Einfluss der Mikrostruktur auf das Fließverhalten von metallischen Werkstoffen in Mikro- und Nanokavitäten

-Nanoimprinting-



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation vorgelegt von

M.Sc. Paul Braun aus Berlin

Hauptberichterstatter:Prof. Dr.-Ing. Karsten DurstNebenberichterstatterin:Prof. Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger

M.Sc. Paul Braun

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2022 Tag der Einreichung: 01.11.2021 Tag der Disputation: 20.12.2021

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0

Dissertation

Thema: "Einfluss der Mikrostruktur auf das Fließverhalten von metallischen Werkstoffen in Mikro- und Nanokavitäten - Nanoimprinting"

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst Nebenberichterstatterin: Prof. Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt Fachgebiet Physikalische Metallkunde Fachbereich Material- und Geowissenschaften Technische Universität Darmstadt Alarich-Weiss-Straße 2 64287 Darmstadt

Ehrenwörtliche Erklärung gemäß § 22 Abs. 7 APB der TU Darmstadt

Hiermit versichere ich, Paul Braun, die vorliegende Dissertation gemäß § 22 Abs. 7 APB der TU Darmstadt ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Mir ist bekannt, dass im Falle eines Plagiats (§38 Abs.2 APB) ein Täuschungsversuch vorliegt, der dazu führt, dass die Arbeit mit 5,0 bewertet und damit ein Prüfungsversuch verbraucht wird. Abschlussarbeiten dürfen nur einmal wiederholt werden.

Bei der abgegebenen Dissertation stimmen die schriftliche und die zur Archivierung eingereichte elektronische Fassung gemäß § 23 Abs. 7 APB überein.

Darmstadt, den 01.11.2021

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wird das neuentwickelte metallische Nanoimprinting untersucht, welches verspricht robuste Oberflächenstrukturen durch gezielte plastische Verformung herzustellen. Hierzu wurden zylindrische Eindringkörper aus Diamant in Einzelkontaktversuchen verwendet, welche mit Ringkavitäten an den Kontaktflächen versehen waren. Dabei hängen die herstellbaren Strukturen nicht nur von den Werkzeuggeometrien, sondern maßgeblich von den Mikrostrukturen und mechanischen Eigenschaften der Substrate ab. Um ein weites Feld an Mikrostrukturen und Werkzeuggeometrien abzubilden, wurde ein Multiskalenansatz gewählt, in welchem die Werkzeugdurchmesser und Mikrostrukturgrößen in einem weiten Bereich variiert wurden. So wurde der Werkzeugdurchmesser von 1 bis 50 μ m und die Kavitätenbreite zwischen 20 nm und $2,76\,\mu\text{m}$ verändert. Als Substrate wurden hauptsächlich Kupferlegierungen (CuSn5, CuZn5 und CuZn30) in unterschiedlichen Zuständen verwendet. Durch High Pressure Torsion (HPT) wurden minimale Korngrößen von 60 nm und durch Rekristallisation maximale Korngrößen von 277 μ m erreicht. Zusätzlich wurden auch kaltverformte Proben als Substrat verwendet, welche hohe (Großwinkel-)Korngrößen bei einer hohen Versetzungsdichte aufwiesen. Neben diesen Zuständen wurde auch galvanisch abgeschiedenes nanokristallines Nickel (durchschnittliche Korngrößen von etwa 100 nm) in unterschiedlichen Schichtdicken und auch als Vollmaterial untersucht. Durch diese Variationen werden unterschiedliche Fließprozesse in die Werkzeugstrukturen erwartet, welche mithilfe von TEM-Untersuchungen charakterisiert wurden. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass sowohl das Kaltverfestigungsverhalten als auch die Subkorn- bzw. Korngröße die Extrusionseigenschaften beim Nanoimprinting maßgeblich beeinflussen und ein nahezu ideales plastisches Verhalten (keine Kaltverfestigung) zu den höchsten Extrusionen führt. Für Werkstoffe mit einer ausgeprägten Kaltverfestigung wurden für alle Kavitätenbreiten niedrige Extrusionshöhen gemessen. Diese Arbeit demonstriert das Potential eines einfachen Prägeverfahrens zur Erzeugung von Oberflächenmerkmalen auf metallischen Werkstoffen mit einer Breite < 300 nm und einem Aspektverhältnis größer eins. Abschließend konnte mithilfe eines laserstrukturierten Hartmetallwerkzeugs demonstriert werden, dass mithilfe des metallischen Nanoimprintings auch große und somit technisch relevante, Oberflächen strukturiert werden können.

In the context of this work the newly developed metallic nanoimprinting is investigated, which promises to produce robust surface structures by confined plastic deformation. For this purpose, cylindrical diamond indenters with ring cavities on the contact face were used in single contact experiments. The structures that can be produced via nanoimprinting are not only dependent on the tool geometries, but also on the microstructures and mechanical properties of the used substrates. In order to cover a wide range of microstructures and tool geometries, a multi-scale approach was chosen in which the tool diameters and microstructural length scales were varied over a wide range. Tool diameters from 1 to 50 μ m were varied with cavity widths from 20 nm to 2.76 μ m. As substrate, mainly copper alloys (CuSn5, CuZn5 & CuZn30) in different microstructural states were used. By using High Pressure Torsion (HPT) a minimum grain size of 60 nm and by recrystallization a maximum grain size of $277 \,\mu$ m were achieved. In addition, large grain sizes but high dislocation densities, i.e. small subgrain sizes, were tested das well. Further, pulsed electrodeposited nanocrystalline nickel (grain size of roughly 100 nm) in different layer thicknesses and as bulk material was investigated. These variations are expected to result in different flow processes into the tool structures, which were characterized using TEM studies. Experimental results show that both the work-hardening behaviour and the grainor subgrain size have a huge influence on the extrusion properties during the nanoimprinting process. It could be shown in this work that an almost ideal plastic behaviour (no work hardening) leads to the largest extrusion heights. For materials with pronounced strain hardening, low extrusion heights were measured for all cavity widths. This work demonstrates the potential of a simple coining process to produce surface features on metallic materials with a width < 300 nm and an aspect ratio bigger than one. Finally, a laser-structured tungsten carbide-tool was used to demonstrate that metallic nanoimprinting can also be used to structure large, thus technically relevant, surfaces.

Inhaltsverzeichnis

A 1	bkürzung Einlei	sverzeichnis tung und Motivation	VIII 1
2	Grund	dlagen	5
	2.1 I	Mikroumformtechniken	5
	2.2 I	Mikropräge- und Mikroextrusionsprozesse	9
	2.2.1	Zusammenfassung Mikroprägen und dessen Einflussfaktoren	20
	2.3 I	ndentierung mit flachem Zylinder	
	2.3.1	Plastische Zone während der Indentierung	24
	2.3.2	Plastische Zone in dünnen Schichten	26
	2.4 U	Ultrafeinkörnige und nanokristalline Metalle	27
	2.4.1	Herstellung nc Material – resultierende Eigenschaften	28
	2.4.2	Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Metalle	36
	2.5 F	Reibung, Verschleiß und Benetzung von strukturierten Oberflächen	41
	2.5.1	Benetzungseigenschaften	
~	2.5.2	Zusammenfassung Einfluss von Strukturen auf Oberflächeneffekte	
3	Weth	Odik	
	3.1 I	Mikroskopie-Techniken	
	3.1.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	
	3.1.2	Fokussierte ionen-Strani Mikroskopie (FIB)	51 53
	3.1.4	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie	
	27 1	Machanischa Charaktericierung	56
	3.2.1	Härtemessung mithilfe von Nanoindentierung	
4	Exper	imentelle Durchführung	
	41 F	Herstellung der unterschiedlichen mikrostrukturellen Zustände	58
	4.1.1	Herstellung der galvanisch abgeschiedenen Schichten	
	4.1.2	Präparation zur mechanischen Charakterisierung	61
	4.1.3	Präparation zur mikrostrukturellen Charakterisierung	62
	4.2 H	Herstellung der Nanoimprintingwerkzeuge	64
	4.3 H	Herstellung makroskopischer Nanoimprintingtools	66
	4.4 L	Durchführung und Auswertung der Nanoimprintingexperimente	67
	4.5 H	FIB-Präparation von extrudierten Strukturen zur TEM-Analyse	71
5	Ergeb	nisse und Auswertung	73
	5.1 (Charakterisierung der Kupferlegierungen	73
	5.1.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung der Kupferlegierungen	73
	5.1.2	Mechanische Charakterisierung der Kupferlegierungen	75
	5.2 0	Charakterisierung der Nickelschichten	78
	5.2.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung der Nickelschichten	78
	5.2.2	Schichtdickenmessung Nickelschichten	
	5.2.3	wiechamsche Charaktensierung der NICKeischichten	

5.3	Nan	oimprintingexperimente	84
5.3	8.1	Extrusionshöhen	84
5.3	3.2	Entwicklung der Oberflächenstruktur	84
5.3	3.3	Einfluss der Belastungsart	85
5.3	8.4	Nanoimprinting an den Kupferlegierungen	87
5.3	8.5	Nanoimprinting – Vergleich zwischen den Kupferlegierungen	91
5.3	8.6	Extrusionsverhalten unterschiedlicher Schichtdicken (nachgiebiges Substrat)	92
5.3	8.7	Extrusionsverhalten unterschiedlicher Schichtdicken (unnachgiebiges Substrat)	95
5.4	TEM	Untersuchung am 10 μ m Imprint in CuZn30 NC und CW	96
5.5	Stru	kturierung großer Oberflächen	. 106
6 Dis	skussio	n	. 110
6.1	.1	Relative Extrusionshöhe - Vollmaterialien	. 110
6.1	.2	Aktive Verformungsprozesse während des Nanoimprintings	. 115
6.1	.3	FEM: Einfluss von Verfestigung auf das Fließen in die Kavitäten	. 116
6.1	.4	Erreichbare Aspektverhältnisse und Limitierungen des Nanoimprintings	. 118
6.1	.5	Einfluss der Legierungszusammensetzung auf das Extrusionsverhalten	. 120
6.2	Nan	oimprinting in Schichten	. 121
6.2	2.1	Relative Extrusionshöhe als Funktion der Schichtdicke (nachgiebiges Substrat)	. 121
6.2	2.2	Sättigungsextrusionshöhe als Funktion der Schichtdicke	. 122
6.3	Allge	emeiner Einfluss der Werkzeuggeometrien	. 124
7 Zus	samme	enfassung	. 126
Anhang			i
Literatu	rverze	ichnis	i

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Zeichen und Abkürzungen

а	Radius eines zylindrischen Indenters
A_c	projizierte Kontaktfläche
ACOM	Automated Crystal Orientation Mapping
b	Burgersvektor
CG	Coarse Grained - Grobkörnig
CSM	Continious Stiffness Measurement – Kontinuierliche Messung der Steifigkeit
CW	Cold Worked – Kaltverformt
D	Durchmesser
DLC	Diamond Like Coating – diamantähnliche Beschichtung
d_{cav}	Kavitätenbreite
d_{grain}	Korngröße
$d_{subgrain}$	Versetzungssubkorngröße
E_{eff}	effektiv gemessenes E-Modul
E_f	Schicht E-Modul
E-Modul	Elastizitätsmodul
E _{red}	reduziertes E-Modul
E_S	Substrat E-Modul
ETXX	Extrusion Tool, die beiden Nummern –XX- bezeichnen den Durchmesser in μ m
F	Last
FEM	Finite-Elemente-Methode
FG	Fine Grained - feinkörnig
FIB	Focused Ion Beam - fokussierter Ionenstrahl
Н	Härte
h	Eindringtiefe
H _{eff}	gemessene effektive Härte
h _{ext}	Extrusionshöhe
H_f	Schichthärte
h _{ind}	plastische Eindringtiefe
H_{MS}	Mikrosäulenhöhe (Oberflächenstrukturen; Cassie-Baxter- / Wenzel-Benetzung)
HPT	High Pressure Torsion - Hochdrucktorsion
h _{rel}	relative Extrusionshöhe
H_S	Substrathärte
IPF	Inverse Pole Figure
k	Hall-Petch Konstante
LC	Load Controlled - Lastgesteuert

MEMS	mikroelektromechanische Systeme
MST	Mikrosystemtechnologie
n	Hollomon-Verfestigungskoeffizient
NC	Nanokristallin
p_m	Kontaktdruck
PMMA	Polymethylmethacrylat
Р	Abstand zwischen Mikrosäulen
PS	Polystyrol
SPD	Severe Plastic Deformation – hochgradige plastische Verformung
STEM	Scanning-(Raster-)Transmissionenelektronenmikroskop
Т	Temperatur
t	Schichtdicke
T_d	Linienspannung einer Versetzung
TEM	Transmissionenelektronenmikroskop
tKD	transmissionen Kikuchi-Beugung

Griechische Symbole

γ	Scherdehnung
γ_{LG}	Oberflächenspannungen zwischen flüssig - gasförmig
γ_{LS}	Oberflächenspannungen zwischen Flüssigkeit und Feststoff
Υsg	Oberflächenspannungen zwischen Feststoff und Gas
δ	Durchhängen eines Tropfens zwischen Strukturen
Ė	Dehnrate
Е	Dehnung
θ	Querkontraktionszahl des Materials
ϑ_i	Querkontraktionszahl des Indenters
θ	Kontaktwinkel eines benetzenden Tropfens
σ_0	Fließspannung des Einkristalls
σ_y	Streckgrenze
τ	Schubspannung

1 Einleitung und Motivation

In modernen industriellen Anwendungen spielen funktionelle Oberflächen und Mikrobauteile eine immer bedeutendere Rolle. Diese dreidimensionalen Strukturen weisen Geometrien im Bereich weniger Mikrometer oder sogar Nanometer auf. Mikrobauteile finden ihren Ursprung in der Elektronikbranche, wo diese in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) verwendet werden [1-3]. Zudem werden diese Teile ebenfalls in der Mikrosystemtechnologie (MST) sowie in der Mikroantriebstechnik, als auch im medizinischen Sektor angewendet [4]. Neben elektromechanischen Komponenten werden solche Bauteile im Maschinenbau in Miniaturgeräten als Schrauben, Mikrozahnräder oder Federn eingesetzt [5]. Hergestellt werden Mikrobauteile beispielhaft mithilfe von Lithographie, fokussierter Ionenstrahl-Mikroskopie oder Lasertechniken [6-8], welche mit großem technischen Aufwand und so mit hohen Kosten in der Herstellung verbunden sind. Weiterhin zeigen physikalische Oberflächeneigenschaften wie Benetzung oder tribologisches Verhalten eine Abhängigkeit von der mikroskopischen und makroskopischen Oberflächenstruktur [9]. Zur Erzeugung solcher Strukturen können die gleichen Techniken wie zur Erzeugung von Mikrobauteilen wie Lithographie, Laserstrukturierung etc. mit entsprechendem Aufwand oder Beschränkung auf kleine Oberflächen verwendet werden [10-12]. Dies erklärt das große wissenschaftliches Interesse zur Technologien, welche Mikrobauteile Entwicklung neuer es zulassen, und Oberflächenstrukturierungen im technischen Maßstab kostengünstig herzustellen oder neue Geometrien einzuführen. Eine Alternative zu solchen Prozessen bieten Umformtechniken. Diese beruhen darauf, dass unter hohem Aufwand ein Werkzeug hergestellt wird, dessen Form anschließend über Umformprozesse preisgünstig vervielfältigt werden kann. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit die Formung von Oberflächenstrukturen durch gezielte plastische Verformung untersucht werden und die dabei ablaufenden Fließprozesse verstanden werden. Hierzu kommt das metallische Nanoimprinting zum Einsatz, welches zu den Mikroprägeverfahren zählt. Ursprünglich wurde Nanoimprinting zur Strukturierung von Kunststoffen unter erhöhten Temperaturen (oberhalb der Glasübergangstemperatur) entwickelt. Hierzu wurden Werkzeuge aus Silizium verwendet, welche mit Verfahren aus der Halbleitertechnik strukturiert wurden [13, 14]. Diese Siliziumwerkzeuge eignen sich nur eingeschränkt um Metalle zu strukturieren [15-17]. Um Strukturen in ein weites Feld von Metallen mit unterschiedlichen Festigkeiten und auch unter niedrigen Temperaturen prägen zu können, sind Werkzeuge mit sehr hoher Härte notwendig. So wurde das Nanoimprinting mit Werkzeugen aus Diamant von Durst und Ast et al. entwickelt [18, 19]. Als Werkzeug wurden mittels FIB bearbeitete Diamantstempel benutzt und mithilfe eines Nanoindenters in unterschiedliche Werkstoffe gepresst. Hierbei werden plastische Prozesse unterhalb des

Werkzeuges aktiviert und das Material fließt in die Strukturen des Werkzeuges. Dadurch können ohne Materialabtrag dreidimensionale Formen auf der Oberfläche erzeugt werden. Von besonderem Interesse in dieser Arbeit ist die in den Imprintingprozess involvierten Längenskalen. Dazu zählen besonders die Korngrößen der strukturierten Metalle sowie die Geometrien der verwendeten Werkzeuge. Um diesen Prozess in Hinblick auf möglichst hohe Strukturen mit geringen Strukturdurchmessern zu optimieren wurde ein Multiskalenansatz gewählt, wobei die unterschiedlichen Längenskalen in Abbildung 1 zusammengefasst sind.



Abbildung 1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen variierten Längenskalen der verwendeten Materialien als auch der Werkzeuggeometrien, nach [20]

Hierbei werden die Längenskalen des Werkzeuges sowie des verformten Werkstoffes variiert. Werkzeugseitig wird zunächst die Kavitätenbreite (Breiten von 10 μ m auf 20 nm) reduziert, um generell die kleinstmöglich formbaren Strukturen zu finden. Neben den minimal formbaren Strukturgrößen ist auch der gesamte Werkzeugdurchmesser von Interesse. Dieser Durchmesser bestimmt wie groß die Fläche ist, welche in einem Schritt strukturiert werden kann. Das ist besonders im Hinblick auf eine technische Verwendung dieses Prozesses entscheidend. Werkstoffseitig wird im Rahmen hauptsächlich dessen Mikrostruktur verändert. So wird die Korngröße von 60 nm bis 277 μ m verändert und somit um drei Größenordnungen variiert. Die Korngröße hat einen maßgeblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle. So zeigen die untersuchten Metalle mit hohen Korngrößen niedrige Streckgrenzen und darauffolgend eine ausgeprägte Kaltverfestigung. Geringe Korngrößen hingegen führen zu hohen Streckgrenzen und verfestigen unter plastische Verformung nur gering oder nicht. Neben der Variation der einzelnen Komponenten von Werkzeug und Material ist auch deren Kopplung bedeutsam. Besonders die Kombination aus Kavitätenbreite und Korngröße und die sich daraus ergebenden Prägeeigenschaften sind von maßgeblichem Interesse dieser Arbeit.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen besonders folgende Fragestellungen adressiert werden:

Vergleich von nanokristallinen Werkstoffen mit kaltverformten Zuständen

 Die Korngröße beeinflusst das Verfestigungsverhalten der Werkstoffe. Welchen Beitrag leistet das geänderte Verfestigungsverhalten von nc-Materialien im Vergleich zum geänderten Verhältnis von Korngröße zu Kavitätsbreite (*d_{cav}/d_{grain}*)?

Dünne Schichten auf weichem/hartem Substrat:

 Welche Unterschiede gibt es bezüglich freier Verformung und Prägung von Bulkproben im Vergleich zu der Verformung von dünnen Schichten? Erlaubt das Confinement (auf hartem Substrat) in der dünnen Schicht ein stärker ausgeprägtes Fließen in die Mikrokavitäten? Welche Schichtdicken sind notwendig um zum Nanoimprinting günstige Eigenschaften der Schicht auf weichen Substraten nutzen zu können?

Aktive Verformungsmechanismen – Einfluss der Korngröße

• Welche Verformungsvorgänge führen zu einer Extrusion beim Fließen von einzelnen Körnern oder auch im Bereich von Korngrenzen?

Um einen Ausblick auf das Hochskalierungspotential des Nanoimprintingprozesses zu geben, wurde neben den Einzelkontaktmessungen im Nanoindenter an Modellwerkstoffen auch ein Werkzeug zur Strukturierung großer Flächen entwickelt. Es wurde aus feinkörnigem WC-Co Hartmetall hergestellt und mithilfe eines Femtosekundenlasers strukturiert. Als Struktur wurde ein sich kreuzendes Linienmuster gewählt, welches eine säulenartige Struktur auf der Probenoberfläche erzeugt. Diese Struktur wurde gewählt, da sie verspricht sich auf Reib- und Benetzungseigenschaften positiv auszuwirken.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im Grundlagenkapitel wird zunächst der Stand der Technik in Mikroumformprozessen mit Fokussierung auf Prägeverfahren besprochen. Anschließend werden die Fließprozesse beim Indentieren unterhalb eines flachen Eindringkörpers und in Schichtsystemen erklärt. Darauffolgend werden die Herstellung und besonderen mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen beleuchtet. Abschließend werden Oberflächenstrukturen und deren Einflüsse auf Benetzung und Tribologie, sowie dessen Geometrieeinflüsse und deren Optimierungsmöglichkeiten auf besagte Oberflächeneffekte behandelt. Im Kapitel Methodik werden alle in dieser Arbeit verwendeten Mikroskopiemethoden und mechanische Charakterisierungsverfahren besprochen. Auf dem Methodikteil folgt die experimentelle Durchführung in der beschrieben wird, wie die unterschiedlichen Materialien und Werkzeuge hergestellt wurden. Zudem wird in diesem Kapitel erklärt, wie die Imprintingexperimente durchgeführt und ausgewertet wurden. Darauffolgend werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Experimente im Kapital Ergebnisse und Auswertung gezeigt und beurteilt. Im Diskussionskapitel werden die ausgewerteten Ergebnisse zueinander in Relation gesetzt und anhand der unterschiedlichen Einflussfaktoren diskutiert. Im siebten Kapitel wird ein erster Ansatz gezeigt, wie mithilfe von Nanoimprinting große und somit technisch relevante Flächen strukturiert und dessen Benetzungseigenschaften beeinflusst werden können. Abschließend erfolgt eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeit.

