



Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme

Masterarbeit



Lokales Verformungsverhalten von  
gehipptem Molybdän

Christopher Heim, BSc

Februar 2024





**EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 09.02.2024

---

Unterschrift Verfasser/in  
Christopher Heim

## Kurzfassung

Die Nanoindentation ist ein tiefenregistrierendes Härteprüfverfahren, welches nicht nur auf die Messung der Härte beschränkt ist. Mit geeigneter Methodik können unter anderem der Elastizitätsmodul, die Dehnratenabhängigkeit und lokale Mikroplastizität eines Werkstoffes gemessen werden. Durch die einfache Probenpräparation ist das Messverfahren eine ausgezeichnete Wahl als Screening Methode für Fertigungsprozesse, in der Werkstoffentwicklung und zur Validierung von Modellierungsansätzen. Diese Arbeit befasst sich mit dem lokalen Verformungsverhalten einer Molybdänlegierung mit Hauptaugenmerk auf die Entwicklung einer neuen Nanoindenter Messmethode zur Bestimmung des lokalen Ermüdungsverhalten. Bei dem untersuchten Material handelt es sich um DUMOMET der Plansee SE, welches eine mikrodotierte Molybdänlegierung ist. Untersucht wurden drei Fertigungszustände Sinter, HIP und gewalzt und rekristallisiert. Es erfolgte eine umfassende Mikrostrukturanalyse mittels REM, EBSD-Messungen und Lichtmikroskop, um die Vergleichbarkeit der Fertigungszustände zu überprüfen. Mittels Nanoindentierung wurden Versuche mit einer Berkovichspitze bei konstanter Dehnraten durchgeführt zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls, Dehnratenwechselversuche zur Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit und Kriechversuche mit konstanter Last zur Bestimmung von zeitabhängiger lokaler Mikroplastizität. Um mögliche Vergleiche zu ziehen, wurde die Makro- und Mikrohärtigkeit nach Vickers bestimmt. Zusätzlich erfolgte die Aufnahme lokaler Fließkurven des Werkstoffes durch Kugeleindrücke. Die neu entwickelte Ermüdungsmethode mittels Nanoindenter basiert auf der Steuerung der Belastungszyklen über das globale Eindringtiefsignal. Vorangegangene Versuche mit Belastungszyklen durch das überlagerte CSM-Signal führten nicht zur Ermüdung des Werkstoffes, weshalb der Wechsel auf die globale Eindringtiefsignalsteuerung folgte, da diese größere Amplitudenänderungen und partielle Entlastungen ermöglicht. Die Auswertung der entwickelten Methode wird durch Pythonskripte durchgeführt, die für jeden Entlastungsast eines Belastungszykluses die Steifigkeit des Werkstoffes und die Entwicklung der Belastungs-Hysteresenbreite bestimmt. Somit kann die Entwicklung der Steifigkeit und Hysteresenbreite mit der Lastspielzahl beziehungsweise mit der Zeit untersucht werden. Die Auswirkung der Entlastungshöhe und Messfrequenz auf die automatisierte Auswertung wurde analysiert, um Unterschiede festzustellen und Versuchsparameter zu optimieren. Die Nanoindenterversuche wurden, bis auf die Kugeleindrücke (nur RT), für Raumtemperatur, 100 °C und 300 °C durchgeführt, um die Entwicklung der Werkstoffkennwerte mit steigender Temperatur zu untersuchen. Um mögliche Vergleiche ziehen zu können erfolgten zudem makroskopische Ermüdungsversuche im HCF- und Dauerfestigkeitsbereich bei Raumtemperatur. Diese Arbeit zeigt wieder auf die Flexibilität und die breit gefächerten Anwendungsmöglichkeiten der Nanoindentation, wobei die entwickelte Nanoindenter Ermüdungsmethode eine solide Grundlage für weitere Forschung darstellt.

## Abstract

Nanoindentation is a depth-registering hardness testing method which is not only limited to measuring hardness. With suitable methodology it is possible to measure the Young's modulus, strain rate sensitivity and local microplasticity of a material. Due to the simple sample preparation nanoindentation is an excellent choice as a screening method for production processes, for material development and for validating modelling approaches. This thesis describes the local deformation behaviour of a molybdenum alloy and focuses on the development of a new nanoindentation method to determine the local fatigue behaviour. The material investigated is called DUMOMET from Plansee SE, which is a micro doped molybdenum alloy. Three manufacturing states were investigated: sintered, HIP and rolled and recrystallised. A comprehensive microstructural analysis was carried out using SEM, EBSD measurements and an optical microscope to ensure the comparability of the production states. Using nanoindentation, tests were carried out with a Berkovich tip at a constant strain rate to determine the hardness and modulus of elasticity, strain rate cycling tests to determine the strain rate dependence and creep tests with a constant load to determine time-dependent local microplasticity. In order to draw possible comparisons, the macro and micro hardness was determined according to Vickers. In addition, local flow curves of the material were recorded using ball indentations. The developed nanoindentation fatigue method is based on controlling the load cycles via the global indentation depth signal. Previous tests using the superimposed CSM signal as loading cycles did not lead to fatigue of the material, therefore the switch to global indentation depth-controlled measurements followed, as this enables greater amplitude changes as well as partial unloading. The evaluation of the developed method is carried out by Python scripts, which determine the stiffness of the material and the development of the width at half maximum (WHM) of the loading hysteresis for each fatigue cycle. This way, the development of the stiffness and hysteresis WHM can be analysed with the number of loading cycles respectively over time. The effect of the unloading height and measuring frequency on the automated evaluation was analysed to determine differences and optimise test parameters. The nanoindentation measurements were carried out at room temperature, 100 °C and 300 °C, except for the ball indentations (RT only), to analyse the development of the material properties with increasing temperature. Macroscopic fatigue tests were carried out in the HCF and fatigue strength regime at room temperature in order to be able to draw possible comparisons. This work demonstrates again the flexibility and wide range of applications of nanoindentation measurements and provides a newly developed nanoindentation fatigue measurement method which is a solid foundation for further research.

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und inspiriert haben. Zuerst gebührt mein Dank Frau Dr. Verena Maier-Kiener, die diese Arbeit begleitet und begutachtet hat. Für die konstruktiven Gespräche, Anmerkungen, Anregungen und kompetente Gestaltung der Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken. Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Harald Köstenbauer, der diese Abschlussarbeit von Seiten der Plansee SE betreut hat und es mir ermöglichte Versuche in Reutte bei Plansee durchzuführen. Ein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Lea Lumper, die mich bei den Arbeiten mit dem Forschungsequipment und bei der Probenpräparation immens unterstützt hat. Bei Dipl.-Ing. Gerald Schaffar und Dipl.-Ing. Michael Sommerauer möchte ich mich für die konstruktive Kritik und Hilfe bei der Versuchsauswertung bedanken. Zu guter Letzt gebührt mein Dank der Plansee SE und dem Lehrstuhl für funktionale Werkstoffe der Montanuniversität Leoben, die diese Arbeit erst ermöglicht haben.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Physikalische und technische Grundlagen .....	3
2.1. Molybdän .....	3
2.1.1. DUMOMET .....	4
2.1.2. Verformungsverhalten von Molybdän .....	5
2.2. Nanoindentierung .....	6
2.2.1. Methode nach Oliver und Pharr .....	8
2.2.2. Pile-up und Sink-in Effekte während des Eindrucks .....	10
2.2.3. Nix-Gao Modell des Eindringgrößeneffekts .....	10
2.2.4. Dehnratenwechselversuche zu Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit .....	11
2.2.5. NI-Kriechversuche .....	14
2.2.6. NI-Ermüdungsversuche .....	17
3. Probenpräparation und Versuchsführung .....	19
3.1. Probenpräparation .....	19
3.1.1. Proben für makroskopische Ermüdung .....	21
3.2. Versuchsführung - Messparameter .....	22
3.2.1. Geräteliste .....	23
3.2.2. Makroskopische und mikroskopische Härteprüfung .....	23
3.2.3. Nanoindentierung mit CSM - Berkovich .....	23
3.2.4. Nanoindentierung mit CSM - Kugel .....	24
3.2.5. Dehnratenwechselversuche .....	24
3.2.6. NI - Kriechversuche .....	25
3.2.7. NI - Ermüdungsversuche .....	26
3.2.8. Makroskopische Ermüdung .....	27
4. Ergebnisanalyse .....	29
4.1. Analyse der Mikrostruktur .....	29

4.2. Mechanische Eigenschaften - Nanoindentation .....	34
4.2.1. Experimente mittels konstanter Dehnrates.....	34
4.2.1.1. Versuche mittels Berkovichspitze .....	34
4.2.1.2. Kugeleindrücke mit konstanter Dehnrates .....	36
4.2.1.3. Vergleich zwischen Berkovich- und Kugeleindrücken .....	40
4.2.1.4. Vergleich Makro-, Mikro und Nano-Härtes .....	41
4.2.2. Bestimmung thermisch aktivierter Prozesse mittels Dehnratesprüngen .....	43
4.2.3. Nano-Indentierung Kriechversuche bei Raumtemperatur.....	45
4.2.4. NI – Ermüdungsversuche .....	48
4.3. Hochtemperatur Nanoindentierung .....	53
4.3.1. Temperatureuswirkung auf Härtes und Elastizitätsmodul .....	53
4.3.2. Temperatureuswirkung auf die Dehnratesabhängigkeit mittels Dehnratesprüngen.....	55
4.3.3. NI - Hochtemperatur Kriechversuche.....	58
4.3.4. NI – Hochtemperatur Ermüdungsversuche.....	59
4.4. Makroskopisches Ermüdungsverhalten .....	62
5. Zusammenfassung der Erkenntnisse .....	65
6. Literaturverzeichnis.....	67
7. Anhänge .....	71



## 1. Einleitung

Bei der tiefenregistrierenden Härteprüfung, auch Nanoindentierung genannt, handelt es sich um ein modernes kleinskaliges Verfahren der Werkstoffprüfung, die ein breit gefächertes Spektrum an Werkstoffkenngrößen ermitteln kann [1–3]. Sie ist nicht nur eine Methode zur lokalen Härtebestimmung, sondern ermöglicht durch geeignete Methoden die Messung des Elastizitätsmoduls, der Dehnratenabhängigkeit und des lokalen Kriechverhaltens. Abhängig von der Mikrostruktur können durch die geringe Größe des Eindruckes einzelne Phasen gemessen werden, auch die Messung eines Verlaufs von Eigenschaften entlang eines Querschnittes ist möglich. Im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden ist hier die Probenpräparation einfach gestaltet, da ein metallographischer Schliff ausreichend ist. Durch Teilautomatisierung der Versuche kann ein effizientes und effektives System der Werkstoffprüfung geschaffen werden. Der derzeitige Stand der Technik basiert auf Messungen mittels Continuous Stiffness Measurement (CSM) zusammen mit einer einstellbaren konstanten Dehnratenrate, welche in dieser Arbeit noch genauer beschrieben wird [4]. Zu den eingesetzten Methoden zählen die Aufnahme einfacher Kraft-Eindringkurven zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls, Strain Rate Jump Test's (SRJT's) beziehungsweise Dehnratenwechselversuche zur Messung der Dehnratenabhängigkeit und Kriechversuche [4–6]. Dieser Anwendungsbereich wird zusätzlich durch die Möglichkeit von Hochtemperatur- und Kryoversuche, aber auch unter elektrochemischen Bedingungen, erweitert. Das ermöglicht zum Beispiel das Eingrenzen von Übergangstemperaturen, Phasenumwandlungstemperaturen, die Entwicklung der Härte und des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur und Richtungsabhängigkeiten mechanischer Eigenschaften darzustellen [7–10]. Mit geeigneten Systemen ist eine Prüfung unter verschiedenen Atmosphären oder Vakuum möglich. Trotz der vielen Einsatzmöglichkeiten von Nanoindentierung ist ihr Potential noch nicht zur Gänze ausgeschöpft, da Methoden zur Messung des lokalen Ermüdungsverhalten kaum entwickelt wurden. Es wurden bereits Versuche mittels zyklische Belastungen durch Siu et al. [11] und Schmahl et al. [12] durchgeführt, welche Low Cycle Fatigue und Work Softening von Werkstoffen untersuchen. Diese Arbeit soll einen ersten Ansatz bilden diese Lücke weiter zu füllen, indem eine Methode zur Messung und Auswertung des Ermüdungsverhaltens erarbeitet wird. Die Untersuchungen werden anhand einer Molybdänlegierung in verschiedenen Fertigungszuständen durchgeführt. Dafür wurde der Werkstoff metallographisch und mittels Nanoindentierung (CSM, SRJTs und Kriechversuche) untersucht, um einen grundlegenden Überblick der Werkstoffkennwerte zu gewinnen und dadurch die Vergleichbarkeit zu sichern. Anschließend wurden die Versuche bei erhöhten Temperaturen wiederholt, um Temperatureinflüsse darstellen zu können. Zusätzlich wurden makroskopische Ermüdungsversuche durchgeführt, damit mögliche Vergleiche gezogen

werden können. Zusätzlich wurden mikro- und makroskopische Härteprüfungen durchgeführt, um Unterschiede zwischen den Messmethoden festzustellen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Das erste Kapitel beinhaltet die Einführung in die Thematik und führt die Problemstellung beziehungsweise das Ziel dieser Arbeit an.
- Im zweiten Kapitel werden theoretische und physikalische Grundlagen für das Verständnis der Arbeit erläutert.
- Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der Präparation der Proben, sowie mit der Versuchsführung. Hier werden Maschinenparameter und Ablauf der Versuche genau beschrieben.
- Die Präsentation der Ergebnisse erfolgt im vierten Kapitel. Hier werden hauptsächlich die Ergebnisse der Nanoindentation diskutiert und untereinander verglichen. Zuerst werden die Ergebnisse bei Raumtemperatur erläutert, anschließend folgen die der Hochtemperaturversuche. Als Abschluss wird die Auswertung der makroskopischen Ermüdung vorgestellt.
- Das fünfte Kapitel fasst die Arbeit kurz zusammen und stellt alle Erkenntnisse aus dieser dar. Zusätzlich wird ein Ausblick auf zukünftigen Möglichkeiten der entwickelten Methode gegeben.
- In den Anhängen befinden sich die Programm Codes der Python und Matlab Skripte, welche für die Auswertung eingesetzt wurden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht mittels Nanoindentation das lokale Werkstoffverhalten zu bestimmen und in der Zukunft möglicherweise als Fertigungsprozess Screening-Methode zu dienen.

## 2. Physikalische und technische Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige technische Grundlagen und physikalische Eigenschaften des untersuchten Werkstoffes erläutert, um ein besseres Verständnis dieser Arbeit zu gewährleisten.

### 2.1. Molybdän

Bei Molybdän handelt es sich um ein Übergangsmetall der 6. Nebengruppe, und zählt wie Niob, Tantal und Wolfram zu den Refraktärmetallen. Charakterisierende Eigenschaften dieser Metalle sind die kubisch raumzentrierte Gitterstruktur (krz), eine relativ hohe Dichte und ein Schmelzpunkt von über 2000 °C [13]. Wegen des hohen Schmelzpunktes eignet sich die Pulvermetallurgische Herstellungsrout am besten für Bulkmaterial. Diese Route beinhaltet die Pulverherstellung, anschließend wird das Pulver in eine Form gepresst. Dies kann zum Beispiel durch uniaxiales Matrizenpressen oder kaltisostatisches Pressen erfolgen. Anschließend wird der Pressling unter Schutzatmosphäre, zumeist Wasserstoff oder in Vakuum gesintert. Im Normalfall folgt ein Umformschritt durch Walzen oder Schmieden. Dieser Schritt hat den Vorteil, dass der Großteil der Restporosität eliminiert wird und das Material dadurch in eine Form gebracht wird, welche für die Endfertigung geeignet ist. Abbildung 1 zeigt schematisch die pulvermetallurgische Herstellroute von Molybdän.

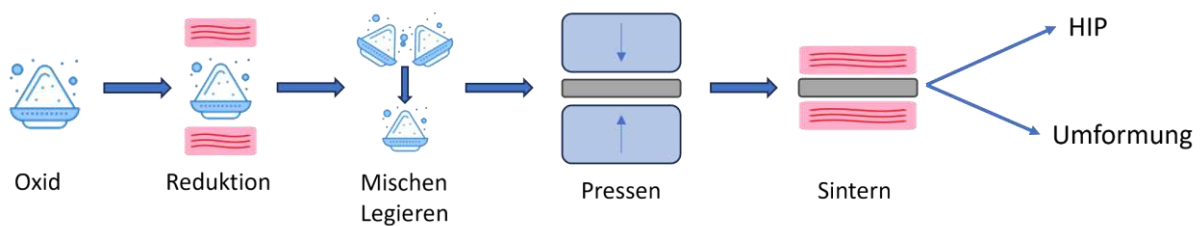


Abbildung 1: Schematische Darstellung der pulvermetallurgischen Herstellroute von Molybdän.

Durch die krz Kristallstruktur weist Molybdän einen spröde – duktilen Übergang auf, welcher für das reine Metall oberhalb der Raumtemperatur liegt [14; 15]. Für die Umformung werden somit hohe Temperaturen benötigt, um die Duktilität des Werkstoffes zu gewährleisten.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Molybdän [13; 16–20]

Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Schmelzpunkt [K]	Übergangstemperatur [K]	Elastizitätsmodul [GPa]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
10,28	2883	~450	320-330	145

In der Industrie wird Molybdän in verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt. Durch die hohe Schmelztemperatur und gute chemische Beständigkeit kann der Werkstoff bei sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden, wie zum Beispiel bei Raketentriebwerken in der Raumfahrt [13]. Die gute elektrische bzw. Wärmeleitfähigkeit und der geringe Wärmeausdehnungskoeffizienten macht Molybdän zu einem wichtigen Bestandteil für den Aufbau von Dünnschichten in der Mikroelektronik.

Der große Nachteil ist die Beständigkeit bei hohen Temperaturen in Atmosphären, die Sauerstoff enthalten. Da Molybdän flüchtige Oxide bildet dampfen diese ab und es tritt ein signifikanter Materialverlust auf. Im Vergleich zu den anderen Refraktärmetallen hat Molybdän den höchsten Materialverlust [13]. Dadurch ist der Einsatz des Werkstoffes bei hohen Temperaturen an eine Schutzatmosphäre oder Vakuum gebunden. Die hohe Dichte und die Sprödigkeit des Werkstoffes bei niedrigen Temperaturen schränken den Einsatzbereich als Konstruktionsmetall weiter ein.

### 2.1.1. DUMOMET

Molybdän ist prädestiniert für intergranulare Schäden. Nicht nur die hohe Übergangstemperatur spielt hier eine Rolle, sondern auch die inhärent schwachen Korngrenzen. Dies ist auf die geringen Korngrenzenkohäsion zurück zu führen [21–23]. Korngrenzen werden bereits durch geringe Mengen an Sauerstoff weiter geschwächt. Dieser lagert sich entlang der Korngrenzen ab und verringert die Rissfortschrittsenergie. Wegen der schwachen Korngrenzen und der Ablagerung von Sauerstoff an diesen ist das Bruchbeziehungsweise Rissverhalten von reinem Molybdän interkristallin. Es ist nötig während der Produktion den Sauerstoffgehalt im Werkstück so gering wie möglich zu halten. Bei DUMOMET (Registernummer des österr. Patentamtes: 18739067) handelt es sich um eine Molybdänlegierung der Plansee SE, welche durch eine Zugabe von geringen Mengen Bor und Kohlenstoff zu einer Verbesserung des Schädigungsverhaltens führt. Das Dotieren von Molybdän erreicht die Verdrängung des Sauerstoffs an den Korngrenzen [21–23]. Bor verbessert zusätzlich die Korngrenzenkohäsion, diese Dotierung führt auch zu einer Verringerung der spröde – duktil Übergangstemperatur im makro- und mesoskopischen

Bereich. Es konnte eine erhöhte Duktilität unterhalb der Raumtemperatur nachgewiesen werden [21–23]. Das Bruchverhalten des Werkstoffes ändert sich dabei auch von interkristallinem zu transkristallinem Versagen. Die Festigung der Korngrenze folgt zum einen aus dem Verdrängen des Sauerstoffs von den Korngrenzen, als auch durch den Effekt von Bor und Kohlenstoff die Korngrenzenkohäsion zu erhöhen [21–23]. Nach mechanischer Umformung, wie Walzen und Schmieden, geht dieser Effekt jedoch verloren.

### 2.1.2. Verformungsverhalten von Molybdän

Allgemein gilt für krz Werkstoffe, dass sie ein starkes Absinken der Fließspannung mit ansteigender Temperatur aufweisen [14; 15]. Durch das Absinken werden die Verformungsmechanismen in einen thermisch abhängigen und einen athermischen Bereich aufgeteilt, welches wiederum die Übergangstemperatur beschreibt [14; 15; 24]. Kubisch flächenzentrierte Werkstoffe (kfz) weisen hingegen nur den athermischen Bereich der Verformungsmechanismen auf. Dieses Werkstoffverhalten ist in Abbildung 2 dargestellt.

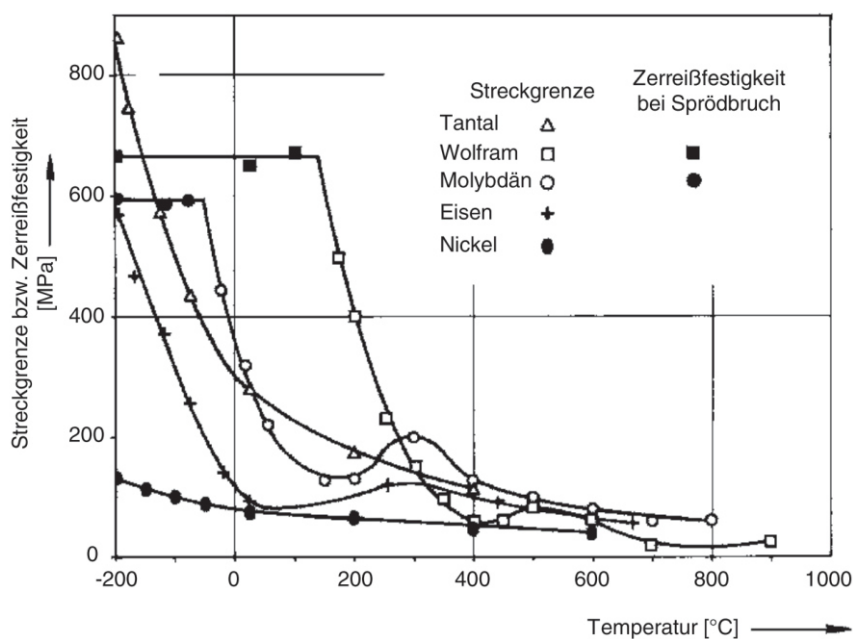


Abbildung 2: Verlauf der Streckgrenze mit der Temperatur für krz Werkstoffe und Nickel als Beispiel für ein kfz Metall. (Gottstein [14])

Dieser Bereich tritt ab einer Temperatur von etwa  $0,2 T_m$  auf und bedeutet, dass Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen gleiche Mobilitäten aufweisen [14; 15; 24; 25]. Ab dieser Temperatur ist für eine weitere plastische Verformung keine zusätzliche

thermische Energie nötig, um eine Versetzungsbewegung zu aktivieren. Der drastische Abfall der Fließspannung ist auf die nicht planare Kernstruktur von Schraubenversetzungen zurück zu führen, die die Versetzungsbewegung stark einschränkt [26–28]. Für Molybdän erfolgt die Deformation durch Versetzungen in der  $(\bar{1}10)$  Ebene und in  $[\bar{1}11]$  Richtung [14; 15; 28]. Die Bewegung erfolgt über den Doppel-Kinken-Mechanismus von Schraubenversetzungen [25]. Hierbei muss nicht die gesamte Versetzungslinie weiterbewegt werden, sondern es bilden sich Kinken entlang der Linie, die ein schrittweises Wandern der Versetzung ermöglichen. Durch diesen Mechanismus muss nur einen Bruchteil des Peierls Potentials, für die Bewegung, überwunden werden [14; 15]. Das starke Absinken der Fließspannung mit steigender Temperatur beeinflusst auch das Ermüdungsverhalten, sowie das Kriechverhalten. Bei beiden Belastungsarten hat der Fertigungszustand einen entscheidenden Einfluss auf das Werkstoffverhalten. Daher sind für Molybdän Mikrostruktur, Umgebungsbedingungen sowie Sauerstoffgehalt entscheidend [13–15].

## 2.2. Nanoindentierung

Bei der Nanoindentierung handelt es sich um eine moderne tiefenregistrierende Methode der Werkstoffprüfung. Unterhalb der Spitze bildet sich bei Kontakt mit dem Werkstoff ein dreiachsiger Spannungszustand aus, wie von Johnson [29] mittels der Hertz'schen Kontaktmechanik beschrieben. Eine weitere essentielle Annahme für das Ausbilden des Spannungsfeld ist, dass die durch Sneddon [30] publizierte Lösung der elastischen Rückfederung gleichermaßen für ebene Oberflächen und Oberflächen mit Härteeindrücken gilt [5]. Solch ein Spannungsfeld wurde auch durch FEM Simulation bestätigt und zum Beispiel von Bei et al. in [31] veröffentlicht. Für selbstähnliche Spitzen wie Berkovich- und Vickersspitzen ist die eingebrachte Dehnung und somit die nötige Kraft für plastische Verformung durch den Öffnungswinkel bestimmt [32; 30]. Mit der kontinuierlichen Messung der Eindringtiefe und der Last kann mit Hilfe der Nanoindentierung die Kraft-Eindringkurve von Werkstoffen bestimmt werden. Diese Kurve ist der Fingerabdruck eines jeden Werkstoffes. Große Auswirkungen hatte die Entwicklung der Methode nach Oliver-Pharr, diese ebnete auch den Weg zur dehnratengesteuerten Versuchsführung nach Lucas und Oliver [5; 4]. Zusätzlich kann mittels Continuous Stiffness Measurement Technik (CSM [4]) durch die inoidale Überlagerung eines oszillierenden Kraftsignals, kontinuierlich die Kontaktsteifigkeit und somit die Härte und der Elastizitätsmodul gemessen werden.

Gängigste Spitzengeometrien ist die dreiseitige Berkovichspitze. Bei der Berkovich-Spitze handelt es sich um eine Pyramide mit einem gleichseitigen Dreieck als Grundfläche und einem Öffnungswinkel von  $142,3^\circ$ . Diese Geometrie wurde gewählt, da drei aufeinandertreffende

Flächen sich immer in einem Punkt, in diesem Fall in der Spitze, treffen. Ein weiterer Vorteil dieser Geometrie ist die in das Material eingebrachte Dehnung von etwa 7%, dies entspricht auch der Dehnung, welche mittels Vickersspitze in der makroskopischen Härteprüfung in den Werkstoff eingebracht wird [32]. Eine vielversprechende Alternative bietet die Spitzengeometrie der Kugel. Bei dem Kugelindenter handelt es sich in Wirklichkeit um eine gezielt abgerundete Kegelspitze. Diese „Spitze“ wird in Fertigungsverfahren verrundet und zu einer Teilkugel geformt. Der wichtigste Unterschied zwischen beiden Spitzengeometrien ist, dass bei Kugeleindrücken mit zunehmender Eindringtiefe die eingebrachte Dehnung, durch die nicht vorhandene selbstähnliche Geometrie, immer weiter ansteigt, während mittels Berkovichspitze eine konstante Dehnung von 7% eingebracht wird [32]. Durch die ansteigende Dehnung mit der Eindringtiefe können über Kugeleindrücke lokale Fließkurven also Spannungs-Dehnungsdiagramme erstellt werden, wie z.B. von Leitner et al. in [33] gezeigt wurde. Die aufgenommenen Kurven beschreiben das lokale elastisch-plastische Verhalten des Werkstoffes mit steigender Dehnung. Im Vergleich dazu ist solch eine Messung mit einer Berkovich Spitze nicht möglich, da die eingebrachte Dehnung konstant bleibt. Der Anstieg und maximale Wert der erreichbaren Dehnung bei Kugeleindrücken ist abhängig vom Kugeldurchmesser und Eindringtiefe wie zum Beispiel von Kiener et al. in [34] gezeigt wird. Zusätzlich muss auf die Eindringtiefe geachtet werden, da es sich um keine reale Kugel, sondern um einen abgerundeten Kegel handelt. Das bedeutet, dass ab einer bestimmten Eindringtiefe nicht mehr mit einer Kugel, sondern mit einem Kegel gemessen wird. Daraus folgt, dass bei diesen Versuchen nur auf eine bestimmte Eindringtiefe indentiert werden darf, um nicht in den Bereich des Kegels zu fallen. Dieses Problem tritt für Berkovich Spitzen nicht auf.

Neben den Spitzen kann die Versuchssteuerung variiert werden, um das Verformungsverhalten eines Werkstoffes zu untersuchen. Die Versuchssteuerung kann über unterschiedlichste Arten erfolgen, häufig wird die Steuerung über eine konstante Dehnrates auf eine bestimmte Last oder Eindringtiefe gewählt. Die Dehnratesabhängigkeit kann über die wahre Dehnung abgeleitet werden [35]. Durch Annähern der Probenlänge mit der Eindringtiefe und der Annahme einer tiefenunabhängigen Härte kann die Dehnrates, nach Lucas und Oliver [4], wie folgt approximiert werden:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2} \left( \frac{\dot{P}}{P} - \frac{\dot{H}}{H} \right) \quad (1)$$

$h$  ist die Eindringtiefe,  $P$  die Last und  $H$  die Härte. Aus Formel (1) geht hervor, dass der Term der Härterates über der Härte, für tiefenunabhängige Härte, null ergibt. Wird nun der Term  $\frac{\dot{P}}{P}$  konstant gehalten erhält man zwingendermaßen eine konstante Dehnrates für den Versuch

[4]. Für die Auswertung der Versuche bildet die Methode nach Oliver und Pharr die Grundlage und wird im folgenden Unterpunkt genauer erläutert.

### 2.2.1. Methode nach Oliver und Pharr

Bei der Oliver-Pharr Methode handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der Kontakttiefe aus der Entlastungskurve und Maximalkraft der Kraft-Eindringkurve [5].

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

Über weitere Herleitungen erhält man für  $h_s$ :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3)$$

Hierbei ist  $h_c$  die Kontakttiefe,  $h_s$  die Verschiebung der Oberfläche am Kontaktdurchmesser,  $\varepsilon$  ist eine geometrische Konstante,  $P_{max}$  ist die maximale Belastung und  $S$  ist die Kontaktsteifigkeit. Die Basis für die elastische Verformung bildet die Hertz'sche Kontaktmechanik [29], sowie die verbesserte Approximation durch Sneddon [30], wie in [32; 29] näher beschrieben. Für die Ermittlung der Steifigkeit wird die Entlastungskurve herangezogen. Diese kann durch eine Potenzfunktion angenähert werden, wobei die Steifigkeit des Werkstoffes die Steigung der Entlastungskurve bei  $P_{max}$  ist. Mit der Berechnung der Kontakttiefe, ist es möglich sowohl den Elastizitätsmodul als auch die Härte des Werkstoffes zu bestimmen [5; 30].

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

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (5)$$

$A$  ist die projizierte Fläche, des Indents bei maximaler Last.  $A_c$  ist die Kontaktfläche und  $\beta$  ein Geometriefaktor der Spitze. Mittels Formel (5) kann aus den aufgenommenen Messdaten der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_r$  bestimmt werden. Zusätzlich ist der reduzierte Modul durch folgende Formel definiert [5; 29]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (6)$$

$E$  und  $\nu$  sind der Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl des untersuchten Werkstoffes und  $E_i$  und  $\nu_i$  sind der Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl der Indenterspitze. Somit kann die Härte und der Elastizitätsmodul anhand einer Entlastungskurve bestimmt werden. Es besteht die Möglichkeit diese Methode durch eine dynamische Messung zu erweitern, indem



die Kraft-Eindringkurve mit einer geringen Lastschwungung überlagert wird. Dadurch kann bei jeder Entlastung, der überlagerten Schwungung, die Steifigkeit und Kontakttiefe bestimmt werden, um daraus die Härte sowie den Elastizitätsmodul zu berechnen. Diese dynamische Art der Indentierung wird Continuous Stiffness Measurement (CSM [4]) bezeichnet und bildet die Basis für den Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Nanoindenterversuche.

