



Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme

Masterarbeit

Mikromechanische Charakterisierung von
Phasenübergängen



Hannah Maria Gottlieb, BSc

Oktober 2024



EIDESSTÄTTLICHE 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 22.10.2024

Unterschrift Verfasser/in
Hannah Maria Gottlieb

Danksagung

Zunächst möchte ich Univ.-Prof. Dr. Christian Mitterer meinen Dank aussprechen, da ich die Gelegenheit hatte, diese Arbeit am Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme der Montanuniversität Leoben zu verfassen.

Besonders dankbar bin ich meinen Betreuerinnen, Priv.-Doz. Dr. Verena Maier-Kiener und Dipl.-Ing. Lea Lumper-Wimler, deren umfangreiches Wissen, Erfahrung und wertvolle Ratschläge mir eine enorme Unterstützung waren. Ohne ihre Hilfe wäre diese Arbeit in ihrer jetzigen Form nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gebührt auch den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, insbesondere Gerhard Hawranek, der mir am Rasterelektronenmikroskop geholfen hat. Ebenso möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl bedanken, die mir mit Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite standen. Zudem möchte ich Dipl.-Ing. Lukas Schweiger vom Erich-Schmid-Institut für Materialwissenschaft herzlich danken.

Mein Dank gilt auch meinen Eltern, Astrid Gottlieb und Christian Schwerdtfeger, für ihre moralische und finanzielle Unterstützung während meines Studiums. Nicht zuletzt möchte ich meinem Großvater, Herrn Peter Gottlieb, für seine kontinuierliche finanzielle Hilfe danken. Außerdem danke ich Elias Baumgartner für seine umfassende Unterstützung in den letzten Monaten und seine Geduld.

Es gibt zahlreiche weitere Personen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben und die ebenfalls Anerkennung verdienen. Mein besonderer Dank gilt all jenen, die mich mit ihrem Wissen, ihrer Unterstützung und ihrem Zuspruch in den unterschiedlichsten Phasen dieser Arbeit begleitet haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis	III
Abstract	VI
Kurzfassung	VII
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1. Kobalt	2
2.2. Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung.....	3
2.3. Tiefenregistrierende Härteprüfung-Nanoindentation	5
2.3.1. Oliver Pharr Auswertung der Nanoindentation	7
2.3.2. Sphärische Indentation.....	10
2.3.3. Eindringgrößeneffekt	10
2.4. Dehnratenabhängigkeit der Nanoindentation	11
2.5. Hochtemperatur Nanoindentation.....	13
2.5.1. Thermische Stabilisierung des Systems.....	14
2.5.2. Experimentelle Umgebungsbedingungen	15
2.5.3. Auswahl des Spitzenmaterials.....	15
3. Experimentelle Methoden	17
3.1. Probenmaterial.....	17
3.2. Probenpräparation	18
3.2.1. Vibrationspolieren.....	19
3.2.2. Elektrolytisches Polieren	19
3.2.3. Ionenstrahl Polieren	20
3.2.4. Chemisches Ätzen	20
3.3. Mikrostruktur	20
3.3.1. Lichtmikroskop	20
3.3.2. Konfokales 3D Laserscanning Mikroskop	20
3.3.3. Rasterelektronenmikroskop	21
3.4. Röntgenbeugung	21
3.5. Dynamische Differenzkalorimetrie.....	22

3.6.	Tiefenregistrierende Härteprüfung-Nanoindentation	22
3.6.1.	Konstante Dehnratenversuche.....	22
3.6.2.	Dehnratenwechselfersuche	23
3.6.3.	Sphärische Indentation.....	23
3.6.4.	HTSI-Messungen.....	24
4.	Ergebnisse und Diskussion	25
4.1.	Mikrostruktur Grundmaterial.....	25
4.1.1.	Lichtmikroskop	25
4.1.2.	Rasterelektronenmikroskop	26
4.1.3.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	27
4.2.	Röntgenbeugung	28
4.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	28
4.4.	Tiefenregistrierende Härteprüfung-Nanoindentation	30
4.4.1.	Konstante Dehnratenversuche.....	30
4.4.2.	Dehnratenwechselfersuche	32
4.4.3.	Sphärische Indentation.....	34
4.4.4.	HTSI-Messungen.....	37
5.	Vergleich und Diskussion	44
5.1.	Röntgenbeugung nach HTSI	44
5.2.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie nach HTSI.....	45
5.3.	Co-WBH vs. Co-UFG.....	45
6.	Zusammenfassung	48
	Literaturverzeichnis	i
	Abbildungsverzeichnis	i
	Tabellenverzeichnis	iii
	Deklaration der Verwendung von KI basierten Tools.....	iv

Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis

A_c	Kontaktfläche
a_0	Konstante der Spitzegeometrie
a_i	Fitparameter für die Spitzegeometrie
B	Fitparameter für die Entlastungskurve
BSE	Rückstreuелеktronen (engl.: back scattered electrons)
CRSS	Kritische Schubspannung (engl.: critical regarded shear stress)
CSR	Konstante Dehnrate (engl.: constant strain rate)
c^*	Zwangsfaktor (engl.: constraint factor)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
E	Elastizitätsmodul
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl.: electron back scatter diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-Ray spectroscopy)
E_r	Reduzierter Elastizitätsmodul
E-T	Everhart-Thornley-Detektor
GND	Geometrisch notwendige Versetzungen (engl.: geometrically necessary dislocations)
H	Härte
H_0	Makroskopische Härte
HPT	Hochdrucktorsion (engl.: high pressure torsion)
HTSI	Hochtemperaturrasterindentation (engl.: high temperature scanning indentation)
h	Maximale Eindringtiefe
h_c	Kontakttiefe
h_f	Tiefe des Eindrucks nach Entlastung

h_s	Tiefe des elastischen Sink-In
h^*	Charakteristische Längenskala
hdg	Hexagonal-dichtest-gepackt
ISE	Eindruckgrößeneffekt (engl.: indentation size effect)
k	Boltzmann-Konstante
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
LSCM	Konfokales 3D Laserscanning Mikroskop (engl.: confocal laser scanning microscope)
m	Dehnratenabhängigkeit
m_i	Geometriefaktor des Prüfkörpers
NC	Nanokristallin
T_m	Schmelztemperatur
T_C	Kritische Temperatur
P	Kraft
R	Radius
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_e	Streckgrenze
RT	Raumtemperatur
S	Kontaktsteifigkeit
SSD	Statistisch gespeicherte Versetzungen (engl.: statistically stored dislocations)
SRS	Dehnratenabhängigkeit (engl.: strain rate sensitivity)
SX	Einkristall (engl.: single crystal)
t	Zeit

UFG	Ultrafeinkörnig (engl.: ultra fine grained)
V^*	Aktiviertes Volumen
WBH	Wärmebehandlung
XRD	Röntgendiffraktometer (engl.: X-ray diffraction)
β	Tiefenunabhängiger Geometriefaktor des Prüfkörpers
δ	Geometriefaktor des Prüfkörpers
ε	Dehnung
ϵ	Geometriefaktor des Prüfkörpers
ν	Poisson Zahl
σ	Spannung
σ_F	Fließspannung
σ^*	Thermisch aktivierte Spannungskomponente

Abstract

Nanoindentation has long been established as an effective method for determining the hardness and Young's modulus of metals in small-scale. The conventional high-temperature method permits the analysis of the material at elevated temperatures. Nevertheless, the possible modifications of the material that may occur prior to reaching the specified temperature cannot be quantified using this approach. The objective of the high temperature scanning indentation method is to address this shortcoming. The innovative approach permits the indentation of the material across the entire temperature spectrum, enabling the observation of phase transitions, grain growth, and other processes over an extensive temperature profile. This thesis presents a comparative analysis of the results obtained using the high-temperature scanning-indentation method on cobalt and those obtained using the conventional high-temperature-method. Furthermore, this study presents a comparative analysis of the advantages and disadvantages inherent to each method. In addition to the heat-treated state of Cobalt, which has already been analysed using the conventional method, a further state is investigated in this thesis. The second condition is distinguished by an ultrafine-grained microstructure. Prior to the implementation of the high-temperature scanning-indentation method, a comprehensive basic characterisation of both states is conducted with the assistance of a range of measurement systems.

Kurzfassung

Die Nanoindentation stellt seit vielen Jahren eine bewährte Methode zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls von Metallen im Mikrometerbereich dar. Die konventionelle Hochtemperaturmethode ermöglichte eine Analyse des Materials bei erhöhten Temperaturen. Potenziellen Veränderungen des Materials, die bis zum Erreichen der Zieltemperatur auftreten können, lassen sich mit dieser Methode jedoch nicht messen. Die Entwicklung der Hochtemperaturreasterindentations-Methode zielt darauf ab, diesen Zustand zu ändern. Die neuartige Methode erlaubt die Indentation des Materials über den gesamten Temperaturbereich, wodurch sich Phasenübergänge, Kornwachstum und andere metallkundliche Vorgänge über ein ganzes Temperaturprofil beobachten lassen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt ein Vergleich der mittels der Hochtemperaturreasterindentations-Methode gewonnenen Ergebnisse auf Kobalt mit denjenigen, die durch die konventionelle Methode erzielt wurden. Zudem werden die jeweiligen Vor- und Nachteile der Methoden erörtert. Zusätzlich zu dem wärmebehandelten Zustand, der bereits durch die konventionelle Methode untersucht wurde, wird in dieser Arbeit noch ein weiterer Zustand untersucht. Der zweite Zustand ist durch ein ultrafeinkörniges Gefüge gekennzeichnet. Im Vorfeld der Durchführung der Hochtemperaturreasterindentations-Methode erfolgt eine ausführliche Grundcharakterisierung beider Zustände unter Zuhilfenahme verschiedener Messsysteme.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die mikromechanische Charakterisierung von Phasenübergängen unter Zuhilfenahme der Methode der Hochtemperaturreasterindentation (engl.: High Temperature Scanning Indentation, HTSI). Im Vordergrund steht dabei der Vergleich der mittels HTSI-Methode erzielten Ergebnisse mit denjenigen, die mit der bereits bekannten konventionellen Hochtemperatur-Methode gewonnen wurden. Potenzielle Vor- und Nachteile dieser Methode sollen in den folgenden Kapiteln erörtert werden. In Anknüpfung an die bereits durchgeführten konventionellen Messungen auf Kobalt wurde auch für diese Arbeit Kobalt als Probenmaterial gewählt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll zunächst eine metallografische, streumethodische und mikromechanische Grundcharakterisierung der beiden Probenzustände durchgeführt werden. Der erste Zustand stellt eine wärmebehandelte Probe mit einer möglichst grobkörnigen Mikrostruktur dar. Der zweite Zustand ist durch ein ultrafeinkörniges Gefüge gekennzeichnet. Des Weiteren soll die HTSI-Methode auf beiden Zuständen von Kobalt getestet und mit Referenzwerten abgeglichen werden. Diese wurden auf der Grundlage verschiedener Messsysteme bei Raumtemperatur ermittelt. Die Mikrostruktur sowie die Kristallstruktur der verschiedenen Zustände soll vor und nach der HTSI-Methode unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Messsysteme analysiert werden. Die chemische Zusammensetzung der Proben soll vor Beginn und nach Abschluss der Messungen mittels HTSI-Methode bestimmt werden. Die Untersuchung der Mikromechanik bei Raumtemperatur soll darüber hinaus noch durch Nanoindentation mit konstanter Dehnrates untersucht werden. Die Dehnratesempfindlichkeit von Kobalt soll anschließend noch mittels Dehnrateswechselversuchen ermittelt werden. Zu guter Letzt sollen noch sphärische Eindrücke auf den Proben durchgeführt und untersucht werden. Die Zusammenfassung der Ergebnisse wird am Ende dieser Arbeit präsentiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Kobalt

Kobalt wurde erstmals um 2600 v. Chr. in Ägypten zum Färben von Glas verwendet. Im Jahre 1780 wurde es als das uns bekannte Co identifiziert. Im Jahr 1999 wurde der jährliche Verbrauch auf 36000 Tonnen geschätzt. Bis heute findet es zahlreiche Anwendungen wie z.B. in Magneten, Hartmetallen oder in verschiedenen Superlegierungen. [1]

Die Verwendung von Kobalt wird aufgrund der Toxizität, der menschenunwürdigen Abbaubedingungen sowie der Kreislaufwirtschaft als kritisch erachtet [2,3]. Trotz dieser Eigenschaften erfolgt im Rahmen dieser Arbeit eine Untersuchung dieses Werkstoffs. Dies begründet sich zum einen durch bereits durchgeführte wissenschaftliche Arbeiten zu Kobalt und zum anderen durch die allotrope Phasenumwandlung des Werkstoffs bei ca. 427 °C [4].

Kobalt gehört zu den ferromagnetischen Übergangsmetallen und steht im Periodensystem zwischen den Elementen Eisen und Nickel in der vierten Periode [5]. Das silbrig glänzende Element hat einen Schmelzpunkt T_m von 1495°C [4]. Die Curie-Temperatur, bei der Co seine ferromagnetischen Eigenschaften verliert, liegt bei 1117°C [4]. Bei Raumtemperatur (RT) existiert das sogenannte α -Co (historisch: ϵ), welches die Kristallstruktur der hexagonal dichtesten Packung (hdg) aufweist [4]. Die Gitterparameter dieser Struktur lauten $a = 0.25071$ nm und $c = 0.40695$ nm, was zu einem c/a -Verhältnis von 1.623 führt [6]. Die Stapelfehlerenergie bei RT ist mit einem Wert von 31 mJm⁻² gering und nimmt mit steigender Temperatur bis zu 20.5 mJm⁻² bei 370°C ab [7]. Mit steigender Temperatur findet bei ca. 427°C eine allotrope Umwandlung in das β -Co (historisch: α) mit kubisch flächenzentriertem (kfz) Gitter und dem Gitterparameter $a = 0.354$ nm statt [4]. Es handelt sich hierbei um eine displazive Umwandlung [4].

Die plastische Verformung in hdg Metallen, beinhaltet wie bei kubischen Metallen das Gleiten von Versetzungen. Unter Berücksichtigung des Kriteriums der dichtest gepackten Ebene und Richtung, ergeben sich für ideale hdg Metalle ($c/a \approx 1.632$) drei Gleitsysteme. Diese liegen auf der $\{0001\}$ Basalebene entlang der $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Richtungen. Aufgrund der Forderung des von Mises-Kriteriums [8] nach 5 voneinander unabhängigen Gleitsystemen zur Erzielung plastischer Verformung, kann das Gleiten in hdg Metallen auch in weniger dicht gepackten Ebenen erfolgen. Einen Überblick über die möglichen Gleitsysteme gibt Abbildung 1. [9]

Eine weitere wichtige Rolle zur Erfüllung des von Mises-Kriteriums [8], angesichts der geringen Anzahl an Gleitsystemen, spielt die Zwillingsbildung [10]. Diese erfolgt aufgrund der geringen Schubspannungen in den $\{10\bar{1}2\}$ Ebenen [10].

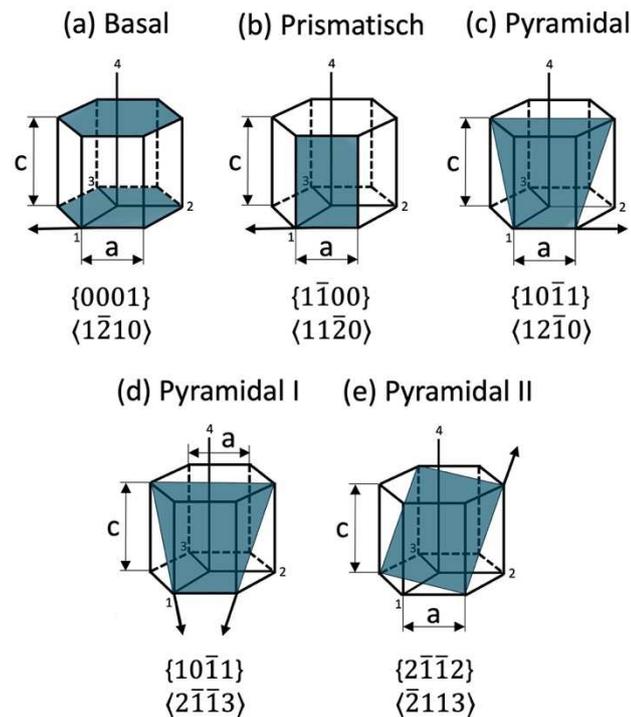


Abbildung 1: Mögliche Gleitsysteme in hcg-Metallen, adaptiert von [9].

Bei Kobalt dominiert das Gleiten auf der $\{0001\}$ Basalebene und der $\{1\bar{1}00\}$ Prismenebene [11], sowie die mechanische Zwillingsbildung in der $\{10\bar{1}2\}$ Ebene [12]. Die kritische Schubspannung (CRSS), die überwunden werden muss um Versetzungsgleiten zu aktivieren, ist in Kobalt bei niedrigen homologen Temperaturen stark temperaturabhängig [4].

Im kfz-Gitter ist das hinderniskontrollierte Versetzungsgleiten der Hauptprozess bei plastischer Verformung. Im Gegensatz zum hcg-Gitter besitzt das kfz-Gitter 12 Gleitsysteme. [9]

2.2. Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung

In den frühen 1950er Jahren wiesen Hall und Petch den empirischen Zusammenhang zwischen der Streckgrenze σ_y und der Korngröße D nach und entwickelten die bis heute bekannte Hall-Petch-Beziehung: [13]

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

Wobei σ_0 und k von der Chemie und der Mikrostruktur des Materials abhängige Konstanten sind. Halls Erklärung für die Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung in Gleichung (1) basiert auf dem Konzept der Versetzungsanhäufung an einer Korngrenze [13]. Unter dem Einfluss einer äußeren Spannung bilden sich zahlreiche Versetzungsringe in einer Gleitebene aus einer

Frank-Read-Quelle aus [14]. Die Aufstauung der Versetzungsringe an der Korngrenze bedingt eine Erhöhung der Schubspannung [14]. Bei Überschreiten des Grenzwertes werden die Versetzungsquellen im benachbarten Korn aktiviert und plastisches Fließen wird indiziert [14]. Dieses Modell sagt eine lineare Beziehung zwischen der Fließspannung und der reziproken Quadratwurzel der Korngröße voraus [13]. Es existieren zahlreiche Variationen desselben Grundmodells [13]. Ein schematisches Beispiel für das Konzept der Versetzungsanhäufung ist in Abbildung 2 dargestellt [15].

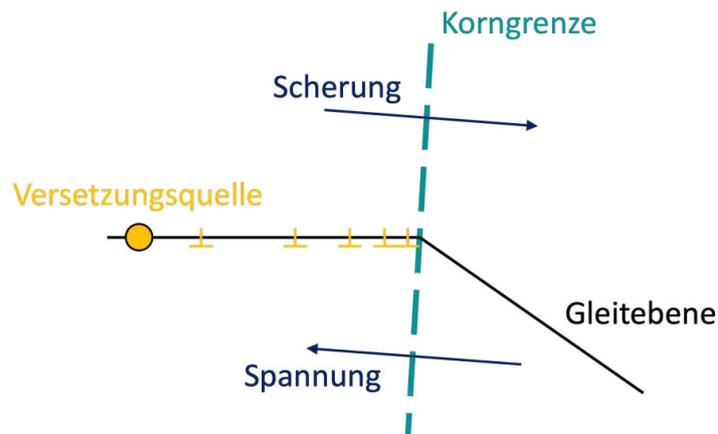


Abbildung 2: Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung beschrieben mit dem Modell der Versetzungsanhäufung an den Korngrenzen, adaptiert von [15].

Die Härte eines Metalls stellt seit jeher ein geeignetes Maß für dessen Widerstandsfähigkeit gegen plastische Verformung dar. Der in Gleichung 2 dargestellte Zusammenhang zwischen Fließgrenze und Härte H wird in der Welt der Werkstoffe seit mehr als einem halben Jahrhundert verwendet und kann als Annäherung verwendet werden. Dabei beschreibt $\sigma_{0.08}$ die Fließdruckspannung des geprüften Metalls bei einer repräsentativen Dehnung von etwa 8 %. [16]

$$H = c^* \cdot \sigma_{0.08} \quad (2)$$

Der genaue Zusammenhang zwischen Härte und Fließspannung wird mit dem sogenannten Zwangsfaktor (engl: constraint factor) in Gleichung (3) beschrieben. Der Constraint-Faktor c^* dient dazu, Indentierungsdaten verschiedener Messvarianten zu normieren und entspricht dem Verhältnis aus Härte zur Fließspannung: [16]

$$c^* = \frac{H}{\sigma_F} \quad (3)$$

Er wird durch das elastisch-plastische Verformungsverhalten des geprüften Materials bestimmt und in drei unterschiedliche Verformungszustände unterteilt: [16]

- Rein elastische Verformung $c^* < 1.07$
- Elastisch-plastische Verformung $1.08 < c^* < 2.8$
- Voll-plastische Verformung $c^* > 2.87$

2.3. Tiefenregistrierende Härteprüfung-Nanoindentation

Seit der Einführung der Mohs'schen Härteskala im Jahre 1812 [17] ist es möglich, die Härte verschiedener Werkstoffe zu bestimmen. Angefangen mit dem Ritzen verschiedener Werkstoffe bis hin zu den ersten instrumentierten Eindringversuchen nach Adolf Martens gibt es mehrere Möglichkeiten die Härte verschiedenster Werkstoffe zu bestimmen [18].