2 Grundlagen

Im Grundlagenkapitel werden die theoretischen Hintergründe dieser Arbeit erläutert. Zunächst wird der Stand der Technik im Themengebiet der Mikroumformung und Oberflächenstrukturierungstechniken besprochen. Es wird dargelegt, welche Schlüsse aus diesen Arbeiten gezogen werden können. Anschließend werden die Fließvorgänge während der Indentierung mit einem flachen Eindringkörper und die sich entwickelnde plastische Zone beleuchtet. Diese Methodik wird im Detail behandelt, da diese (entliehen der mechanischen Charakterisierung) dem in dieser Arbeit vorgestelltem metallischen Nanoimprinting sehr ähnelt. Darauffolgend werden die mechanischen Eigenschaften von ultrafeinkörnigen bzw. nanokristallinen Metallen und deren Herstellungsverfahren besprochen. Abschließend werden Benetzungseigenschaften Oberflächen die von und deren Beeinflussung durch Oberflächenstrukturen erörtert. Dieser Teil dient zur Klärung der auftretenden Effekte zwischen Umgebung und Oberflächenstrukturen, welche in späteren Anwendungen durch Strukturierung genutzt werden sollen.

2.1 Mikroumformtechniken

Allgemein wurde bei der Miniaturisierung von Umformprozessen beobachtet, dass Reibeffekte deutlich zunehmen [21, 22]. So konnte für Extrusionsversuche unter Verwendung eines Schmierstoffes ein Anstieg des Reibungskoeffizienten um den Faktor 20 bei Miniaturisierung des Prozesses beobachtet werden [1]. Dies wird besonders deutlich, wenn die Kontaktbedingungen zwischen Werkzeug und Halbzeug betrachtet werden. Die mikroskopischen Oberflächenstrukturen tragen immer deutlicher zur Kontaktsituation bei. Dadurch wird der Einsatz von Schmiermitteln für sehr kleine Verformungsstrukturen erschwert oder unmöglich. Peng et al. nutzt dabei das Verhältnis zwischen rauer Kontaktfläche und projizierter Kontaktfläche λ . Für eine perfekt glatte Oberfläche ist $\lambda = 1$, bei rauen technischen Oberflächen kann λ gegen unendlich laufen. Es konnte mithilfe von FE-Simulationen gezeigt werden, dass für $\lambda < 10$ eine deutliche Abhängigkeit der reellen Kontaktfläche als Funktion des Anpressdruckes (normiert mit der Streckgrenze) auftreten kann. Somit lässt sich ein starker Einfluss auf die resultierenden Reibkräfte beobachten (Abbildung 2) [23].



Abbildung 2: Reale Kontaktfläche zwischen Grund- und Gegenkörper als Funktion des Anpressdruckes normiert mit der Streckgrenze des Materials für unterschiedliche Verhältnisse Rauheit zur projizierten Fläche (λ). Hierbei beischreibt $\lambda = 1$ eine perfekt glatte Oberfläche. Aus dieser Auftragung wird deutlich, dass ab $\lambda < 10$ die reelle Kontaktfläche bei gleichen Anpressdrücken deutlich steigt. Größere reelle Kontaktflächen führen zu höheren Reibkräften [23]. (CC BY-SA 4.0, C. Wang)

Metalle

Neben geometrisch verursachten Reibeeffekten kommt für Metalle hinzu, dass deren Formänderungen über Fließmechanismen wie Versetzungsbewegung und -klettern, Zwillingsbildung, Korngrenzmigration etc. abläuft. Alle diese Prozesse werden stark durch die kristalline Orientierung des Metalls beeinflusst und nehmen ein gewisses Volumen ein [24]. Hinzukommt, dass Metalle aus einer Vielzahl von Kristalliten (Körner) besteht und deren Größen maßgeblich die Verformungsprozesse beeinflussen. Zudem treten besonders bei Metallen Größeneffekte auf, welche die Verformung beeinflussen und so die minimal erreichbaren Strukturgrößen limitieren. Mikrostrukturelle Längenskalen und damit verbundene Größeneffekte kommen besonders zum Tragen, sobald die Werkzeuggeometrien die gleichen Größenordnungen wie die Mikrostrukturen aufweisen. So wird, neben vielen anderen Effekten, ein Übergang vom polykristallinen zum einkristallinen Verhalten erreicht, und die beteiligten beeinflussen maßgeblich Orientierungen der Körner das lokale Verformungsvermögen [1, 25-29]. Zu diesen Effekten kommt hinzu, dass das Verhältnis von Oberflächenkörnern zu Volumenkörnern bei kleinen Maßstäben stark zunimmt, was letztendlich ebenfalls zur Erhöhung der Reibkräfte führt [5, 22]. Dieser Umstand ist in Abbildung 3 veranschaulicht. Dem entgegen steht, dass Oberflächenkörner leichter fließen können, da sie mehr Freiheitsgrade besitzen als Körner im Volumen. So können Gleitsysteme in Oberflächenkörner aktiviert werden, welche in Körner im Volumen durch die sie umgebenden Körner blockiert werden. Durch diesen Effekt wird durch die Zunahme vom Anteil an Oberflächenkörner die Festigkeit des gesamten Körnerverbundes verringert [30]. Zudem findet eine geringere Kaltverfestigung während der Verformung statt, da das Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen als wichtiger Prozess weitestgehend entfällt. Dies liegt darin begründet, dass Versetzungen die Oberfläche unter Bildung einer Stufe leicht verlassen können. Somit findet kein Aufstauen von Versetzungen an der Oberfläche statt. Dieser Effekt wirkt sich positiv auf Mikroumformprozesse aus [31]. Ein weiterer wichtiger Effekt, welcher bei der Miniaturisierung von Umformprozessen auftritt besteht darin, dass bei sehr kleinen Verformungsvolumina nicht nur die angelegten Spannungen, sondern auch deren Gradienten maßgeblich die plastischen Eigenschaften beeinflussen [32]. So konnte eindrücklich gezeigt werden, dass die steilen Spannungs-/Dehnungsgradienten, welche bei solchen kleinskaligen Prozessen auftreten, die Versetzungsdichte deutlich beeinflussen. Diese wiederum wirkt sich maßgeblich auf die Festigkeit des Materials aus [30, 33, 34]. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass kleinskalige Umformprozesse maßgeblich von der Mikrostruktur des verwendeten Substrats, dessen mechanischen Eigenschaften sowie von den Abmessungen der Werkzeuge beeinflusst werden. Typische Umformverfahren, deren Miniaturisierung im aktuellen wissenschaftlichen Fokus stehen, sind Stauchungen, Biegungen, Tiefziehverfahren sowie Prägen und Extrusionsverfahren [1, 35].



Abbildung 3: Veranschaulichung des Anteils von Oberflächenkörnern am Gesamtvolumen als Funktion der Korngröße und des Probendurchmessers [1] (Nachgedruckt aus Geiger, M., et al., Microforming, Cirp Annals-Manufacturing Technology, 50(2): p. 445-462, Copyrigt (2001), mit Erlaubnis von Elsevier)

In Zug- und Biegeversuchen konnte gezeigt werden, dass im Falle von dünnen Folien das Verhältnis von Korngröße zu Foliendicke die Verformungseigenschaften maßgeblich beeinflusst. Diehl et al. zeigte in einer Reihe von Studien diesen Einfluss an Folien mit Dicken von 25 bis 500 μ m aus technisch reinem Aluminium und Kupfer mit unterschiedlichen Korngrößen [36-38]. So konnte nachgewiesen werden, dass bei grobkörnigen Materialien die Streckgrenze für dünnere Folien abfällt. Dieser Effekt wurde hauptsächlich durch die an Bedeutung gewinnende leichtere Verformung von Oberflächenkörnern bei dünnen Folien erklärt. Für alle Korngrößen sank jedoch die Bruchdehnung für kleiner werdende Foliendicken. Ab einer Foliendicke von kleiner als vier Körnern wurde allerdings wieder ein Anstieg der Streckgrenze unter hoher Streuung der Daten beobachtet. Der Anstieg der Festigkeit bei kleiner werdenden Dimensionen wird durch den zunehmenden Einfluss von Dehnungsgradienten, somit Erhöhung der Versetzungsdichte, erklärt. Gleiches wurde in Beobachtungen festgestellt, wobei hier die Rückfederung nach Aufbringen des maximalen Biegemomentes als Charakteristikum dient. Dieses Ergebnis wird beispielhaft an Kupferfolien in Abbildung 4 veranschaulicht. Die Arbeiten zeigen deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften von Metallfolien stark von deren Gefüge abhängen [36-38]. Der gleiche Trend wurde für dünne Folien aus CuZn37 (ähnlich zu einer der in dieser Arbeit untersuchten Legierung) von Li et al. ebenfalls für Biegeexperimente beobachtet [39].



Abbildung 4: Prozentuale Rückfederung nach dem Biegeversuch (bei einem Biegewinkel von α_b 65°) von feinkörnigen und grobkörnigen Kupferfolien unterschiedlicher Dicken. Besonders der feinkörnige Zustand zeigt eine höhere Rückfederung bei sinkender Foliendicke [37]. (Nachgedruckt aus Diehl, A., U. Engel, and M. Geiger, Influence of microstructure on the mechanical properties and the forming behaviour of very thin metal foils, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 47(1-4): p. 53-61, Copyright (2001), mit Erlaubnis von Springer)

Mikrotiefziehprozesse

Neben Biege- und Zugversuchen wurden ebenfalls Mikrotiefziehprozesse an dünnen Folien von einigen Gruppen untersucht. So fanden Dhal et al. [40] für das Mikrotiefziehen von Aluminium die besten Ergebnisse für die kleinsten untersuchten Korngrößen (Abbildung 5). Sie diskutierten, dass in ultrafeinkörnigen Materialien Korngrenzen vermittelte Plastizität vorherrscht und es so zu keiner plastischen Lokalisierung kommt. Wang et al. erforschten den Mikrotiefziehprozess unter Variation der Werkzeuggrößen (0,5 mm, 1 mm und 2 mm) und der Foliendicke (50μ m, 100μ m und 200μ m). Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit der nötigen Tiefziehkräfte sowie der Qualität der tiefgezogenen Teile von der Dicke der Folien und Werkzeugdurchmesser gefunden [41]. Neben Größeneffekten durch Werkzeuggeometrie, Foliendicke und Korngröße beeinflussen weitere Prozessparameter, hauptsächlich Reibung, die Qualität der tiefgezogenen Teile deutlich [42]. Mit der Reduzierung der Reibung durch eine DLC-Beschichtung der Werkzeuge konnten Mikrotassen mit deutlich besseren Oberflächenqualitäten erreicht werden [43].



Abbildung 5: REM-Aufnahmen der tiefgezogenen Mikrotassen für a) 1,23 μ m b) 1,5 μ m c) 3,05 μ m und d) 54,25 μ m Korngröße. Defekte wie Randrisse und Fließfiguren befinden sich am Rand der Mikrotassen, welche bei Korngrößen > 3 μ m zu erkennen sind, am ausgeprägtesten für die grobkörnige Folie [40]. (CC BY-SA 4.0, A. Dhal)

2.2 Mikropräge- und Mikroextrusionsprozesse

Zur Herstellung von Oberflächenstrukturen und Mikrobauteilen werden in der Literatur eine Vielzahl von abtragenden und umformungsbasierten Verfahren beschrieben. Abtragende laserbasierte Verfahren sind zur Strukturierung von Oberflächen auf einer Vielzahl von Materialien möglich und decken typischerweise Flächengrößen von einigen Quadratmillimetern bis zu einigen Quadratdezimetern ab [44]. In der Literatur sind zahlreiche Studien vertreten, welche die günstige Wirkung von laserstrukturierten Oberflächen auf Benetzungs- und Reibungseigenschaften zeigen [10, 45-53]. Einige der Arbeiten verwenden auch eine kombinierte Strukturierungsstrategie, wie z.B. eine Kombination von geprägten Mikro-Vertiefungen (Durchmesser etwa 100 µm) mit einer lasergefertigten Submikrometer-Struktur [54]. Neben diesen Verfahren werden in der Literatur auch Mikrofrästechniken zur Erzeugung von Strukturen in Größenbereich von etwa $100\,\mu\text{m}$ beschrieben [55, 56]. Die Strukturierung Mikrometerbereich Prägewerkzeugen im von mit Mustern im

Mikrometerbereich mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls wurde von McKenzie et al. [57] gezeigt. Diese abtragenden Techniken werden häufig für ebene Fläche genutzt und sind meist diskontinuierliche Prozesse mit begrenztem Upscaling-Potential. Mikroprägeprozesse beruhen hingegen auf der Bildung von Strukturen durch plastischen Materialfluss in Werkzeugstrukturen ohne Materialabtrag [1, 4, 19, 58, 59]. Mikroumformungsprozesse erlauben zudem eine endkonturnahe Fertigung solcher Strukturen in nur einem Prozesschritt.

Nanoimprinting von Kunststoffen

Nanoimprinting ist ein Verfahren, welches im Wesentlichen für Kunststoffe und metallische Gläser entwickelt wurde. Dazu wird hauptsächlich ein über Lithographie strukturierter Si Wafer als Werkzeug zum Strukturieren von Kunststoffen bei erhöhten Temperaturen verwendet [60, 61]. Die Eignung zur Strukturierung von PMMA mithilfe von Nanoimprinting wurde 1999 durch Gottschalch et al. im Anwendungsbereich der Festkörperelektronik untersucht [13]. Dabei wurde ein mithilfe von Lithographie strukturierter Silizium-Stempel mit erhabenen Strukturen auf die Probe mit einem Druck von 100 bar gepresst, über die Glasübergangstemperatur (des Kunststoffes) erwärmt und anschließend unter aufgebrachtem Druck abgekühlt. Durch diesen Prozess konnten Isolationsstege von einigen Mikrometern Breite und Strukturen im Nanometerbereich in die PMMA-Schicht übertragen werden. Gottschalch et al. konnten zeigen, dass die lokale Dichte des Kunststoffes sowie die Planparallelität zwischen Stempel und Probe die Übertragbarkeit stark beeinflussen [13]. Kricka et al. konnten mit Gesenken aus Silizium großflächig zusammenhängende Mikrostrukturen in PMMA durch Imprinten unter erhöhten Temperaturen (T > Glasübergangstemperatur) abbilden (Abbildung 6) [14]. Solche Ergebnisse beweisen eindrücklich, dass diese Techniken es ermöglichen komplexe Strukturen zu erzeugen und durch ein einmalig (unter hohem Kostenaufwand wie Lithographie) erzeugtes Werkzeug zu vervielfältigen.



Abbildung 6: a): Silizium Gesenk (Negativ) und b): damit geprägtes Positiv in PMMA bei erhöhten Temperaturen [14] (Nachgedruckt aus Kricka, L.J., et al., Fabrication of plastic microchips by hot embossing, Lab on a Chip, 2(1): p. 1-4, Copyright (2002), mit Erlaubnis von Royal Society of Chemistry)

Eine weitere Anwendung dieser Technik wurde schon 1998 zur Herstellung von Mikrolinsen in Polystyrol-Schichten auf Glassubstraten als kontinuierlicher Prozess von Heckele at al. entwickelt [62]. Ziel war dabei die optischen Eigenschaften von Linsen zu verbessern und eine Vielzahl darauffolgender Studien [63-65]. Die Herstellung motivierte von Oberflächenstrukturen in Kunststoffschichten auf Glas ist noch heute von hohem wissenschaftlichem Interesse. So zeigten Kurita et al. mit lasergeheiztem Nanoimprinting (über 300°C) im Jahr 2018 die deutlichen technologischen Fortschritte dieser Prozesse [66]. Von Rowland et al. [67, 68] und Cross et al. [69, 70] wurden zylindrische Eindringkörper zur Messung der mechanische Eigenschaften von Polystyrol (PS) charakterisiert. Dabei besaßen die verwendeten Eindringkörper Durchmesser, welche der Größenordnung der vorkommenden Molekülketten entsprachen. Zudem waren einige dieser Eindringkörper mit Kavitäten im Nanometerbereich an den Stirnseiten versehen (parallel zu den in dieser Arbeit verwendeten Werkzeugen). Durch oszillierende Scherbewegung konnte Materialfluss in diesen nanoskaligen Kavitäten erreicht werden [69]. Zusammenfassend stellt das Molekulargewicht, die Glasübergangstemperatur sowie das viskoelastische Fließverhalten die entscheidenden Parameter zur Bildung von Strukturen im Mikrometerbereich (und kleiner) mit Kunststoffen dar.

Nanoimprinting von metallischen Gläsern

Mikrobauteile/strukturen mit hohen Festigkeiten lassen sich mithilfe von Imprinten von (metallischen) Gläsern herstellen. Taktashi et al. konnten mithilfe von Silizium-Gesenken bei erhöhten Temperaturen Stege mit steilen Wänden, scharfen Kanten und geschwungenen Formen in Pyrex Glas herstellen (Abbildung 7 a) Gesenk und d) geformte Struktur) [71]. Zr-basiertes metallisches Glas wurde von Zhang et al. als Substrat zum Imprinting verwendet und formte darauf dreieckige, runde und rechteckige Anordnungen von erhabenen Strukturen mit Durchmessern zwischen 50 und 200 μ m (Abbildung 7 b) und e)). Einen anwendungsbezogenen Ansatz verfolgten Wang et al. und zeigten, dass mit dem Prägen von metallischen Gläsern bei erhöhten Temperaturen auch die Herstellung von Zahnrädern möglich ist. Sie zeigten ein Zahnrad mit einem Durchmesser von 2,2 mm und einer sehr scharf abgebildeten Kontur, welches sie mit einem Gesenk aus Silizium herstellen konnten (Abbildung 7 c) Gesenk und f) Bauteil) [72].



Abbildung 7: a) Silizium-Gesenk und d) mit diesem Gesenk geformte Struktur in Pyrex Glas [73]; b) und e): in Zr-basiertem metallischem Glas eingeprägte erhabene Strukturen [74]; c): Silizium-Gesenk und f) damit geformtes Mikro-Zahnrad mit einem Durchmesser von 2,2 mm aus Zr-basiertem metallischem Glas [72] (Nachgedruckt aus Zhang, X., et al., An experimental investigation and modeling of micro array replication with Zr-based bulk metallic glass using a hot embossing process, International Journal of Machine Tools and Manufacture, 117: p. 11-22, Copyright (2017) / He, J.J., et al., The precision replication of a microchannel mould by hot-embossing a Zr-based bulk metallic glass, Intermetallics, 21(1): p. 50-55, Copyright (2012) / Wang, D., et al., Superplastic micro-forming of Zr65Cu17.5Ni10Al7.5 bulk metallic glass with silicon mold using hot embossing technology, Journal of Alloys and Compounds, 484(1): p. 118-122, Copyright (2009), mit Erlaubnis von Elsevier)

Eine dem Nanoimprinting ähnliche Technik ist die Rückwärts-Mikroextrusion. Hierbei befindet sich das zu verformende Material in einer Kammer, in welche das Strukturwerkzeug gedrückt wird. Dieses Werkzeug besitzt ein Loch, durch welches das Material gedrückt wird und so die gewünschte Geometrie erhält. Mit dieser Methode haben Saotome et al. ebenfalls zahnradähnliche Geometrien mit metallischen Gläsern geformt. Als Material für das Extrusionsgesenk wurde ein LiO_2 -SiO $_2$ -Glas verwendet, welches lithographisch mit Löchern zwischen 100 und 200 μ m Durchmesser in Form von Zahnrädern versehen wurde. Anschließend wurde das metallische Glas schrittweise durch diese Löcher extrudiert. Ergebnisse dieser Arbeit werden in Abbildung 8 gezeigt [75]. Die Formung von Oberflächenstrukturen mithilfe von Imprintingprozessen wurde in den Arbeiten von Saotome et al. [76, 77] und Jang et al. [78] an unterschiedlichen metallischen Gläsern fokussiert. In diesen Arbeiten wurden Werkzeuge mit Kavitäten von Breiten einiger Mikrometer verwendet und somit sehr kleine Strukturen in die verwendeten Gläser unter erhöhten Temperaturen geformt.



Abbildung 8: REM-Aufnahmen der von Saotome et al. verwendetes a) Mikro-Gesenk und b) der damit extrudierten Strukturen in metallischem Glas [75] (Nachgedruckt aus Saotome, Y. and H. Iwazaki, Superplastic backward microextrusion of microparts for micro-electro-mechanical systems, Journal of Materials Processing Technology, 119(1): p. 307-311, Copyright (2001), mit Erlaubnis von Elsevier)

Nanoimprinting von Metallen

Im Rahmen dieser Arbeit interessieren besonders die in der Literatur vorgestellten Prägeverfahren. Unter Prägen wird hier das Fließen von Material in (negative) Werkzeuggeometrien entgegen der Belastungsrichtung verstanden. Der gleiche Prozess wird in dieser Arbeit als (metallisches) Nanoimprinting bezeichnet. Als Werkzeuggeometrien können Löcher, Linien oder kompliziertere Geometrien verwendet werden. Die Möglichkeit der Bildung von Oberflächenstrukturen im Mikrometerbereich auf grobkörnigem Kupfer, Aluminium, Messing und Stahl mithilfe von Prägewerkzeugen aus Silizium konnten Bohm et al. im Jahre 2001 zeigen. Eine dieser extrudierten Strukturen (in Zn78Al22) ist in Abbildung 9 zu sehen. Dabei erreichten sie eine gute Abbildung des Werkzeuges und beobachteten, dass durch höhere Umformdrücke eine bessere Übertragbarkeit erreicht wurde. Die maximalen Drücke wurden in diesem Fall durch die mechanischen Eigenschaften des Werkzeugmaterials limitiert. Die kleinsten geformten Strukturen lagen in Größenordnungen von etwa $10 \,\mu$ m [15]. Mit vergleichbaren Strukturen konnten Grützmacher et al. zeigen, dass durch Prägen geformte Kanäle genutzt werden können, um gezielt Schmiermittel auf technischen Oberflächen zu verteilen [79].



Abbildung 9: REM Aufnahmen einer komplexen in Zn78Al22 kalt eingeprägten Struktur [15] (Bohm, J., et al., Micro-metalforming with silicon dies, Microsystem Technologies, 7(4): p. 191-195, Copyright (2001), mit Erlaubis von Elsevier)

Kim et al. verwendeten für Prägeexperimente ultrafeinkörniges (500 – 800 nm) Mg-9Al-1Zn als Substrat. Zum Prägen wurden Werkzeuge aus Silizium mit V-förmigen Linien sowie pyramidalen Strukturen benutzt. Unter erhöhten Temperaturen von 200°C bis 300°C konnten die Werkzeuggeometrien durch das Material ausgefüllt und so erhabene Strukturen auf der Oberfläche erzeugt werden. Diese Strukturen sind im Querschliff und in gekippten REM-Aufnahmen in Abbildung 10 gezeigt [16].