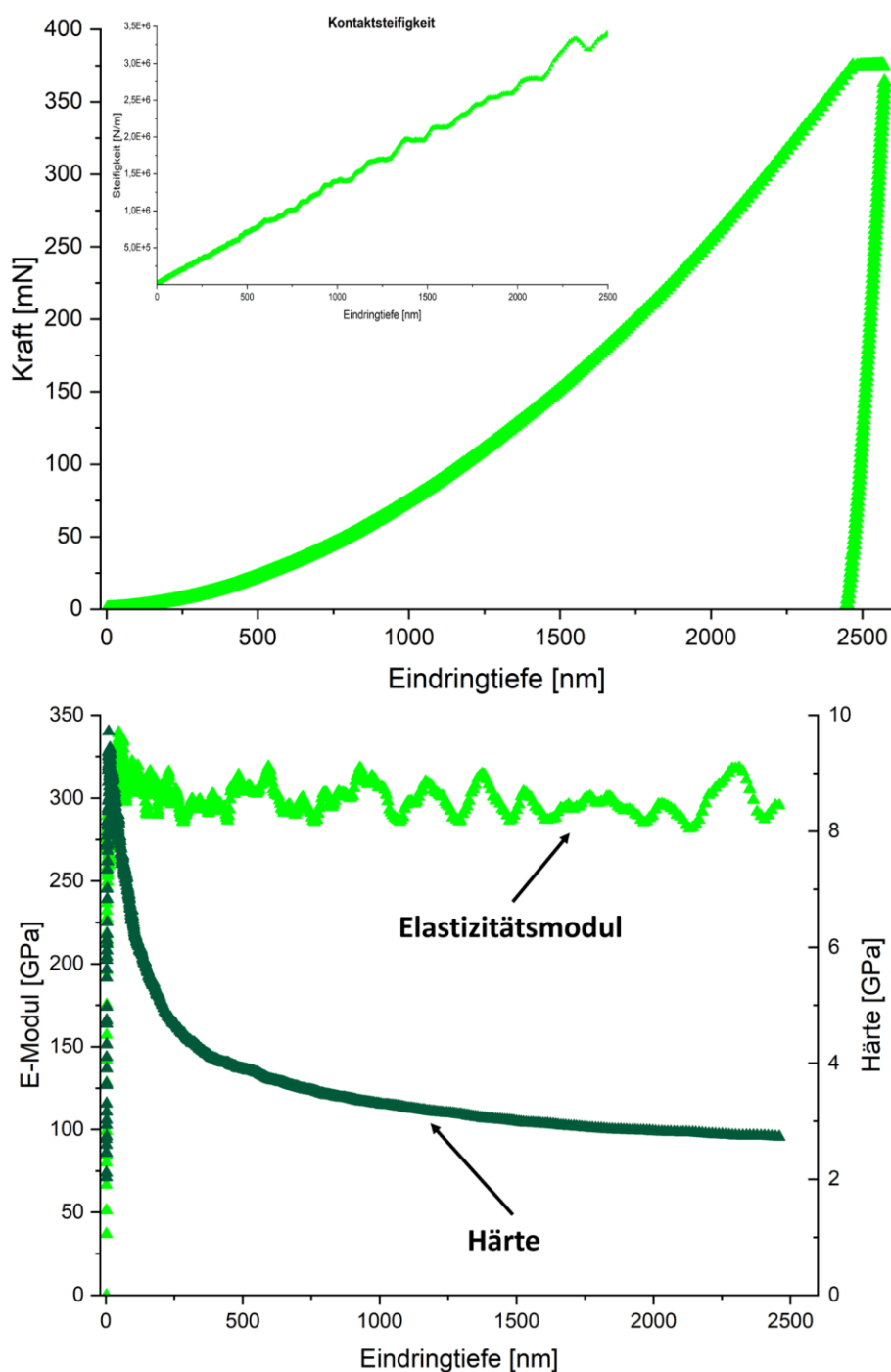


Abbildung 3: Beispiel eines CSM-Versuches anhand von Molybdän inklusive Kraft-Eindringkurve, sowie Härte, Elastizitätsmodul und Steifigkeit über der Eindringtiefe.

Auswirkung auf Härte und Elastizitätsmodul haben die Anisotropie des Werkstoffes, wie von Vlassak et al. in [36–38] beschrieben und, falls vorhanden, die Porosität [39]. Mit ansteigender Porosität sinken die Härte und der Elastizitätsmodul, dies wird auch in weiterer Folge in dieser Arbeit nachgewiesen. Ein Nachteil der Nanoindentierung ist das Auftreten von Effekt bei geringen Eindringtiefen, sowie Vorgänge, die mit Verfestigung des Werkstoffes oder plastische Verformung der Oberfläche im Zusammenhang stehen. Diese Effekte werden in den folgenden Unterpunkten genauer erläutert.

### **2.2.2. Pile-up und Sink-in Effekte während des Eindrucks**

Es werden grundsätzlich zwei Varianten unterschieden in welchen der Eindruck entweder einen „Pile-up“ oder einen „Sink-in“ aufweist. Ein Pile-up bildet einen Materialaufwurf an der Oberfläche und vergrößert somit die wahre Kontaktfläche, der Sink-in hingegen verringert die wahre Kontaktfläche. Beide Effekte werden durch das Verfestigungsverhalten und das Verhältnis zwischen Elastizitätsmodul zu Fließspannung beeinflusst. Die reale Fläche des Werkstoffes, welche mit der Indenterspitze in Kontakt steht, kann somit durch das Verformungsverhalten beeinflusst werden.

Ein Pile-up entsteht hauptsächlich in Proben mit hoher Versetzungsdichte, da dort die plastisch verformte Zone die Oberfläche erreicht und somit zu einem plastischen Materialaufwurf an der Oberfläche führt [40–42]. Da in der Oliver-Pharr Methode nach einem idealen Modell berechnet wird ist die reale Kontaktfläche höher als durch die Methode angenommen, somit wird Härte und Elastizitätsmodul überschätzt.

Sink-ins treten bei Werkstoffen mit geringer Versetzungsdichte auf, da diese eine hohe Kaltverfestigung aufweisen. Die Oberfläche, die zu Beginn plastisch verformt wird, verfestigt und die weitere plastische Verformung muss von tiefer liegendem Material aufgenommen werden [41; 42]. Die wahre Kontaktfläche wird überschätzt und somit Härte und Elastizitätsmodul unterschätzt.

### **2.2.3. Nix-Gao Modell des Eindringgrößeneffekts**

Ergänzend zu den vorher genannten Effekten tritt bei einkristallinen und grobkörnigen Werkstoffen der sogenannte Indentation size effect (ISE) beziehungsweise Eindringgrößeneffekt auf, wie in Abbildung 3 ersichtlich. Dieser zeigt sich als ein Anstieg der Härte bei geringen Eindringtiefen. Nix und Gao schlugen ein Modell vor, indem der Effekt über geometrisch notwendige und statistisch gespeicherten Versetzungen erklärt wird [43]. Die statistisch gespeicherten Versetzungen, sind bereits im Werkstoff vorhanden, die geometrisch

notwendigen Versetzungen werden eingebracht, um Raum für die Indenterspitze zu schaffen. Aus dieser Theorie folgte eine Approximation der Härte, über der Eindringtiefe.

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (7)$$

$H$  ist die Härte für eine gegebene Eindringtiefe  $h$ ,  $H_0$  beschreibt die Härte für unendliche Eindringtiefen (Makro-Härte) und  $h^*$  ist eine charakteristische Länge, welche abhängig von der Geometrie der Indenterspitze ist [43].

#### 2.2.4. Dehnratenwechselversuche zu Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit

Die Dehnratenabhängigkeit beschreibt den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang bei thermisch aktivierten Verformungsprozessen, wie dies der Fall für krz Werkstoffe unterhalb der kritischen Temperatur der Fall ist [14; 15]. Einerseits zeigt der Werkstoff eine Spannungsüberhöhung vor plastischer Verformung mit steigender Dehnrates, diese nimmt jedoch mit ansteigender Temperatur ab und ist für krz Metall bedingt durch die Mobilität von Stufen- und Schraubenversetzungen, wie in Kapitel 2.1.2 bereits erwähnt. Das Werkstoffverhalten in Abhängigkeit der Dehnrates, kann gut durch ein Potenzgesetz approximiert werden und ist wie folgt definiert [14; 15]:

$$m = \frac{d \ln(\sigma)}{d \ln(\dot{\epsilon})} \quad (8)$$

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (9)$$

Hier ist  $m$  die Dehnratenabhängigkeit,  $\sigma$  die Spannung,  $\dot{\epsilon}$  die Dehnrates und  $K$  eine von der Dehnung abhängige Konstante ( $K = K(\epsilon)$ ).

Bei Dehnratenwechselversuche, werden für verschiedene Dehnrates innerhalb eines Versuches aufgenommen und wurden zum ersten Mal von Maier et al. in [6] gezeigt. Dies wird vor allem für die Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit beziehungsweise der Dehnratesempfindlichkeit für Werkstoffe eingesetzt. Begonnen hat die Bestimmung der Dehnratesabhängigkeit damit, dass mehrere Versuche mit unterschiedlichen konstanten Dehnrates beziehungsweise konstanten Belastungsrates oder lokale Kriechversuche durchgeführt wurden [35; 44–46]. Dies ist zum Teil sehr zeitaufwendig, da bei Nanoindenterversuchen Dehnrates im Bereich von  $0,05 - 0,001 \text{ s}^{-1}$  eingesetzt werden, wie in Ref. [6] und Ref. [47] veranschaulicht, und kann bei langsamen Dehnrates zu Versuchsdauern von 2 Stunden und mehr führen. Bei solch lang andauernden Versuchen wird zudem das

Ergebnis durch den thermischen Drift verfälscht [6; 47]. Mit Dehnratenwechselversuchen werden mehrere Dehnraten innerhalb eines Versuches angesteuert.

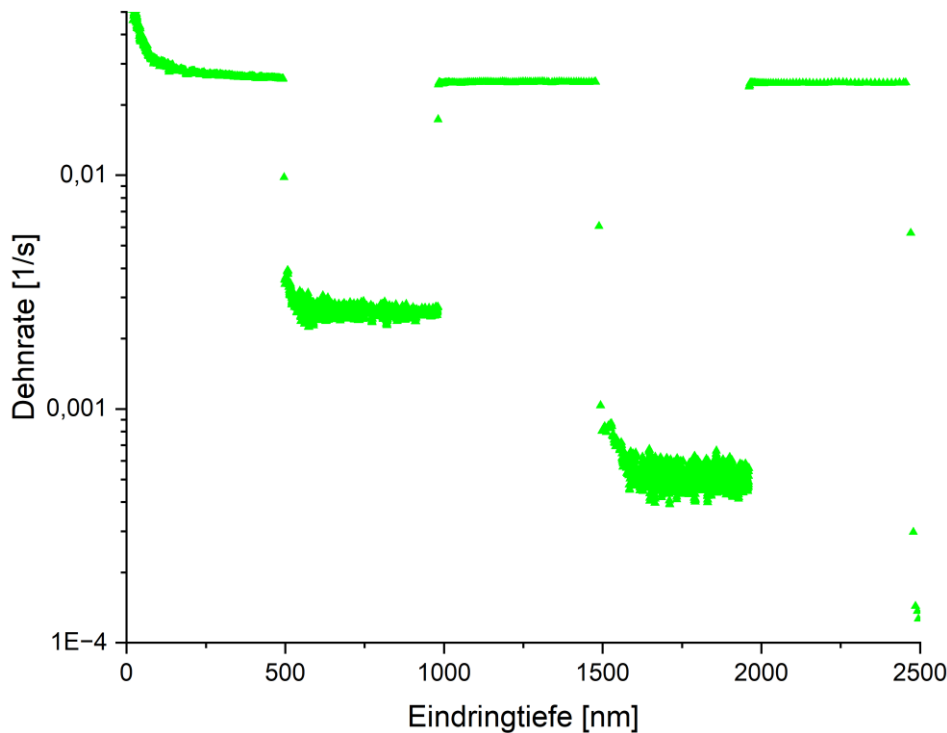


Abbildung 4: Dehnratenverlauf über der Eindringtiefe des Dehnratenwechselversuches

Die Auswertung und Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit erfolgt über die Härte mittels folgender Gleichungen [4].

$$m = \frac{d(\ln H)}{d(\ln \dot{\epsilon})} \quad (10)$$

$$m = \frac{3\sqrt{3}kT}{V \cdot H} \quad (11)$$

H beschreibt die Härte,  $\dot{\epsilon}$  ist die Dehnratenempfindlichkeit, k steht für die Boltzmann-Konstante [48], T für die Temperatur und V ist das Aktivierungsvolumen.

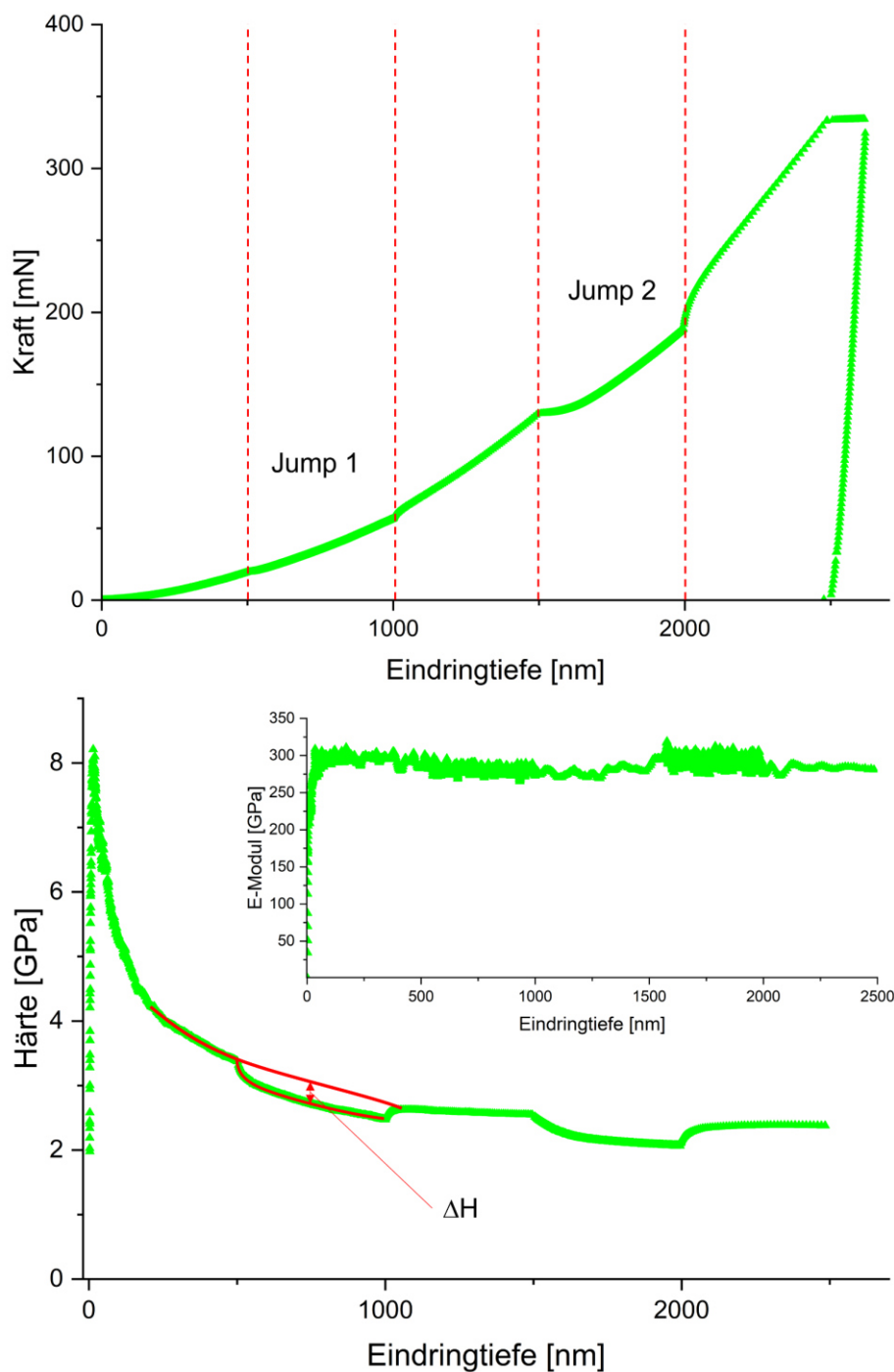


Abbildung 5: Beispiel eines Dehnratenwechselfersuches anhand einer Molybdänprobe.

Mit den Messdaten und Formel (10) kann nun die Dehnratenempfindlichkeit bestimmt werden. Durch Umformung von Formel (11) kann das Aktivierungsvolumen für plastische Verformung berechnet werden [49]. Der Verformungsmechanismus des geprüften Werkstoffes lässt sich über das Aktivierungsvolumen abschätzen. Im Normalfall wird das Aktivierungsvolumen auf den Burgersvektor normiert und ist, wie aus Formel (11) ersichtlich, invers proportional zur Dehnratenempfindlichkeit. Im Normalfall weisen kubisch

flächenzentrierte Werkstoffe ein hohes Aktivierungsvolumen im Bereich von  $10^2$ - $10^3$   $b^3$  auf. Dies folgt durch das Schneiden beweglicher Versetzungen mit Waldversetzungen [50]. Für kubisch raumzentrierte Werkstoffe wie Molybdän fällt das Aktivierungsvolumen bei Raumtemperatur viel geringer aus. Hier ist es in einer Größenordnung von  $1$ - $10$   $b^3$ , da durch die thermische Aktivierung der Versetzungsbewegung die Dehnratenempfindlichkeit höher ausfällt und somit ein Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [50]. Für Molybdän ist dies der Doppel-Kinken Mechanismus [51; 52; 25]. Mit steigender Temperatur sinkt die Dehnratenabhängigkeit von Molybdän, wodurch das Aktivierungsvolumen steigt. Dieser Sachverhalt wird in den Ergebnissen noch ausführlicher behandelt. Die Resultate der Dehnratenabhängigkeit aus den Dehnratenwechselfersuchen kann mit der Auswertung von Kriechversuchen verglichen werden, wie im folgenden Unterpunkt erläutert wird.

### 2.2.5. NI-Kriechversuche

Kriechversuche mittels Nanoindentierung sind, verglichen mit der makroskopischen Versuchsführung schwer zu realisieren, da immer, durch die Geometrie der Spitze, plastische Verformung eingebracht wird und somit auch die eingebrachte Dehnung viel höher als bei makroskopischen Versuchen ausfällt. Dies hat zur Folge, dass deshalb auch „nie“ ein Bereich mit konstant bleibender Dehnraten auftreten kann, wie es bei makroskopischen Kriechversuchen im sekundären Kriechbereich der Fall ist. Dies geht aus den Resultaten von Maier et al. [53], Prach et al. [54] und Minnert et al. [55] hervor und wird durch die Messungen in dieser Arbeit bestätigt. Die Nanoindenter Kriechversuche können auf verschiedene Arten durchgeführt werden wie von Lucas und Oliver in [4] beschrieben, aber auch durch neue Ansätze, mittels einer Versuchssteuerung über eine konstante Kontaktspannung während des Kriechsegments, wie von Prach et al. in [54] publiziert wurde. In dieser Arbeit wird folgender Ansatz verfolgt. Die Spitze wird auf eine bestimmte Tiefe in die Probe gedrückt und anschließend die nötige Last konstant gehalten, dieses Verfahren wurde bereits von Maier et al. in [56] und [49] vorgestellt. Sollte der Werkstoff kriechen beziehungsweise Relaxation auftreten, so wird sich bei konstanter Last die Eindringtiefe der Spitze ändern. Das Kriechsegment wird mit dem schon beschriebenen CSM Signal überlagert, um Messfehler, bedingt durch thermischen Drift und Sink-in beziehungsweise Pile-up Effekten, zu eliminieren [56]. Weihs und Petica [57] haben eine dynamische Nanoindenter Messmethode publiziert, die Langzeit-Kriechversuche mittels eines oszillierenden Kraftsignals (CSM), ermöglichen. Sie zeigten, dass die gemessene Eindringtiefe stark vom thermischen Drift beeinflusst wird, die Steifigkeit  $S$  jedoch nicht.

Somit kann durch die Sneddon Gleichung [30; 5] aus Kapitel 2.2.1 folgender Ausdruck für die Kontaktfläche  $A_c$  gebildet werden:

$$S = S_{CSM} \quad (12)$$

$$A_c = \frac{\pi}{4\beta^2} \cdot \frac{S^2}{E_r^2} \quad (13)$$

Unter der Annahme, dass  $E_r$  bekannt ist und kontinuierlicher Messung der Steifigkeit kann dadurch kontinuierlich die wahre Kontaktfläche  $A_c$  berechnet werden. Zusätzlich ist  $A_c$  durch folgende Funktion definiert:

$$A_c = f(h_c) \quad (14)$$

Hierbei steht  $f$  für die Spitzenoberflächenfunktion,  $h_c$  für die Kontakttiefe und  $A_c$  die Kontaktfläche. Die Oberflächenfunktion ist abhängig von der verwendeten Spitzengeometrie und ist bekannt, so ist es möglich daraus die wahre Kontakttiefe  $h_c$  zu berechnen [56]. Mittels  $h_c$  kann nun schlussendlich die wahre Eindringtiefe inklusive der elastischen Dehnung berechnet werden. Dies wird mittels folgender Gleichung durchgeführt:

$$h = h_c + \varepsilon \frac{P}{S_{CSM}} \quad (15)$$

Hier ist  $h$  die Eindringtiefe,  $h_c$  die zuvor berechnete Kontakttiefe,  $\varepsilon$  ist ein Geometriefaktor der Spitze (für Berkovich 0,75 [58]),  $P$  die Last und  $S_{CSM}$  die durch CSM gemessene Kontaktsteifigkeit. Mittels Ableitung der Eindringtiefe nach der Zeit kann nun die, vom thermischen Drift unbeeinflusste, Kriechrate bestimmt werden [56].

$$\dot{h} = \frac{\partial h}{\partial t} \quad (16)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} \quad (17)$$

Die Messung einer, vom thermischen Drift nicht beeinflussten Größe, eröffnet somit die Möglichkeit zur Bestimmung der wahren Kriechrate einer Probe. Wählt man eine doppellogarithmische Darstellung können die Messpunkte mittels einer linearen Regression approximiert werden. Die Steigung der Geraden entspricht der Dehnratenabhängigkeit des Werkstoffes aus Kapitel 2.2.4 und bietet dadurch eine Option zur Validierung der Messwerte zwischen Kriechversuchen und Dehnratenwechselversuche, dies wird bei der Darstellung der Ergebnisse noch genauer erläutert.

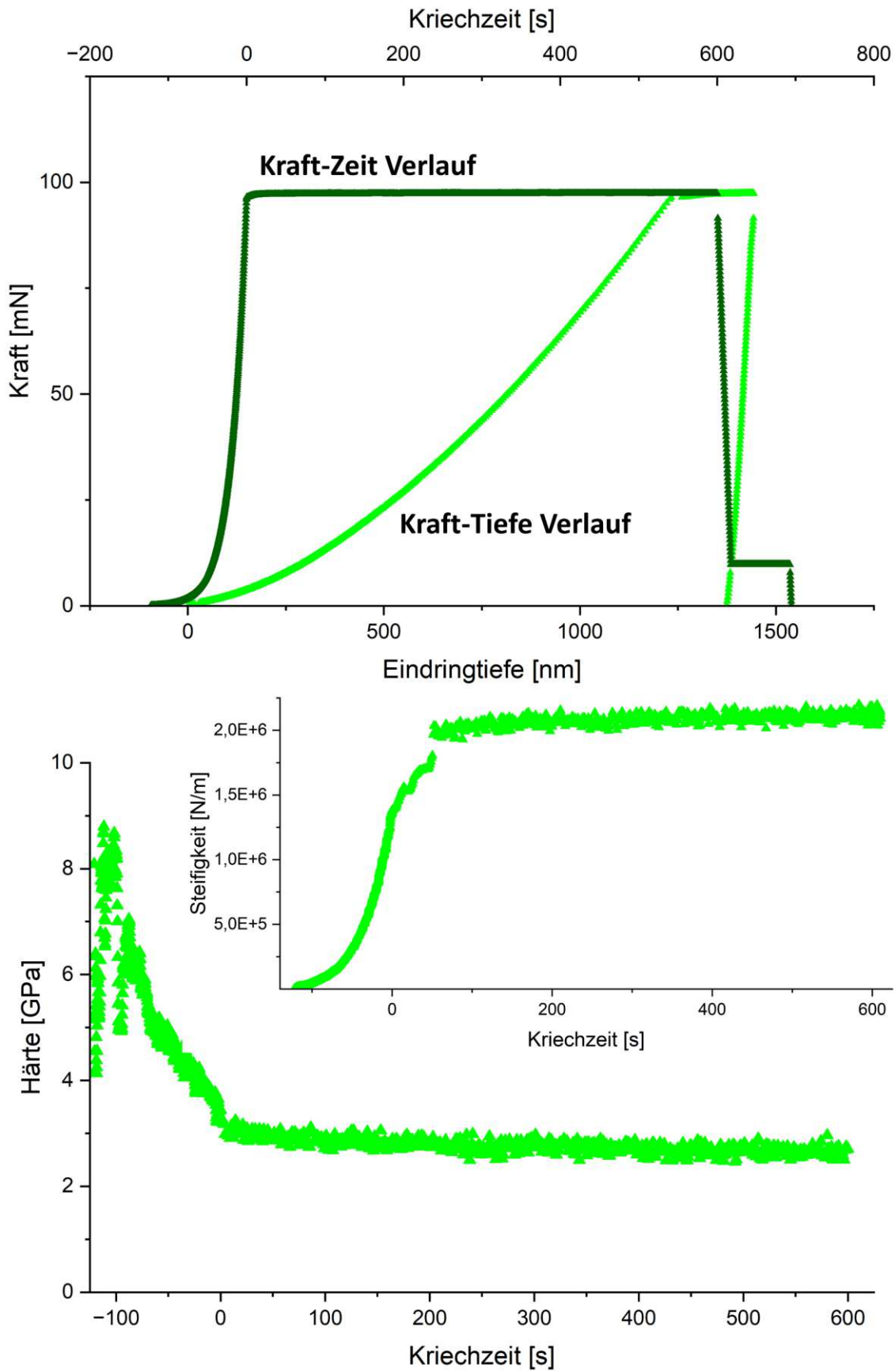


Abbildung 6: Beispiel eines NI-Kriechversuches an Molybdän inklusive der dynamisch gemessenen Steifigkeit während des Kriechsegments.



### **2.2.6. NI-Ermüdungsversuche**

Für die Untersuchung des lokalen Ermüdungsverhaltens mittels Nanoindentierung wurden bereits Verfahren publiziert zum Beispiel von Siu et al. [11] und Schmahl et al. [12]. Diese Verfahren basieren auf der Ermüdung durch das überlagernde CSM-Signal. Versuche über das CSM-Signal zu ermüden wurden auch an den Molybdänproben dieser Arbeit durchgeführt. Bei einer Tiefenänderung durch das CSM-Signal von 5 nm konnte keine Ermüdung beziehungsweise Mikroplastizität des Werkstoffes festgestellt werden. Daher stellt sich die Frage wie eine Messmethode gestaltet werden muss, um das lokale Ermüdungsverhalten dieser Molybdänlegierung durch Nanoindentierung zu messen. Es sind in jedem Fall höhere Lastamplituden- und Eindringtiefenunterschiede nötig, um dies zu realisieren. Die Entwicklung der Methode und die Versuchsauswertung wird in weiterer Folge dieser Arbeit erläutert und die daraus resultierenden Ergebnisse dargestellt.



### **3. Probenpräparation und Versuchsführung**

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Proben, sowie die angewandten Präparationsmethoden beschrieben. Es folgt zusätzlich eine Auflistung der genutzten Geräte und die ausgewählten Maschinenparameter sowie Prüfparameter.

#### **3.1. Probenpräparation**

Um Vergleichswerte zu erhalten wurde der Werkstoff in drei verschiedenen Fertigungszuständen untersucht, diese sind gesinterter (Sinter) und gehipter (HIP) Zustand sowie gewalzt und rekristallisiert (Ref.). Der gewalzt und rekristallisierte Zustand wird in weiterer Folge nur noch als Referenz bezeichnet. Für die Untersuchung mittels Nanoindentierung, mussten Schliche der drei Ausführungen hergestellt werden.

Als erstes erfolgte der grobe Zuschnitt der gehipten Probe mit einer Struers Discotom-100 Trennmaschine durch zwei Trennscheiben (60A30; 66A30). Anschließend folgte der Zuschnitt aller Proben mit einer Secotom-60 (Trennscheiben: 50A13 und BOC13), um die Proben in eine Größe zu bringen, damit diese eingebettet werden können. Insgesamt wurden 3 Probensätze angefertigt.

Alle Proben wurden mit einer Struers Citopress-20 eingebettet, der erste Probensatz wurde mittels Struers Durofast eingebettet, der zweite mit Struers Polyfast und der dritte Probensatz wurde nicht eingebettet, da daraus planparallele Schliche für Hochtemperaturversuche gefertigt wurden. Für den zweiten Probensatz wurden alle drei Orientierungen (Walzrichtung WR, Normalrichtung NR und Transversalrichtung TR) der Referenz eingebettet. Beim dritten Probensatz wurde nur die Normalrichtung untersucht. Die Einbettparameter waren, unabhängig der Proben und des Einbettmittels, gleich. Die Maschinenparameter beliefen sich auf 180 °C, bei 325 bar. Der Heizzyklus dauerte 3 Minuten, darauf folgte eine Kühlung für 2 Minuten.

Anschließend wurden mehrere Schritte Handschleifen mit einer Struers LaborPol-21 durchgeführt. Die Körnung wurde erst verringert, nachdem keine Riefen des vorhergehenden Schrittes sichtbar waren. Die Abstufungen 500, 800, 1000, 1200 und zuletzt 2000 (nach FEPA) wurden für alle Schliche ausgewählt. Versuche mit Handschleifen oder maschinell geführtem Schleifen wurden mit einer Körnung von 4000 durchgeführt. Es folgten zerkratzte Schliche, da das Material dazu neigt an den Poren auszubrechen und sich Verunreinigungen der vorherigen Schleifschritte in ihnen ablagern, deshalb erfolgt direkt der Wechsel auf das Polieren. Die Politur der Schliche wurde maschinell mit einer Struers Tegramin-30 ausgeführt. Der erste

Politurschritt erfolgte mittels 3 µm Diamantsuspension. Die Parameter der Politur waren 30 N Anpresskraft, Gleichlauf, eine Tellerdrehzahl von 150 U/min, Probenhalterdrehzahl von 150 U/min und einer Polierdauer von 15 Minuten. Anschließend wurden die Schlitze in Ethanol mit einem Sonorex RK 100 Ultraschallreiniger für 5 bis 10 Minuten gereinigt. Der zweite Politurschritt war mittels 1 µm Suspension mit gleichen Parametern für 10 Minuten. Danach folgte eine Reinigung in Ethanol im Ultraschallgerät für 20 Minuten. Als letzter Schritt wurde eine chemisch-mechanische Politur mittels OPS non-dry durchgeführt. Die Maschinenparameter waren 10 N Anpresskraft, Gleichlauf, Plattendrehzahl von 150 U/min und Probenhalterdrehzahl von 150 U/min für 20 Minuten. Die Proben wurden in drei Endzustände gefertigt. Geätzt mit Murakami, elektrolytisch poliert und OPS poliert. Für die Ätzung mit Murakami wurden die Proben für 15 Sekunden in das Ätzmittel getaucht und anschließend in einem Großen Behälter mit Wasser gespült. Das elektrolytische Polieren erfolgte über eine Lösung, die aus 20% Schwefelsäure und 80% Ethanol bestand. Dies wurde an einer Struers LectroPol-5 für 45 Sekunden, bei 25V und einer Flussrate von 8 durchgeführt. Als Kontakt zur Elektrode des Geräts wurde Kupfer- und Aluminiumfolie verwendet. Die gehipte und gesinterte Proben wurden zusätzlich mittels OPS vibrationspoliert, da jedoch keine Unterschiede in den Messergebnissen ersichtlich waren, zur vorhergehenden OPS-Politur, wurde dies für die Referenz nicht durchgeführt. Diese Politur wurde für 2 Stunden an einem Buehler VibroMet 2, mit einer Amplitude von 60% in einer Suspension aus 100 ml OPS non-dry und 100 ml Ethanol. Die Endreinigung erfolgte in dem Ultraschallreiniger mittels Ethanol für 20 Minuten. Als letzten Reinigungsschritt wurden die Proben mit Isopropanol gespült und mit einem Heißluftventilator an Luft getrocknet. In Tabelle 2 sind die hergestellten Endzustände der Proben zusammengefasst, Tabelle 3 gibt eine kurze Zusammenfassung der Fertigungsparameter.