Die Härtemessung an dünnen Schichten erfordert minimale Eindringtiefen bis in den Nanometerbereich. Eine optische Bestimmung des verbleibenden Härteeindrucks ist in diesem Bereich nicht mehr möglich. Ein weiteres Problem stellt die Prüfung von hochelastischen Materialien wie Elastomeren dar, bei denen kein bleibender Eindruck sichtbar ist. Diese Anforderungen führten zur Entwicklung der Nanoindentation. Bei dieser instrumentierten Methode werden die Kraft und der Weg während des gesamten Prüfungsvorganges aufgezeichnet und daraus die Härte und der Elastizitätsmodul (E-Modul) des Materials berechnet. [19]

Seit den 70er Jahren hat sich der Aufbau der Nanoindentation weiterentwickelt. Das Grundprinzip ist jedoch gleichgeblieben [20]. Abbildung 3 (a) zeigt den schematischen Versuchsaufbau [21]. Die Probe wird eingespannt und der Indenter mit vorgegebener Dehnrage bis zu einer definierten Kraft bewegt [19]. Die Kraft wird über eine Spule aufgebracht und die resultierende Auslenkung wird über kapazitive Wegaufnehmer gemessen [19]. Eine weit verbreitete Spitze ist die Berkovich-Spitze aus Diamant, siehe Abbildung 3 (b), mit der Geometrie einer dreiseitigen Pyramide [20].

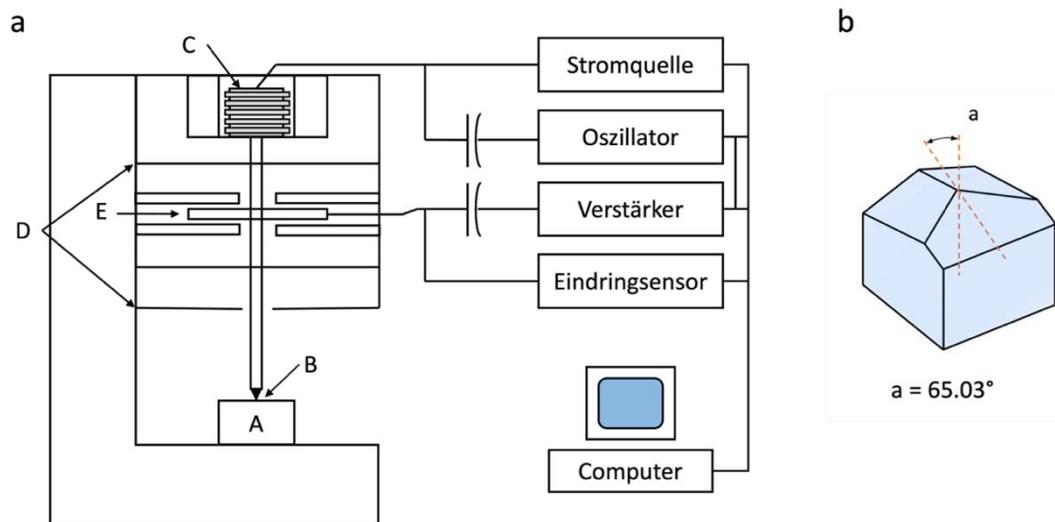


Abbildung 3: (a) Schematischer Versuchsaufbau für die Nanoindentierung. (A) Probe, (B) Indenter, (C) Lastaufnahmespule, (D) Federn, (E) Kapazitiver Wegsensor adaptiert von [21]. (b) Geometrie der Berkovich-Spitze adaptiert von [20].

Kraft und Eindringtiefe werden während des gesamten Prüfzyklus aufgezeichnet und ergeben die Kraft-Eindring-Kurve, siehe Abbildung 4 (a), die als Grundlage für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften dient. Abbildung 4 (b) zeigt den Querschnitt einer Probe im belasteten und im entlasteten Zustand [21].

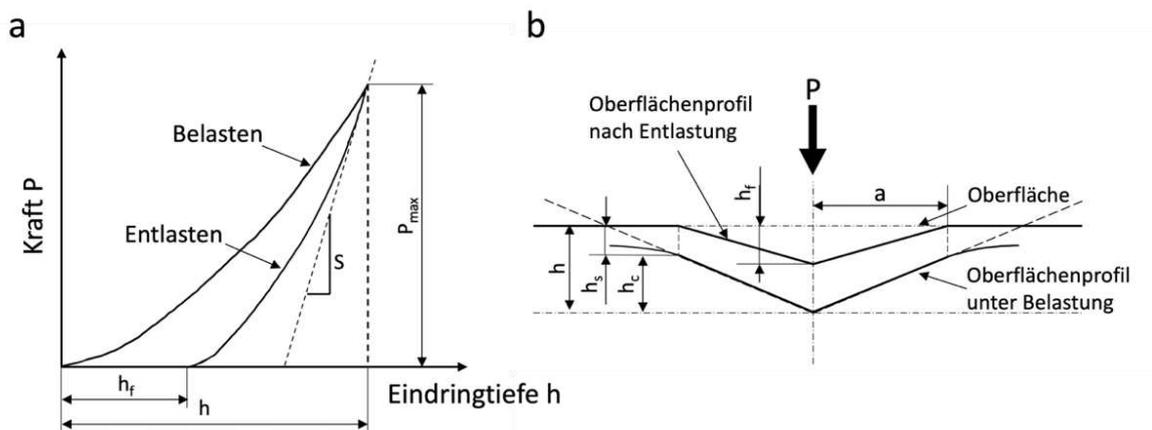


Abbildung 4: (a) Schematische Darstellung einer Kraft-Eindring-Kurve einer Nanoindentierung mit maximaler Last P_{max} und maximaler Eindringtiefe h . Die Tiefe des Eindrucks nach der Entlastung zeigt h_f und die Steifigkeit S . (b) Querschnitt einer indentierten Oberfläche bei Maximallast und nach der Entlastung. h_c kennzeichnet dabei die Kontakttiefe, h_s die Tiefe des elastischen Sink-In. Adaptiert von [21]

Die Prüfungsvorgang läuft in folgenden Schritten ab: Zuerst wird die Spitze mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht, um die Oberfläche der Probe zu bestimmen. Anschließend beginnt der Belastungsvorgang, bei dem der Indenter mit vorgegebener Last- bzw. Dehnrates bis zum Erreichen der maximalen Kraft in die Probe gedrückt wird. Nach dem elastischen Eindringen der Oberfläche kommt es zur Ausbildung einer plastischen Zone. Danach beginnt der wiederum instrumentierte Entlastungsvorgang. Es kann ein bleibender Eindruck beobachtet werden, wenn eine plastische Verformung des Materials stattgefunden hat.

2.3.1. Oliver Pharr Auswertung der Nanoindentation

Die 1992 von Oliver und Pharr [21] veröffentlichte Methode zur Bestimmung der Härte und des E-Moduls aus Kraft-Eindring-Kurven ist bis heute eine der am weitesten verbreiteten. Sie basiert auf dem Modell von Heinrich Hertz [22], das einen reibungsfreien Kontakt zwischen einem rein elastischen Kugelkörper mit dem Radius R und einer ideal elastischen Halbebene annimmt. Mithilfe verschiedener Annahmen und der Vernachlässigung von Adhäsionskräften gelang es Hertz, einen Zusammenhang der Kraft P und der Eindringtiefe h herzustellen: [19]

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

Ian Sneddon [23] berücksichtigt in seiner Weiterentwicklung der elastischen Kontakttheorie verschiedene Prüfgeometrien und entwickelte für rotationssymmetrische Prüfkörper folgende Beziehung:

$$P = \delta h^{m_i} \quad (5)$$

δ und m_i sind von der Prüfkörpergeometrie abhängige Konstanten ($m_i = 1$ für zylindrische, $m_i = 1.5$ für sphärische oder $m_i = 2$ für kegelförmige Prüfkörper). Darüber hinaus wurde von Sneddon die Kontaktsteifigkeit S als Ableitung Kraft P nach der Eindringtiefe h definiert: [19]

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (6)$$

Für einen sogenannten Flat Punch Prüfkörper mit einer flachen zylindrischen Form, gilt unter Berücksichtigung der elastischen Verformung des Prüfkörpers folgender Zusammenhang: [19]

$$P = 2E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} h \quad (7)$$

Unter der Annahme eines zylindrischen, elastisch verformbaren Prüfkörpers und rein elastischer Rückfederung der Oberfläche, ergibt sich folgende grundlegende Gleichung zur Auswertung der Steifigkeit S . Die Entlastungskurve der Kraft-Weg Kurve dient als Grundlage. [19]

$$S = 2E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad (8)$$

Die Sneddon-Gleichung [23] gilt für alle radialsymmetrischen Prüfkörper und stellt somit einen unabhängigen mathematischen Zusammenhang zwischen Steifigkeit, reduziertem E-Modul und Kontaktfläche her.

Um Härte und E-Modul zu bestimmen, muss zuerst die Kontakttiefe h_c aus der resultierenden Kraft-Weg Kurve ermittelt werden. Abbildung 4 (b) zeigt, dass sich die maximale Eindringtiefe h aus der Kontakttiefe h_c und der Tiefe des elastischen Sink-In h_s außerhalb der Kontaktzone ergibt. Daraus entsteht folgender Zusammenhang: [19]

$$h_c = h - h_s \quad (9)$$

Die maximale Eindringtiefe kann direkt aus der Kraft-Weg-Kurve abgelesen werden. h_s hingegen kann mithilfe der Sneddon Gleichung für einen konischen Prüfkörper bestimmt werden. Nach mehreren Umformschritten ergibt sich folgende Beziehung: [19]

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (10)$$

ϵ ist ein vom Prüfkörper abhängiger Geometriefaktor, der für parabolische Prüfkörper den Wert 0.75 und für zylindrische den Wert 1 annimmt. Aus Gleichung (9) und (10) ergibt sich dann folgendes: [19]

$$h_c = h - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (11)$$

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, kann die Entlastungskurve mithilfe einer Potenzfunktion angepasst werden: [19]

$$P = B \cdot (h - h_f)^m \quad (12)$$

B und h_f entsprechen den Fitparametern. Die Ableitung der Funktion nach der Eindringtiefe am Punkt der maximalen Kraft P_{max} entspricht der Kontaktsteifigkeit S : [19]

$$S = B \cdot m \cdot (h - h_f)^{m-1} \Big|_{h_{max}} \quad (13)$$

Die Härteprüfung nach Vickers basiert auf der Auswertung der projizierten Fläche, während die Nanoindentation die Kontaktfläche als Grundlage für die Berechnung verwendet. Die Härte und der reduzierte E-Modul können mit der Kontaktfläche A_c wie folgt berechnet werden: [19]

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (14)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}} \quad (15)$$

Dabei ist β ein tiefenunabhängiger Geometriefaktor, der von der Prüfkörpergeometrie abhängig ist. $\beta = 1.034$ ist für eine Berkovich-Pyramide. Der reduzierte E-Modul, ist das Bindeglied zwischen den elastischen Eigenschaften des Prüfkörpers und der Probe. [19]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (16)$$

Wobei ν und ν_i die Poissonzahlen der Probe und des Indenters sind. E und E_i sind die E-Module der Probe und des Indenters.

Bei der Bestimmung der Kontaktfläche A_c , die mit der der Kontakttiefe h_c berechnet wird, ist ein hohes Maß an Genauigkeit gefordert. Dazu muss die Spitzengeometrie genau definiert sein. Das erfolgt durch mehrere Eindrücke in ein elastisch-plastisches und isotropes Referenzmaterial mit bekannten mechanischen Eigenschaften wie z.B. Quarzglas, $E = 72 \text{ GPa}$ und $\nu = 0.18$. Die Spitzenfunktion kann danach als Polynom der Kontakttiefe h_c beschrieben werden: [19]

$$A(h_c) = a_0 h_c^2 + a_1 h_c + a_2 h_c^{\frac{1}{2}} + a_3 h_c^{\frac{1}{4}} + a_4 h_c^{\frac{1}{8}} + \dots \quad (17)$$

a_0 ist eine von der Spitzengeometrie abhängige Konstante und entspricht für eine Berkovich-Spitze $a_0 = 24.5$. [19]

2.3.2. Sphärische Indentation

Die sphärische Indentation erweist sich als vielversprechende Methode zur Bestimmung des dehnungsabhängigen Fließverhaltens von Materialien [24]. Sphärische und nicht selbstähnliche Indenter erzeugen ein nicht selbstähnliches Spannungsfeld unter der Spitze, wodurch die kontinuierlich zunehmende, repräsentative Dehnung mit zunehmender Eindringtiefe bestimmt werden kann [24]. Die Erkenntnis von David Tabor [16] aus den frühen 1950er Jahren, dass die Härte mit der Spannung uniaxialer Fließkurven in Beziehung gesetzt werden kann, war ein wesentlicher Meilenstein in der Analyse der sphärischen Indentation und führte zu zahlreichen Fortschritten in diesem Forschungsbereich [24].

2.3.3. Eindringgrößeneffekt

Der Eindringgrößeneffekt (engl.: Indentation Size Effect, ISE) beschreibt den Anstieg der Härte mit abnehmender Eindringtiefe. Ein Grund dafür können Präparationsartefakte wie Rauigkeiten, dünne Oxidschichten oder eine verbleibende Verformungsstruktur in der Oberfläche sein. Allerdings wird dieser Effekt auch bei perfekt präparierten Proben beobachtet. Diese Beobachtung führte zu der Einteilung der Versetzungen in: [19]

- geometrisch notwendige (engl.: geometrically necessary dislocations, GND) und
- statistisch gespeicherte (engl.: statistically stored dislocations, SSD)

Erste Ideen diesbezüglich wurden von Ashby [25] veröffentlicht und später von Nix und Gao [26] weiterentwickelt. SSDs sind bereits durch die Herstellung oder Materialimperfectionen im Material vorhanden, GNDs hingegen werden notwendigerweise gebildet und haben die Funktion, die plastische Verformung des eindringenden Prüfkörpers zu tragen [19]. Sie bilden dabei Versetzungsringe innerhalb der plastischen Zone, wie in Abbildung 5 dargestellt [19].

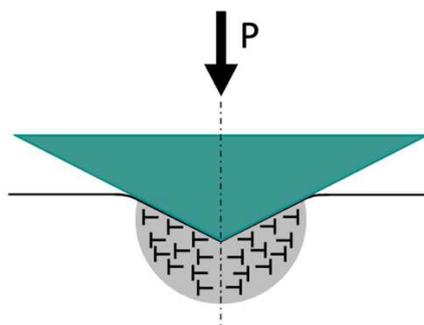


Abbildung 5: Querschnitt einer Probe unter Belastung, mit den geometrisch notwendigen Versetzungen in der plastischen Zone, adaptiert von [27].

Im Nano- und Mikrometerbereich sind die GNDs der ausschlaggebende Faktor für die Härte. Bei makroskopischen Messungen wird diese Rolle von den SSDs übernommen. Nix-Gao beschreibt folgenden Zusammenhang, um die makroskopische Härte H_0 zu bestimmen: [26]

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (18)$$

Die charakteristische Längenskala h^* gibt Auskunft über die Tiefenabhängigkeit der Härte. Der Eindringgrößeneffekt steigt mit zunehmender Längenskala h^* . Außerdem kann h^* durch Vorverformung des Werkstoffs und damit durch Erhöhung der Versetzungszahl oder durch Verwendung eines Werkstoffs mit kleiner Korngröße verringert werden. [26]

2.4. Dehnratenabhängigkeit der Nanoindentation

Generell kann gesagt werden, dass alle Materialien je nach Dehnrates unterschiedliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Wie groß dieser Einfluss ist, ist stark von der Kristallstruktur des Werkstoffes abhängig. Neben anderen Methoden kann die Dehnratenabhängigkeit (engl.: Strain Rate Sensitivity, SRS) von ultrafeinen (engl.: Ultra Fine Grain, UFG) und einkristallinen (engl.: Single Crystal, SX) Materialien mittels Nanoindentierung ermittelt werden. Dafür werden sogenannte Dehnratenwechselversuche mithilfe einer angepassten Standardmethode (engl.: Continuous Stiffnes Method, CSM) durchgeführt. Dabei werden mehrere abrupte Änderungen der Dehnrates bei definierten Eindringtiefen während einer einzigen Eindringung, sogenannte Dehnrateswechsel, durchgeführt. Die verwendete Dehnrates \dot{P}/P steht dabei in direkter Verbindung mit der effektiven Dehnrates $\dot{\epsilon}$ gemäß Gleichung (19). [28]

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{h}}{h} \approx \frac{1}{2} \frac{\dot{P}}{P} \quad (19)$$

Bei der Durchführung dieser Dehnrateswechselversuche wird die Dehnrates im Idealfall so lange konstant gehalten, bis die Härte konstant bleibt. Anschließend wird die Dehnrates nach dem Erreichen einer bestimmten Eindringtiefe geändert. Dadurch können verschiedene Dehnrates innerhalb eines Indentationssversuchs gemessen werden. Nach den einzelnen Wechseln ist ein kurzer Übergangsbereich erkennbar. Dieser gleicht sich nach kurzer Zeit wieder aus. Materialien mit positiver SRS zeigen bei Sprüngen zu höheren Dehnrates einen Aufwärtsknick und bei Sprüngen zu niedrigeren Dehnrates einen Abwärtsknick in der Kraft-Eindring-Kurve sowie in der Härte-Eindringtiefe-Kurve. [28]

Die Dehnratenwechselversuche sind auch in der Kraft-Eindring-Kurve sowie im Härteverlauf des indentierten Materials sichtbar, siehe Abbildung 6.

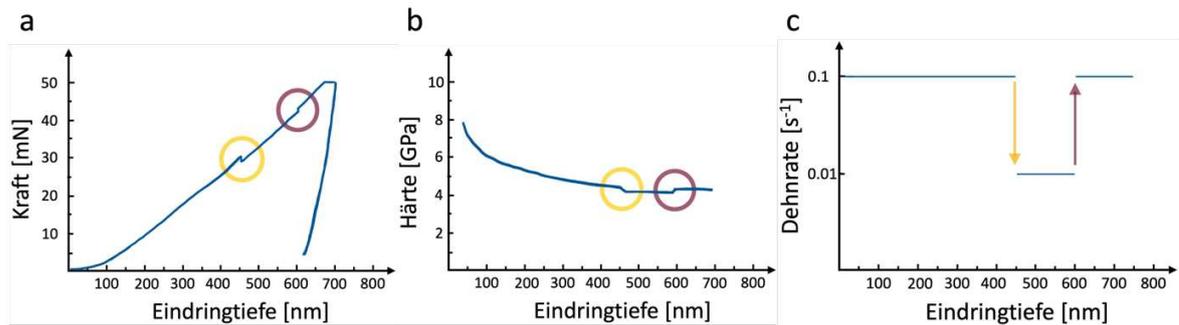


Abbildung 6: (a) Schematische Darstellung der Kraft-Eindring-Kurve von Dehnratenwechselversuchen. Der erste Wechsel erfolgt bei einer Eindringtiefe von 450 nm, der zweite bei 600 nm. Dazugehöriger (b) Härteverlauf und (c) Dehnratenverlauf über die Eindringtiefe.

Die Dehnratenempfindlichkeit ist als die Änderung der Spannung σ nach der Änderung der Dehnraten $\dot{\epsilon}$ bei konstanter Temperatur definiert: [28]

$$m_{\text{uniaxial testing}} = \frac{d(\ln\sigma)}{d(\ln\dot{\epsilon})} \quad (20)$$

Wobei m der Dehnratenabhängigkeit entspricht, welche wie folgt definiert wird: [28]

$$m = \frac{\sqrt{3}kT}{V^* \cdot \sigma_F} \approx \frac{c^* \sqrt{3}kT}{V^* \cdot H} \quad (21)$$

T entspricht der absoluten Temperatur, k der Boltzmann-Konstante, σ_F der Fließspannung, H der Härte und V dem aktivierten Volumen, das direkt mit dem Verformungsmechanismus zusammenhängt [28]. Die Härte kann als Annäherung mit einem Zwangsfaktor von $c^* = 3$ auf die Fließspannung bezogen werden [28]. Des Weiteren kann auch das Aktivierungsvolumen V^* sowie die Aktivierungsenergie für plastische Deformation Q berechnet werden [4].

2.5. Hochtemperatur Nanoindentation

Die Hochtemperatur Nanoindentation ermöglicht die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen unter thermischer Belastung und liefert wertvolle Erkenntnisse über das temperaturabhängige Materialverhalten. Die konventionelle Methode der Nanoindentation bei erhöhten Temperaturen ist zwar ein etabliertes Verfahren, ist jedoch mit einem hohen Zeitaufwand verbunden und stellt den Anwender vor diverse Herausforderungen.