Abbildung 10: REM-Aufnahmen vom Querschliff V-förmiger Linienstrukturen (a) – (c) und Linienstrukturen auf der Oberfläche in unterschiedlichen Vergrößerungen. (g) – (i) zeigen REM Aufnahmen von pyramidalen Strukturen auf der Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen, geprägt in UFG Mg-9Al-1Zn. (a) – (c) zeigen die Linienstrukturen im Querschliff. [16] (Nachgedruckt aus Kim, W.J., S.J. Yoo, and H.K. Kim, Superplastic microforming of Mg–9Al–1Zn alloy with ultrafine-grained microstructure, Scripta Materialia, 59(6): p. 599-602, Copyright (2008), mit Erlaubnis von Elsevier)

Einen ähnlichen Ansatz wie Kim et al. verfolgten Xu et al. mit einem Werkzeug aus Silizium, versehen mit Linienkavitäten von 5 bis $100 \,\mu\text{m}$ Breite. Ebenfalls bestand das Gesenk aus einer flachen Platte mit einer Vielzahl von Linienkavitäten. Als Substrat wurde in dieser Arbeit ECAP verformtes Aluminium mit Korngrößen von etwa $1 \,\mu\text{m}$ bis rekristallisiertes Aluminium mit

Korngrößen von etwa 300 μ m verwendet. Unter Aufbringen einer Last von 5 kN wurde bei einer Kavitätenbreite von $50\,\mu\text{m}$ eine Extrusionshöhe von etwa $10\,\mu\text{m}$ in ECAP verformtem Aluminium bei einer Temperatur von 150°C erreicht. Unter Erhöhung der Temperatur auf 250°C konnten deutlich höhere Extrusionshöhen geformt werden. Zusätzlich wurde in dieser Studie neben Einflüssen wie Kraft und Temperatur ebenfalls ein Zeiteinfluss beobachtet. So wurden nach 300 s geringere Extrusionshöhen erreicht als nach 600 s Haltezeit unter Last. Auch in dieser Studie wurde ein deutlicher Einfluss der Mikrostruktur auf die Extrusionshöhe beobachtet, wobei das ECAP verformte Aluminium deutlich höhere Extrusionen als das grobkörnige Aluminium erreicht. Dies wird besonders durch den Vergleich der grobkörnigen (a) und ECAP verformten (b) Probe in Abbildung 11 deutlich. Auch konnte eine Abhängigkeit der Kavitätenbreite und das Verhältnis Kavitätenbreite zu Korngröße beobachtet werden, was in Abbildung 11 (c) illustriert ist. Es wurde beobachtet, dass bei der $5 \mu m$ Kavität (fünffacher Korndurchmesser) deutlich geringere Extrusionshöhen, normiert auf die Kavitätenbreite, erreicht werden. Ab Kavitätenbreite vom 10fachen des Korndurchmessers ist kaum noch eine Abhängigkeit von der Kavitätenbreite zu beobachten. Die Extrusionshöhe, normiert mit der Kavitätenbreite, bleibt in etwa konstant. [17]



Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Extrusionsversuche an (a) grobkörnigem und (b) ultrafeinkörnigem (ECAP verformten) Aluminium bei einer Kavitätenbreite von $25 \,\mu$ m; (c) relative Füllhöhe (d_{cav}/h_{ext}) als Funktion der Kavitätenbreite [17] (Nachgedruckt aus Xu, J., et al., Micro hot embossing of microarray channels in ultrafine-grained pure aluminum using a silicon die, Journal of Materials Processing Technology, 225: p. 375-384, Copyright (2015), mit Erlaubnis von Elsevier)

Wang et al. fanden eine ähnliche Abhängigkeit der Korngröße unter Verwendung eines Werkzeuges ebenfalls mit Linienkavitäten. Hierbei wurde ein Minimum der Extrusionshöhe für Korngrößen im Bereich der doppelten Kavitätenbreite beobachtet (Abbildung 12 a)). Bei Verkleinerung oder Vergrößerung der Kavität steigt die erreichbare Extrusionshöhe. Dieser Größeneffekt verschwindet, wenn die Kavitätenbreite 10mal größer als der Korndurchmesser ist. Es stellt sich ein makroskopisches Verformungsverhalten ein [80]. In einer späteren Studie von Wang et al. wurde ein Minimum im Füllvermögen gefunden, wenn die Korngröße gleich der Kavitätenbreite ist. In dieser Arbeit wurden Korngrößen von 50 μ m bis 200 μ m verwendet. Weiterhin wurden für Kavitäten größer als 300 μ m keine Größenabhängigkeiten mehr

beobachtet. Dieser Effekt wurde von Wang mit dem zunehmenden Einfluss von Oberflächenkörnern auf das Fließverhalten bei einer Verringerung der Kavitätenbreite diskutiert (Abbildung 12 b)) [81]. In einer Arbeit aus 2018 wurde ebenfalls von Wang et al. unter Verwendung 254 μ m breiter Linienkavitäten und Nickel mit Korngrößen zwischen 23 bis $490\,\mu\text{m}$ als zu verformendes Material die geringste Formfüllung gefunden, wenn 2,4 Körner in die Breite der Kavität passen [82]. Stellin et al. zeigten mit $300\,\mu\text{m}$ dicken Folien (ohne Berücksichtigung der Korngröße) aus rostfreiem Stahl und Kupfer-Beryllium Legierungen das Prägen in 200 μ m breite Linienkavitäten [83]. Neben der Variation der Werkstoffeigenschaften wie z.B. Korngröße beeinflussen auch die Prozessführung des Imprintingprozesses die Abformbarkeit. Dies wird durch die Arbeit von Shimizu et al. [84] veranschaulicht, die den Einfluss der Korngröße (Cu mit Korngrößen zwischen $11 \,\mu\text{m}$ und $45 \,\mu\text{m}$) auf das Fließverhalten in 200 µm breite Kavitäten untersuchten. Sie beobachteten, dass mit abnehmender Korngröße die Oberflächenrauigkeit der gebildeten Strukturen abnimmt. Die Überlagerung von Ultraschallschwingungen während der Lastaufbringung verbessert die Oberflächenqualitäten der Strukturen und Übertragbarkeit deutlich. Diese Ergebnisse wurden auf Reduktion der Reibung durch die Schwingung während der Lastaufbringung zurückgeführt. Ein ähnliches Ergebnis in Kombination mit einer Verringerung der Umformkräfte wurde von Wang et al. in einem Mikroschneideprozess mit Kupferfolien beobachtet [85].



Abbildung 12: Extrusionshöhe, normiert auf die Kavitätenbreite als Funktion der Korngröße, ebenfalls normiert auf die Kavitätenbreite. [80]; b) Veranschaulichung der Zunahme von Oberflächenkörnern bei Verringerung der Kavitätenbreite. [81] (CC BY-SA 4.0, C.J. Wang / Nachgedruckt aus Wang, C.J., et al., Size effects of the cavity dimension on the microforming ability during coining process, Journal of Materials Processing Technology, 187: p. 256-259, Copyright (2007), mit Erlaubnis von Elsevier)

Ein Werkzeug aus Diamant im Mikrokontakt zur Erzeugung einer Lochstruktur in grobkörnigem Titan wurde von Greer et al. verwendet. Hierzu wurde eine Anordnung von diamantenen Säulen mit einem Durchmesser von 200 nm benutzt. Diese wurden in das Titan gepresst und erzeugten so eine Lochstruktur mit einer scharfen Abbildung des Werkzeuges und Tiefen von etwa 100 nm [86]. Durst et al. [18] verwendeten im Jahre 2010 einen pyramidalen Diamanten, auf dem mithilfe eines FIB-Mikroskopes eine flache Stirnseite geschnitten wurde. Diese Kontaktfläche wurde wiederum mit einer Ringkavität mit einer Kavitätenbreite von 350 nm versehen, welche in Abbildung 13 a) gezeigt ist. Dieses Werkzeug wurde in eine Vielzahl von unterschiedlichen Metallen mit stark variierenden Korngrößen zwischen 20 nm bis zum Einkristall mithilfe eines Nanoindenters gepresst. Zur Beurteilung des Formfüllungsvermögens der Kavitäten wurde die Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe aufgetragen und die Steigung dieser Auftragung ausgewertet. Dabei fanden Durst et al. als maximale Steigung einen Wert von 0,16 für ultrafeinkörniges Nickel mit geringem Unterschied zum nanokristallinen Nickel. Diese Steigung sinkt deutlich mit steigender Korngröße. So konnte in dieser Arbeit eine deutliche Abhängigkeit der Korngröße gezeigt und der generelle Trend ermittelt werden, dass mit einer kleineren Korngröße bei konstanter Kavitätenbreite höhere Extrusionen erreicht werden [18]. Eine auf dieser Arbeit aufbauende Studie wurde von Ast und Durst im Jahre 2013 erarbeitet [19]. Auch in ihr wurde ein Gesenk aus Diamant verwendet. Das Gesenk war ein FIBgefertigter flacher Zylinder, dessen Stirnseite mit Ringkavitäten versehen war, wobei dessen äußerer Ring eine Kavitätenbreite von 650 nm aufwies (Abbildung 13 b)). In dieser Studie wurde die Korngröße von 80 nm bis zum Einkristall variiert. Das Werkzeug wurde mithilfe eines Nanoindenters in die Proben gedrückt [19].



Abbildung 13: a) abgeschnittener Berkovich-Indenter mit Ringkavität [18]; b) zylindrisches diamantenes Nanoimprintingwerkzeug mit Ringkavitäten [19] (Nachgedruckt aus Durst, K., et al., Microimprinting of nanocrystalline metals - Influence of microstructure and work hardening, Journal of Materials Processing Technology, 210(13): p. 1787-1793, Copyright (2010) / Ast, J. and K. Durst, Nanoforming behaviour and microstructural evolution during nanoimprinting of ultrafine-grained and nanocrystalline metals, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 568: p. 68-75, Copyright (2013), mit Erlaubnis von Elsevier)

In der Arbeit aus 2010 [18] wurde mit der 350 nm Kavität eine maximale Extrusionshöhe von etwa 145 nm für nanokristallines Nickel erreicht. Hingegen konnte in der Arbeit aus 2013 eine Extrusionshöhe für nanokristallines Nickel von etwa 300 nm (bei 650 nm Kavitätenbreite) erzielt werden [19]. Somit ergibt sich in diesen beiden Arbeiten durch eine Verdopplung der Kavitätenbreite eine Verdopplung der maximal erreichten Extrusionshöhe. Schon beim Vergleich dieser beiden Studien wird deutlich, dass in diesen Geometriedimensionen Größeneffekte das Abformvermögen auch im Mikrokontakt stark beeinflussen. Eine Abhängigkeit der Korngröße auf das Extrusionsverhalten konnte ebenfalls in der Arbeit von Ast und Durst [19] nachgewiesen werden. Es fällt in diesen beiden Arbeiten auf, dass ein leichter

relativen Extrusionshöhe von nanokristallinen Anstieg der zu ultrafeinkörnigen Mikrostrukturen zu verzeichnen ist. In der Arbeit aus 2010 wird dieser Trend bei einer Korngröße von 20 nm auf 1 μ m [18] und in der Arbeit aus 2013 von 80 nm auf 1,2 μ m [19] beobachtet. Jedoch zeigen beide Arbeiten eindrücklich, dass deutlich geringere Extrusionshöhen erreicht werden, wenn die Körner deutlich größer als die Kavitätenbreite sind [18, 19]. Die gefügeabhängige Extrusionshöhe wird in beiden Arbeiten hauptsächlich durch das Verfestigungsverhalten der untersuchten Werkstoffe diskutiert. So führt eine geringere Kaltverfestigung zu einer kleinen plastischen Zone unterhalb des Werkzeuges [28], was wiederum die plastische Verformung auf ein kleines Volumen in der Nähe der Kavitäten beschränkt und so den Fluss des Materials in diese begünstigt [18, 19]. Da in beiden Arbeiten gepulst galvanisch abgeschiedenes Nickel verwendet wurde, müssen auch Segregationen an den Korngrenzen betrachtet werden, welche die mechanischen Eigenschaften stark beeinflussen [87], besonders nach deren Wärmebehandlung (Versprödung der Korngrenzen) [88, 89]. Die direkte Verknüpfung der mechanischen Eigenschaften und Extrusionshöhen konnten durch FEM-Simulationen von Durst et al. [18] gezeigt werden. Hier folgten die experimentellen Ergebnisse dem gleichen Trend wie die FEM-Ergebnisse. In der späteren Arbeit von Ast und Durst wurden neben dem Verfestigungsverhalten besonders die unterschiedlichen denkbaren Verformungsprozesse beachtet. Sie wirken sich maßgeblich auf die Oberflächenqualität der erzeugten Strukturen aus. Im Falle, dass die Korngröße sehr viel größer als die Kavitätenbreite ist, stellt sich ein Einkristallverhalten ein. Für Korngrößen, welche der Kavitätenbreite entsprechen, kann ein Oligokristallverhalten und für nanokristalline Mikrostruktur ein Polykristallverhalten angenommen werden. Die dabei ablaufenden Prozesse, wie von Ast und Durst diskutiert, sind in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Bei der Einkristallverformung dominiert Versetzungsplastizität und, getrieben durch die Dehngradienten unterhalb des Indenters, die Extrusionsbildung. Im Falle von feinkörnigen Mikrostrukturen kann es zur starken Bildung von Subkornstrukturen unterhalb des Werkzeugs kommen, wodurch die Körner segmentiert werden, um das Fließen in die Kavitäten zu ermöglichen. Wird hingegen eine nanokristalline Mikrostruktur verwendet (polykristallines Verhalten), können neben Versetzungsbewegungen Vorgänge wie Korngrenzgleit- und Kornrotationsprozesse eine wichtige Rolle spielen. Zudem kann es zur Elongation der Körner innerhalb der Kavitäten kommen [19]. Neben den mechanischen Eigenschaften der Materialien ist besonders die Bildung der plastischen Zone unterhalb des Stempels von besonderer Bedeutung, welche im Detail unter Absatz 2.3.1 beschrieben ist. Diese wird wiederum maßgeblich sowohl von den mechanischen Eigenschaften des Materials als auch durch die Geometrie des Stempels beeinflusst. So konnte Ast mithilfe von FE-Simulationen zeigen, dass die Extrusionsbildung deutlich beeinflusst werden kann, wenn eine Kavität auf der Kontaktfläche mit unterschiedlichen Abständen zum Mittelpunkt positioniert wird. Seine Simulationen ergaben, dass mit wachsendem Abstand zum Mittelpunkt die relative Extrusionshöhe deutlich gesteigert werden kann [90].



Abbildung 14: Schematische Darstellung der Verformungsmechanismen während des Nanoimprintings an a) grobkörnigem b) feinkörnigem c) nanokristallinem Material [19] (Nachgedruckt aus Ast, J. and K. Durst, Nanoforming behaviour and microstructural evolution during nanoimprinting of ultrafinegrained and nanocrystalline metals, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 568: p. 68-75, Copyright (2013), mit Erlaubnis von Elsevier)

Eine weitere Methode zur Bildung von Oberflächenstrukturen durch Prägen ist das Oberflächenhämmern. Bei dieser Methode wird ein Hammerkopf mit hoher Geschwindigkeit und Frequenz auf die Oberfläche beschleunigt und diese verformt [58]. Bleicher et al. verwendeten einen strukturierten Hammerkopf und stellten damit runde erhabene Oberflächenstrukturen mit einem Durchmesser von 40 μ m und einer Höhe von etwa 20 μ m her [91]. Analytisch konnten Trauth et al. zeigen, dass durch solche erhabene elliptischen Geometrien die strukturierten Oberflächen deutlich verbessert werden konnten [92, 93].

2.2.1 Zusammenfassung Mikroprägen und dessen Einflussfaktoren

Eine Zusammenstellung von Studien, welche sich mit dem plastischen Materialfluss von metallischen Werkstoffen in kleine Kavitäten beschäftigen, ist in Tabelle 1 gezeigt.

Studie	Jahr	Strukturgrößen	Korngrößen	Gesenkwerkstoff
Bohm et al. [15]	2001	2 - 200 µm	$>10\mu\mathrm{m}$	Silizium
Wang et al. [80]	2007	$40 - 120 \mu m$	$40-120\mu m$	WC/Co
Kim et al. [16]	2008	$30-100\mu m$	$1-10,5\mu\mathrm{m}$	Silizium
Durst et al. [18]	2010	350 nm	20 nm - SX	Diamant
Lechner et al. [91]	2012	$40\mu\mathrm{m}$	nicht gegeben	Werkzeugstahl
Ast et al. [19]	2013	650 nm	80 nm - SX	Diamant
Xu et al. [17]	2015	$5-100\mu\mathrm{m}$	$1-300\mu m$	Silizium
Shimizu et al. [84]	2015	$200 \ \mu \mathrm{m}$	$11-45\mu\mathrm{m}$	WC/Co
Wang et al. [81]	2016	$50 - 500 \mu m$	$13-490\mu\mathrm{m}$	WC/Co
Wang et al. [82]	2018	$254\mu\mathrm{m}$	$23 - 490 \mu m$	WC/Co

Tabelle 1: Zusammenfassung der Studien, welche sich mit dem Mikroprägen von metallischen Werkstoffen beschäftigt haben.

Die bisherigen Studien, welche das kleinskalige Prägen von Metallen fokussieren, verwendeten meist ein Werkzeug zur Strukturierung von grobkörnigen Metallen mit unterschiedlichen Korngrößen (Tabelle 1). Der in dieser Arbeit fokussierte Ansatz des Nanoimprinting-Prozesses verwendet hingegen einen weiten Bereich von Korngrößen und Werkzeuggeometrien, wodurch sich eine Multi-Skalen Variation ergibt (Abbildung 1). Darüber hinaus werden neben der Verwendung nanokristalliner Werkstoffe für den Umformprozess auch kaltverformte Proben mit einer Versetzungssubkornstruktur eingesetzt. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass eine geringe Korngröße hilfreich für den Umformprozess ist. Jedoch ist die Erzeugung nanostrukturierter Werkstoffe relativ aufwendig. Durch Kaltverformung hingegen können Subkornstrukturen im Bereich von 0,5 μ m Durchmesser relativ einfach in vielen Legierungen eingebracht werden. Die Kaltverformung wird in vielen Verarbeitungsschritten von Metallen genutzt, wodurch eine direkte Integration der Kaltverformung in einem Nanoimprinting-Schritt denkbar ist. Zudem wird im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von dynamischen und statischen Belastungen auf den Nanoimprinting-Prozess analysiert.

Allgemein können aus der Literatur folgende maßgebliche Einflüsse für kleinskalige metallische Verformungsprozesse zusammengefasst werden:

Reibeffekte zwischen Gesenk und Probenmaterial:

Eine Vielzahl von Arbeiten konnten deutliche Größeneffekte der Reibung zeigen [1, 5, 21-23, 42]. Besonders die Veränderung des Verhältnisses von realer und projizierter Kontaktfläche beeinflussen maßgeblich die Reibkräfte [23]. Bei der Miniaturisierung von Umformprozessen nimmt jedoch zwangsläufig das Verhältnis von realer zu projizierter Kontaktfläche (λ) zu. Wenn dieses Verhältnis klein wird ($\lambda = 1$, für perfekt glatte Oberflächen), nimmt die reelle Kontaktfläche schon bei niedrigen Normaldrücken sehr stark zu. Hingegen müssen für raue Oberflächen ($\lambda > 100$) hohe Kontaktdrücke aufgebracht werden, damit die gleiche reelle Fläche im Kontakt steht [23]. Wenn ein Prozess in mikroskopische Größenordnungen verkleinert wird, sinkt automatisch λ . Da jedoch die Reibkräfte direkt von der reellen Kontaktfläche beeinflusst werden, steigen diese um einen Faktor von bis zu 20 für mikroskopische Prozesse im Vergleich zu makroskopischen [1]. Diese können durch eine dynamische Prozessführung (z.B. überlagerte Oszillation) erheblich verringert werden [84, 85]. Zudem führt eine dynamische Prozessführung zu höheren Oberflächenqualitäten bei kleinskaligen metallischen Verformungsprozessen [84, 85]. Neben der Prozessführung können auch Beschichtungen wie DLCs verwendet werden um Reibung zu reduzieren, was für Mikrotiefziehprozesse gezeigt wurde [43].

Korngrößeneffekte:

Die Korngröße hat einen maßgeblichen Einfluss auf das mechanische Verhalten der Metalle während der Verformung. Zudem existieren korngrößenabhängige Größeneffekte besonders dann, wenn die zu verformenden Volumina die gleiche Größenordnung wie die Mikrostruktur aufweisen [1-5]. Bei der Miniaturisierung von Umformungsprozessen verändert sich das Materialverhalten von zunächst einem polykristallinem zu einem olygol-/ oder monokristallinen Verhalten, was in stark anisotrope Verformungseigenschaften mündet [1, 19, 25-29]. Neben diesem Effekt nimmt bei kleinskaligen Verformungsprozessen das Verhältnis von verformtem Volumen zur Oberfläche deutlich zu, was wiederum die Reibkräfte erhöht [1]. Neben diesem Reibeffekt gewinnt der Einfluss von Oberflächenkörnern an Bedeutung, was die Festigkeit des verformten Volumens herabsetzt [30, 31]. Dem wirkt entgegen, dass bei diesen Verformungsprozessen Dehngradienten deutlich steiler werden, wodurch sich die Versetzungsdichte erhöht und somit die Festigkeit steigert [30, 33]. Außerdem haben eine Vielzahl von Arbeiten gezeigt, dass die geformten Strukturen schlechte Oberflächenqualitäten aufweisen, sobald bei kleinskaligen Verformungsprozessen nur eine geringe Zahl an Körnern beteiligt ist. Als Maß zur Beschreibung des Einflusses der Korngröße in solchen Verformungsprozessen hat sich das Verhältnis von Korngröße zur Strukturgröße als geeignet erwiesen. So zeigte sich, dass beim Biegen dünner Folien die Kornzahl, bezogen auf die Foliendicke, als Maß geeignet ist [36-39]. Ein gleicher Trend wurde für Extrusions-/Prägeversuche gefunden. In solchen Prozessen kann die Kavitätenbreite, bezogen auf die Korngröße, als Maß des mikrostrukturabhängigem Größeneffektes, genutzt werden [15-19, 80, 81, 84, 91].

2.3 Indentierung mit flachem Zylinder

Der in dieser Arbeit vorgestellte metallische Nanoimprintingprozess basiert auf der Nutzung eines Nanoindenters mit einem flachen zylindrischen Eindringkörper. Um den Prozess des Nanoimprintings zu begreifen, ist es daher wichtig die Erkenntnisse aus der Materialcharakterisierung mithilfe eines flachen zylindrischen Eindringkörpers zu verstehen. Im Falle eines solchen Eindringkörpers wird eine typische Last-Eindringkurve, wie sie in Abbildung 15 c) gezeigt wird, beobachtet, welche aus einem elastischen und einem elastischplastischen Bereich besteht.



