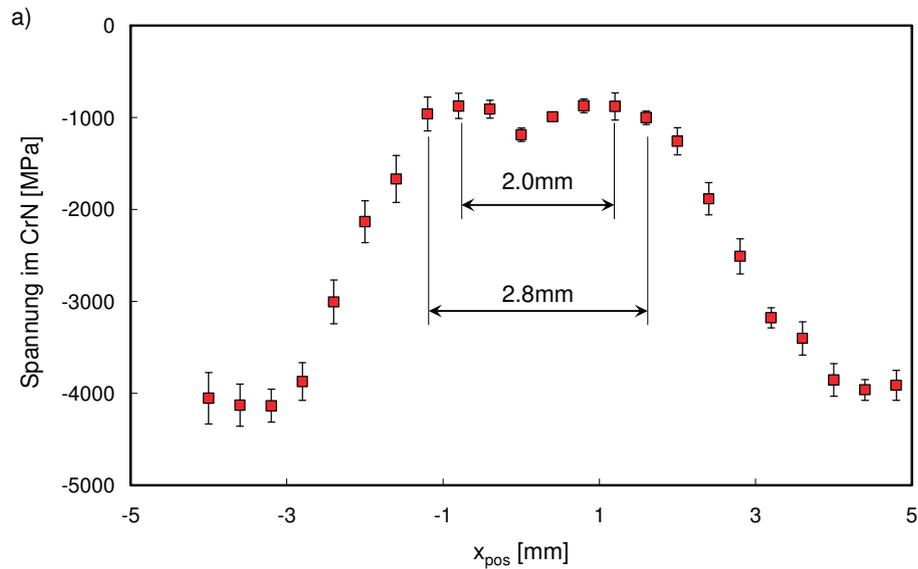


Abb. 42 a) Spannungsprofil einer thermisch zyklerten Probe: $3\mu\text{m}$ CrN auf W300, $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{max} = 800^{\circ}$; b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe

4.3.1.2. LINIENSCAN W300SP:

Abb. 43 zeigt den Spannungsverlauf eines unbeschichteten und eines beschichteten Substrats:

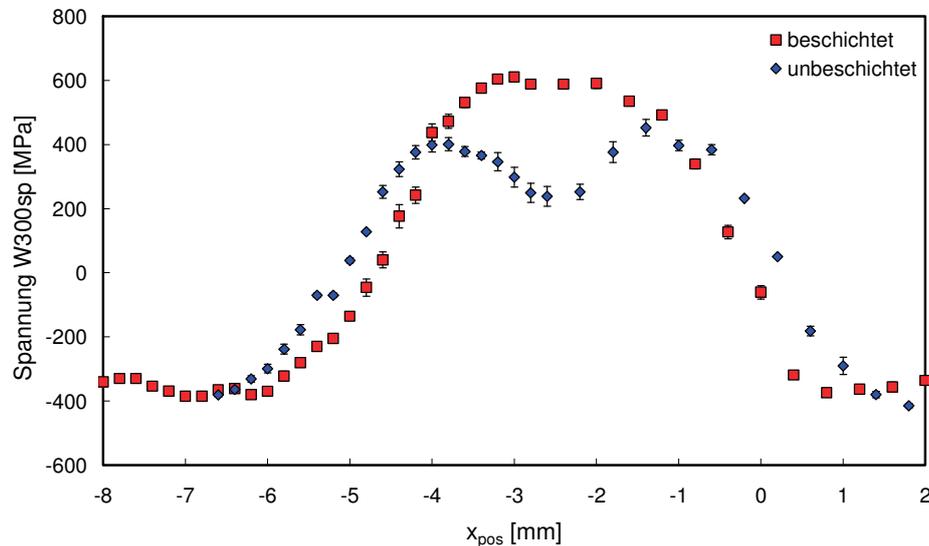


Abb. 43 Vergleich des Spannungsprofils eines unbeschichteten und eines beschichteten W300sp Substrats; $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^{\circ}\text{C}$

Der Spannungsverlauf der beschichteten Probe kann einfach erklärt werden: Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, steigt die Temperatur im Laserspot rasant an. Das Material in der Mitte will sich ausdehnen, wird aber vom nicht erwärmten Bereich daran gehindert – es entstehen Druckspannungen. Ab einer gewissen Temperatur kommt es zur plastischen Verformung im Spotzentrum, das umliegende Material bleibt rein elastisch.

Kühlt man die Probe ab, so zieht sich das plastifizierte Material in der Spotmitte zusammen. Bei einer Temperatur größer der Ausgangstemperatur herrschen im Spotzentrum keine Spannungen mehr und die Probe kühlt unter Aufbau von Zugspannungen in der Spotmitte weiter ab. Bei Raumtemperatur hat die Spannungsverteilung die Form einer Glockenkurve.

Im Falle der unbeschichteten Probe kommt es in der Mitte des Laserspots zu einem Abfallen der Zugspannungen. Dieses ist auf ein stark ausgeprägtes Rissnetzwerk im Zentrum des Spots zurückzuführen: Risse klaffen unter Zugspannungen auf, wodurch die Spannungen nicht so groß wie im Falle einer rissfreien Probe werden können.

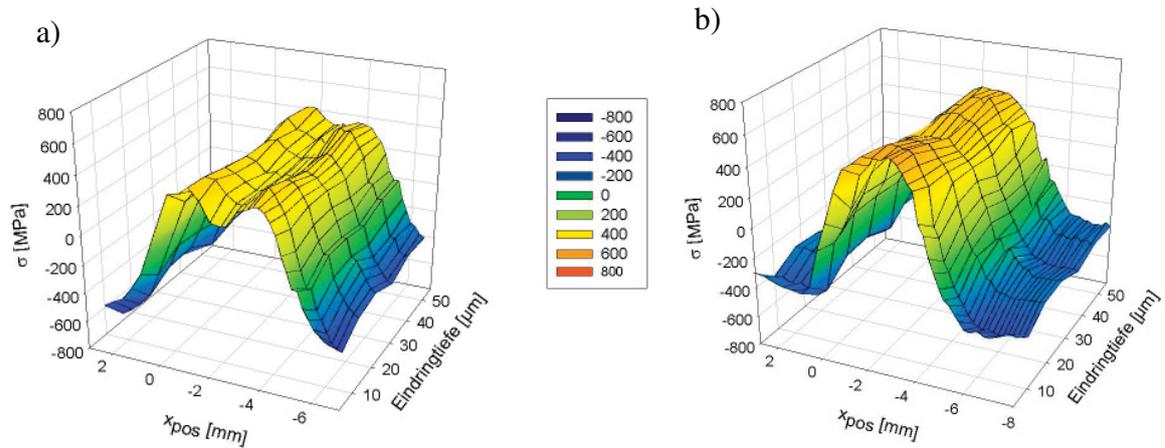


Abb. 44 Darstellung des Spannungs-Tiefenprofils

a) unbeschichtete und b) beschichtete W300sp-Probe, $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$. Im Falle der unbeschichteten Probe ist die kraterförmige Eintiefung deutlich zu erkennen.

Das Verhalten von W300sp ist sonst jenem von W300 ähnlich. Weitere Diagramme, die das Verhalten von W300sp zeigen, sind im Anhang angefügt.

4.3.1.3. LINIENSCAN B316:

Im Falle des B316 Substrats ist der Spannungsverlauf im Substrat (Abb. 45) im Vergleich zu den zuvor genannten Systemen unterschiedlich. Einerseits sind die Druckspannungen im CrN sowohl in der unbeeinflussten Zone als auch im Zentrum des Laserspots niedriger als bei den W300- und W300sp-Proben. Andererseits ist das Minimum der Spannungen im CrN nicht in der unbeeinflussten Zone, sondern am Rand des Laserspots zu finden. Interessant ist auch, dass der Laserpuls im Substrat scheinbar einen wesentlich kleineren Einflussbereich als in der Schicht aufweist. Dieses Verhalten wurde nur im System CrN auf B316 beobachtet.

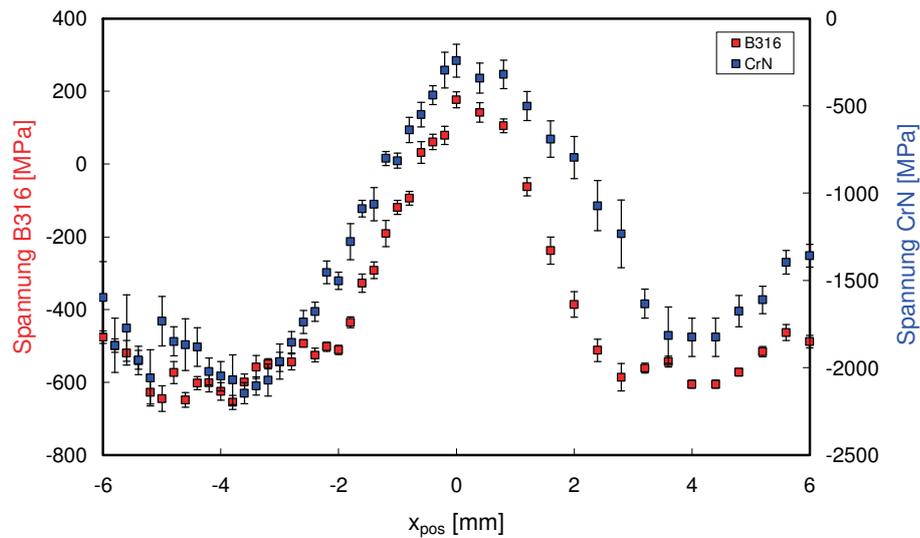


Abb. 45 Linienscan: B316 beschichtet, $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

Allgemein sind die Spannungen in der CrN-Schicht auf einem B316 Substrat niedriger als bei anderen Stahlsubstraten. Alle Proben wurden gleichzeitig mit den selben Beschichtungsparametern beschichtet. Der Grund für die unterschiedlichen Spannungen im CrN kann beispielsweise die größere Rauigkeit des kugelgestrahlten Substrates sein. Die in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Untersuchungen versuchen dieser Frage nachzugehen.

Das Abfallen der Druckeigenstressungen am Rand des untersuchten Bereichs ist im Falle der B316-Proben auf die beschränkte Probengröße zurückzuführen: Die Probe ist nur unwesentlich größer als der untersuchte Bereich, Randeffekte sind in diesem Bereich nicht mehr vernachlässigbar.

Der genaue Grund, warum das Laserzyklieren im CrN zu einem größeren Einflussbereich führt, ist nicht bekannt. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Verhaltens wurden nicht durchgeführt.

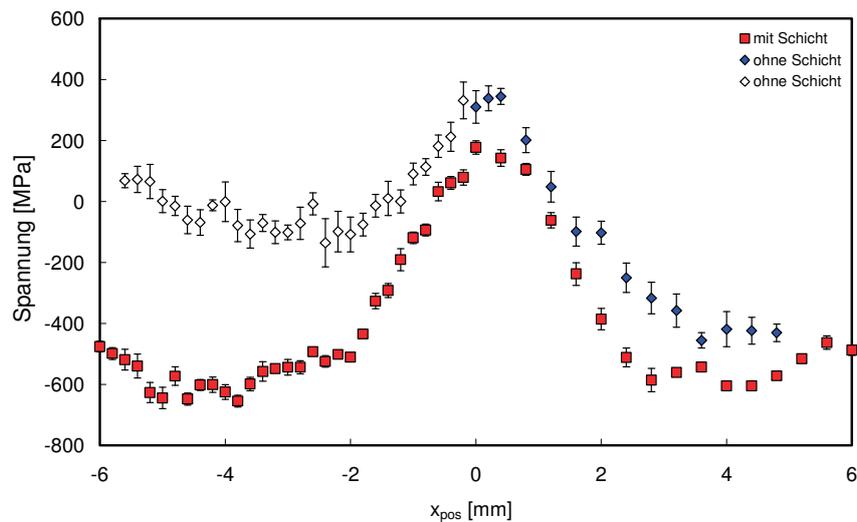


Abb. 46 Vergleich des Spannungsprofils eines unbeschichteten und eines beschichteten B316 Substrats; $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$

Im Falle der unbeschichteten Probe war die Zyklisierung mittels Laser von einigen Pannen begleitet: Die Kühlung der Laserdiode wurde defekt, wodurch der Zyklisierungsprozess mehrfach unterbrochen werden musste. Auch bei einer zweiten Probe führte die Zyklisierung zu einem asymmetrischen Spot, welcher ein elliptisches Anlassmuster aufweist. Die Werte bei negativer x-Koordinate (Abb. 46) können also nur bedingt zur Beschreibung der thermischen Ermüdung im Laserspot herangezogen werden, da nicht sicher ist, ob hier ein Effekt oder ein Artefakt vorliegt.

Vergleicht man die Spannungen im Substrat einer unbeschichteten mit einer beschichteten Probe, so unterscheidet sich der Spannungsverlauf hinsichtlich Form und Spannungsänderung doch deutlich:

- Die durch das Zyklisieren induzierten Zugspannungen im unbeschichteten Substrat sind größer.
- Der beeinflusste Probenbereich ist bei der unbeschichteten Probe größer.
- Die Spannungen steigen bei der unbeschichteten Probe linear bis zum Zugspannungsmaximum im Zentrum des Spots an und weisen nicht die sonst typische Form einer Glockenkurve auf.

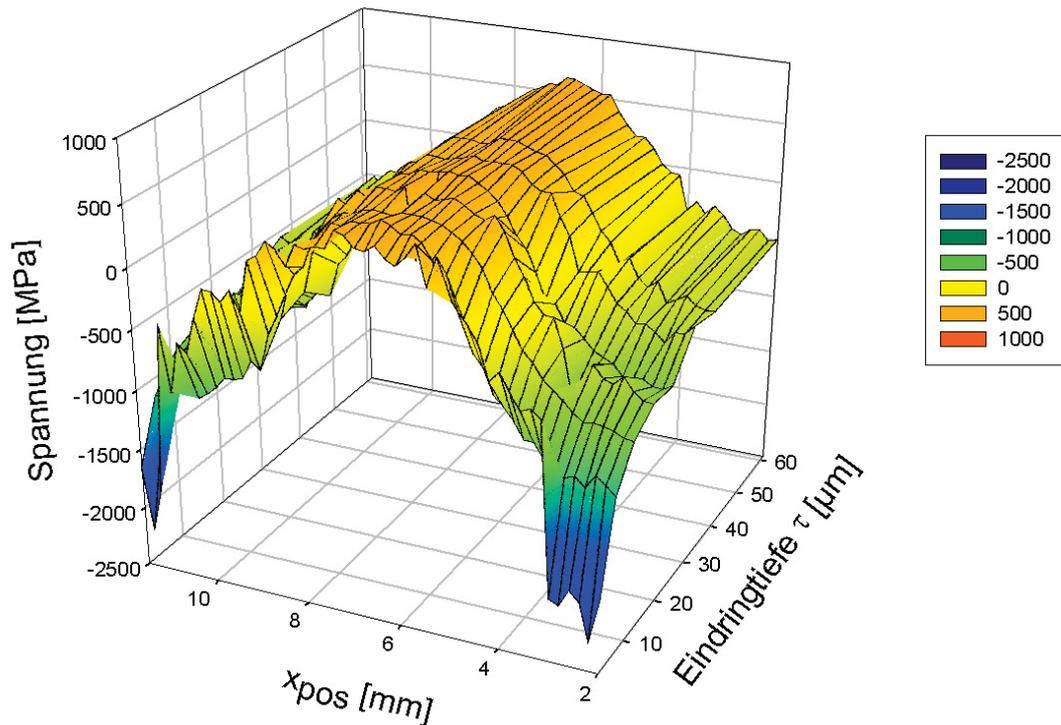


Abb. 47 Darstellung des Spannungs-Tiefenprofils einer beschichteten B316-Probe, $N_{zykl} = 30.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

Abb. 47 zeigt das Spannungs-Tiefenprofil einer beschichteten und zyklerten B316-Probe. Das durch Kugelstrahlen der unbeschichteten Probe eingebrachte Druckspannungsprofil ist in der unbeeinflussten Zone noch vollständig vorhanden. Die Druckspannungen relaxieren mit abnehmendem Abstand zum Spot-Zentrum. In diesem sind Zugspannungen von bis zu 600MPa vorhanden. Auffallend ist, dass die oberflächennahen Druckspannungen im Substrat innerhalb weniger zehntel Millimeter vollständig abgebaut werden ($x_{pos} = 3.5\text{mm}$ bzw. $x_{pos} = 10\text{mm}$).

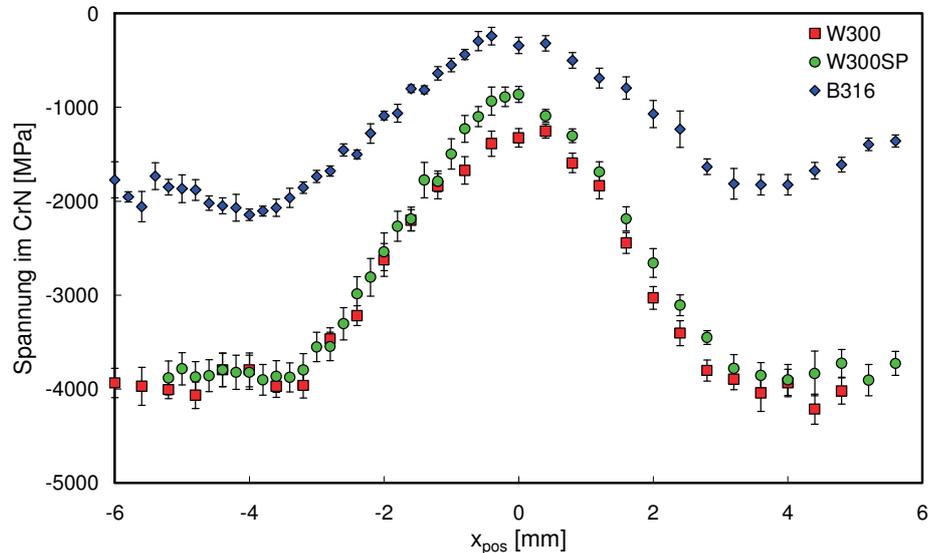
4.3.1.4. LINIENSCAN: VERGLEICH DER SPANNUNGEN IM CRN

Abb. 48 Vergleich der Spannungen in der Schicht auf unterschiedlichen Substrattypen, $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

Anhand von Abb. 48 kann man die Spannungsänderung im CrN auf unterschiedlichen Substrattypen durch 10.000-maliges Zyklieren bei $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$ wie folgt beschreiben:

- Die Druckspannungen im CrN auf B316 sind im „as deposited state“ niedriger als jene in den beiden anderen Systemen (Kapitel 4.4.2).
- Die Druckspannungen im CrN auf B316 relaxieren beinahe zur Gänze. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat kommt es bei hohen Temperaturen zum vollständigen Abbau der Druckspannungen in der Schicht (siehe Kapitel 4.4)
- Die Druckspannungen im CrN weisen bei W300- und W300sp-Substraten ihr Maximum im unbeeinflussten Bereich auf. Im Falle des B316-Substrats sind die Schichtspannungen jedoch am Rand des Laserspots niedriger als in der nicht beeinflussten Zone.
- Keine der in Abb. 48 dargestellten Proben weist Risse auf.