Die neu entwickelte HTSI-Methode zielt darauf ab, die mit der konventionellen Methode verbundenen Herausforderungen zu überwinden und die Messungen bei erhöhten Temperaturen deutlich zu vereinfachen. Die HTSI-Methode stellt eine Nanoindentationsmethode dar, welche je nach Gerät bei Temperaturen bis zu 1000 °C durchgeführt werden kann. Die kontinuierlichen Messungen entlang einer Temperaturrampe dienen der Charakterisierung der Härte, des E-Moduls und der Dehnratenempfindlichkeit als Funktion der Temperatur und der Zeit. Des Weiteren ist die Beobachtung kinetischer Prozesse wie Erholung, Rekristallisation oder Phasenumwandlungen möglich. Die hier beschriebene Methode basiert auf der Durchführung schneller Eindrücke in der Größenordnung von 1s pro Test. Diese werden während dem Erhitzen, dem Halten bei hohen Temperaturen und dem Abkühlen durchgeführt. Abbildung 7 (a) zeigt eine repräsentative Kraft-Zeit-Kurve welche im Rahmen einer HTSI-Messung aufgezeichnet wurde. Erhöhte Temperaturen stellen erhöhte Anforderungen an das Gesamtsystem dar. [20,29]

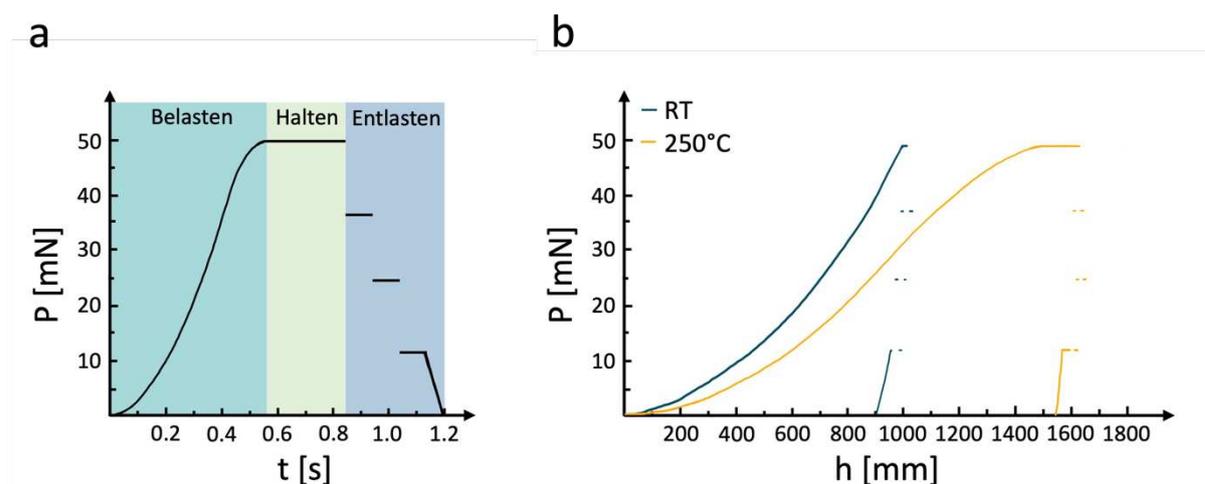


Abbildung 7: (a) Kraft-Zeit-Kurve der HTSI-Messungen mit den drei Bereichen adaptiert von [29]. (b) Schematische Darstellung der Kraft-Eindring-Kurven eines Werkstoffs bei RT und 250°C adaptiert von [29].

Bei dem Übergang des Belastungsvorgangs zum Haltesegment kann es zu Pop-In Ereignissen kommen. Dies wird durch die Implementierung einer Halbsinusfunktion in die Viertelsinusfunktion des Ladevorgangs ermöglicht und ergibt folgende Lastkurve: [20]

$$P(t) = \frac{P_{max}}{2} \left(1 + \sin \left(\frac{\pi}{t_{load}} t - \frac{\pi}{2} \right) \right) \quad (22)$$

P_{max} beschreibt die maximale Kraft und t_{load} die für die Belastung benötigte Zeit.

Um die Kriechigenschaften der Werkstoffe zu bestimmen, ist es notwendig, nach der Belastung zu halten, wobei die Haltezeit so kurz wie möglich sein soll, um die Messung nicht zu verlängern, jedoch lang genug, um Kriechvorgänge zu messen. Um den Versuchsablauf zu beschleunigen, erfolgt die Entlastung nicht linear, sondern stufenweise, wie in Abbildung 7 (a) und (b) dargestellt. [20]

2.5.1. Thermische Stabilisierung des Systems

Es gibt mehrere Möglichkeiten, das System zu erwärmen, wobei das thermische Gleichgewicht und der thermische Drift berücksichtigt werden müssen. Eine Möglichkeit besteht darin, die gesamte Kammer auf die gewünschte Temperatur zu bringen, um den thermischen Drift zu minimieren. Allerdings funktioniert die Elektronik bei hohen Temperaturen nicht mehr, sodass diese Methode nur bei Temperaturen unter 100 °C durchführbar ist. [20]

Schuh *et. al.* [30] entwickelte eine Methode, bei der nur die Probe auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird und die Spitze durch den Kontakt auf Temperatur gebracht wird. Diese Methode funktioniert zwar mit einer Diamantspitze und einer Quarzglasprobe, jedoch nicht für Proben mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit, wie beispielsweise Gold. In diesem Fall ist die Abkühlung der Probe durch die Spitze zu stark. [30]

Die genaueste Methode ist die unabhängige Erwärmung von Probe und Spitze. Der Rest der Kammer sollte etwa auf RT gehalten und vor Infrarotstrahlung geschützt werden. Diese Methode gewährleistet eine gleichmäßige Temperatur in der Kontaktfläche A_c . Jedoch ist es dabei wichtig, die Temperaturen zu kalibrieren. [20]

2.5.2. Experimentelle Umgebungsbedingungen

Bei hohen Temperaturen kann sich auf der Oberfläche einiger Metalle in Sauerstoffatmosphäre eine Oxidschicht bilden. Oxidschichten verändern die Ergebnisse der Nanoindentation, da diese die mechanischen Eigenschaften nahe der Oberfläche misst. Je nach Material ist für Temperaturen bis zu 500 °C eine inerte Umgebung mit hochreinem Stickstoff oder Argon ausreichend. Bei Temperaturen bis zu 1000 °C ist jedoch ein Vakuum erforderlich, um die Oxidation deutlich zu reduzieren. [20]

2.5.3. Auswahl des Spitzenmaterials

Viele Materialien werden bei hohen Temperaturen weich und verändern ihre mechanischen Eigenschaften. Verschiedene Einflüsse wie eine mögliche Oxidation oder eine chemische Reaktion mit der Probe müssen bei der Auswahl der Spitze berücksichtigt werden. [31]

- **Härte**

Die Spitze muss in der Probe eine plastische Verformung hervorrufen und soll daher 20% härter als die Probe sein [20]. Diamant ist das härteste natürliche Material, das seine Härteeigenschaften sowohl bei RT als auch im erforderlichen Temperaturbereich beibehält. Wolframkarbid oder Saphir sind ebenfalls mögliche Optionen, wie in Tabelle 1 dargestellt [31]. Die Faustregel von Wheeler *et.al.* [31] um eine Verformung der Spitze zu vermeiden, lautet:

$$\frac{H_{Spitze}}{H_{Probe}} > 100 - 1000\% \quad (23)$$

- **Oxidationsverhalten**

Wichtig ist auch das Oxidationsverhalten der Spitze. Sie darf nicht oxidieren, da sich sonst die Geometrie verändert und damit die Messergebnisse beeinflusst werden. Diamant oxidiert sehr leicht in einem Medium wie Luft oder reinem Argon. Saphir (Al_2O_3) hingegen ist gegenüber Sauerstoff inert und stellt somit einen guten Kompromiss dar. [31]

▪ Chemische Reaktivität

Die chemische Reaktivität zwischen Spitze und Probe ist ebenfalls ein wichtiger Punkt bei der Auswahl der Indenterspitze. Wird z.B. Stahl mit einer Diamantspitze geprüft, so diffundiert beim Kontakt C in den Stahl und bildet Fe_3C . Dies führt zu einer allmählichen Degradation der Spitze. Wheeler *et.al.* veröffentlichte eine Tabelle, die zeigt, welche Proben-Spitzen-Paarungen bei hohen Temperaturen sinnvoll sind. [20,31]

▪ Elastizitätsmodul

Der E-Modul gehört ebenfalls zu den temperaturabhängigen Materialeigenschaften. Wie aus Gleichung (16) ersichtlich, wird der im Material gemessene Wert durch den E-Modul der Spitze beeinflusst. Um Fehler zu vermeiden, müssen diese Änderungen berücksichtigt werden. Tabelle 1 zeigt den Verlauf des E-Moduls bei verschiedenen Temperaturen. [31]

Die Veränderung des E-Moduls mit der Temperatur ist in Gleichung (24) dargestellt, wobei E_0 dem E-Modul bei 0 K entspricht. C entspricht einem exponentiellen fitting Parameter und T_0 der erhöhten Temperatur, bei der sich der E-Modul einer linearen Beziehung mit der Temperatur annähert. [32]

$$E = E_0 - CT \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right) \quad (24)$$

Tabelle 1: Entwicklung der Vickers-Härte und des E-Moduls bei verschiedenen Temperaturen [31].

Material	Diamant		Wolframkarbid WC		Saphir Al_2O_3	
	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)
25	100	1140	25	700	20	460
400	87	1130	15	690	12	450
700	75	1110	10	680	8	430

3. Experimentelle Methoden

Im vorliegenden Kapitel erfolgt eine Erläuterung der Vorgehensweisen bei der Vorbereitung und Durchführung der verschiedenen Experimente. Ziel ist es, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

3.1. Probenmaterial

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Zustände von technisch reinem Kobalt untersucht, deren Bezeichnungen in Abbildung 8 definiert sind. Der erste Zustand ist eine wärmebehandelte Probe, die in dieser Arbeit als Co-WBH bezeichnet wird. Der zweite untersuchte Zustand ist ultrafeinkörnig und wird daher als Co-UFG bezeichnet. Die Herstellung dieser Zustände wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.



Abbildung 8: Definition des Probenmaterials.

Im Anschluss an die Probentrennung wurden sämtliche Proben einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen. Für die Durchführung der Wärmebehandlung wurde ein Ofen des Typs N7/H der Nabertherm GmbH (Lilienthal, Deutschland) verwendet. Die Wärmebehandlung wurde gemäß Tabelle 2 durchgeführt, wobei das Ziel eine möglichst große Korngröße war. Dieser Zustand wird als Co-WBH bezeichnet.

Tabelle 2: Schritte der Wärmebehandlung.

Schritt	Temperatur	Dauer	Abkühlrate
1	788 °C	150 min	1 °C/min
2	390 °C	12 h	1 °C/min

Der zweite Zustand, Co-UFG, wurde im Anschluss an die Wärmebehandlung unter Hochdrucktorsion erzeugt. Die durchgeführte Probenverformung umfasst fünf Umdrehungen, was einer Dehnung von $\epsilon = 5.06$ entspricht [33]. Ziel war es, eine homogene Mikrostruktur zu erreichen. Dazu wurde ein speziell angefertigtes HPT-Gerät des Erich-Schmidt-Instituts in Leoben verwendet.

3.2. Probenpräparation

Als Probenausgangsmaterial wurde ein Rundstab aus Kobalt mit einem Außendurchmesser von 10 mm verwendet. Die Trennung der Proben in Scheiben mit einer Dicke von 1 mm erfolgte unter Verwendung einer Trennmaschine des Typs Secotom-60 der Struers GmbH (Ballerup, Dänemark). Anschließend wurden die Proben einer Wärmebehandlung unterzogen, deren Details in Abschnitt 3.1 dargelegt sind.

Nach dem Aufkleben der Proben mittels Sekundenkleber auf planparallele Schleifhilfen wurde die Probenpräparation gemäß den in Tabelle 3 dargelegten Schritten vorgenommen. Das Ziel der Präparation ist die Erzeugung einer planparallelen und glatten Oberfläche. Die Präparation der Proben erfolgte unter Verwendung eines Schleif- und Poliersystem des Typs Tegramin-30 der Struers GmbH (Ballerup, Dänemark). Die in Tabelle 3 unter Orientierung angeführten Symbole, beschreiben Gleichlauf >> und Gegenlauf >< der Polierscheibe und des Probenhalters.

Tabelle 3: Parameter für die metallographische Probenpräparation.

Schleifpapier	Suspension	Kraft [N]	Zeit [min]	Speed [U/min]	Orient.
SiC-320	Wasser	25	2:00	150	>>
SiC-2000	Wasser	25	1:00	150	><
MD-Dur	3 μm	25	5:00	150	><
MD-Dur	1 μm	25	3:00	150	><
MD-Chem	OP-S	25	2:00	150	><

Die Proben wurden gemäß der in Tabelle 3 dargestellten Vorgehensweise für die röntgenographischen Untersuchungen vorbereitet. Die weitere Präparation der Proben erfolgte in Abhängigkeit der nachfolgenden Untersuchungen mit dem Ziel optimale Ergebnisse zu erzielen. Eine Gliederung der verschiedenen Präparationen in Bezug auf die nachstehenden Untersuchungen ist in Abbildung 9 dargestellt. Dabei wurden die Proben entweder vibro-, elektrolytisch oder mittels Ionen poliert.



Abbildung 9: Gliederung der Präparation, bezogen auf die Anwendung.

3.2.1. Vibrationspolieren

Die Proben wurden unter Zuhilfenahme eines Vibrationspoliergeräts des Typs VibroMet 2 der BUEHLER Ltd. (Illinois, USA) vibropoliert. Als Elektrolyt wurde eine mit Ethanol verdünnte OP-S-Lösung der Struers GmbH (Ballerup, Dänemark) im Verhältnis 1:1 verwendet. Die Proben wurden über einen Zeitraum von vier Stunden, mit einer 40 %igen Amplitude und einem zusätzlichem Gewicht von 407 g poliert.

3.2.2. Elektrolytisches Polieren

Für die elektrolytisch polierten Proben wurde ein Poliergerät des Typs LectroPol-5 der Struers GmbH (Ballerup, Dänemark) verwendet. Die für die Durchführung des Verfahrens erforderlichen Parameter können Tabelle 4 entnommen werden. Die genannten Parameter erweisen sich jedoch lediglich für die Proben des Typs Co-WBH als zielführend.

Tabelle 4: Verwendete Parameter für das elektrolytische Polieren.

Elektrolyt	Spannung [V]	Flussrate	Dauer [s]	Maske [cm ²]
Struers A2	40	13	60	0.5

3.2.3. Ionenstrahl Polieren

Für die Betrachtung des Probenquerschnitts mittels Elektronenrückstreubeugung wurde für die Präparation ein Ionenstrahlgerät des Typs IM5000 der Hitachi Ltd. (Tokio, Japan) eingesetzt, welches für die Präparation verwendet wurde. Die eingesetzte Beschleunigungsspannung belief sich auf 8 kV bei einer Millingrate von 1 mm/h. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 1 h poliert.

3.2.4. Chemisches Ätzen

Um die Mikrostruktur der Proben unter dem Lichtmikroskop zu untersuchen, wurde eine elektrolytisch polierte Probe vom Typ Co-WBH chemisch geätzt. Als Ätzlösung wurde 1 g Kaliumdisulfit plus 100 ml Beraha III-Lösung mit einer Ätzdauer von 1 min verwendet. Bei diesem Ätzverfahren ist darauf zu achten, dass alle verwendeten Gefäße aus Kunststoff sind. Die Beraha III-Stammlösung besteht aus folgenden Bestandteilen: [34]

- 600 ml destilliertes Wasser
- 400 ml konzentrierte Salzsäure (32 %)
- 50 g Ammoniumhydrogendifluorid

3.3. Mikrostruktur

3.3.1. Lichtmikroskop

Für die lichtoptischen Untersuchungen der Proben wurde das System Axio Imager.M1m in Kombination mit der Kamera AxioCam 208 color der Carl Zeiss GmbH (Jena, Deutschland) eingesetzt. Die Bildaufnahme erfolgte mittels Z-Stapel-Funktion bei variierenden Vergrößerungen.

3.3.2. Konfokales 3D Laserscanning Mikroskop

Die Lokalisierung und Überprüfung der Nanoindentationseindrücke erfolgte unter Zuhilfenahme eines 3D-Laserscanning-Mikroskops der Modellreihe VK-X1100 der Firma KEYENCE International NV/SA (Mechelen, Belgien).

3.3.3. Rasterelektronenmikroskop

Um weitere Erkenntnisse über die Mikrostruktur zu gewinnen, wurden zusätzliche Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs CLARA der Tescan GmbH (Brünn, Tschechien) verwendet. Für die REM-Aufnahmen wurde der Rückstreuelektronendetektor mit einer Energie von $E = 10 \text{ keV}$ verwendet. Des Weiteren wurden auf diesem Gerät noch eine energiedispersive Röntgenspektroskopie sowie Elektronenrückstreubeugung durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Verifizierung der chemischen Zusammensetzung der Proben wurden energiedispersive Röntgenspektroskopie-Analysen (EDX) durchgeführt. Die Analyse wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, welches in Abschnitt 3.3.3 beschrieben wurde. Das EDX-System sowie die Aztec-Software von Oxford Instruments (Abingdon, Großbritannien) wurden dabei verwendet.

Elektronenrückstreubeugung

Die Untersuchungen mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) wurden mit dem in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit dem EBSD-Detektor Symmetry S3 von Oxford Instruments (Abingdon, Großbritannien) durchgeführt.

3.4. Röntgenbeugung

Die Analyse des kristallographischen Aufbaus des Materials bei Raumtemperatur erfolgte unter Zuhilfenahme eines Röntgendiffraktometers (XRD). Zu diesem Zweck wurde ein Diffraktometer des Typs Bruker-AXS D8 Advanced der Bruker AXS GmbH (Karlsruhe, Deutschland) eingesetzt, welcher mit einem $\text{Cu-K}\alpha$ -Röntgenstrahl als Strahlungsquelle arbeitet. Der dabei detektierte Winkelbereich 2θ erstreckte sich von 35° bis 87° . Die Schrittweite wurde mit einem Wert von 0.02° definiert, wobei eine Belichtungszeit von 1 s pro Schritt gewählt wurde.

3.5. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen erfolgte unter Zuhilfenahme dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), basierend auf den exothermen und endothermen Reaktionen der untersuchten Materialien. Die bis OP-S polierten Proben wurden mithilfe einer Trennmaschine des Typs Minitom der Struers GmbH (Ballerup, Dänemark) und einer Diamantscheibe getrennt. Die Probengröße betrug ca. $2.8 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ was einer Masse von 50 mg entspricht. Die Messungen der dynamischen Differenzkalorimetrie wurden auf dem Gerät STA 449 F5 Jupiter der NETSCH-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland) in Aluminiumoxidtieglern mit einem Fassungsvermögen von $85 \mu\text{l}$ durchgeführt. Die Untersuchungen wurden bis zu einer maximalen Temperatur von $T_{\text{max}} = 800 \text{ °C}$ mit vier verschiedenen Heizraten durchgeführt. In Tabelle 5 sind die verschiedenen Heizraten für die jeweiligen Proben dargestellt. Alle Versuche wurden in Argon Atmosphäre durchgeführt.

Tabelle 5: Heizraten für die dynamische Differenzkalorimetrie.

Probe	Heizrate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]			
Co-WBH	5	10	20	40
Co-UFG	5	10	20	40

3.6. Tiefenregistrierende Härteprüfung-Nanoindentation

Im Rahmen der Untersuchung der Mikromechanik von Kobalt wurden verschiedene Indentationsmethoden appliziert. Die für die Versuche verwendete Berkovich-Spitze bzw. Kugel aus Diamant des Herstellers Synton-MDP AG (Nidau, Schweiz) wurde vorab auf einer Fused-Quartz-Probe kalibriert. Die Poisson-Zahl wurde gemäß Wheeler et al. [31] mit einem Wert von $\nu = 0.17$ angenommen. Die Anwendungen der verschiedenen Methoden erfolgte jeweils auf einer Co-WBH und einer Co-UFG-Probe. Die Poisson-Zahl von Kobalt liegt bei $\nu = 0.31$ [31].

3.6.1. Konstante Dehnratenversuche

- **G200**

Für die Indentation bei Raumtemperatur wurde ein Nanoindenter des Typs G200 der Firma KLA (zuvor Agilent) (Kalifornien, USA) verwendet. Der Nanoindenter G200, ist in der Lage, eine maximale Kraft von 650 mN zu generieren. Als Indenter wurde eine

Berkovich-Spitze aus Diamant verwendet. Die Versuche wurden mit einer Dehnrates von 0.05 s^{-1} durchgeführt.

- **InSEM**

Für die Nanoindentation mit konstanter Dehnrates wurde ein Nanoindenter des Typs In-SEM-HT der Nanomechanics Inc. (Tennessee, USA) mit einem REM VEGA der Tescan GmbH (Brünn, Tschechien) verwendet. Die maximal erzeugbare Kraft des Nanoindenters InSEM beträgt 50 mN . Als Indenter wurde eine Berkovich-Spitze aus Diamant verwendet. Im Rahmen der Untersuchung wurden zwei unterschiedliche Dehnrates bei einer Eindringtiefe von $h_{\text{max}} = 750 \text{ nm}$ erfasst. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden diese im Anschluss im Bereich einer Eindringtiefe von 500 nm bis 580 nm gemittelt. In Bezug auf die Dehnrates wird eine Differenzierung zwischen $\text{CSR}_1 = 0.1$ und $\text{CSR}_2 = 0.01$ vorgenommen.

3.6.2. Dehnrateswechselversuche

Bei den Dehnrateswechselversuchen [28] wurde ein Nanoindenter des Typs In-SEM-HT der Nanomechanics Inc. (Tennessee, USA) mit einem REM VEGA der Tescan GmbH (Brünn, Tschechien) verwendet. Als Indenter wurde eine Berkovich-Spitze aus Diamant verwendet. Die maximale Eindringtiefe wurde auf $h_{\text{max}} = 750 \text{ nm}$ festgelegt. Bis zu einer Eindringtiefe von $h_1 = 450 \text{ nm}$ wurde mit einer Dehnrates von $\text{CSR}_{1\text{Wechsel}} = 0.1$ gemessen. Anschließend erfolgte der Wechsel auf die zweite Dehnrates von $\text{CSR}_{2\text{Wechsel}} = 0.01$, die bis zu einer Eindringtiefe von $h_2 = 600 \text{ nm}$ aufrechterhalten wurde. Der zweite Dehnrates Jump führte wiederum zu einer Dehnrates im Wert von $\text{CSR}_{3\text{Wechsel}} = 0.1$, welche bis zur maximalen Eindringtiefe konstant gehalten wurde.