Abbildung 15: a) Abgeflachter zylindrischer Eindringkörper vor Aufbringung der Last, b) unter aufgebrachter Last, nach [94]. c) Last-Eindring-Kurve für einen solchen Eindringkörper mit elastisch/elastisch-plastischer Verformung gefolgt von einer elastischen Entlastung. h_r ist die verbleibende Eindrucktiefe, h_{max} ist maximale Eindringtiefe unter maximal aufgebrachter Last P_{max} , h_e ist die maximale elastische Eindringtiefe [95]. (Nachgedruckt aus Fischer-Cripps, A.C., Nanoindentation, Springer New York, Copyright (2013), mit Erlaubnis von Springer)

Anschließend folgt der Entlastungsast, welcher als rein elastisch angesehen und mit der Sneddon-Gleichung (1) beschrieben werden kann [95]:

$$F = 2aE_{red}h\tag{1}$$

Darin ist *F* die aufgebrachte Last, *a* der Radius des Indenters, E_{red} das reduzierte E-Modul und *h* die Eindringtiefe. Da die Kontaktfläche durch den zylindrischen Indenter während des Eindringens konstant bleibt, folgt der Entlastungsast der gleichen Steigung wie der elastische Belastungsast. Jedoch führen lokale plastische Prozesse durch Fehlpassungen dazu, dass der Belastungsast nicht rein elastisch ist. Aus diesem Grund wird die Steifigkeit als Steigung des Entlastungsastes bestimmt:

$$S = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h} = 2aE_{red} \tag{2}$$

Sie liefert einen direkten Zusammenhang zwischen reduziertem E-Modul und der Steigung. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Steigung ein gut zugänglicher und belastbarer Parameter ist. Pharr, Oliver und Brotzen [96] zeigten, dass Gleichung (2) für alle axialsymmetrischen Eindringkörper gilt (für den Ausdruck über die Kontaktfläche $a = \sqrt[A]{\sqrt{\pi}}$). $\frac{dP}{dh}$ ist gleich der Steifigkeit und über die Sneddon-Gleichung mit dem reduziertem E-Modul verknüpft [94]:

$$S = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h} = 2E_{red} \frac{\sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}} \tag{3}$$

Das reduzierte E-Modul besteht wiederum aus den E-Modulen des Indenters E_i und des untersuchten Materials E sowie der Querkontraktionszahl des Indenters ϑ_i und des Materials ϑ [96]:

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{(1-\vartheta^2)}{E} + \frac{(1-\vartheta_i^2)}{E_i}$$
(4)

Neben diesen Erkenntnissen konnten Riccardi und Montanari zeigen, dass durch die konstante Kontaktfläche im Falle eines flachen zylindrischen Eindringkörpers der mittlere Kontaktdruck p_m linear von der Eindringtiefe abhängt (für rein elastischen Kontakt), ähnlich zur Gleichung (1) [94]:

$$p_m = \frac{2Eh}{\pi a(1-\vartheta^2)} \tag{5}$$

Diese Formel ähnelt auffällig dem Hookschen Gesetz ($\sigma = \varepsilon E$) und liefert daher eine Relation zwischen Indentation mit flachem Zylinder und einem Druckversuch [97]. Somit kann die durch die Indentation eingebrachte (elastische) Dehnung ε durch Gleichung (6) abgeschätzt werden [94]:

$$\varepsilon = \frac{2h}{\pi a(1 - \vartheta^2)} \tag{6}$$

Durch (6) wird deutlich, dass mit einem flachen zylindrischem Eindringkörper, im Gegensatz zu selbstähnlichen Eindringkörpern (z.B. Berkovich Geometrie, Absatz 3.2.1), mit steigender Eindringtiefe die Dehnungen in der plastischen Zone gesteigert werden [94]. Hierbei skalieren die resultierenden Dehnungen mit dem Radius des Eindringkörpers. Dies bedeutet, dass mit sehr kleinen Radien schon nach geringen Eindringtiefen hohe Dehnungen erreicht werden.

2.3.1 Plastische Zone während der Indentierung

Bei Aktivierung plastischer Prozesse unterhalb des Eindringkörpers bildet sich ein Volumen aus, in welchem die plastische Verformung stattfindet. Dieses Volumen wird als plastische Zone bezeichnet [94] und bildet sich radialsymmetrisch um den Eindringkörper aus. Für einen flachen Eindringkörper wird die plastische Zone in Abbildung 16 gezeigt. Durch die Radialanteile in der Spannung, welche mit den Druckspannungen wechselwirken, entstehen sehr hohe plastische Dehnungen am Rand des Eindringkörpers. Diese theoretischen Überlegungen konnten mithilfe von FE-Simulationen von elastisch ideal-plastischem Materialverhalten bestätigt werden (Abbildung 16 a)) [94]. Experimentelle Bestätigungen der Simulation konnten unter anderem durch Murthy et al. [98] gefunden werden. Die durch Murthy et al. beobachteten Härtesteigerungen (als Maß der Verfestigung) unter einem Abdruck sind in Abbildung 16 b) dargestellt.



Abbildung 16: a) Von Mieses äquivalente plastische Dehnungen unterhalb eines flachen zylindrischen Eindringkörpers (elastisch – ideal plastisches Materialverhalten) dargestellt in Isolinien [94]; b) aufaddierte Dehnungsfelder über die gesamte Eindringtiefe eines flachen zylindrischen Eindringkörpers in Kupfer (stark kaltverfestigendes Material – nicht ideal plastisch) [98]. (Nachgedruckt aus Murthy, T.G., et al., Deformation field heterogeneity in punch indentation, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 470(2166): p. 20130807, Copyright (2014), mit Erlaubnis von Royal Society / Riccardi, B. and R. Montanari, Indentation of metals by a flat-ended cylindrical punch, Materials Science and Engineering: A, 381(1-2): p. 281-291, Copyright (2004), mit Erlaubnis von Elsevier)

Murthy et al. unterteilen die experimentell beobachtete plastische Zone in vier unterschiedlichen Regionen, welche ebenfalls in Abbildung 16 b) kenntlich gemacht sind [98]:

I) Tot-Metall Zone: Sie liegt direkt unter dem Eindringkörper und hat ein halbkreisförmiges Erscheinungsbild. In diesem Volumen wird eine nur sehr geringe plastische Verformung erreicht. Das Gefüge wird nur geringfügig verändert (Abbildung 17 a)). Der Radius dieser Zone entspricht etwa der Hälfte bis Dreiviertel des Indenterradius.

- II) Unter der unter I) beschriebene Zone befindet sich stark verformtes Material. In ihr verfeinern die Körner und sind tangential zur plastischen Zone gestreckt (Abbildung 17 b)). In diesem Bereich kann ein Anstieg der Härte gemessen werden.
- III) Am stärksten wird das Material an den Rändern des Indenters verformt. Diese hohe Verformung spiegelt sich durch einen starken Anstieg der lokalen Härte in dieser Region experimentell messbar wider. Die Körner in diesem Bereich sind stark gestreckt und stehen orthogonal zur freien Oberfläche (Abbildung 17 c)). Direkt an den Kanten biegen sich diese um die Kanten des Eindringkörpers und folgen anschließend der Form der plastischen Zone. Diese umgibt radial die Zone I.
- IV) Als Zone IV verstehen Murthy et al. eine Übergangzone zwischen verformtem und unverformtem Material ohne genau bestimmbare Grenzen. Diese ist in Abbildung 16 b) als grüne Zone, in der die Härte leicht angestiegen ist, zu erkennen. Das Gefüge entspricht in diesem Bereich dem der Zone I (Abbildung 17 d)).



Abbildung 17: Inverse Polfiguren von EBSD-Messungen der unterschiedlichen Bereiche unterhalb des flachen Indenters. Von a) nach d) ist die Zone I bis IV gezeigt. Entnommen aus [98]. (Nachgedruckt aus Riccardi, B. and R. Montanari, Indentation of metals by a flat-ended cylindrical punch, Materials Science and Engineering: A, 381(1-2): p. 281-291, Copyright (2004), mit Erlaubnis von Elsevier)

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die plastischen Vorgänge im Material stark von der Geometrie des Eindringkörpers und der Eindringtiefe bzw. der aufgebrachten Last abhängen. Deren Größe (bei gleicher Geometrie und Eindringtiefe/Last) wird hauptsächlich von den Materialeigenschaften bestimmt. In der zuvor diskutierten Arbeit von Murthy et al. [98] wurde grobkörniges Kupfer verwendet, das eine geringe Streckgrenze mit einer starken Verfestigung im plastischen Bereich aufweist. Dies wird auch durch die deutliche Härtesteigerung in der plastischen Zone (Abbildung 16 b)) ersichtlich. So wird die Größe der plastischen Zone maßgeblich von dem Verfestigungsverhalten der Materialien sowie deren E-Modul und Streckgrenze beeinflusst. Stark verfestigende Materialien wie das grobkörnige Kupfer erreichen eine große plastische Zone. Materialien, welche eine sehr geringe Verfestigung während der plastischen Verformung erfahren, bilden hingegen nur eine kleine plastische Zone. Diese Erkenntnis ist gut an der Plastizität rund um einen Vickerseindruck, wie in Abbildung 18 gezeigt, zu erkennen [28, 99].



Abbildung 18: Erscheinung des verbleibenden plastischen Eindruckes eines Vickers-Indenters inklusive Andeutung der plastischen Zone eines a) stark verfestigenden Materials und b) eines Materials ohne Verfestigung [99] (Nachgedruckt aus Manika, I. and J. Maniks, Characteristics of deformation localization and limits to the microhardness testing of amorphous and polycrystalline coatings, Thin Solid Films, 208(2): p. 223-227, Copyright (1992), mit Erlaubnis von Elsevier)

Auch für den Nanoimprintingprozess spielt die Größe der plastischen Zone eine maßgebliche Rolle. Wird eine Material mit einer geringen Kaltverfestigung gewählt, wie in Abbildung 18 b), beschränkt sich die Plastizität auf ein kleines Volumen. Somit sind für solche Materialien höhere Extrusionen zu erwarten. Ähnliche Prozesse wurden schon von Durst et al. und Ast et al. zur Erklärung ihrer Ergebnisse angeführt [18, 90].

2.3.2 Plastische Zone in dünnen Schichten

Neben Bulkmaterialien wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die Extrusionseigenschaften von dünnen Schichten charakterisiert. Hierbei ist die Idee die guten Eigenschaften von beispielweise nanokristallinem Nickel auf konventionellen Werkstoffen als dünne Schicht zu nutzen. Um diese Beobachtungen einordnen und diskutieren zu können, werden die Erkenntnisse aus den Härtemessungen von dünnen Schichten herangezogen. Bei der Messung mechanischer Eigenschaften auf solchen Schichten wird je nach Situation (Schichtdicke und/oder Eindringtiefe) eine Kombination von Schichtmaterial und Substrat gemessen, wobei der Substrateinfluss mit steigender Eindringtiefe zunimmt [100, 101]. Dies zeigt schon in erster Beschreibung ein komplexes Wechselspiel aus Schichteigenschaften und Stützwirkung der Schicht und/oder des Substrates. Wie zuvor diskutiert, haben diese jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf das Nanoimprintingverhalten, weswegen im Folgenden diese Effekte mehr im Detail beleuchtet werden.

Wie bekannt ist, skaliert die Größe der plastischen Zone während einer Härtemessung mit der Eindringtiefe. In dieser plastischen Zone findet die plastische Verformung des Materials statt, welche somit entsprechend die mechanischen Kennwerte bestimmt. Welche Eigenschaften ein Material während des Nanoimprintings zeigt, hängt dementsprechend ebenfalls von der
plastischen Zone unterhalb des Werkzeuges ab. Um die positiven Eigenschaften für den Nanoimprintingprozess einer Schicht nutzen zu können, muss die Plastizität sich auf die Schicht beschränken. Hierzu muss das Substrat eine ausreichend hohe Stützwirkung besitzen. Panich et al. untersuchten die Entwicklung der plastischen Zone von Schichtsystemen mithilfe der Finite Elemente Methode. Es konnte gezeigt werden, dass sich die plastische Zone zunächst rein im Schichtmaterial (harte Schicht auf weichem Substrat) befindet. Bei weiterer Erhöhung der Last/Eindringtiefe erstreckt sich die plastische Zone bis in das Substrat. Der Übergang der plastischen Zone in das Substrat ist stark von den elastischen sowie plastischen Eigenschaften der Schicht, des Substrates und deren Grenzfläche beeinflusst. Bei weiterer Erhöhung der Last/Eindringtiefe ist die plastische Zone im Substrat so groß, dass die plastische Verformung fast ausschließlich vom Substrat getragen wird (Abbildung 19) und es zu einem Sink-In kommt. Hingegen ist im entgegengesetztem Fall, einer weichen Schicht auf einem harten Substrat, die plastische Zone auf das Schichtmaterial begrenzt und es kommt zur Pile-Up Bildung am Rand des Eindringkörpers [102, 103]. Dies ist besonders interessant, da es im Falle eines solchen Schichtmaterials als Bulkmaterial zu einem Sink-In kommen könnte, weil in nun eine geringe Härte mit einer hohen Kaltverfestigung in Verbindung gesetzt wird.



Abbildung 19: Modellierung eines Schichtsystems mit einer harten Schicht und einem weichen Substrat bei unterschiedlichen Eindringtiefen und davon abhängige Entwicklung der plastischen Zone: a) $0,1 \mu m$; b) $0,3 \mu m$; c) $0,5 \mu m$ [102] (Nachgedruckt aus Panich, N. and Y. Sun, Effect of penetration depth on indentation response of soft coatings on hard substrates: a finite element analysis, Surface and Coatings Technology, 182(2-3): p. 342-350, Copyright (2004), mit Erlaubnis von Elsevier)

2.4 Ultrafeinkörnige und nanokristalline Metalle

Es hat sich gezeigt, dass kleine Korngrößen besonders gute Abformbarkeiten in Mikroprägeprozessen zeigen. Dies gilt dann, wenn die starke Beeinflussung der Reibung vernachlässigt wird und die Härte und das E-Modul des Werkzeuges viel größer als die des Substrates ist. Die mechanischen Eigenschaften der zu verformenden Metalle werden maßgeblich von deren Mikrostruktur beeinflusst. Zudem kommen im Falle der Miniaturisierung noch mikrostrukturabhängige Größeneffekte ins Spiel. Sie und die damit einhergehenden Eigenschaften werden im folgendem Absatz unter besonderer Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen besprochen.

2.4.1 Herstellung nc Material – resultierende Eigenschaften

Zur Herstellung von nanokristallinen Metallen steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Beginnend mit "top down"-Methoden, welche grobkörnige Metalle als Ausgangszustand verwenden und in diese durch z.B. hochgradige Umformung so hohe Defektkonzentrationen einbringen, bis die Metalle ein ultrafeinkörniges oder nanokristallines Gefüge aufweisen. Neben diesen existieren auch "button up"-Methoden, welche ausgehend von Schmelzen oder amorphen Metallen durch Kristallisation nanokristalline Werkstoffe erzeugen. Eine weitere wichtige Methode ist die gepulste galvanische Abscheidung, womit durch gezielt geführte Prozessparameter ein nanokristalliner metallischer Niederschlag erreicht werden kann [104]. Die unterschiedlichen Herstellungsmethoden resultieren in verschiedenen Eigenschaften des Korninneren und besonders der Korngrenzen. Aus diesem Grund weisen nanostrukturierte Werkstoffe mit gleichen Korngrößen, aber unterschiedlichen Herstellungsverfahren, voneinander abweichende mechanische Eigenschaften auf. In den folgenden Abschnitten wird auf die in dieser Arbeit genutzten Herstellungsverfahren eingegangen. Die damit einhergehenden Eigenschaften werden beleuchtet.

2.4.1.1 Galvanische Abscheidung

Die Galvanotechnik hat eine lange Tradition in den Ingenieurswissenschaften und Technik welche Prozesse umfasst, bei denen durch Anlegen einer elektrischen Spannung Metallatome auf einer leitenden Oberfläche abgeschieden werden. Diese Schichten werden hauptsächlich als Korrosionsschutz verwendet, jedoch kann über lange Abscheidedauern Blechmaterial (auch als Galvanoplastik bezeichnet) etc. hergestellt werden [105]. Üblicherweise werden bei der Galvanik zwei Elektroden in einen gemeinsamen Elektrolyten getaucht und eine elektrische Spannung zwischen diesen angelegt. Ein schematischer Aufbau einer solchen galvanischen Elektrolysezelle ist in Abbildung 20 a) dargestellt. Hierbei werden die Metallatome der Anode (Pluspol) durch die angelegte elektrische Spannung oxidiert und diese im Elektrolyten gelöst. Das zu beschichtende Material wird als Kathode geschaltet. Durch das hier angelegte negative Potential werden die positiven Metallionen von der Kathode angezogen. Nach Adsorption der Metallionen werden diese durch den an der Kathode herrschenden Elektronenüberschuss reduziert und es bildet sich ein metallischer Niederschlag [105]. Die einzelnen Schritte zur Bildung des metallischen Niederschlages sind detailliert in Abbildung 20 b) dargestellt [106].



Abbildung 20: a) Schematische Darstellung eines galvanischen Bades, nach [107]; schematische Darstellung der Schichtbildung während des galvanischen Prozesses [106] (CC BY-SA 4.0, T. Fritz)

Um die Korngröße in der entstehenden Schicht zu beeinflussen, muss der Kristallisierungsprozess während der Galvanik gezielt gesteuert werden. Hierzu muss hauptsächlich der kritische Keimradius reduziert und die Zahl der Keime maximiert werden. Dies kann durch Hinzufügen von Additiven in den Elektrolyten, Anpassung des pH-Wertes, Temperatur und Stromdichte beeinflusst werden [105, 106]. Jedoch ist die minimal erreichbare Korngröße durch diese Einflussfaktoren limitiert. Um nanokristalline Niederschläge zu erreichen, muss eine gepulste Stromführung verwendet werden. Dadurch kann eine höhere Stromdichte während der Bildung der Keime erreicht werden, wodurch die Zahl der Keime deutlich zunimmt und eine nanokristalline Schicht erreicht wird [107]. Die Strompulse mit einer Länge von wenigen Millisekunden (On-Puls) werden an die Kathode angelegt, gefolgt von ähnlich langen Pausen (Off-Puls) und/oder Gegenpulsen (umgekehrte Polarität, Gegenpuls). Die Prozesse, welche während der unterschiedlichen Pulse ablaufen, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Prozesse welche während der unterschiedlichen Pulse ablaufen, während der galvanischen Abscheidung [107].

Ablaufender Prozess	Puls
Doppelschicht wird gebildet	On-Puls
Aufbau Konzentrationsgradient der Metallionen nahe der Oberfläche	
Beginn der faradayschen Prozesse (Ionentransport)	
Adsorption (Metallionen, Additive, Wasserstoff)	
Kristallisation (Abbildung 20 b))	
Entladung der Doppelschichtkapazität	Off-Puls
Desorption (Metallionen, Additive, Wasserstoff)	
Verringerung des Konzentrationsgradientens	
Korrosion	
Rekristallisation	
Doppelschicht wird gebildet (mit umgekehrter Polarisation)	Gegen-Puls
Beginn der faradayschen Prozesse (Ionentransport in den Elektrolyten)	
Oxidation der Additive und des Wasserstoffes	
Passivierung der Oberfläche	
Aufbau eines dem On-Puls entgegengesetzten Konzentrationsgradienten	

Die entstandenen Niederschläge weisen, abhängig vom Abscheidungsparameter, Eigenspannungen auf, welche die mechanischen Eigenschaften des nanokristallinen Nickels beeinflussen. Das Material weist im nanokristallinen Zustand eine sehr hohe Streckgrenze von etwa 1000 MPa mit anschließender Kaltverfestigung bei Raumtemperatur auf [108]. Auch bei gepulster galvanischer Abscheidung ist es unumgänglich Additive zum Erreichen von nanokristallinen Gefügen zu verwenden. Besonders nach Wärmebehandlungen können diese an Korngrenzen segregieren und zu einer Versprödung des Materials führen. Somit weisen gepulst abgeschiedene Nickelschichten mit anschließender Wärmebehandlung häufig sprödes Verhalten auf [88, 89].

2.4.1.2 Severe-Plastic Deformation – Hochgradige plastische Verformung

Zur Herstellung von ultrafeinkörnigen bzw. nanokristallinen Materialien als Bulkmaterial eignen sich hochgradige Umformungsverfahren, welche im Englischen als Severe-Plastic Deformation (kurz SPD) bezeichnet werden. Diese Prozesse verwenden hohe Verformungsgrade, um über Versetzungsbewegung und -multiplikation eine Strukturfeinung mit der Neubildung von Klein- und Großwinkelkorngrenzen zu erreichen. Die dafür nötigen hohen Umformungsgrade können nicht uniaxial erreicht werden, da die Verformung lokalisieren würde und es zum Bruch käme [109]. Werden Metalle hingegen unter hydrostatischen Drücken verformt, so verschiebt sich die Schubfestigkeit hin zu deutlich höheren Scherspannungen und das Formänderungsvermögen nimmt deutlich zu (Abbildung 21) [110]. Alle hochgradigen Verformungsprozesse beruhen somit darauf, dass die Verformung der Werkstoffe unter hohen hydrostatischen Drücken stattfindet. Bei dieser Verformung bleibt die Probengeometrie nahezu unverändert [111]. Die während dieser Prozesse hohen eingebrachten Scherdehnungen werden durch Versetzungsbewegung getragen. Die Versetzungsdichte im Material steigt kontinuierlich an. Zur Verringerung der Energie der einzelnen Versetzungen ordnen sich diese in Versetzungs-/Subkornstrukturen an. Dabei überlappen deren Spannungsfelder, weshalb sich die Versetzungen bevorzugt übereinander anordnen [112, 113]. Bei plastischen Dehnungen von bis zu 200 % bilden sich in den ursprünglichen Körnern spannungsinduzierte Deformationsbänder, welche durch Großwinkelkorngrenzen (Fehlorientierung $> 15^{\circ}$) voneinander getrennt sind. Innerhalb dieser Scherbänder entwickeln sich weitere Subkornstrukturen (Abbildung 22 a)). Steigt die plastische Verformung weiter, so rotieren die Subkornstrukturen in Scherrichtung und bilden dabei eine lamellenförmige Struktur aus. Die Fehlerorientierung der Subkornstrukturgrenzen steigt während der Verformung weiter an, bis diese größer als 15° ist, sodass es sich um Großwinkelkorngrenzen handelt. Bei hohen Dehnungen von größer als 400 % sind fast alle neu entstandenen Strukturen Großwinkelkorngrenzen, sodass nun ein ultrafeinkörniges oder nanokristallines Gefüge vorliegt (Abbildung 22 b)). Die Größe des entstandenen Gefüges entspricht in etwa der Größe der Zellstrukturen, welche schon bei niedrigeren Verformungen zu beobachten sind [114, 115].