4.3.2. 2D-SPANNUNGSMAPPING

Das 2D-Spannungsmapping wurde an der G3-Beamline, DESY, durchgeführt. Da eine Messdauer zwischen 6 und 18 Stunden beträgt, wurden wiederum nur ausgewählte Proben analysiert.

4.3.2.1. 2D-SPANNUNGSMAPPING: W300SP

Abb. 49a zeigt die Spannungsverteilung einer unbeschichteten W300sp Probe, welche 10.000-mal bei $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$ zyklert wurde. Wie auch im Linienscan derselben Probe ist die kraterförmige Einformung in der Mitte des Laserspots zu erkennen. Grund für diese ist – wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben – die plastische Verformung des Substrats.

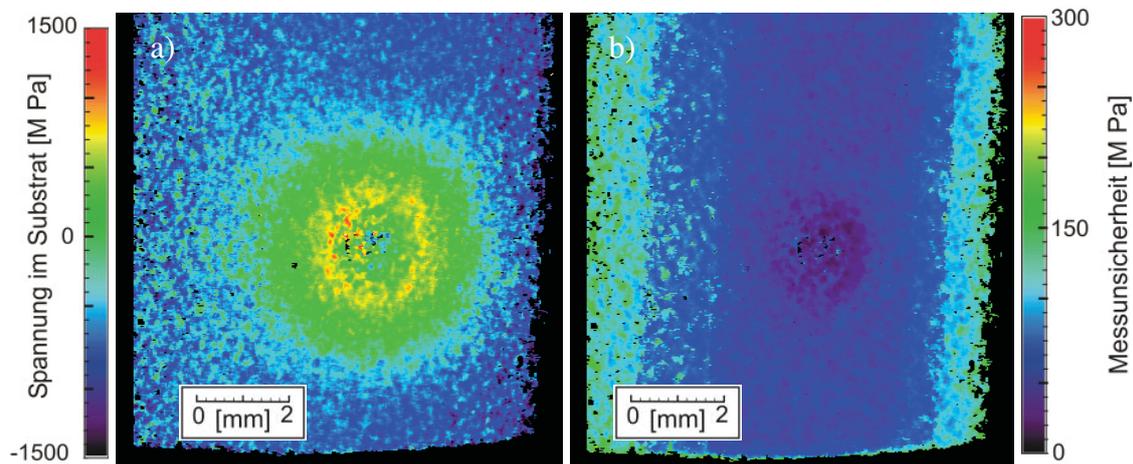


Abb. 49 2D-Spannungsverteilung einer W300sp Probe
Spannungen im Substrat, $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$ a) Spannungsverteilung,
b) ortsabhängige Messunsicherheit

Wesentlich ist, dass die Messunsicherheit ebenfalls ortsabhängig ist. Einerseits verschwinden kleine Oszillationen im $\sin^2(\psi)$ -Plot durch die Laserbehandlung, andererseits sind durch die Verzerrung in Ω -Geometrie in der Probenmitte mehrere Punkte (max. 5) für den $\sin^2(\psi)$ -Plot vorhanden. In weiterer Folge werden nur mehr die Spannungskarten dargestellt, die dazugehörigen Messunsicherheitskarten befinden sich im Anhang.

Bei den Messungen an der G3-Beamline wurde nicht mit der gleichen Photonenenergie wie an der EDDI-Beamline oder am Seifert im Labor des Erich Schmidt Institutes gemessen. Dadurch kann es zu Abweichungen in den gemessenen Spannungen kommen (Eindringtiefe). Um einen systematischen Fehler auszuschließen, wurden alle

Linienscans mit Schnitten aus dem Spannungsmapping verglichen. Die Übereinstimmung der Form der Spannungsverteilung (Abb. 50) ist dabei gut, lediglich die Größe der maximalen Spannungen scheint an der EDDI-Beamline unterschätzt zu werden. Dieser Effekt kann teilweise auf die größere räumliche Mittelung zurückgeführt werden.

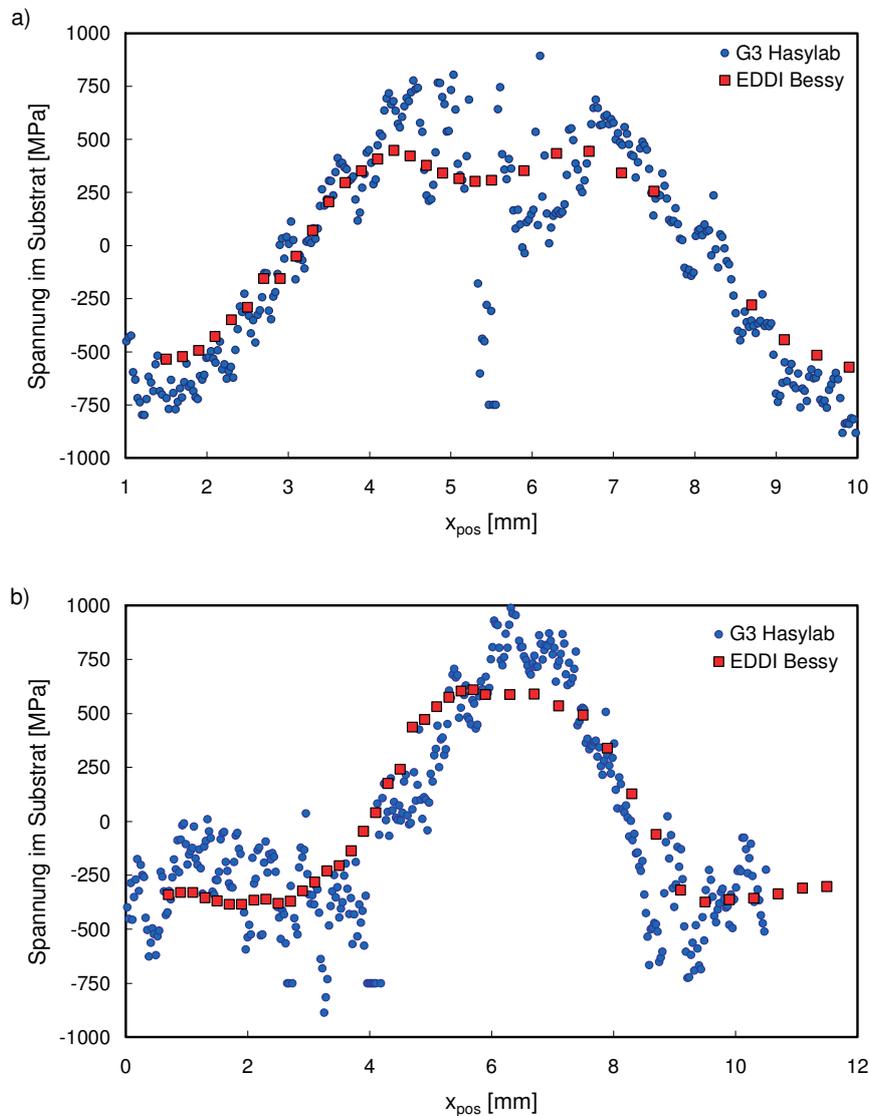


Abb. 50 Vergleich der Spannungsverteilung: Linienscan

a) unbeschichtete und b) beschichtete W300sp-Probe. Die blauen Datenpunkte stammen aus der Messung am Hasylab G3-Beamline, die roten wurden an der EDDI-Beamline BESSY gewonnen. $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^{\circ}\text{C}$

Abb. 51a,b zeigen die Spannungsverteilung an einer beschichteten und unbeschichteten W300sp-Probe. Der auf der Probe aufbrachte Marker ist in Abb. 51b als schwarzes Rechteck zu erkennen. Dieser dient zur genauen Ausrichtung des Bildstapels und ist für eine exakte Auswertung notwendig.

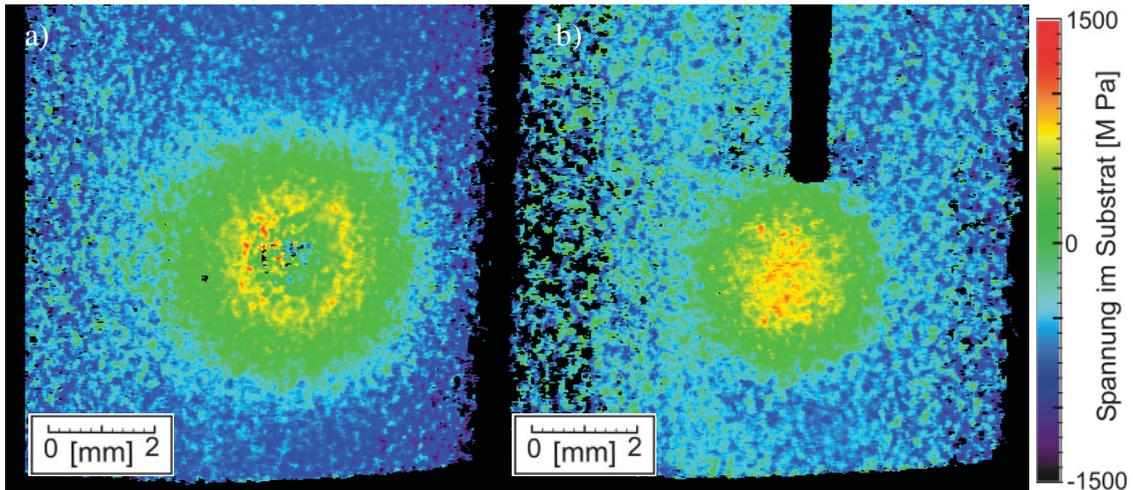


Abb. 51 Vergleich der Spannungsverteilung: 2D-Mapping
 a) unbeschichtete und b) beschichtete W300sp-Probe, Spannung im Substrat
 $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

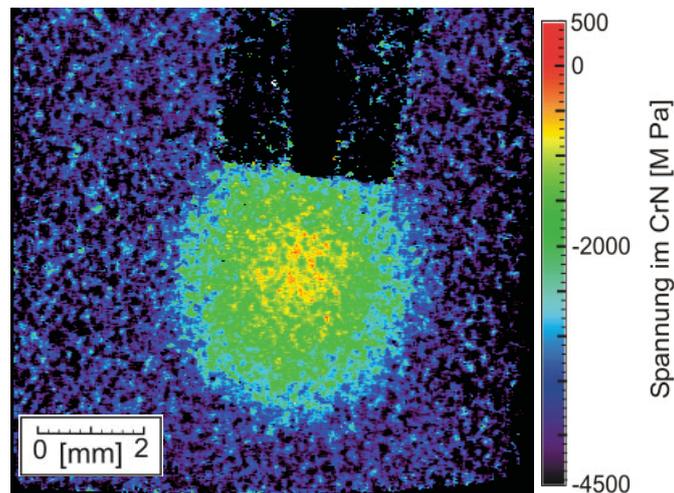


Abb. 52 Spannungsverteilung im CrN auf W300sp
 $N_{zykl} = 10.000$, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

4.3.2.2. 2D-SPANNUNGSMAPPING: B316 BEI 450°C

Das Spannungsmapping im Falle des B316-Substrates gestaltete sich als besonders schwierig. Vor allem die mangelnde Intensität aufgrund der hohen Rauigkeit der Probe verhinderten aussagekräftige Messungen. Brauchbare Daten (Abb. 53) konnten nur für eine elektrolytisch polierte und beschichtete Probe gewonnen werden. Diese Probe wurde zuerst bei Raumtemperatur und anschließend bei einer Temperatur von 450°C gemessen.

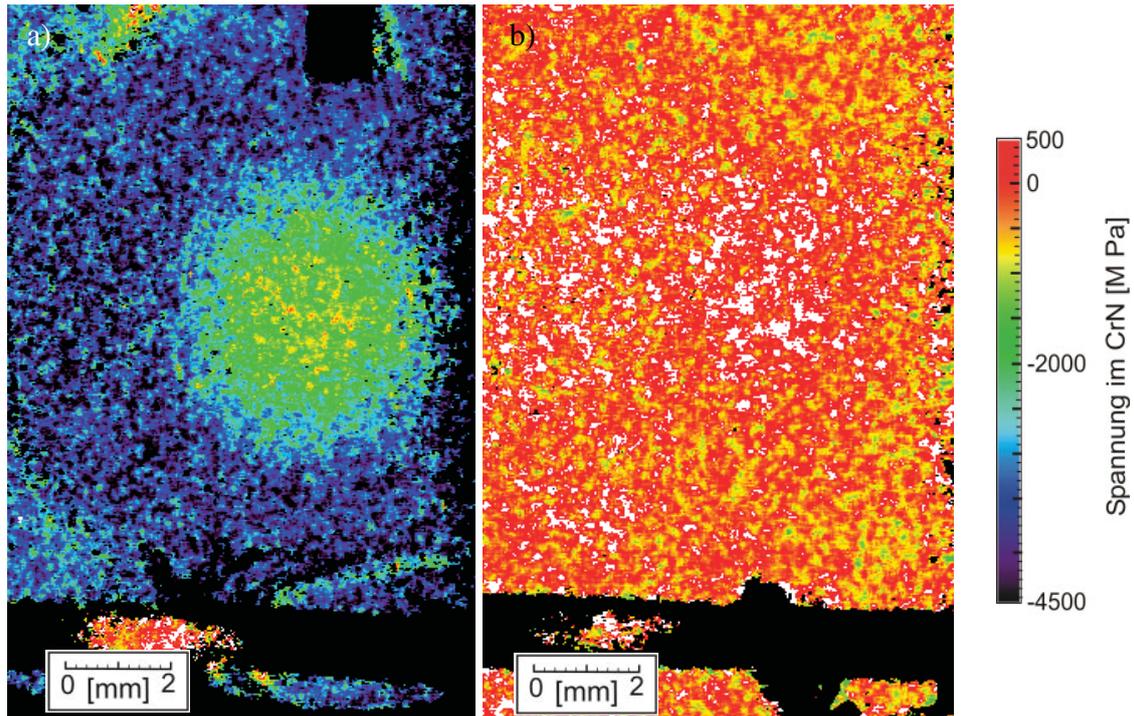


Abb. 53 Spannungsverteilung als Funktion der Temperatur
 Spannungen im CrN auf B316, $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^{\circ}\text{C}$ a) Raumtemperatur, b) 450°C . Die Änderung der Spannungsverteilung wird in Abb. 54 veranschaulicht.

In Abb. 53a sind oberhalb des Laserspots die Umrisse des fluoreszierenden Ti-Markers sichtbar. Dieser wurde vor dem Heizen auf 450°C entfernt. Im unteren Bereich des Bildes sind der Haltebügel des Heizofens (schwarzer Balken) sowie der Schatten des Thermoelements (rechts unten) zu erkennen. Die Spannungsverteilung bei Raumtemperatur bietet das gewohnte Bild: Analog zum Linienscan an der EDDI-Beamline sind am Rand große Druckspannungen vorhanden, mittig sind die Spannungen beinahe vollständig relaxiert.

Die Hochtemperaturmessung musste unter normaler Atmosphäre durchgeführt werden, da die für eine Schutzatmosphäre notwendige Kuppel zu viel Intensität absorbiert hätte. Dadurch kann die Temperaturverteilung an der Heizplatte durch Einflüsse wie rückströmende Kühlluft inhomogen werden. Durch Anbringung eines Thermoelements und durch Messung der Wärmestrahlung mit einem Infrarotdetektor wurde versucht, diesen Fehler auszuschließen.

Die in Abb. 53b gezeigte Spannungsverteilung lässt in dieser Art keine Schlüsse auf die Spannungsverteilung im Spot bei hohen Temperaturen zu. Grund hierfür sind die äußerst niedrigen Spannungen bei dieser Temperatur. Mit Hilfe eines Linienscans (Abb. 54) können die minimalen Spannungsänderungen jedoch visualisiert werden.

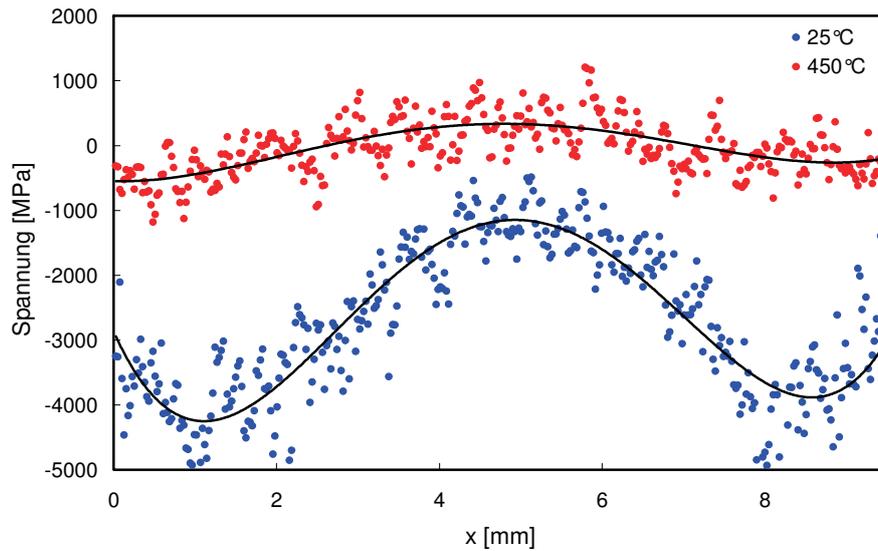


Abb. 54 Spannungverteilung im CrN auf B316, temperaturabhängig
Die Probe wurde mittels Laser zyklert. Anschließend wurden an der G3-Beamline die Spannungen bei Raumtemperatur und 450°C gemessen.

Das Spannungsprofil bei Raumtemperatur gleicht jenem der EDDI-Beamline. Heizt man die Probe, so sinken die Druckspannungen im CrN bedingt durch den unterschiedlich großen Ausdehnungskoeffizienten. Sobald im CrN 500MPa Zugspannungen erreicht werden, kommt es vermutlich zu einer Bildung von Mikrorissen. Diese verhindern ein weiteres Ansteigen der Zugspannungen.

Im Zentrum des Spots werden die Zugspannungen schneller erreicht als in der unbeeinflussten Zone. Bei hohen Temperaturen relaxieren die Druckspannungen in der unbeeinflussten Zone weiter, wohingegen im Spot bereits das Plateau der maximalen Zugspannungen erreicht wurde. Dadurch kommt es zu einer Abflachung der Spannungsverteilung bei erhöhter Temperatur.