3.6.3. Sphärische Indentation

Die Bestimmung des lokalen Fließverhaltens erfolgte mittels sphärischer Indentation [24] unter Verwendung eines Nanoindenters des Typs G200 der Firma KLA (zuvor Agilent) (Kalifornien, USA). Für diese Messungen wurde eine Dehnrates von 0.001 s^{-1} mit einer Diamantkugel mit einem Durchmesser von $\varnothing = 10 \text{ }\mu\text{m}$ gewählt.

3.6.4. HTSI-Messungen

Für die HTSI-Messungen wurde ein Hochtemperaturnanoindenter des Typs In-SEM-HT der Nanomechanics Inc. (Tennessee, USA) in REM VEGA der Tescan GmbH (Brünn, Tschechien) verwendet. Als Spitze wurde eine Berkovich-Spitze aus Diamant verwendet.

Der Versuch wurde mit einer Aufheizrate von 3 °C/min bis zu einer maximalen Temperatur von $T_{\text{max}} = 600\text{ °C}$ durchgeführt. Die Haltezeit bei maximaler Temperatur wurde auf 30 min festgelegt. Die Abkühlrate wurde mit einer Rate 3 °C/min gewählt. Das resultierende Temperaturprofil dieser Methode ist in Abbildung 10 dargestellt. Die maximale Eindringtiefe wurde mit einem Wert von $h_{\text{max}} = 650\text{ nm}$ festgelegt. Das Kriechsegment wurde für diese Methode auf eine Dauer von 0.5 s limitiert.

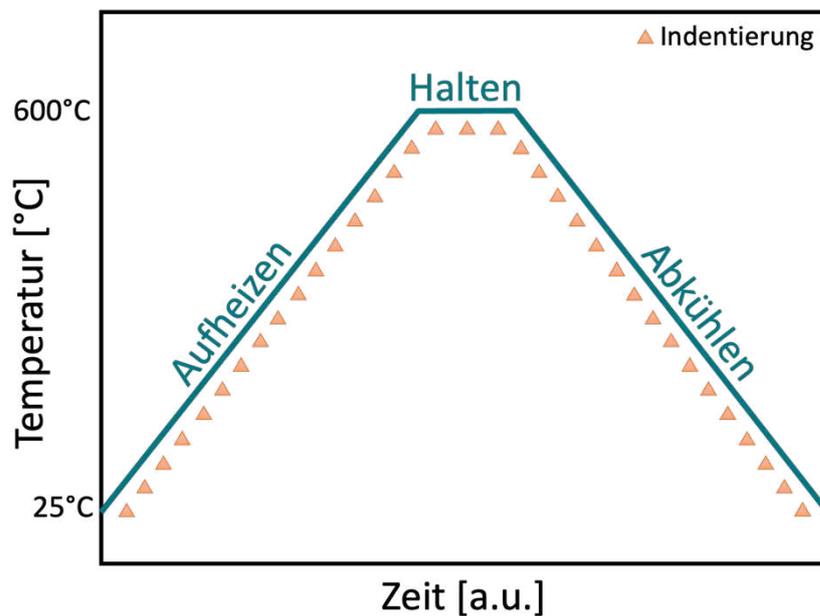


Abbildung 10: Temperaturprofil einer HTSI-Messung, gemessen mit einer Berkovich-Spitze aus Diamant. Die Probe wurde mit einer Rate von 3 °C/min bis zu einer Temperatur von 600 °C aufgeheizt und anschließend für 30 min gehalten. Im Anschluss folgte das Abkühlen mit einer Rate von 3 °C/min auf RT.

4. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche präsentiert und diskutiert. Zu Beginn erfolgt eine Veranschaulichung der Mikrostruktur. Des Weiteren wird der kristallographische Aufbau dargelegt, sowie die Resultate der Berechnung der Phasenumwandlungstemperatur präsentiert. Abschließend werden die Ergebnisse der verschiedenen Nanoindentationsversuche aufgezeigt.

4.1. Mikrostruktur Grundmaterial

Im folgenden Kapitel wird die Mikrostruktur der Co-WBH-Probe unter Zuhilfenahme diverser Messsysteme veranschaulicht und diskutiert.

4.1.1. Lichtmikroskop

Abbildung 11 zeigt die Mikrostruktur der Co-WBH-Probe nach der chemischen Ätzung mit der Beraha III-Lösung laut Abschnitt 3.2.4. Die deutlich erkennbare, hohe Anzahl an Zwillingen ist auf die geringe Stapelfehlerenergie von Kobalt zurückzuführen.

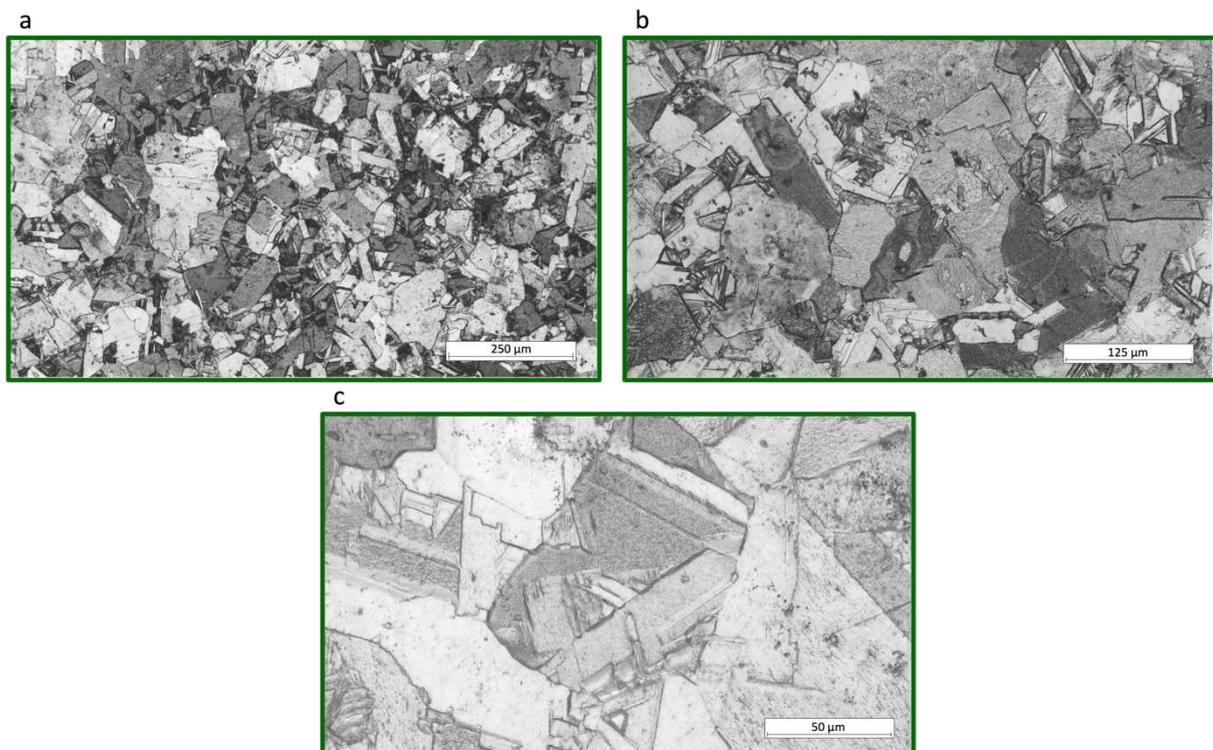


Abbildung 11: Mikrostruktur der Co-WBH-Probe im geätzten Zustand in (a) 10-facher (b) 20-facher und (c) 50-facher Vergrößerung.

Kobalt gehört zu den hexagonalen Metallen mit der geringsten Stapelfehlerenergie, welche einen Wert von $SFE = 31 \text{ mJ/m}^2$ aufweist [7]. Metalle mit geringer Stapelfehlerenergie verzwillingen unter Belastung, das heißt sie erzeugen partielle Versetzungen anstelle von Schraubenversetzungen. Schon bestehende Schraubenversetzungen können, aufgrund der fehlenden, voneinander unabhängigen Gleitsystemen, selbst unter hohen Spannungen nicht über Stapelfehler hinweg gleiten, [12]. Das von Mises-Kriterium fordert fünf voneinander unabhängige Gleitsysteme, um Quergleiten und somit eine Verformung des Materials zu ermöglichen [9]. Um dieses Kriterium zu erfüllen, spielt die Zwillingsbildung in Kobalt eine wichtige Rolle. Aufgrund des ultrafeinkörnigen Gefüges war eine Aufnahme der Mikrostruktur der CO-UFG-Probe mit dem Lichtmikroskop nicht möglich.

4.1.2. Rasterelektronenmikroskop

Die REM-Aufnahme der beiden Zustände vor der Durchführung der HTSI-Messungen sind in Abbildung 12 dargestellt. In (a) ist der wärmebehandelte Zustand Co-WBH-Probe zu sehen, wobei die Mikrostruktur gut erkennbar ist. Die Mikrostruktur der CO-UFG-Probe in (b), ist aufgrund des ultrafeinkörnigen Gefüges schwieriger abzubilden.

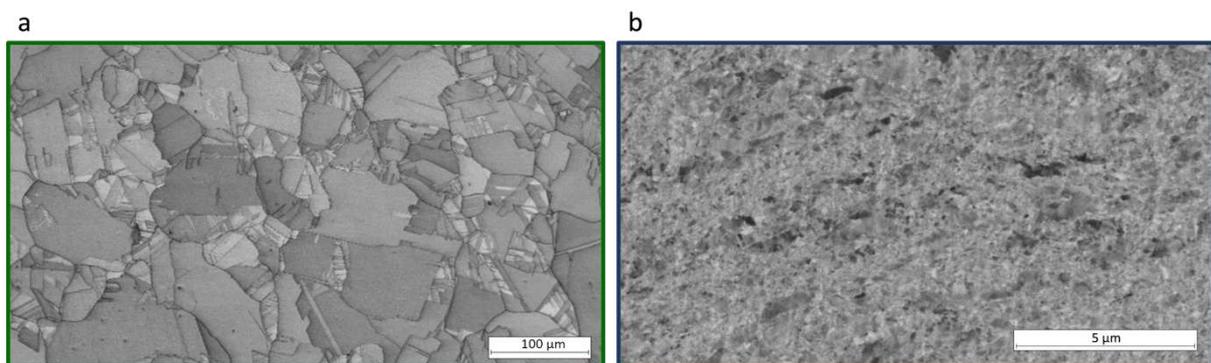


Abbildung 12: REM-Aufnahmen (BSE) des Ausgangszustands der (a) Co WBH-Probe und der (b) Co UFG Probe.

Elektronenrückstreubeugung

In Abbildung 13 ist die Mikrostruktur der Co-WBH-Probe zu sehen, die unter Zuhilfenahme von EBSD aufgenommen wurde. Die hohe Anzahl an Zwillingen ist auch hier deutlich erkennbar, was auf die niedrige Stapelfehlerenergie von Kobalt zurückzuführen ist [10]. Das Phasenanteilsbild des gleichen Bereichs ist in Abbildung 13 (b) dargestellt. Dabei kennzeichnet die Farbe Rot den Bereich des hdg-Co, während der blaue Bereich die Anteile des kfz-Co zeigt. Die Abbildung zeigt einen Anteil von etwa 10 % des kfz-Co. Aufgrund einer schlechten Indizierung wird dieser Bereich automatisch als kfz-Co detektiert. Diese Annahme ist laut Konfidenzindex allerdings falsch und kann nach weiterer Überprüfung mittels XRD gänzlich ausgeschlossen werden. Die Analyse der Korngröße resultierte in einem d_{50} Wert von 119 μm .

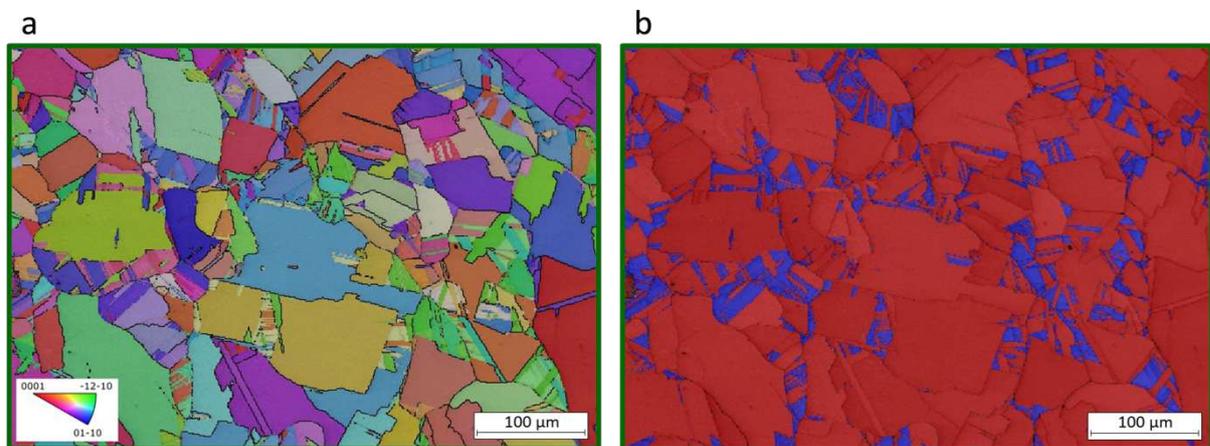


Abbildung 13: (a) Mikrostruktur der Co-WBH-Probe mit einer mittleren Korngröße von $d_{50} = 119 \mu\text{m}$. (b) Phasenanteilsbild der Co-WBH-Probe, wobei Rot das hdg-Co und Blau das kfz-Co kennzeichnet.

4.1.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um eine Verunreinigung der Co-Proben mit anderen chemischen Elementen, vollkommen auszuschließen, wurde die Co-WBH-Probe einer Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) unterzogen. Die Messergebnisse zeigten Kobalt (Co) sowie geringe Mengen an Kohlenstoff (C). Der geringe Anteil an C lässt sich durch etwaigen Schmutz auf der Probe erklären, der trotz mehrstufiger Reinigung nicht vollständig entfernt werden konnte.

4.2. Röntgenbeugung

Die mittels Röntgenbeugung (XRD) erzielten Ergebnisse in Abbildung 14 belegen, dass sowohl die Co-WBH-Probe als auch die Co-UFG-Probe nach der Wärmebehandlung eine vollständige hexagonale Kristallstruktur aufweisen. Die vertikalen, hellblauen Linien markieren die Netzebenen des hdg-Gitters, an denen eine Beugung stattfindet. Um eine Zuordnung zur kfz-Kristallstruktur auszuschließen, wurden die Peaks des kfz-Co dem Diagramm hinzugefügt, wobei diese in Violett dargestellt sind. Die Verschiebung der Peaks nach links der Co-UFG-Probe im Vergleich zur Co-WBH-Probe, ist auf Eigenspannungen im Material zurückzuführen.

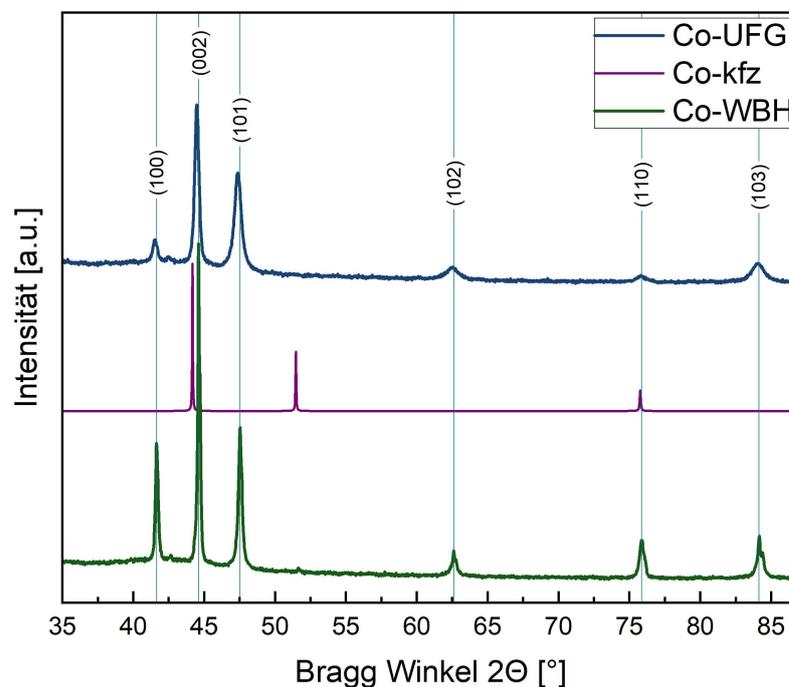


Abbildung 14: Ergebnisse der Untersuchung mittels Röntgenbeugung der Co-WBH-Probe und Co-UFG-Probe. Die vertikalen, hellblauen Linien kennzeichnen die Netzebenen des hdg-Co an denen es zur Beugung kommt und somit Reflexe entstehen.

4.3. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Ermittlung der Temperatur, bei der die allotrope Umwandlung von dem hdg-Gitter in das kfz-Gitter stattfindet, erfolgte unter Zuhilfenahme der Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC). Abbildung 15 (a) zeigt die vier Peaks der verschiedenen Heizraten der Co-WBH-Probe, sowie einen Peak der Co-UFG-Probe mit einer Heizrate von 20 °C/min. Bei der Betrachtung der Co-WBH-Probe ist erkennbar, dass der Peak mit der geringsten Heizrate

von 5 °C/min sich bei einer geringeren Temperatur befindet als der Peak mit der höchsten Heizrate von 40 °C/min. Das Verschieben der endothermen Peaks nach rechts mit zunehmender Heizrate, ist auf die Trägheit des Systems zurückzuführen. Die Zunahme der Intensität der endothermen Peaks bei erhöhter Heizrate lässt sich durch die zunehmende Triebkraft, die für die Umwandlung vorhanden ist, erklären. Die Ermittlung der Umwandlungstemperatur erfolgte durch Extrapolation der On-Set-Temperaturen der einzelnen Heizraten, siehe Abbildung 15 (b). Die durchgeführten Messungen ergeben eine Umwandlungstemperatur der Co-WBH-Probe von $T_{\text{Umwandlung}} = 434 \text{ °C}$.

Im Rahmen der Ermittlung der Umwandlungstemperatur der Co-UFG-Probe wurden, wie bei der Co-WBH-Probe, identische Heizraten gemessen. Ein signifikanter Peak ist jedoch lediglich bei einer Heizrate von 20 °C/min zu erkennen. Die Auswertung der On-Set-Temperatur ergab einen Wert von 402.5 °C. Eine Extrapolation ist aufgrund der fehlenden Daten nicht möglich. Bei einer Gegenüberstellung der On-Set-Temperaturen der beiden Proben, bei einer Heizrate von 20 °C/min, zeigt sich eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 36 \text{ °C}$. In der Konsequenz lässt sich festhalten, dass die allotrope Umwandlung bei der Co-UFG-Probe deutlich früher stattfindet als bei der Co-WBH-Probe, erklärbar durch die höhere Triebkraft aufgrund der hohen Anzahl an Korngrenzen in der Co-UFG-Probe.

Die signifikante Reduktion der Intensität der endothermen Peaks lässt sich durch das starke Kornwachstum der Co-UFG-Probe zu erklären. Das Kornwachstum reduziert die Gesamtenergie, was zu einem exothermen Peak führt. Dieser überlagert sich mit dem endothermen Peak der allotropen Phasenumwandlung und löscht diese somit aus. Diese Tatsache erschwert die exakte Bestimmung der Umwandlungstemperatur für diesen Zustand.

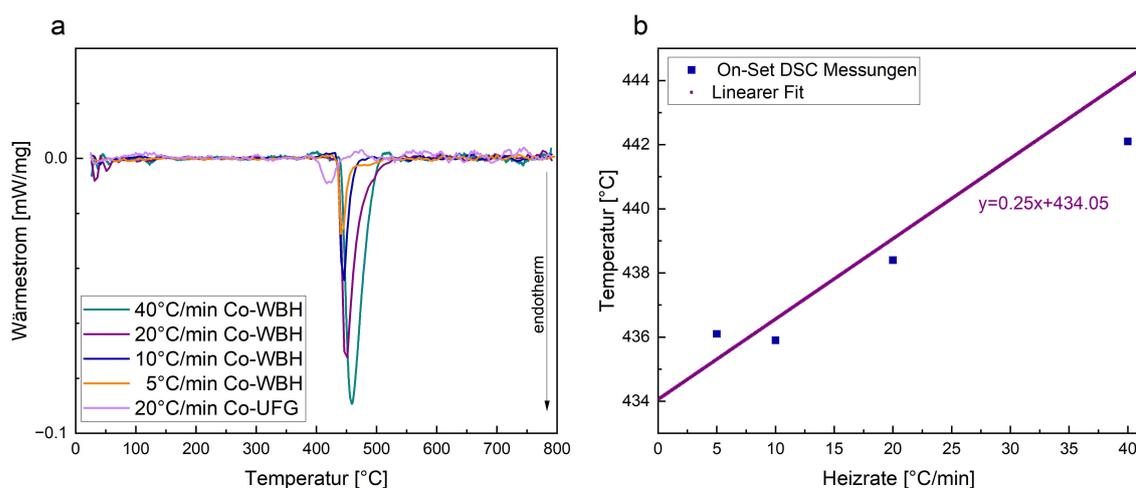


Abbildung 15: (a) Endotherme Peaks der Co-WBH-Probe und der Co-UFG-Probe.