*Tabelle 2: Endzustände der hergestellten Schlitze*

	<b>Sinter</b>	<b>HIP</b>	<b>Referenz</b>
<b>Murakami</b>	✓	✓	✓
<b>OPS</b>	✓	✓	✓
<b>Elektrolytisch poliert</b>	✓	✓	X

Tabelle 3: Zusammenfassung der metallographischen Präparationsparameter

Verfahren	Körnung (FEPA)	Drehzahl Teller	Drehzahl Probenhalter	Anpressdruck	Dauer
Handschleifen	500 - 2000	250 U/min	/	/	/
Polieren	3 – 1 µm	150 U/min	150 U/min	30 N	15 min
OPS-Politur	OPS	150 U/min	150 U/min	10 N	20 min
Verfahren	Poliermittel	Amplitude	Dauer	/	/
Vibrationspolitur	50 : 50 (OPS : Ethanol)	60 %	2 h	/	/
Verfahren	Ätzmittel	Dauer	Spannung	Flussrate	/
Ätzung	Murakami	15 s	/	/	/
Elektrolytisches Polieren	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80 % Ethanol	45 s	25 V	8	/

### 3.1.1. Proben für makroskopische Ermüdung

Bei diesen Proben handelt es sich um Gewindekopf-Rundzugproben die, in Anlehnung an ASTM E606 [59], durch eine interne Zeichnung der Plansee SE gefertigt wurden. Diese sind über die Prüflänge mit einem Radius versehen, sodass der geringste Durchmesser in der Mitte der Probe auftritt, welcher sich auf 3,57 mm beläuft.

### 3.2. Versuchsführung - Messparameter

In diesem Abschnitt wird die Versuchsführung und die eingestellten Versuchsparameter beschrieben. Die Versuche wurden mit einem G200 der Firma KLA (früher Keysight) durchgeführt, dabei wurden die folgenden Methoden bei Raumtemperatur, 100 °C und 300 °C Oberflächentemperatur eingesetzt. Das Heizen der Nanoindenterversuche wurde über eine unabhängige Laserheizung (SURFACE-Tec Systems Laser Heating Stage) der Probe sowie der Indenterspitze realisiert. Für Raumtemperaturversuche kamen eine Berkovichspitze und ein Kugelindenter aus Diamant und für die Hochtemperaturversuche eine Berkovichspitze aus kubischem Bornitrid zum Einsatz. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde die makroskopische sowie mikroskopische Härte bestimmt und makroskopische Ermüdungsversuche, bei Raumtemperatur, durchgeführt. Die thermische Drift war für alle Versuche unterhalb von 0,1 nm/s.

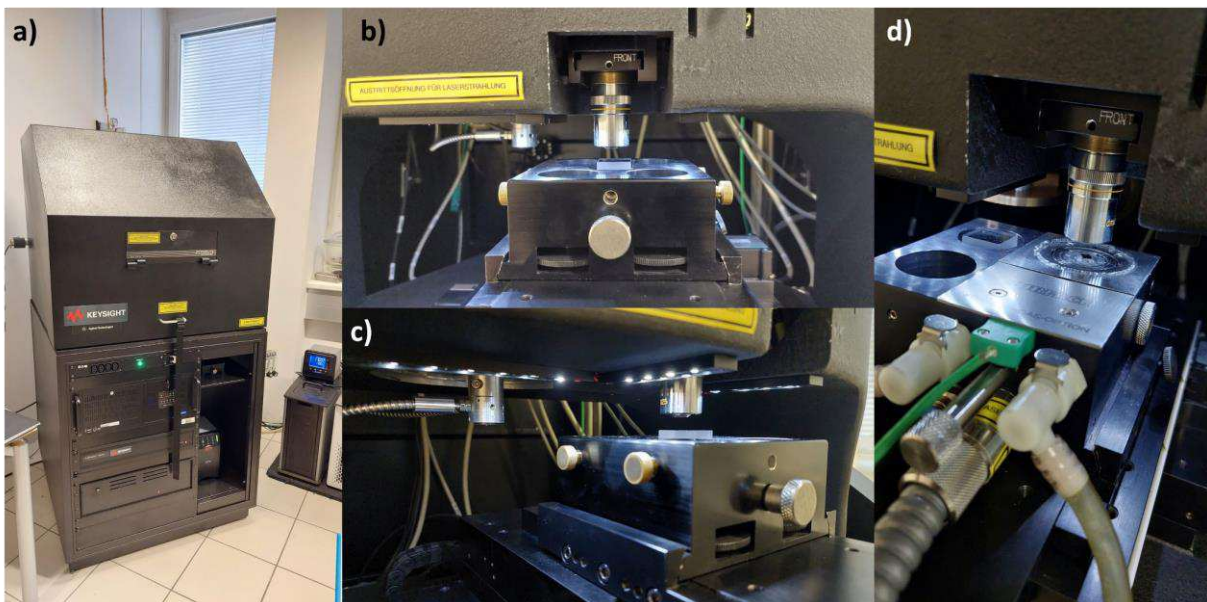


Abbildung 7: Bilder des G200 Nanoindenters. a) Übersichtsbild des Gerätes, b) Stage für RT Messungen, c) Messaufbau für RT Messungen und d) Laser-Heating Stage von SURFACE-Tec Systems.

### 3.2.1. Geräteliste

Für Untersuchungen unter dem Lichtmikroskop kam ein Zeiss Axio Imager.M2 und ein Axio Imager M1.m zum Einsatz. Aufnahmen des Laserkonfokal Mikroskop wurden mit einem Keyence VKX-1000 gemacht. Die REM-Aufnahme sowie EBSD-Messungen wurden mit einem Tescan Clara und einem FEI Versa 3D durchgeführt. Für die Bestimmung der Makro- und Mikrohärtigkeit kam das Härteprüfgerät Qness Q6 A+ (Vickershärteprüfung mit Spitze aus Diamant) zum Einsatz. Für die makroskopischen Ermüdungsversuche wurde eine RUMUL Mikrotron 20 kN Resonanzprüfmaschine eingesetzt.

### 3.2.2. Makroskopische und mikroskopische Härteprüfung

Die Härteprüfung nach Vickers wurde ausgewählt, da die Spitzengeometrie in etwa die gleiche Dehnung in das Material einbringt, wie durch die Berkovichspitze der Nanoindentierung, wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt. Dies ermöglicht den Vergleich zwischen Makro-, Mikro und Nanohärte. Die Auswertung und Messung erfolgten automatisch durch das Gerät. Für die makroskopische Härte (HV10) wurden 4 Prüfpunkte pro Probe ausgewählt, welche einen Abstand von 1,175 mm zueinander haben. Die Mikrohärtigkeiten wurden in einem Mesh von 7x10 Eindrücken, mit einem Abstand von 0,25 mm zueinander, gemessen. Die untersuchten Schlitze waren mittels Murakami geätzt und wurden mit HV 0,025 geprüft, nur an der geihten Probe wurde zusätzlich mit HV 0,01 gemessen. HV 0,025 entspricht einer Last von 250 mN und wurde gewählt, da bei der Nanoindentation eine maximale Last von etwa 330 mN für die untersuchten Proben bei einer vorgegebenen Eindringtiefe von 2500 nm erreicht wurden. Da die Belastungen und eingebrachte Dehnung bei Mikro- und Nanohärte die gleiche Größenordnung aufweisen, soll dies für Vergleichbarkeit sorgen.

### 3.2.3. Nanoindentierung mit CSM - Berkovich

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Härte wurde über CSM auf eine vorher bestimmte Eindringtiefe indentiert, für 5 Sekunden die Last gehalten und anschließend entlastet. Die Steuerung des Versuches erfolgt über eine konstante Dehnrates von  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . Als maximale Eindringtiefe wurde 2500 nm gewählt, wobei das CSM-Signal mit 45 Hz und einer Amplitude von 2 nm oszilliert. Messdaten werden mit einer Frequenz von 5 Hz aufgenommen. Pro Versuch wurden 6 Eindrücke durchgeführt, die in einem 3x2 Raster angeordnet sind, mit einem Abstand von 50  $\mu\text{m}$  zueinander (siehe ASTM E2546 [60]). Der Abstand muss groß genug sein, um eine Überlagerung der plastischen Zonen zwischen den Eindrücken zu verhindern. Dieselben Parameter wurden für die Hochtemperaturversuche verwendet. Eindrücke mittels

Kugel verlaufen nach dem gleichen Schema mit kleinen Änderungen an den Parametern, welche im nächsten Unterpunkt erläutert werden.

### 3.2.4. Nanoindentierung mit CSM - Kugel

Eindrücke durch eine Kugel bieten die Möglichkeit lokale Fließkurven aufzunehmen, da mit steigender Eindringtiefe die eingebrachte Dehnung steigt. Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, ist bei diesen Versuchen die eingebrachte Dehnung und maximale Eindringtiefe abhängig vom verwendeten Kugelradius. Es wurden verschiedenen Kugelradii von 10, 5 und 2  $\mu\text{m}$  für die Versuche eingesetzt. Die Spitzenfunktion der Kugeloberflächen wurde, wie von Leitner et al. [33] näher beschrieben, bestimmt, um eine exaktere Messung zu gewährleisten. Die Versuchssteuerung erfolgte durch eine konstante Dehnrates von  $0,001\text{ s}^{-1}$  mit maximalen Eindringtiefen von 1300 – 2500 nm. Nach dem Erreichen der maximalen Eindringtiefe wird die Last für 5 s gehalten und anschließend vollständig entlastet. Die überlagernde CSM-Schwingung belief sich auf 45 Hz und einer Amplitude von 2 nm. Pro Versuch wurden 4 Eindrücke in einem 2x2 Raster durchgeführt, welche wiederum einen Abstand von 50  $\mu\text{m}$  zueinander haben, um eine Überlagerung der plastischen Zonen zu verhindern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Hochtemperatur Kugeleindrücke durchgeführt.

### 3.2.5. Dehnratenwechselversuche

Bei den Dehnratenwechselversuchen wird auf eine vordefinierte Eindringtiefe indentiert und kontinuierlich die Härte sowie Elastizitätsmodul, mittels CSM, gemessen. Die Dehnratesprünge geschehen während des Eindringens und werden bei festgelegten Eindringtiefen durchgeführt. Für diese Versuche wurde eine Grunddehnrates von  $0,05\text{ s}^{-1}$  gewählt und Dehnratesprünge geschehen bei 500, 1000, 1500 und 2000 nm Eindringtiefe. Der erste Sprung erfolgt von  $0,05\text{ s}^{-1}$  auf  $0,005\text{ s}^{-1}$  bei 500 nm und bei 1000 nm ist der Sprung zurück auf  $0,05\text{ s}^{-1}$ . Der Sprung von  $0,05\text{ s}^{-1}$  auf  $0,001\text{ s}^{-1}$  geschieht bei 1500 nm. Bei 2000 nm folgt der Sprung zurück auf die Grunddehnrates, welche bis zur vordefinierten maximalen Eindringtiefe konstant bleibt. Die Sprünge in der Dehnrates sind in Abbildung 8 veranschaulicht.



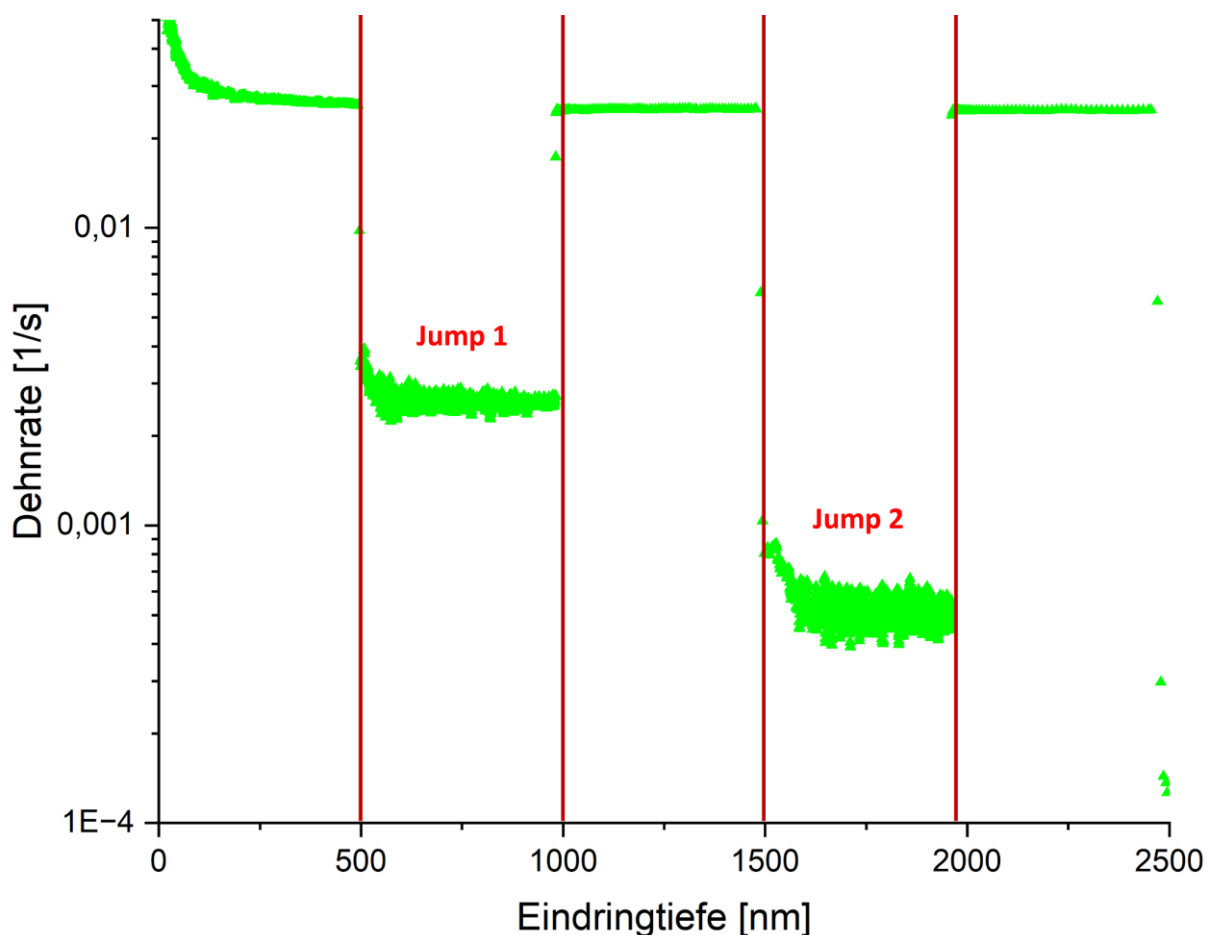


Abbildung 8: Dehnrates über der Eindringtiefe mit eingezeichneten Dehnratesprüngen.

Bei den Dehnrateswechselversuchen wurden 4 Eindrücke pro Versuch durchgeführt, welche einen Abstand von 50  $\mu\text{m}$  zueinander haben. Für Hochtemperaturversuche wurden die Dehnratesprünge mit  $0,01 \text{ s}^{-1}$  und  $0,005 \text{ s}^{-1}$  angesetzt. Die Grunddehnrates verblieb auf dem gleichen Wert wie bei der Raumtemperaturversuchsführung.

### 3.2.6. NI - Kriechversuche

Kriechversuche mittels Nanoindenter können im Grunde auf zwei Weisen realisiert werden. Entweder wird die aufgebrachte Last oder die Eindringtiefe konstant gehalten. In beiden Fällen ändert sich die Eindringtiefe beziehungsweise die aufgebrachte Last durch Kriechvorgänge. Für diese Arbeit wurde die erste Variante mit konstanter Last und eine Berkovichspitze gewählt. Hierfür wurde die zu untersuchende Probe auf eine vordefinierte Tiefe von 1250 nm indentiert und die für diese Tiefe nötige Last für 10 - 30 Minuten konstant gehalten. Anschließend wird entlastet und kurz vor vollständiger Entlastung die thermische Drift gemessen. Während des Kriechsegments des Versuches wird die Messfrequenz von 5 Hz

auf 1 Hz gesenkt. Bei diesem Versuch wird über CSM auch während des Kriechsegments die Steifigkeit gemessen, um die Eindringtiefen vom thermischen Drift und Sink-in beziehungsweise Pile-up Effekten zu befreien, wie in Abschnitt 2.2.5 genauer erläutert.

### 3.2.7. NI – Ermüdungsversuche

Diese Methode wurde im Laufe der Arbeit entwickelt, um das lokale Ermüdungsverhalten eines Werkstoffes mittels Berkovichspitze zu bestimmen. Erste Versuche Ermüdung durch das überlagerte CSM Signal, wie zum Beispiel von Siu et al. [11] oder durch einen Piezoaktuator wie von Schmahl et al. [12] gezeigt, zu messen verliefen erfolglos. Die maximale Änderung der Last belief sich auf  $\pm 5$  mN, was bei einer maximalen Gesamtbelastung von etwa 300 mN nur 1,7% der Gesamtlast ausmacht. Zusätzlich führte die Erhöhung der CSM-Amplitude auf die maximale CSM-Last zu keiner Erhöhung der Verschiebungsamplitude. Deshalb folgte der Wechsel auf die globale Eindringtiefensteuerung, die neben größeren Amplitudenänderungen auch partielle Entlastungen ermöglicht.

Es wird mittels Berkovichspitze und einer konstanten Dehnrates von  $0,05 \text{ s}^{-1}$  auf eine Tiefe von 1250 nm indentiert. Anschließend wird die Ermüdung durch „globale“ Lastschwingungen gestartet. Hier läuft die Lastaufbringung nicht über das CSM-Signal, sondern über die übergeordnete globale Laststeuerung. Dies ermöglicht das Schwingen über ein größeres Last- sowie Tiefenspektrum und umgeht dadurch die Grenzen der Ermüdung durch das CSM-Signal. Die CSM-Lastschwingungen erwiesen sich für die untersuchte Molybdänlegierung als zu gering, um das Material zu ermüden. Ein weiterer Vorteil die Versuche über die globale Laststeuerung durchzuführen ist die frei wählbare Entlastung. Für die Versuche in dieser Arbeit wurden die Entlastungen auf 30 %, 50 % und 70% der maximalen Last, bei 1250 nm, gewählt. Abhängig von der Höhe der Entlastung können somit Frequenzen von etwa 1 Hz erreicht werden. Hierbei wurden Versuche mit 200 – 1000 Lastzyklen durchgeführt. Um mögliche Vergleiche beziehungsweise parallelen, zwischen den Messergebnissen der Nanoindentation und makroskopischen Ermüdung, zu finden, wurden Ermüdungsversuche an Rundzugproben durchgeführt, wie im folgenden Kapitel näher beschrieben.

### 3.2.8. Makroskopische Ermüdung

Um Vergleichswerte für die Nanoindentierung zu erhalten war es vorgesehen diese Ermüdungsmessungen im Druckschwellbereich auszuführen, jedoch führte dies bei höheren Spannungsamplituden zur plastischen Knickung der Probe. Deshalb folgte der Wechsel in den Zugschwellbereich. Der Versuch wurde in Anlehnung an die DIN-Norm 50100:2022-12 [61] durchgeführt. Es wurde eine konstante Mittelspannung ausgewählt und die Lastamplituden verändert. Die Veränderung der Lastamplituden führt unweigerlich auch zu einer Veränderung des Spannungsverhältnisses, welches wie folgt definiert ist.

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \quad (18)$$

R ist das Spannungsverhältnis,  $\sigma_{min}$  ist die minimal anliegende Spannung und  $\sigma_{max}$  ist die maximal anliegende Spannung. Da keine Erfahrungswerte vorhanden waren wurden die Parameter zur Bestimmung der Zeitfestigkeitsgeraden durch Versuche abgeschätzt. Es wurden 5 Lastamplituden ausgewählt und pro Amplitude mindestens 4 Messungen durchgeführt. Die Lastamplituden waren 550 MPa, 500 MPa, 475 MPa, 450 MPa und 425 MPa bei einer konstanten Mittelspannung von 300 MPa und einer Prüffrequenz von 107 Hz.



## 4. Ergebnisanalyse

Dieser Abschnitt beinhaltet die Darstellung der Ergebnisse aller durchgeführten Versuche. Um die Graphen übersichtlicher zu gestalten sind die drei Fertigungszustände farblich und symbolisch gleich markiert.

Tabelle 4: Notationsschlüssel für Grafiken

HIP	Gesintert	Referenz
		

### 4.1. Analyse der Mikrostruktur

Um sicher zu stellen, dass die Messwerte unter den drei Fertigungszuständen vergleichbar sind, wurde eine genaue Untersuchung der Mikrostruktur durchgeführt. Hierfür wurden die Schliche mittels Lichtmikroskop und im REM untersucht.

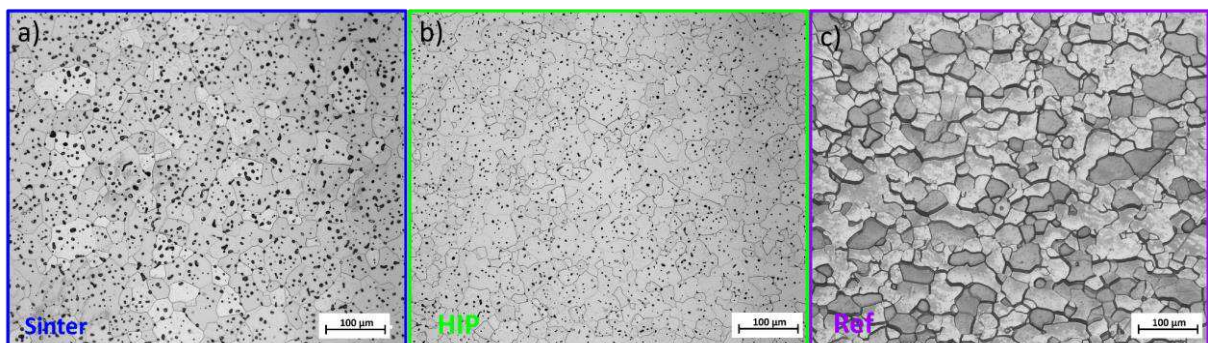


Abbildung 9: Gegenüberstellung der Murakami geätzten Proben. a) Sinter, b) HIP und c) Ref.

In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass alle Proben eine ähnliche Korngröße aufweisen. Zusätzlich geht daraus hervor, dass die gesinterte und gehipte Proben noch Porosität enthalten, die gleichmäßig im Material verteilt ist. Bei der gesinterten Probe ist die Porosität, im Vergleich zur gehipten Probe, größer. Die Referenzprobe weist durch die hohe Umformung und anschließender Rekristallisation keine erkennbaren Poren auf. Die zuvor genannten Eigenschaften sind auch in den REM-Bildern aus Abbildung 10 ersichtlich.

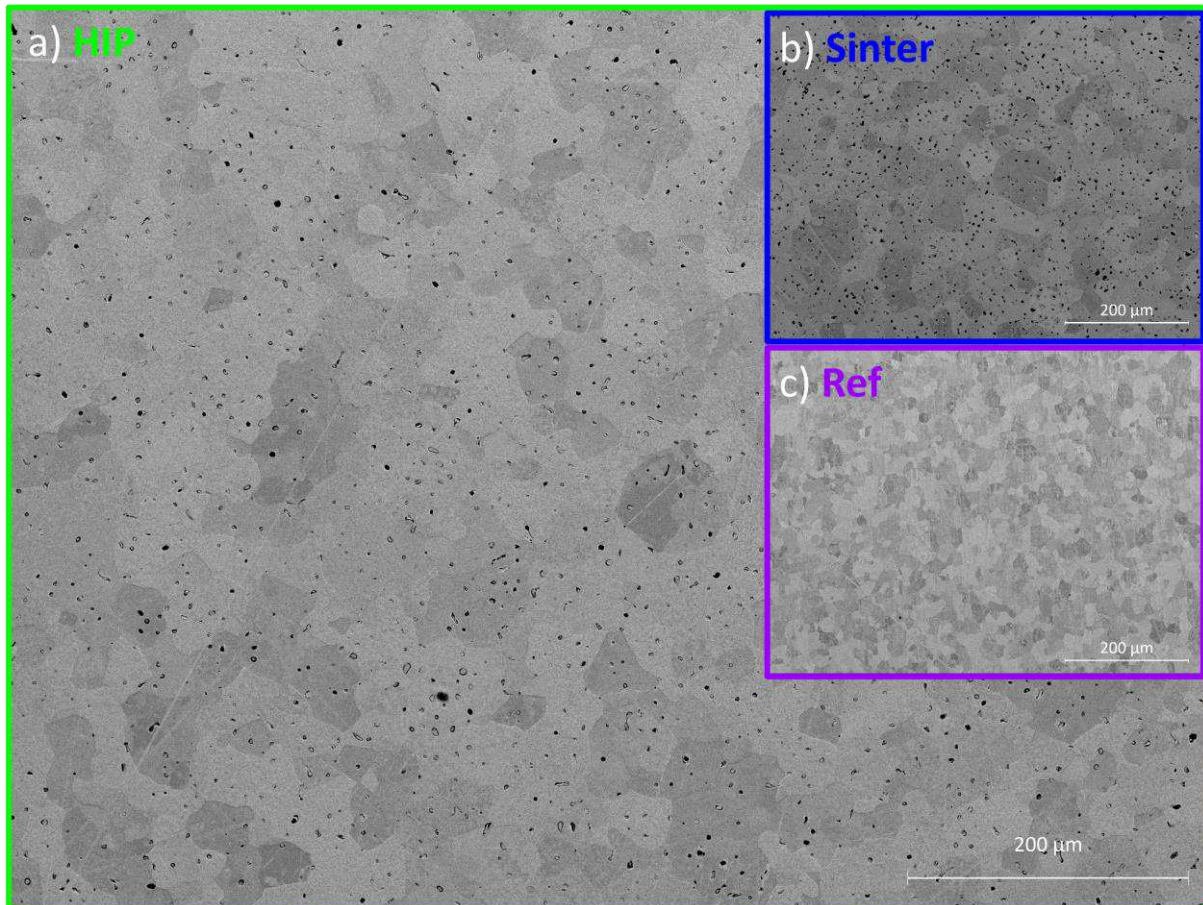


Abbildung 10: REM-Aufnahmen der drei Fertigungszustände. a) HIP, b) Sinter und c) Referenz.

Unter diesem eingebundenem [Link](#) können hochauflösende REM-Panorama-Aufnahmen der drei Fertigungszustände eingesehen werden.

Zusätzlich wurde die Porosität und Korngrößenzahl durch ein Linienschnittverfahren mittels der Zeiss Zencore Software analysiert. Dafür wurde der Flächenanteil der Poren an der gesamten Schlieffläche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 einzusehen.

Um die Korngröße, Korngrößenverteilung und mögliche Vorzugsorientierungen zu untersuchen, wurden EBSD-Messungen an allen Fertigungszuständen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Matlab Toolbox MTEX durch ein Skript, welches im Anhang einzusehen ist.



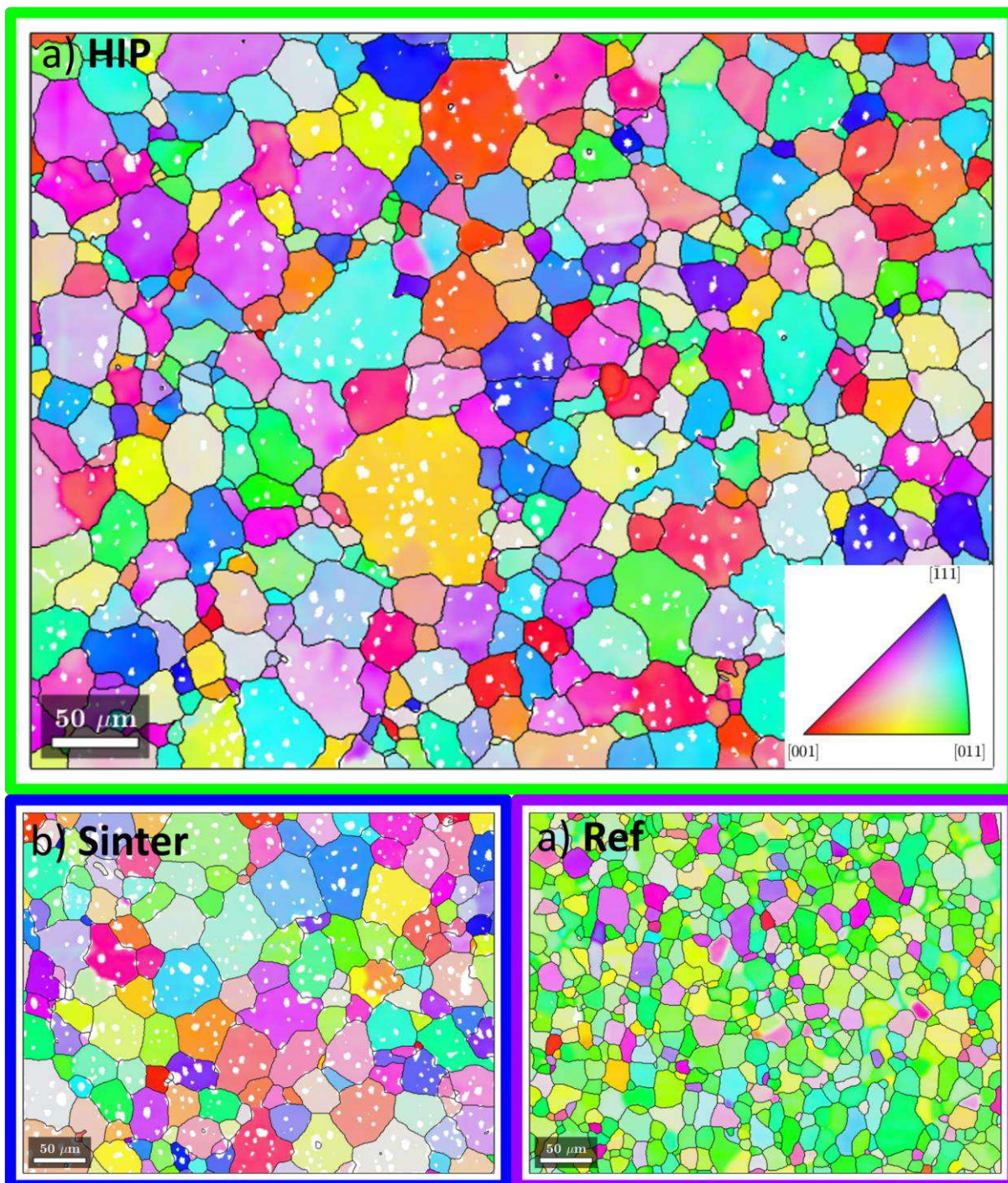


Abbildung 11: EBSD-Messungen der drei Fertigungszustände. a) HIP Probe, b) Sinter Probe und c) Referenz (in WR)

Wie in Abbildung 11 ersichtlich weist die Referenzprobe eine Vorzugsorientierung auf, die gesinterte und gehipte Proben nicht. Dies folgt aus der starken Verformung und anschließender Rekristallisation der Referenz. Die Körner bilden sich neu, doch ihre Orientierung wird durch die Kornstruktur vor dem Rekristallisieren stark beeinflusst. In Abbildung 12 sind die Polfiguren der EBSD-Messungen dargestellt, aus denen wiederum die



Orientierung der Körner der Referenz hervorgeht. Bei der gesinterten und gehipten Probe ist darauf zu achten, dass die Skalen um den Faktor 3 bis 4 geringer sind als die der Referenz. Deshalb fallen die vermeintlichen bevorzugten Orientierungen, die in den Polfiguren rot markiert sind, weniger stark aus, als es den Anschein hat.