Abbildung 21: Mohrsche Darstellung des plastischen Formänderungsvermögens. Unterhalb der Schubfestigkeit kann das Material verformt werden, ohne dass es zum Abscheren des Materials kommt [110]. (Nachgedruckt aus Groche, P. and M. Jöckel, Zur Rolle des hydrostatischen Spannungszustandes bei inkrementellen Umformprozessen am Beispiel des Fließspaltens, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 33(2): p. 80-84, Copyright (2002), mit Erlaubnis von WILEY-VHC Verlag)



Abbildung 22: Schematische Entwicklung eines ultrafeinkörnigen Gefüges während der hochgradigen Verformung: a) kleine Dehnungen < 2; mit langen Mikrobändern und dichte Versetzungswenden b) große Dehnungen > 4; mit lamellaren Großwinkelkorngrenzen parallel zur Verformungsrichtung [114, 115] (Nachgedruckt aus Doherty, R., et al., Current issues in recrystallization: a review, Materials Science and Engineering: A, 238(2): p. 219-274, Copyright (1997) / Hughes, D. and N. Hansen, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms, Acta materialia, 45(9): p. 3871-3886, Copyright (1997), mit Erlaubnis von Elsevier)

Ein häufig verwendetes Verfahren zur Erzeugung ultrafeinkörniger/nanokristalliner Materialien mittels hochgradiger Verformung ist die Hochdruck-Torsion-Verformung (englisch: High Presure Torsion, kurz HPT). Mithilfe einer Hochdrucktorsionspresse wird das Material in Form einer Scheibe in eine Kavität in Druckstempeln gelegt und unter aufgebrachtem Druck gedreht (Abbildung 23). Weil sich das Probenmaterial unter aufgebrachter Last in einer abgeschlossenen Kammer befindet, wird ein quasi-hydrostatischer Spannungszustand in der Probe erreicht [116]. Durch diese Prozessführung können so hohe Scherdehnungen und somit Versetzungsdichten dem Material eingebracht werden, dass ein in ultrafeinkörniges/nanokristallines Gefüge erreicht wird [117].



Abbildung 23: Aufbau HPT-Werkzeug, schematische Prozessführung und Probengeometrie [116] (Nachgedruckt aus Zhilyaev, A., et al., Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion, Acta Materialia, 51(3): p. 753-765, Copyright (2003), mit Erlaubnis von Elsevier)

Die durch den HPT-Prozess eingebrachten Dehnungen hängen nicht von der erreichten Dickenreduktion, sondern von der Zahl der Umdrehungen und dem Abstand zur Rotationsachse ab. Die eingebrachte Scherdehnung γ ist proportional zur Höhe *h* der Probe, sowie zum Drehwinkel/Umdrehungszahl *N* und Abstand *R* zum Drehpunkt [118]:

$$\gamma = \frac{2\pi NR}{h} \tag{7}$$

Mit von Mieses Fließkriterium ergibt sich eine Vergleichsdehnung des HPT-Prozesses zu:

$$\varepsilon_{\nu M} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2\pi NR}{h} \tag{8}$$

Die Gleichungen (7) und (8) zeigen, dass die eingebrachte Dehnung stark vom Abstand zum Drehpunkt abhängt, wodurch ein Dehngradient über die Probe entsteht. Dieser Gradient spiegelt sich ebenfalls in erreichter Mikrostruktur und somit mechanischen Eigenschaften wider. Die Arbeiten von Wongsa-Nga, et al. zeigten jedoch, dass nach einer ausreichend großen Drehzahl kein Härtegradient über den Radius der Probe mehr messbar ist. Nach zehn Umdrehungen mit einer Vergleichsdehnung von etwa 1000 % (bei halbem Radius) einer CuZr Legierung, konnte keine Abhängigkeit der Härte vom Radius mehr gemessen werden (Abbildung 24) [119]. Andere Arbeiten konnten schon nach fünf Umdrehungen (entsprechend einer Vergleichsdehnung von etwa 700 % bei halbem Radius) ein nahezu homogenes Gefüge über die gesamte HPT-Proben zeigen [120, 121]. Nach der HPT-Bearbeitung weisen die Materialien neben einer sehr geringen Korngröße eine hohe Versetzungsdichte an den Korngrenzen auf [88, 122].



Abbildung 24: Härte als Funktion des Durchmessers in Abhängigkeit der HPT-Umdrehungen; der Gradient der Härte nimmt mit steigender Umdrehungszahl ab [119] (Nachgedruckt aus Wongsa-Ngam, J., M. Kawasaki, and T.G. Langdon, Achieving homogeneity in a Cu–Zr alloy processed by high-pressure torsion, Journal of Materials Science, 47(22): p. 7782-7788, Copyright (2012), mit Erlaubnis von Springer)

Minimal erreichbare Korngrößen im SPD-Prozess

Das während des HPT-Prozesses eine homogene Mikrostruktur über den gesamten Probenradius erreicht werden kann liegt darin begründet, dass die minimal über den HPT-Prozess erreichbare Korngröße limitiert ist. So werden ab bestimmten Dehnungen/Korngrößen neben der Kornfeinung durch Versetzungsbewegungen auch Reaktionen wie dynamische Rekristallisation oder Korngrenzmigration aktiviert [123]. Die durch den Verformungsprozess eingebrachten hohen Energien des Materials ermöglichen es, dass dynamische Rekristallisation auch bei niedrigen Temperaturen ablaufen kann und sich so ein Gleichgewicht der Kornfeinung einstellt [124-127]. Mohamed diskutiert die minimal erreichbare Korngröße über die Beweglichkeit der Versetzungen und deren minimal möglichen Abstand zueinander, sowie die Aktivierungsenergie für dynamische Vergröberungsprozesse. Mit diesen Informationen leitet er die minimale Korngröße mathematisch mithilfe der Stapelfehlerenergie ab. Er verwendet einen Kugelmahlprozess, verformt dabei eine Vielzahl unterschiedlicher reiner Metalle (Abbildung 25) und beobachtet für eine sinkende Stapelfehlerenergie eine kleinere minimal erreichbare Korngröße [128].



Abbildung 25: Minimal erreichbare Korngröße, normalisiert mit dem Burgersvektor (d_{min}/b) durch Verformung in der Kugelmühle in Abhängigkeit der mit dem Schubmodul und Burgersvektor normalisierten Stapelfehlerenergie (γ_{SFE}/Gb) , logarithmische Auftragung [128] (Nachgedruckt aus Mohamed, F.A., A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling, Acta Materialia, 51(14): p. 4107-4119, Copyright (2003), mit Erlaubnis von Elsevier)

In Legierungen werden die Zusammenhänge komplizierter. Die gelösten Atome wechselwirken mit den Versetzungen als auch mit den neu entstehenden Korngrenzen. Dadurch beeinflussen diese die sich einstellende Korngröße. In austenitischen Stählen wurde nach dem HPT-Prozess beobachtet, dass sich die Legierungsatome an den Korngrenzen anlagern und so die entstehende Korngröße als auch deren (thermische) Stabilität deutlich beeinflussen [129]. Jedoch sind Korngrenzen, besonders durch SPD-Verfahren erzeugte, sehr komplex und eine Vielzahl von Effekten kann deren Energie und somit die Korngrenzdichte (-größe) stark beeinflussen [130]. In einphasigen Legierungen und somit Mischkristallen vermuten Edalati et al. entgegen der Meinung von Mohamed et al. keinen Einfluss der Stapelfehlerenergie auf die minimal erreichbare Korngröße. Vielmehr nehmen sie an, dass die Atomgrößen- und Modulunterschiede der gelösten Atome, welche die Mobilität von Stufenversetzungen stark beeinflussen, die wichtigsten Faktoren sind [131]. Ein ähnliches Ergebnis wurde durch eigene Arbeiten beobachtet. So konnte gezeigt werden, dass im Falle von CuZn5 ($d_{grain} = 300 \text{ nm}$) und CuSn5 ($d_{grain} = 62$ nm) bei ähnlicher Stapelfehlerenergie deutlich unterschiedliche Korngrößen erzielt wurden. Eine Segregation von Legierungsatomen konnte nur für die untersuchte CuZn30-Legierung beobachtet werden (Abbildung 26), welche eine minimale Korngröße von 100 nm erreicht. Zinn verursacht eine deutlich höhere Mischkristallhärtung in Kupfer als Zink. Die CuSn5-Legierung zeigt in der Studie die kleinste Korngröße trotz des geringen Gehaltes von nur 2,7 at. %. Die erreichte Korngröße kann nicht auf Segregation an den Korngrenzen zurückgeführt werden, wodurch deutlich wird, dass die Atomgrößen- und Modulunterschiede der Legierungsatome die minimal erreichbaren Korngrößen sehr stark beeinflussen [117].



Abbildung 26: Tomographische Darstellung einer Atomprobenmessung. Die Isoflächen für Sn- und Zn-Konzentrationen oberhalb des q0,95 Quantils, sowie für Zn-Konzentrationen unterhalb des q0,05 Quantils der Binomialverteilung sind farbig gekennzeichnet [117]. (Nachgedruckt aus Bruder, E., et al., Influence of solute effects on the saturation grain size and rate sensitivity in Cu-X alloys, Scripta Materialia, 144: p. 5-8, Copyright (2018), mit Erlaubnis Elsevier)

2.4.2 Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Metalle

Die Herstellung und Erforschung von nanokristallinen Metallen ist vor allem durch deren außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften motiviert. So können mithilfe der Feinkornhärtung deutliche Festigkeitssteigerungen wie z.B. für Aluminium in Abbildung 27 erreicht werden. Im gezeigten Beispiel konnte die Festigkeit um den Faktor 3,75 gesteigert werden. Diese Festigkeitssteigerung kann ohne Legierungselemente, Ausscheidungshärtung oder ähnliche Prozesse erreicht werden.



Abbildung 27: Technische Spannung als Funktion der technischen Dehnung eines Zugversuches einer (1) ultrafeinkörnigen Aluminium-Probe und einer (2) grobkörnigen Aluminium-Probe [132] (Nachgedruckt aus Ivanov, K.V. and E.V. Naydenkin, Grain boundary sliding in ultrafine grained aluminum under tension at room temperature, Scripta Materialia, 66(8): p. 511-514, Copyright (2012), mit Erlaubnis von Elsevier)

Zudem können mit nanokristallinen Metallen Kombinationen aus Bruchdehnung und Streckgrenze erreicht werden, welche durch Legieren oder anderen konventionellen Härtungsmechanismen nicht erreicht werden können. Abbildung 19 verdeutlicht dies [133]. Dabei werden die veröffentlichten hohen Bruchdehnungen von nanokristallinen Metallen kritisch diskutiert. Sie können durchaus auf ungünstige Probengeometrien zurückgeführt werden und sind für makroskopische Proben gleicher Gefüge vermutlich deutlich niedriger [122].



Abbildung 28: Grau hinterlegte Bereich: die Kombination von Streckgrenze und Bruchdehnung, welche durch Wahl von Material/Legierung erreicht werden kann. Nanokristalline Materialien können weit außerhalb dieses Bereiches liegen und zeigen besonders günstige Kombinationen von Streckgrenze und Bruchdehnung [133]. (Nachgedruckt aus Valiev, R., et al., Paradox of strength and ductility in metals processed bysevere plastic deformation, Journal of Materials Research, 17(1): p. 5-8, Copyright (2002), mit Erlaubnis von Cambridge University Press)

Grundlegend beruht die hohe Festigkeit der nanokristallinen Metalle auf der Feinkornhärtung. Die Festigkeit σ (z.B. Streckgrenze), welche sich durch die Kornfeinung einstellt, kann mithilfe der Hall-Petch-Beziehung beschrieben werden [24]:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \tag{9}$$

Hierbei bezeichnen σ_0 die Einkristallfestigkeit, k eine materialspezifische Konstante und d den Korndurchmesser. So beruht dieses Modell wie das der Kaltverfestigung (Taylor-Verfestigung) auf der freien Wegelänge, welche von einer Versetzung ungehindert zurückgelegt werden kann [24]. Daraus folgt, dass dieses Modell nur gelten kann, solange Versetzungsbewegung in den Körnern der plastizitätstragende Prozess ist. Da diese Bewegung jedoch ein gewisses Volumen beansprucht, gibt es eine minimale Korngröße, bis zu der die Hall-Petch-Beziehung gilt und der Einfluss von anderen mikrostrukturellen Prozessen zunimmt. An diesem Schwellwert wird ein Maximum der Festigkeit beobachtet (Abbildung 29) [134]. Anschließend dominieren andere Verformungsprozesse, welche die Festigkeit wieder sinken lassen. Dieser Effekt wird in der Literatur auch als inverser Hall-Petch-Effekt bezeichnet [117, 135-139].



Abbildung 29: Hall-Petch-Auftragung für reines Nickel und Nickellegierungen unterschiedlichster Korngrößen aus verschiedenen Studien. Wenn die Einflüsse von Legierungselementen als vernachlässigbar angenommen werden können, so zeigen die Untersuchungen ein Maximum der Hall-Petch-Härtung bei etwa 7-8 nm [134]. (Nachgedruckt aus Schuh, C., T. Nieh, and H. Iwasaki, The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni, Acta Materialia, 51(2): p. 431-443, Copyright (2003), mit Erlaubnis von Elsevier)

Der inverse Hall-Petch-Effekt wird über den Zusammenbruch der Versetzungsbewegung (im Kristall) als Plastizität dominierender Prozess erklärt. Eine weitere Möglichkeit diesen Effekt zu beschreiben besteht darin die nötige Schubspannung zu betrachten, welche nötig ist, um einen Versetzungsring innerhalb eines Kornes zu formen. So ist zur Formung eines kleinen Versetzungsringes eine höhere Schubspannung als für einen größeren vonnöten, wobei dies mit der Orowan-Spannung beschrieben werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Korngrößen liegen oberhalb des Hall-Petch-Zusammenbruches. Mit sinkender Korngröße steigt nicht nur die nötige Schubspannung, sondern auch der Anteil der Atome, welche sich in/an den Korngrenzen befinden, dramatisch. So befinden sich in einem nanokristallinen Material etwa 50% der Atome direkt an Defekten (hauptsächlich Korngrenzen). Im Gegensatz dazu kann in einem Metall mit konventioneller Korngröße eine Versetzungsdichte von maximal etwa 10¹⁶ m/m³ erreicht werden, wobei dann nur etwa 1 % der Atome an Defekten sitzen [140]. Aus dieser Überlegung wird deutlich, dass die aktiven Verformungsmechanismen in nanokristallinen Metallen sehr komplex sein können. Hinzu kommt. dass besonders durch Severe-Plastic-Deformation hergestellte nanokristalline/ultrafeinkörnige Werkstoffe einen beträchtlich höheren Defektgehalt besitzen, als solche z.B. über galvanische Abscheidung hergestellte [130]. In diesem Herstellungsprozess werden die Korngrenzen durch Versetzungsstrukturen gebildet, wobei eine sehr hohe Defektkonzentration an den Korngrenzen beobachtet wird [122, 130]. Durch Severe-Plastic-Deformation hergestellte Metalle können superplastische Eigenschaften aufweisen und Dehnungen von weit über 100 % unter Zugverformung erreichen [141, 142]. Dieser Prozess wird in der Literatur unter anderem durch diffusionsgesteuerte Korngrenzflächenmigration erklärt [141]. Als weitere Erklärung wird angeführt, dass sich bei superplastischen Prozessen Korn-/phasengrenzen so ausrichten, dass sie ebene Grenzflächen bilden, wodurch Korngrenzgleitprozesse ermöglicht werden [143]. Sie werden im Folgenden etwas genauer beleuchtet.

Dehnratenempfindlichkeit

Eine weitere Besonderheit in den mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen liegt darin, dass sie eine von der Verformungsgeschwindigkeit (Dehnrate $\dot{\varepsilon}$) abhängige Festigkeit aufweisen. So werden im Beispiel der Härtemessung bei höheren Eindringgeschwindigkeiten höhere Härten gemessen [144-146]. Dieser Effekt wird hauptsächlich durch thermisch aktivierte Prozesse beeinflusst, welche Zeitabhängigkeiten aufweisen. Eine Vielzahl dieser Verformungsprozesse finden an Korngrenzen statt und werden so durch Diffusionsprozesse beeinflusst. Diffusionsprozesse wiederum benötigen Aktivierungsenergien und gewisse Zeitspannen, weswegen sich auch für diese eine Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit ergibt.

Die Ausprägung dieser Effekte wird wiederum stark von der Temperatur und Kristallstruktur der Metalle beeinflusst. Wei et al. zeigten, dass kubisch flächenzentrierte Metalle deutlich höhere Dehnratensensibilitäten als kubisch raumzentrierte Metalle besitzen [146, 147]. Die Kenntnis dieser mikrostrukturellen Vorgänge ist besonders dann interessant, wenn Prozesse untersucht werden, welche infolge von nur kleinen Veränderungen der Geschwindigkeit die Dehnraten deutlich verändern. Dies ist der Fall für Prozesse im Mikrokontakt. Nur geringe Änderungen in der Vorschubgeschwindigkeit können (Dehnungen skalieren mit Werkzeugdurchmesser) die Dehnrate massiv beeinflussen [95].

Korngrenzmigration

Bei der Verformung von Metallen über Korngrenzmigration wird zwischen spannungsinduzierter und diffusionsinduzierter Migration unterschieden. Dabei können beide Prozesse zeitgleich ablaufen. In reinem Aluminium konnte die durch Spannung angetriebene Korngrenzmigration von Beck und Sperry schon im Jahr 1950 in TEM-Untersuchungen beobachtet werden [148]. Gleiter et al. beobachteten nach Korngrenzgleiten bei Raumtemperatur ein stufenartiges Erscheinungsbild der migrierten Korngrenzen, was durch die Emission von Atomen des schrumpfenden und Absorption des wachsenden Korns erklärt wird [149]. Die Migration von Korngrenzen mit unterschiedlichen Fehlorientierungen im Zugversuch wurde von Winning et al. an Aluminium-Bikristallen untersucht. Hier konnte die Korngrenzmigration nicht nur für Kleinwinkelkorngrenzen, sondern auch für Großwinkelkorngrenzen beobachtet werden [150]. Spannungsgetriebene Korngrenzmigration konnte auch in nanokristallinem Aluminium beobachtet werden, wobei diese in eine Vergröberung des Gefüges mündete. Diese Beobachtung konnte jedoch nicht mit konventionellen Kornwachstumsprozessen erklärt werden [151, 152]. Diese Prozesse begrenzen auch die minimal erreichbare Korngröße durch hochgradige plastische Verformungsverfahren (SPD) [123]. Diese Annahme wird durch die Beobachtung untermauert, dass die Korngrenzmigration von der Korngröße abhängt: Sie steigt mit sinkender Korngröße [153]. Phänomenologisch kann man sich die Migration so vorstellen, dass zunächst eine Stufe an der Korngrenze entsteht, welche durch das Entstehen einer Versetzung im benachbarten Korn ausgeglichen wird. Hierdurch wird die Korngrenze in Richtung der Versetzung verschoben [154-156].

Korngrenzgleiten

Als weiteren korngrenzgetriebenen Prozess werden in der Literatur unterschiedliche Prozesse als Korngrenzgleiten beschrieben, in denen sich Körner relativ zueinander bewegen. Korngrenzgleiten wurde zunächst in Kriechversuchen bei erhöhten Temperaturen für Metalle mit konventionellen Korngrößen beobachtet [157-159]. Dabei lagen die Temperaturen bei etwa der halben Schmelztemperatur [160]. Erklärt wurden diese Phänomene durch Verringerung der Scherspannungen an den Korngrenzen durch Selbstdiffusion, was zur Formänderung der Körner führt und so Korngrenzgleiten ermöglicht [159]. Zudem wurden für sinkende Korngrößen höhere Kriechraten durch Korngrenzgleiten beobachtet [158, 159]. Für nanokristalline Metalle konnten solche Prozesse auch bei Raumtemperatur beobachtet werden [132, 156]. Da für solch ein Abgleiten/Rotieren eine Formänderung der Körner notwendig ist, laufen diese Prozesse parallel mit Korngrenzmigration ab [161]. Solche korngrenzgesteuerten Kriech-Prozesse spielen besonders in der Mineralographie eine Rolle, wo dieses Phänomen bereits im Jahre 1977 als Coble-Kriechen beschrieben wurde. Beim Coble-Kriechen werden Leerstellen aus Zugspannungsbereichen in Druckspannungsbereiche transportiert, was zur Formänderung der Körner führt [162]. Auch das Coble-Kriechen zeigt eine steigende Verformungsrate (bei gleicher Temperatur und Spannung) für kleiner werdende Korndurchmesser. Dieser Zusammenhang legt nahe, dass dieser Effekt für nanokristalline Materialien auch bei niedrigen Temperaturen eine tragende Rolle spielt. So wurde Kriechen bei niedrigen mechanischen Spannungen unter Raumtemperatur von PED-abgeschiedenem nanokristallinem Kupfer beobachtet [163]. Simulationen konnten zeigen, dass solches Kriechen von nanokristallinen Metallen bei niedrigen Temperaturen auf Coble-Kriechen zurückgeführt werden kann [164], was für nanokristallines Kupfer experimentell bestätigt werden konnte [165]. Diese Kriechprozesse können aber auch über die Bewegung von Korngrenzversetzungen ablaufen, wobei diese Versetzungen einen Burgersvektor von nur einem Fünftel bis Drittel desjenigen einer Gitterversetzung haben [166]. Da die in einer Versetzung gespeicherte elastische Energie proportional zum Burgersvektor [24] ist, wird in einer Korngrenzversetzung deutlich weniger Energie gespeichert als in einer Gitterversetzung.