VERGLEICH SPANNUNGSMAPPING – SEM-AUFNAHME – LINIENSCAN

Der Vergleich der 2D-Spannungsverteilung mit einem Linienscan sowie dem dazugehörigen SEM-Bild (Abb. 55) liefert weitere interessante Erkenntnisse:

- Die im Spannungsmapping schwarz erscheinenden Punkte lieferten keine Spannungen. Grund hierfür kann ein ungenauer Fit oder schlichtweg ein Fehlen eines Peaks sein. Genau dies tritt im Falle eines sehr großen Risses auf.
- In der Nähe eines Risses ist die Spannungsverteilung inhomogen. Spannungsspitzen und -sprünge können auftreten. Dieser Effekt ist in Abb. 55c deutlich erkennbar.
- Bei maximaler Zyklustemperatur sind Druckspannungen im Substrat vorhanden. Ist ein Riss vorhanden, können keine Zugspannungen aufgebaut werden. Aus diesem Grund sind in der Nähe eines Risses die Spannungen gleich null beziehungsweise leicht negativ.

An der EDDI-Beamline wird durch die größere Strahldimension über ein größeres Werkstoffvolumen integriert. Dadurch kann die Spannung in der Nähe eines Risses nicht aufgelöst werden.

Mit Hilfe der G3-Beamline kann ein Riss, wenn nicht sogar die ganze Rissstruktur erkannt und das Spannungsfeld in der Nähe des Risses beschrieben werden. Hierfür sind jedoch geeignete Proben und eine Reihe weiterer Versuche notwendig.

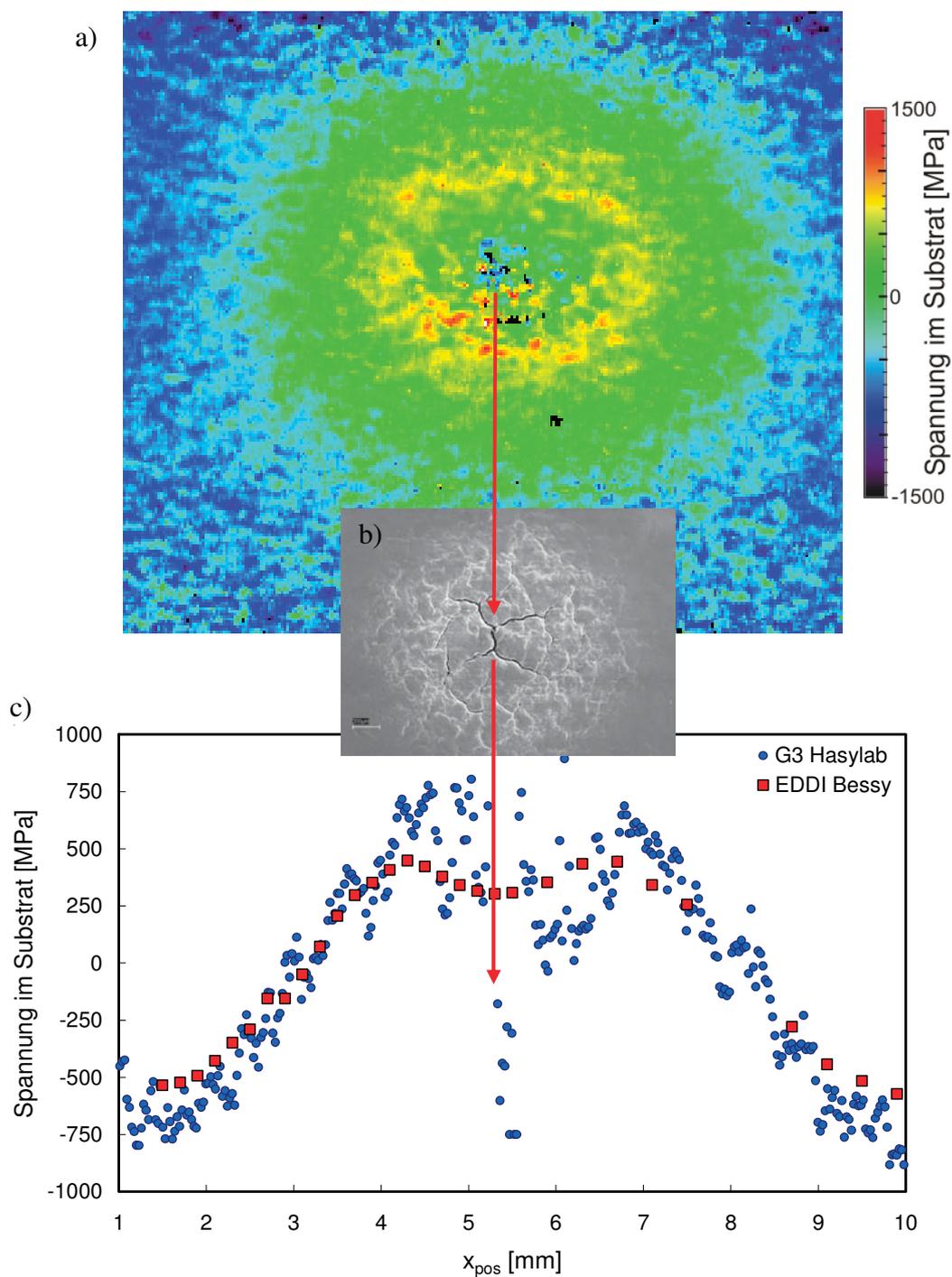


Abb. 55 Vergleich: 2D-Spannungsverteilung mit SEM-Aufnahme

a) 2D-Spannungskarte gemessen an der G3-Beamline

b) SEM-Aufnahme

c) Linienscan: gemessen an der EDDI-Beamline (rot) und G3-Beamline (blau)

Deutlich zu erkennen ist der Bereich plastischer Verformung. Auch Risse und deren lokal stark unterschiedlicher Spannungszustand sind zu erkennen.

4.4. IN-SITU THERMOCYCLES MIT LASERZYKLIERTEN PROBEN

In Ergänzung zu den schnellen Zyklen mit Hilfe des Lasers wurden *in-situ* Experimente mittels der von Anton Paar GmbH hergestellten Thermokammer DHS 1100 durchgeführt. Ziel der *in-situ* Thermozyklen ist die Beschreibung der Spannungsrelaxation infolge von Ausheilmechanismen, sowie die Klärung, ob durch das Laserzyklieren bereits Ausheilmechanismen aktiviert wurden.

4.4.1. VERHALTEN DER SCHICHT IM „AS DEPOSITED“ ZUSTAND

In der Literatur sind mit Ausnahme von Bielawski [18] und Martinschitz [19] keine Hochtemperatur- Spannungsmessungen in einer Hartstoffschicht auf Stahl veröffentlicht. Die Vorgänge in der CrN-Schicht auf einem Si(100)-Einkristall werden beispielsweise von Mitterer [3] beschrieben. Allen hier angeführten Quellen ist gemein, dass die thermische Zyklisierung nur bis 330°C bzw. 550°C für ein Stahlsubstrat und 650°C im Falle des Siliziums erfolgt ist.

Zur Untersuchung der Schichteigenschaften und des Substrateinflusses auf diese wurden Schichten auf unterschiedlichen Substraten geheizt. Die isotherm durchgeführten Spannungsmessungen erfolgten in einem Bereich zwischen 50°C bis 800°C mit einer Schrittweite von 50°C und einer Haltedauer pro Temperaturschritt von circa 10 Minuten.

Der in Abb. 56 gezeigte Spannungs-Temperatur Verlauf ist typisch für eine PVD-Hartstoffschicht. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat kommt es im Bereich (1) zu einem linearen Spannungsabbau in der Schicht. Dieses Verhalten wird auch als linear thermoelastische Spannungsänderung bezeichnet. Ab der Beschichtungstemperatur (2) beginnen Defekte – beispielsweise Leerstellen und Zwischengitteratome – in der Schicht auszuheilen, wodurch die Druckspannungen zunehmend relaxieren. Die Abkühlung (3) erfolgt wiederum linear thermoelastisch.

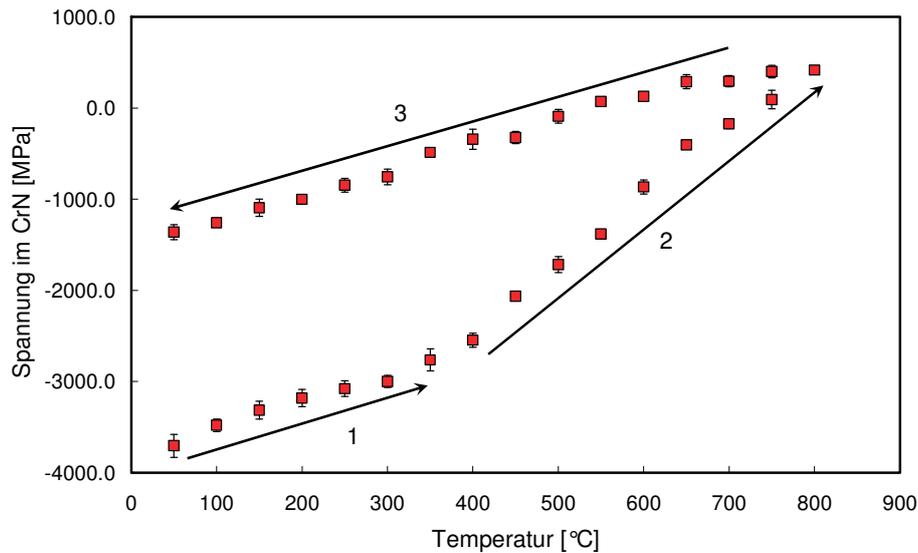


Abb. 56 Thermocycle CrN auf W300 gemessen am Seifert

Einteilung in die Bereiche: 1) linear thermoelastisches Heizen, 2) Ausheilen von Defekten, 3) linear thermoelastisches Kühlen; $t_{\text{gesamt}} = 6\text{h}$

Somit ist der Spannungs-Temperatur Verlauf von der gewählten Werkstoffpaarung abhängig. Im Anhang befindet sich eine Tabelle mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Substrate sowie dem daraus errechneten Ausdehnungskoeffizienten der Schicht. Die in Abb. 57 dargestellten Substrate wurden mit Ausnahme des Si-Substrats gleichzeitig beschichtet. Dieses entstammt einer anderen Beschichtungscharge mit gleichen Parametern.

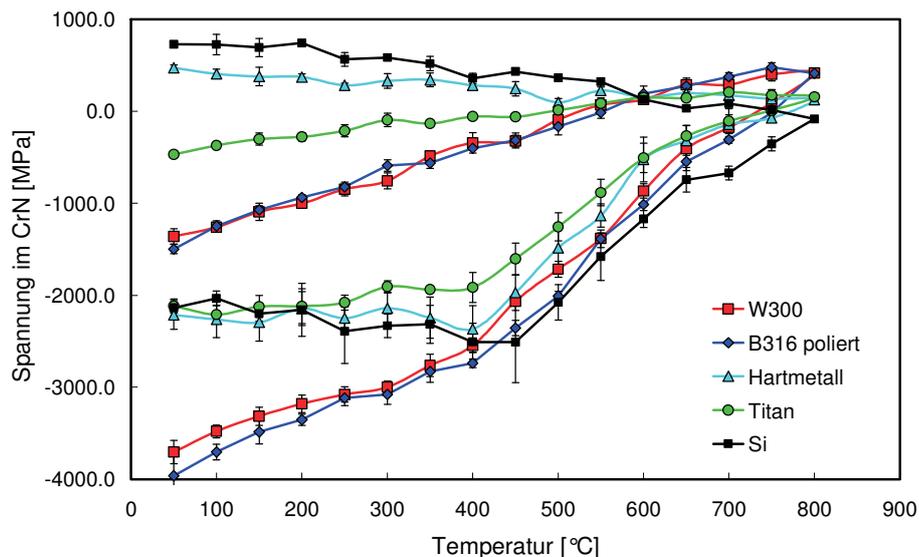


Abb. 57 Thermocycle von CrN auf unterschiedlichen Substraten

Die variierende Steigung in den linear thermoelastischen Bereichen ist durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht bedingt.

Nun ist insbesondere die Änderung der Spannung durch die von Mitterer [17] beschriebenen Ausheilmechanismen von Interesse. Hierfür wird der nicht thermoelastisch bedingte Teil der Spannungsänderung $\Delta\sigma$ über der Temperatur aufgetragen (Abb. 58a).

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 - M \cdot \Delta\alpha_T \cdot \Delta T$$

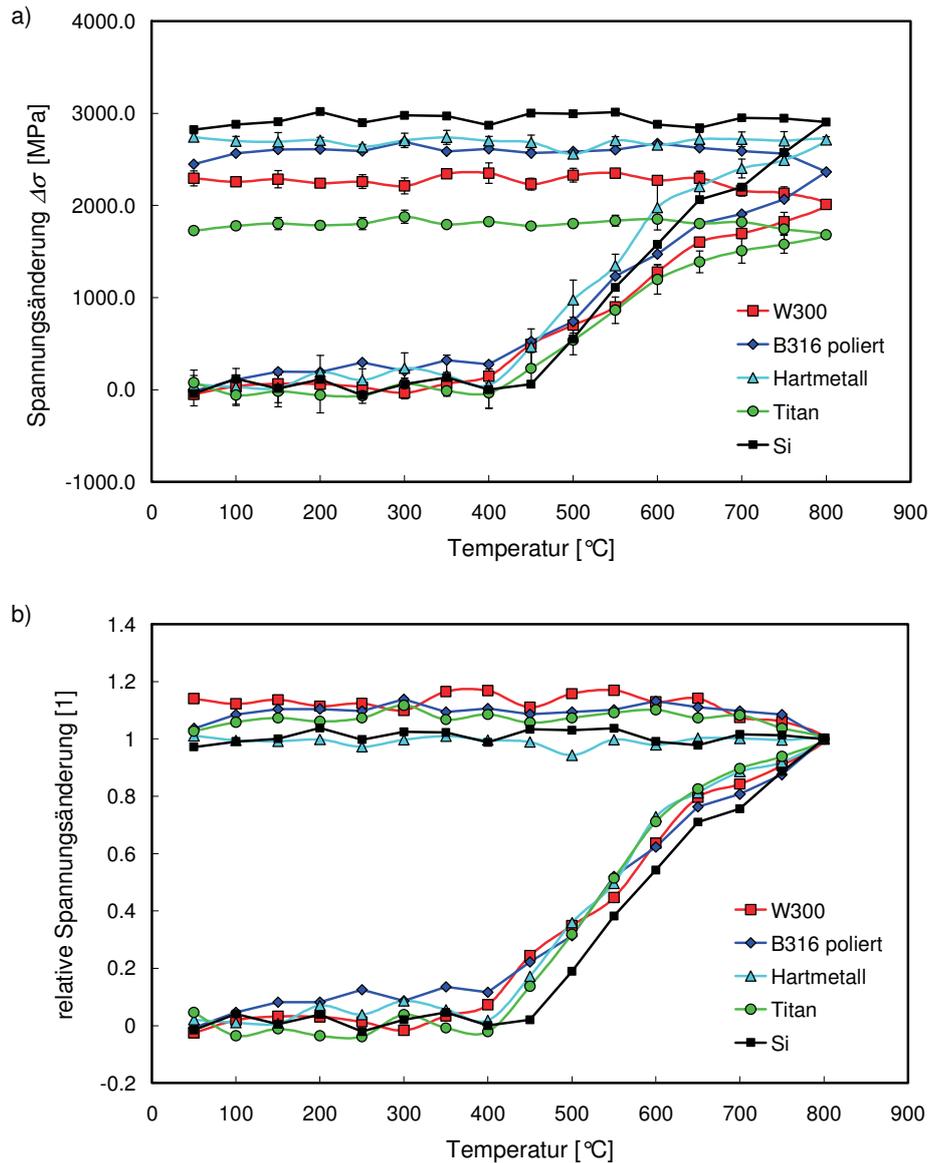


Abb. 58 Thermocycle von CrN auf unterschiedlichen Substraten

a) Spannungsänderung $\Delta\sigma$ von CrN: $\Delta\sigma$ ist ein Maß für die Ausheilung von Defekten
 b) normierte Spannungsänderung: Normiert wurde auf jenen Spannungswert bei maximaler Temperatur (800°C), entspricht vollständiger Relaxation.

Durch die Normierung der Spannungsänderung kann teilweise auf den Einfluss des Substrats geschlossen werden. Zusammengefasst lässt sich aus den Abb. 57 und Abb. 58 das Verhalten einer „as deposited“ Schicht wie folgt beschreiben:

- Die Ausheilmechanismen starten bei etwa 400°C (Beschichtungstemperatur 350°C). Diese Beobachtung wird neben Mitterer [3] durch viele weitere Quellen bestätigt und beschrieben.
- Der Bereich (2) kann wiederum in zwei Abschnitte geteilt werden: Von 400°C bis 650°C erfolgt die Spannungsrelaxation schneller als im Bereich zwischen 650°C und 800°C. Dieses Verhalten wurde nach einer Literatur-Recherche bisher noch nicht beobachtet.
- Das Auftreten der einzelnen Ausheilmechanismen ist unabhängig vom Substrattyp. Auch diese Beobachtungen wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben.

4.4.2. VERGLEICH EINES POLIERTEN UND EINES „AS DELIVERED“ SUBSTRATES

Im Falle des B316 wurden sowohl elektrolytisch polierte als auch Proben im Auslieferungszustand mit hoher Oberflächenrauheit beschichtet. Die Schicht auf den elektrolytisch polierten Proben weist das zuvor gezeigte Verhalten (Abb. 59) auf. Bei den beschichteten B316 Proben mit hoher Oberflächenrauheit sind einige Unterschiede gegenüber polierten Oberflächen zu bemerken:

- Die Spannung bei Raumtemperatur ist niedriger.
- Die Steigung des Spannung-Temperatur Verlaufs im linear thermoelastischen Bereich ist kleiner als in der polierten Probe.
- Ausheilprozesse starten erst bei höheren Temperaturen.
- Ab 650°C kommt es zur Bildung eines Plateaus.

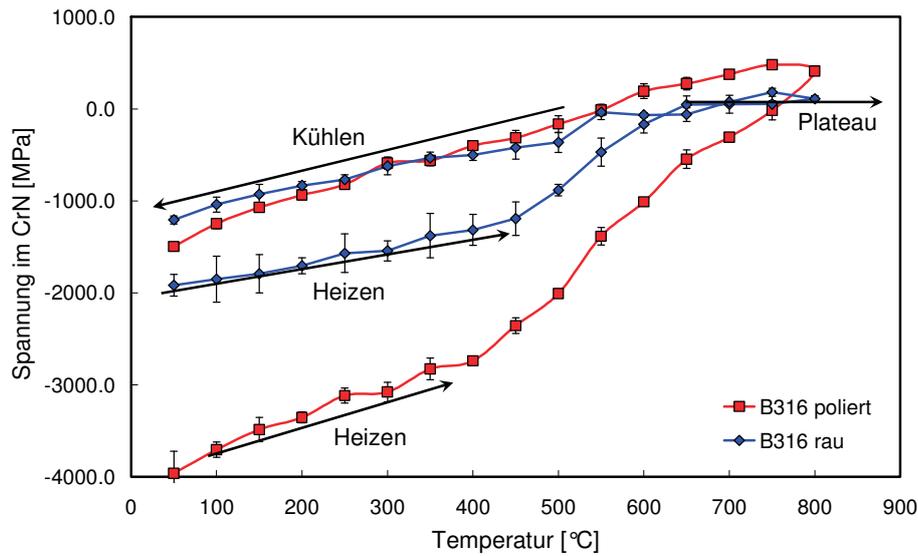


Abb. 59 Thermocycle von CrN auf B316 mit unterschiedlicher Rauheit

Das Substrat wurde einerseits elektrolytisch poliert und beschichtet bzw. andererseits im Auslieferungszustand beschichtet. Die Schichtabscheidung wurde gleichzeitig durchgeführt.