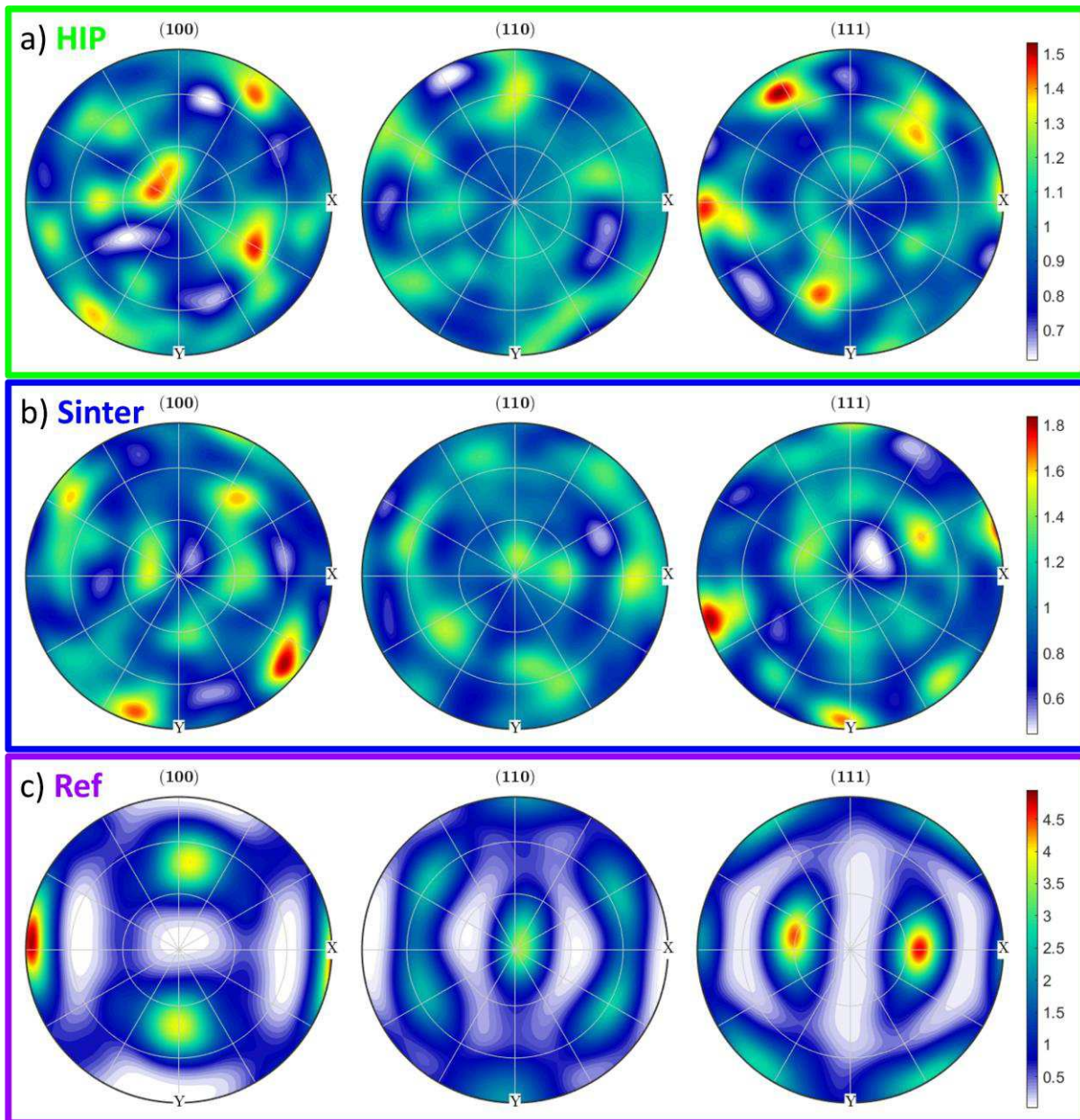


Abbildung 12: Vergleich der Polfiguren. a) Sinter Probe, b) HIP Probe und c) Referenz



Die Verteilung der Korngröße ist in Abbildung 13 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Korngrößen der drei Fertigungszustände sich in einer vergleichbaren Größenordnung bewegen. Die gehipte Probe und die Referenz weisen fast die gleiche Verteilung auf. Eine breitere Verteilung tritt für die gesinterte Probe auf.

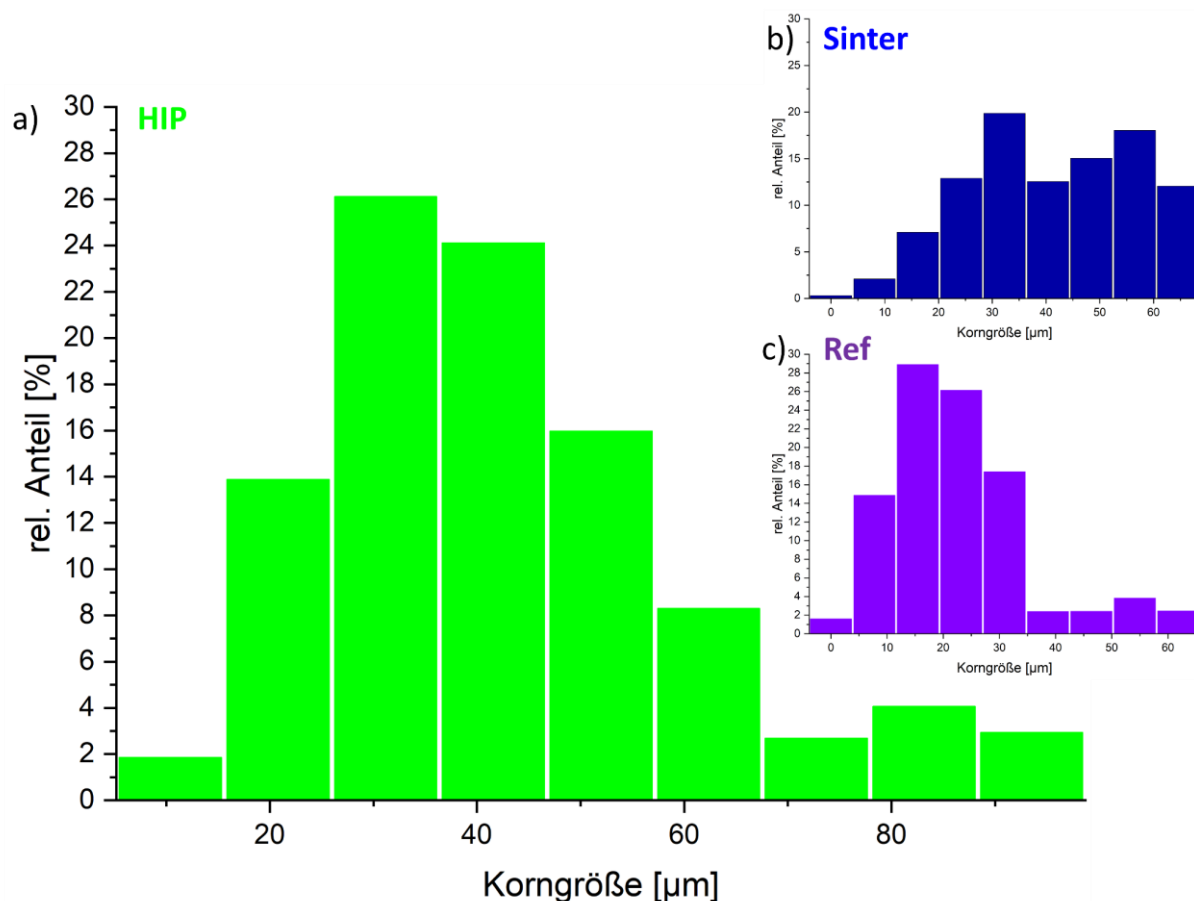


Abbildung 13: Korngrößenverteilung aus den EBSD-Messungen. a) HIP Probe, b) Sinter Probe und c) Referenz (in WR)

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Mikrostrukturanalyse

	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Korngrößenzahl	Porosität [%]
<b>HIP</b>	21	8	3,9
<b>Sinter</b>	28	6,5	7,68
<b>Referenz</b>	16	8,5	/

## **4.2. Mechanische Eigenschaften - Nanoindentation**

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, zur Bestimmung der Härte, des Elastizitätsmoduls und thermisch aktivierter Prozesse, der Nanoindentierung, dargestellt. Die Versuche bei Raumtemperatur sowie bei erhöhten Temperaturen werden gesondert voneinander evaluiert.

### **4.2.1. Experimente mittels konstanter Dehnrates**

Für die Bestimmung der lokalen Härte und des Elastizitätsmoduls wurden Versuche mit konstanter Dehnrates durchgeführt. Durch das überlagernde CSM-Signal wird, bis zur Entlastung, kontinuierlich die Steifigkeit gemessen und daraus die Härte sowie der Elastizitätsmodul bestimmt. Bei Härte und Elastizitätsmodul handelt es sich nicht um Einzelwerte, sondern um einen, über ein bestimmtes Eindringtiefenintervall, gemittelten Wert, dies wird in weiterer Folge noch spezifiziert. Für diese Arbeit wurden Eindrücke durch einer Berkovichspitze und verschiedenen Kugeln durchgeführt. Derzeitig bildet die Berkovichspitze die Standardgeometrie für Nanoindentierung, da die Oberflächenfunktion und somit die Messgenauigkeit gut bestimmbar ist. Kugeleindrücke sind insofern speziellere Versuche, da sie eine immer weiter ansteigende Dehnung in den Werkstoff einbringen und es dadurch ermöglicht wird lokales Fließverhalten zu messen. Die korrekte Bestimmung der Oberflächenfunktion der Kugel ist essenziell für vernünftige Messungen, kann sich jedoch schwierig gestalten. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse zunächst einzeln analysiert und anschließend miteinander verglichen.

#### **4.2.1.1. Versuche mittels Berkovichspitze**

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, erfolgt die Berechnung der Härte und des Elastizitätsmoduls über die gemessene Steifigkeit des CSM-Signals. Anschließend wird ein Tiefenintervall für die Mittelung der Härte und des Elastizitätsmodul ausgewählt, dieses sollte außerhalb des Eindringgrößeneffekts liegen. Bei den Berkovicheindrücken belief sich der Bereich für alle Versuche auf 1800 – 2400 nm, wie Abbildung 14 zu sehen ist.

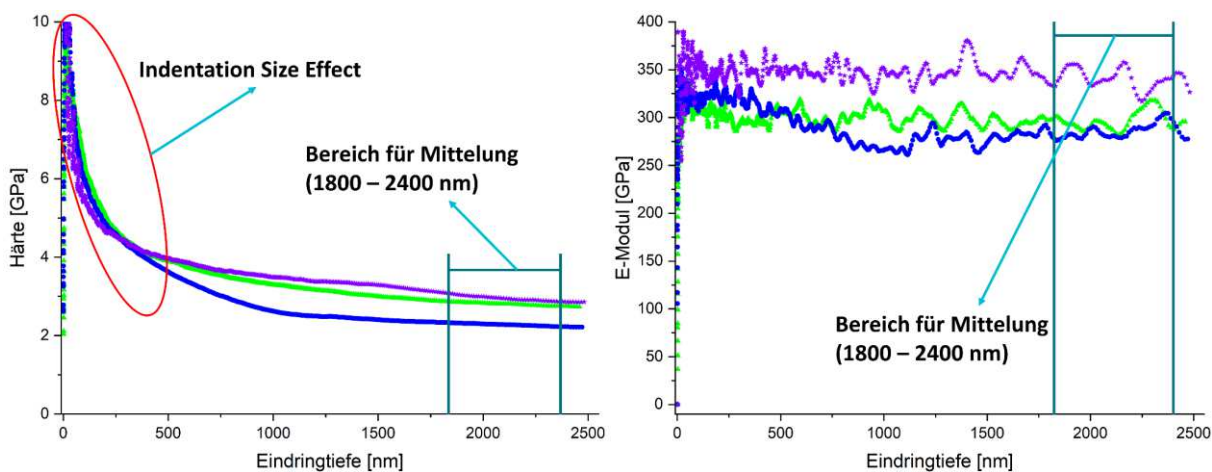


Abbildung 14: Mittelungsbereich für Härte und Elastizitätsmodul gezeigt an repräsentativen Kurven der 3 verschiedenen Materialzustände.

Die Mittelwerte sowie Standardabweichung der Messungen sind Abbildung 15 dargestellt, hier ist zu erkennen, dass die Härte und der Elastizitätsmodul mit jedem Fertigungsschritt ansteigen. Die erhaltenen Daten sind in gutem Einklang mit dem, in Tabelle 1 angegebenen, Literaturwert und werden in Tabelle 6 zusammengefasst.

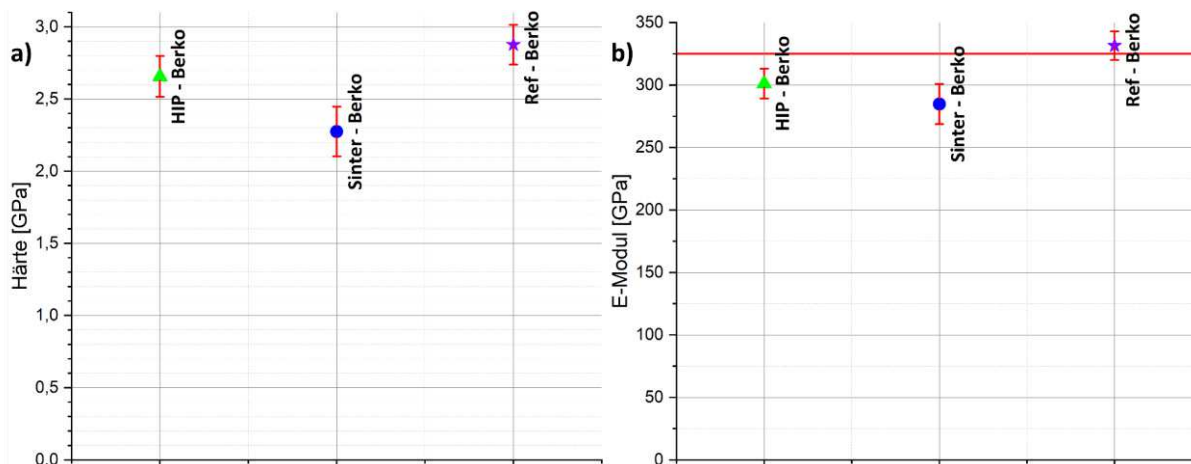


Abbildung 15: Zusammenfassung der Messergebnisse. a) Härte und b) Elastizitätsmodul (rote Linie indiziert Literaturwert).

Die Härtewerte sind erwartungsgemäß höher, je niedriger die Porosität der untersuchten Probe ist, dies trifft auch für den Elastizitätsmodul zu. Dieser ist auch in gutem Einklang mit den Literaturwerten aus Tabelle 1 und wird die Restporosität und auch die laut Norm für Nanoindentierung zulässige Abweichung von 10% berücksichtigt bewegen sich die

Messergebnisse nahe an den Literaturwerten. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Härte und der Elastizitätsmoduli zusammengefasst.

Tabelle 6: Zusammenfassung der durch konstante Dehnrates und Berkovich gemessenen Werte.

	Sinter	HIP	Referenz
<b>Härte [GPa]</b>	2,28 ± 0,17	2,66 ± 0,14	2,88 ± 0,14
<b>Modul [GPa]</b>	285 ± 16	301 ± 12	332 ± 11

Zusätzlich wurde das Pile-up Verhalten nach den Indentationsexperimenten, wie in Abbildung 16 dargestellt, für die drei Proben untersucht. Die Auswertung durch das Laser-Konfokalmikroskop ergab, dass der plastische Aufwurf an der Oberfläche sich in einem Bereich von 0,15 – 0,25 µm bewegt, wodurch die Überschätzung der Härte und des Moduls in etwa gleich ausfällt. Dieser Umstand sichert wiederum die Vergleichbarkeit zwischen den Fertigungszuständen.

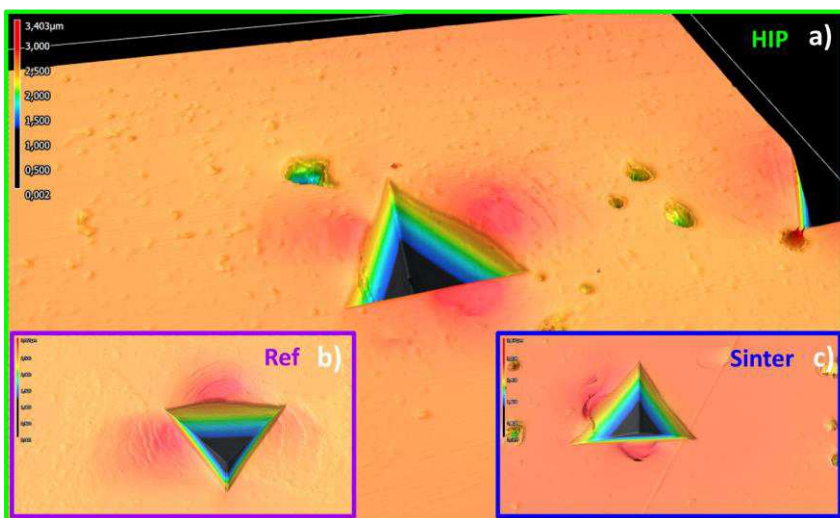


Abbildung 16: Exemplarischer Vergleich des Pile-up Verhaltens der Proben. a) HIP, b) Referenz und c) Sinter

#### 4.2.1.2. Kugleindrücke mit konstanter Dehnrates

Im Allgemeinen verläuft die Auswertung der Kugleindrücke ähnlich der der Berkovichspitze. Diese Versuche wurden mit einer konstanten Dehnrates von 0,001 s<sup>-1</sup> durchgeführt, im Vergleich dazu sind die Berkovicheindrücke mit einer Dehnrates von 0,05 s<sup>-1</sup> erfolgt. Das

bedeutet, dass durch die zu erwartende Dehnratenabhängigkeit von Molybdän, die Messwerte in Richtung niedrigerer Härtewerte beeinflusst werden können. Es wird wiederum ein Eindringtiefenauswertebereich festgelegt, in dem die Härte- und Elastizitätsmodulwerte gemittelt werden, in diesem Fall 500 – 700 nm für die 10 µm Kugel und 300 – 500 nm für die 5 µm Kugel. Die Tiefenintervalle wurden zudem so gewählt, weil in diesem Bereich die eingebrachte Dehnung in etwa den 7% der Berkovichspitze entspricht, wie aus Abbildung 18 zu entnehmen ist.

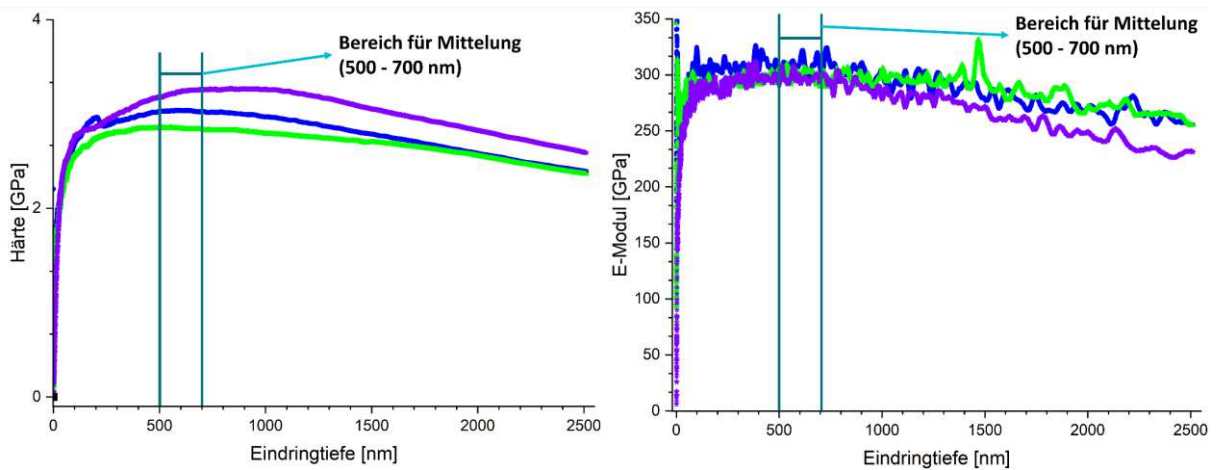


Abbildung 17: Mittelungsbereich für Härte und Elastizitätsmodul Kugeleindrücke (Radius 10 µm).

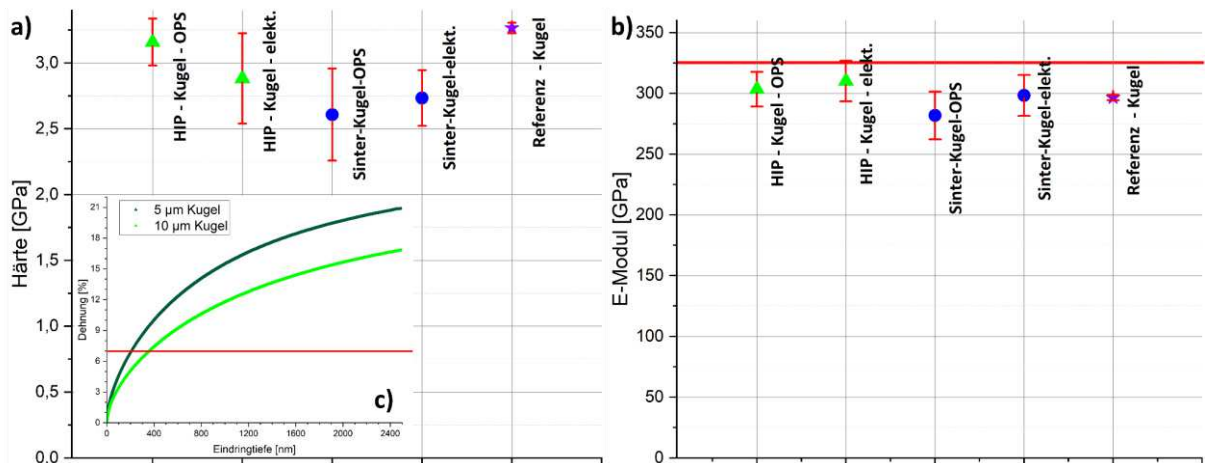


Abbildung 18: Zusammenfassung der Messergebnisse. a) Härte, b) Elastizitätsmodul (rote Linie indiziert Literaturwert) und c) Dehnung über Eindringtiefe für 10 und 5 µm Kugel (rote Linie entspricht der 7% Berkovich Dehnung).

Versuche, die mittels 2  $\mu\text{m}$  Kugel durchgeführt wurden, sind nicht in die Auswertung eingeflossen, da diese zu hohe Schwankungen innerhalb der Messungen aufwiesen und unrealistische Werte ergaben.

Nur die Referenz erreichte einen niedrigeren Wert für den Elastizitätsmodul als erwartet. Da für diese Probe nur 4 Versuche durchgeführt wurden, ist es nicht möglich eine statistisch korrekte Aussage zu treffen. In Tabelle 7 sind die Messergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Messergebnisse durch Kugeleindrücke (10  $\mu\text{m}$ ).

	Sinter	HIP	Ref.
<b>Härte [GPa]</b>	$2,67 \pm 0,28$	$2,97 \pm 0,37$	$3,27 \pm 0,04$
<b>Modul [GPa]</b>	$290 \pm 18$	$302 \pm 16$	$297 \pm 2,1$

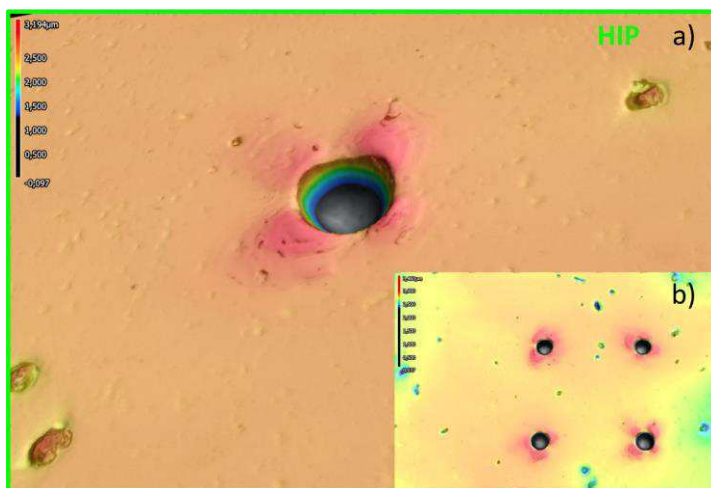


Abbildung 19: Pile-up Verhalten von Kugeleindrücken der HIP Probe (5  $\mu\text{m}$  Kugel). a) Nahaufnahme eines Kugeleindrucks b) Übersichtsbild der Kugeleindrücke.

In Abbildung 19 wird das Pile-up Verhalten von 5  $\mu\text{m}$  Kugelindents dargestellt, diese Versuche wurden nur an der HIP Probe durchgeführt, da der Hauptaugenmerk auf dieser Probe liegt. Durch Profilmessungen aus den Laser-Konfokalmikroskop-Aufnahmen geht hervor, dass das Material einen Pile-up zwischen 0,4 – 0,7  $\mu\text{m}$  aufweist. Eindrücke mit einer 10  $\mu\text{m}$  Kugel wiesen im Schnitt einen geringeren Pile-up auf, welcher sich in einem Bereich von 0,35  $\mu\text{m}$  bewegt. Dieses Verhalten bedeutet, dass der Pile-up von der eingebrachten Dehnung anhängig ist. Ein geringerer Radius der Kugel bringt mehr Dehnung in das Material pro Eindringtiefe ein und bildet dadurch auch einen höheren Pile-up an der Oberfläche. Die

Ergebnisse der 5  $\mu\text{m}$  Kugeleindrücke ergaben im Vergleich zu der 10  $\mu\text{m}$  Kugel einen etwas höheren Härtewert von 3,2 GPa und einen Elastizitätsmodul von 300 GPa. Die immer weiter ansteigende Dehnung kann genutzt werden, um Spannungs-Dehnungs-Diagramme für einzelne Körner aufzunehmen, beziehungsweise ermöglicht das Aufnehmen von lokalen Fließkurven. Dafür wird ein Umrechnungsfaktor ( $C^*$ ) angewendet, welcher auch dehnungsabhängig ist, um von Härte auf eine uniaxiale Belastung umzurechnen. Dies erfolgt, wie von Leitner et al. in [33] gezeigt, über die kontinuierliche Messung des Umrechnungsfaktors. Dies ist beispielhaft in Abbildung 20 c) gezeigt und ist nur durch Kugeleindrücke messbar. Der rasche Anstieg von  $C^*$  nach dem Minimum ist ein Zeichen für den Start der plastischen Verformung.

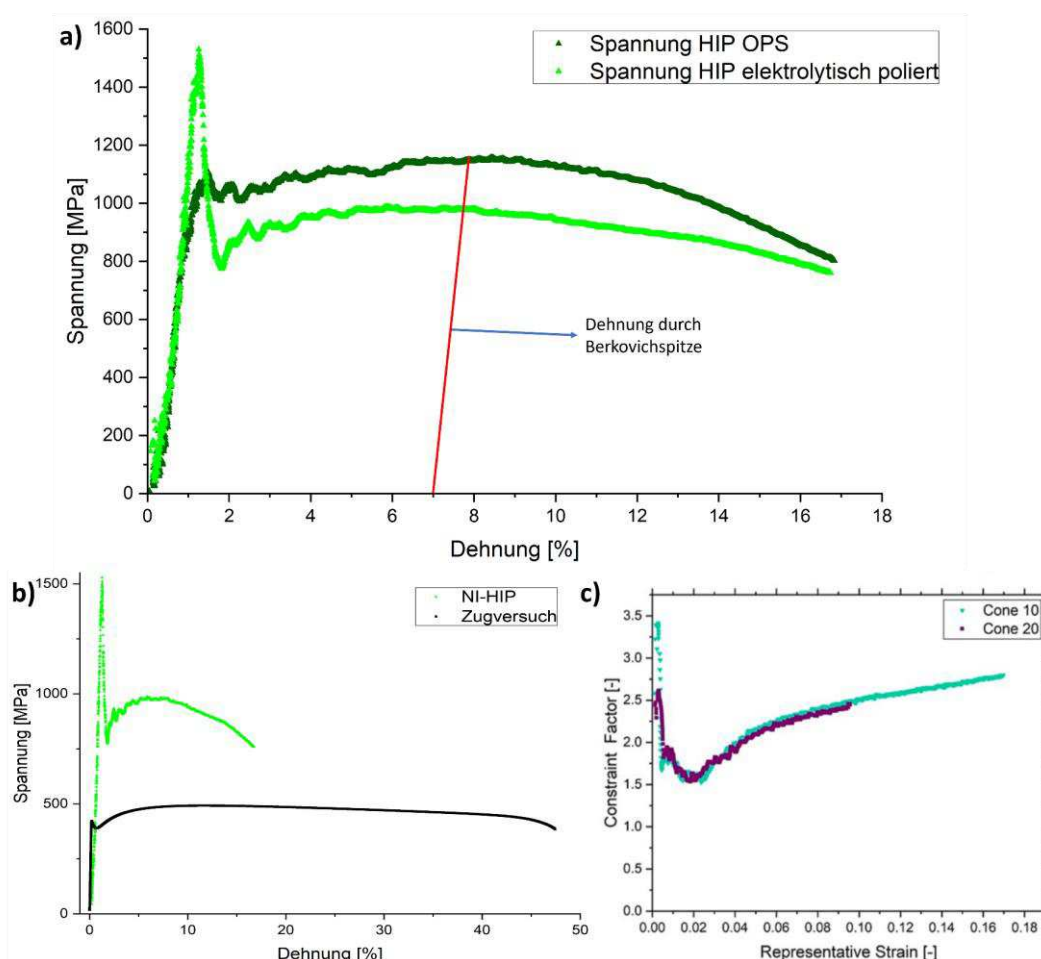


Abbildung 20: a) Vergleich Spannungs-Dehnungs Kurven der HIP Probe (10  $\mu\text{m}$  Kugel), b) Vergleich der lokalen Fließkurve mit einem makroskopischen Zugversuch und c) Umrechnungsfaktor  $C^*$  über der Dehnung (Kiener et al. [34]).

In Abbildung 20 a) wurde derselbe Schliff geprüft, die Kurve mit dem ausgeprägten Spannungspik wurde im elektrolytisch poliertem Bereich aufgenommen und die zweite Kurve im OPS poliertem Bereich. Daraus geht hervor, dass die nötige Energie für die Bildung von Versetzungen, in einem Bereich mit geringer Versetzungsdichte, viel höher ist als die Energie um vorhandene Versetzungen zu bewegen. Dies ist für krz Werkstoffe stärker ausgeprägt, da nur ein Gleitsystem für die plastische Verformung aktiviert wird [14; 15]. Weiters ist für den elektrolytisch polierten Bereich ein starker Abfall der Spannung zu erkennen, da sich hier immer mehr Versetzungen bilden und die vorhandenen bewegen. Dadurch, dass die Versetzungsdichte gering ist, treten kaum Interaktionen zwischen Versetzungen auf. Gegenseitige Behinderung der Versetzungsbewegung tritt jedoch im OPS poliertem Bereich auf, wodurch die nötige Spannung im Vergleich höher ausfällt. Es ist zu erkennen, dass sich beide Kurven am Ende des Versuches annähern und fast auf demselben Endwert stoppen, wodurch auf eine konstante Fließspannung geschlossen werden kann.

Abbildung 20 b) zeigt den Vergleich zwischen Nanoindentierung und einem Zugversuch an der gehipten Probe. Die Kurve des Zugversuches wurde mit einer konstanten Dehnrates von  $0,01 \text{ min}^{-1}$  ( $0,00017 \text{ s}^{-1}$ ) aufgenommen. Dies unterscheidet sich um eine Zehnerpotenz von der angesteuerten Dehnrates des Nanoindenters, wodurch die Dehnratesabhängigkeit von Molybdän die Spannungswerte, der NI-Versuche, in höhere Bereiche verschiebt. Der signifikanteste Unterschied liegt in der uniaxialen Zugbelastung während des Zugversuchs und dem dreiaxialen Druckspannungsfeld der Indentierung. Zusätzlich werden, wie bereits angemerkt, bei der Nanoindentierung nur einzelne Körner geprüft, während es beim Zugversuch eine große Anzahl an Körner sind. Die mittels Nanoindenter gemessene Spannung ist um den Faktor 2 größer in dem Bereich der „Gleichmaßdehnung“. Anschließend fällt die gemessene Spannung viel stärker ab im Vergleich zum Zugversuch. Dies liegt unter anderem an der erhöhten Druckfestigkeit von Werkstoffen und, dass die NI-Kurve in einem Bereich mit geringer Versetzungsdichte aufgenommen wurde. Beim Zugversuch sind im Material, durch Herstellung und Probenfertigung, Versetzungen vorhanden die über den Doppel-Kinken Mechanismus leichter zu bewegen sind, als die Energie, die nötig ist, um neue Versetzungen zu bilden. Der direkte Vergleich zwischen Berkovich- und Kugeleindrücken wird im nächsten Unterkapitel gezeigt.