2.5 Reibung, Verschleiß und Benetzung von strukturierten Oberflächen

Oberflächenstrukturen Millimeterbis Submikrometerbereich im können zur Funktionalisierung von Oberflächen genutzt werden, z.B. zur Verbesserung der Reibungseigenschaften und des Verschleißverhaltens oder deren Benetzungseigenschaften [167, 168]. Die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften beruhen auf die Beeinflussung der mikroskopischen Kontaktbedingungen [169] und der Verbesserung des Schmierzustandes, z.B. durch Bereitstellung von Schmiermittelreservoirs und Erhöhung des Druckes in der Schmiermittelschicht [170]. So kann auch die Filmlebensdauer des Schmierstoffes durch eine strukturierte Oberfläche deutlich erhöht werden. Die Strukturen können zusätzlich als Fallen für Verschleißpartikel dienen [171]. Neben den Reibeigenschaften kann auch das Benetzungsverhalten durch Strukturierung verändert werden. So haben Extrand et al. zeigen können, dass die reale Kontaktfläche zwischen Wasser und Oberfläche durch Oberflächenstrukturen, welche aus Säulen und Kavitäten bestehen, reduziert werden kann

[49]. Durch eine maßgeschneiderte Kombination aus Säulengeometrie, Durchmesser, Höhe und Abstand kann der Kontaktwinkel maximiert und so eine superhydrophobe Oberfläche erzeugt werden [49]. Zur Herstellung solcher Oberflächenstrukturen werden in der Literatur zahlreiche unterschiedliche abtragende und umformende Verfahren vom Laserabtrag, FIB-Abtrag, Lithographie bis zum Prägen beschrieben.

Aktuelle Studien zielen beispielsweise darauf ab, tribologisch beanspruchte Oberflächen mit makroskopischen und mikroskopische Oberflächenstrukturen so zu optimieren, dass der Reibungskoeffizient minimiert wird. Neben Verringerung des Reibkoeffizienten kann durch optimale Oberflächenstrukturierung auch der Verbrauch von Schmiermittel reduziert werden [172, 173]. Weiterhin zeigten andere Arbeiten, dass durch eine Strukturierung neben der Verringerung der Reibkräfte auch die kritischen Normalkräfte gesteigert werden können ab denen eine Oberflächenschädigung eintritt (Abbildung 30) [174].



Abbildung 30: Reibungskoeffizient als Funktion der Normalkraft von zwei SiC-Körper mit Wasser als Schmiermittel. Eine Strukturierung mit makroskopischen und mikroskopischen Strukturen zeigt einen deutlich späteren Anstieg der Reibkraft, welcher eine tribologische Schädigung anzeigt [174]. (Nachgedruckt aus Wang, X., et al., Optimization of the surface texture for silicon carbide sliding in water, Applied Surface Science, 253(3): p. 1282-1286, Copyright (2006), mit Erlaubnis von Eslevier)

So konnte Rosenkranz bei kleinen bis mittleren Flächendichten von mikroskopischen Strukturen eine Reduzierung des Reibkoeffizienten um 30 % und eine Verminderung des Verschleißes um etwa 27 % nachweisen [173]. Dadurch können Oberflächenstrukturen, verglichen mit unstrukturierten Bauteilen, zu einer fünffachen Bauteillebensdauer und einer zehnfachen Schmierfilmlebensdauer führen [173]. Dumitru et al. zeigten für Stahl, dass durch eine Oberflächenstruktur von 60 % der Kontaktfläche ein achtmal längerer Gleitweg, verglichen mit einer unstrukturierten Probe, zurückgelegt werden konnte, bevor eine tribologische Schädigung auftrat [6]. Auch die Geometrie der Oberflächenstrukturen beeinflussen die Reibeigenschaften: So konnten Schubert et al. einen Trend für niedrigere Reibungskoeffizienten für Strukturfeatures mit größeren Durchmessern zeigen [175]. Hingegen wiesen andere Studien einen besonders geringen Reibungskoeffizienten für die Kombination von makroskopischen mit mikroskopischen Strukturen nach [54, 172, 174]. Abbildung 31 a) zeigt eine solche Oberflächenstruktur wie sie in der Arbeit von Grützmacher et al. [54] verwendet wurde. Abbildung 31 b) veranschaulicht schematisch die Wirkung der einzelnen Strukturbestandteile.



Abbildung 31: a) Kombination von Dimplen mit Durchmesser größer 100 μm und einer Oberflächenstruktur mit 3 μm Linienabstand zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften [54].
b) Schematische Darstellung von kombinierten Strukturbestandteilen und deren Wirkung [172] (Nachgedruckt aus Grutzmacher, P.G., et al., From lab to application - Improved frictional performance of journal bearings induced by single- and multi-scale surface patterns, Tribology International, 127: p. 500-508, Copyright (2018), mit Erlaubnis von Elsevier / CC BY-SA 4.0, P. Grützmacher)

Somit zielen eine Vielzahl von Arbeiten auf die Veränderung der Oberflächenstruktur, um mit möglichst geringen Schmierstoffmengen und Reibgeschwindigkeiten die Flüssigkeitsreibung zu erreichen [51, 53, 54, 169, 170, 176-179]. Durch das Einbringen von mikroskopischen Oberflächenstrukturen, besonders in Kombination mit makroskopischen Dimplen (wie Abbildung 31) als Schmierstoffreservoir, kann der Schmierschichtdruck deutlich erhöht und damit die Lebenszeit des Schmierfilms verlängert werden [50, 54, 170, 176]. Durch diese Modifikationen können auch bei geringen Gleitgeschwindigkeiten Mischoder Flüssigkeitsreibung erreicht werden. Überdies wirken diese Oberflächenstrukturen als Fallen für Verschleißpartikel, was wiederum den Verschleiß der beanspruchten Oberflächen zusätzlich reduziert [50, 54, 172].

Um tribologische und Benetzungseigenschaften gezielt verbessern zu können, ist neben tiefgehenden Kenntnissen über die Herstellung von Oberflächenstrukturen auch ein Verständnis der Einflussfaktoren von Reibung und Benetzung nötig. Damit diese Eigenschaften (welche im engen Zusammenhang miteinander stehen) gezielt verbessert werden können, müssen Strukturierungsverfahren und resultierende Eigenschaften aufeinander abgestimmt werden. Die grundlegenden Kenntnisse und Einflussfaktoren von Reibung und Benetzung sind in folgenden Absätzen beschrieben.

2.5.1 Benetzungseigenschaften

Neben den Reibeigenschaften von technischen Oberflächen stehen besonders deren Benetzungseigenschaften im Blickpunkt technischer Innovationen. So können durch superhydrophobes Verhalten selbstreinigende Oberflächen geschaffen werden, welche in der Nahrungsmittel-, Pharmaindustrie und Medizintechnik von besonderem Interesse sind [180, 181]. In der Natur ist eine selbstreinigende Oberfläche von der Lotusblume bekannt [9, 182], von welcher auch der Name "Lotuseffekt" entliehen ist. Die auf dieser Pflanze gefundenen Strukturen dienen als Vorbild zur Entwicklung technischer Oberflächen [183].

Um die Benetzungseigenschaften einer Oberfläche zu charakterisieren, wird die Kontaktwinkelmessung verwendet. Hierzu wird ein Tropfen (meist Wasser) auf die Oberfläche abgesetzt und von der Seite mit einer Kamera beobachtet. Am Rand des Tropfens entsteht ein Phasentrippelpunkt, an dem die Oberflächenspannungen zwischen Flüssig-Gasförmig (γ_{LG}), Flüssigkeit-Feststoff (γ_{LS}) und Feststoff-Gas (γ_{SG}) im Gleichgewicht stehen. Durch dieses Gleichgewicht stellt sich ein Kontaktwinkel θ (Youngscher Kontaktwinkel) ein, welcher als Messgröße der Benetzungseigenschaften gilt und durch Formel (10) mit den verschiedenen Oberflächenspannungen zusammenhängt [184, 185]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \tag{10}$$

Somit kann im Allgemeinen durch den gemessenen Kontaktwinkel gefolgert werden [9, 182, 184, 185]:

- Wenn die Oberflächenspannung zwischen Gas-Flüssigkeit geringer als die zwischen Gas-Festkörper ($\gamma_{LG} < \gamma_{SG}$) ist, benetzt die Flüssigkeit den Festkörper und der Kontaktwinkel wird kleiner als 90°.
- Wenn die Oberflächenspannung zwischen Gas-Flüssigkeit gleich der zwischen Gas-Festkörper ($\gamma_{LG} = \gamma_{SG}$) ist, wird der Festkörper teilweise benetzt, und es stellt sich ein Kontaktwinkel von etwa 90° ein.
- Wenn die Oberflächenspannung zwischen Gas-Flüssigkeit viel größer als die zwischen Gas-Festkörper ($\gamma_{LG} \gg \gamma_{SG}$) ist, findet keine Benetzung des Festkörpers statt. In diesem Fall bleibt der Tropfen rund auf der Oberfläche liegen. Dies wird (im Falle von Wasser) als superhydrophobes Verhalten, landläufig auch als Lotus-Effekt bezeichnet. Der Kontaktwinkel ist in diesem Fall größer als 150° [186].

Aus technischer Sicht ist die Oberflächenspannung Festkörper-Gas (γ_{SG}) von besonderem Interesse. Da die benetzende Flüssigkeit in der Anwendung meist unveränderlich ist (Wasser, Alkohol, Öl etc.), ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit konstant. Jedoch ist die Oberflächenspannung von Materialen (als mikroskopisch glatte Oberfläche) intrinsisch und kann (außer durch Beschichtung) nur im sehr geringen Maße beeinflusst werden. Allerdings hängt die Benetzung nicht allein von den Oberflächenspannungen der Materialien, sondern auch von den mikroskopischen Kontaktbedingungen ab [49, 184, 187]. Dementsprechend kann die Benetzung von rauen/strukturierten Oberflächen grob in drei unterschiedliche Stadien unterteilt werden (Abbildung 32):

a) Cassie-Baxter-Stadium

b) Wenzel-Stadium

c) Cassie-impregnation-Stadium



Abbildung 32: Schematische Darstellung unterschiedlicher Benetzungsstadien a) Cassie-Baxter-Stadium;b) Wenzel-Stadium; c) Cassie-impregnation-Stadium, nach [184, 188-190]

a) Cassie-Baxter-Stadium (Abbildung 32 a))

Der Tropfen sitzt auf der Strukturoberfläche und es dringt keine Flüssigkeit zwischen die Strukturen ein. Zwischen den Strukturen befindet sich noch immer Luft, von welcher der Tropfen teilweise getragen wird und der Kontaktwinkel nimmt den größtmöglichen Wert in diesem Benetzungsstadium an [189]. Unter diesem Benetzungsstadium wird ein superhydrophobes Verhalten erreicht.

b) Wenzel-Stadium (Abbildung 32 b))

Die Flüssigkeit dringt zwischen den Strukturen ein und keine Luft bleibt zwischen den Strukturen zurück. Nun ist die gesamte Oberfläche der Struktur benetzt, und der Kontaktwinkel nimmt im Vergleich zum Cassie-Baxter-Stadium deutlich zu [188].

c) Cassie-impregnation-Stadium (Abbildung 32 c))

Im Cassie-impregnation-Stadium kriecht die benetzende Flüssigkeit zwischen die Strukturen und verbreitet sich über eine größere Fläche. Sie ist nicht mehr auf den Tropfenradius begrenzt. Somit nimmt der Kontaktwinkel einen noch kleineren Wert als im Wenzel-Stadium ein. Es ist in diesem Stadium möglich, dass der Tropfen sich vollständig zwischen den Strukturen verteilt [190].

Welches Stadium sich einstellt, hängt vom verwendeten Material und der Geometrie der Oberflächenstruktur ab [10, 11, 46, 49, 187, 191]. So beschreiben Jung et al. den mathematischen Zusammenhang zwischen dem sich einstellenden Kontaktwinkel und der Geometrie der Oberflächenstruktur (Notation entspricht der von Jung et al. [191]): Cassie-Baxter-Stadium [191]:

$$\cos\theta = \frac{\pi D^2}{4P^2} (\cos\theta_0 + 1) - 1 \tag{11}$$

Wenzel Stadium [191]:

$$\cos\theta = \left(1 + \frac{\pi D H_{MS}}{P^2}\right) \cos\theta_0 \tag{12}$$

Hier ist θ_0 der Kontaktwinkel des unstrukturierten Materials. Die Oberflächengeometrie besteht in diesem Beispiel aus Mikrosäulen, wobei H_{MS} die Höhe, D den Durchmesser und P den Abstand der Mikrosäulen zueinander bezeichnen. Diese Größen werden in Abbildung 33 verdeutlicht.



Abbildung 33: Zweidimensionale Darstellung einer Oberfläche auf welcher Mikrosäulen stehen. H bezeichnet die Höhe, D den Durchmesser und P den Abstand der Mikrosäulen [191]. (Nachgedruckt aus Jung, Y. and B. Bhushan, Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces, Journal of microscopy, 229(1): p. 127-140, Copyright (2008), mit Erlaubnis von Journal of microscopy)

So ist aus Formel (11) ersichtlich, dass für das Cassie-Braxter-Stadium bei gleichbleibendem Säulendurchmesser und gleichbleibender Höhe der Kontaktwinkel zunimmt, wenn der Abstand zwischen den Säulen größer wird. Dies führt zeitgleich zu einer Reduktion der realen Kontaktfläche. Im Gegensatz dazu nimmt der Kontaktwinkel im Wenzel Stadium bei zunehmenden Säulenabständen ab. Dieser Zusammenhang konnte auch experimentell gezeigt werden (Abbildung 34 a)). Somit wird beim Übergang von der Cassie-Braxter-Benetzung zur Wenzel-Benetzung der Kontaktwinkel besonders negativ beeinflusst. Dabei ist die Benetzung zunächst gering, wird aber dann besonders stark. Bhushan und Jung untersuchten den Übergang zwischen den beiden Benetzungsstadien im Detail und konnten zeigen, dass ein Tropfen auf einer superhydrophoben Säulenstruktur zwischen diesen Säulen durchhängt (Abbildung 34 b)). Sobald dieser Tropfen den Grund der Struktur erreicht (H= δ), findet ein plötzlicher Übergang in das Wenzel-Stadium statt [11, 191, 192].



Abbildung 34: a) Resultierender Kontaktwinkel von runden Mikrosäulen im Cassie-Baxter- und nach dem Übergang in das Wenzel-Stadium. Zusätzlich sind noch die theoretisch erwarteten Kontaktwinkel eingetragen [191]. Entnommen aus [187] Seite 1046; b) ein Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche, bestehend aus einer regelmäßigen Anordnung von runden Mikrosäulen in Seitenansicht. Das maximale Durchhängen der Flüssigkeit ist in der Mitte der Kavität zu finden (δ) [192]. Entnommen aus [187] Seite 1041. (Nachgedruckt aus Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction, B. Bhushan, Editor, Copyright (2017), mit Erlaubnis von Springer)

Zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels von strukturierten Oberflächen

Neben den geometrischen Abhängigkeiten von der Translation zwischen den unterschiedlichen Benetzungsstadien, wie unter anderen von Ran et al. [193] beschrieben, wurde in einer Vielzahl von Arbeiten eine zeitliche Komponente der Benetzung beschrieben. Nachdem mit CuO-Nanofasern beschichteten Oberflächen einige Minuten [194-196] und strukturierte Halb-/Metalloberflächen einige Tage in trockener Raumluft gealtert wurden [168, 197-199], wurden deutliche Zunahmen der Benetzungswinkel beobachtet.

Beispielhaft für ein solches Verhalten ist der Kontaktwinkel als Funktion der Zeit für laserstrukturierten Stahl in Abbildung 35 b) gezeigt. Nach einer Alterung von etwa 10 Tagen steigt der Kontaktwinkel von 25° auf 120°. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieser Struktur findet sich in Abbildung 35 a). Dieses Phänomen wird damit erklärt, dass sich in der Luft enthaltene Kohlenwasserstoffverbindungen mit der Zeit auf die feinen Strukturen ablagern. Diese Verbindungen sind hydrophob. Mit dieser dünnen hydrophoben Schicht auf den Strukturen fließt Wasser nicht zwischen die Strukturen, sondern liegt nur auf deren Spitzen auf. Somit stellt sich das Wenzel-Benetzungsstadium mit einem großen Kontaktwinkel nach der Alterung ein [168, 197-200]. Neben der Herstellung solcher Strukturen über Lasertechniken

können ähnliche Strukturen durch spanende Verfahren wie das elliptische Vibrationsschneiden hergestellt werden. [179, 201]



Abbildung 35: a) Oberflächenstruktur auf AISI 304L via Femtosekundenlaser; b) Benetzungswinkel dieser Struktur in Abhängigkeit der Alterungszeit in trockener Atmosphäre [168] (Nachgedruckt aus Kietzig, A.M., S.G. Hatzikiriakos, and P. Englezos, Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, Langmuir, 25(8): p. 4821-4827, Copyright (2009), mit Erlaubnis von American Chemical Society)

2.5.2 Zusammenfassung Einfluss von Strukturen auf Oberflächeneffekte

Mit den vorgestellten Eigenschaften und deren Beeinflussung können folgende Designkriterien abgeleitet werden:

Benetzung

Um die Benetzungseigenschaften zu optimieren, d. h. um den Kontaktwinkel zu maximieren, sind erhabene Strukturen vonnöten. Dazu eignen sich vor allem säulenartige Strukturen mit geringen Säulendurchmessern. Die Säulen müssen eine gewisse Höhe besitzen, damit ein darauf liegender Tropfen nicht den Grund der Struktur erreicht. Bei zunehmendem Abstand zwischen den Säulen nimmt der Kontaktwinkel zu, wobei auch die Höhe der Säulen zunehmen muss. Wie bei superhydrophoben laserstrukturierten Oberflächen wird auch für geprägte Strukturen eine Alterung nötig sein, um superhydrophobe Eigenschaften zu erreichen.

Reibung/Tribologie

Um die Reibeigenschaften im Sinne von geringen Reibkoeffizienten und geringem Verschleiß zu optimieren, ist eine Mischung aus makroskopischen und mikroskopischen Strukturen sinnvoll. So können große Vertiefungen als Schmiermittelreservoir und Falle für Verschleißpartikel dienen. Zur Verringerung der realen Kontaktfläche und somit Erhöhung des Schmiermitteldrucks eignen sich erhabene Strukturen mit wenigen Mikrometer Höhe. Hierbei ist darauf zu achten das Aspektverhältnis der überlagerten mikroskopischen Struktur gering zu halten. Bei hohen Aspektverhältnissen würde die Struktur schnell abscheren und somit den Verschleiß erhöhen. Mit hohen Schmiermitteldrücken können schon bei sehr geringen Schmierfilmdicken ein niedriger Reibkoeffizient erreicht werden.

3 Methodik

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Charakterisierungs- und Probenherstellungsmethoden erklärt. Zunächst werden die mikroskopischen Methoden zur Mikrostrukturcharakterisierung und zur Strukturierung der Werkzeuge besprochen. Abschließend wird die mechanische Charakterisierung mithilfe der aufnehmenden Kleinlasthärteprüfung (Nanoindentierung) erläutert.

3.1 Mikroskopie-Techniken

Zur Abbildung der unterschiedlichen Mikrostrukturen und Oberflächenstrukturen ist eine Vielzahl von Mikroskopie-Techniken notwendig. Für die Gefügestrukturen wurden je nach Korngröße lichtmikroskopische oder elektronenmikroskopische Verfahren verwendet. Zur dreidimensionalen Abbildung der Oberfläche wurde ein Laser-Scanning-Mikroskop verwendet. Im Folgenden werden die wesentlichen Parameter und Präparationstechniken für die unterschiedlichen Mikroskopie-Techniken beschrieben.

3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Abbildung der geprägten Strukturen und zur Quantifizierung der Korngröße wurde in dieser Arbeit das hochauflösende Rasterelektronenmikroskop (REM) TESCAN MIRA3-XM verwendet. Generell wird im REM ein Elektronenstrahl mithilfe von elektromagnetischen Linsen auf die abzubildende Oberfläche fokussiert und über die Oberfläche gerastert. Dabei entstehen eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen dem Probenmaterial und dem Elektronenstrahl, welche unterschiedliche Informationen tragen. Durch unterschiedliche Detektoren können diese erfasst und mithilfe eines Computers zu einem Bild zusammengesetzt werden [202]. Dabei stammen die durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen emittierten Elektronen und Röntgenstrahlen aus verschiedenen Tiefen, welche in Abbildung 38 gezeigt werden. Die Sekundärelektronenbilder (SE) zur Abbildung der Topographie wurden mit dem im TESCAN MIRA3-XM integrierten SE-Detektor Everhart-Thorneley realisiert. Zur Gefügeabbildung wurden Rückstreuelektronenaufnahmen (BSE) verwendet. Die Rückstreuelektronen wurden mithilfe des Deben Gen5 4-Quadranten Halbleiterdetektors detektiert.



Abbildung 36: "Wechselwirkungsbirne" – das Volumen in dem die Wechselwirkungen zwischen dem eintreffenden Elektronenstrahl und Probenmaterial stattfinden. In dem Schema sind die unterschiedlichen emittierten Elektronen und Röntgenstrahlen mit deren charakteristischen Tiefen gekennzeichnet, nach: [203].

Elektronenrückstreubeugung (EBDS)

Um Orientierungsinformationen von dem untersuchten Bereich zu erhalten, kann im REM die Elektronenrückstreubeugung (Electron Backscatter Diffraction – EBSD) genutzt werden. Dazu wird die Probe in einen Kippwinkel (in dieser Arbeit von 70°) zum Elektronenstrahl gebracht. Der eintreffende Elektronenstrahl wird inelastisch an den Gitteratomen gestreut und erzeugt so eine divergente Elektronenquelle dicht unter der Oberfläche. Von dieser Quelle werden die Elektronen in Bragg-Bedingung gebeugt und erzeugen so Kikuchi-Bänder (kegelförmig) um den eintreffenden Elektronenstrahl. Diese Kikuchi-Bänder werden auf einem Phosphorschirm abgebildet und durch eine CCD-Kamera aufgenommen. Die Anordnung der Kikuchi-Bänder und die Winkel untereinander sind charakteristisch für jeden Kristall und dessen Orientierung. Anhand dieser Daten kann so eine kristallographische-Orientierungskarte der untersuchten Probe abgeleitet werden (Inverse Pole Figure, ipf). Die laterale Auflösung für solch ein System liegt typischerweise im Bereich von 100 - 500 nm. Schwere Elemente ermöglichen bessere laterale Auflösungen als leichte, da bei ersteren die Reflektionsrate größer und das Informationsvolumen kleiner wird [204].