Ein Grund für die unterschiedlichen Spannungen bei Raumtemperatur ist die große Rauigkeit des nicht polierten Substrates. Weiters spielt die ungleiche Textur der Proben eine große Rolle, die ihrerseits wiederum eine Folge der Oberflächenrauheit ist. Im Falle des polierten Substrates liegt in der CrN-Schicht eine $\langle 100 \rangle$ Fasertextur, im Falle des rauhen Substrates eine $\langle 111 \rangle$ Fasertextur mit einer zusätzlichen Faser-Komponente vor. Dieser Texturunterschied führt einerseits zu einem anderen Verhalten während des thermischen Zyklierens, andererseits ändern sich dadurch die gemittelten Röntgenographischen-Elastischen-Konstanten (REKs) nach Hill. Der Unterschied von $\frac{1}{2}S_2$ beträgt bei einer angenommenen Faser-Halbwertsbreite von 15 Grad circa 20 Prozent.

Durch die Berücksichtigung der Texturabhängigkeit der REKs kann zwar der große Unterschied der Spannungen bei Raumtemperatur nicht erklärt werden, die Steigung im linear elastischen Bereich ist jedoch bei Verwendung der texturabhängigen REKs gleich.

Die Bildung des Plateaus kann mehrere Gründe haben:

- Die in der Schicht immanenten Zugspannungen können zu Mikrorissen führen. Diese verhindern ein weiteres Ansteigen der Spannungen. Dadurch kann erklärt werden, warum auch beim Abkühlen die Spannungen dem Plateau folgen.
- Teilweise wird Korngrenzgleiten für ein Plateau verantwortlich gemacht, jedoch findet sich in der Literatur kein Hinweis auf die Möglichkeit des Abgleitens von

Korngrenzen in einer Hartstoffschicht wie CrN. Gegen ein Korngrenzabgleiten spricht der Abkühlvorgang bei hohen Temperaturen, bei dem die Spannungen diesem Plateau folgen. Ein Korngrenzgleiten wäre experimentell schwer nachweisbar.

- Eine Texturänderung bei höherer Temperatur wird oftmals als ein möglicher Relaxationsmechanismus angesehen. Die inversen Polfiguren im Anhang lassen ein derartiges Verhalten auch vermuten, eine genaue Aussage auf Basis der gemessenen Polfiguren ist jedoch nicht möglich. Fraglich ist, ob in diesem Fall der Abkühlvorgang dem Plateau folgen kann.
- Eine Phasenumwandlung im Substrat oder in der Schicht kann aufgrund der in Abb. 60 gezeigten EDDI-Spektren ausgeschlossen werden. Die auftretenden Peaks wandern zwar zu niedrigeren Energiewerten, es treten jedoch keine neuen Peaks auf. Dadurch ist eine Phasenumwandlung ausgeschlossen.

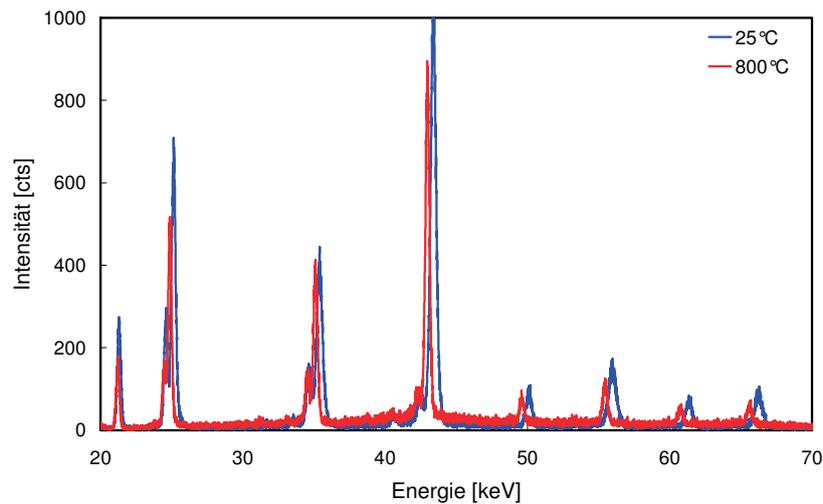


Abb. 60 Spektrum von CrN auf B316 bei unterschiedlichen Temperaturen Detektorspektrum gemessen an der EDDI-Beamline. Zu erkennen ist eine Peakverschiebung zu niedrigeren Energiewerten. Durch das Heizen erscheinen keine neuen Diffraktionspeaks, daher kann eine Phasenumwandlung ausgeschlossen werden.

4.4.3. VERHALTEN EINER LASERZYKLIERTEN PROBE

Analog zu den „jungfräulichen“ Schichten wurden auch die laserzyklierten während eines Thermocycles gemessen. Die Messungen erfolgten einerseits an der EDDI-Beamline in Berlin, andererseits im Labor des Erich Schmid Instituts in Leoben.

An der EDDI-Beamline wurde hierfür eine Probe geheizt und abwechselnd die Spannung im Laserspot und in der unbeeinflussten Zone gemessen. Die Schrittweite der Temperatur betrug wiederum 50°C , die Haltedauer pro Temperatur etwa 15 Minuten.

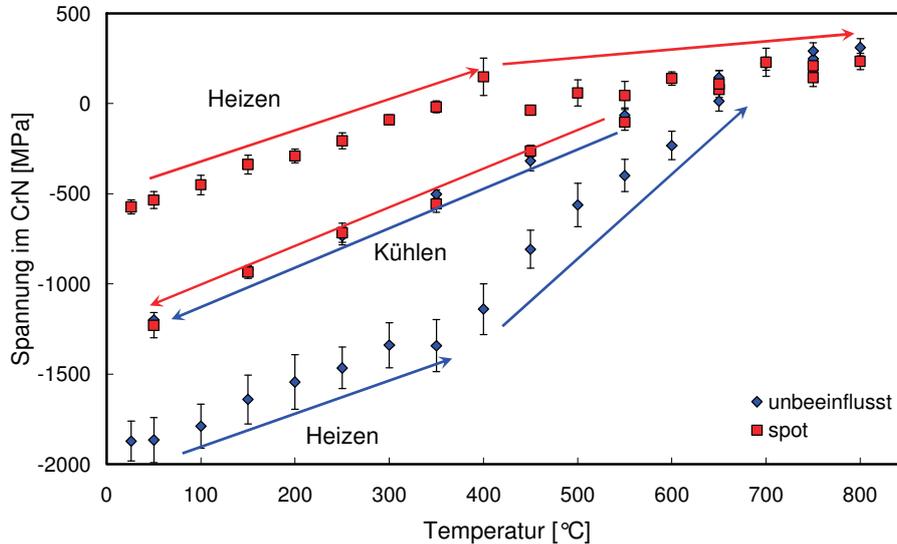


Abb. 61 Thermozyklus einer laserzyklierten B316 Probe

Gezeigt wird zum Einen die Spannungsänderung in einem unbeeinflussten Bereich, zum Anderen die Spannungsänderung im Zentrum des Laserspots (10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$).

Durch das thermische Zyklieren mittels Laser wurden die Druckspannungen in der Schicht abgebaut. Der Spannungsabbau ist wesentlich größer als bei einer reinen Wärmebehandlung mit langer Haltedauer. Die Schädigung des Schicht-Substrat Verbundes kann daher unmöglich ausschließlich temperaturbedingt sein. Es muss demzufolge zu einer weiteren Schädigung des Verbundes kommen. Beispiel hierfür ist die zuvor diskutierte Plastifizierung des Substrats.

Weiters ist zu beobachten, dass ab einer Temperatur von 650°C die Spannungen in der Schicht unabhängig von deren Vorgeschichte sind. Dieses Verhalten wurde im Labor des Erich Schmid Institutes an allen gemessenen Proben bestätigt (Anhang).

4.4.4. IN-SITU THERMOZYKLUS: VERHALTEN DES SUBSTRATS

Das Verhalten des Substrats konnte aufgrund der niedrigen Eindringtiefe der Cu-K α -Strahlung nur an der EDDI-Beamline gemessen werden.

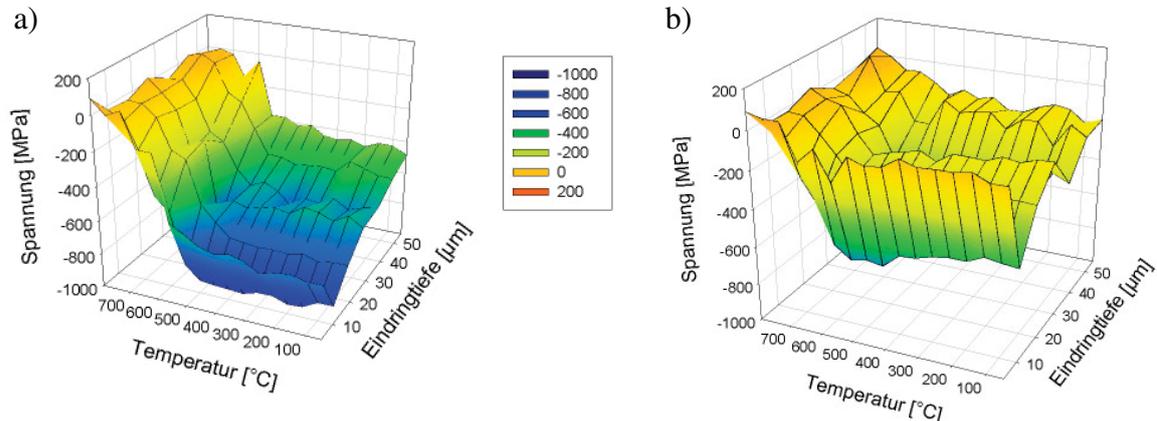


Abb. 62 Thermozyklus einer laserzyklierten B316 Probe

Gezeigt wird zum Einen a) die Spannungsänderung im Substrat im unbeeinflussten Bereich, zum Anderen b) die Spannungsänderung im Zentrum des Laserspots, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$.

Wie bereits in Kapitel 4.2.3 gezeigt, relaxiert der Spannungsgradient in Oberflächennähe durch Laserzyklieren am stärksten. Zyklert man eine Probe 10.000-mal, so herrscht ab einer Tiefe von $15\mu\text{m}$ ein Spannungsgradient, wie er durch eine isotherme Wärmebehandlung bei 650°C eingestellt werden kann. Die Änderungen im Substrat lassen sich einfach beschreiben:

- Die Spannungen am Interface bei Raumtemperatur sind bereits durch das Zyklieren mittels Laser vollständig abgebaut.
- Die Druckspannungen in einer Tiefe größer $15\mu\text{m}$ steigen mit zunehmender Temperatur bis ca. 650°C an.
- Ab 650°C relaxieren diese Druckspannungen im Substrat.

Somit werden die Spannungen im Substrat durch zwei Effekte bestimmt. Einerseits ist die während der Vorversuche bestimmte Spannungsrelaxation des Substrats maßgeblich für den Temperaturbereich über 650°C . Unterhalb dieser Temperatur wurden die Substratspannungen bereits teilweise durch den Laser abgebaut. Andererseits kam es durch die kurze Zeit während der Laserbehandlung zu keiner vollständigen Erholung von

Defekten in der Schicht, wodurch es zum Spannungsabfall im Bereich nahe des Interfaces (zwischen 50 und 100MPa) kommt.

4.4.4.1. AUSWIRKUNG DES LASERZYKLIERENS AUF DIE AUSHEILMECHANISMEN IN DER SCHICHT

Abb. 62 lässt vermuten, dass es in der Schicht zum Ausheilen von Defekten kommt. Da die Vorgänge, die während eines Ausheilvorganges in der Schicht stattfinden nicht genau bekannt sind, ist es schwierig ein Ausheilen von Defekten nachzuweisen.

Eine erste Abschätzung basiert auf folgender Überlegung:

Die Ausheilmechanismen bedingen einen Materietransport. Dieser wird durch Diffusion von Leerstellen realisiert. Als Maß für den Materietransport wird daher die Einstein'sche Diffusionslänge herangezogen.

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{q}{kT}} \quad (20)$$

$$\bar{x} = \sqrt{4 \cdot D(T) \cdot t} \quad (21)$$

Da jedoch die Temperatur nicht als konstant angenommen werden kann, muss der Diffusionsweg durch Gleichung (22) angenähert werden.

$$\bar{x} = \sqrt{4 \cdot \sum_i D_i(T) \cdot t_i} \quad (22)$$

Die Diffusionskonstante bzw. die Aktivierungsenergie ist für CrN, vor allem für eine gesputterte Schicht mit -80V Biasspannung, welche sich nicht im Gleichgewicht befindet, nicht bekannt. Weiters ist fraglich, ob die Diffusion über das Volumen oder doch über Korngrenzen abläuft. Tatsache ist jedoch, dass für den Vergleich der Diffusionswege bei gleicher Mikrostruktur weder die Kenntnis der Diffusionsmechanismen noch die der Diffusionskonstante und der Aktivierungsenergie von Bedeutung ist (Abb. 63a,b).

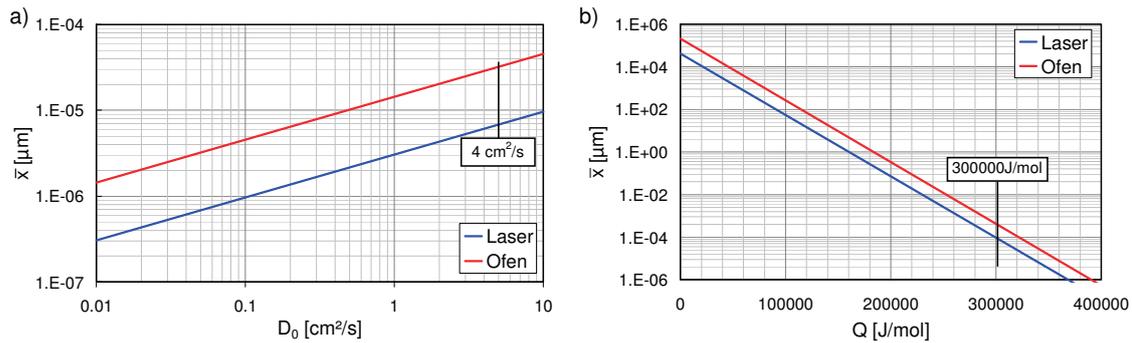


Abb. 63 Vergleich des Diffusionswege

Vergleich der Diffusionswege zum Einen infolge des Zyklrierens mittels Laser, zum Anderen durch den Messzyklus im Ofen in Abhängigkeit a) der Diffusionskonstante und b) der Aktivierungsenergie. Annahme: Haltezeit des Ofens 10min/Temperatur, Schrittweite 50°C , Laser 10.000 Zyklen mit $T_{max} = 650^\circ\text{C}$

Demnach wird durch die Heizung im Ofen der Einsteinsche Diffusionsweg stets länger als durch 10.000-maliges Zyklrieren sein. Schätzt man die Diffusionskonstante und die Aktivierungsenergie für einen keramischen Werkstoff ab, so bedarf es zumindestens 10^{12} Lastwechsel um die gleiche Diffusionslänge wie während eines *in-situ* Thermozyklus (Ofenzyklus) zu erreichen.

Die hier angestellten Überlegungen sind natürlich nur eine Näherung. Der Einfluss von Randbedingungen – beispielsweise der stark unterschiedliche Spannungszustand – ist nicht bekannt und kann daher nicht in die Berechnung einfließen. Dennoch zeigt diese erste Abschätzung, dass Ausheilmechanismen auf Basis von Diffusion beim Laserzyklrieren eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu den quasiisothermen Experimenten im Ofen einnehmen.

4.5. KORRELATION DER PEAKFORM MIT DER MIKROHÄRTE

Festigkeitssteigerung in polykristallinen Werkstoffen kann durch die unterschiedlichsten Mechanismen [20] erreicht werden. Beispiele hierfür sind Legieren, Feinkornhärten, Kaltverfestigen, Dispersions- und Ausscheidungshärten und schließlich noch die Umwandlungshärtung. Bei einer Temperatur von 650°C kann im Falle des Laserzyklirens nur die Kaltverfestigung einen wesentlichen Beitrag zur Festigkeitssteigerung liefern, diese ist der Wurzel aus der Versetzungsdichte proportional:

$$\Delta\tau \propto \sqrt{\rho} \quad (23)$$

Durch das Plastifizieren des Werkstoffs werden neue Versetzungen, beispielsweise an einer Frank-Read-Quelle [20], generiert. Diese wechselwirken nun aber mit den bereits bestehenden, wodurch allgemein die Versetzungsbewegung erschwert wird.

4.5.1. BESTIMMUNG DER VERSETZUNGSDICHTE

Die Versetzungsdichte kann prinzipiell über die „Ätzgrübchenmethode“ oder mit einem TEM bestimmt werden, der Aufwand hierfür ist jedoch enorm. Eine weitere Möglichkeit bietet die Peakformanalyse der Röntgendiffrakometrie, welche teilweise nicht ganz unumstritten ist:

Die erste und einfachste Abschätzung kann mit Hilfe der Peak-Halbwertsbreite (FWHM) oder der integralen Breite (I_b) gemacht werden. Ein perfekter, unendlich ausgedehnter Einkristall – welcher zusätzlich keine Gitterfehler aufweist – hat einen scharfen Diffraktionspeak. Werden jedoch Versetzungen eingebaut, so ist das Gitter lokal verzerrt, der Peak weist eine etwas größere Breite auf. Auch wenn die Größe des Einkristalls abnimmt, kommt es zur Verbreiterung des Peaks.

Abb. 64 zeigt zum Einen die Spannung im Substrat, zum Anderen aber auch die Breite des Diffraktionspeaks (Integrale Breite I_b) als Funktion des Ortes. Je breiter der Diffraktionspeak, umso größer ist die Versetzungsdichte und somit die Festigkeit.