#### 4.2.1.3. Vergleich zwischen Berkovich- und Kugeleindrücken

Es ist hier nochmals zu erwähnen, dass die Versuche mittels Berkovichspitze und Kugel über verschiedene konstante Dehnrates erfolgt ist, somit spielt die Dehnratesabhängigkeit, dessen Wert in einem der folgenden Kapitel erläutert wird, eine Rolle. Der Unterschied zwischen den



Versuchen mit einer Berkovichspitze und einer Kugel ist größtenteils auf den Indentation Size Effect zurückzuführen. Eine Berkovichspitze bringt etwa 7% Dehnung in das Material ein, bei Kugeleindrücken steigt die eingebrachte Dehnung, geometrisch bedingt, mit der Eindringtiefe an. Um die Messwerte zu vergleichen, wurde die Härte und der Elastizitätsmodul, für die Kugelindents, in einem Bereich 7% eingebrachter Dehnung gemittelt, wie bereits in Abbildung 14 und Abbildung 18 gezeigt. Da bei Kugeleindrücken diese Dehnung bereits bei niedrigen Eindringtiefen erreicht wird, befindet man sich bei der Auswertung noch im Bereich des Eindringgrößeneffekts, somit ist die gemessene Härte höher als für die Messungen mittels Berkovichspitze. Durch den erhöhten Pile-up der Kugeleindrücke, im Vergleich zur Berkovichspitze, werden die Messwerte für Härte und Elastizitätsmodul stärker überschätzt. Trotz der geringeren Dehnrate bei den Kugeleindrücken sind die gemessenen Härtewerte für diese immer höher als ihr Berkovich Gegenstück. In Tabelle 8 sind nochmals die gesamten Messwerte zusammengefasst.

Tabelle 8: Vergleich der Messwerte zwischen Berkovich- und Kugeleindrücken (10  $\mu\text{m}$ ).

	<b>Sinter (Berkovich)</b>	<b>HIP (Berkovich)</b>	<b>Ref. (Berkovich)</b>	<b>Sinter (Kugel)</b>	<b>HIP (Kugel)</b>	<b>Ref. (Kugel)</b>
<b>Härte [GPa]</b>	2,28 $\pm$ 0,17	2,66 $\pm$ 0,14	2,88 $\pm$ 0,14	2,67 $\pm$ 0,28	2,97 $\pm$ 0,37	3,27 $\pm$ 0,04
<b>Modul [GPa]</b>	285 $\pm$ 16	301 $\pm$ 12	332 $\pm$ 11	290 $\pm$ 18	302 $\pm$ 16	297 $\pm$ 2,1

#### 4.2.1.4. Vergleich Makro-, Mikro und Nano-Härte

Um einen weiteren Vergleich zu schaffen, wurde an den drei Probe auch eine makroskopische und mikroskopische Vickers Härteprüfung durchgeführt. Diese bietet sich an, da die Vickersspitze in etwa die gleiche Dehnung, wie die Berkovichspitze, in das Material einbringt [30; 32]. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt wurde HV0,025 wegen der maximalen Kraft von 250 mN ausgewählt, da diese in der gleichen Größenordnung der maximalen Last der Nanoindentation liegt. Eine Umrechnung von HV in GPa, mit folgender Formel [62], ermöglicht den Vergleich zwischen Vickershärte und die durch NI gemessenen Härtewerte.

$$\text{Härte [GPa]} = 0,009807 \cdot HV \quad (19)$$

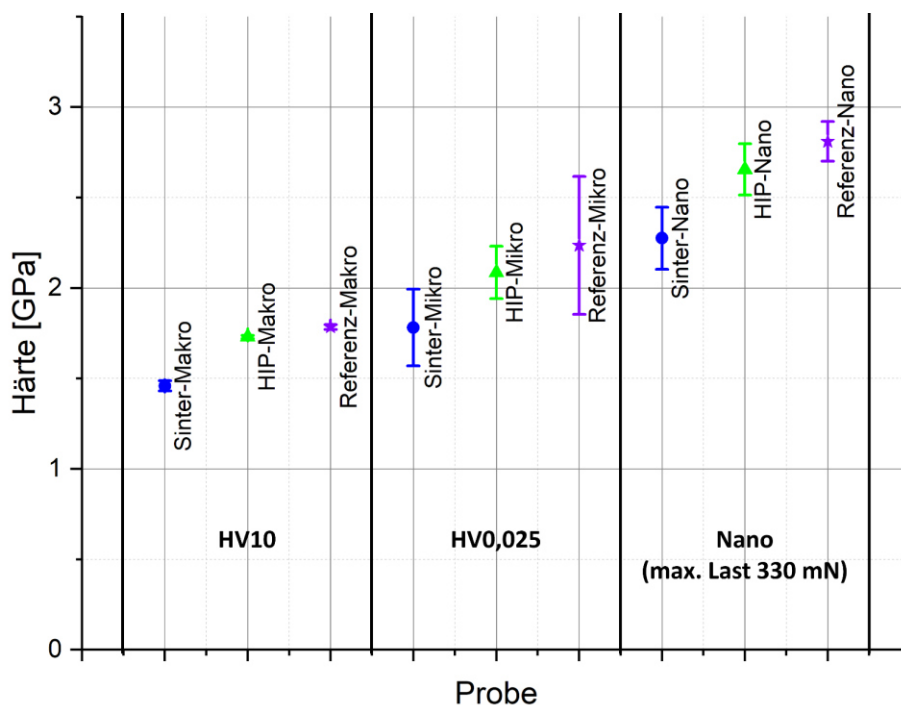


Abbildung 21: Gemessene Makro-, Mikro und Nano-Härte der Proben

Wie in Abbildung 21 ersichtlich ist, steigt die Härte von Makro- zu Mikro- auf Nanomessung an. Dies ist erstaunlich, da die Eindringtiefe der Mikrohärtung, mit ca. 2000 nm, geringer als die der Nanomessung ist (2500 nm Eindringtiefe), wodurch der Indentation Size Effect nicht der Ursprung für dieses Verhalten sein kann. Bei gleicher eingebrachter Dehnung jedoch geringerer Eindringtiefe müssten durch den ISE die Messungen der Mikrohärtung einen höheren Wert im Vergleich zur Nanoindentation aufweisen. Über Umrechnung von Vickershärtung auf GPa mittels Formel (19) wurden für die HV10 Prüfung 1,46 GPa für Sinter, 1,73 GPa für HIP und 1,78 GPa für die Referenz gemessen. Die durch HV0,025 gemessenen Werte belaufen sich auf 1,78 GPa für Sinter, 2,08 GPa für HIP und 2,24 GPa für die Referenz. Es zeigt sich, dass die mittels Nanoindenter gemessenen Härteergebnisse um etwa 1 GPa höher ausfallen als die mittels HV10 ermittelten Ergebnisse. Der Unterschied zwischen Mikrohärtung und Nanohärte fällt etwas geringer aus mit einer Differenz von 0,5 – 0,6 GPa. Zum einen folgt diese Abweichung aus der Umrechnung der Vickershärtung in GPa zum anderen, dass bei makroskopischen und mikroskopischen Härteeindrücken nur die bleibende Eindruckgröße zur Auswertung verwendet wird. Weiters führt die Auswertung durch die Oliver-Pharr Methode [5] zu einer Überschätzung der Härteergebnisse, da Pile-up Effekte nicht korrigiert werden. Zusätzlich tragen bei makroskopischer Prüfung mehrere Körner zur Verformung bei, in der Nanoindentierung und Mikrohärtung ist die Eindruckgröße so gering, dass nur einzelne Körner gemessen werden. In allen drei Messverfahren ist deutlich zu erkennen, dass die Härte von gesintert zu HIP zu Referenz ansteigt. Dies lässt sich wiederum durch die Unterschiede in Porosität erklären.

#### 4.2.2. Bestimmung thermisch aktivierter Prozesse mittels Dehnratesprüngen

Durch die krz Struktur von Molybdän und die Grobkörnigkeit der Proben ist eine gewisse Dehnratenabhängigkeit der Messungen zu erwarten. Mit den Dehnratenwechselversuchen wurden die Dehnratenempfindlichkeiten der drei unterschiedlichen Fertigungszuständen ermittelt. In Abbildung 22 sind die Dehnratesprünge dargestellt durch die strichlierten roten Linien, sowie die Härte über der Eindringtiefe für die Berechnung des Dehnratenempfindlichkeit.

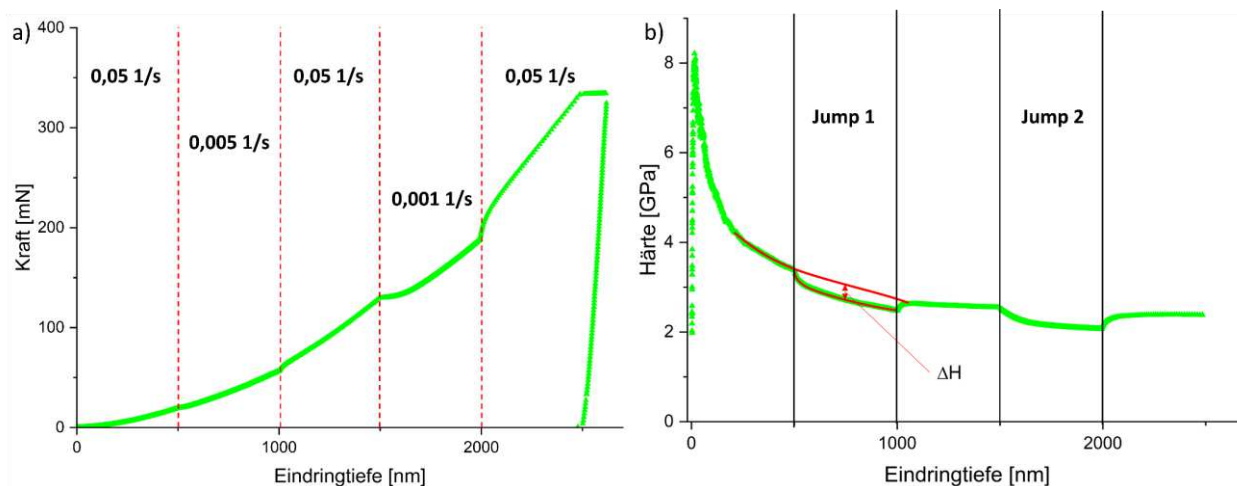


Abbildung 22: Exemplarische Darstellung von Messwerten der HIP Probe. a) Kraft über Eindringtiefe (rot strichlierte Linien indizieren Dehnratesprünge) und b) Härte über Eindringtiefe mit markierten Jumps und Auswertebereich des ersten Jumps.

Mittels der Differenz in Härte und der bekannten Differenz der Dehnraten kann durch Formel (10) die Dehnratenempfindlichkeit bestimmt werden. Durch Umformung und einsetzen in Formel (11) kann auch das Aktivierungsvolumen bestimmt werden. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 23 und Tabelle 9 zusammengefasst.

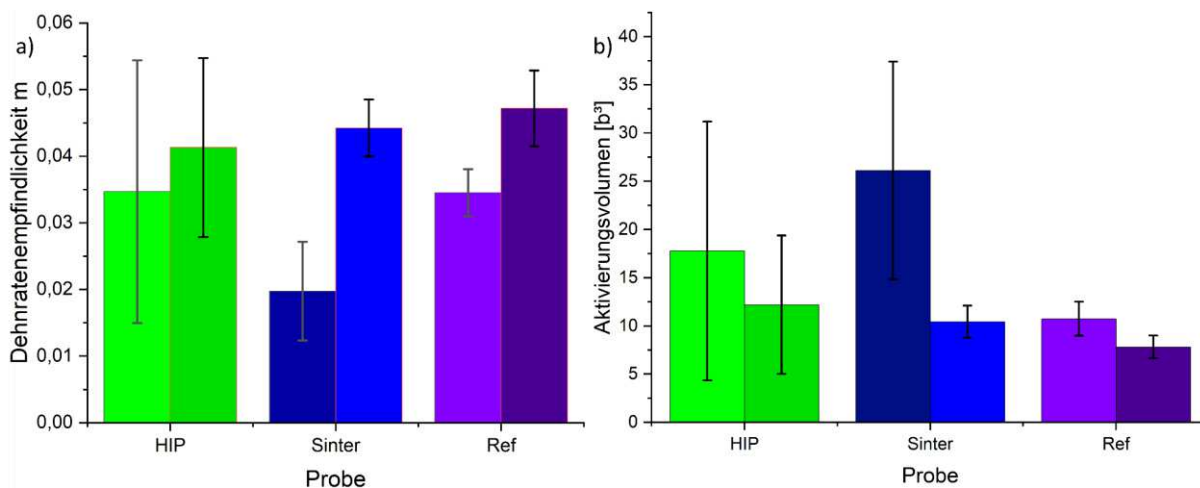


Abbildung 23: a) Dehnratenempfindlichkeit der Proben. b) Berechnetes Aktivierungsvolumen normiert auf den Burgersvektor. Die linken Balken beschreiben immer Jump 1, die rechten Messwerte für Jump 2.

In Abbildung 23 beschreibt der linke Balken die Mittelwerte für den ersten Dehnratensprung von 0,05 auf 0,005  $s^{-1}$  und der rechte Balken die des zweiten Sprungs von 0,05 auf 0,001  $s^{-1}$ .

Tabelle 9: Mittelwerte gemessenen Dehnratenempfindlichkeit und der berechneten Aktivierungsvolumina. (Jump 1 0,05  $\rightarrow$  0,005  $s^{-1}$  und Jump 2 0,05  $\rightarrow$  0,001  $s^{-1}$ )

	<b>m 1</b>	<b>m 2</b>	<b>V 1 [b<sup>3</sup>]</b>	<b>V 2 [b<sup>3</sup>]</b>
<b>Sinter</b>	0,020 ± 0,01	0,044 ± 0,004	26,13 ± 11,3	10,43 ± 1,7
<b>HIP</b>	0,035 ± 0,02	0,041 ± 0,01	17,78 ± 13,4	12,20 ± 7,2
<b>Referenz</b>	0,036 ± 0,004	0,044 ± 0,006	11,02 ± 1,8	8,85 ± 1,2

Es wurden vergleichbare Werte für die Dehnratenempfindlichkeit bei dem ersten und zweiten Jump gemessen, wie zum Beispiel Prasad et al. [63] für Mo-Dünnschichten ( $m = 0,027$ ), Beake et al. [64] für Wolfram ( $m = 0,025$ ) oder Maier et al. [65] für einkristallines Chrom ( $m = 0,07$ ) berichteten. Es kann auch darauf geschlossen werden, dass die Ablagerung von C und B an den Korngrenzen, wie in [21–23] gezeigt, keinen oder einen sehr geringen Einfluss auf die Dehnratenempfindlichkeit hat. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass keine signifikante Änderung der Dehnratenempfindlichkeit durch zusätzliche Fertigungsschritte, wie heißisostatisches Pressen beziehungsweise umformen und rekristallisieren, auftreten. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da es sich um einen intrinsischen Effekt von kubisch raumzentrierten

Werkstoffen handelt [14; 15]. Die berechneten Aktivierungsvolumina sind in der gleichen Größenordnung, was auf denselben Verformungsmechanismus für alle Proben deutet. In diesem Fall ist dies der Doppel-Kinken-Mechanismus [25]. Durch die Korngröße des Werkstoffes sind nur vereinzelt Interaktionen mit Korngrenzen zu erwarten, dadurch ist für die plastische Verformung die Orientierung der Gleitsysteme zur Indenterspitze, für das Werkstoffverhalten ausschlaggebend. Liegen die Gleitsysteme günstig ist eine geringere Kraft für das Eindringen nötig, um für die eindringende Spitze durch Gleiten Platz zu schaffen. Das bedeutet zudem, dass es möglich ist spezifisch einzelne Kristallorientierungen zu messen.

#### **4.2.3. Nano-Indentierung Kriechversuche bei Raumtemperatur**

Kriechversuche der Nanoindentierung werden an vorausgegangener plastischen Deformation durchgeführt. Dies folgt aus der Indentierung auf eine bestimmte Eindringtiefe, bevor das Kriechsegment unter konstanter Last gestartet wird. Bei Kriechversuchen der Nanoindentierung mittels Berkovichspitze ist es wichtig anzumerken, dass hier kein steady state Bereich auftritt, wie dies für makroskopische Versuche der Fall ist, die Kriechrate ist somit nicht konstant. Bei makroskopischen Versuchen wird an der Probe eine konstante Spannung unterhalb der Streckgrenze angelegt, somit erfährt der Werkstoff nur eine geringe Dehnung. Anschließend wird die Kriechrate gemessen und zeigt sich durch eine Längenänderung der Probe mit der Zeit. Im Vergleich dazu liegt bei der Nanoindentation keine konstante Spannung an, sondern eine konstante Last, mit der die Spitze in die Probe drückt. Weiters ist anzumerken, dass bei NI-Versuchen mit dem Eindringen auf eine vordefinierte Tiefe das Material bereits plastisch verformt wird und anschließend die Kriechrate bestimmt wird. Durch den Einsatz einer Berkovichspitze fällt auch die eingebrachte Dehnung, mit 7%, viel höher aus als bei makroskopischen Versuchen. Die Bestimmung der Kriechrate erfolgt durch die in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Formeln zur Bestimmung der Eindringtiefe durch das CSM-Signal. Dafür werden die Messdaten für Eindringtiefe und Härte, in Abhängigkeit der Zeit, exponentiell gefittet. Dies ermöglicht, durch den Erhalt einer mathematischen Formel, die Ableitung der Eindringtiefe nach der Zeit und somit die Berechnung der Kriechrate. Der exponentielle Fit der Daten wird automatisiert durch ein Python Programm durchgeführt, welches im Anhang einsehbar ist. In Abbildung 24 wird der Versuchsablauf verdeutlicht, indem auf eine Eindringtiefe von 1250 nm Indentiert wird und anschließend die Last konstant gehalten wird.

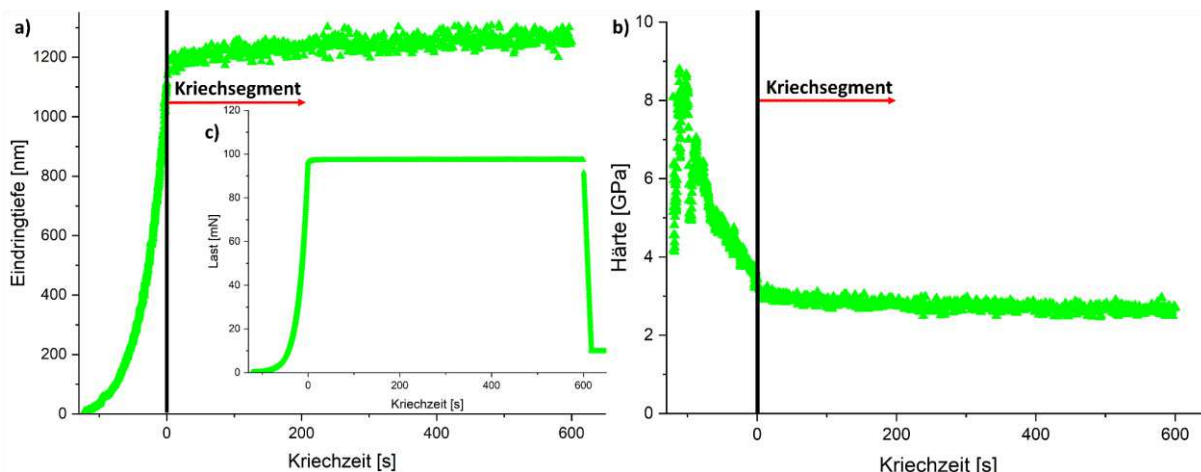


Abbildung 24: Messdaten eines Kriechversuches anhand einer HIP Probe. a) Eindringtiefe über der Zeit, b) Härte über der Zeit und c) Last über der Zeit.

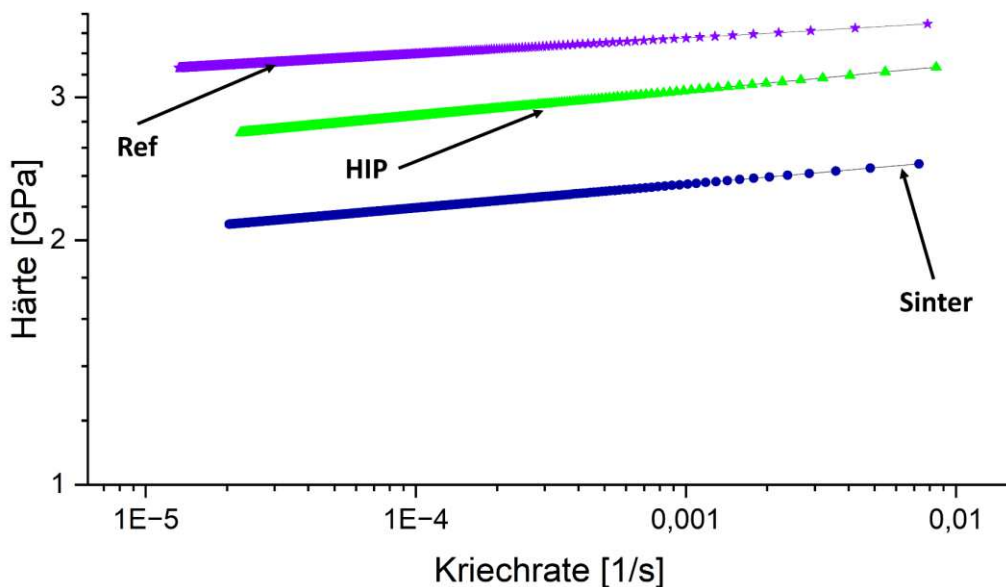


Abbildung 25: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse von Kriechversuchen.

In Abbildung 25 sind exemplarisch die Ergebnisse der Kriechversuche in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Ein Punkt, der in Betracht gezogen werden muss, ist die auftretende Vorzugsorientierung der Referenzprobe, wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde. Da diese Kriechversuche an einer einzelnen Probenorientierung der Referenz untersucht wurden und die Eindrücke nur einen geringen Abstand zueinander aufweisen wird mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die gleiche Kornorientierung gemessen. Die Messdaten wiesen eindeutig einen linearen Zusammenhang auf, da der Wert des R-Quadrats der linearen Regression, für alle Versuche, mit 1 ausfiel. Dies bedeutet, dass sich die Härte in einem logarithmischen Zusammenhang mit der Dehnrade befindet. Weiters können die Messungen, mit denen der

Dehnratenwechselfersuchen, verglichen werden, da die Steigung der Geraden der Dehnratenempfindlichkeiten aus Kapitel 2.2.4 entsprechen sollte. Dies ist möglich, da die Dehnratenempfindlichkeit auch über den doppelten Logarithmus, wie in Formel (10) beschrieben, berechnet wird.

*Tabelle 10: Vergleich der gemittelten Dehnratenempfindlichkeiten mit den gemittelten Steigungen der Kriechgeraden. (SJT-Daten gemittelt über alle Jumps)*

	<b>m SJTs</b>	<b>m Kriechversuche</b>	<b>Abweichung [%]</b>
<b>Sinter</b>	0,032 ± 0,014	0,030 ± 0,001	7,48
<b>HIP</b>	0,038 ± 0,017	0,034 ± 0,003	11,24
<b>Referenz</b>	0,040 ± 0,009	0,023 ± 0,008	42,5

Tabelle 10 zeigt, dass die gemessenen Werte der Dehnratenempfindlichkeit in gutem Einklang mit den Steigungen aus den Kriechversuchen stehen. Trotz orientierungsbedingter abweichender Härten weisen die Steigungen der Geraden kaum Unterschiede auf, was auf eine härteunabhängige Dehnratenabhängigkeit hinweist.

#### 4.2.4. NI – Ermüdungsversuche

Zur Bestimmung des lokalen Mikroplastizitätsverhalten wurden Ermüdungsversuche durch Nanoindentation mittels Berkovichspitze entwickelt und durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 3.2.7 erläutert, werden die Ermüdungszyklen über die globale Last gesteuert und nicht über das verfügbare CSM-Signal, dessen Schwingungen nicht ausreichend waren. Dies hat den Vorteil, dass größere Last- und Eindringtiefenänderungen erreicht werden. Abbildung 26 die Kraft-Eindringkurve und den Kraftverlauf über der Zeit.

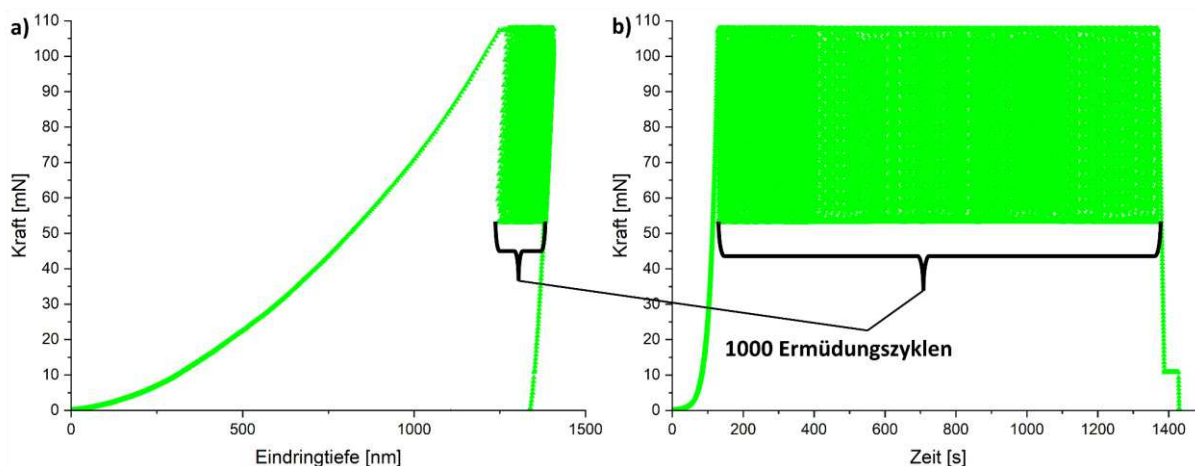


Abbildung 26: a) Beispiel einer Kraft-Eindringkurve des Ermüdungsversuches der HIP Probe und b) Kraftverlauf über der Zeit des gleichen Versuches. (50% Entlastung und 1000 Zyklen)

Die Auswertung der Ermüdungsversuche mittels Nanoindenter erfolgt automatisch über zwei Python Skripte, welche im Anhang zu finden sind. Durch einen exponentiellen Fit aller Entlastungsäste kann dieses Programm die Steifigkeit des Werkstoffes für jede Schwingung einzeln bestimmen. Sollten nun Ermüdungsvorgänge auftreten, ähnlich der makroskopischen Ermüdung, kann dies eine Veränderung der Steifigkeit zur Folge haben. Als Basis für den exponentiellen Fit der Entlastungskurve wird die von Oliver et al. [5] vorgeschlagene Formel (20) verwendet.

$$P = A (h - h_f)^m \quad (20)$$

P ist die Last und h ist die Eindringtiefe. A,  $h_f$  und m sind Parameter, die durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden. Für die Auswertung werden die Rohdaten der Eindringtiefe des Indenters herangezogen, welche allerdings von thermischen Drift beeinflusst, sein können. Die Steifigkeit ist jedoch nicht dadurch beeinträchtigt wie bereits in Kapitel 2.2.5 näher erklärt wurde. Daher sollte die thermische Drift kaum einen Einfluss auf die Auswertung der Steifigkeit haben, da jede Schwingung einzeln betrachtet wird und nur



Datenpunkte zwischen maximaler und minimaler Eindringtiefe, während des Entlastens, für den Fit relevant sind. Mit einer Frequenz von etwa 1 Hz pro Schwingung und einem thermischen Drift unter  $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  wird dies eine vernachlässigbare Auswirkung auf das Ergebnis haben. Die erhaltenen Daten ermöglichen nun die Darstellung der Steifigkeit über der Lastspielzahl beziehungsweise über der Ermüdungsdauer. In Abbildung 27 a) ist schematisch ein Fit an einer Kraft-Eindringhysterese gezeigt, die für die Auswertung herangezogen wird. Abbildung 27 b) zeigt die Veränderung der Hysterese mit der Schwingzahl.

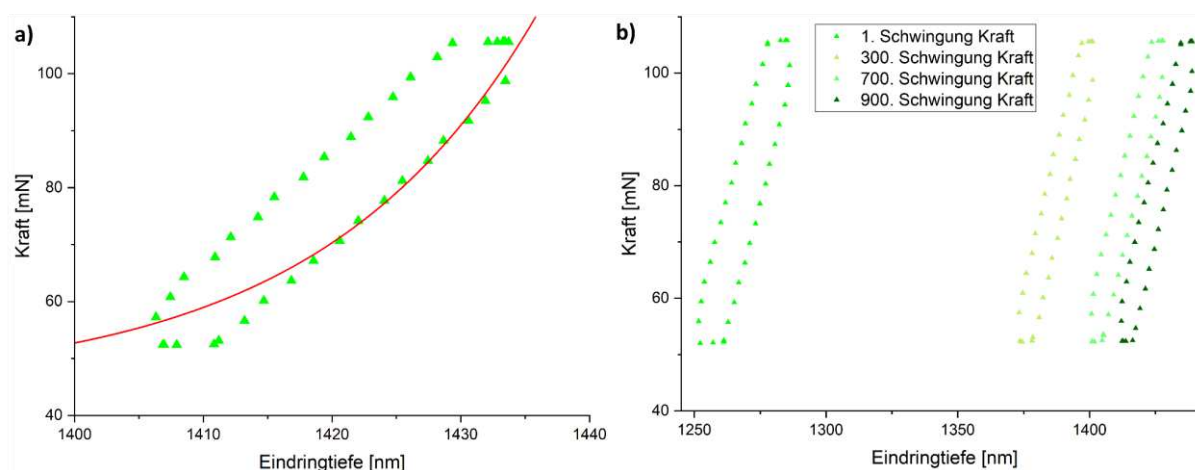


Abbildung 27: Beispieldaten für Versuchsauswertung der HIP Probe. a) Hysterese eines Versuches mit exponentiellem Fit für Steifigkeitsbestimmung und b) Kraft-Eindringhystereseverlauf mit Schwingzahl.

Die Versuche können zudem mit einem überlagerten CSM-Signal oder ohne durchgeführt werden. Der Gedanke dahinter war es die Steifigkeit aus dem CSM-Signal mit der Steifigkeit globalen Lastzyklen zu vergleichen. Wie aus Abbildung 28 hervorgeht, verschlechtert das CSM-Signal die Auswertung durch das Python Skript, da ohne CSM-Überlagerung die Auswertung eine geringere Anzahl an Ausreißern aufweist. Dies lässt sich durch die Schwankungen in der Eindringtiefe während des Entlastens erklären, welche das automatisierte Fitten erschweren.