(b) Extrapolation der On-Set-Temperaturen der DSC-Messungen der Co-WBH-Probe, zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur vom hcg-Gitter in das kfz-Gitter.

4.4. Tiefenregistrierende Härteprüfung-Nanoindentation

4.4.1. Konstante Dehnratenversuche

G200

Für den Vergleich der Ergebnisse bei RT wurde die Härte auf beiden Probenzuständen unter Zuhilfenahme zweier Messsysteme ermittelt. Die Co-WBH-Probe zeigt eine Härte von $H_{G200} = 3.6 \pm 0.2$ GPa und wird in Abbildung 16 und Abbildung 20 dargestellt. Der Referenzwert für die Co-UFG-Probe wird in Abbildung 16 und Abbildung 25 dargestellt und zeigt einen Wert von $H_{G200} = 5.4 \pm 0.4$ GPa für die Härte bei RT. Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Messsysteme ist darauf zu achten, dass die Messungen mit unterschiedlichen Dehnraten durchgeführt werden. Diese Messungen wurden mit einer Dehnrates von 0.05 s^{-1} durchgeführt und anschließend bei einer Eindringtiefe von 500-550 nm gemittelt. Bei Werkstoffen mit einer ausgeprägten Dehnratenabhängigkeit kann es dadurch zu größeren Abweichungen kommen. Die Dehnratenabhängigkeit von Co wird in Abschnitt 4.4.2 ermittelt.

InSEM

Die Nanoindentation mit konstanter Dehnrates wurde auf beiden Probenzuständen durchgeführt. Die Messungen mit diesem System wurden mit einer Dehnrates von 0.01 s^{-1} durchgeführt. Die Ergebnisse der Co-WBH-Probe sind in der linken Spalte von Abbildung 16 dargestellt, diejenigen der Co-UFG-Probe in der rechten. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Härte sowie der E-Modul in einem Bereich der Eindringtiefe zwischen 500-550 nm gemittelt. Bei einer Gegenüberstellung der Kraft-Eindring-Kurven der beiden Proben wird ersichtlich, dass die erforderliche Kraft zur Erzielung der vorgegebenen Eindringtiefe bei der Co-UFG-Probe (b) deutlich höher war als bei der Co-WBH-Probe (a). Es wurde eine Zunahme der erforderlichen Kraft um 100 % beobachtet. Die Härte für die Co-WBH-Probe liegt bei einem Mittelwert von 3.37 GPa mit einer Standardabweichung von 0.20 GPa, wie in (c) dargestellt. Die Co-UFG-Probe zeigt aufgrund des ultrafeinkörnigen Gefüges eine signifikante Zunahme der Härte um 2.35 GPa. Die in (d) dargestellte Co-UFG-Probe weist eine durchschnittliche Härte von 5.72 GPa mit einer Standardabweichung von 0.10 GPa auf.

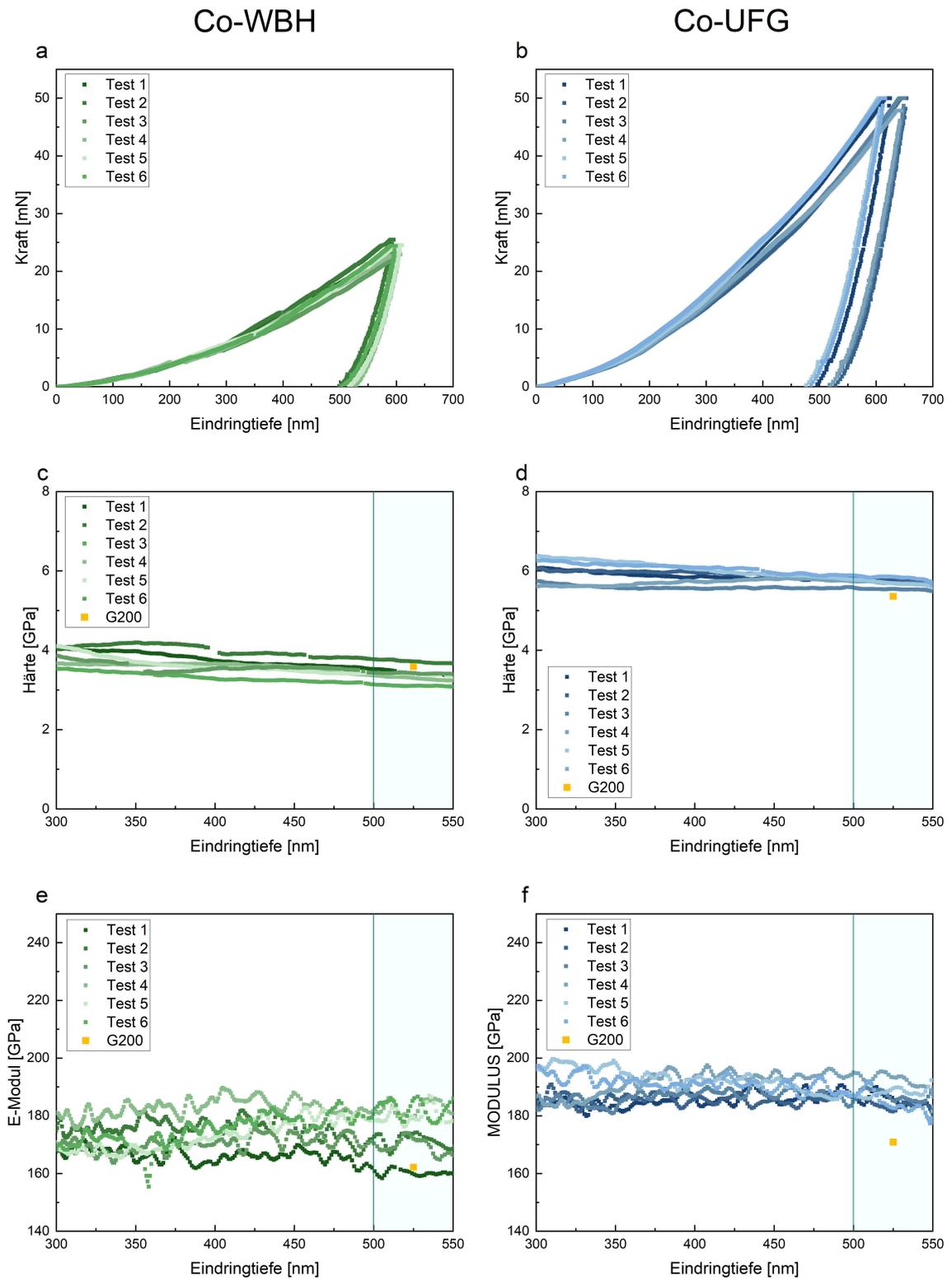


Abbildung 16: Ergebnisse der Nanoindentation mit konstanter Dehnrates. Ergebnisse der Co-WBH-Probe zeigen in (a) die Kraft-Eindring-Kurven, in (c) die Härte und in (e) den E-Modul. Ergebnisse Co-UFG-Probe zeigen in (b) die Kraft-Eindring-Kurven, in (d) die Härte und in (e) den E-Modul.

In der letzten Zeile der Abbildung 16 erfolgt ein Vergleich des E-Moduls über die Eindringtiefe der (e) Co-WBH-Probe und der (f) Co-UFG-Probe. Die Messergebnisse der Co-WBH-Probe ergeben für den E-Modul einen Mittelwert von 173.98 GPa mit einer Standardabweichung von 9.31 GPa. Kappacher et. al. [4] erzielt bei den Messungen auf demselben Probenzustand ein E-Modul von 177.9 ± 81 GPa. Der E-Modul der Co-UFG-Probe weist einen Mittelwert von 187.13 GPa mit einer Standardabweichung von 3.11 GPa auf. Es lässt sich eine signifikante Zunahme des E-Moduls von $\Delta E = 13.15$ GPa von der Co-WBH-Probe zu der Co-UFG-Probe beobachten. Eine signifikante Reduktion der Gitterkonstante a , resultierend aus dem UFG-Zustands des Materials, kann zu einer Steigerung des E-Moduls führen [35].

Die von Masumoto *et. al.* [36] durchgeführten Messungen bestätigen die stark auftretende Anisotropie in Co. Für den E-Modul wurden Werte von 213, 169, 175, und 174 GPa in den Richtungen $\langle 0001 \rangle$, $\langle 10\bar{1}2 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, und $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ermittelt. In der Literatur finden sich zudem Werte für den E-Modul von Co, die eine beträchtliche Spannweite aufweisen, in einem Bereich zwischen 174 und 214 GPa [36,37].

Bei einem Vergleich der Ergebnisse der beiden Messsysteme bezüglich der Co-UFG-Probe zeigen sich größere Abweichungen bei der Härte sowie beim E-Modul als bei der Co-WBH-Probe. Diese Abweichung lässt sich darauf zurückführen, dass Materialien mit einer UFG-Mikrostruktur eine ausgeprägtere Dehnratenempfindlichkeit aufweisen als ihre grobkörnigen Mitspieler [38,39]. Die Messungen am G200 wurden mit einer Dehnratenrate von 0.05 s^{-1} und am InSEM mit einer Dehnratenrate von 0.1 s^{-1} durchgeführt.

4.4.2. Dehnratenwechselversuche

Im Rahmen der Ermittlung der Dehnratenabhängigkeit (SRS) von Kobalt, wurden auf der Co-WBH-Probe Dehnratenwechselversuche durchgeführt. Die für die Durchführung der Messungen gewählten Parameter sind Abschnitt 3.6.2 zu entnehmen. Abbildung 17 (a) präsentiert die Kraft-Eindringkurven der zehn ausgewählten Messungen, während (b) die Entwicklung der Härte über die Eindringtiefe darstellt. Der erste Wechsel bei einer Eindringtiefe von 450 nm und der zweite bei 600 nm sind im Härteverlauf deutlich erkennbar. Für die Auswertung wurde die Dehnratenabhängigkeit für jeden Wechsel separat ermittelt und anschließend gemittelt. Die Auswertung der Dehnratenabhängigkeit von Kobalt ergibt einen Mittelwert von $m = 0.007$. Diese Ergebnisse zeigen, dass Kobalt eine bemerkenswert geringe Dehnratenempfindlichkeit aufweist. Die Ergebnisse der Dehnratenabhängigkeit von Kappacher et.al. [4] liegen, im gleichen wärmebehandelten Zustand, bei einem Wert von 0.011 ± 0.003 für Kobalt.

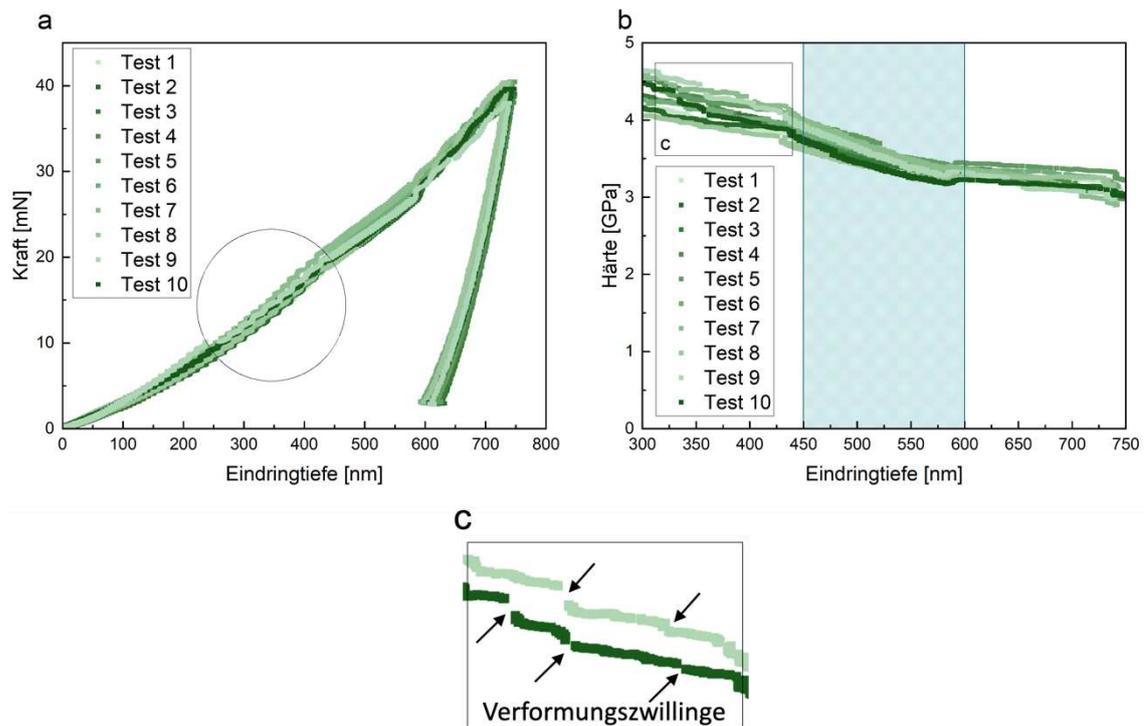


Abbildung 17: Ergebnisse der Dehnratenwechselversuche auf der Co-WBH-Probe.

(a) Kraft-Eindringkurven der Messungen mit Kennzeichnung der auftretenden Serrationen.

(b) zeigt die Ergebnisse der Härte über die Eindringtiefe. (c) zeigt die sichtbaren Verformungszwillinge in der Härte-Eindringtiefen Ergebnisse.

Im eingekreisten Bereich der Kraft-Eindringkurve lässt sich ein „zackiger“ Verlauf beobachten, der auf das Vorhandensein sogenannter Serrationen hinweist [19]. Die genannten plastischen Instabilitäten sind das Resultat einer diskontinuierlichen Versetzungsbewegung im Material. Die stoßartige Versetzungsbewegung ist folglich für den Verlauf der Kraft-Eindringkurve der Probe verantwortlich.

In Abbildung 17 (b) lassen sich zu Beginn des Verlaufs abrupte Änderungen beobachten, die das Resultat der Bildung sogenannter Verformungszwillinge sind [4]. Eine detaillierte Ansicht der betreffenden Verformungszwillinge ist in Abbildung 17 (c) dargestellt, wobei hier Test 9 und 10 exemplarisch ausgewählt wurden. Die Bildung von Verformungszwillingen in Co stellt einen maßgeblichen Verformungsmechanismus bei RT dar. Dies ist auf die geringe Anzahl an aktiven Gleitebenen sowie die geringe SFE von Co zurückzuführen [10].

4.4.3. Sphärische Indentation

Im Rahmen der weiteren Charakterisierung der lokalen mechanischen Eigenschaften von Kobalt, wurde auf der Co-WBH-Probe eine sphärische Indentation durchgeführt. Die Möglichkeit der Darstellung der Spannung über der Dehnung basiert auf dem sphärischen Eindringkörper. Die resultierenden Kraft-Eindringkurven der Messungen sind in Abbildung 18 (a) dargestellt.

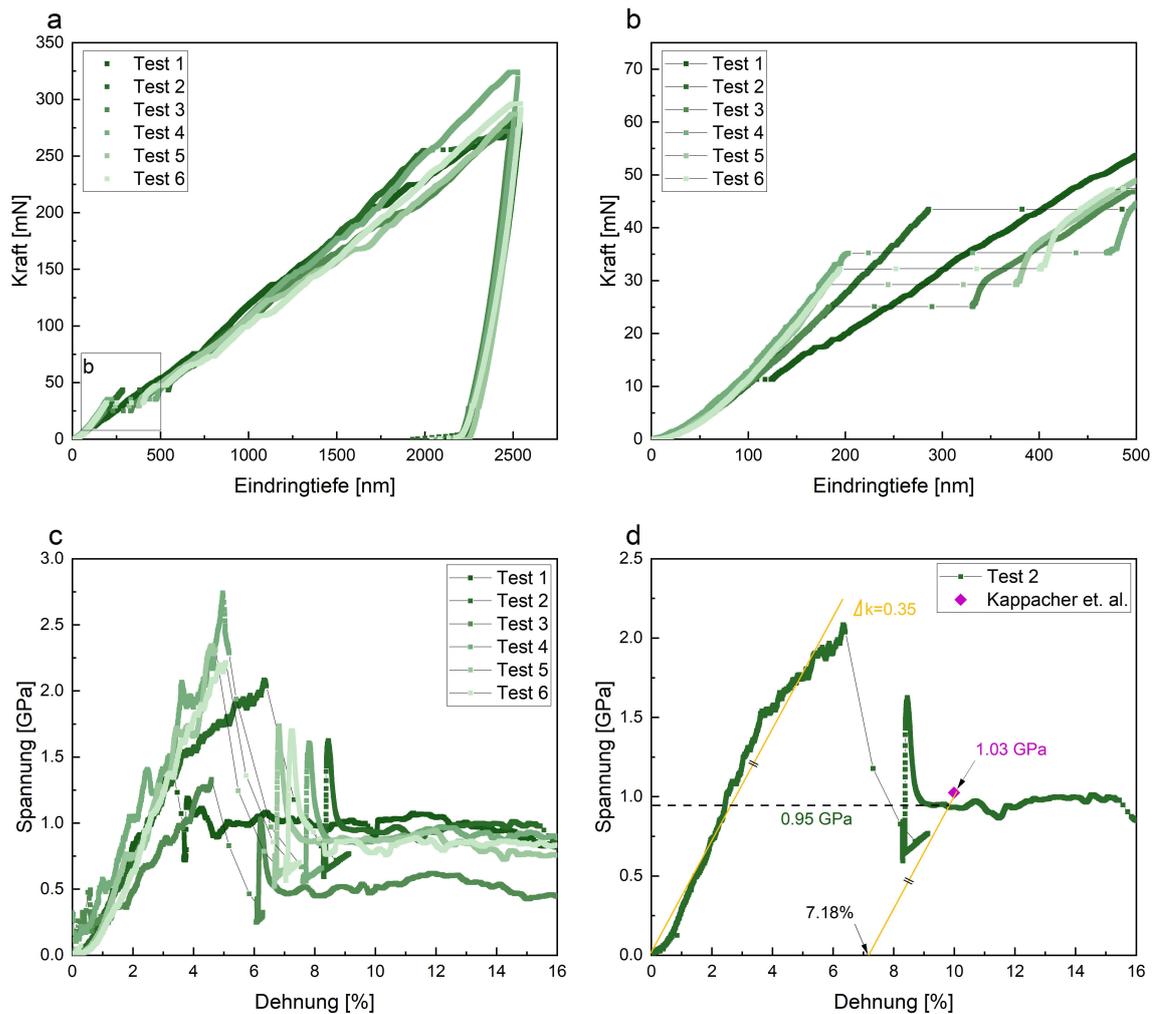


Abbildung 18: Ergebnisse der Kugel-Eindrücke auf der Co-WBH-Probe. (a) zeigt die Kraft-Eindringkurven, (b) die zu Beginn auftretenden Pop-Ins, (c) die Spannungs-Dehnungskurven der Messungen sowie (d) einen Vergleich der Spannungen mit den Ergebnissen von Kappacher et al. [4].

In Abbildung 18 (b) wird ein Detail der Spannungs-Dehnungskurven präsentiert, welches die zu Beginn der Messung auftretenden Pop-In-Ereignisse veranschaulicht. Pop-Ins kennzeichnen den Übergang vom rein elastischen zum voll plastischen Verhalten durch einen signifikanten Sprung der Eindringtiefe bei konstanter Last. Die Pop-Ins werden insbesondere bei sehr gut präparierten, verformungsfreien Proben beobachtet, die aus Einkristallen oder stark grobkörnigen Materialien bestehen und unter der Verwendung stark abgerundeter Spitzen. Für kristalline Materialien erlaubt die spezifische Pop-In-Kraft die Bestimmung der maximalen Scherspannung und somit der theoretischen Festigkeit. [27]

Anhand der Spannungs-Dehnungskurven an Abbildung 18 (c) kann der E-Modul sowie Streckgrenze R_e ermittelt werden. Die ermittelten Werte ergeben einen durchschnittlichen E-Modul von 156.95 ± 10.63 GPa. Der Mittelwert für die Streckgrenze beträgt 2.01 ± 0.56 GPa. Das Ende des elastischen Bereichs liegt bei einer Dehnung zwischen 3.5-6.8 %. Die Schwankung der Ergebnisse ist auf das starke anisotrope Verhalten von Kobalt zurückzuführen.

Für Test 2 wurde in Abbildung 18 (d) die Spannung bei einer Dehnung von 7.18 % ermittelt und mit den Werten von Kappacher *et. al.* [4] verglichen. Diese wurden mit einer Berkovich-Spitze gemessen. Für die Berechnung der Spannung von Kappacher *et. al.* [4] wurde eine Härte von $H_{\text{Kappacher}} = 2.87$ GPa und ein Constraint-Faktor $c^* = 2.8$ verwendet [4]. Die Fließspannung von Kappacher *et. al.* [4] liegt somit bei einem Wert von $\sigma_F = 1.03$ GPa. Die Fließspannung von Test 2 wurde grafisch ermittelt und liegt bei einem Wert von $\sigma_F = 0.95$ GPa.

In der vorliegenden Abbildung 19 werden die Kugel-Eindrücke unter Zuhilfenahme zweier unterschiedlicher Methoden analysiert. Dabei handelt es sich zum einen um ein konfokales 3D-Laserscanning-Mikroskop (a) und zum anderen um eine Analyse mithilfe von EBSD (b und c). Die gültigen Tests sind in Abbildung 19 (a) mit den Ziffern von 1 bis 6 gekennzeichnet. Die mit einem roten Kreuz markierten Eindrücke sind ungültig und wurden folglich nicht in die Ergebnisse einbezogen.