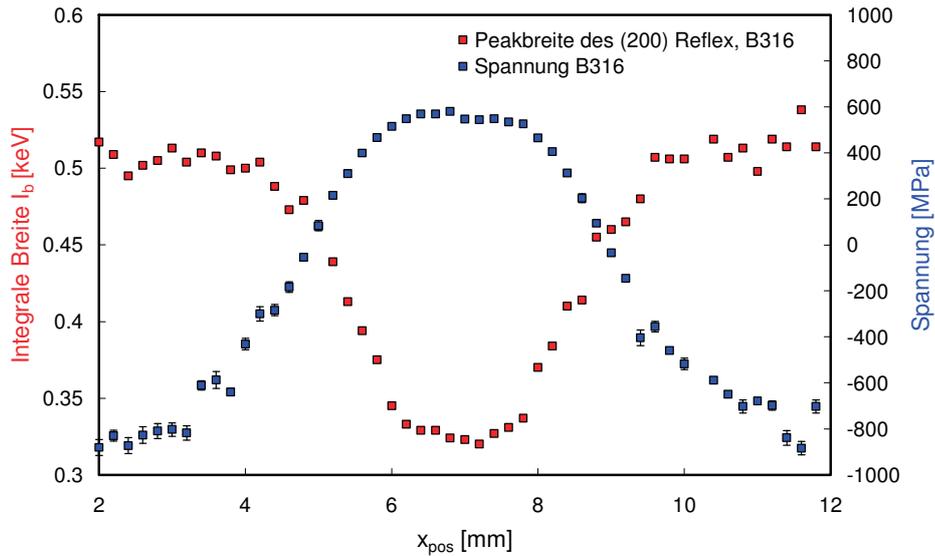


Abb. 64 Linienscan: Breite des Diffraktionspeaks als Funktion des Orts

Die Breite des Diffraktionspeaks ändert sich durch das Laserzyklieren. Beschichtetes B316, 30.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$, Pulsdauer 2s, Pulspause 3s. Die Fehlerbalken einiger Spannungswerte sind kleiner als die Datenpunkte.

Die Breite allein ist nicht aussagekräftig, da – wie angedeutet – sehr viele Parameter Einfluss auf die Peakbreite haben. Es ist jedoch möglich, mit Hilfe des Williamson Hall Plots [21], [22] bzw. des modifizierten Williamson Hall Plots [23] diese Einflussparameter voneinander zu trennen. Hierfür wird im Wesentlichen die Peakbreite über den Streuvektor aufgetragen. Die Steigung im Williamson Hall Plot ist proportional zur Wurzel der Versetzungsdichte, der Achsenabschnitt proportional zur Korngröße.

Abb. 65 zeigt den modifizierten Williamson Hall Plot einer beschichteten und bestrahlten B316 Probe. Die Defektdichte ist in der vom Laser unbeeinflussten Zone groß, im Laserzentrum hingegen klein.

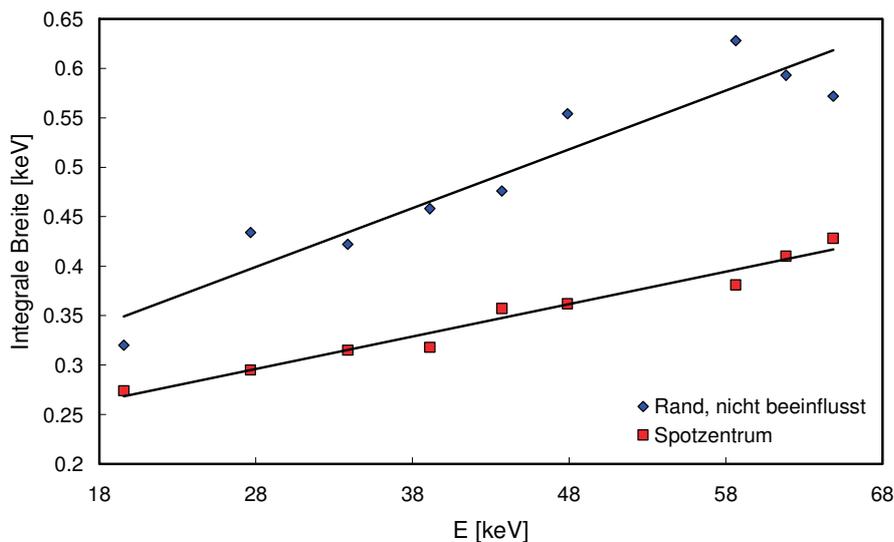


Abb. 65 Modifizierter Williamson Hall Plot einer beschichteten B316 Probe
Die Steigung ist proportional der Defektdichte im Substrat. 30.000 Zyklen,
 $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$, Pulsdauer 2s, Pulspause 3s.

Die Peakbreite ist dabei korrigiert, indem die instrumentelle Peakbreite, welche mit Hilfe von Gold-, Wolfram- und LaB_6 -Standard bestimmt wurde, abgezogen wurde. Durch Berechnung der Kontrastfaktoren der einzelnen Versetzungen würden nach [24] sogar Auftrennung der Dichte von Stufen- und Schraubenversetzung möglich sein. Dies ist äußerst kompliziert und in der Literatur nicht ganz unumstritten. Obwohl die energiedispersive Diffraktion per se eine große instrumentelle Breite besitzt, würden die vorliegenden Daten zumindest eine Abschätzung zulassen.

Um der mühsamen Rechnung zu entgehen, wird an Stelle der Versetzungsdichte lediglich die Steigung im Williamson-Hall-Plot ermittelt. Eine relative Änderung dieser entspricht der relativen Änderung der Versetzungsdichte.

4.5.2. VERGLEICH MIT NANOINDENTIERUNG

Auf Basis der gemessenen Reflexe an der EDDI-Beamline kann nun an jeder gemessenen x-Position im Laserspot der Williamson Hall Plot angefertigt werden. Die Defektdichte wird im Anschluss mit den Mikrohärtmessungen des Nanoindenters verglichen (Abb. 66a).

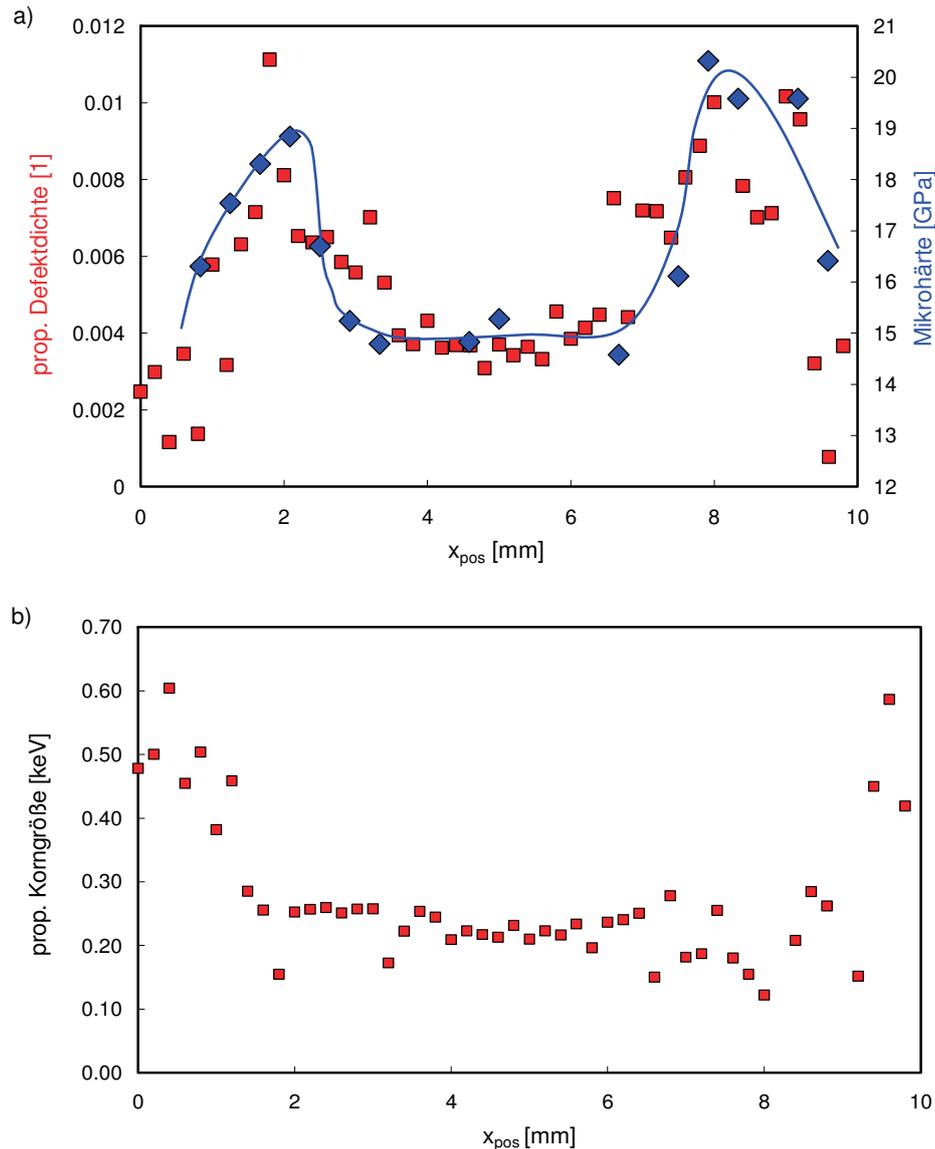


Abb. 66 Korrelation der Defektdichte und Korngröße mit der Mikrohärtigkeit a) Korrelation der Defektdichte mit der Mikrohärtigkeit: Die Defektdichte ist proportional der Steigung im modifizierten Williamson-Hall-Plot. b) Änderung der Korngröße, 10.000-mal zyklisiert, $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$, Pulsdauer = 2s, Pulspause = 3s

Der Verlauf von Mikrohärtigkeit und Defektdichte stimmen demnach überein. Diese ist am Rand der Probe niedrig, erreicht bei einem Durchmesser von ca. 6mm ihr Maximum und sinkt im Zentrum des Spots wieder ab. Weiters ist auch die Korngröße im Zentrum des Spots wesentlich geringer als am Rand. Der Einfluss der Prüfkraft auf die Mikrohärtigkeit eines Schicht-Substrat-Verbundes ist generell nicht vollständig geklärt und aktuell Gegenstand mehrerer Untersuchungen [25, 26].

5. DISKUSSION

Die einzelnen Ergebnisse wurden bereits zuvor diskutiert. In diesem Kapitel werden die Einzelergebnisse miteinander kombiniert und dadurch das Ermüdungsverhalten eines Schicht-Substrat Verbundes beschrieben.

5.1. ERMÜDUNG DES SCHICHT-SUBSTRAT VERBUNDES

Wie bereits einleitend erwähnt, zeigen beschichtete Proben ein wesentlich besseres thermisches Ermüdungsverhalten als unbeschichtete. Dies kann auf die Behinderung von Versetzungen und den Aufstau derselben im Substrat durch die Schicht erklärt werden. Dieser Mechanismus wird unter anderem von Tushinsky [9] wie in Abb. 67 beschrieben.

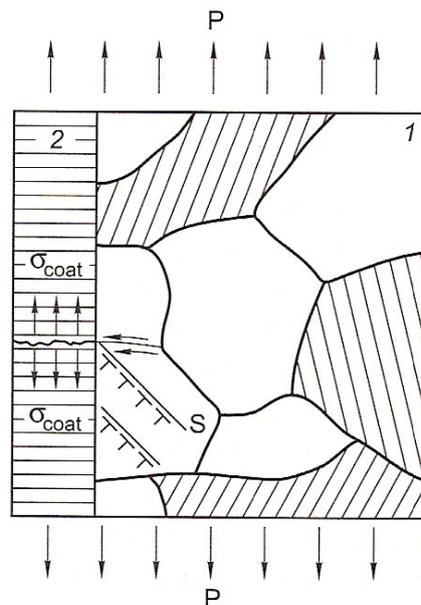


Abb. 67 Versetzungsaufstau im Substrat

Versetzungen im Substrat (1) können durch die Schicht (2) nicht an die Probenoberfläche laufen. Die Schicht kann auf diese Art die Festigkeit und die Dauerfestigkeit des Verbundes steigern. [9] S: Gleitbande, P: Belastungsrichtung

Weist die Schicht eine ausreichende Zähigkeit auf, so werden in dieser trotz des Versetzungsaufbaus keine Risse entstehen. Versetzungen, die normalerweise an die Oberfläche laufen würden, werden blockiert. Die Schicht kann so auch bei zyklischer Beanspruchung den Grundwerkstoff schützen.

Die in Kapitel 4.2.3 präsentierten Messergebnisse zeigen, dass die Schichtspannungen nur dann abgebaut werden, wenn das Substrat plastifiziert. Betrachten wir zuerst den Fall des nicht plastifizierenden Substrats (Abb. 68, blau): Die Spannungen folgen der linear thermoelastischen Geraden. Die kurze Zeit bei hoher Temperatur reicht zum Ausheilen der Defekte durch Diffusion in der Schicht nicht aus. Die Schicht steht während des gesamten Zykluses unter Druckspannung, das heißt, sie ist schwellend beansprucht. Das Öffnen eines Risses ist daher ausgeschlossen. Warum es zum leichten Ansteigen der bei Raumtemperatur gemessenen Druckspannungen in der Schicht kommt, ist nicht bekannt.

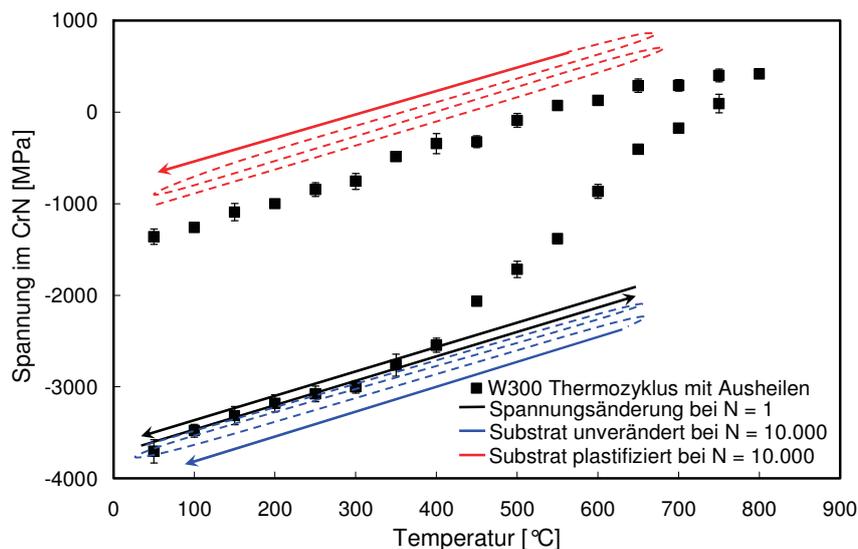


Abb. 68 Vergleich: Laserzyklieren mit quasiisothermen Ofenzyklieren
CrN auf W300: Spannungs-Temperatur-Verlauf eines achtstündigen Thermozykluses, so wie in Abb. 56 gezeigt. Zusätzlich ist schematisch der Spannungs-Temperaturverlauf während des Laserzyklierens für ein nicht-plastifizierendes (blau) und ein plastifizierendes Substrat (rot) gezeigt.

Kommt es zur Plastifizierung des Substrats, so werden die Spannungen in der Schicht abgebaut, obwohl die Schicht genau die gleiche Temperatur-Beanspruchung wie im vorigen Fall hinnehmen musste. Demnach ist auch hier das Ausheilen von Defekten nicht oder nur im gleichen Rahmen wie zuvor möglich. Der Spannungsabbau muss auf einen anderen Mechanismus basieren. Diese Theorie wird auch durch die Thermocycles von bereits laserzyklierten Proben (Abb. 61) untermauert: Durch das Laserzyklieren sinken die Druckspannungen in der Schicht auf einen Raumtemperaturwert, der allein durch das Ausheilen von Defekten nie erreicht werden könnte. Durch eine Wärmebehandlung werden stets die gleichen Spannungswerte – unabhängig von der Vorgeschichte des Materials – erreicht (Abb. 61).

Betrachtet man die SEM-Aufnahmen sowie die lichtmikroskopischen Aufnahmen der zyklerten Proben, so stellt man eine Änderung der Oberflächen-Morphologie fest. Diese ist, wie in Abb. 32 bereits dargestellt wurde, wellig und weist hügelartige Erhöhungen auf. Dadurch kann die Schicht Spannungen abbauen. Die hügelartigen Erhebungen können beispielsweise durch Bildung von Extrusionen und Intrusionen im Substrat entstehen. Für eine genauere Beschreibung wären Querschnittspräparationen mit Hilfe eines FIB notwendig.

Die Spannungsrelaxation durch die Bildung von Hügeln führt im Falle perfekter Schichthaftung zu einer weiteren Schädigung: Die linear thermoelastische Gerade wird parallel zu niedrigeren Druckspannungen verschoben. Dadurch ist die Schicht während eines Zyklus nicht mehr ausschließlich auf Druck, sondern wechselnd beansprucht, wodurch wiederum Rissbrücken zerstört werden und im Extremfall sogar Risse allein durch die hohen Zugspannungen entstehen können.

Betrachtet man die Spannungen im Substrat (Abb. 35), so kommt es – wie einleitend beschrieben – zur Ausbildung von Zugeigenstress in der Mitte des Laserspots. Obwohl diese – abhängig von der Pulsdauer – nach wenigen Zyklen bereits ihr Plateau erreichen, relaxieren die Spannungen in der Schicht weiter. Unter Berücksichtigung der zuvor gewonnenen Erkenntnisse kann diese Spannungsrelaxation in der Schicht nur durch eine weitere Plastifizierung des Substrats vor sich gehen. In weiterer Folge kommt es entweder zu einer zyklischen Entfestigung des Substrats oder zur Rissbildung im Substrat. Letztere sind an der Oberfläche jedoch nicht sichtbar.

Weiters wurde versucht den Einfluss eines Druckspannungsgradienten, welcher durch Kugelstrahlen eingebracht wurde, auf das Ermüdungsverhalten zu beschreiben. Einerseits kommt es durch das Kugelstrahlen zu einer Kaltverfestigung der Oberfläche. Dies wirkt sich positiv auf das Verhalten aus, ist doch die Plastifizierung des Substrats maßgeblich für die Ermüdung des Werkzeugs verantwortlich. Andererseits wird durch das Kugelstrahlen ein Druckspannungsgradient eingebracht, wodurch die Spannungen eher die Fließgrenze überschreiten. Damit verbunden ist natürlich das frühzeitige Auftreten von Rissen, was insbesondere bei der kugelgestrahlten und unbeschichteten Probe W300sp ($T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$)

leicht ersichtlich ist. Weiters wird durch die Kaltverfestigung die Bruchdehnung im Allgemeinen herabgesetzt.

Durch das 10.000-malige Zyklieren der Proben bei variierender maximaler Zyklustemperatur konnten keine wesentlichen Erkenntnisse über das Ermüdungsverhalten der Schicht gewonnen werden. Bei unterschiedlichen Temperaturen kann es zum Wechsel einzelner Mechanismen kommen. Weiters ist nicht auszuschließen, dass es durch diese extremen Temperaturen von bis zu 800°C zur Erholung sowohl in der Schicht, als auch im Substrat, gekommen ist. Um hier aussagekräftige Schlüsse zu ziehen, müsste die Lastwechselzahl pro maximaler Zyklustemperatur variiert werden.