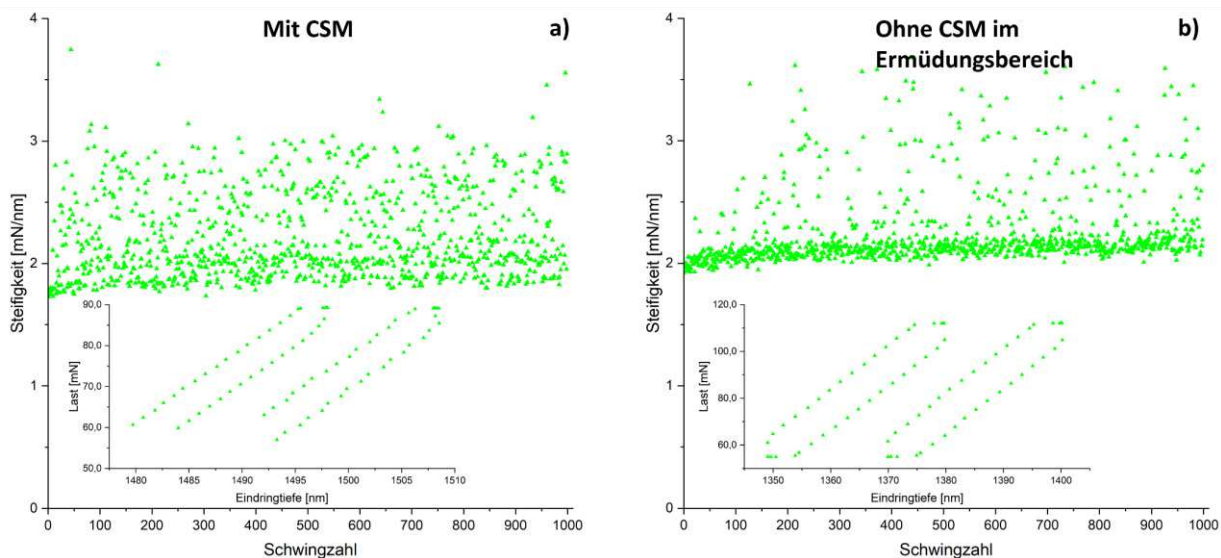


Abbildung 28: a) Auswertung der Steifigkeit der HIP Probe mit überlagertem CSM-Signal. b) Auswertung der HIP Probe ohne CSM-Signal. (inkl. Beispielhysteresen)

Zusätzlich zeigt die Höhe der Entlastung einen Einfluss auf die Anzahl der Ausreißer (Abbildung 29). In diesem Fall bedeutet dies, dass höhere Entlastungen eine genauere Auswertung der Steifigkeit erlauben. Dies kann größtenteils durch die erhöhte Anzahl an Datenpunkten erklärt werden, da mehr Punkte zu einem genaueren und von Eindringtiefschwankungen geringer beeinflusstem Fit führen. Ein Vergleich zwischen den Entlastungen von 30%, 50% und 70% zeigte, unabhängig von der Lastspielzahl, dass höhere Entlastungen zu einer geringeren Streuung der Steifigkeit führen. Diese, durch die Auswertemethode bedingte, Streuung ist in Abbildung 29 dargestellt.

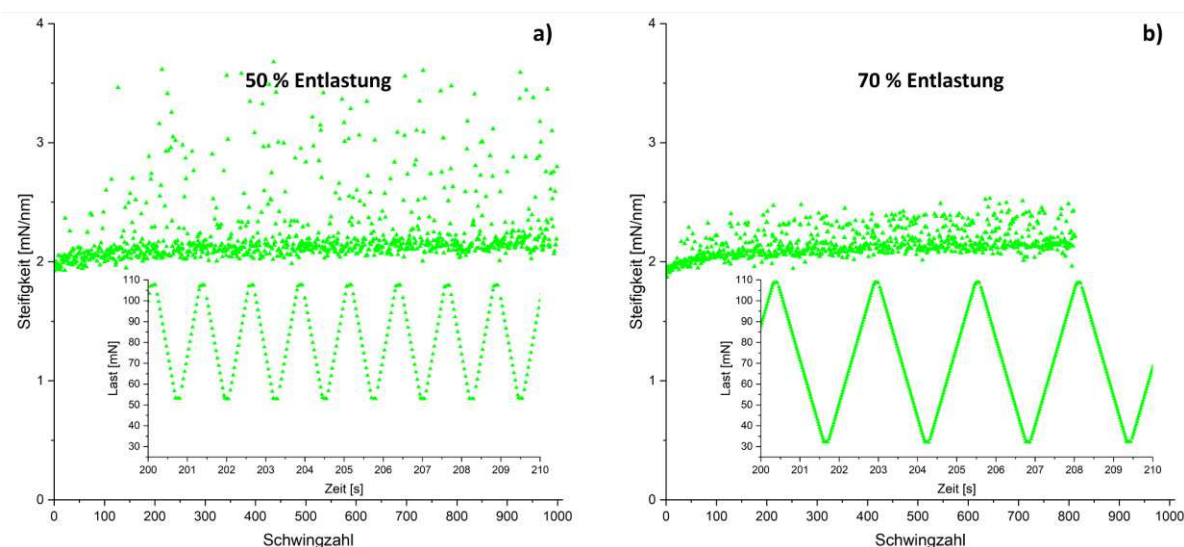


Abbildung 29: a) Steifigkeit der HIP Probe bei einer Entlastung von 50%. b) Steifigkeitsauswertung der HIP Probe mit einer Entlastung von 70%.

Da nun die messtechnische Beeinflussung der Ergebnisse geklärt wurde können nun Vergleiche zu vorherigen Versuche gezogen werden. Der Verlauf der Steifigkeit im Ermüdungssegment zeigt starke Ähnlichkeit mit dem Verlauf der, durch CSM gemessenen, Kontaktsteifigkeit der Kriechversuche. Abbildung 30 zeigt den direkten Vergleich zwischen Kriech- und Ermüdungsversuchen. Hier beschreibt die hellgrüne Kurve die Kontaktsteifigkeit des Kriechversuches, welche mittels CSM gemessen wurde. Es ist zu erkennen, dass die Kurve mit einer Entlastung von 50% eine minimal erhöhte Steifigkeit im Vergleich zum Kriechversuch aufweist. Da durch Nanoindentierung, für die Korngrößenverteilung des untersuchten Werkstoffes, nur einzelne Körner gemessen werden kann die Anisotropie des Elastizitätsmoduls zu diesem Unterschied führen. Einflüsse von Korngrenze in der Nähe der plastischen Zone um den Indenter kann zusätzlich die Messung durch Aufhärtung beeinflussen [66; 67; 9]. Der Einfluss der Korngrenzen spielt jedoch einen untergeordneten Einfluss auf die Ergebnisse.

Der Vergleich zwischen Kriech- und Ermüdungsversuchen zeigt, dass für beide der gleiche Verformungsmechanismus dominiert. Das lässt vermuten, dass die auftretende Relaxation die Ermüdung des untersuchten Werkstoffes offensichtlich weit übertrifft und kaum quantitativ und qualitativ zwischen beiden Vorgängen unterschieden werden kann. Die thermische Aktivierung des Verformungsprozesses mag zwar bei diesen Proben dominieren, dies muss jedoch nicht für feinkörnige Werkstoffe oder Materialien mit anderer Kristallstruktur gelten.

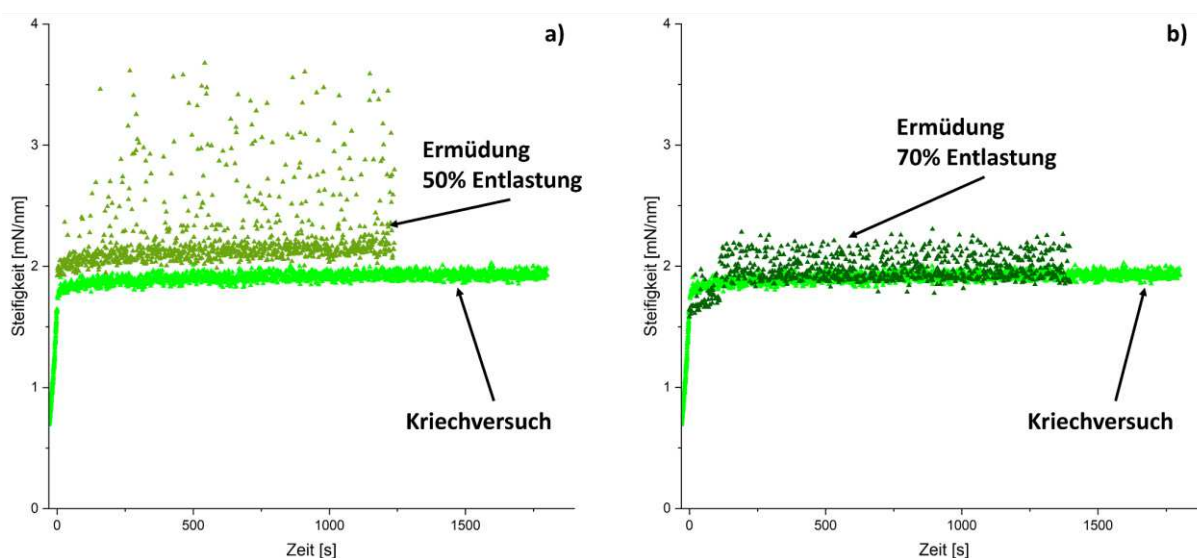


Abbildung 30: Vergleich zwischen Steifigkeit eines Ermüdungsversuches und Kontaktsteifigkeit während des Haltesegments des Kriechversuches über der Zeit anhand der HIP Probe. a) Ermüdungsversuch mit 50% Entlastung. b) Ermüdungsversuch mit 70% Entlastung.

Ähnlich der Annäherung der Steifigkeit an einen konstanten Wert verhält sich die Breite der Be- und Entlastungshysterese. Abbildung 31 stellt diesen Umstand dar. Nach den ersten 50 Zyklen hat sich die Breite der Hysterese einem konstanten Wert angenähert, welcher sich über die restliche Versuchszeit kaum ändert. Das Auftreten von Ausreißern ist wiederum der automatisierten Auswertung durch Python geschuldet. Da sich die Breite nach einer geringen Anzahl an Schwingungen kaum noch ändert und auch die Haltesegmente bei maximaler und minimaler Last mit der höheren Lastspielzahl geringer ausfallen, kann die zu Beginn abfallende Breite durch die thermische Aktivierung, wie bei den NI-Kriechversuchen, werden und nicht durch eine Veränderung des Werkstoffes. Dies ist auch in Abbildung 30 ersichtlich, da die Steifigkeit in den ersten 100 s für beide Versuche abgeflacht ist.

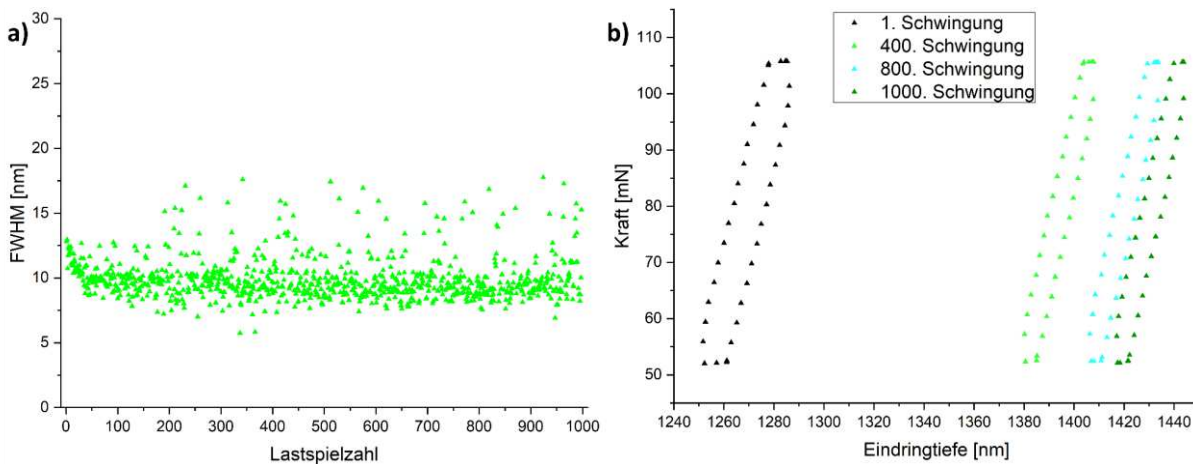


Abbildung 31: a) Full width at half maximum über der Lastspielzahl der HIP Probe. b) Hysteresenverläufe der HIP Probe

Den Ergebnissen zum Trotz zeigt diese Methode hohes Potenzial für weitere Ermüdungsversuche. Bei den untersuchten Molybdänproben dominierte zwar die thermische Aktivierung der Verformungsprozesse, dies muss jedoch für andere Materialien nicht der Fall sein, somit bildet diese Methode eine solide Grundlage für weitere Versuche.

### 4.3. Hochtemperatur Nanoindentierung

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Hochtemperaturversuchen der Nanoindentierung. Diese wurden bei 100 °C und 300 °C durchgeführt und beinhalten die gleichen Versuche wie bei Raumtemperatur. Diese Versuche wurden nur an einer HIP Probe und der Referenz durchgeführt, da zuvor kaum ein Unterschied zwischen HIP und Sinter Probe aufgetreten ist. Die angewandten Auswertemethoden sind die gleichen, wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben.

#### 4.3.1. Temperatureuswirkung auf Härte und Elastizitätsmodul

Wie zu erwarten war sinkt die Härte und der Elastizitätsmodul mit ansteigender Temperatur. Dies ist in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Referenz aufgrund der geringeren Porosität und der im Abschnitt 4.1 beschriebenen Vorzugsorientierung eine höhere Härte und einen höheren Elastizitätsmodul aufweist. Die Härteminderung und das Absinken des Elastizitätsmoduls zeigen bei HIP und Referenz einen ähnlichen Verlauf. Dies bedeutet, dass die Legierung mit Kohlenstoff und Bor keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften innerhalb eines Kornes hat, da sich die Legierungselement hauptsächlich an den Korngrenzen ansammeln [21–23].

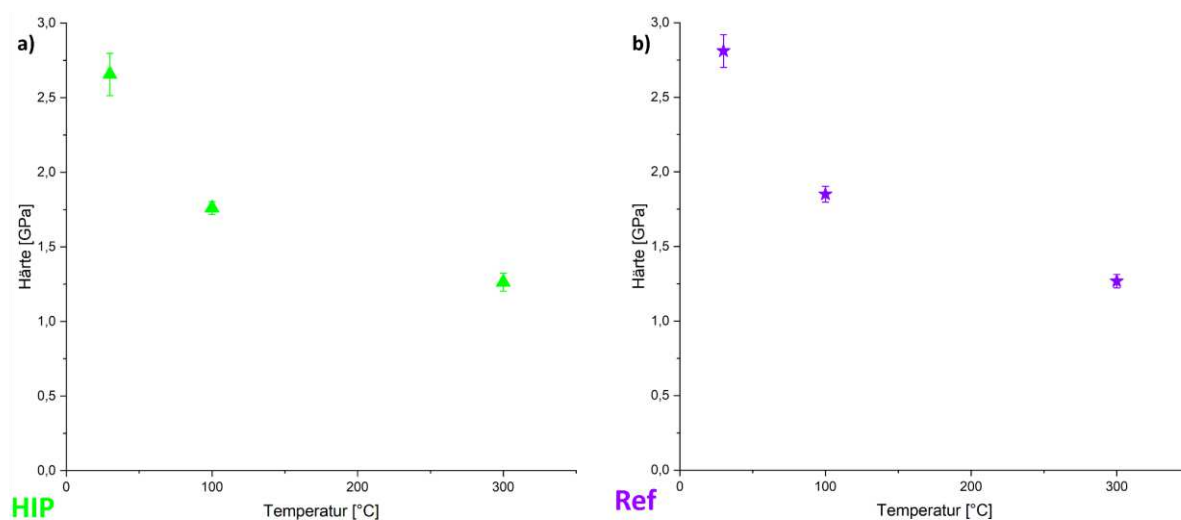


Abbildung 32: Härteverlauf über der Temperatur für a) HIP und b) Referenz.



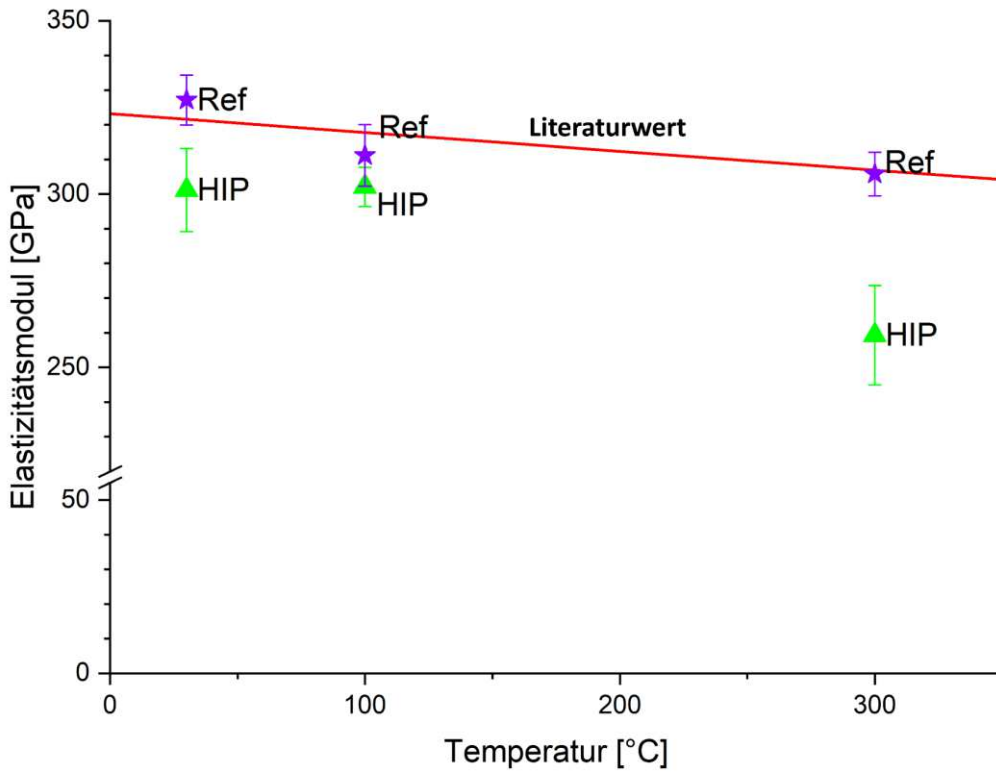


Abbildung 33: Verlauf des Elastizitätsmodul über der Temperatur. (Literaturwerte nach Simmons [20])

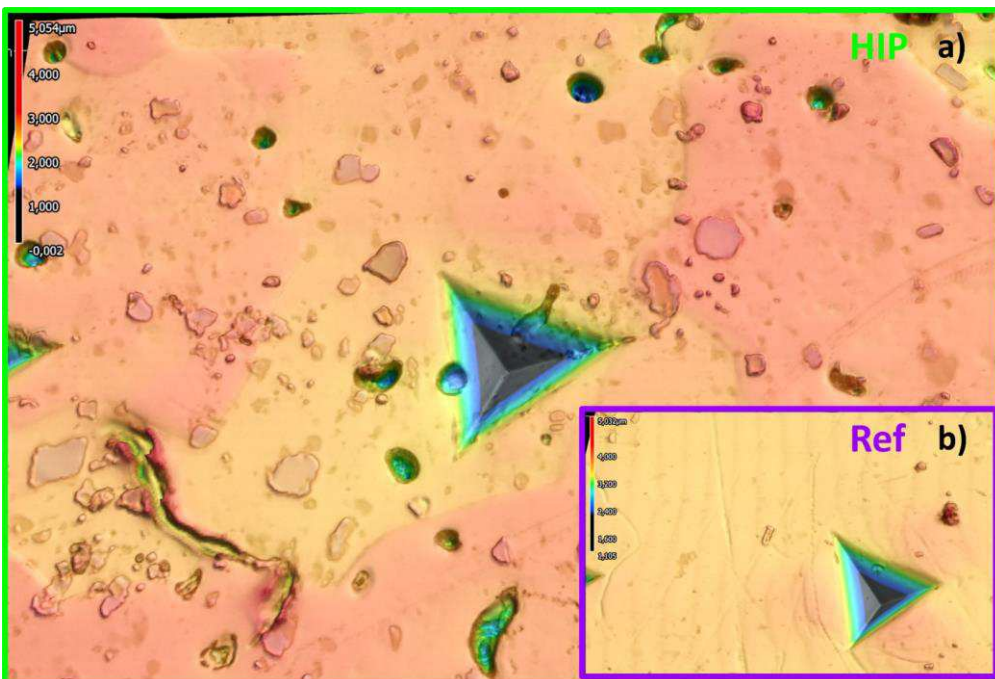


Abbildung 34: 300 °C Eindrücke von a) HIP Probe und b) Referenz.

Ein weiterer Einfluss auf die Härte hat das Pile-up Verhalten bei erhöhten Temperaturen. Wie aus Abbildung 34 hervorgeht entsteht im Vergleich zu Raumtemperaturversuchen ein geringerer Pile-up, wodurch die Härte bei Raumtemperatur überschätzt wird und bei erhöhten Temperaturen näher am realen Wert liegt. Bei Raumtemperatur belief sich der Pile-up im Schnitt auf  $0,2 \mu\text{m}$ , bei den Hochtemperaturversuchen schwankt der Wert zwischen keinem Pile-up und maximal  $0,2 \mu\text{m}$ . Für die Versuche bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht der Pile-up einen Mittelwert von  $0,11 \mu\text{m}$ . Die Anisotropie der Pile-ups bleibt auch bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  noch erhalten. Weiters geht hervor, dass mittels Nanoindentierung in diesem Fall nur einzelne Körner geprüft werden und somit der Einfluss der Korngrenzen sehr gering ausfällt.

#### 4.3.2. Temperatureuswirkung auf die Dehnratenabhängigkeit mittels Dehnraten sprünge

Mit steigender Temperatur sollte die Dehnratenabhängigkeit von kubisch flächenzentrierten Werkstoffen sinken [14; 15]. Oberhalb der Übergangstemperatur weist dann m einen sehr geringen Wert im Bereich von  $0,001$ , da ab dieser Temperatur Stufen- und Schraubenversetzungen die gleiche Beweglichkeit aufweisen, wie in Abschnitt 2.1.2 bereits erläutert. Somit sollten nur geringste Veränderungen der Härte bei Dehnraten sprüngen auftreten. Dies ist in Abbildung 35 dargestellt. Hier ist auch zu erkennen, dass die Übergangstemperatur eines Kornes im Bereich zwischen  $100$  und  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen muss. Die Versuche bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  weisen zwei deutlich erkennbare Sprünge auf, bei den  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  Versuchen ist die Temperatur bereits hoch genug, um den ersten Jump nicht mehr erkennen zu können. Der zweite Jump weist eine minimale Härteänderung auf, die nur durch starkes Vergrößern des Bereiches auswertbar ist.

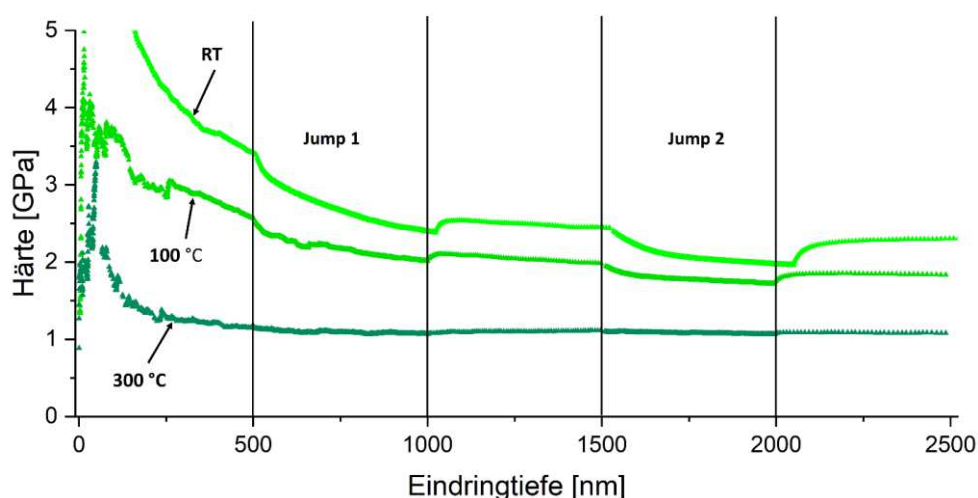


Abbildung 35: Härte über Eindringtiefe, mit eingezeichneten Dehnraten sprüngen, der HIP Probe für Raumtemperatur,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Verminderung der Dehnratenabhängigkeit mit der Temperatur ist für alle unterschiedlichen Zuständen in Tabelle 11 zusammengefasst.

*Tabelle 11: Entwicklung der Dehnratenabhängigkeit mit der Temperatur*

Temperatur [°C]	m Jump 1	m Jump 2	Gemitteltes m	Probe
RT	0,035 ± 0,02	0,041 ± 0,01	0,038	HIP
100	0,025 ± 0,0066	0,0199 ± 0,0019	0,022	
300	/	0,00458 ± 0,0016	0,0046	
RT	0,036 ± 0,004	0,044 ± 0,006	0,040	Referenz
100	0,020 ± 0,0060	0,018 ± 0,0025	0,019	
300	/	0,0044 ± 0,0006	0,0044	

Die Dehnratenabhängigkeit verringert sich, bei 300 °C, um etwa den Faktor 10 im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur. Dieser starke Abfall der Dehnratenempfindlichkeit bedeutet, dass der athermische Bereich der Versetzungsbewegung erreicht wurde und keine thermische Aktivierung mehr dominant ist. Somit wird, ab dieser Temperatur, die Mobilität der Schrauben- und Stufenversetzungen durch weitere Temperaturerhöhung nicht verbessert.



Das Absinken der Dehnratenempfindlichkeit führt zu einem starken Anstieg des Aktivierungsvolumens, wie in Abbildung 36 dargestellt.

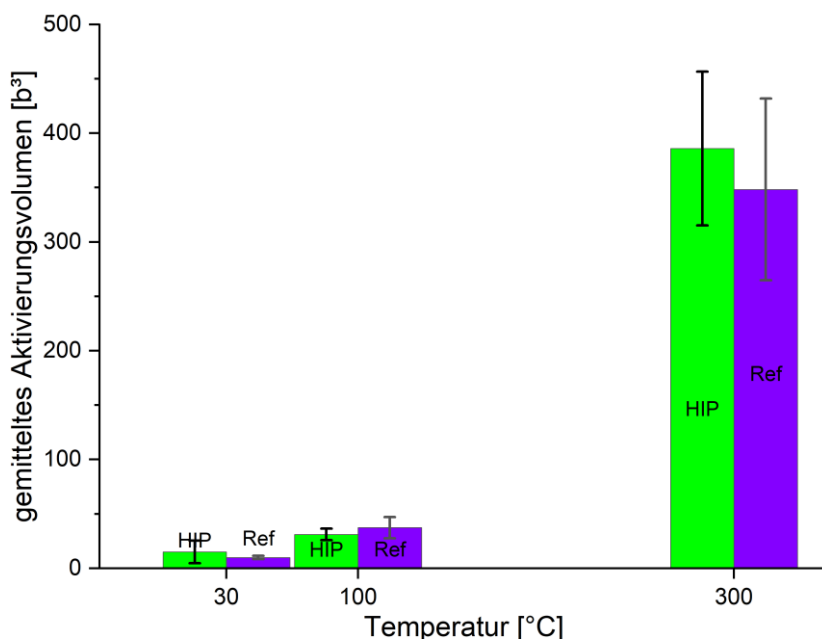


Abbildung 36: Entwicklung der Aktivierungsvolumina mit steigender Temperatur der Proben HIP und Referenz.

Der starke Anstieg des Aktivierungsvolumens von 100 zu 300 °C zeigt, dass eine Änderung des Verformungsmechanismus auftritt. Weiters ist ersichtlich, dass die lokale Übergangstemperatur innerhalb des Temperaturintervalls von 100 – 300 °C liegen muss. Mittels Dehnratenprüfungen kann somit der Temperaturbereich, in welchem die Übergangstemperatur des Werkstoffes liegt, schnell und ohne hohem Aufwand eingegrenzt werden.

### 4.3.3. NI - Hochtemperatur Kriechversuche

Auch bei den Kriechversuchen ist die Auswirkung der Temperatur ersichtlich. Dies zeigte sich durch das Abflachen der Steigung der Kriechkurven, wie in Abbildung 37 dargestellt. Da die Steigung der Geraden die Dehnratenempfindlichkeit des Werkstoffes beschreibt muss diese mit erhöhter Temperatur geringer werden, wie bereits in den SRJTs gezeigt.

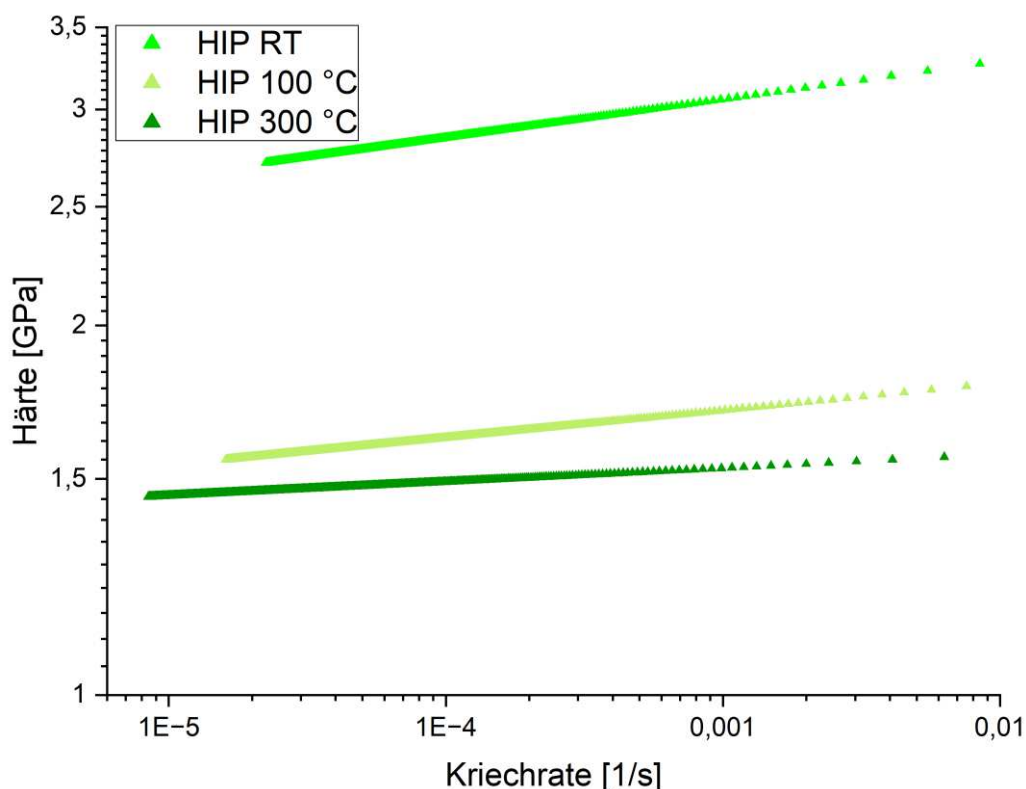


Abbildung 37: Entwicklung der Kriechgeraden der HIP Probe mit steigender Temperatur.

Die auftretenden Härteunterschiede sind größtenteils durch die ansteigende Temperatur bedingt, jedoch spielt, wie bereits erwähnt, die Kornorientierung eine entscheidende Rolle. Dadurch kann der geringe Härteunterschied zwischen den Versuchen bei 100 und 300 °C erklärt werden, welche bei den Ergebnissen in Kapitel 4.3.1 größer ausfällt.

Die mittels linearer Regression bestimmten Steigungen sind in Tabelle 12 im Vergleich zu den SRJTs zusammengefasst. Hier ist zu erkennen, dass die Messwerte aus beiden Verfahren in gutem Einklang miteinander sind. Somit hat man zwei Methoden das Temperaturintervall, in welchem sich die Übergangstemperatur befindet, einzugrenzen. Es konnte bei der HIP Probe für 100 °C nur ein Versuch ausgewertet werden, deshalb ist keine Standardabweichung angegeben.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Dehnratenempfindlichkeiten von SRJTs, Kriechversuchen und Temperaturerhöhung. (HIP 100 °C Kriechversuch nur 1 Versuch auswertbar)

Temperatur	Jumps HIP	Kriechen HIP	Jumps Ref.	Kriechen Ref.
RT	$0,038 \pm 0,017$	$0,034 \pm 0,003$	$0,040 \pm 0,009$	$0,031 \pm 0,002$
100 °C	$0,022 \pm 0,0048$	0,022	$0,018 \pm 0,004$	$0,022 \pm 0,002$
300 °C	$0,0046 \pm 0,0016$	$0,0087 \pm 0,0021$	$0,0044 \pm 0,0006$	$0,0084 \pm 0,001$

#### 4.3.4. NI – Hochtemperatur Ermüdungsversuche

Die Hochtemperatur Ermüdungsversuche laufen nach dem gleichen Schema, wie in Kapitel 3.2.7 erläutert, ab und weisen immer eine Entlastung von 50% der Maximalkraft auf. Ausgewertet wird, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, mit dem gleichen Python Skript, welches im Anhang eingesehen werden kann. Die ermittelten Steifigkeiten können wiederum mit den Werten der Kontaktsteifigkeit der Kriechversuche verglichen werden. Dies ist in Abbildung 38 dargestellt.