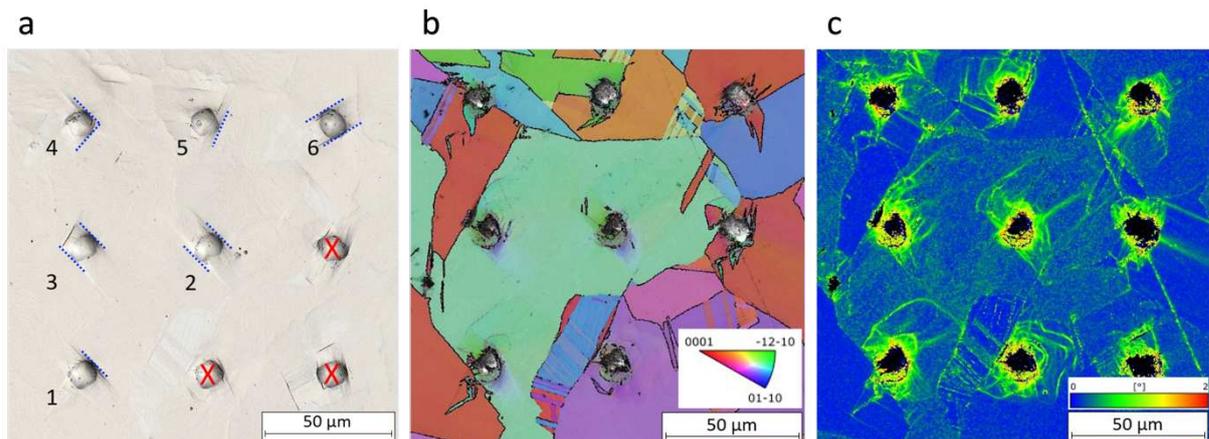


Abbildung 19: Aufnahmen der sphärischen Indentation mittels (a) LSCM. EBSD-Aufnahmen der sphärischen Eindrücke als (b) Darstellung der Oberfläche im inversen Polfigur Kontrast und (c) als Bild der mittleren Kornmisorientierung.

Die Aufnahmen mittels LSCM ermöglichen eine anschauliche Darstellung der aktivierten Gleitebenen der einzelnen Eindrücke. Bei einer Gegenüberstellung der Tests 2 und 4 ist ein signifikanter Unterschied erkennbar. Im Falle des Tests 2 befindet sich die untersuchte Stelle innerhalb eines Kornes, sodass eine Behinderung des Gleitens durch Korngrenzen nicht gegeben ist. Dies ermöglicht die parallele Ausrichtung der Gleitebenen. Im Gegensatz dazu befindet sich Test 4 exakt auf einer Korngrenze, wie in Abbildung 19 (b) zu sehen ist. Die Ausbildung paralleler Gleitebenen wird durch die Korngrenzen verhindert, stattdessen ordnen sich diese in einem Winkel zwischen 80° und 100° zueinander an. Die Tests 3 und 6 zeigen eine parallele Ausrichtung der Gleitebenen, wie sie auch bei Test 2 zu beobachten ist. Test 1 und 5 zeigen jeweils nur eine ausgeprägte Gleitebene in den LSCM-Aufnahmen.

4.4.4. HTSI-Messungen

Co-WBH

Die Resultate der HTSI-Messungen, welche auf der Co-WBH-Probe durchgeführt wurde, können in Abbildung 20 visuell nachvollzogen werden. Die grünen Datenpunkte repräsentieren den Härteverlauf beim Aufheizen der Probe, während die violetten Datenpunkte den Abkühlvorgang kennzeichnen. Die gelben Datenpunkte dienen als Referenzwerte für die Härte bei Raumtemperatur und wurden in Abschnitt 4.4.1. ermittelt. Zu Beginn des Messvorgangs wird ein Wert von $H_{\text{Start}} = 3.2 \pm 0.5$ GPa für die Härte ermittelt. Die Referenzmessung mittels G200 ergab eine Härte von $H_{\text{G200}} = 3.6 \pm 0.2$ GPa bei Raumtemperatur. Nach Aufheizen und Abkühlen der Probe wird ein Wert von $H_{\text{Ende}} = 3.5 \pm 0.5$ GPa erreicht. Bei der maximalen Temperatur von $T_{\text{max}} = 600$ °C, erreicht die Härte einen Wert von $H_{600^\circ\text{C}} = 1.34 \pm 0.21$ GPa.

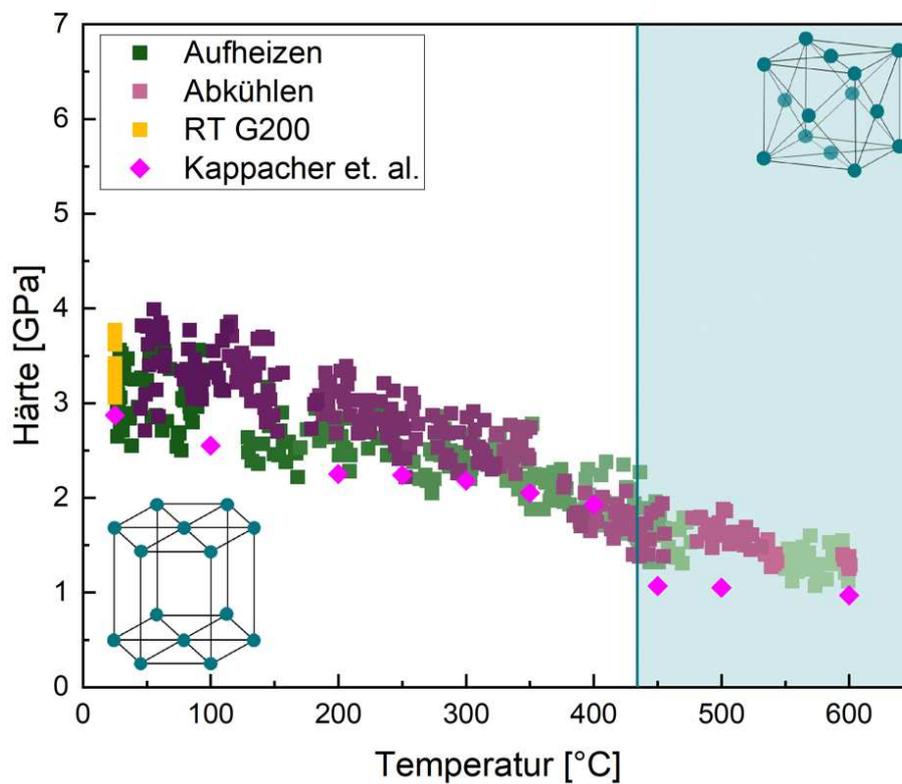


Abbildung 20: Härteverlauf über die Temperatur der Co-WBH-Probe während der HTSI-Messungen.

Eine Möglichkeit für die Steigerung der Härte nach dem Abkühlen der Probe von ca. 0.4 GPa, ist die Verschmutzung bzw. Abstumpfung der Spitze zu der es während Messung kommt. Eine weitere Möglichkeit die Abweichung zu erklären, ist die Standardabweichung, die diese

Methode mit sich bringt. Eine mit der Zeit zunehmende Änderung der Spitzegeometrie kann dazu führen, dass die zu Beginn der Messung definierte Spitzenfunktion an Genauigkeit verliert und somit Ergebnisse verfälscht. Die signifikante Streuung der Härte innerhalb der jeweiligen Datenpunkte, von bis zu ca. 1 GPa, lässt sich zum einen durch die hohe Geschwindigkeit der HTSI-Methode [20] und zum anderen durch die von Kobalt ausgeprägte Anisotropie erklären.

Bei einer Gegenüberstellung der mittels HTSI-Messungen ermittelten Härtewerte mit den Resultaten der konventionellen Methode von Kappacher et.al, die in Abbildung 20 als blaue Datenpunkte dargestellt sind, lassen sich Abweichungen beobachten. Die konventionelle Methode zeigt bei RT eine Härte von 2.87 ± 19 GPa. Die mittels HTSI-Messungen ermittelte durchschnittliche Härte beträgt 3.15 ± 0.45 GPa bei RT. Diese Abweichung, die sich mit zunehmender Temperatur fortsetzt, lässt sich durch die eingeschränkte Genauigkeit der HTSI-Methode erklären. Die hohe Prüfgeschwindigkeit der Methode führt zudem zu Ungenauigkeiten der Ergebnisse.

In Abbildung 21 werden die Ergebnisse der HTSI-Messungen beim (a) Aufheizen und (b) Abkühlen der Co-WBH-Probe getrennt betrachtet. Beim Aufheizen ist bei der Umwandlung vom hcg-Gitter in das kfz-Gitter eine deutliche Änderung der Härte $\Delta H \approx 0.9$ GPa zu erkennen. Beim Abkühlen ist diese Änderung ebenfalls erkennbar, allerdings weniger stark ausgeprägt. Die teilweise fehlenden Datenpunkte sind auf die Empfindlichkeit der HTSI-Messungen bei Starten einer neuen Messreihe zurückzuführen.

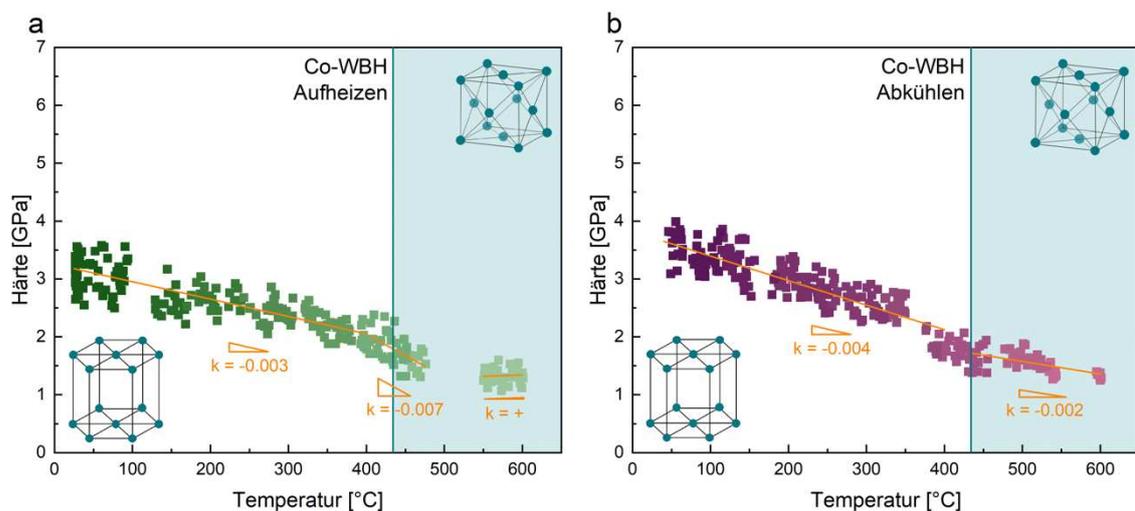


Abbildung 21: Detaillierter Härteverlauf beim (a) Aufheizen und (b) Abkühlen der Co-WBH-Probe.

Die Veränderung sowohl der Temperatur (a) als auch der Härte (b) über den gesamten Messbereich ist in Abbildung 22 grafisch dargestellt. Im unteren Bereich der Diagramme ist ein Anstieg der Temperatur zu verzeichnen, während die Härte der Probe mit steigender Temperatur abnimmt. Im mittleren Bereich der Diagramme wird die maximale Temperatur von 600 °C sowie eine minimale Härte erreicht. Der obere Bereich der Diagramme veranschaulicht den Prozess der Abkühlung der Probe, wobei eine Zunahme der Härte zu beobachten ist.

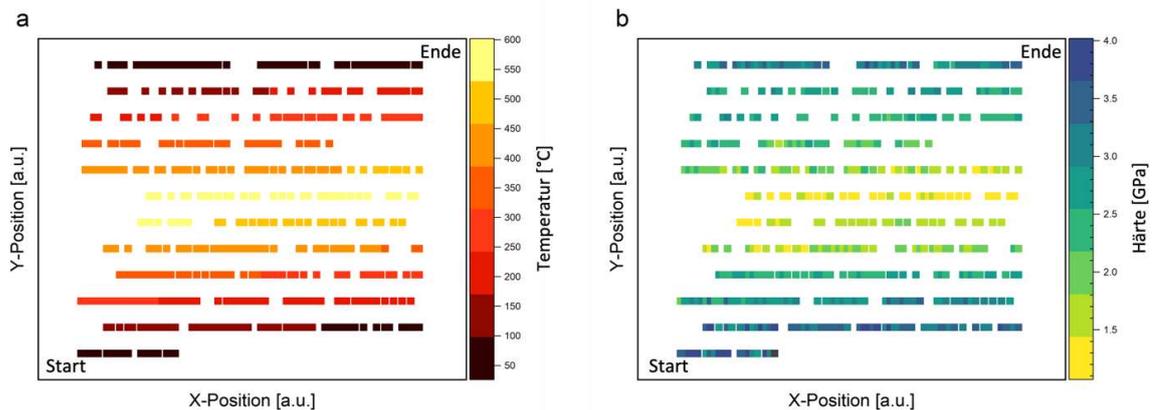


Abbildung 22: Änderung der Temperatur (a) und Härte (b) über die Gesamtzahl der Eindrücke.

Die Abbildung 23 präsentiert die EBSD-Aufnahmen der Mikrostruktur der Co-WBH-Probe, welche sowohl vor (a) als auch nach (b) der Durchführung der HTSI-Messungen aufgenommen wurden. Es lässt sich ein Kornwachstum infolge der erhöhten Temperatur während der HTSI-Messungen beobachten. Die kumulative Korngrößenverteilung ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Co-WBH-Probe weist zu Beginn einen d_{50} -Wert von 119 μm auf. Nach dem Aufheizen auf 600 °C und dem darauffolgenden Abkühlen auf RT beträgt dieser Wert 131 μm . Infolgedessen ergibt sich eine Zunahme des d_{50} -Durchmessers um $\Delta d_{50} = 12 \mu\text{m}$, was einem Prozentsatz von 10 % entspricht.

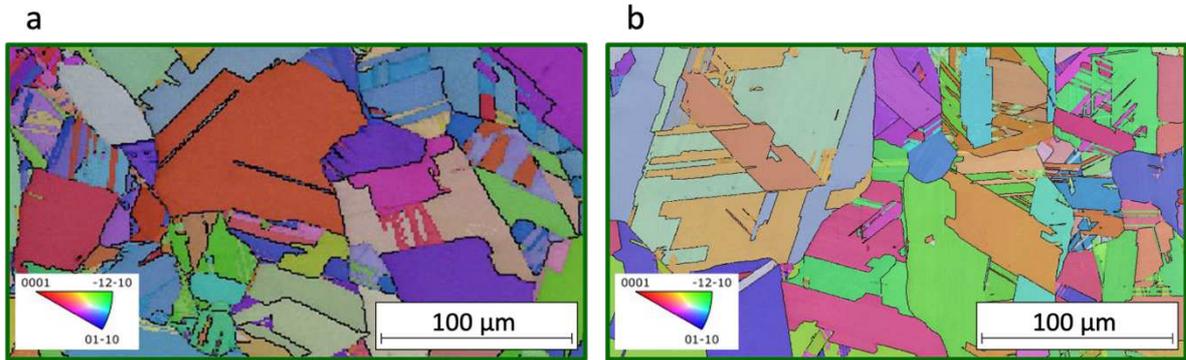


Abbildung 23: EBSD-Aufnahmen der Co-WBH-Probe (a) vor und (b) nach den HTSI-Messungen.

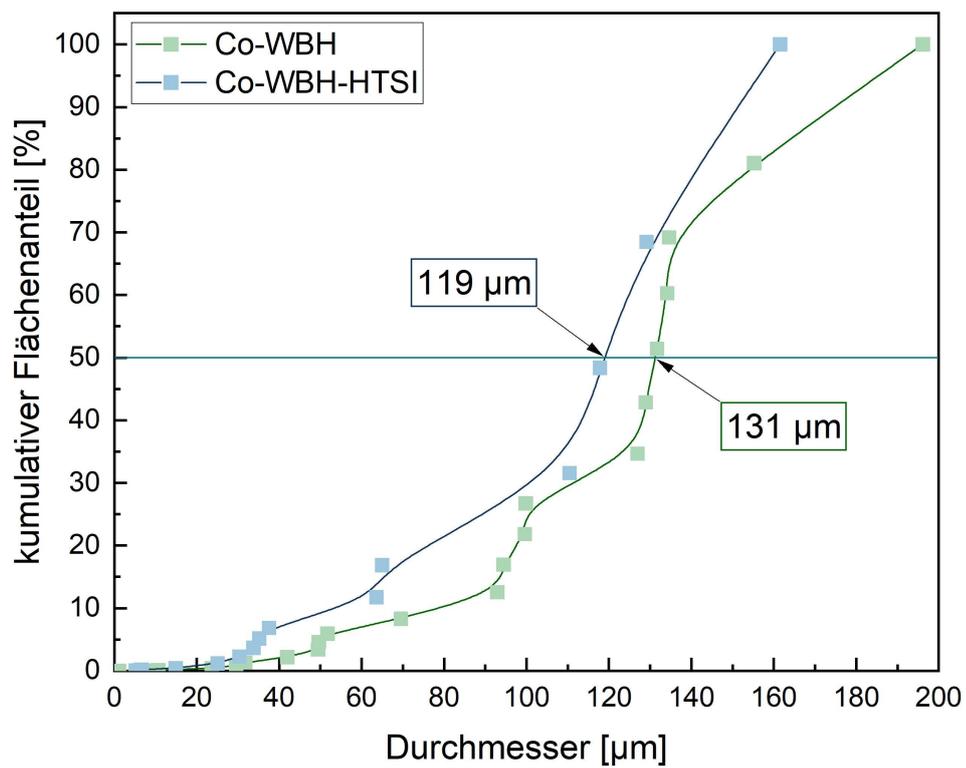


Abbildung 24: Kumulative Korngrößenverteilung der Co-WBH-Probe vor und nach der HTSI-Messungen mit den d₅₀ Werten.

Co-UFG

Die Ergebnisse der HTSI-Messungen auf der Co-UFG-Probe sind in Abbildung 25 veranschaulicht. Die blauen Datenpunkte repräsentieren das Aufheizen der Probe, die roten das Abkühlen. Die gelben Datenpunkte kennzeichnen erneut die Referenzmessung mittels G200 bei Raumtemperatur. Zu Beginn der Messung liegt die Härte bei einem Wert von $H_{\text{Start}} = 6 \pm 0.5$ GPa. Die Referenzmessung bei Raumtemperatur ergibt ca. einen Wert von $H_{\text{G200}} = 5.2 \pm 0.4$ GPa. Die Abweichung von 0.8 GPa der beiden Messsysteme bei RT ist auf die Verschmutzung und Abstumpfung der Spitze zurückzuführen. Die bei dieser Messung verwendete Spitze wurde bereits zuvor für eine gesamte HTSI-Messung verwendet. Eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Spitze, nach der HTSI-Messung auf der Co-UFG-Probe, ist in Abbildung 26 zu sehen.

Nach dem Abkühlen der Probe erreichte diese bei einer Temperatur von 75 °C eine Härte von $H_{\text{Ende}} = 4.7 \pm 0.3$ GPa. Die Härte bei der maximalen Temperatur von $T_{\text{max}} = 600\text{ °C}$ erreicht einen Wert von $H_{600\text{ °C}} = 1.6 \pm 0.2$ GPa. Eine Erklärung für die Abnahme der Härte nach dem Aufheizen und wieder Abkühlen der Probe ist auf das Kornwachstum der Probe zurückzuführen.

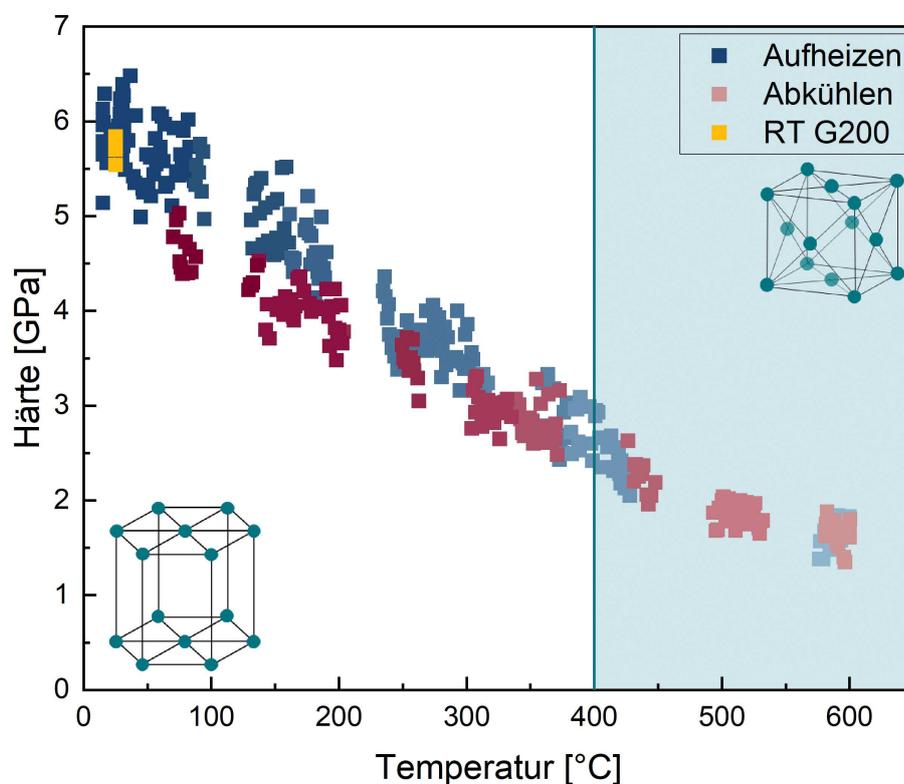


Abbildung 25: Ergebnisse der HTSI-Messungen auf der Co-UFG-Probe.