5.2. GESTALTUNGSRICHTLINIEN

Werkzeuge für den Al-Druckguss, Schneidwerkzeuge und viele andere werden im täglichen Einsatz starken thermischen Wechsellasten unterworfen. Oftmals kommt es zum Werkstoffversagen durch thermische Ermüdung. Durch eine geeignete Wahl der Konstruktion, der Werkstoffe sowie der Herstell- und Prozessparameter kann die thermische Ermüdung hinausgezögert, wenn nicht sogar verhindert werden. Bei Beachtung nachfolgender Empfehlungen, die teilweise schon lange bekannt sind, teilweise aber erst durch die vorliegende Arbeit gefunden wurden, kann die Lebensdauer erhöht werden.

Bei der Konstruktion des Werkzeugs ist zu beachten:

- Ein lokales Erhitzen des Werkzeugs ist zu vermeiden.
- Die Temperaturänderungen sollten so gering wie möglich gehalten werden. Insbesondere kann dies durch ein Erhöhen der Werkzeuggrundtemperatur (Hintergrundtemperatur) erreicht werden. Weiters ist das „Aufspritzen“ von Schmiermittel vor jedem Produktionszyklus so weit wie möglich zu vermeiden. Denkbar wäre eine erhöhte Schmiermitteltemperatur – diese würde aber Schmiermittelsuspensionen basierend auf Wasser ausschließen.

Bei der Herstellung des Werkzeugs und der Wahl des Werkstoffs ist zu beachten:

- Eine hohe Festigkeit des Grundwerkstoffs ist Voraussetzung für eine hohe Werkzeuglebensdauer. Die Schicht selbst schützt den Werkstoff vor dem chemischen Angriff, senkt den Reibkoeffizienten, verhindert „Kleber“ und verbessert durch die gehemmte Versetzungsbewegung auch die Ermüdungseigenschaften. Da jedoch bei dem hier gewählten, realen CrN / Stahl Schichtverbund das Substrat für das Werkstoffversagen verantwortlich ist, kann die Lebensdauer nur durch einen höherfesten Substratwerkstoff verlängert werden.
- Da die plastische Dehnung für das Versagen maßgeblich ist, handelt es sich hier eindeutig um ein Versagen im Bereich der Kurzzeitfestigkeit (LCF). Der Ermüdungsdehnungsexponent nach Manson Coffin sollte bei dem gewählten Werkstoff so niedrig wie möglich sein.
- Weiters senkt eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine niedrige Wärmekapazität die Gefahr der thermischen Ermüdung. Die Wärme wird dadurch schneller verteilt und die auftretenden Spannungen werden niedriger.
- Druckspannungen in Oberflächennähe eines unbeschichteten Substrats fördern die thermische Ermüdung. Aus diesem Grund sollten nach dem Schleifen beziehungsweise Polieren die Spannungen abgebaut werden. Dies kann beispielsweise durch elektrolytisches Polieren realisiert werden.
- Ausheilen von Schichtdefekten ist so weit wie möglich zu vermeiden: Durch Ausheilen werden immanente Druckspannungen der Schicht abgebaut und es entstehen Zugspannungen bei erhöhter Temperatur.

Zusammengefasst sollte der Grundwerkstoff hohe Thermoschockparameter R und R' besitzen sowie einen niedrigen Ermüdungsdehnungsexponenten nach Manson Coffin aufweisen.

$$R = \frac{R_{p0.2} \cdot (1 - \nu)}{\alpha \cdot E} \quad (24)$$

$$R' = \lambda \cdot R \quad (25)$$

6. ANHANG

6.1. THERMISCHE AUSDEHNUNGSKOEFFIZIENTEN

Substrat	α_T : [K ⁻¹]
B316	1.18E-05
W300	1.20E-05
Titan	8.60E-06
Si	3.67E-06
Hartmetall	5.40E-06
CrN	6.32E-06

Tab. 3 Thermische Ausdehnungskoeffizienten für B316, W300, Titan, Silizium und WC-Hartmetall nach [10],[27] mit daraus berechnetem α_T für CrN.

$$\sigma = \sigma_0 + M \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (26)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Delta T} = M \cdot \Delta\alpha = M \cdot \alpha_{Substrat} - M \cdot \alpha_{Schicht} \quad (27)$$

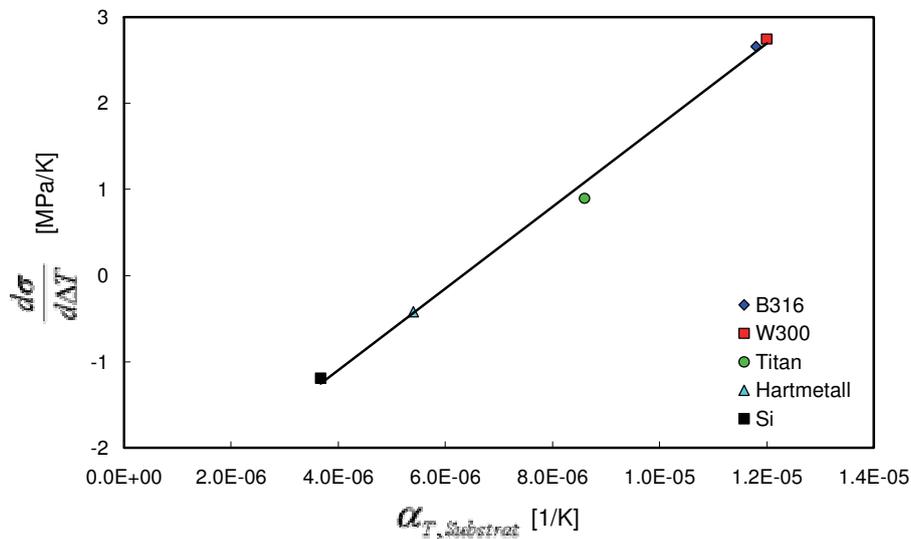


Abb. 69 Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der CrN-Schicht über die Steigung der linear thermoelastischen Gerade.

6.2. AUSGEWÄHLTE BILDER

6.2.1. LICHTMIKROSKOP

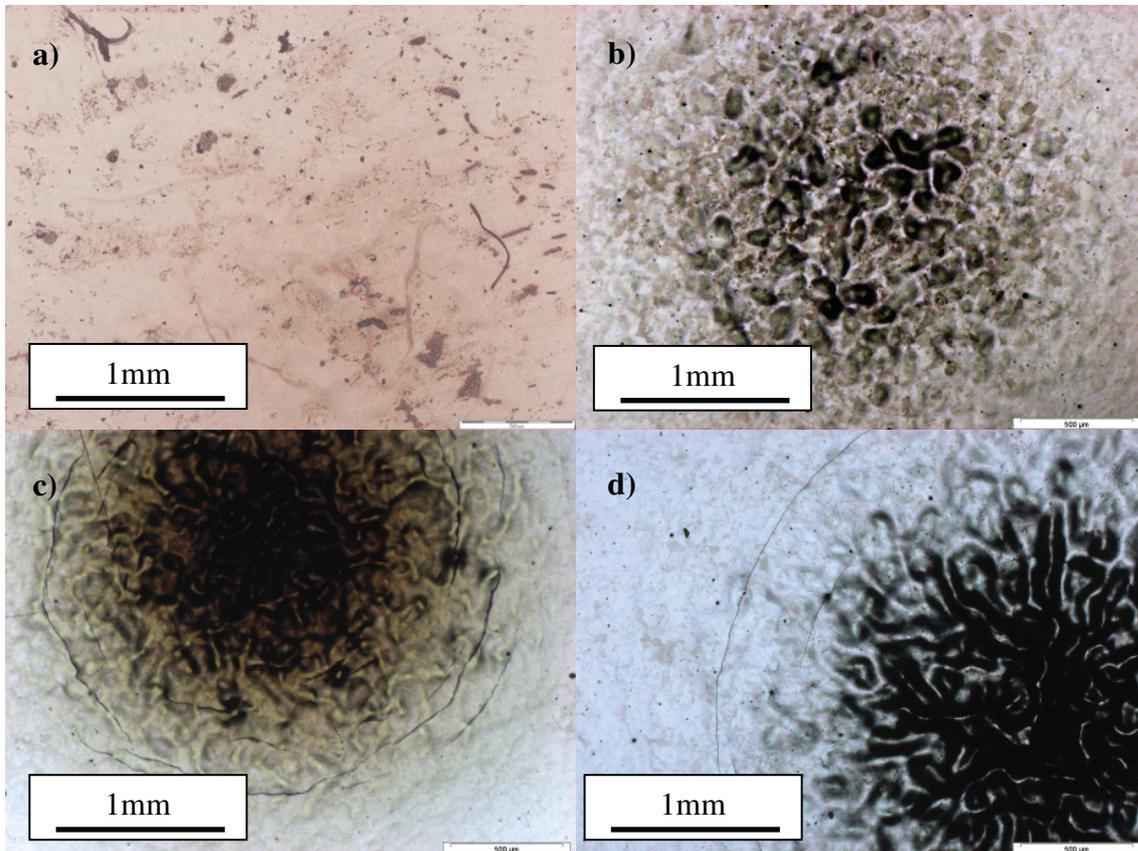


Abb. 70 Lichtmikroskopische Aufnahmen von laserzyklierten Proben
a) beschichtetes W300, 30.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$
b) beschichtetes W300, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 700^{\circ}\text{C}$
c) beschichtetes W300, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 750^{\circ}\text{C}$
d) beschichtetes W300, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$

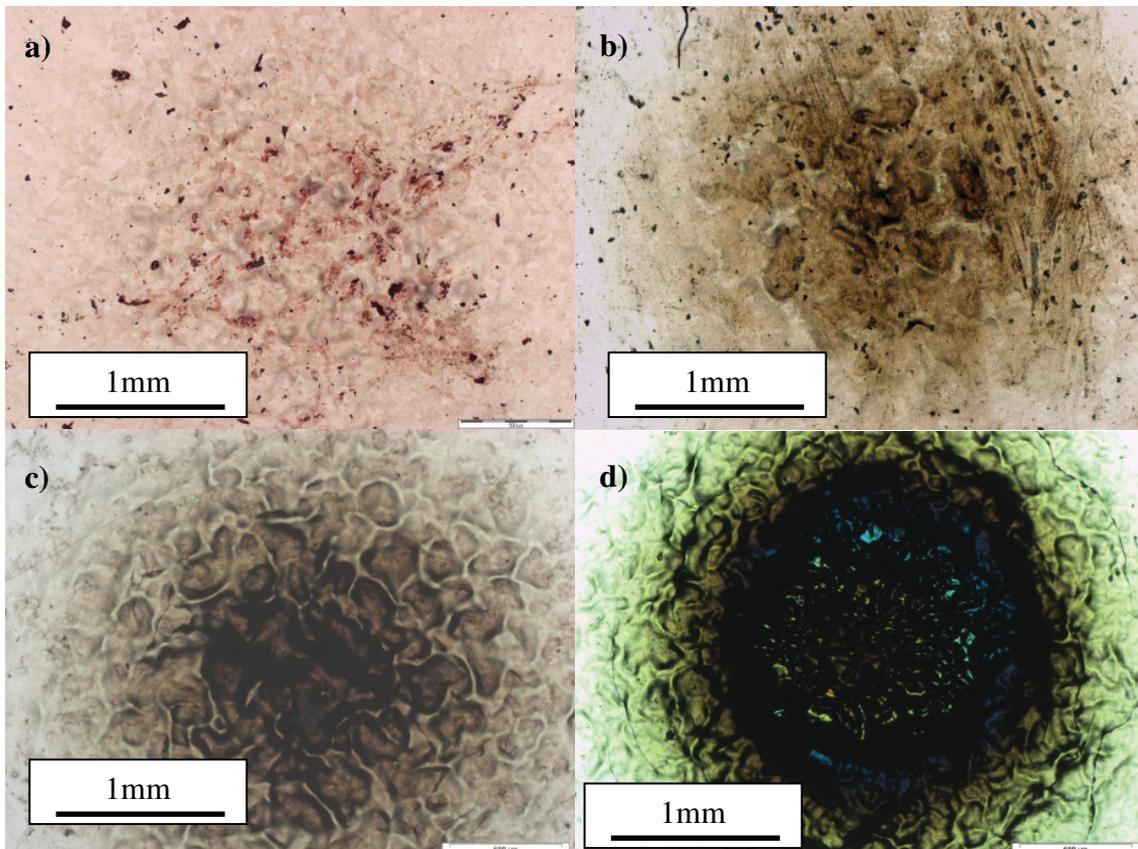


Abb. 71: Lichtmikroskopische Aufnahmen von laserzyklierten Proben

a) beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

b) beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 700^{\circ}\text{C}$

c) beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 750^{\circ}\text{C}$

d) beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$

6.2.2. SEM

Aufnahmen im Bereich des radial verlaufenden Risses:

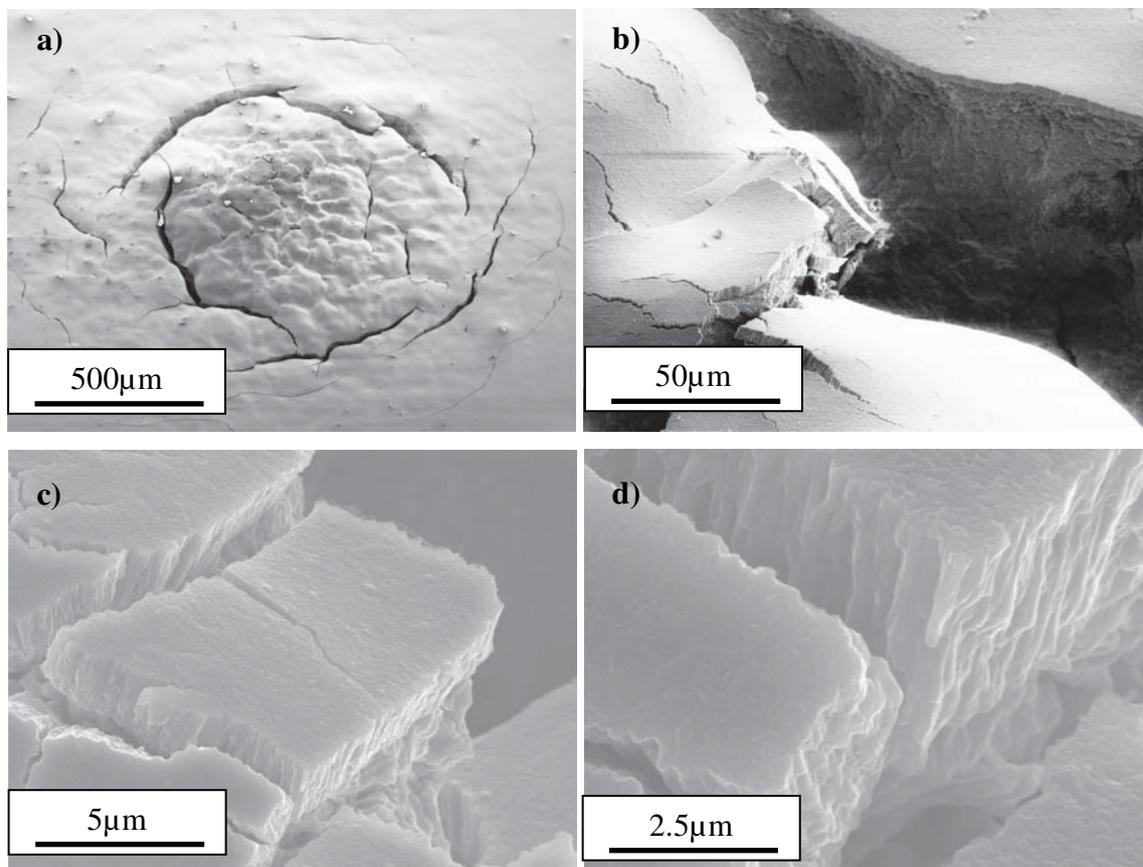


Abb. 72 beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$
a) 50-fache, b) 1000-fache, c) 5.000-fache, d) 20.000-fache Vergrößerung

Aufnahmen im Bereich des Spot-Zentrums:

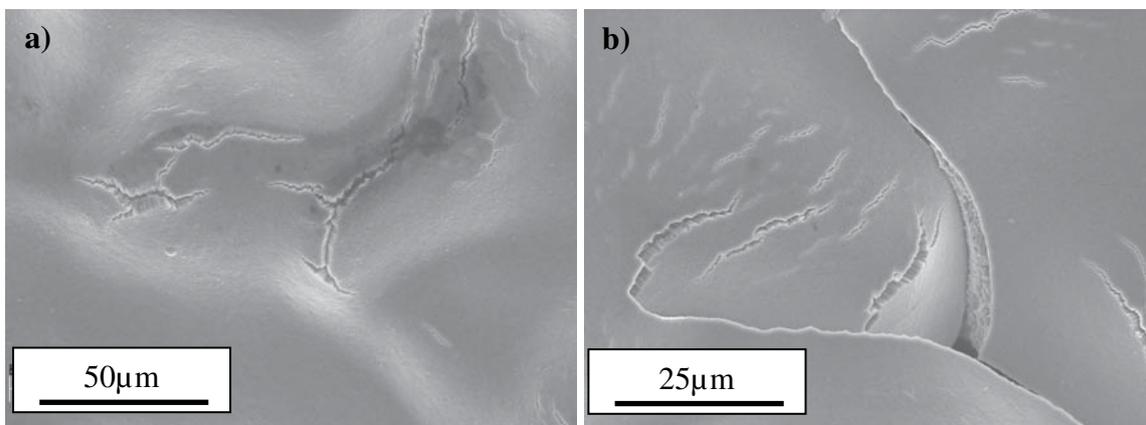


Abb. 73 a) und b) beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

6.2.3. FIB PRÄPARATION

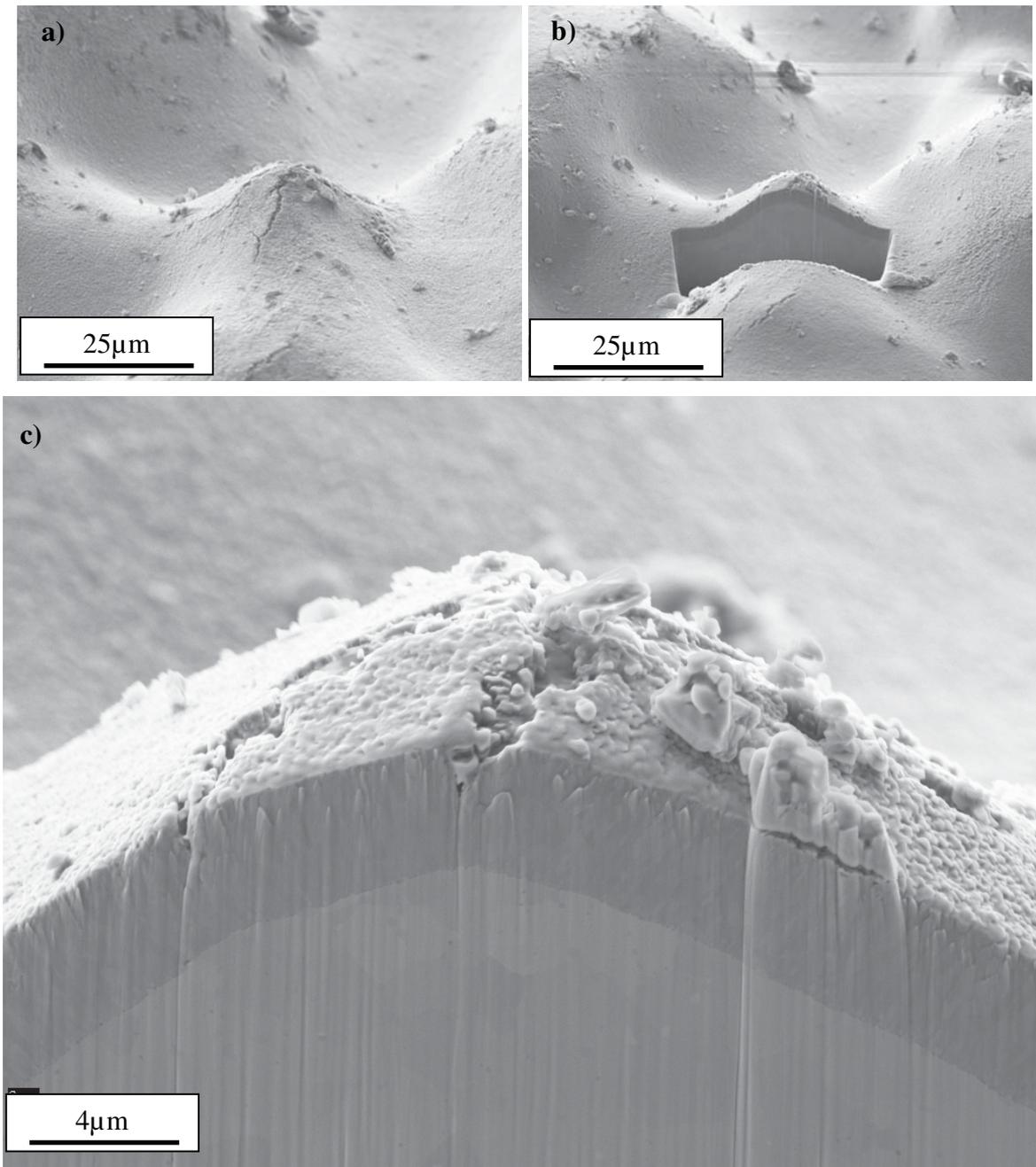


Abb. 74 FIB Präparation im Zentrum des Laserspots
beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$, a) vor Präparation, b, c) nach
Präparation

6.3. MESSUNSICHERHEITSKARTEN DER ORTS- AUFGELÖSTEN SPANNUNGSMESSUNG G3

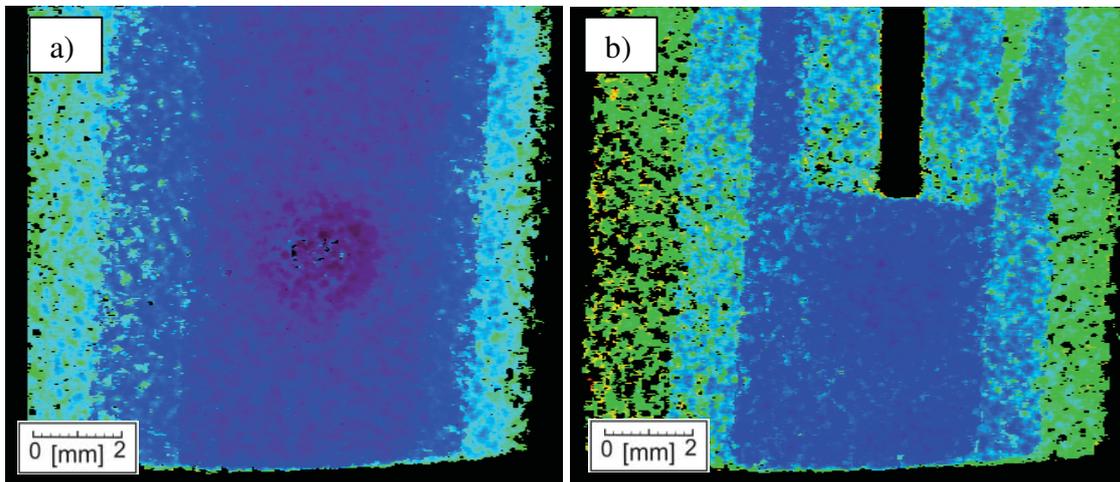


Abb. 75 Messunsicherheitskarte: Messunsicherheit der Spannungen im W300sp-Substrat

- a) 0 μ m CrN auf W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$,
b) 3 μ m CrN auf W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

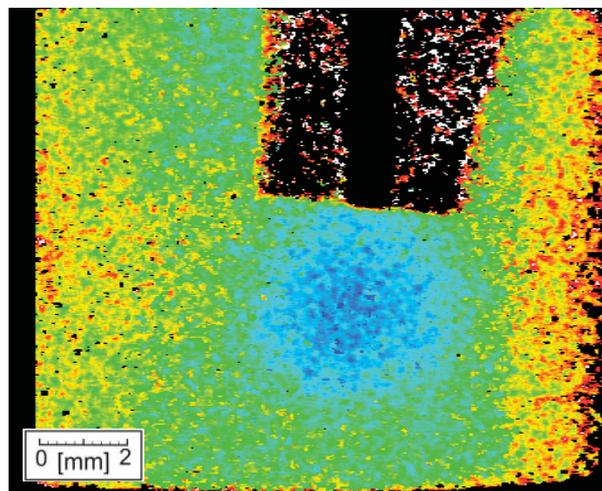


Abb. 76 Messunsicherheitskarte: Messunsicherheit der Spannungen im CrN auf W300sp, 3 μ m CrN auf W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}\text{C}$

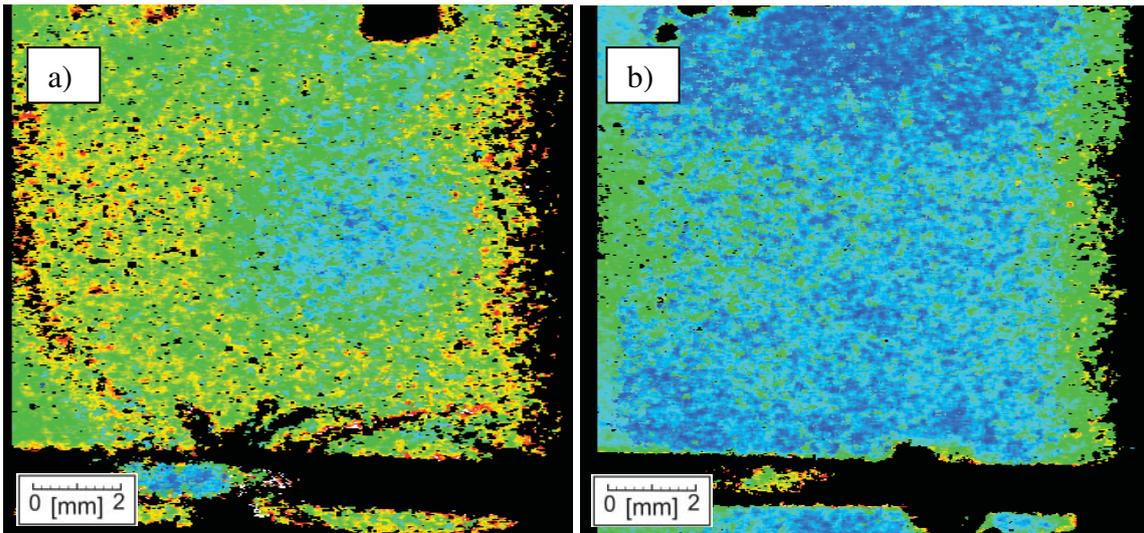


Abb. 77 Messunsicherheitskarte: Messunsicherheit der Spannungen in der CrN Schicht auf B316 a) 25°C, b) 450°C

6.4. POLFIGUREN

6.4.1. CRN AUF W300

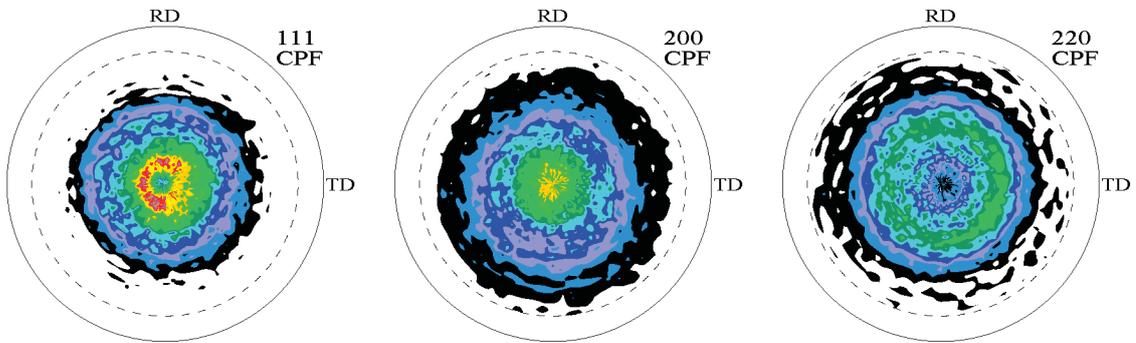


Abb. 78 Polfigur von CrN auf W300, „as deposited“

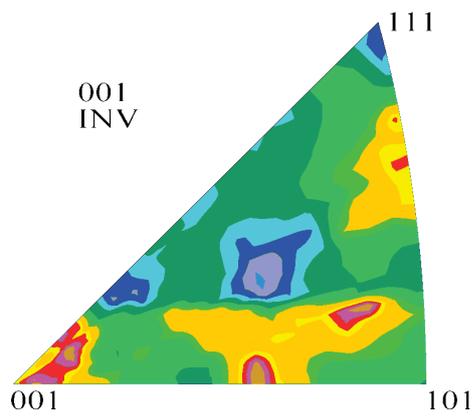
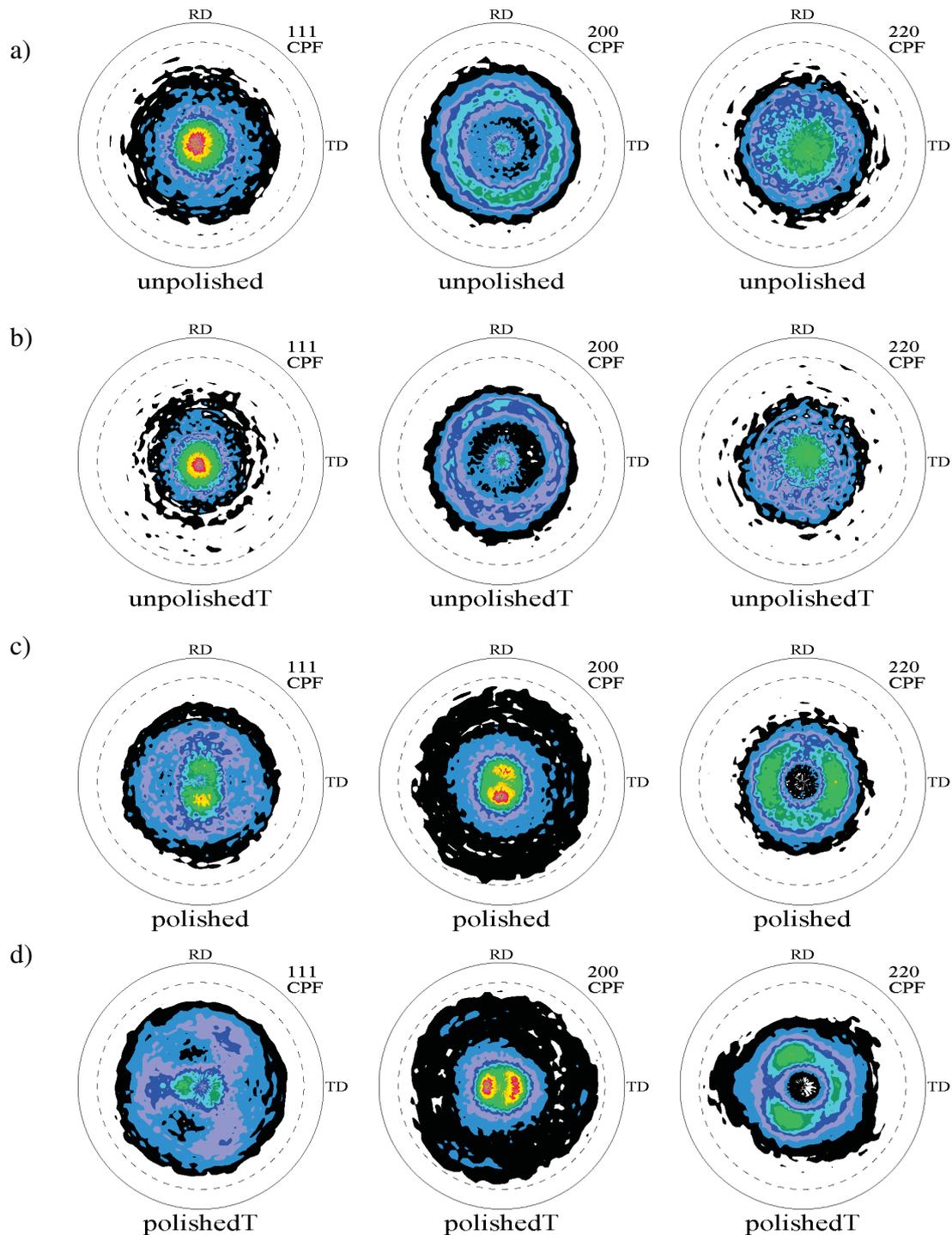


Abb. 79 inverse Polfigur von CrN auf W300, „as deposited“

6.4.2. CRN AUF B316**Abb. 80 Polfigur von CrN auf B316**

- a) Substrat nicht poliert, vor dem Thermocycle
- b) Substrat nicht poliert, nach dem Thermocycle
- c) Substrat poliert, vor dem Thermocycle
- d) Substrat poliert, nach dem Thermocycle

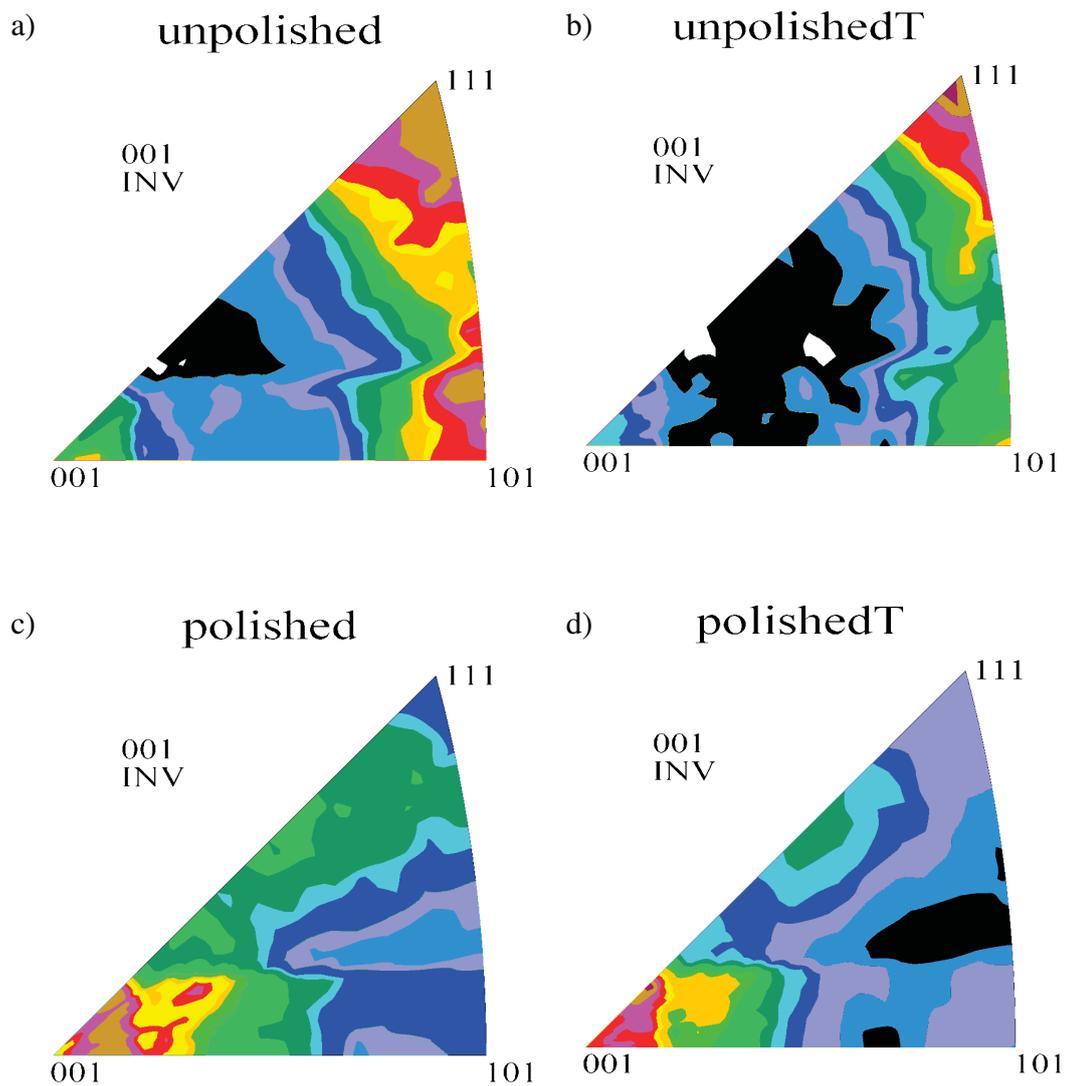


Abb. 81 Inverse Polfiguren von CrN auf B316,

- a) Substrat nicht poliert, vor dem Thermocycle
- b) Substrat nicht poliert, nach dem Thermocycle
- c) Substrat poliert, vor dem Thermocycle
- d) Substrat poliert, nach dem Thermocycle