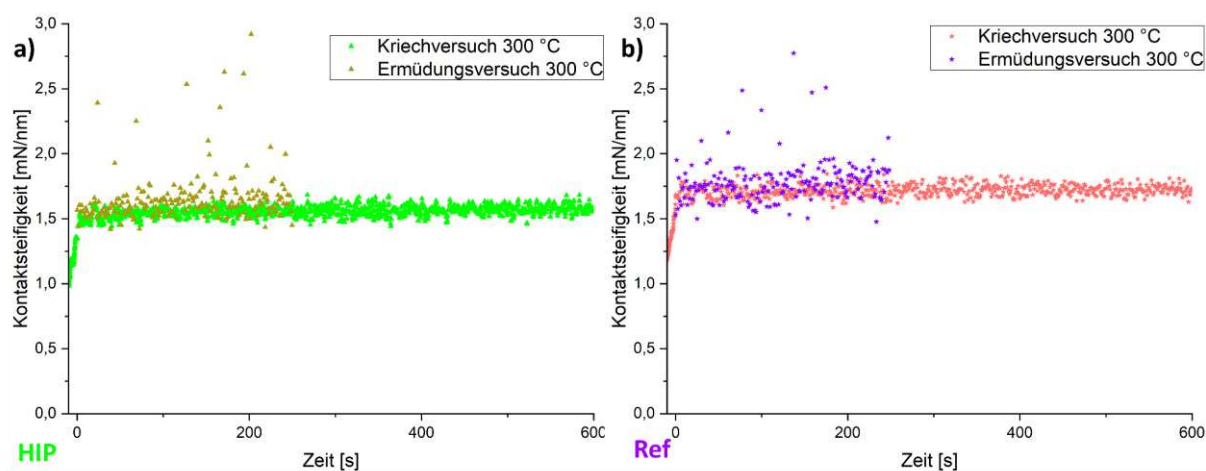


Abbildung 38: Vergleich der Steifigkeit zwischen Kriech- und Ermüdungsversuch für a) HIP Probe und b) Referenz, bei 300 °C.

Die Werte aus den Ermüdungsversuchen sind in gutem Einklang mit den Werten der Kriechversuche. Das bedeutet, dass auch bei erhöhten Temperaturen die Relaxation des Werkstoffes für das Kriechen und die Ermüdung immer noch dominiert. Ähnlich wie bei den Versuchen bei Raumtemperatur kann auch hier nicht eindeutig zwischen Kriech- und Ermüdungseffekten unterschieden werden. Die Ausreißer, die durch die automatisierte Auswertung bedingt sind, sollten mit erhöhter Anzahl an Datenpunkten der Entlastungsäste verringert werden. Für die Hochtemperaturversuche hat es den Anschein, als würde die Steifigkeit bereits zu Beginn einen konstanten Wert annehmen, die ist jedoch nicht der Fall. Durch die Skalierung ist die leichte Steigung der Werte kaum erkennbar. In Abbildung 39 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Durch die veränderte Skalierung in Abbildung 39 b) weisen auch hier die Werte einen Anstieg im Bereich der ersten 200 Schwingungen auf und sollten anschließend einen relativ konstanten Wert annehmen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die gemessenen Steifigkeiten mit der Temperatur abnehmen, was zu erwarten war, da auch der Elastizitätsmodul mit steigender Temperatur sinkt.

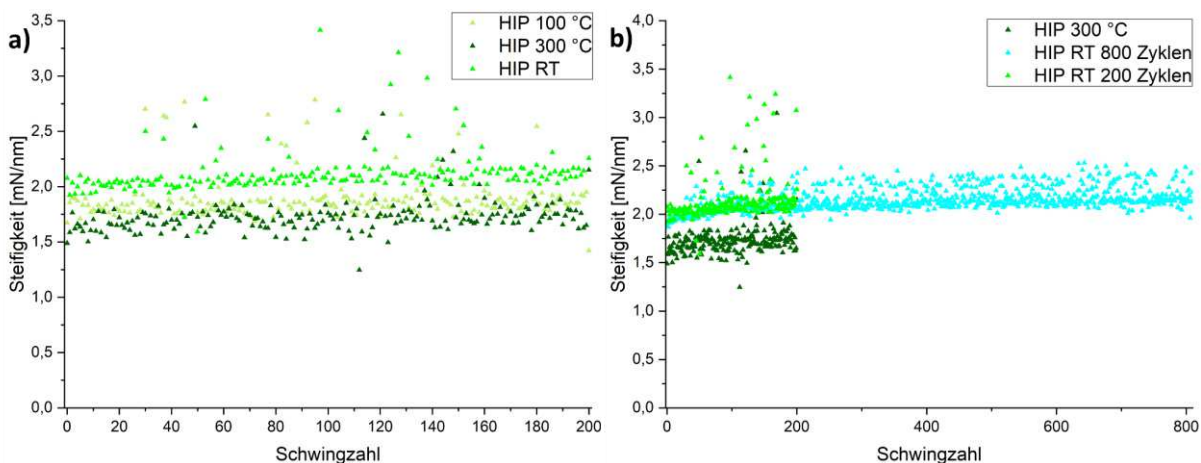


Abbildung 39: a) Entwicklung der Steifigkeit mit der Temperatur. b) Verlauf der Steifigkeit mit Skalierung für höhere Schwingzahlen.

Die Breite der Schwingungshysterese weist, wie die Versuche bei Raumtemperatur, innerhalb der ersten 50 Zyklen die größte Änderung auf. Dies ist interessant, da durch die erhöhte Temperatur eine geringere Änderung der Hysteresenbreite zu erwarten war. In Abbildung 40 sind die Entwicklung des WHM und drei Hysteresen dargestellt.

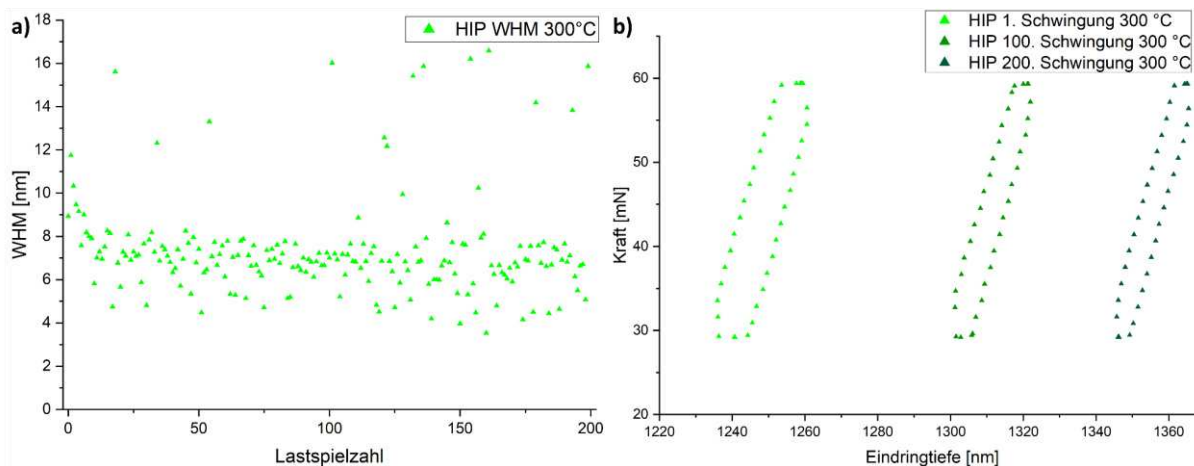


Abbildung 40: a) Verlauf des WHM über der Lastspielzahl und b) Schwingungshysterese der HIP Probe bei 300 °C.

Dies könnte bedeuten, dass bei 300 °C noch immer thermisch aktivierte Prozesse dominieren. Um diese Aussage zu bestätigen wären Versuche an Werkstoffen nötig, welche nur den athermischen Bereich der Versetzungsbewegung aufweisen beziehungsweise die thermische Aktivierung nicht so stark ausgeprägt ist.

#### 4.4. Makroskopisches Ermüdungsverhalten

Für mögliche Vergleiche zu NI-Ermüdung wurden makroskopische Ermüdungsversuche an HIP Proben durchgeführt. Die Auswertung erfolgte in Anlehnung an die DIN 50100: 2022-12 [61] über das Perlenschnurverfahren, sowie unter der Annahmen einer logarithmischen Normalverteilung der Messwerte. Durch das Auftragen der Messergebnisse in doppel-logarithmischer Darstellung kann eine lineare Regression durchgeführt werden, die die  $N_{50\%}$  für alle Lastamplituden beschreibt. Wie in der Norm näher erläutert, werden die gemessenen Lastspielzahlen anhand einer fiktiven Lastamplitude mit Formel (21) umgerechnet [61]. Dadurch erhält man fiktive Lastspielzahlen für jeden Versuch mit der gewählten fiktiven Lastamplitude.

$$N_{i,fiktiv} = N_i \left( \frac{L_{a,fiktiv}}{L_{a,i}} \right)^{-k} \quad (21)$$

$N_i$  ist die gemessene Lastspielzahl,  $L_{a,fiktiv}$  ist die ausgewählte Lastamplitude, auf die rückgerechnet wird,  $L_{a,i}$  ist die reale Lastamplitude des Versuches und  $k$  die Steigung der linearen Regression.

Aus den berechneten fiktiven Lastspielzahlen kann nun die logarithmische Standardabweichung berechnet werden, welche sich für diese Versuche auf  $s_{\log N} = 0,123$  beläuft. In Abbildung 41 ist die Zeitfestigkeitsgerade inklusive Standardabweichung, sowie die Bereiche von LCF, HCF und Dauerfestigkeit abgebildet.

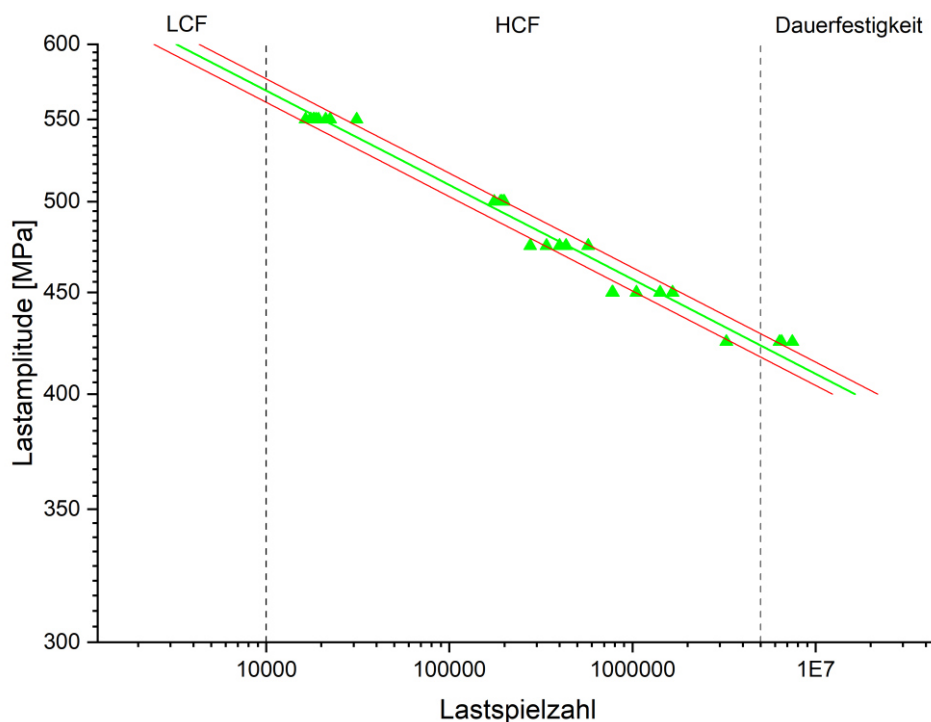


Abbildung 41: Zeitfestigkeitsgerade der HIP Probe

Das makroskopische Ermüdungsverhalten wurde nur an der gehipten Probe untersucht. Die Versuche wiesen vor allem bei hohen Belastungen eine geringe Streuung auf, die erst mit steigender Lastspielzahl deutlicher wird. Zusätzlich tritt eine hohe plastische Verformung vor dem Versagen auf. Diese plastische Verformung führte dazu, dass das Material nicht im Low Cycle Fatigue (LCF) Bereich versagte, sondern erst im High Cycle Fatigue (HCF). Dies ist umso erstaunlicher, da im klassischen Zugversuch die Streckgrenze bei etwa 450 MPa und Bruchfestigkeit bei 550 MPa liegt. Dies kann durch die Prüffrequenz von 107 Hz und der Dehnratenabhängigkeit von kubisch raumzentrierten Werkstoffen erklärt werden [14; 15]. Die Versagensart erwies sich für alle Proben als gleich. Bruchausgang war an der Oberfläche und hatte interkristallinen Charakter. Der Bruch der Restfläche ist ein transkristalliner Spröbruch. In Abbildung 42 und Abbildung 43 sind exemplarische Aufnahmen von Bruchflächen abgebildet.



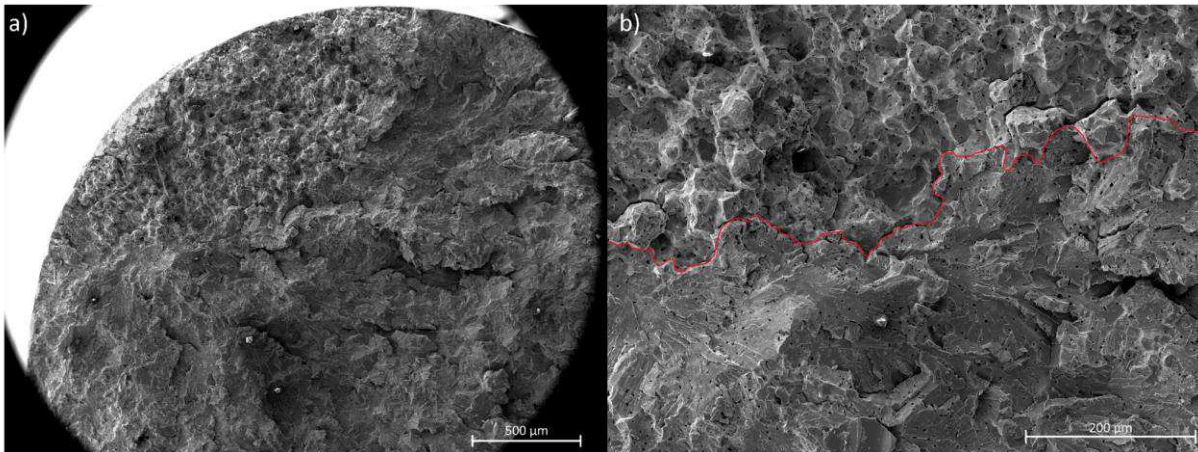


Abbildung 42: a) Übersichtsbild des interkristallinen Versagensbeginns und transkristallinen Restbruchs b) Detailaufnahme des Übergangsbereichs zwischen interkristallinem und transkristallinem Bruch

Die in Abbildung 42 b) eingezeichnete rote Linie beschreibt die Grenze zwischen inter- und transkristallinem Bruch im Werkstück. Zusätzlich trat vereinzelt duktiler Verhalten des Werkstoffes beim Versagen auf, wie in Abbildung 43 durch einen Wabenbruch ersichtlich ist.

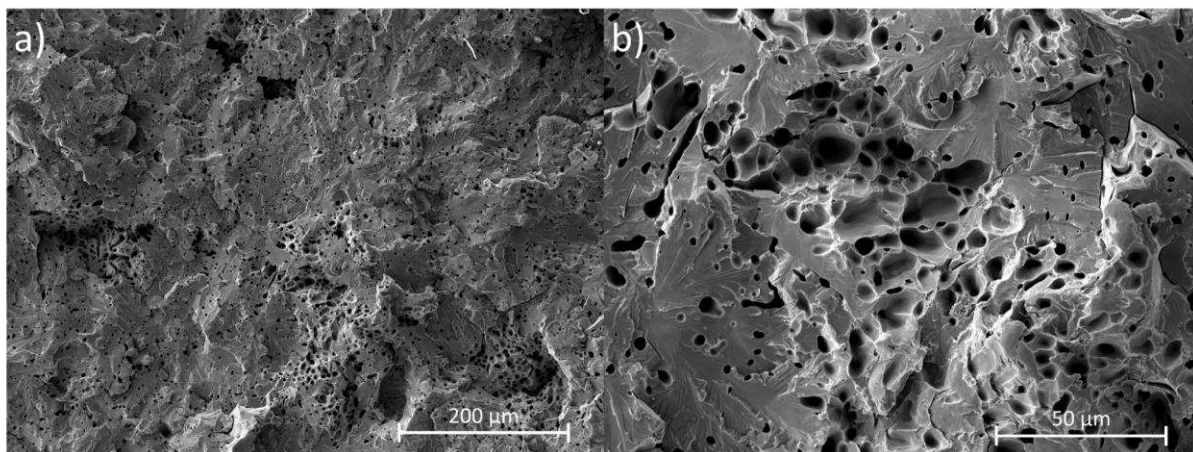


Abbildung 43: a) Übersichtsbild b) Nahaufnahme eines Wabenbruchs von Molybdän

Es konnte keine Korrelation zwischen der Belastung und dem Auftreten duktiler Bereiche hergestellt werden. Zusätzlich ist es wichtig zu erwähnen, dass die untersuchte Molybdänlegierung bei hohen Lasten eine signifikante Einschnürung von etwa 30% aufwies. Niedrigere Lastamplituden führten zu geringerer Einschnürung.



## 5. Zusammenfassung der Erkenntnisse

Untersucht wurden drei Fertigungszustände Sinter, HIP und eine umgeformte und rekristallisierte Probe, welche als Referenz galt. Bei dem geprüften Werkstoff handelte es sich um Molybdän, welches mit Kohlenstoff und Bor dotiert wurde. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 genauer beschrieben lagern sich diese Elemente hauptsächlich entlang der Korngrenze ab und erhöhen dadurch die Festigkeit der Korngrenzen. Diese Dotierung hat auch einen Einfluss auf die Übergangstemperatur des Werkstoffes für den makro- und mesoskopischen Bereich. Die metallographischen Untersuchungen ergaben eine vergleichbare Korngröße sowie Korngrößenverteilung aller Fertigungszustände. Weiters konnte durch die EBSD-Messungen eine willkürliche Kornorientierung der gesinterten und gehipten Probe festgestellt werden. Die drei unterschiedlichen Orientierungen (NR, WR und TR) der Referenz zeigten eine Vorzugsorientierung der Körner.

Die mittels CSM gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls waren in gutem Einklang mit Literaturwerten. Sie zeigten auch den zu erwartenden Verlauf in Bezug auf Porosität und Temperatur. Wie die Daten zeigten, sinkt die Härte und der Elastizitätsmodul mit steigender Porosität und steigender Temperatur. Weiters wurde eine geringere Streuung für die Referenz festgestellt, dies wird durch geringere Porosität und die Vorzugsorientierung der Körner begründet. Da Modul, Festigkeit und somit Härte anisotrope Eigenschaften des Werkstoffes sind ist es nur natürlich, dass diese Proben eine geringere Streuung aufweisen. Zusätzlich ist das Pile-up Verhalten richtungsabhängig, wodurch für die Referenz mehr oder weniger der gleiche Pile-up auftritt, für gesinterte und gehipte Proben aber stärker fluktuieren kann. Es ist aus den Indent Bildern ersichtlich, dass durch die geringe Größe der Eindrücke nur einzelne Körner und somit das einkristalline Verhalten von Molybdän gemessen wird. Dies spiegelt sich in den erhöhten Schwankungen der Moduli für gesinterte und gehipte Probe wider.

Die SRJTs und Kriechversuche zeigen für alle Proben Dehnratenabhängigkeiten in der gleichen Größenordnung, wodurch die Exaktheit beider Messmethoden bestätigt wird. Da eine Dehnratenabhängigkeit vorhanden ist kann angenommen werden, dass die Dotierungselemente an den Korngrenzen angelagert sind und keinen Einfluss auf den Werkstoff im inneren des Korns haben. Diese Aussage wird durch die Hochtemperaturversuche untermauert, da sich die Dehnratenabhängigkeit verringert. Dies zeigt sich durch Abnahme der Steigung der Kriechgeraden und Abwesenheit von Härteunterschieden bei Dehnratensprüngen.

Der erste Versuch eine Methode für die Entwicklung einer Ermüdungsmethode erfolgte durch das überlagerte CSM-Signal. Die Lastamplituden, welche durch dieses Signal erreicht wurden, erwiesen sich als zu gering, da sich auch die Eindringtiefe kaum änderte. Deshalb erfolgte der

Wechsel auf die übergeordnete Steuerung der globalen Eindringtiefe. Dies eröffnete die Möglichkeit die Höhe der Entlastung frei zu wählen. So konnten Versuche mit Entlastungen zwischen 30% – 70% der Maximalkraft durchgeführt werden. Für die in dieser Arbeit gezeigten Versuche wurde 200 – 1000 Be- und Entlastungszyklen durchgeführt. Es sind Schwingungsfrequenzen im Bereich von 1 Hz möglich, dies ist abhängig von der Entlastungshöhe. Die Entlastungsäste der Schwingungen wurden nun einzeln bezüglich ihrer Steifigkeit ausgewertet. Hierbei erwies sich eine erhöhte Anzahl an Datenpunkten als vorteilhaft, da dadurch die Anzahl der Ausreißer, bedingt durch die automatisierte Auswertung durch ein Pythonskript, verringert werden kann. Der Vergleich zwischen der, mittels CSM gemessenen, Steifigkeit aus den Kriechversuchen und den Steifigkeiten aus den Ermüdungsversuchen zeigte, dass beide den gleichen Verlauf aufwiesen. Dies bestätigt die Richtigkeit der Auswertung durch das Pythonskript. Das heißt aber auch, dass für beide Versuche die Relaxation des Werkstoffes überwiegt und deshalb für diese Korngröße des Werkstoffes nicht zwischen Kriechen und Ermüdungseffekten unterschieden werden kann. Dadurch konnte auch kein Vergleich zwischen den makroskopischen und durch Nanoindentierung gemessenen Ermüdungsversuchen gezogen werden. Aus den makroskopischen Ermüdungsversuchen ging hervor, dass durch die Dotierung von Molybdän eine gewisse Plastizität erreicht wird. Dies spiegelte sich in den hohen Einschnürungen und durch REM-Bilder belegten Wabenbrüchen wider. Durch die hohen Dehnraten, welche der Prüfmethode der Resonanzprüfmaschine geschuldet sind, ist bei Raumtemperatur noch eine gewisse Dehnratenabhängigkeit vorhanden. Diese Schlussfolgerung wird mit dem Versagen des Werkstoffes erst im HCF-Bereich, bei Spannungen oberhalb der Streckgrenze beziehungsweise der Bruchfestigkeit, begründet.

Diese Arbeit zeigt abermals, dass mittels fortschrittlicher Härteprüfungsmethoden nicht nur die Härte eines Werkstoffes bestimmt werden kann, sondern auch Kennwerte wie Elastizitätsmodul, Dehnratenabhängigkeit oder das lokale Werkstoffverhalten für unterschiedlichste Belastungsarten. Somit bildet sich ein breit gefächertes Anwendungsgebiet für Werkstoffentwicklung, wie zum Beispiel zur Validierung von Modellierungsansätzen und auch als Screening Methode zur Kontrolle von Fertigungsprozessen. Die einfache Probenpräparation ermöglicht auch die Prüfung von Werkstoffen, bei denen nur eine geringe Menge an Prüfmaterial vorhanden ist.

Es bedarf noch weiterer Versuche und Untersuchungen verschiedener Werkstoffe, um das volle Potential der entwickelten NI-Ermüdungsmethode zu ergründen. Diese Arbeit stellt eine solide Grundlage für Methodik und Auswertemöglichkeit dar, auf welcher weiter aufgebaut und das Potenzial der Methode zur Gänze ausgeschöpft werden kann.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] K. Durst, M. Göken, Nanoindentierung - eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften, Fortschritte in der Metallographie, Werkstoff-Informationsges., 2004, Frankfurt, 2004.
- [2] Hay, J., INTRODUCTION TO INSTRUMENTED INDENTATION TESTING, Experimental Techniques6 (2009), 66–72.
- [3] M. Göken, Nanoindentierungsprüfung, Moderne Methoden der Werkstoffprüfung, Wiley, 2014, 299–351.
- [4] B. N. Lucas, W. C. Oliver, Indentation power-law creep of high-purity indium, Metall. Mater. Trans. A3 (1999), 601–610.
- [5] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res.6 (1992), 1564–1583.
- [6] V. Maier, K. Durst, J. Mueller, B. Backes, H. W. Höppel, M. Göken, Nanoindentation strain-rate jump tests for determining the local strain-rate sensitivity in nanocrystalline Ni and ultrafine-grained Al, J. Mater. Res.11 (2011), 1421–1430.
- [7] C. Minnert, H. ur Rehman, K. Durst, Thermally activated dislocation mechanism in Mo studied by indentation, compression and impact testing, J. Mater. Res.12 (2021), 2397–2407.
- [8] S. Jakob, A. Leitner, A. Lorich, M. Eidenberger-Schober, W. Knabl, R. Pippan, H. Clemens, V. Maier-Kiener, Influence of crystal orientation and Berkovich tip rotation on the mechanical characterization of grain boundaries in molybdenum, Materials & Design (2019), 1–9.
- [9] J. Kappacher, O. Renk, D. Kiener, H. Clemens, V. Maier-Kiener, How grain boundary characteristics influence plasticity close to and above the critical temperature of ultra-fine grained bcc Ta2.5W, Acta Materialia (2021), 1–11.
- [10] F. J. Domínguez-Gutiérrez, S. Papanikolaou, A. Esfandiarpour, P. Sobkowicz, M. Alava, Nanoindentation of single crystalline Mo: Atomistic defect nucleation and thermomechanical stability, Mater. Sci. Eng. A (2021), 1–9.
- [11] K. W. Siu, A. H. W. Ngan, Oscillation-induced softening in copper and molybdenum from nano- to micro-length scales, Mater. Sci. Eng. A (2013), 56–64.
- [12] M. Schmahl, C. Müller, R. Meinke, E. G. Alves Alcantara, U. D. Hangen, C. Fleck, Cyclic Nanoindentation for Local High Cycle Fatigue Investigations: A Methodological Approach Accounting for Thermal Drift, Adv. Eng. Mater.10 (2023), 1–12.
- [13] W. Knabl, G. Leichtfried, R. Stickler, Refractory Metals and Refractory Metal Alloys, Springer Handbook of Materials Data, Springer International Publishing, Cham, 2018, 307–337.
- [14] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer Verlag, Berlin, 2007, 230, 239-242, 278-281.
- [15] G. Gottstein, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Springer Verlag, Berlin, 2014, 245-250, 285-288.
- [16] H. J. Frost, M. F. Ashby, Deformation-mechanism maps, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [17] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Boston, Heidelberg, 1997, 1004.
- [18] L. Hollang, M. Hommel, A. Seeger, The Flow Stress of Ultra-High-Purity Molybdenum Single Crystals, Phys. Status Solidi A2 (1997), 329–354.

- [19] L. I. Shabalín, Molybdenum, Ultra-High Temperature Materials I, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, 451–529.
- [20] G. Simmons, H. Wang, Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties, M.I.T. Press, Cambridge (Mass.), 1971, 218-219.
- [21] S. Jakob, A. Hohenwarter, A. Lorich, W. Knabl, R. Pippan, H. Clemens, V. Maier-Kiener, Assessment of grain boundary cohesion of technically pure and boron micro-doped molybdenum via meso-scale three-point-bending experiments, *Materials & Design* (2021), 1–8.
- [22] S. Jakob, A. Hohenwarter, A.; Lorich, A.; Knabl, W.; Pippan, R.; Clemens, H.; S. Jakob, A. Hohenwarter, A. Lorich, W. Knabl, R. Pippan, H. Clemens, V. Maier-Kiener, Effect of boron doping on grain boundary cohesion in technically pure molybdenum investigated via meso-scale three-point-bending tests, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2023), 1–4.
- [23] K. Leitner, D. Lutz, W. Knabl, M. Eidenberger-Schober, K. Huber, A. Lorich, H. Clemens, V. Maier-Kiener, Grain boundary segregation engineering in as-sintered molybdenum for improved ductility, *Scripta Materialia* (2018), 60–63.
- [24] A. Seeger, U. Dehlinger, *Kristallphysik II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1958, 33-38, 113-124.
- [25] A. Seeger, The Temperature and Strain-Rate Dependence of the Flow Stress of Body-Centred Cubic Metals: A Theory Based on Kink-Kink Interactions, *International Journal of Materials Research*6 (1981), 369–380.
- [26] J. Kappacher, A. Leitner, D. Kiener, H. Clemens, V. Maier-Kiener, Thermally activated deformation mechanisms and solid solution softening in W-Re alloys investigated via high temperature nanoindentation, *Materials & Design* (2020), 1–6.
- [27] H. Xiangsheng, H. Minsheng, L. Zhenhuan, Nonplanar core structure of  $1/2\langle 111 \rangle$  screw dislocations: An anisotropic Peierls-Nabarro model, *Mechanics of Materials* (2021), 1–19.
- [28] R. J. Arsenault, Low Temperature of Deformation of bcc Metals and Their Solid-Solution Alloys, *Plastic Deformation of Materials*, Elsevier, 1975, 1–99.
- [29] K. L. Johnson, *Contact mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987, 90-106.
- [30] I. N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.*1 (1965), 47–57.
- [31] H. Bei, E. P. George, J. L. Hay, G. M. Pharr, Influence of indenter tip geometry on elastic deformation during nanoindentation, *Physical review letters*4 (2005), 1–4.
- [32] D. Tabor, *The hardness of metals*, Clarendon Press, Oxford, 1951, 19-114.
- [33] A. Leitner, V. Maier-Kiener, D. Kiener, Essential refinements of spherical nanoindentation protocols for the reliable determination of mechanical flow curves, *Materials & Design* (2018), 69–80.
- [34] D. Kiener, M. Wurmshuber, M. Alfreider, G. J. K. Schaffar, V. Maier-Kiener, Recent advances in nanomechanical and in situ testing techniques: Towards extreme conditions, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*6 (2023), 101108.
- [35] M. J. Mayo, W. D. Nix, A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38 wt% Pb, *Acta Metallurgica*8 (1988), 2183–2192.
- [36] J. J. Vlassak, W. D. Nix, Indentation modulus of elastically anisotropic half spaces, *Phil. Mag.* A5 (1993), 1045–1056.
- [37] J. J. Vlassak, W. D. Nix, Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments, *J. Mech. Phys. Solids*8 (1994), 1223–1245.

- [38] J. J. Vlassak, M. Ciavarella, J. R. Barber, X. Wang, The indentation modulus of elastically anisotropic materials for indenters of arbitrary shape, *J. Mech. Phys. Solids*9 (2003), 1701–1721.
- [39] J. Byung-Koog, M. Hideaki, Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation, *Materials Letters*27 (2005), 3462–3466.
- [40] J. D. Gale, A. Achuthan, The effect of work-hardening and Pile-up on nanoindentation measurements, *J. Mater. Sci.*14 (2014), 5066–5075.
- [41] A. A. Elmustafa, Pile-up/Sink-in of rate-sensitive nanoindentation creeping solids, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*7 (2007), 823–834.
- [42] G. Muthupandi, K. R. Lim, Y. Na, J. Park, D. Lee, H. Kim, S. Park, Y. S. Choi, Pile-up and Sink-in nanoindentation behaviors in AlCoCrFeNi multi-phase high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* (2017), 146–154.
- [43] W. D. Nix, H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solids*3 (1998), 411–425.
- [44] R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, S. Suresh, Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel, *Acta Materialia*17 (2003), 5159–5172.
- [45] H. Vehoff, D. Lemaire, K. Schöler, T. Waschkies, B. Yang, The effect of grain size on strain rate sensitivity and activation volume – from nano to ufg nickel, *Int. J. Mat. Res.*4 (2007), 259–268.
- [46] J. Alkorta, J. M. Martínez-Esnaola, J. Gil Sevillano, Critical examination of strain-rate sensitivity measurement by nanoindentation methods: Application to severely deformed niobium, *Acta Materialia*4 (2008), 884–893.
- [47] K. Durst, V. Maier, Dynamic nanoindentation testing for studying thermally activated processes from single to nanocrystalline metals, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*6 (2015), 340–353.
- [48] Bureau international des poids et mesures, , in Proc. 26th Comptes rendus de la 26e réunion de la Conférence générale des poids et mesures (novembre 2018), BIPM, Sèvres, 2018.
- [49] V. Maier-Kiener, K. Durst, Advanced Nanoindentation Testing for Studying Strain-Rate Sensitivity and Activation Volume, *JOM*11 (2017), 2246–2255.
- [50] M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.*4 (2006), 427–556.
- [51] A. Ghafarollahi, W. A., Curtin, Theory of kink migration in dilute BCC alloys, *Acta Materialia* (2021), 1–14.
- [52] D. Kiener, R. Fritz, M. Alfreider, A. Leitner, R. Pippan, V. Maier-Kiener, Rate limiting deformation mechanisms of bcc metals in confined volumes, *Acta Materialia* (2019), 687–701.
- [53] V. Maier, A. Leitner, R. Pippan, D. Kiener, Thermally Activated Deformation Behavior of ufg-Au: Environmental Issues During Long-Term and High-Temperature Nanoindentation Testing, *JOM*12 (2015), 2934–2944.
- [54] O. Prach, C. Minnert, K. E. Johanns, K. Durst, A new nanoindentation creep technique using constant contact pressure, *J. Mater. Res.*14 (2019), 2492–2500.
- [55] C. Minnert, K. Durst, Nanoindentation creep testing: Advantages and limitations of the constant contact pressure method, *J. Mater. Res.*2 (2022), 567–579.
- [56] V. Maier, B. Merle, M. Göken, K. Durst, An improved long-term nanoindentation creep testing approach for studying the local deformation processes in nanocrystalline metals at room and elevated temperatures, *J. Mater. Res.*9 (2013), 1177–1188.