Transmissionen Kikuchi

Die laterale Auflösung von EBSD im Standardaufbau begrenzt sich auf 100 – 500 nm. Um eine höhere Auflösung zu erreichen kann die Transmissionen-Kikuchi-Diffraktion (t-KD) mit der guten Winkelauflösung eines EBSD-Systems genutzt werden. Keller et al. beschrieben dieses System erstmalig im Jahre 2011 und verwendeten in ihrem Aufbau statt einer Bulkprobe eine elektronentransparente Probe wie sie sonst für TEM-Untersuchungen verwendet wird. Statt im Standard-EBSD Aufbau wird die Probe nicht in Reflektion zum Detektor gebracht, sondern es wird durch die Probe gestrahlt. Der Aufbau dieser Methode ist in Abbildung 37 a) gezeigt. Mit diesem Aufbau konnte Keller et al. eine laterale Auflösung von 10 nm erreichen, was deutlich unter der minimalen Auflösung eines Standard-EBSD Aufbaus liegt [205]. Die höhere laterale Auflösung kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden: Zum einen wird das Wechselwirkungsvolumen (wie in Abbildung 36) durch die dünne Probe abgeschnitten, andererseits verursacht der geringe Kippwinkel, dass die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe in einem deutlich kleineren Volumen stattfinden. Dies konnte mithilfe von Monte-Carlo Simulation, wie in Abbildung 37 b) verdeutlicht, gezeigt werden [205]. Der Kippwinkel für eine tKD-Messung liegt im Bereich von -15° bis -40°, wobei Suzuki at al. einen optimalen Kippwinkel von -40° ermittelten und van Bremen einen optimalen Kippwinkel von - 20° empfiehlt [206, 207]. Ein beispielhafter t-KD Scan ist in Abbildung 37 c) gezeigt.



Abbildung 37: a) Aufbau einer tKD-Messung; b) Monte-Carlo Simulation der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probenvolumen im Standardaufbau und im t-KD Aufbau [205]; c) Beispiel eines t-KD Scans aus der Arbeit von Suzuki et al. [206] (Nachgedruckt aus Keller, R.R. and R.H. Geiss, Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope, Journal of Microscopy, 245(3): p. 245-251, Copyright (2011), mit Erlaubnis von Royal Microscopical Society / CC BY-SA 4.0, S. Suzuki)

3.1.2 Fokussierte Ionen-Strahl Mikroskopie (FIB)

Das fokussierte Ionen-Strahl-Mikroskop (englisch: Focused Ion Beam - FIB) gehört zu den fundamentalen Werkzeugen in der modernen Materialwissenschaft. Es arbeitet ähnlich wie das Raster-Elektronen-Mikroskop, verwendet jedoch anstelle von Elektronen einen fokussierten Ionenstrahl, welcher über die Oberfläche gerastert wird. Der schematische Aufbau einer Ionenstrahl-Säule ist in Abbildung 38 a) gezeigt. Am häufigsten wird Gallium als Ionenquelle verwendet. Dieses Metall wird als eine flüssige Metall-Ionenquelle verwendet und zeichnet sich besonders durch seinen geringen Schmelzpunkt von 29,76 °C aus. Da Ionen eine viel größere Masse als Elektronen besitzen, können diese Atome aus der beobachteten Oberfläche ausschlagen. Somit eignet sich diese Methode nicht nur zur Abbildung von Oberflächen, sondern zum Materialabtrag kleiner Volumina. Neben dem Ausschlagen von Atomen des Probenmaterials finden andere Wechselwirkungen zwischen den Primärionen und Probenmaterial statt. Diese Wechselwirkungen sind in Abbildung 38 b) gezeigt [7, 208]. Das durch den Ionenbeschuss beeinflusste Volumen beläuft sich auf eine Tiefe von etwa 10 – 100 nm. Die laterale Beeinflussung besitzt einen Radius von ungefähr 5–50 nm. Die Eigenschaften des beschossenen Materials werden besonders durch das Implantieren der Ionen beeinflusst [7]. Mit modernen Ga-FIB Mikroskopen können hohe Abtragsraten und hohe Auflösungen von unter 5 nm erreicht werden [209]. Neben Ga-FIBs existiert auch die neue Technologie des Plasma-FIBs. Im Falle eines solchen FIB-Mikroskopes wird Xenon-Gas ionisiert und wie in einem Ga-FIB auf die Oberfläche fokussiert. Der Vorteil eines Plasma-FIBs gegenüber eines Ga-FIBs ist, dass mit diesem deutlich höhere Abtragsraten erreicht werden können. Jedoch erreicht ein Plasma-FIB nicht die gleiche laterale Auflösung wie ein Ga-FIB [210, 211].



Abbildung 38: a) schematische Darstellung einer FIB-Säule [212], b) schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen zwischen Probenmaterial und Ionenstrahl [7] (Nachgedruckt aus Ribeiro, P. and M. Raposo, Photoptics 2015: Revised Selected Papers, Springer International Publishing, Copyright (2015), mit Erlaubnis von Springer / Volkert, C.A. and A.M. Minor, Focused ion beam microscopy and micromachining, MRS bulletin, 32(5): p. 389-399, Copyright (2007), mit Erlaubnis von Cambridge University Press)

Durch gezielte Führung des Ionenstrahls können komplexe Oberflächenstrukturen mit minimalen Größen von einigen Nanometern bis hin zu einigen hundert Mikrometern hergestellt werden. Einige Beispiele für solche Strukturen werden in Abbildung 39 gezeigt. Ein Abtrag von großem Volumina ist mit dieser Methode nicht möglich, weshalb deren technischer Einsatz im industriellen Maßstab unwirtschaftlich ist [213].



Abbildung 39: Komplexe Oberflächenstrukturen im Submikrometerbereich, erzeugt durch FIB-Bearbeitung [213] (Nachgedruckt aus Neusser, G., Advanced focused ion beam methods for prototyping and analytical applications, Universität Ulm, Copyright (2018), mit Erlaubnis von G. Neusser)

3.1.3 Transmissionenelektronenmikroskopie (TEM)

Zur Abbildung der nanokristallinen Mikrostrukturen, besonders in den extrudierten Strukturen, wurden Transmissionenelektronenmikroskope verwendet. Im Gegensatz zu anderen elektronenmikroskopischen Techniken werden nicht die reflektierten Elektronen, sondern die transmittierten Elektronen zur Abbildung verwendet. Ein weiterer deutlicher Unterschied dieser Methode zur Rasterelektronenmikroskopie besteht darin, dass die Oberfläche nicht gescannt, sondern eine direkte Abbildung der Probe wie in einem Lichtmikroskop dargestellt wird. Dies wird dadurch erreicht, dass die Probe mit dem Elektronenstrahl durchleuchtet wird und die Linsen sowohl vor als auch nach der Probe angeordnet sind. Ein schematischer Aufbau eines solchen Mikroskopes wird in Abbildung 40 gezeigt. Mit dieser Technik lassen sich so hohe Auflösungen erreichen, dass einzelne Atomrümpfe abgebildet werden können. Da die Transparenz für Elektronen von der Kristallorientierung abhängt, ergeben sich in dieser Technik Orientierungskontraste, welche zur Abbildung von Gefügen genutzt werden. Ein Vorteil der dünnen elektronentransparenten Proben (Probendicke ≈ 200 nm) besteht darin, dass infolge der geringen Dicke die Aktivierungsbirne, wie in Abbildung 38 für das REM gezeigt, abgeschnitten wird und so Informationen aus einem deutlich kleineren Volumen gewonnen werden können [214]. Zur Abbildung von Proben können Hell- und Dunkelfeldabbildungen genutzt werden. Durch die Einstellung der Objekt-Blende, dass nur transmittierte Elektronen (geringe Wechselwirkungen mit der Probe) auf den Detektor fallen, wird ein Hellfeldbild erhalten (Abbildung 40 b)). Wird die Blende hingegen so eingestellt, dass nur gebeugte Elektronen (deutliche Wechselwirkungen mit der Probe) detektiert werden, wird ein Dunkelfeldbild erreicht (Abbildung 40 c)) [215]. Hellfeldabbildungen werden üblicherweise verwendet um Gefüge abzubilden, da in diesem Aufbau ein Orientierungskontrast erreicht wird, somit Körner voneinander unterschieden werden können und das gesamte Bild ausgeleuchtet ist. Dunkelfeldaufnahmen hingegen werden verwendet, um Bereiche zu untersuchen in denen

starke Beugungen auftreten, da diese in Hellfeldabbildungen dunkel erscheinen. Solche Bereiche können Körner mit hohen Versetzungsdichten sein, wobei die Versetzungen durch ihre fehlenden Halbebenen und in das Kristallgitter eingebrachte Spannungen das Gitter deutlich stören. An einem so gestörten Kristallgitter wiederum finden viele Beugungsphänomene statt. Ein solches Korn kann somit besser mit einer Dunkelfeldabbildung dargestellt werden [216].



Abbildung 40: a) Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskopes, entnommen aus [215] Seite 59; b) Aperture-Einstellung zur Hellfeldabbildung und c) Aperture-Einstellung zur Dunkelfeldabbildung, entnommen aus [215] Seite 70 (Nachgedruckt aus Fultz, B. and J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, in Graduate Texts in Physics, Copyright (2013), mit Erlaubnis von Springer)

Scanning-Transmission-Microscopy (STEM)

Neben der direkten Abbildung im TEM kann der Elektronenstrahl, wie im REM, auf die Probe fokussiert und über diese geführt werden. Durch ein abscannen kann so eine Abbildung, ähnlich zu einer Hellfeldabbildung, erreicht werden. Zudem können ortsabhängige Beugungsbilder erhalten werden, welche für ein ACOM-Mapping verwendet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit hingegen wurden die FIB-Schnitte neben dem TEM auch im REM abgebildet. Hierbei wurde im REM ein Detektor unter die Probe gebracht und der Elektronenstrahl auf diese fokussiert und abgescannt. Somit wurde das REM wie ein TEM im STEM-Mode verwendet und ähnliche Bilder wie im TEM erreicht. Ein Vorteil des STEM ist es, dass etwas höhere Kontraste erreicht werden können [214, 216].

Automated Crystal Orientation Mapping (ACOM)

Zum Erhalt von Orientierungsinformationen von sehr kleinen Volumina im TEM wurde in dieser Arbeit Automated Crystal Orientation Mapping (ACOM) verwendet. Hierzu wird der Elektronenstrahl im TEM auf die Probe fokussiert und im Beugungsmodus betrieben. Die durch die Beugung erzeugten Bragg-Punktmuster werden auf einem Phosphorschirm visualisiert und mithilfe einer CCD-Kamera aufgenommen, ähnlich wie bei einer EBSD-Messung. Durch Abrastern der Probe bei zeitgleicher Aufnahme der Beugungsbilder können mithilfe der Analysesoftware OIM Analysis 8 Orientierungsbilder des untersuchten Bereiches erstellt werden [217, 218].

3.1.4 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Zur dreidimensionalen Abbildung der geformten Oberflächenstrukturen wurde das konfokale Laser-Scanning-Mikroskop Olympus LEXT 4100 verwendet. Das Arbeitsprinzip dieses Mikroskopes (schematisch in Abbildung 41 gezeigt) liegt darin, dass Beleuchtungs- (7) und Beobachtungspunkt (4) zusammen im Fokus sind. Um chromatische Fehler bei solch einem Messverfahren zu vermeiden, wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 405 nm als Lichtquelle verwendet. Dieser strahlt durch einen halbdurchlässigen Spiegel (5) und wird auf die Oberfläche mithilfe verschiedener Linsen (1) & (2) fokussiert. Das Licht wird von der Oberfläche reflektiert, läuft im Strahlengang zurück und wird am halbdurchlässigen Spiegel (5) in Richtung Detektor reflektiert. Auf diesem Weg wird der Strahl erneut fokussiert und durchläuft eine Lochblende (7). Die Intensität des Strahls wird detektiert (6). Wenn die Brennpunkte in der Lochblende (7) und dem Beobachtungspunkt (4) nicht zusammenfallen (d.h. nicht konfokal sind), blockiert die Lochblende den Großteil des Strahls, und der Detektor misst entsprechend keine oder nur geringe Intensitäten. Fallen die Brennpunkte des Beobachtungspunktes und der Lochblende zusammen, wird kein Teil des Strahls geblockt, der Detektor misst eine hohe Intensität. Um eine Fläche abzubilden, ist in solch einem Mikroskop zusätzlich eine Rastereinheit verbaut, die den Strahl über die Oberfläche führt. So werden nur für Punkte Intensitäten gemessen, welche konfokal mit der Lochblende sind. Durch die Bewegung der z-Achse können Scans in unterschiedlichen Höhen durchgeführt werden. So kann eine dreidimensionale Abbildung der Oberfläche errechnet werden [219-221].



Abbildung 41: Schematischer Aufbau eines konfokalem Laser-Scanning-Mikroskopes [221] (Nachgedruckt aus Pawley, J., Handbook of Biological Confocal Microscopy, Springer US, Copyright (2013), mit Erlaubnis von Springer)

3.2 Mechanische Charakterisierung

Zur Analyse der Zusammenhänge zwischen Verformungseigenschaften und Extrusionseigenschaften ist eine gute Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften vonnöten. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit Härtemessungen mithilfe der Nanoindentierung und Druckversuche verwendet.

3.2.1 Härtemessung mithilfe von Nanoindentierung

Nanoindentierung, auch instrumentiere Härteprüfung genannt, ist eine moderne Methode der Charakterisierung lokaler mechanischer Eigenschaften. Im Gegensatz zu traditionellen Härteprüfungsverfahren wie z.B. nach Brinell oder Vickers wird bei dieser Methode während der Härteprüfung die Last und die daraus resultierende Eindringtiefe gemessen und daraus die Härte bestimmt. Eine schematische Last-Eindringkurve einer solchen Messung ist in Abbildung 42 gezeigt. Die Härte wird aus der maximalen Last und der dabei erreichten Eindringtiefe errechnet. Mit diesen Werten wird die Härte als Kraft geteilt durch die projizierte Kontaktfläche zwischen Indenter und Material (unter Maximallast) bestimmt. Ein weiteres Charakteristikum dieser Methode ist, dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Eindringkörpergeometrien verwendet werden können. Der am häufigsten verwendete Eindringkörper ist die Berkovich-Geometrie. Bei dieser selbstähnlichen Geometrie handelt es sich um eine dreiseitige Pyramide mit einem Spitzenwinkel von 65,3° [222, 223]. Unter einer selbstähnlichen Geometrie wird eine Form verstanden, welche bei Vergrößerung dieser wieder die Ursprungsgeometrie ergibt. Neben der Härte ermöglicht diese Methode ebenfalls die Bestimmung des E-Moduls. Die Steigung zu Beginn der Entlastung (rein elastische Materialantwort) kann durch linearen Fit bestimmt werden. Die so bestimmte Steifigkeit hängt, wie in Gleichung (3) gezeigt, von der Kontaktfläche und dem reduzierten E-Modul ab [94], welches wiederum in das Material-E-Modul umgerechnet werden kann (Gleichung (4)). Durch die Bestimmung des E-Moduls am Entlastungspunkt kann dieses nur an der maximalen Eindringtiefe bestimmt werden. Um eine kontinuierliche Messung des E-Moduls zu ermöglichen, wurde die Continious-Stiffness-Measurement-Methode (CSM) entwickelt. Zu diesem Zweck wird eine Oszillation dem Belastungsast überlagert, wodurch es zu vielen kleinen Entlastungen kommt. Mithilfe der Steigung dieser kleinen Entlastungen kann quasikontinuierlich das E-Modul bestimmt werden [224, 225]. Zudem können mit solch dynamischen Methoden auch thermisch aktivierte Prozesse untersucht werden [226].



Abbildung 42: Schematische Darstellung einer Last-Eindringkurve mit Bezeichnung der wichtigsten Messwerte und Berechnung der Kennwerte [222] (Nachgedruckt aus Durst, K. and M. Goken, Nanoindentierung-eine Sonde fur die lokalen mechanischen Eigenschaften, Sonderbande der praktischen Metallographie, 36: p. 319, Copyright (2004), mit Erlaubnis von K. Durst)

4 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel wird zunächst die Prozessierung, Charakterisierung und Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien besprochen. Anschließend wird die Herstellung der Nanoimprintingwerkzeuge mithilfe von FIB-Mikroskopie sowie die Herstellung eines WC/Co-Hartmetallwerkzeuges zur Strukturierung von großen Flächen beschrieben. Darauffolgend wird im Detail gezeigt, wie die Nanoimprintingexperimente durchgeführt und ausgewertet wurden. Abschließend wird die FIB-Präparation von TEM-Lamellen aus dem Abdruck gezeigt.

4.1 Herstellung der unterschiedlichen mikrostrukturellen Zustände

Der Einfluss der Korngröße und des mechanischen Verhaltens auf das Nanoimprinting-Verhalten (siehe Abbildung 1) wurde am Beispiel von CuZn30-, CuZn5- und CuSn5-Legierungen charakterisiert. Die Legierungen standen als grobkörniges Stangenmaterial zur Verfügung. Eine weite Variation der Korngrößen sowie des Verfestigungsverhaltens wurde durch verschiedene Verformungs- und Wärmebehandlungsschritte erzielt.

Grobkörnige Gefüge

Um grobkörnige versetzungsarme Gefüge zu erzeugen, wurden die Auslieferungszustände (leicht verformt) mit den in Tabelle 3 gezeigten Parametern wärmebehandelt, um ein rekristallisiertes Gefüge zu erreichen.

Material	Temperatur	Zeit [min]	Korngröße
CuZn30	500°C	2	$277 \pm 19.6 \mu m$
CuZn5	550°C	4	$136 \pm 8.2\mu\mathrm{m}$
CuSn5	650°C	3	$80 \pm 4.5 \mu\mathrm{m}$

Tabelle 3: Temperaturen und Zeiten des Rekristallisationsglühens der CuX-Legierungen

Neben den versetzungsarmen grobkörnigen Gefügen wurden auch Gefüge mit hohen Versetzungsdichten erzeugt. Hierzu wurden zylindrische Druckproben mit Durchmessern von 6 mm und Höhen von 8 mm in der Universalprüfmaschine Instron 5967 bis zu einer Maximallast von 29 kN verformt. Teflonband wurde zwischen den Proben und dem Druckstempel gelegt, um die Reibung zwischen diesen zu minimieren. So wurde für die CuZn30 und CuZn5 eine plastische Dehnung von je 60 % und für CuSn5 von 45 % erreicht.

Nanokristalline Gefüge

Zur Erzeugung von nanokristallinen Mikrostrukturen wurde eine Hochdrucktorsionspresse (HPT) verwendet. Dazu wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Ausgangshöhe von 2 mm (ca. 1,5 mm nach HPT) mit einer Kraft von 1400 kN und 12 Umdrehungen verformt. Dabei wurde eine plastische von Mieses-Vergleichsdehnung (berechnet nach Formel (8)) von ungefähr 145 am halben Radius eingebracht. Durch diese hohe Umdrehungszahl wird eine homogene nanokristalline Gefügestruktur über die gesamte Probe erreicht, wie bereits in der Literatur beschrieben [117, 119].

Feinkörnige Gefüge

Feinkörnige Gefüge wurden aus zuvor HPT-verformtem Probenmaterial mithilfe von Wärmebehandlung hergestellt, um 1) die Korngröße zu erhöhen und 2) die Versetzungsdichte der Proben zu verringern. Zu diesem Zweck wurden die HPT-verformten Legierungen bei 570°C für 30 s wärmebehandelt.

4.1.1 Herstellung der galvanisch abgeschiedenen Schichten

Zur Charakterisierung der Fließeigenschaften von dünnen nanokristallinen Nickelschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke und Substratwahl wurden unterschiedlich dicke Nickelschichten auf Kupfer-, Nickel- und WC/Co-Hartmetallsubstraten abgeschieden. Hierbei wurden Nickel und Kupfer als Substrate verwendet, da bekannt ist, dass diese galvanischen Nickelschichten eine besonders gute Haftung aufweisen. Das (feinkörnige) WC/Co-Hartmetall wurde gewählt, weil es eine sehr hohe Härte und zeitgleich über die Co-Matrix eine zur Galvanisierung nötige Leitfähigkeit aufweist. Mit diesen drei Kombinationen wird zwischen der Paarung von harter Schicht auf nachgiebigem Substrat und weicher Schicht auf unnachgiebigem Substrat variiert. Zudem ist dies eine alternative Methode zum HPT-Prozess zur Herstellung nanokristalliner Proben. Zur Vorbereitung der Substrate (30 x 30 mm) wurden diese geschliffen und mit einer 0,25 µm Diamantsuspension poliert. Zur Entfernung letzter Reaktionsschichten wurden die Proben vor dem Einsetzen in das Galvanikbad mit einer 10 %igen Salzsäure für 15 s geätzt und anschließend mit Wasser gespült. Ein Wattscher Elektrolyt mit der in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzung wurde verwendet. Als Galvanikbad wurde eine Standardwanne TG 10 PPn und eine Pulsstromquelle RPP der Firma Walter Lemmen verwendet (Abbildung 43). Die Badbewegung wurde mithilfe einer Pumpe mit angeschlossenem Filter realisiert. Es wurde eine Badtemperatur von 40°C und eine Stromdichte von $0.02 \frac{A}{cm^2}$ bei einem Aus/Ein-Puls von 5 ms eingestellt. Zum Vergleich wurde eine Vollmaterialprobe mit den gleichen Parametern über 16 Stunden abgeschieden. Die Dicke dieser Probe betrug 0,4 mm.



Abbildung 43: Aufbau des Galvanikbades mit Pulsstromgeber und Filtereinheit

Tabelle 4: Zusammensetzung des Wattschen Nickelelektrolyts

Bestandteil	Menge
destilliertes Wasser	796 ml
Nickelsulfamatlösung	204 ml
Nickelchlorid	31 g
Borsäure	31 g
Saccarin	1,5 g

Zur Schichtdickenbestimmung der galvanisierten Nickelschichten wurden Querschliffe angefertigt. Hierzu wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und, wie in Tabelle 6 gezeigt, präpariert. Zur Visualisierung der Nickelschicht auf den Nickelsubstraten wurden die Proben mit dem Ätzmittel der Zusammensetzung nach Tabelle 5 in einer 1:5-Verdünnung (mit Wasser) für einige Sekunden geätzt.

Tabelle 5: Zusammensetzung des Nickel-Ätzmittels

Bestandteil	Menge
destilliertes Wasser	50 ml
Kupfersulfat	10g
32 %ige Salzsäure	50ml

4.1.2 Präparation zur mechanischen Charakterisierung

Härtemessung mithilfe der Nanoindentierung

Zur Nanoindentierung wurden die Proben auf einem Aluminiumzylinder geklebt und metallographisch, wie in Tabelle 6 zusammengefasst, präpariert. Die Nanoindentierungen wurden mit dem Nanoindenter G200 (Keysight - 10 N Maximallast) bei einer Dehnrate von $0,05\frac{1}{s}$ mit der CSM-Methode bei 45 Hz Oszillation und einer Schwingungsamplitude von 2 nm durchgeführt. Als Eindringkörper wurde ein Berkovich-Indenter der Firma SYNTON MDP verwendet. Die einzelnen Messungen wurden so zueinander angeordnet, dass der Abstand zwischen diesen minimal das 20fache der Eindringtiefe entsprach. Andernfalls hätten sich die einzelnen Messungen untereinander beeinflussen und so zu einem falschen Ergebnis führen können. Zur Bestimmung der tiefenabhängigen projizierten Kontaktfläche wurde eine Spitzenformfunktion verwendet. Um diese Spitzenformfunktion zu überprüfen wurden regelmäßig Referenzmessungen auf amorphen Quarzglas mit bekannten elastischen Eigenschaften (v = 0,18, E = 72 *GPa*) durchgeführt. Bei Abweichungen wurde die Spitzenformfunktion neu kalibriert oder ein neuer Eindringkörper verwendet.