7. VERZEICHNISSE

7.1. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1	Schematische Wöhler-Linie	3
Abb. 2	Schematischer Spannungs-Dehnungsverlauf.....	5
Abb. 3	Schematische Darstellung der mittels Laser geheizten Probe	6
Abb. 4	Mögliches Werkstoffverhalten bei zyklischer Beanspruchung.....	6
Abb. 5	Zugfestigkeit (R_m) und 0.2% Dehngrenze ($R_{p0,2}$) von W300 [5].....	8
Abb. 6	Aufbau Laserprüfstand des Materials Center Leoben (MCL).	10
Abb. 7	Schematischer Oberflächen-Temperaturverlauf.....	10
Abb. 8	Versuchsplan W300 und kugelgestrahtes W300sp	11
Abb. 9	Versuchsplan B316.....	11
Abb. 10	Grundlagen Röntgenbeugung: Bragg´sche Gleichung.....	14
Abb. 11	Labor- (L) und Probenkoordinatensystem (P).....	15
Abb. 12	$\sin^2(\psi)$ -Verlauf Druckspannungen.....	16
Abb. 13	Seifert XRD 3000 PTS im Labor des Erich Schmid Instituts.	17
Abb. 14	Prinzip der G3-Beamline	19
Abb. 15	G3-Beamline mit Heizkammer und Maxim-Kamera.....	20
Abb. 16	Spektrum des Wiggler an der EDDI-Beamline [15].	22
Abb. 17	Aufbau der EDDI Beamline [15].....	23
Abb. 18	EDDI Beamline.....	24
Abb. 19	Prinzip der energiedispersiven Diffraktion.....	25
Abb. 20	Energiespektrum $3\mu\text{m CrN}$ auf B316 unter $2\theta = 14^\circ$	25
Abb. 21	Skizze des Strahlengangs zur Ermittlung der mittleren Eindringtiefe nach (13)-(19).....	26
Abb. 22	Mittlere Eindringtiefe in Ferrit für $2\theta = 14^\circ$	27
Abb. 23	Vergleich von Realraum- und EDDI-Spannungsprofil.....	28
Abb. 24	Spannungsgradient B316.....	29
Abb. 25	Relaxation der Spannungen durch Heizen.....	30
Abb. 26	Relaxation der Spannungen durch Heizen, konstante Eindringtiefe.....	31
Abb. 27	Spannungsgradient beim Abkühlen einer beschichteten Probe.	31
Abb. 28	SEM Aufnahmen von thermisch zyklerten Fe-Einkristallen.....	32
Abb. 29	SEM-Aufnahmen von zyklerten, unbeschichteten Substraten	33
Abb. 30	SEM-Aufnahme von unbeschichtetem W300sp	34
Abb. 31	Spannungsänderung durch Zyklieren unbeschichteter Substrate	35
Abb. 32	SEM-Aufnahme einer laserzyklerten, beschichteten W300sp-Probe	36
Abb. 33	SEM-Aufnahme: Rissflanke mit Bruchstück der CrN-Schicht Detail von Abb. 32	37

Abb. 34	SEM-Aufnahme: Treffpunkt zweier Risse	38
Abb. 35	Spannungsänderung durch Laserzyklieren, Pulsdauer 50ms	39
Abb. 36	Spannungsänderung durch Laserzyklieren, Pulsdauer 250ms	40
Abb. 37	Spannungsänderung durch Laserzyklieren: Einfluss der Pulsdauer	41
Abb. 38	Spannungsänderung durch Laserzyklieren: Einfluss der maximalen Zyklustemperatur	44
Abb. 39	Änderung des Spannungsgradienten im W300sp durch Zyklieren.....	45
Abb. 40	Linienscan: B316 beschichtet, $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^\circ$	47
Abb. 41	Einfluss der maximalen Zyklustemperatur auf das Spannungsprofil.....	48
Abb. 42	a) Spannungsprofil einer thermisch zyklerten Probe: $3\mu\text{m CrN}$ auf W300, $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 800^\circ$; b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe	49
Abb. 43	Vergleich des Spannungsprofils eines unbeschichteten und eines beschichteten W300sp Substrats; $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$	50
Abb. 44	Darstellung des Spannungs-Tiefenprofils a) unbeschichtete und b) beschichtete W300sp	51
Abb. 45	Linienscan: B316 beschichtet, $N_{\text{zykl}} = 10.000$, $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$	52
Abb. 46	Vergleich des Spannungsprofils eines unbeschichteten und eines beschichteten B316.....	53
Abb. 47	Darstellung des Spannungs-Tiefenprofils einer beschichteten B316-Probe.....	54
Abb. 48	Vergleich der Spannungen in der Schicht auf unterschiedlichen Substrattypen.....	55
Abb. 49	2D-Spannungsverteilung einer W300sp Probe Spannungen im Substrat.....	56
Abb. 50	Vergleich der Spannungsverteilung: a) unbeschichtete und b) beschichtete W300sp-Probe	57
Abb. 51	Vergleich der Spannungsverteilung: 2D-Mapping	58
Abb. 52	Spannungsverteilung im CrN auf W300sp.....	58
Abb. 53	Spannungsverteilung als Funktion der Temperatur Spannungen im CrN	59
Abb. 54	Spannungsverteilung im CrN auf B316, temperaturabhängig.....	60
Abb. 55	Vergleich: 2D-Spannungsverteilung mit SEM-Aufnahme	62
Abb. 56	Thermocycle CrN auf W300 gemessen am Seifert.....	64
Abb. 57	Thermocycle von CrN auf unterschiedlichen Substraten.....	64
Abb. 58	Thermocycle von CrN auf unterschiedlichen Substraten.....	65
Abb. 59	Thermocycle von CrN auf B316 mit unterschiedlicher Rauheit.	67
Abb. 60	Spektrum von CrN auf B316 bei unterschiedlichen Temperaturen.....	68
Abb. 61	Thermozyklus einer laserzyklierten B316 Probe.....	69
Abb. 62	Thermozyklus einer laserzyklierten B316 Probe	70
Abb. 63	Vergleich des Diffusionswege.....	72
Abb. 64	Linienscan: Breite des Diffraktionspeaks als Funktion des Orts.....	74
Abb. 65	Modifizierter Williamson Hall Plot einer beschichteten B316 Probe.....	75
Abb. 66	Korrelation der Defektdichte und Korngröße mit der Mikrohärtigkeit	76
Abb. 67	Versetzungsaufstau im Substrat.....	77
Abb. 68	Vergleich: Laserzyklieren mit quasiisothermen Ofenzyklieren.....	78
Abb. 69	Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der CrN-Schicht.....	82
Abb. 70	Lichtmikroskopische Aufnahmen von laserzyklierten Proben	83
Abb. 71:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von laserzyklierten Proben	84

Abb. 72	<i>beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}C$</i>	85
Abb. 73	<i>a und b) beschichtetes W300sp, 10.000 Zyklen, $T_{max} = 650^{\circ}C$</i>	85
Abb. 74	<i>FIB Präparation im Zentrum des Laserspots</i>	86
Abb. 75	<i>Messunsicherheitskarte: Messunsicherheit der Spannungen im W300sp-Substrat</i>	87
Abb. 76	<i>Messunsicherheitskarte: Messunsicherheit der Spannungen im CrN auf W300sp</i>	87
Abb. 77	<i>Messunsicherheitskarte: Messunsicherheit der Spannungen in der CrN Schicht auf B316</i>	88
Abb. 78	<i>Polfigur von CrN auf W300, „as deposited“</i>	89
Abb. 79	<i>inverse Polfigur von CrN auf W300, „as deposited“</i>	89
Abb. 80	<i>Polfigur von CrN auf B316</i>	90
Abb. 81	<i>Inverse Polfiguren von CrN auf B316</i>	91

7.2. TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1	<i>chem. Zusammensetzung von W300 in Massenprozent [5]</i>	8
Tab. 2	<i>chem. Zusammensetzung von B316 in Massenprozent [6]</i>	9
Tab. 3	<i>Thermische Ausdehnungskoeffizienten für B316, W300, Titan, Silizium und WC-Hartmetall nach [5],[22] mit daraus berechnetem ΔT für CrN.</i>	82
Tab. 4	<i>Verzeichnis der laserzyklierten Proben</i>	96

7.3. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

C_{ijkl}	Nachgiebigkeitstensor
D_0	Diffusionskonstante
d_{hkl}	Netzebenabstand
E	Elastizitäts-Modul
I	Intensität
I_b	Integrale Breite
k	Boltzmann Konstante
L_i	Einheitsvektor des Laborkoordinatensystems
M	Biaxialer Modul
n	ganzzahliges Vielfaches ($n = 1,2,3\dots$)
q	Aktivierungsenergie Diffusion
\bar{q}	Streuvektor
R	1. Thermoschockparameter
R^{\prime}	2. Thermoschockparameter

R_e	Streckgrenze
$R_{p0.2}$	0.2% Dehngrenze
R_m	Zugfestigkeit
S_i	Einheitsvektor des Probenkoordinatensystems
S_{ijkl}	Steifigkeitstensor
$1/2S_2$	Röntgenographisch Elastische Konstante (REK, bzw. XEC)
T	Temperatur
t	Zeit
\bar{x}	Einstein'sche Diffusionslänge
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ε	Dehnung
λ	Wellenlänge (Formel 6)
λ	thermische Leitfähigkeit (Formel 25)
μ	Massenschwächungskoeffizient
ν	Querkontraktion
θ	halber Beugungswinkel
ρ	Versetzungsdichte
σ	Mechanische Spannung
$\Delta\tau$	Festigkeitssteigerung
ψ	Winkel der Probenverkipfung
EDDI	Energie Dispersive Diffraktion
FIB	Focused Ion Beam, fokussierter Ionenstrahl
FWHM	Halbwertsbreite
HCF	High Cycle Fatigue, Langzeitermüdung
LCF	Low Cycle Fatigue, Kurzzeitermüdung
MCP	Multi Channel Plate, Mikrokanalplatte
REK	Röntgenographisch Elastische Konstanten
SEM	Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
WCT	Waver Curvature Technic (Substrat-Biegungs-Methode)
XRD	X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung

PROBENVERZEICHNIS

Bezeichnung	Substrat	Oberflächen- behandlung	Schichtdicke	Beschichtungs- datum	Laserzyklen	Zykliert am	T _{max}	T _{min}	Pulsdauer	Pulspause	EDDI		G3	Seifert	REM	Indenter	LIMI
											Gradient	Linienscan	Thermocycle	2D-Spannung			
			[μm]		[1]		[°C]	[°C]	[ms]	[ms]							
K/1	W300	el. poliert	3	27.04.2007	200	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/2	W300	el. poliert	3	27.04.2007	1	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/3	W300	el. poliert	3	27.04.2007	10	01.05.2007	650	50	50	950	✓			✓			
K/4	W300	el. poliert	3	27.04.2007	50	01.05.2007	650	50	50	950	✓			✓			
K/5	W300	el. poliert	3	27.04.2007	1000	01.05.2007	650	50	50	950	✓			✓			
K/6	W300	el. poliert	3	27.04.2007	3000	01.05.2007	650	50	50	950	✓			✓			
K/26	W300	el. poliert	3	27.04.2007	30000	01.05.2007	650	50	2000	3000	✓				✓		
K/25	W300	el. poliert	3	27.04.2007	100000	01.05.2007	650	50	250	750	✓			✓		✓	✓
K/7	B316	sp	3	27.04.2007	200	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/8	B316	sp	3	27.04.2007	1	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/9	B316	sp	3	27.04.2007	10	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/10	B316	sp	3	27.04.2007	50	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/11	B316	sp	3	27.04.2007	1000	01.05.2007	650	50	50	950	✓						
K/27	B316	sp	3	27.04.2007	30000	01.05.2007	650	50	2000	3000	✓	✓					
K/40	W300	el. poliert	3	13.07.2007	10	26.06.2007	650	50	250	750	✓			✓			
K/41	W300	el. poliert	3	13.07.2007	50	26.06.2007	650	50	250	750	✓			✓			
K/39	W300	el. poliert	3	13.07.2007	1000	26.06.2007	650	50	250	750	✓			✓			
K/37	W300	el. poliert	3	13.07.2007	3000	26.06.2007	650	50	250	750	✓			✓			
K/34	W300	el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	650	50	250	750	✓	✓		✓			✓
K/42	W300	el. poliert	3	13.07.2007	30000	26.06.2007	650	50	250	750	✓			✓			✓
K/33	W300	el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	600	50	250	750	✓			✓			
K/35	W300	el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	700	50	250	750	✓			✓		✓	✓
K/36	W300	el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	750	50	250	750	✓	✓		✓		✓	✓
K/38	W300	el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	800	50	250	750	✓	✓		✓		✓	✓
K/43	W300	sp & el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	600	50	250	750	✓			✓			
K/44	W300	sp & el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	650	50	250	750	✓	✓		✓			
K/45	W300	sp & el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	700	50	250	750	✓			✓			✓
K/46	W300	sp & el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	750	50	250	750	✓					✓	✓
K/47	W300	sp & el. poliert	3	13.07.2007	10000	26.06.2007	800	50	250	750	✓			✓		✓	✓
K/52	B316	sp	3	13.07.2007	1	01.08.2007	650	50	250	750	✓						
K/53	B316	sp	3	13.07.2007	10	01.08.2007	650	50	250	750	✓						
K/54	B316	sp	3	13.07.2007	50	01.08.2007	650	50	250	750	✓			✓		✓	
K/55	B316	sp	3	13.07.2007	1000	01.08.2007	650	50	250	750	✓			✓		✓	
K/56	B316	sp	3	13.07.2007	3000	01.08.2007	650	50	250	750	✓			✓		✓	
K/57	B316	sp	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	650	50	250	750	✓	✓	✓				
K/49	B316	sp & el. poliert	3	13.07.2007	30000	01.08.2007	650	50	250	750	✓						
K/50	B316	sp & el. poliert	3	13.07.2007	100000	01.08.2007	650	50	250	750	✓						
K/51	B316	sp	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	600	50	250	750	✓						
K/48	B316	sp & el. poliert	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	650	50	250	750	✓			✓			
K/58	B316	sp	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	700	50	250	750	✓						
K/59	B316	sp	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	750	50	250	750	✓						
K/60	B316	sp	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	800	50	250	750	✓						
K/62	B316	sp	3	13.07.2007	10000	01.08.2007	900	50	250	750	✓						
K/61	B316	sp	3	13.07.2007	1000	01.08.2007	1000	50	250	750	✓			✓			
K/63	B316	sp & el. poliert	0		10000	01.08.2007	650	50	250	750	✓	✓				✓	
K/30	W300	el. poliert	0		10000	26.06.2007	650	50	250	750	✓	✓				✓	
K/31	W300	sp & el. poliert	0		10000	27.06.2007	650	50	250	750	✓	✓		✓			
K/32	B316	sp & el. poliert	0		10000	28.06.2007	650	50	250	750							Fehler beim Zyklieren

Tab. 4 Verzeichnis der laserzyklierten Proben
sp...kugelgestrahlt, el.poliert... elektrolytisch poliert

8. LITERATUR

- [1] A. Persson, S. Hogmark, J. Bergström, Thermal fatigue cracking of surface engineered hot work tool steels, *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 216-227
- [2] C.M.D. Starling, J.R.T. Branco, Thermal fatigue of hot work tool steel with hard coatings, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 436-442
- [3] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil, Thermal stability of PVD hard coatings, *Vacuum* 71 (2003) 279-284
- [4] C. Huber, Numerische Modellierung der Schicht/Substrat Wechselwirkung bei zyklisch-thermisch beanspruchten beschichteten Werkzeugoberflächen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2007
- [5] A. Srivastava, V. Joshi, R. Shivpuri, Computer modelling and prediction of thermal fatigue cracking in die-casting tooling, *Wear* 256 (2004) 38-43
- [6] H.-A.Bahr, H. Balke, T. Fett et al., Cracks in functionally graded materials, *Materials Science and Engineering A362* (2003) 2-16
- [7] D. Radaj, Ermüdungsfestigkeit-Grundlagen für Leichtbau, Maschinen- und Stahlbau, Springer, Berlin, Heidelberg, New York u.a., 1995, Seite 1ff
- [8] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne u.a., 2006
- [9] L.I.Tushinsky, I.Kovensky, A.Plokhov, et al., *Coated Metal-Structure and Properties of Metal-Coatings Compositions*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York u.a., 2002, Seite 376
- [10] Böhler Edelstahl-Handbuch, o.V., Kapfenberg 2000
- [11] E. Gach, Der Einfluß von Defekten auf das Ermüdungsverhalten hochfester Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2002
- [12] I.C. Noyan, J.B. Cohen, *Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer, New York, Berlin, Heidelberg u.a., 1987, Seite 122ff.

-
- [13] R. Resel, E.Tamas, B. Sonderegger, et al., A heating stage up to 1173K for X-ray diffraction studies in the whole orientation space, *Journal of Applied Crystallography*, 36 (2003) 80-85,
- [14] T. Wroblewski, O. Clauß, H.-A. Crostack, et al., A new diffractometer for materials science and imaging at HASYLAB beamline G3, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 428 (1999) 570-582
- [15] C. Genzel, I.A.Denks, J. Gibmeier, et al., The material science synchrotron beamline EDDI for energie-dispersive diffraction analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 578 (2007) 23-33
- [16] C. Genzel, Entwicklung eines Mess- und Auswerteverfahrens zur röntgenographischen Analyse des Eigenspannungszustandes im Oberflächenbereich vielkristalliner Werkstoffe, Habilitationsschrift, Hahn-Meitner-Institut Berlin, 1999
- [17] NIST: National Institute of Standards and Technology, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>
- [18] M. Bielawski, Residual Stress Evaluation in TiN Coatings Used for Erosion Protection of Aerospace Components, *Materials Science Forum* 524-525 (2006) 867-872
- [19] K.J. Martinschitz, R. Daniel, C. Mitterer, et al., Stress evolution in CrN/Cr coating systems during thermal straining, *Thin Solid Films* (2007) Article in Press,
- [20] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, u.a., 2. Auflage 2001
- [21] W.H. Hall and G.K. Williamson, The Diffraction Pattern of Cold Worked Metals: I The Nature of Extinction, *Proceedings of the Physical Society*, B64 (1951) 937-946
- [22] W.H. Hall and G.K. Williamson, The Diffraction Pattern of Cold Worked Metals: II Changes in integrated Intensity, *Proceedings of the Physical Society*, B64 (1951) 946-953
- [23] T. Ungár, G. Ribárik, J. Gubicza, et al., Dislocation Structure and Crystallite Size Distribution in Plastically Deformed Metals Determined by Diffraction Peak Profile Analysis, *Journal of Engineering Materials* 124 (2002) 2-6
- [24] E.Schafner, M.Zehetbauer, T.Ungar, Measurement of screw and edge dislocation density by means of X-ray Bragg profile analysis, *Materials Science and Engineering A* 319-321 (2001) 220-223
-

- [25] F.Zhang, R. Saha, Y. Huang et al., Indentation of a hard film on a soft substrate: Strain gradient hardening effects, *International Journal of Plasticity* 23 (2007) 25-43

- [26] R. Saha, W. D. Nix, Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, *Acta Materialia* 50 (2002) 23-38

- [27] L.B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Madrid u.a., 1. Auflage 2003