- [57] T. P. Weihs, J. B. Pethica, Monitoring Time-Dependent Deformation in Small Volumes, *MRS Proc.* (1991), 325–330.
- [58] B. Merle, V. Maier, M. Göken, K. Durst, Experimental determination of the effective indenter shape and  $\epsilon$ -factor for nanoindentation by continuously measuring the unloading stiffness, *J. Mater. Res.* 1 (2012), 214–221.
- [59] ASTM E606/E606M-19, Standard test method for strain-controlled fatigue testing, American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken.
- [60] ASTM E2546-15R23, Standard Practice for Instrumented Indentation Testing, American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken.
- [61] DIN 50100:2022-12, Schwingfestigkeitsversuch - Durchführung und Auswertung von zyklischen Versuchen mit konstanter Lastamplitude für metallische Werkstoffproben und Bauteile, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [62] G. England, Calculator for Conversion between Vickers Hardness Number and SI Units MPa and GPa, <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/hvconv.htm>, 01.2024.
- [63] S. B. Prasad, W. H. Higgins, B. K. Derby, G. M. Pharr, A. Misra, Strain-rate dependent deformation mechanisms in single-layered Cu, Mo, and multilayer Cu/Mo thin films, *Mater. Sci. Eng. A* (2022), 142776.
- [64] B. D. Beake, A. J. Harris, J. Moghal, D- E. J. Armstrong, Temperature dependence of strain rate sensitivity, indentation size effects and Pile-up in polycrystalline tungsten from 25 to 950 °C, *Materials & Design* (2018), 278–286.
- [65] V. Maier, A. Hohenwarter, R. Pippan, D. Kiener, Thermally activated deformation processes in body-centered cubic Cr – How microstructure influences strain-rate sensitivity, *Scripta Materialia* (2015), 42–45.
- [66] S. Kobayashi, S. Tsunekawa, T. Watanabe, Structure-dependent triple junction hardening and intergranular fracture in molybdenum, *Philos. Mag.* 33-35 (2006), 5419–5429.
- [67] T. Eliash, M. Kazakevich, V. N. Semenov, E. Rabkin, Nanohardness of molybdenum in the vicinity of grain boundaries and triple junctions, *Acta Materialia* 19 (2008), 5640–5652.

## 7. Anhänge

### Matlab Code für Auswertung der EBSD-Messungen mit MTEX:

```
%Plots the EBSD measured map (raw data)
%figure,plot(ebsd('indexed'),ebsd('indexed').orientations)

%Calculations follow in this section

%defines crista symmetrie
cs = ebsd('Molybdenum').CS;

%defines the crystal orientations data
o = ebsd('Molybdenum').orientations;
odf = calcDensity(o,'silent');

%define miller indices for pole figures
m_dir1 = Miller(1,0,0,cs);
m_dir2 = Miller(1,1,0,cs);
m_dir3 = Miller(1,1,1,cs);
h = [m_dir1, m_dir2, m_dir3];

% compute grains
[grains,ebsd.grainId] = calcGrains(ebsd('indexed'),'angle',10*degree);

% remove small grains
ebsd(grains(grains.grainSize < 10)) = [];

% repeat the grain computation
[grains,ebsd.grainId] = calcGrains(ebsd('indexed'),'angle',10*degree);

% remove small grains
ebsd(grains(grains.grainSize < 10)) = [];

% smooth grains
grains = smooth(grains,15);

% defines meanFilter, and the number of neighbours to consider for data smoothing
F = medianFilter;
F.numNeighbours = 8;

% % smooth the data by iteration, using the filter specified.
for i = 1:1
    ebsd(grains(grains.grainSize < 10)) = [];
    ebsdS = smooth(ebsd('indexed'),F,grains);
end

%%fill missing Data for non porous material
F = meanFilter;
F.numNeighbours = 3;
for i = 1:50
    ebsdS = fill(ebsdS);
end

% F = halfQuadraticFilter;
F.alpha = 0.25;
ebsdS = smooth(ebsdS,F,'fill',grains);
ebsdS = ebsdS('indexed');

%calculate mean grain size and histogram of grain size distribution
mean_area = mean(grains.area)
mean_diameter = 2*mean(grains.equivalentRadius)

%plots follow in this section

%determine ipf legend
ipfKey = ipfColorKey(ebsd('indexed').orientations);

% %plots the smoothed EBSD Data
plot(ebsdS('indexed'),ebsdS('indexed').orientations)
hold on

% plot the boundary of all grains
plot(grains.boundary,'linewidth',1)
```

```

hold off

%plot the ipf colour key for the ebsd measurement
figure; plot(ipfKey)

% plot pole figures
figure; plotPDF(odf,h,'grid');
CLim(gcf,'equal'); % set equal color range to all plots
mtexColorbar % create a new colorbar

%plot inverse pole figures
figure; plotIPDF(odf, [xvector, yvector, zvector])

%plot relative grain area histogram
figure; histogram(grains)
xlabel('Kornfläche')
ylabel('relative Fläche (%)')
title('Flächenverteilung der Körner')
legend off

%plot grainsize dispersion
prop = 2 * grains.equivalentRadius;
n=10;
figure; hist = histogram(grains,prop,n);
xlabel('Korngröße (µm)')
ylabel('relativer Anteil (%)')
title('Gewichtete Flächenverteilung')
legend off

%saves drainsize distribution in xls files
xlswrite('Hist-Data.xls',[hist.Values, hist.BinEdges],'KG-Hist')

```

### Python Code für exponentiellen Fit der Kriechversuche:

```

"""
created by: Christopher Heim; christopher.heim@unileoben.ac.at
"""
>Note: requires the xlrd package to be installed, as well as the lmfit package"

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import sys
import lmfit

def load_file (file: str):
    """read data from an xls file into a dictionary of dataframes; key are the
    sheet names and values are the dataframes from those values"""
    data = pd.read_excel(io = file, sheet_name = None, skiprows=[1], decimal = ",")
    return data

def clean_data(data: dict):
    """cleans the data dictionary to only contain the Test data sheets from
    excel and only non tagged tests. Returns the cleaned data dictionary"""

    "iterates over all keys and removes those which do not include the string 'Test 0'"
    for k in list(data.keys()):
        if not 'Test 0' in k:
            del data[k]

    "removes the keys which include string 'Tagged'"
    for k in list(data.keys()):
        if 'Tagged' in k:
            del data[k]

    "sorts the dictionary by keys"
    keys = list(data.keys())
    keys.sort()
    data = {k: data[k] for k in keys}
    return data

def calculate_fit_params(data: dict):
    """Iterates over all valid tests and calculates the corresponding fit parameters,
    using the lmfit package. Returns a dictionary with test name as the key and
    values is a list of the corresponding fit parameters"""

```



```

fit_parameters_dict = dict() #creates an empty dictionary for the fit parameters

for k in list(data.keys()):
    test = data[k] #corresponding test dataframe from data dictionary
    fit_parameters = [] #creates an empty fit parameter list

    index1 = int(test[test['TimeToCreep']==0].index.values) # finds the index value where "TimeToCreep" column a value of
    0 in the dataframe 'test'
    index2 = int(test[test['Segment']=='Unloading Marker'].index.values)

    fit_data = test.iloc[index1+1:index2+1,[8,10,13,14]] #restricts the used Data to columns 8, 10, 13 and 14, as well as a
    restricted row index; -25 is due to 5s before unloading and 5Hz measuring frequency
    fit_data = fit_data[fit_data['LookupContactDepth'] < 1e30 & (fit_data['LookupDisplacement'] < 1e30)] #ensures that
    extremely high values will not be included in the calculation to prevent crash

    for column in list(fit_data.columns.values): #iterates over the residual columns and calculates the fit parameters
    for LookupContactDepth LookupDisplacement Hardness_cal
        if column == 'TimeToCreep': #checks if the column name is the same as the values for the x-axis
            continue

        x = fit_data['TimeToCreep']; y = fit_data[column] #defines data used for fit
        if column == 'LookupContactDepth' or column == 'LookupDisplacement':
            mod = lmfit.models.PowerLawModel() #implemented in lmfit --> PowerLawModel: f(A;x;k) = A*x^(k)
            #mod.set_param_hint('exponent', min=1e-100) #sets the minimum value for the exponent of the fit --> no
            negative values possible with this line
            pars_guess = mod.guess(y, x) #guesses starting parameters
            plf = mod.fit(y,pars_guess, x=x) #plf=power law fit, now fit for x and y values from above gets calculated
            fit_parameters.append(column)
        else:
            """Hardness shows negative exponent for fit parameters,
            therefore the above line which allows only positive exponent
            leads to crashes of the programm. Hardness fit is calculated seperately here."""
            mod = lmfit.models.PowerLawModel() #implemented in lmfit --> PowerLawModel: f(A;x;k) = A*x^(k)
            pars_guess = mod.guess(y, x) #guesses starting parameters
            plf = mod.fit(y,pars_guess, x=x) #plf=power law fit, now fit for x and y values from above gets calculated
            fit_parameters.append(column)

        """
        #if needed, data can be plotted with section
        plt.figure()
        plt.plot(x, y, 'o') #plots data points and
        plt.plot(x, plf.best_fit, '-', label='best fit') #best fit for these points
        plt.title(column)
        plt.xlabel('Zeit')
        plt.ylabel(column)
        """
        """
        This sections builds the derivative of the fit equations and puts
        them into a string, which is later used to generate the output
        .txt file.
        """
        i = 0
        formula_text = ""
        derivative_formula = ""
        for param in plf.params.items(): #saves all calculated fit parameters in a list
            if i == 0:
                formula_text += str(param[1].value) + '*t^('
                amplitude = param[1].value
                i += 1
            else:
                formula_text += str(param[1].value) + ')'
                exponent = param[1].value
                fit_parameters.append(param)

        amplitude = amplitude*exponent
        exponent -= 1
        derivative_formula = column + ' '+ 'Ableitung: %f*t^(%f)'%(amplitude, exponent)
        fit_parameters.append(formula_text)
        fit_parameters.append(derivative_formula)

    fit_parameters_dict[k] = fit_parameters #adds a new key with the calculated list of parameters
    return fit_parameters_dict

def create_analysis_text(fit_param_dict: dict):
    """Iterates over the whole fit parameter dictionary and returns the Analysis
    string at the end"""
    z=0
    analysis_text="" #creates an empty string
    for k in fit_param_dict.keys():

```

```

    if not z == 0:
        analysis_text += '\n\n'
        analysis_text += k
        for i in fit_param_dict[k]: analysis_text += '\n'+str(i) + '\n'
        z +=1
    return analysis_text

def output_file(analysis_text: str, filename: str, filepath: str):
    """Create a new .txt file including the analysis text (fit parameters) and
    stores it in the same directory as the original file. Filename is the same
    as the original file with '_fit_analysis' added at the end"""

    filename=filename.replace('.xls','') #deletes the .xls ending of the filename
    filename += '_fit_analysis.txt' #appends the filename with '_fit_analysis.txt'
    filepath = filepath + filename #determines the directory where the file is saved
    with open(filepath, 'w') as output_f: #creates a new file
        output_f.write(analysis_text) #writes the fit data into the txt file

    print('File '+ filename + ' has been created!') #prints text in console to see if program ran correctly
    return

def main():
    file_path = 'C:\\Your\\file\\path\\'
    filename_list = ['file1.xls', 'file2.xls', 'Test_file.xls']
    for filename in filename_list:
        file = file_path + filename
        data = load_file(file) #calls function to load file
        data = clean_data(data) #calls function to clean data
        fit_param_dict = calculate_fit_params(data) #calculates the fit parameter dictionary
        analysis_text = create_analysis_text(fit_param_dict)
        output_file(analysis_text, filename, file_path)

    return 0

if __name__ == '__main__':
    sys.exit(main())

```

## Python Code für Berechnung der Steifigkeit der Ermüdungsversuche:

```

"""
Created on Mon Nov 20 09:57:08 2023

@author: christopher.heim@unileoben.ac.at
"""

import pandas as pd
import lmfit
from lmfit.models import ExpressionModel
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.signal import find_peaks
import sys
from lmfit import Parameters

def load_file (file: str):
    """read data from an xls file into a dictionary of dataframes; key are the
    sheet names and values are the dataframes from those values"""
    data = pd.read_excel(io = file, sheet_name = None, skiprows = [1], decimal = ",")
    return data

def trim_raw_data (data:dict):
    """trims the raw data to just the fatigue portion of the test and resets its index.
    Returns the trimmed data dictionary
    """
    trimmed_data = dict()

    "iterates over all keys and removes those which do not include the string 'Test 0'"
    for k in list(data.keys()):
        if not 'Test 0' in k:
            del data[k]

    "removes the keys which include string 'Tagged'"
    for k in list(data.keys()):

```

```

    if 'Tagged' in k:
        del data[k]

    "sorts the dictionary by keys"
    keys = list(data.keys())
    keys.sort()
    data = {k: data[k] for k in keys}

    "trims the dataframes inside of the dictionary to desired length"
    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        test_df = test_df[(test_df['Time On Sample'] > 50) & (test_df['Hardness'] > 1.7E+30) & (test_df['Load On Sample'] > 15)]
#trims test_df to fatigue portion
        test_df = test_df.reset_index(drop=True) # resets index of dataframe
        trimmed_data[k] = test_df #fills trimmed data in new dictionary

    return trimmed_data

def get_peak_indices (data: dict):
    """
    Uses scipy to locate peak indices of dataframe and fills them into a nested list.
    Based either on 'Load on Sample' or on 'Displacement Into Surface'. Must be
    chosen in the first for loop.

    Returns
    -----
    index_list : nested list
        includes all lists of peak indices.
    """

    index_list=[]

    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        x = test_df['Displacement Into Surface'] #uses indentation depth for finding peak
        peaks, _ = find_peaks(x, distance = 50)
        peaks = list(peaks)
        #for i in range(1): peaks.pop() #if values at the end must be removed
        index_list.append(peaks)
        print(str(len(peaks)) + ' Peaks for ' + k + ' found!') #see if number of peaks is in correct range

        "Prints data and position of peaks to check if correctly captured"
        plt.plot(x)
        plt.plot(peaks, x[peaks], "x")
        plt.show()

    return index_list

def calc_S (data: dict, indices_list: list):
    """
    Calculates Stiffness by fitting the unloading curve of fatigue portion and
    calculate its derivative.

    Returns
    -----
    S_dict : dict
        Dictionary including the calculated stiffness. Keys are Test names and
        stiffness is saved as a dataframe in dict.
    """
    i = 0 #is needed to loop through the nested indices list. Could also be done with a for loop
    z = 0 #checksum, if all fits were calculated
    S_dict = dict() #creates empty stiffness dictionary
    for k in list(data.keys()):
        indices = indices_list[i]
        test_df = data[k]
        S_list = list()
        for index in indices:

            """Number added to index needs to be changed depending on number of
            points between loading and deloading, else an error will occur due
            to NaN values during fit calculation"""
            peak_df = test_df.iloc[index:index + 20, 1:3] #defines the dataframe for just one unloading curve of current peak.

            "Fit calculation for deloading is done in this section"
            x = peak_df['Displacement Into Surface']; y = peak_df['Load On Sample'] #defines data used for fit

            mod = ExpressionModel('amp*(x-hf)**m')
            pars = Parameters()

```

```

pars.add('amp', value=10, min=1)
pars.add('hf', value=1200, min=100)
pars.add('m', value=1.5, min=0)
plf = mod.fit(y, params = pars, x=x,)

"calculation of stiffness"
amplitude = plf.params['amp'].value
exponent = plf.params['m'].value
hf = plf.params['hf'].value
S = exponent * amplitude * (test_df.iloc[index,1]-hf)**(exponent-1)
S_list.append(S)
z += 1

#if needed, data and fit can be plotted with this section
"""plt.figure()
plt.plot(x, y, 'o') #plots data points and
plt.plot(x, plf.best_fit, '-', label='best fit') #best fit for these points
plt.xlabel('Displacement')
plt.ylabel('Kraft')"""

i += 1
S_dict[k] = pd.DataFrame(S_list, columns=['Contact Stiffness (N/m)']) #appends the calculated Stiffness to the
Stiffness dictionary

return S_dict

def output_file(data: dict, filename: str, filepath: str):
    """Creates a xls file named like the original file with ending '_Stiffness.xls'
    fills this excel file with the cleaned data and names the table like in the
    original file"""

    filename=filename.replace('.xls','') #deletes the .xls ending of the filename
    filename += '_Stiffness.xls' #appends the filename with '_Stiffness.xls'
    filepath = filepath + filename #determines the directory where the file is saved (same directory as the loaded files)
    with pd.ExcelWriter(filepath) as writer: #opens an excel write which will create the file and table out of the
dictionary and dataframes
        for k in list(data.keys()):
            data[k].to_excel(writer, sheet_name=k) #creates the tabel and fills it with values from dataframe
    return

def main():
    """main code which runs the programm. Insert your filepath and filenames below.
    """
    filepath = 'G:\\directory\\to\\files'
    filename_list = ['filename_1.xls', 'filename_2.xls', 'filename_3.xls']
    for filename in filename_list:
        file = filepath + filename
        raw_data = load_file(file) #calls function to load file
        fatigue_data = trim_raw_data(raw_data) #trims raw data to desired portion
        peak_indices = get_peak_indices(fatigue_data)
        S_dict = calc_S(fatigue_data, peak_indices)
        output_file(S_dict, filename, filepath)
    return 0

if __name__ == '__main__':
    sys.exit(main())

```

Python Code für Extraktion einzelner Zyklen und Berechnung des FWHM:

```

"""
Created on Wed Nov 22 11:30:18 2023
@author: christopher.heim@unileoben.ac.at
"""

import pandas as pd
from scipy.signal import find_peaks
import matplotlib.pyplot as plt
import sys

def load_file (file: str):
    """read data from an xls file into a dictionary of dataframes; key are the
    sheet names and values are the dataframes from those values"""
    data = pd.read_excel(io = file, sheet_name = None, skiprows = [1], decimal = ",")
    return data

def trim_raw_data (data:dict):
    """trims the raw data to just the fatigue portion of the test and resets its index.
    Returns the trimmed data dictionary
    """
    trimmed_data = dict()

    "iterates over all keys and removes those which do not include the string 'Test 0'"
    for k in list(data.keys()):
        if not 'Test 0' in k:
            del data[k]

    "removes the keys which include string 'Tagged'"
    for k in list(data.keys()):
        if 'Tagged' in k:
            del data[k]

    "sorts the dictionary by keys"
    keys = list(data.keys())
    keys.sort()
    data = {k: data[k] for k in keys}

    "trims the dataframes inside of the dictionary to desired length"
    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        test_df = test_df[(test_df['Time On Sample'] > 50) & (test_df['Hardness'] > 1.7E+30) & (test_df['Load On Sample'] > 15)]
#trims test_df to fatigue portion
        test_df = test_df.reset_index(drop=True) # resets index of dataframe
        trimmed_data[k] = test_df #fills trimmed data in new dictionary

    return trimmed_data

def get_peak_indices (data: dict):
    """
    Uses scipy to locate peak indices of dataframe and fills them into a nested list.
    Based either on 'Load on Sample' or on 'Displacement Into Surface'. Must be
    chosen in the first for loop.

    Returns
    -----
    index_list : nested list
        includes all lists of peak indices.
    """

    index_list=[]

    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        x = test_df['Displacement Into Surface'] #uses indentation depth for finding peak #uses force for finding peak
        peaks, _ = find_peaks(x, distance = 25)
        peaks = list(peaks)
        for i in range(1): peaks.pop() #if values at the end must be removed
        index_list.append(peaks)
        print(len(peaks)) #see if number of peaks is in correct range

    "Prints data and position of peaks to check if correctly captured"

    plt.plot(x)

```

```

plt.plot(peaks, x[peaks], "x")
plt.show()

return index_list

def cycles (data: dict, indices_list: list):
    """
    Extracts Datapoints from 1st, 100th and 200th cycle

    Returns
    -----
    cycle_dict : dict
    Dictionary including Dataframes of extracted cycles.
    """
    i = 0 #is needed to loop through the nested indices list. Could also be done with a for loop
    cycle_dict = dict() #creates empty cycle dictionary
    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        cycles = pd.DataFrame()
        indices = indices_list[i]
        index1 = indices[2]
        index2 = indices[101]
        index3 = indices[201]
        index4 = indices[301]
        index5 = indices[401]
        index6 = indices[501]
        index7 = indices[601]
        index8 = indices[701]
        index9 = indices[801]
        index10 = indices[901]
        index11 = indices[-2]

        """Number added to index needs to be changed depending on number of
        points between loading and deloading."""

        cycles['1st cycle Displacement'] = test_df.iloc[index1-23 : index1 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['1st cycle Load'] = test_df.iloc[index1-23 : index1 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['100th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index2-23 : index2 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['100th cycle Load'] = test_df.iloc[index2-23 : index2 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['200th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index3-23 : index3 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['200th cycle Load'] = test_df.iloc[index3-23 : index3 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['300th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index4-23 : index4 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['300th cycle Load'] = test_df.iloc[index4-23 : index4 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['400th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index5-23 : index5 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['400th cycle Load'] = test_df.iloc[index5-23 : index5 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['500th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index6-23 : index6 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['500th cycle Load'] = test_df.iloc[index6-23 : index6 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['600th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index7-23 : index7 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['600th cycle Load'] = test_df.iloc[index7-23 : index7 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['700th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index8-23 : index8 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['700th cycle Load'] = test_df.iloc[index8-23 : index8 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['800th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index9-23 : index9 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['800th cycle Load'] = test_df.iloc[index9-23 : index9 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['900th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index10-23 : index10 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['900th cycle Load'] = test_df.iloc[index10-23 : index10 + 17, 2].reset_index(drop=True)

        cycles['1000th cycle Displacement'] = test_df.iloc[index11-23 : index11 + 17, 1].reset_index(drop=True)
        cycles['1000th cycle Load'] = test_df.iloc[index11-23 : index11 + 17, 2].reset_index(drop=True)

    "Plots hysteresis data if needed"
    fig = plt.figure()
    ax1 = fig.add_subplot(111)

    ax1.scatter(cycles['1st cycle Displacement'],cycles['1st cycle Load'], marker="s", label='1st')
    ax1.scatter(cycles['100th cycle Displacement'], cycles['100th cycle Load'], s=10, c='r', marker="o", label='100th')
    ax1.scatter(cycles['200th cycle Displacement'], cycles['200th cycle Load'], s=10, c='g', marker="v", label='200th')
    plt.legend(loc='upper left')
    plt.show()

```

```

    i += 1
    cycle_dict[k] = cycles    #appends the calculated Stiffness to the Stiffness dictionary

return cycle_dict

def load_displacement (data: dict, indices_list: list):
    """
    Extracts Datapoints for all Peaks concerning load, displacement and

    Returns
    -----
    cycle_dict : dict
    Dictionary including Dataframes of extracted cycles.
    """
    dis = []
    load = []
    time = []
    w_hM_list = []
    i = 0    #is needed to loop through the nested indices list. Could also be done with a for loop
    load_dis_dict = dict()    #creates empty dictionary for cycle data
    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        load_dis = pd.DataFrame()
        indices = indices_list[i]

        w_hM_list = []
        indices = indices_list[i]

        for index in indices:
            if index <= 10:
                continue
            w_hM = ((test_df.iloc[index + 10, 1] + test_df.iloc[index + 11, 1])/2) - test_df.iloc[index - 20, 1]
            w_hM_list.append(w_hM)

        for n in range(len(indices)):
            dis.append(test_df.iloc[indices[n], 1])
            load.append(test_df.iloc[indices[n], 2])
            time.append(test_df.iloc[indices[n], 5]-test_df.iloc[0, 5])

        load_dis = pd.DataFrame(list(zip(dis, load, time,w_hM_list)),
                                columns=['Peak Displacements', 'loads on peak Displacement', 'Time on Sample', 'Width at half Maximum'
])
    i += 1
    load_dis_dict[k] = load_dis    #appends the calculated Stiffness to the Stiffness dictionary

return load_dis_dict

def width_Hm(data: dict, indices_list: list):

    i = 0    #is needed to loop through the nested indices list. Could also be done with a for loop
    w_hM_list = []
    for k in list(data.keys()):
        test_df = data[k]
        indices = indices_list[i]
        for index in indices:
            if index <= 10:
                continue
            w_hM = ((test_df.iloc[index + 5, 1] + test_df.iloc[index + 6, 1])/2) - test_df.iloc[index - 15, 1]
            w_hM_list.append(w_hM)

    i += 1

    fig = plt.figure()
    ax1 = fig.add_subplot(111)
    ax1.scatter(range(len(w_hM_list)),w_hM_list , marker="s", label='1st')
    plt.legend(loc='upper left')
    plt.show()

return

def output_file(data1: dict, data2: dict, filename: str, filepath: str):
    """Creates a xls file named like the original file with ending '_Stiffness.xls'
fills this excel file with the cleaned data and names the table like in the
original file"""

    filename=filename.replace('.xls','')    #deletes the .xls ending of the filename
    filename += '_processed.xls' #appends the filename with '_Stiffness.xls'
    filepath = filepath + filename #determines the directory where the file is saved (same directory as the loaded files)

```

```

with pd.ExcelWriter(filepath) as writer:          #opens an excel write which will create the file and table out of the
dictionary and dataframes
    for k in list(data1.keys()):
        data1[k].to_excel(writer, sheet_name=k) #creates the tabel and fills it with values from dataframe
    for k in list(data2.keys()):
        data2[k].to_excel(writer, sheet_name='Peaks '+k)
return

def main():
    """main code which runs the programm. Insert your filepath and filenames below.
    """
    filepath = 'G:\directory\to\files'
    filename_list = ['filename_1.xls', 'filename_2.xls', 'filename_3.xls']
    for filename in filename_list:
        file = filepath + filename
        raw_data = load_file(file) #calls function to load file
        fatigue_data = trim_raw_data(raw_data) #trims raw data to desired portion
        peak_indices = get_peak_indices(fatigue_data)
        cycle_dict = cycles(fatigue_data, peak_indices)
        load_dis_dict = load_displacement(fatigue_data, peak_indices)
        width_Hm(fatigue_data, peak_indices, )
        output_file(cycle_dict, load_dis_dict, filename, filepath)
    return 0

if __name__ == '__main__':
    sys.exit(main())

```

### Python Code für Entfernung von Ausreißern aus Kraft Eindringkurve:

```

"""
created by: Christopher Heim; christopher.heim@unileoben.ac.at
"""
import pandas as pd
import sys

def load_file (file: str):
    """read data from an xls file into a dictionary of dataframes; key are the
    sheet names and values are the dataframes from those values"""
    data = pd.read_excel(io = file, sheet_name = None, header = [0,1], decimal = ",")
    return data

def clean_data(data: dict):
    """cleans the data dictionary to only contain the Test data sheets from
    excel file and only non tagged tests. Also filters data based on the 'StressCal'
    column to only contain credible values. (deletes jumps in the stress)
    Returns the cleaned data dictionary
    important note: Data will be deleted from whole set, this means that the overall
    length of the dataset will decrease to ensure equal length of columns.
    """

    "iterates over all keys and removes those which do not include the string 'Test 0'"
    for k in list(data.keys()):
        if not 'Test 0' in k:
            del data[k]

    "removes the keys which include string 'Tagged'"
    for k in list(data.keys()):
        if 'Tagged' in k:
            del data[k]

    "sorts the dictionary by keys"
    keys = list(data.keys())
    keys.sort()
    data = {k: data[k] for k in keys}

    "cleans the test data from rogue results (stress column)"
    for k in list(data.keys()):
        test_data = data[k] #corresponding test dataframe from data dictionary
        test_data.fillna(value=0, inplace=True) #fills NaN in dataframe with zeros
        #i=0
        #while i <5: #repeats the cleaning cycle 5 times and resets the indices
            test_data = test_data.drop(test_data[test_data.iloc[:,6] >= 5].index) #filters every datapoint in Stress column which
            has a value larger than 5 GPa
            mask1 = ((test_data.iloc[:,6] - test_data.iloc[:,6].shift(-1) > 0.15) & (test_data.iloc[:,6] - test_data.iloc[:,6].shift(-2) >=
            0.15)) #mask used for cleaning of data set

```



```

    mask2 = ((test_data.iloc[:,6] - test_data.iloc[:,6].shift(-1) < -0.15) & (test_data.iloc[:,6] - test_data.iloc[:,6].shift(-2) <= -
0.15))
    test_data = test_data.drop(test_data[mask1].index) #deletes rows which fulfill condition of variable mask1
    test_data = test_data.drop(test_data[mask2].index) #deletes rows which fulfill condition of variable mask2
    test_data = test_data.reset_index(drop=True) #resets index
    #i+=1
    data[k]=test_data #stores cleaned in the data dictionary

"cleans the test data from rogue results (strain column)"
for k in list(data.keys()):
    test_data = data[k]    #corresponding test dataframe from data dictionary

    mask1 = ((test_data.iloc[:,7] - test_data.iloc[:,7].shift(-1) > 0.002) & (test_data.iloc[:,7] - test_data.iloc[:,7].shift(-2) >
0.002) ) #mask used for cleaning of data set
    mask2 = ((test_data.iloc[:,7] - test_data.iloc[:,7].shift(-1) < -0.002) & (test_data.iloc[:,7] - test_data.iloc[:,7].shift(-2) < -
0.002))
    test_data = test_data.drop(test_data[mask1].index) #deletes rows which fulfill condition of variable mask1
    test_data = test_data.drop(test_data[mask2].index) #deletes rows which fulfill condition of variable mask2
    test_data = test_data.reset_index(drop=True) #resets index
    test_data = test_data.iloc[:-1]

    data[k]=test_data #stores cleaned in the data dictionary

return data

def output_file(data: dict, filename: str, filepath: str):
    """Creates a xls file named like the original file with ending '_cleaned.xls'
fills this excel file with the cleaned data and names the table like in the
original file"""

    filename=filename.replace('.xls','') #deletes the .xls ending of the filename
    filename += '_cleaned.xls' #appends the filename with '_cleaned'
    filepath = filepath + filename #determines the directory where the file is saved (same directory as the loaded files)
with pd.ExcelWriter(filepath) as writer: #opens an excel write which will create the file and table out of the
dictionary and dataframes
    for k in list(data.keys()):
        data[k].to_excel(writer, sheet_name=k) #creates the tabel and fills it with values from dataframe
    return

def main():
    """main code which runs the whole programm. Insert your filepath and
filenames below.
"""
    file_path = 'C:\\Your\\file\\path\\'
    filename_list = ['file1.xls','test_file_2.xls','test3.xls']
    for filename in filename_list:
        file = file_path + filename
        data_dict = load_file(file) #calls function to load file
        data_dict = clean_data(data_dict) #calls function to clean tests dictionary and in dictionary included dataframes
        output_file(data_dict, filename, file_path) #creates the output csv files
    return 0

if __name__ == '__main__':
    sys.exit(main())

```