Die REM-Aufnahme der Berkovich-Spitze nach der Durchführung der HTSI-Messungen auf beiden Proben ist in Abbildung 26 dargestellt und zeigt eine signifikante Verunreinigung der Spitze. Eine Überprüfung mittels EDX zeigte, dass es sich bei der Verunreinigung um Co handelt. Eine Veränderung der Spitzengeometrie, die durch Verschmutzung oder Abstumpfung bedingt ist, hat die Konsequenz, dass die anfänglich festgelegte Spitzenfunktion ihre Gültigkeit verliert. Dies kann eine Verfälschung der Messdaten zur Folge haben.

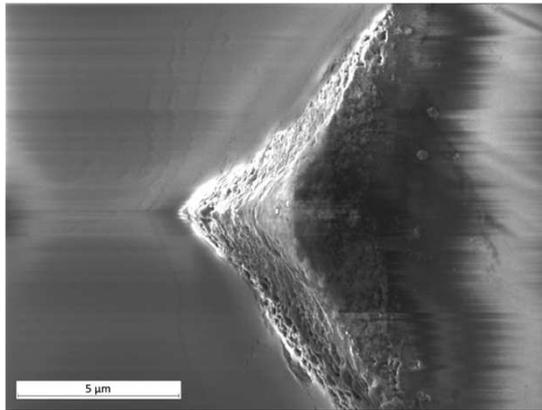


Abbildung 26: REM-Aufnahme (E-T) der verschmutzten Berkovich-Spitze nach den HTSI-Messungen.

Die separate Betrachtung der Phasen des Aufheizens und des Abkühlens der Co-UFG-Probe ist in Abbildung 27 dargestellt. Aufgrund eines Fehlers beim Aufheizen der Probe unmittelbar nach der Umwandlung vom hdg-Gitter in das kfz-Gitter, kann die Abnahme der Härte bei der Umwandlung nicht beobachtet werden. Beim Abkühlen ist zwischen dem kfz-Bereich und dem hexagonalen Bereich eine Härte­differenz von ca. $\Delta H \approx 0.5$ GPa ersicht­lich.

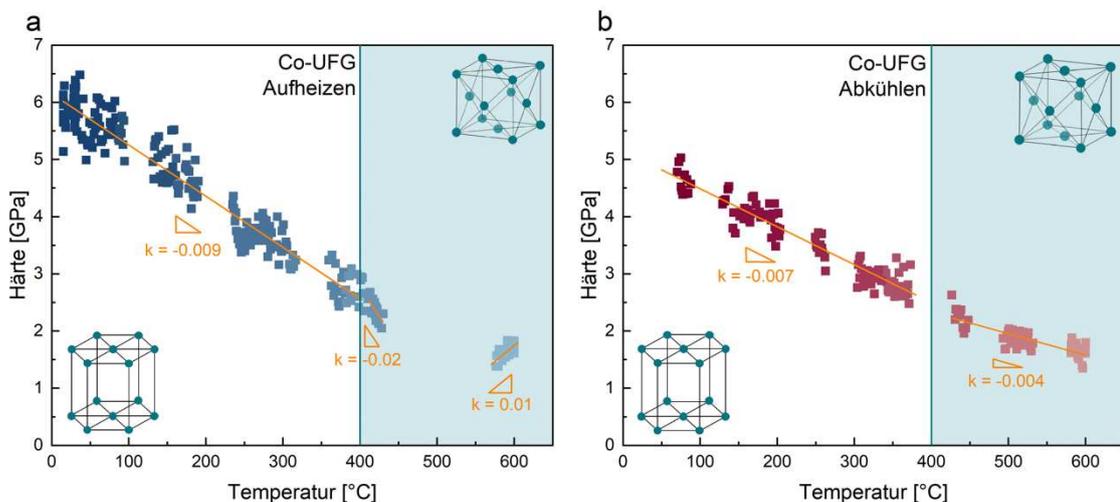


Abbildung 27: Ergebnisse der HTSI-Messungen auf der Co-UFG-Probe beim (a) Aufheizen und (b) Abkühlen der Probe.

Abbildung 28 zeigt den Temperatur- und Härteverlauf der Co-UFG-Probe über den gesamten Messbereich der HTSI-Messung. Im unteren Bereich des Diagramms ist das Aufheizen der Probe dargestellt. In der Mitte des Diagramms ist das Maximum der Temperatur bei minimaler Härte zu erkennen. Der obere Bereich des Diagramms präsentiert den Abkühlvorgang der Probe.

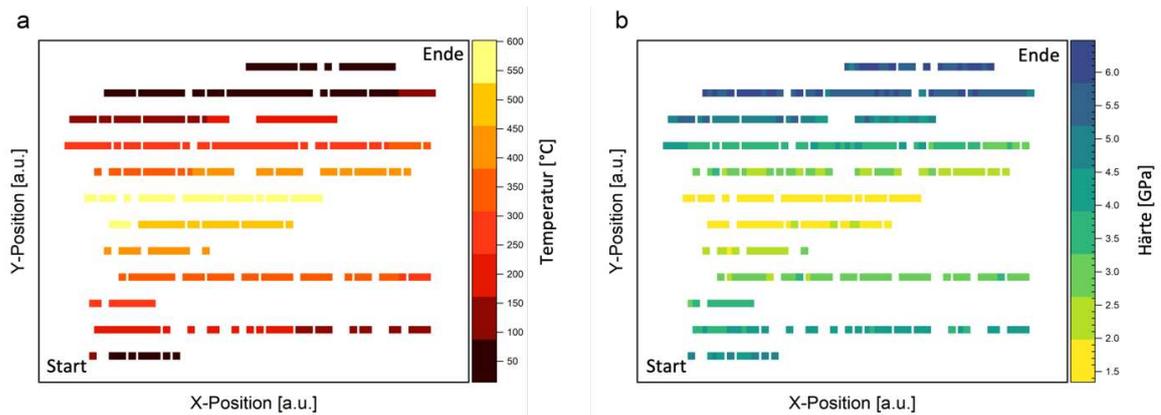


Abbildung 28: Temperatur- und Härteverlauf der Co-UFG-Probe über den gesamten Bereich der HTSI-Messungen.

Infolge der erhöhten Temperatur während der Messungen, ist ein signifikantes Kornwachstum in der Probe zu verzeichnen. Die Co-UFG-Probe wies vor der Methode eine geschätzte Korngröße im zweistelligen Nanometerbereich auf, wie in Abbildung 29 (a) zu erkennen ist. Eine exakte Ermittlung der Korngröße war nicht möglich, da sich die Auflösung des ultrafeinkörnigen Gefüges mittels REM als sehr schwierig erwies. Abbildung 29 (b) präsentiert die Mikrostruktur der gleichen Probe nach der Durchführung der HTSI-Messungen. Es lässt sich eine deutliche Vergrößerung beobachten. Die bimodale Korngrößenverteilung liefert eine weitere Erklärung für die Abnahme der Härte.

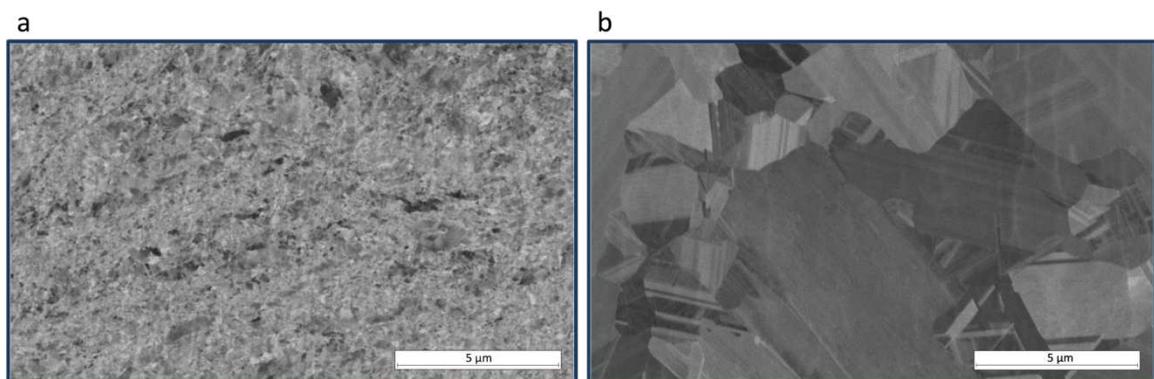


Abbildung 29: REM-Aufnahmen (BSE) der Co-UFG-Probe (a) vor und (b) nach der Durchführung der HTSI-Messungen.

5. Vergleich und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Analyse mittels Röntgenbeugung und energiedispersiver Röntgenspektroskopie nach den HTSI-Messungen präsentiert und diskutiert. Weiters erfolgt ein abschließender Vergleich der Ergebnisse der HTSI-Messungen zwischen der Co-WBH-Probe und der Co-UFG-Probe.

5.1. Röntgenbeugung nach HTSI

Um die Kristallstruktur der Proben nach den HTSI-Messungen zu überprüfen, wurde eine Untersuchung mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Die hexagonale Kristallstruktur konnte für beide Proben erneut bestätigt werden, wie in Abbildung 30 dargestellt. Darüber hinaus wurden die Peaks der kfz-Struktur von Kobalt als Referenz hinzugefügt. Die Positionen der Peaks blieb nach der Durchführung der HTSI-Messungen unverändert, eine Veränderung der Intensität der Proben ist jedoch zu verzeichnen. Diese Beobachtung lässt sich durch das Kornwachstum erklären, welches aufgrund der hohen Temperatur bei der Messung stattfindet.

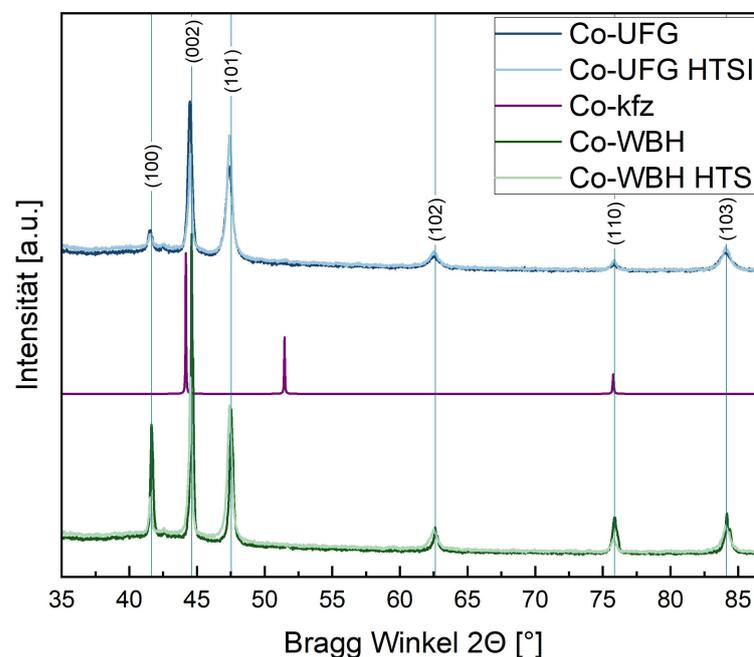


Abbildung 30: Ergebnisse der Untersuchung mittels Röntgenbeugung der Co-WBH-Probe und Co-UFG-Probe nach der Durchführung der HTSI-Messungen.

5.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie nach HTSI

Um eine Verunreinigung der Proben während der HTSI-Messung auszuschließen, wurden die Proben nach der Messung einer Analyse mittels EDX unterzogen. In beiden Zuständen wurde nach den HTSI-Messungen ein erhöhter Anteil an Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) nachgewiesen. Dies lässt den Schluss zu, dass das Vakuum des Hochtemperaturnanoindenter nicht ausreichend ist, um Probenveränderungen zu verhindern. Eine Kontamination mit anderen Elementen kann jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

5.3. Co-WBH vs. Co-UFG

Im Folgenden erfolgt ein Vergleich der mittels HTSI-Messungen ermittelten Ergebnisse, welche sowohl für die Co-WBH-Probe als auch für die Co-UFG-Probe gewonnen wurden. In Abbildung 31 werden die Messergebnisse der (a) Co-WBH-Probe und der (b) Co-UFG-Probe präsentiert. Zu Beginn der Versuche bei Raumtemperatur weist die Co-UFG-Probe eine nahezu doppelt so hohe Härte auf wie die Co-WBH-Probe, mit einer Differenz von ca. $\Delta H_{RT} \approx 3$ GPa. Die Zunahme der Härte bei der Co-UFG-Probe lässt sich anhand der Hall-Petch-Beziehung nachvollziehen [13]. Mit steigender Temperatur ist ein Rückgang der Härte bei beiden Proben ersichtlich. Bei einer maximalen Temperatur von $T_{max} = 600$ °C ist die Härte­differenz der Proben lediglich noch ca. $\Delta H_{600\text{ °C}} \approx 0.2$ GPa.

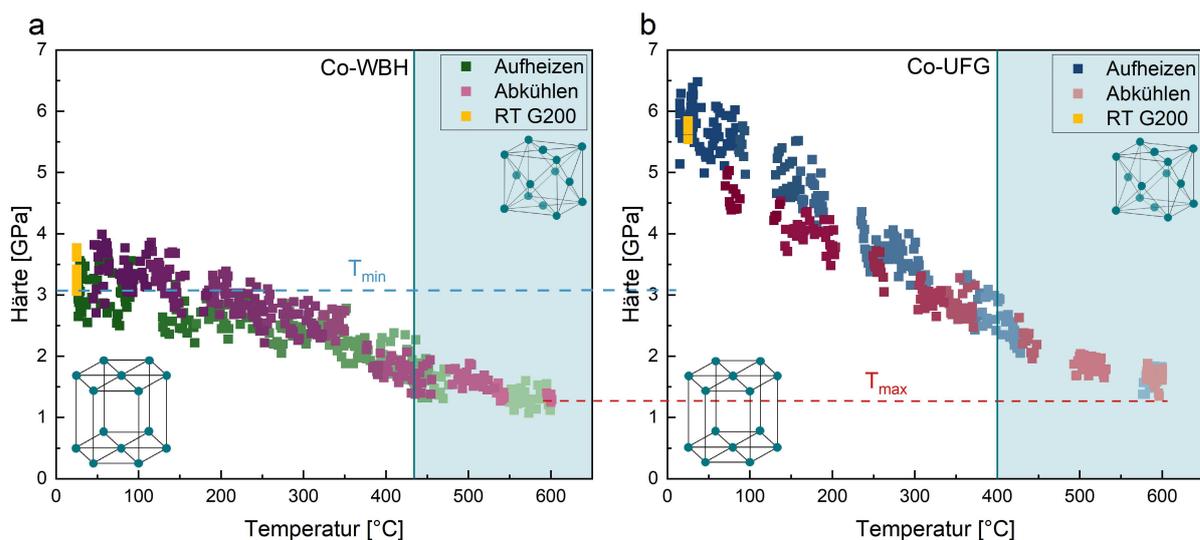


Abbildung 31: Vergleich der Ergebnisse der HTSI-Messungen der (a) Co-WBH-Probe und der (b) Co-UFG-Probe.

Ultrafeinkörnige Materialien neigen bei erhöhten Temperaturen zur Erweichung, da die hohe Dichte an Korngrenzen in diesen Materialien thermisch aktivierte Prozesse wie Kornbewegung und Versetzungsannihilation begünstigt. An den Korngrenzen können sich durch die zusätzliche Wärme leichter strukturelle Veränderungen vollziehen, die Versetzungen abbauen und damit die Härte reduzieren. Diese thermisch aktivierten Prozesse können schon bei niedrigen homologen Temperaturen stattfinden. [40,41]

Die nachfolgende Abbildung 32 zeigt eine grafische Gegenüberstellung der Kraft-Eindringkurven, welche mittels HTSI-Messungen an einer Co-WBH-Probe (a) sowie an einer Co-UFG-Probe (b) ermittelt wurden. Zusätzlich sind die Ergebnisse, die mittels konventioneller Methode an einer Co-WBH-Probe gemessen wurden in (c) dargestellt. Für die Erstellung dieser Abbildung wurden ausgewählte Kraft-Eindringkurven bei ausgewählten Temperaturen herangezogen. Für die HTSI-Messungen wurde eine maximale Eindringtiefe von $h_{\max, \text{HTSI}} = 650 \text{ nm}$ festgelegt, während für die konventionellen Methode ein Wert von $h_{\max, \text{konv}} = 850 \text{ nm}$ gilt.

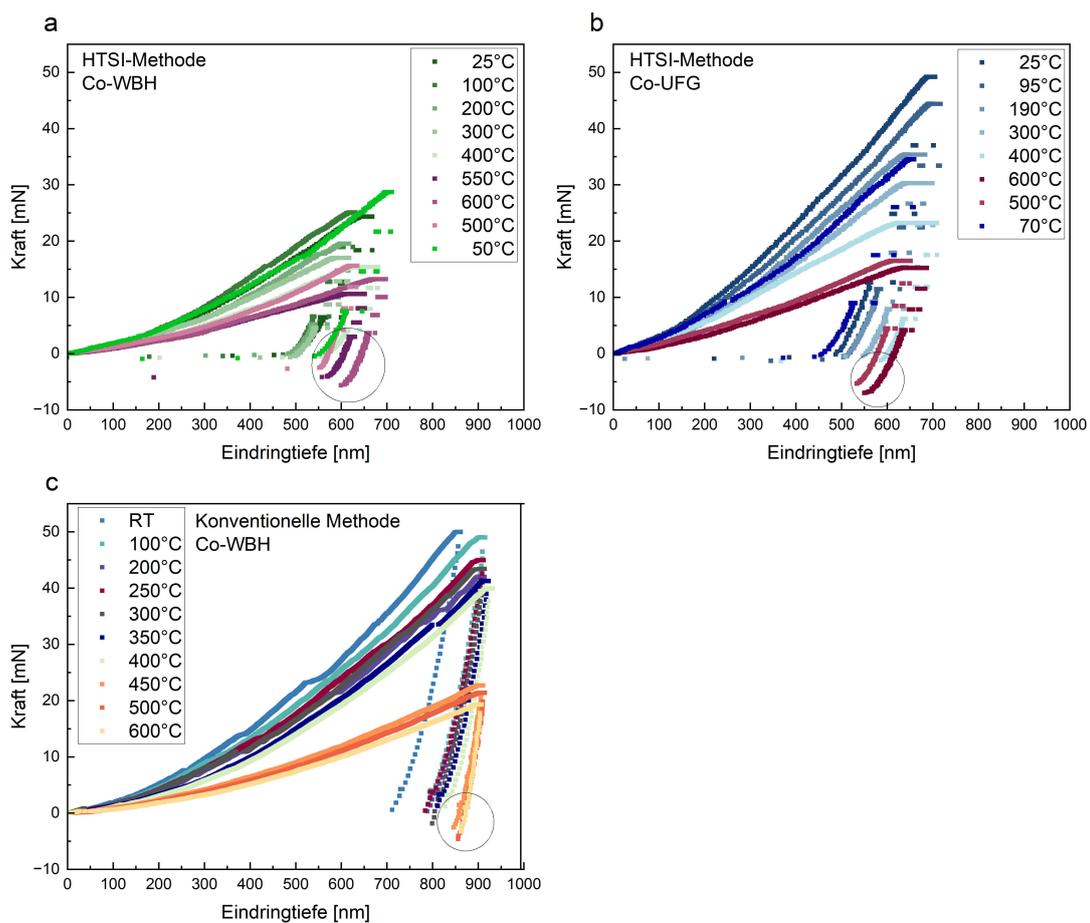


Abbildung 32: Vergleich der Kraft-Eindring-Kurven der (a) HTSI-Messungen auf einer Co-WBH-Probe, (b) der HTSI-Messungen auf einer Co-UFG-Probe und (c) der konventionellen Methode auf einer Co-WBH-Probe.

Die signifikante Abweichung der Kurven bei den HTSI-Messungen ist auf die hohe Geschwindigkeit des Indentierungsvorgangs zurückzuführen, wodurch eine höhere Ungenauigkeit im Vergleich zur konventionellen Methode entsteht. Die exakte Erreichung der maximalen Eindringtiefe gestaltet sich für die HTSI-Messung als Herausforderung. In der Konsequenz resultieren daraus unterschiedliche Belastungsprofile für die jeweiligen Eindrücke.

Ein Vergleich der Kraft-Eindring-Kurven bei RT zeigt, dass die Kraft für die HTSI-Messungen auf der Co-WBH-Probe (a) mit 30 mN deutlich geringer ist als bei (b) und (c) mit einem Wert von 50 mN. Eine Beobachtung, die bei allen drei Zuständen gemacht werden kann, ist die Zunahme der Adhäsion nach der allotropen Umwandlung vom hdg-Gitter in das kfz-Gitter. Die Zunahme der Adhäsion ist in den eingekreisten Bereichen in Abbildung 32 sichtbar. Die maximale Adhäsion wird bei der Co UFG-Probe bei der höchsten untersuchten Temperatur mit einem Wert von 8 mN beobachtet. Des Weiteren lässt sich eine Abnahme der Kraft nach der Umwandlung bei allen Zuständen beobachten. Die mit der konventionellen Methode gemessene Co-WBH-Probe zeigt die deutlichste Abnahme der Kraft mit einem Wert von ca. 20 mN.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die mikromechanische Charakterisierung von Phasenübergängen mittels der neuartigen Hochtemperaturrasterindentations-Methode (engl: High Temperature Scanning Indentation, HTSI). Aufgrund der allotropen Phasenumwandlung von Kobalt bei ca. 430 °C vom hexagonal-dichtest-gepackten (hdg) Gitter in das kubisch-flächenzentrierte (kfz) Gitter, wurde es als zu untersuchendes Material ausgewählt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei verschiedene Zustände gewählt. Der erste Zustand wird in dieser Arbeit als Co-WBH bezeichnet und zeigt Kobalt nach einer Wärmebehandlung, um möglichst große Körner zu erhalten. Der zweite Zustand hingegen zeigt ein ultrafeinkörniges Gefüge und wurde unter Hochdrucktorsion erzeugt. Dieser wird als Co-UFG-Probe bezeichnet.

Im Anschluss an diverse Präparationen der Proben erfolgte eine Analyse der Mikrostruktur. Kobalt gehört zu den hdg-Metallen mit der niedrigsten Stapelfehlerenergie. Dies resultiert in einer hohen Anzahl an Zwillingen in der Mikrostruktur. Zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur erfolgte eine Analyse beider Zustände unter Zuhilfenahme der dynamischen Differenzkalorimetrie. Bei der Co-WBH-Probe konnten definierte endotherme Peaks beobachtet werden, wodurch die Umwandlungstemperatur für diesen Zustand auf einen Wert von 434 °C extrapoliert werden konnte. Bei der Co-UFG-Probe waren die Peaks nur schwer erkennbar, sodass nur ein Peak brauchbar war und keine Extrapolation möglich war. Bei einer Heizrate von 20 °C/min wurde die Umwandlung bei einer Temperatur von 402.5 °C gemessen. Die signifikante Reduktion der endothermen Peaks bei der Co-UFG-Probe lässt sich durch das starke Kornwachstum und die daraus resultierenden exothermen Peaks erklären. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde vor und nach den HTSI-Messungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert. Die Ergebnisse wiesen überwiegend eine Beimengung von Kohlenstoff und Sauerstoff in geringen Mengen auf. Die Kristallstruktur der Zustände wurde vor und nach Durchführung der HTSI-Messungen mittels Röntgenbeugung analysiert. Die Peaks wiesen bei beiden Zuständen eine rein hexagonale Struktur auf.

Des Weiteren wurden bei RT beide Probenzustände einer Untersuchung mit konstanter Dehnrates unterzogen und mit Ergebnissen eines alternativen Messsystems verglichen. Die beiden Systeme unterscheiden sich in erster Linie aufgrund ihrer Dehnrates. Dabei zeigt die Co-UFG-Probe eine signifikant stärkere Abweichung in der Härte sowie im E-Modul. Dies ist auf die erhöhte Dehnratesempfindlichkeit aufgrund der ultrafeinkörnigen Mikrostruktur zurückzuführen. Die signifikante Abweichung der Ergebnisse beider Probenzustände bezüglich ihrer E-Module lässt sich durch die ausgeprägte Anisotropie von Co erklären.

Mithilfe von Dehnratenwechselversuchen wurde die Dehnratenabhängigkeit der Co-WBH-Probe ermittelt. Die Ergebnisse zeigen eine sehr geringe Dehnratenabhängigkeit mit einem Mittelwert von $m = 0.007$, was mit früheren Studien übereinstimmt.

Mithilfe einer sphärischen Indentation wurden die lokalen mechanischen Eigenschaften der Co-WBH-Probe untersucht. Die Spannungs-Dehnungskurven zeigen sogenannte Pop-In-Ereignisse, die den Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten markieren und auf eine hohe Probenqualität hinweisen. Aus den Kurven wurde ein durchschnittlicher E-Modul von $156,95 \pm 10,63$ GPa ermittelt, wobei die Streuung auf die Anisotropie von Co zurückzuführen ist.

Für die HTSI-Messungen wurde eine maximale Temperatur von 600 °C gewählt. Die bei RT untersuchte Co-WBH-Probe wies eine Härte von 3.2 GPa auf. Die Referenzwerte bei RT, welche auf einem anderen Indentationssystem ermittelt wurden, wiesen einen Härtewert von 3.4 GPa auf. Mit steigender Temperatur wurde eine Abnahme der Härte beobachtet, wobei bei Maximaltemperatur ein Wert von 1.5 GPa erreicht wurde. Der Phasenübergang war beim Aufheizen mit einem Härteabfall von 0.9 GPa deutlich erkennbar. Nach dem Wiedererreichen der RT wurde ein Härtewert von 3.6 GPa ermittelt. Die Zunahme der Härte nach den HTSI-Messungen lässt sich durch die Verschmutzung und Abstumpfung der Spitze erklären. Infolge der Modifikation der Spitzengeometrie erleidet die zu Beginn definierte Spitzenfunktion eine Beeinträchtigung ihrer Präzision, was eine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge hat.

Die Co-UFG-Probe weist zu Beginn, mit einem Wert von 6 GPa, eine signifikant höhere Härte als die Co-WBH-Probe auf. Dies ist auf die Festigkeitssteigerung nach der Hall-Petch-Beziehung zurückzuführen. Bei Erreichen der Maximaltemperatur wird eine Härte von 1.6 GPa gemessen, wobei die Differenz zur Co-WBH-Probe lediglich $\Delta H = 0.1$ GPa beträgt. Dies liegt daran, dass ultrafeinkörnige Materialien bei erhöhten Temperaturen zur Erweichung neigen, da die hohe Korngrenzdicke thermisch aktivierte Prozesse wie Kornbewegung und Versetzungsannihilation fördert. Die allotrope Phasenumwandlung ist in diesem Zustand weniger deutlich erkennbar. Die Abnahme der Härte von 1.3 GPa beim Wiedererreichen der Ausgangstemperatur lässt sich durch das Kornwachstum während der Messung zu erklären. Ein Vergleich der Mikrostruktur vor und nach der Messung mittels REM bestätigte diese Aussage.

Ein Vergleich der mittels der HTSI-Messungen erzielten Ergebnisse mit den Resultaten der konventionellen Methode zeigt, dass die hohe Prüfgeschwindigkeit der HTSI-Methode eine Beeinträchtigung der Genauigkeit der Ergebnisse zur Folge hat. Diese fehlende Genauigkeit führt dazu, dass Ergebnisse aufgrund ihrer Fehler teilweise nicht in die Auswertung

einbezogen werden können, was zu einer Lücke in den Ergebnissen führt. Die hohe Prüfgeschwindigkeit führt jedoch auch zu Vorteilen, da die Messdauer deutlich verkürzt wird. Neben der Härte wurde auch der E-Modul der beiden Zustände gemessen. Die Ergebnisse waren jedoch nicht verwertbar und wurden folglich in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Ein weiterer Nachteil der Methode besteht in der starken Abnutzung der Spitze, die durch die hohe Anzahl an Messungen bedingt ist. Dieser Aspekt ist insbesondere im Hinblick auf die Kosten von Relevanz. Ein Nachteil der konventionellen Methode ist, dass bei jedem Indent eine langwierige Anpassung der Temperatur der Spitze und Probe mit sich bringt, bei der bereits Veränderungen im Material stattfinden können. Aus diesem Grund ist die Messung eines ultrafeinkörnigen Gefüges mit der konventionellen Methode nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die HTSI-Methode sich als vielversprechender Ansatz erweist, um in kurzer Zeit einen umfassenden Überblick über den Härteverlauf bei erhöhter Temperatur zu gewinnen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Methode noch nicht hinreichend ausgereift ist, um exakte Ergebnisse zu generieren.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Hawkins, Why we need cobalt, *Applied Earth Science* 110 (2001) 66–70.
- [2] D.G. Barceloux, Cobalt, *Clin Toxicol* 37 (1999) 201–216.
- [3] C. Earl, I.H. Shah, S. Cook, C.R. Cheeseman, Environmental Sustainability and Supply Resilience of Cobalt, *Sustainability* 14 (2022) 4124.
- [4] J. Kappacher, M. Tkadletz, H. Clemens, V. Maier-Kiener, High temperature nanoindentation as a tool to investigate plasticity upon phase transformations demonstrated on Cobalt, *Materialia (Oxf)* 16 (2021) 101084.
- [5] W. Betteridge, The properties of metallic cobalt, *Prog Mater Sci* 24 (1979) 51-142.
- [6] T. Nishizawa, K. Ishida, The Co (Cobalt) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (1983) 387–389.
- [7] T. Ericsson, The temperature and concentration dependence of the stacking fault energy in the Co-Ni system, *Acta Metallurgica* 14 (1966) 853–865.
- [8] R. v Mises, *Mechanik der festen Körper im plastisch-deformablen Zustand*, *Nachr. d. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse* 4 (1913) 582–592.
- [9] S. Suwas, R.K. Ray, “Deformation Textures,” in: *Crystallographic Texture of Materials. Engineering Materials and Processes*, Springer, London, 2014, 95–141.
- [10] P.G. Partridge, The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals, *Metallurgical Reviews* 12 (1967) 189–194.
- [11] M.H. Yoo, C.T. Wei, Slip modes of hexagonal-close-packed metals, *J Appl Phys* 38 (1967) 4317–4322.
- [12] X.Y. Zhang, Y.T. Zhu, Q. Liu, Deformation twinning in polycrystalline Co during room temperature dynamic plastic deformation, *Scr Mater* 63 (2010) 387–390.
- [13] Z.C. Cordero, B.E. Knight, C.A. Schuh, Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals, *International Materials Reviews* 61 (2016) 495–512.
- [14] S.N. Naik, S.M. Walley, The Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals, *J Mater Sci* 55 (2020) 2661–2681.

-
- [15] Y. Li, A.J. Bushby, D.J. Dunstan, The Hall-Petch effect as a manifestation of the general size effect, *The Royal Society Publishing* 472 (2016).
- [16] D. Tabor, *The hardness of metals*, Oxford University Press, 1951.
- [17] F. Mohs, *Grundriss der Mineralogie*, Dresden, 1822.
- [18] B. Heine, *Werkstoffprüfung Ermittlung von Werkstoffeigenschaften*, Carl Hanser Verlag München, 2011.
- [19] C. Anthony, Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd ed., Springer New York Dordrecht Heidelberg London, n.d.
- [20] G. Tiphéne, *High-Temperature Scanning Indentation (HTSI)*, Université de Lyon, 2023.
- [21] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J Mater Res* 7 (1992) 1564–1583.
- [22] H. Hertz, On the Contact of Elastic Solids, *Journal Für Die Reine Und Angewandte Mathematik* 92 (1882) 156–171.
- [23] I.N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Engng Sci* 3 (1965) 47-57.
- [24] A. Leitner, V. Maier-Kiener, D. Kiener, Essential refinements of spherical nanoindentation protocols for the reliable determination of mechanical flow curves, *Mater Des* 146 (2018) 69–80.
- [25] P.M. Sargent, M.F. Ashby, Indentation creep, *Materials Science and Technology* 8 (1992) 594–601.
- [26] W. Nix, H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity, *J Mech Phys Solids* 46 (1998) 411–425.
- [27] V. Maier-Kiener, J. Kappacher, A.S. Ebner, G.J.K. Schaffar, L.A. Lumper, *Übungen zu Werkstoffprüfung, Übungsskript*, Montanuniversität Leoben, n.d.
- [28] 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* 26 (2011) 1421–1430.

-
- [29] M. Sos, G. Tiphene, J.L. Loubet, S. Bruns, E. Bruder, K. Durst, Mechanical softening of CuX alloys at elevated temperatures studied via high temperature scanning indentation, *Mater Des* 240 (2024) 112865.
- [30] C.A. Schuh, C.E. Packard, A.C. Lund, Nanoindentation and contact-mode imaging at high temperatures, *J Mater Res* 21 (2006) 725–736.
- [31] J.M. Wheeler, J. Michler, Indenter materials for high temperature nanoindentation, *Review of Scientific Instruments* 84 (2013) 101301.
- [32] J.B. Wachtman, W.E. Tefft, D.G. Lam, C.S. Apstein, Exponential Temperature Dependence of Young's Modulus for Several Oxides, *Physical Review* 122 (1961) 1754.
- [33] R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014.
- [34] Günter Petzow, "Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen," 6th ed., Gebrüder Bontraeger Berlin, Stuttgart, Deutschland, 1994.
- [35] M. Liu, B. Shi, J. Guo, X. Cai, H. Song, Lattice constant dependence of elastic modulus for ultrafine grained mild steel, *Scr Mater* 49 (2003) 167–171.
- [36] H. Masumoto, H. Saito, M. Kikuchi, Thermal expansion and temperature dependence of Young's modulus of single crystal of hexagonal cobalt, *Science Reports of the Research Institute, Tohoku* 19 (1967) 172–183.
- [37] M. Fine, E. Greener, Internal friction and Young's modulus of hexagonal and cubic cobalt, *Trans. Met. Soc. AIME* 212 (1958) 476.
- [38] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Effect of grain size on strength and strain rate sensitivity in metals, *J Mater Sci* 57 (2022) 5210–5229.
- [39] A. Vinogradov, Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Metals: New Challenges and Perspectives, *Adv Eng Mater* 17 (2015) 1710–1722.
- [40] Y.J. Li, X.H. Zeng, W. Blum, Transition from strengthening to softening by grain boundaries in ultrafine-grained Cu, *Acta Mater* 52 (2004) 5009–5018.
- [41] 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* 67 (2015) 2934–2944.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Mögliche Gleitsysteme in hcg-Metallen, adaptiert von [9]. 3
- Abbildung 2: Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung beschrieben mit dem Modell der Versetzungsanhäufung an den Korngrenzen, adaptiert von [15]. 4
- Abbildung 3: (a) Schematischer Versuchsaufbau für die Nanoindentierung. (A) Probe, (B) Indenter, (C) Lastaufnahmespule, (D) Federn, (E) Kapazitiver Wegsensor adaptiert von [21]. (b) Geometrie der Berkovich-Spitze adaptiert von [20]. 6
- Abbildung 4: (a) Schematische Darstellung einer Kraft-Eindring-Kurve einer Nanoindentierung mit maximaler Last P_{max} und maximaler Eindringtiefe h . Die Tiefe des Eindrucks nach der Entlastung zeigt h_f und S die Steifigkeit. (b) Querschnitt einer indentierten Oberfläche bei Maximallast und nach der Entlastung. h_c kennzeichnet dabei die Kontakttiefe, h_s die Tiefe des elastischen Sink-In. Adaptiert von [21] 6
- Abbildung 5: Querschnitt einer Probe unter Belastung, mit den geometrisch notwendigen Versetzungen in der plastischen Zone, adaptiert von [27]. 10
- Abbildung 6: (a) Schematische Darstellung der Kraft-Eindring-Kurve von Dehnratenwechselfersuchen. Der erste Wechsel erfolgt bei einer Eindringtiefe von 450 nm, der zweite bei 600 nm. Dazugehöriger (b) Härteverlauf und (c) Dehnratenverlauf über die Eindringtiefe. 12
- Abbildung 8: (a) Kraft-Zeit-Kurve der HTSI-Messungen mit den drei Bereichen adaptiert von [29]. (b) Schematische Darstellung der Kraft-Eindring-Kurven eines Werkstoffs bei RT und 250°C adaptiert von [29]. 13
- Abbildung 9: Definition des Probenmaterials. 17
- Abbildung 10: Gliederung der Präparation bezogen auf die Anwendung. 19
- Abbildung 11: Temperaturprofil einer HTSI-Messung gemessen mit einer Berkovich-Spitze aus Diamant. Die Probe wird mit einer Rate von 3 °C/min bis zu einer Temperatur von 600 °C aufgeheizt und anschließend für 30 min gehalten. Im Anschluss folgt das Abkühlen mit einer Rate von 3 °C/min auf RT. 24
- Abbildung 12: Mikrostruktur der Co-WBH-Probe im geätzten Zustand in (a) 10-facher (b) 20-facher und (c) 50-facher Vergrößerung. 25
- Abbildung 13: REM-Aufnahmen (BSE) des Ausgangszustands der (a) Co WBH-Probe und der (b) Co UFG Probe. 26

- Abbildung 14: (a) Mikrostruktur der Co-WBH-Probe mit einer mittleren Korngröße von $d_{50} = 119 \mu\text{m}$. (b) Phasenanteilsbild der Co-WBH-Probe, wobei Rot das hdg-Co und Blau das kfz-Co kennzeichnet. 27
- Abbildung 15: Ergebnisse der Untersuchung mittels Röntgenbeugung der Co-WBH-Probe und Co-UFG-Probe. Die vertikalen, hellblauen Linien kennzeichnen die Netzebenen des hdg-Co an denen es zur Beugung kommt und somit Reflexe entstehen. 28
- Abbildung 16: (a) Endotherme Peaks der Co-WBH-Probe und der Co-UFG-Probe. (b) Extrapolation der On-Set-Temperaturen der DSC-Messungen der Co-WBH-Probe, zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur vom hdg-Gitter in das kfz-Gitter. 29
- Abbildung 16: Ergebnisse der Nanoindentation mit konstanter Dehnrage. Ergebnisse der Co-WBH-Probe zeigen in (a) die Kraft-Eindring-Kurven, in (c) die Härte und in (e) den E-Modul. Ergebnisse Co-UFG-Probe zeigen in (b) die Kraft-Eindring-Kurven, in (d) die Härte und in (e) den E-Modul. 31
- Abbildung 17: Ergebnisse der Dehnragewechselsuche auf der Co-WBH-Probe. (a) Kraft-Eindringkurven der Messungen mit Kennzeichnung der auftretenden Serrationen. (b) zeigt die Ergebnisse der Härte über die Eindringtiefe. (c) zeigt die sichtbaren Verformungszwillinge in der Härte-Eindringtiefe Ergebnisse. 33
- Abbildung 18: Ergebnisse der Kugel-Eindrücke auf der Co-WBH-Probe. (a) zeigt die Kraft-Eindringkurven, (b) die zu Beginn auftretenden Pop-Ins, (c) die Spannungs-Dehnungskurven der Messungen sowie (d) einen Vergleich der Spannungen mit den Ergebnissen von Kappacher et.al. [4]. 34
- Abbildung 19: Aufnahmen der sphärischen Indentation mittels (a) LSCM. EBSD-Aufnahmen der sphärischen Eindrücke als (b) Darstellung der Oberfläche im inversen Polfigur Kontrast und (c) als Bild der mittleren Kornmissorientierung. 36
- Abbildung 20: Härteverlauf über die Temperatur der Co-WBH-Probe während der HTSI-Messung. 37
- Abbildung 21: Detaillierter Härteverlauf beim (a) Aufheizen und (b) Abkühlen der Co-WBH-Probe. 38
- Abbildung 22: Änderung der Temperatur (a) und Härte (b) über die Gesamtzahl der Eindrücke. 39
- Abbildung 23: EBSD-Aufnahmen der Co-WBH-Probe (a) vor und (b) nach der HTSI-Messung. 40
- Abbildung 24: Kumulative Korngrößenverteilung der Co-WBH-Probe vor und nach der HTSI-Messung mit den dazugehörigen d_{50} Werten. 40

Abbildung 25: Ergebnisse der HTSI-Messungen auf der Co-UFG-Probe.	41
Abbildung 26: REM-Aufnahme (E-T) der verschmutzten Berkovich-Spitze nach den HTSI-Messungen.	42
Abbildung 27: Ergebnisse der HTSI-Messungen auf der Co-UFG-Probe beim (a) Aufheizen und (b) Abkühlen der Probe.	42
Abbildung 28: Temperatur- und Härteverlauf der Co-UFG-Probe über den gesamten Bereich der HTSI-Messungen.	43
Abbildung 29: REM-Aufnahmen (BSE) der Co-UFG-Probe (a) vor und (b) nach der Durchführung der HTSI-Messungen.	43
Abbildung 30: Ergebnisse der Untersuchung mittels Röntgenbeugung der Co-WBH-Probe und Co-UFG-Probe nach der Durchführung der HTSI-Messungen.	44
Abbildung 31: Vergleich der Ergebnisse der HTSI-Messungen der (a) Co-WBH-Probe und der (b) Co-UFG-Probe.	45
Abbildung 32: Vergleich der Kraft-Eindring-Kurven der (a) HTSI-Messungen auf einer Co-WBH-Probe, (b) der HTSI-Messungen auf einer Co-UFG-Probe und (c) der konventionellen Methode auf einer Co-WBH-Probe.	46

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Entwicklung der Vickers-Härte und des E-Moduls bei verschiedenen Temperaturen [31].	16
Tabelle 2: Schritte der Wärmebehandlung.	17
Tabelle 3: Parameter für die metallographische Probenpräparation.	18
Tabelle 4: Verwendete Parameter für das elektrolytische Polieren.	19
Tabelle 5: Heizraten für die dynamische Differenzkalorimetrie.	22
Tabelle 6: Deklaration der Verwendung von KI basierten Tools.	iv

Deklaration der Verwendung von KI basierten Tools

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle KI-basierten Werkzeuge zur Unterstützung der sprachlichen Überarbeitung eingesetzt, wobei die Bereiche Grammatik, Übersetzung und Umformulierung berücksichtigt wurden. Die folgende Tabelle 6 gibt Aufschluss über den Umfang des Einsatzes von KI-Tools für die jeweiligen Zwecke. Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf den KI-Beitrag zur jeweiligen Gesamtaufgabe.

Tabelle 6: Deklaration der Verwendung von KI basierten Tools.

Zweck	Prozentsatz	KI-Tool
Grammatik	20 %	DeepL
Übersetzung	30 %	DeepL
Umformulierung	30 %	DeepL