Tuch	Körnung	Schmiermittel	Geschwindigkeit [upm]	Zeit [s]
SiC-Papier	500 P	Wasser	300	90
SiC-Papier	1200 P	Wasser	300	90
SiC-Papier	2400 P	Wasser	300	90
SiC-Papier	4000 P	Wasser	300	90
MOL (Streurs)	$3\mu\mathrm{m}$	MetaDi Fluid (Buehler)	150	120
NAP (Streurs)	$1\mu{ m m}$	MetaDi Fluid (Buehler)	150	120
NAP (Streurs)	OPS-SiO ₂ 50 nm	dest. Wasser	100	600
OP Chem (Steurs)	1 %ige- Fe(NO ₃) ₃	dest. Wasser	40	10

Tabelle 6: Präparationsschritte der Cu-Legierungen zur Nanoindentierung

Druckversuche

Die Druckversuche der grobkörnigen Gefüge wurden an zylindrischen Druckproben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 8 mm durchgeführt. Zur Herstellung von Druckproben aus den HPT Scheiben wurde mithilfe einer Diamantsäge ein Stab mit quadratischem Querschnitt aus der Mitte der HPT Probe geschnitten. Anschließend wurde dieser Stab in einer Drehmaschine rundgedreht. Daraus wurden zylindrische Druckproben mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Höhe von 3 mm gefertigt. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 44 zusammengefasst. Von diesen Proben wurden mindestens fünf Stück in der Universalprüfmaschine Instron 5967 bei einer konstanten anfänglichen Dehnrate von $10^{-3} \frac{1}{s}$ verformt. Ein Teflonband wurde zur Verringerung der Reibung zwischen der Probe und den Druckstempeln gelegt. Da im Druckversuch die Verschiebungen nur mit dem Traversenweg gemessen werden konnten, bedurfte es einer Korrektur dieser Daten. Hierzu wurden die Druckstempel ohne Proben aufeinander gefahren und in diesem Aufbau die Verschiebung als Funktion der aufgebrachten Kraft gemessen. Mit diesen Messungen konnte eine Maschinensteifigkeit bestimmt werden, welche zur Korrektur der gemessenen Verschiebungswerte verwendet wurde.



Abbildung 44: Schematische Darstellung der Herstellung von Druckproben aus einer HPT-Scheibe mithilfe spanender Verfahren

4.1.3 Präparation zur mikrostrukturellen Charakterisierung

Lichtmikroskopie

Zur mikrostrukturellen Charakterisierung der rekristallisierten Zustände wurden die Proben zunächst in Epoxidharz eingebettet, gemäß Tabelle 6 präpariert und mit einer Ätzlösung nach Heyn geätzt. Zur Aufnahme der Gefügebilder wurde das Lichtmikroskop Axiophot der Firma Zeiss des Fachgebietes physikalische Metallkunde verwendet. Die Korngröße wurde mithilfe der Software Lince 2.31d nach dem Linienschnittverfahren bestimmt.

Elektronenmikroskopie

Die feinkörnigen Zustände wurden mithilfe des Rasterelektronenmikroskopes TESCAN MIRA 3 mikrostrukturell charakterisiert. Hierzu wurden unterschiedliche Präparationsmethoden verwendet. Für Rückstreuelektronenkontrast-Aufnahmen (BSE) und
Elektronenrückstreubeugungs-Messungen (EBSD) wurden die Proben gemäß Tabelle 6 präpariert. Die Mikrostrukturen wurden mithilfe der Rückstreuelektronen (via Orientierungskontrastes) Arbeitsabstand unter einem von etwa 6 mm, einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Strahlintensität von 11 abgebildet. Als Detektor wurde der hochauflösende Vier-Quadranten-BSE-Detektor der Firma Deben verwendet. Die Korngröße dieser Aufnahmen wurden ebenfalls über das Linienschnittverfahren mithilfe der Software Lince 2.31d ausgewertet.

Zur Charakterisierung der Mikrostrukturen der HPT-Proben wurden TEM-Folien durch gepulstes elektrolytisches Jetpolieren hergestellt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten wird in Tabelle 7 gezeigt. Die Proben wurden anschließend mit transmissionen-Kikuchi-Beugung (t-KD) analysiert. Für die t-KD-Messungen wurden die Proben unter einem Kippwinkel von -30° und einem Arbeitsabstand von 5 bis 8 mm im REM gescannt. Zur Bestimmung der Korngrößen aus den EBSD Messungen wurde die Software OIM Analysis 8 verwendet.

Bestandteil	Menge
Wasser (destilliert)	500 ml
Phosphorsäure	250 ml
Ethanol	250 ml
Propanol	50 ml
Vogels Sparbeize	2 ml
Harnstoff	5 g

Die Analyse des Gefüges in den geformten Oberflächenstrukturen wurde anhand einer FIBpräparierten Lamelle mithilfe des hochauflösendem TEMs JEOL JEM-ARM200F im Hellfeld und Dunkelfeld analysiert. Zudem wurde eine Automated-Crystal-Orientation-Mapping-Analyse (ACOM) an der Probe durchgeführt, die eine Kenntnis der Orientierung der einzelnen Bereiche der Lamelle verschafft. Ein besonderes Augenmerk wurde auf Körner gelegt, welche sich an den Ecken und an den Rändern der Extrusionen befanden.

4.2 Herstellung der Nanoimprintingwerkzeuge

Schon im Jahr 2009 schlug McKenzie die Präparation von kleinen Gesenken mithilfe von FIB-Präparation vor und bewies die Machbarkeit [57]. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Nanoimprintingwerkzeuge aus Diamantkegel (Indenter-Rohlinge) der Firma Synton-MPD gefertigt. Ein solcher unbearbeiteter Diamantkegel wird in Abbildung 45 a) gezeigt. Die Diamanten wurden im Entwicklungslabor der Firma TESCAN Brno, Tschechien, mithilfe von verschiedenen FIBs bearbeitet. Zunächst wurden diese im Xe-FIB zu Kegelstümpfen geschnitten, deren Kegelstumpfdurchmesser waren größer als der finale Werkzeugdurchmesser (Abbildung 45 b)). Nachdem der Diamant um 90° gekippt wurde und somit der Ionenstrahl orthogonal zur Kegelstumpfoberfläche stand, wurden aus diesem mit hohen Strahlströmen Zylinder geschnitten (Abbildung 45 c)). Die hohen Strahlströme führen zu schrägen Außenwänden und zu einer deutlichen Oberflächenrauigkeit. Um eine gute Oberflächenqualität und eine möglichst senkrechte Außenwand der Zylinder zu erreichen, wurde der finale Werkzeugdurchmesser mit geringen Strahlströmen (im Ga-FIB) geschnitten und anschließend die Mantelfläche poliert (Abbildung 45 d)). Es wurde ein Aspektverhältnis von 0,5 (Höhe entspricht der Hälfte des Durchmessers) der Zylinder gewählt, um deren Abscheren unter Last zu verhindern. In gleicher Orientierung des Werkzeuges zum Ionenstrahl wurden anschließend Ringkavitäten auf die Stirnseite der Diamantzylinder geschnitten (Abbildung 45 e)). Die Tiefe der Kavitäten wurde auf die doppelte Kavitätenbreite gefertigt. Die Breite der inneren Kavität wurde auf etwa der halben Breite der äußeren Kavität eingestellt. Um die Redeposition auf der Stirnseite, welche hauptsächlich durch das Schneiden der Kavitäten entstanden ist, zu entfernen, wurden die Werkzeuge parallel zur Stirnseite mit niedrigen Strahlströmen poliert (Abbildung 45 f)). Die Geometrien der Diamant-Nanoimprintingwerkzeuge (ET50 = Extrusion Tool, Durchmesser 50 μ m) sind in

Tabelle 8 zusammengefasst. Zusätzlich werden REM-Aufnahmen der fertigen Werkzeuge in Abbildung 46 gezeigt. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrien und der damit verbundenen benötigten Strahlströme fallen die Oberflächenqualitäten der Werkzeuge unterschiedlich aus. Die kleinen Werkzeuge (1, 5 und $10 \,\mu$ m) weisen die besten Oberflächenqualitäten auf. Hingegen zeichnen sich die großen Werkzeuge aufgrund der hohen benötigten Strahlströme durch Rauigkeiten aus, die bei der Diskussion der durch diese Werkzeuge erzeugten Strukturen berücksichtigt werden müssen. Bei der Größenvariation der Werkzeuge wurde darauf geachtet, dass eine selbstähnliche Skalierung der Werkzeuge erreicht wurde: Bei Halbierung des Werkzeugdurchmessers wurde die Kavitätenbreite ebenfalls halbiert. Ein weiterer Vorteil der gewählten Geometrie liegt darin, dass diese rotationssymmetrisch ist und somit gut in FEM-Simulationen nachgebildet werden kann.



Abbildung 45: Herstellungsschritte der Nanoimprintingwerkzeuge (10μ m-Werkzeuges). a) Diamantrohling, b) Die Spitze des Kegels wurde mithilfe eines Xe-FIBs abgeschnitten. c) Nach 90°-Kippung (Ionenstrahl orthogonal zur Kegelstumpfoberfläche) wurde mit hohen Strahlströmen im Xe-FIBs ein Zylinder geschnitten. Die hohen Strahlströme führten jedoch zu starken unregelmäßigen Oberflächenstrukturen. d) Zur Feinbearbeitung wurde ein Ga-FIB verwendet. Ebenfalls orthogonal zum Ionenstrahl wurde der finale Werkzeugzylinder geschnitten und die Mantelfläche poliert. e) Anschließend wurden Ringkavitäten in die Stirnfläche geschnitten. f). Die Redeposition wurde mit geringen Strahlströmen entfernt (fertiges Werkzeug in Abbildung 46 c)).

Werkzeug		Durchmesser [µm]	Ringdurchmesser äußere Kavität [μm]	Kavitätsbreite [nm]
ET90	Abbildung 46 a)	90, 1 ± 0,4	65,9 ± 0,3	10130 ± 120
ET50	Abbildung 46 b)	$47,5 \pm 0,2$	36,4 ± 0,2	2760 ± 45
ET10	Abbildung 46 c)	$10,4 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	688 ± 35
ET5	Abbildung 46 d)	4,69 ± 0,06	3,6 ± 0,04	290 ± 20
ET1	Abbildung 46 e)	$1,08 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	20 ± 3

Tabelle 8: Geometrien der Diamant-Nanoimprintingwerkzeuge



Abbildung 46: FIB-hergestellte rotationssymmetrische Nanoimprinting-Werkzeuge mit unterschiedlichen Durchmessern. a) 90 μ m Durchmesser; b) 50 μ m Durchmesser; c) 10 μ m Durchmesser; d) 5 μ m Durchmesser; e) 1 μ m Durchmesser

4.3 Herstellung makroskopischer Nanoimprintingtools

Neben dem Studium der Strukturbildung im (kleinen) Einzelkontakt wurden die aus diesen Experimenten erworbenen Erfahrungen genutzt, um ein makroskopisches Werkzeug (mit mikroskopischer Struktur) zu entwickeln. Hierzu wurden WC-Co Hartmetallstifte geringer WC-Korngrößen ($<1 \mu m$) und einem Durchmesser von 1,5 mm verwendet. Sie wurden mithilfe einer Planschleifmaschine bearbeitet und mit $0.25 \,\mu m$ Diamantsuspension poliert. Das so präparierte Werkzeug wurde anschließend mit der Femtosekundenlaseranlage des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes strukturiert. Der Laser wurde im Interferenz-Modus betrieben und so über die Probe geführt. Dadurch entstand ein Linienmuster mit einem Linienabstand von etwa 10 μ m (Abbildung 47 a)). Durch anschließende 90°-Rotation der Probe und einem zweiten Laserscan konnte eine Kreuzstruktur erzeugt werden. Infolge dieser Prozessführung entstehen durch doppelte Beleuchtung an den Knotenpunkten der Linien Vertiefungen, welche nach dem Abformprozess zu hügelartigen Strukturen führen sollen. Sie wurden in eine speziell für dieses Werkzeug entwickelte Halterung in die Universalprüfmaschine Instron 5967 eingebaut, wie in Abbildung 47 b) gezeigt, und mit dieser in das Probenmaterial gedrückt.



Abbildung 47: a) REM-Aufnahme (Kippwinkel 55°) der Struktur des WC/Co-Werkzeuges, erzeugt durch Femtosekundenlaserbearbeitung; b) Werkzeug zur Strukturierung der Proben, eingebaut in die Universalprüfmaschine Instron 5967

4.4 Durchführung und Auswertung der Nanoimprintingexperimente

Die Nanoindentationsversuche wurden mit einem Nanoindenter (Keysight G200) durchgeführt, welcher mit einer Hochlastzelle (maximal 10 N) ausgestattet ist. Hierzu wurden der lastgesteuerte Modus (LC) und der kontinuierliche Steifigkeitsbestimmungs-Modus (CSM) gewählt. Für die CSM-Methode wurden alle Werkzeuge bei einer Oszillationsfrequenz von 40 Hz und einer harmonischen Amplitude von 2 nm verwendet. LC-Experimente wurden nur mit dem 10 und 50 μ m-Werkzeug zum Vergleich der beiden Belastungsmethoden durchgeführt. Die Substrate für das Nanoimprinting wurden ebenso wie die Proben zur Härtemessung, wie in Tabelle 6 dargestellt, metallographisch präpariert und auf einen REM-Halter geklebt. Zur Ausrichtung der Proben- zur Werkzeugoberfläche wurde ein Goniometerprobenhalter entwickelt, welcher die Verkippung um beide Rotationsachsen zulässt (Abbildung 48 a)). Hierzu wurden Abdrücke mit geringen Eindringtiefen eingebracht und das Goniometer soweit angepasst, bis ein vollständig runder Abdruck ersichtlich war (Abbildung 48 b) nicht ausgerichtet und c) ausgerichtet).



Abbildung 48: a) Goniometerprobenhalter, eingebaut im Nanoindenter G200 im zum Werkzeug ausgerichteten Zustand, b) Mikroskopaufnahme von Abdrücken im nicht ausgerichteten Zustand – das Werkzeug ist nur teilweise abgebildet, c) Mikroskopaufnahme von Abdrücken im ausgerichteten Zustand – das Werkzeug ist voll abgebildet.

Zur Charakterisierung der Extrusionen wurden die plastischen Abdrücke mit dem Laser-Scanning-Mikroskop LEXT 4100 von Olympus abgebildet. Die Extrusionshöhe h_{ext} und die plastische Eindringtiefe h_{ind} wurden, wie in Abbildung 49 am Tiefenprofil gezeigt, ausgewertet. Zur Analyse des Extrusionsverhaltens wurde die Extrusionshöhe des Außenrings in Abhängigkeit der plastischen Eindringtiefe aufgetragen. Da eine starke Abhängigkeit der Extrusionshöhe von der (lokalen) Geometrie der Werkzeuge beobachtet wurde, mussten immer an den gleichen Stellen die Extrusionshöhe und Eindringtiefe bestimmt werden. Hierzu wurden bei der Auswertung die Abdrücke immer anhand der FIB-Artefakte (ersichtlich in Abbildung 67: FIB-Artefakte sind nach rechts ausgerichtet) der Werkzeuge, welche ebenfalls gut abgebildet wurden, ausgerichtet. Anschließend wurden an vier definierten Punkten die Extrusionshöhe und Eindringtiefe bestimmt.





Da die Experimente mit einem Nanoindenter und der Großteil der Versuche mit der CSM-Methode durchgeführt wurden, kann eine Last-Eindringkurve sowie die Kontaktsteifigkeit als Funktion der Eindringtiefe aufgetragen werden. Diese Daten sind in Abbildung 50 für das $10 \,\mu$ m-Werkzeug in kaltverformtem CuZn30 gezeigt (vergleichbarer resultierender Abdruck Abbildung 67 f)). Hierbei ist die Last schwarz und die Steifigkeit rot gezeichnet. Nachdem voller Kontakt zwischen Werkzeug und Probe hergestellt ist, steigt zunächst die Kurve linear an und geht dann in einen Bereich mit einer sich verringernden Steigung über. Der Verlauf entspricht etwa dem eines unstrukturierten zylindrischen Indenters (Absatz 2.3). Somit liegt die Vermutung nahe, dass es im linearen Bereich hauptsächlich zu einem elastischen Kontakt kommt und erst nach Abknicken der Last-Eindring-Kurve eine plastische Verformung (unter dem gesamten Werkzeug) einsetzt. Die Kontaktsituation zwischen Werkzeug und Substrat kann durch die Kontaktsteifigkeit beurteilt werden. Deshalb wurde die Kontaktsteifigkeit (in rot) ebenfalls als Funktion der Eindringtiefe in Abbildung 50 aufgetragen.



Abbildung 50: Last-Eindring-Kurve (schwarze Kurve) und Kontaktsteifigkeit als Funktion der Eindringtiefe (rote Kurve) eines Experimentes mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug im kaltverformten CuZn30

Die Kontaktsteifigkeit verläuft ähnlich wie die Last-Eindringkurve eines unstrukturierten flachen Indenters und kann mit den strukturierten Werkzeugen in drei Bereiche eingeteilt werden:

Bereich I: Die Steifigkeit steigt nahezu linear an. In diesem Bereich findet hauptsächlich elastische Anpassung an die Werkzeug-Probe statt. Bei Entlastung aus diesem Bereich bleibt kein vollständiger plastischer Eindruck zurück. Plastizität findet nur in sehr kleinen Bereichen (Unebenheiten des Werkzeuges) statt.

Bereich II: In diesem Bereich nimmt die Steifigkeit mit abnehmender Steigung zu. Es kommt zum Ausgleichen der verbleibenden Fehlpassung durch lokales plastisches Fließen. Wenn aus diesem Bereich heraus entlastet wird, bleibt ein Abdruck vergleichbar mit Abbildung 67 a) zurück. Die Fehlpassung wird immer weiter ausgeglichen, bis am Ende dieses Bereiches die gesamte Stirnseite des Werkzeuges die Probe berührt.

Bereich III: Nachdem sämtliche Fehlpassungen und Unebenheiten des Werkzeuges durch plastisches Fließen ausgeglichen wurden, verändert sich die Steifigkeit nicht mehr. Dies deutet darauf hin, dass sich auch die im Kontakt stehende projizierte Fläche mit zunehmender Eindringtiefe nicht mehr ändert. In diesem Bereich findet hauptsächlich plastisches Fließen in den Kavitäten statt. Bei der Fertigung der Werkzeuge wurde darauf geachtet, dass die Außenwände des Zylinders und Innenwände der Kavitäten senkrecht zur Stirnseite stehen. Dadurch vergrößert sich, infolge des Eindringens des Zylinders, die projizierte Kontaktfläche kaum. Eindrücke aus diesen Eindringtiefen werden in Abbildung 67 c) - f) gezeigt.

Um die unterschiedlichen Stadien der Extrusionsbildung analysieren zu können, wurden die Versuche mit unterschiedlichen Eindringtiefen durchgeführt. So ergeben sich unterschiedliche Kombinationen aus Extrusionshöhe und Eindringtiefe, welche für alle Paarungen von Material und Werkzeug analysiert wurden. Die jeweiligen Verläufe ähneln einander, siehe Abbildung 51.



Abbildung 51: Schematischer Verlauf der Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe mit den charakteristischen Größen

Der typische Verlauf einer solchen Extrusionshöhe-Eindring-Kurve kann grob in zwei Phasen aufgeteilt werden:

1. Linearer Bereich: Zu Beginn der Verformung wachsen die Extrusionen linear mit der Eindringtiefe. Dieser Bereich ist durch eine charakteristische Steigung gekennzeichnet, die stark von den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Materials und des Gefügezustandes abhängt. Die Steigung im linearen Bereich wird in dieser Arbeit als relative Extrusionshöhe h_{rel} bezeichnet (Gleichung (13)) und dient als Faktor zur Beurteilung der Abformbarkeit.

$$h_{rel} = \frac{\mathrm{d}h_{ext}}{\mathrm{d}h_{ind}} \qquad (13)$$

2. Nachdem die Extrusion zunächst linear mit der Eindringtiefe zunimmt, verringert sich die Steigung immer weiter, bis die Extrusionshöhe kaum noch zunimmt. Die maximal erreichte Extrusionshöhe (vornehmlich am Ende des linearen Bereichs, bevor die Struktur einsinkt) wird als Sättigungsextrusionshöhe bezeichnet. Dieser Wert bietet einen zusätzlichen Faktor, um die Abformbarkeit der verwendeten Werkzeuge zu beurteilen. Somit werden zur Bewertung des Werkzeugabformvermögens im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die relative Extrusionshöhe und die Sättigungsextrusionshöhe zur Diskussion genutzt, wodurch die unterschiedlichen Werkzeuge miteinander verglichen werden können.

4.5 FIB-Präparation von extrudierten Strukturen zur TEM-Analyse

Zur Analyse der mikrostrukturellen Prozesse im extrudierten Material wurden FIBzielpräparierte TEM-Lamellen der Extrusionen des $10 \,\mu$ m-Werkzeuges in CuZn30 hergestellt. Die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung dieser Lamelle sind in Abbildung 52 bildlich zusammengefasst. Zuerst wurde mithilfe des Elektronenstrahls eine dünne Platinschicht auf den Abdruck abgeschieden, um eine Beeinflussung des extrudierten Materials durch Wechselwirkung mit dem Gallium-Ionenstrahl zu minimieren (Abbildung 52 1.). Dann wurde mithilfe des Ga-Ionenstrahls eine dickere Platinschutzschicht auf den zu präparierenden Bereich abgeschieden (Abbildung 52 2.). Nachdem die Platinschicht auf dem Bereich ausreichend dick war, wurde mit unterschiedlichen Strahlströmen und -zeiten eine Lamelle aus dem Zentrum des Abdruckes geschnitten (Abbildung 52 3.). Nachdem diese Lamelle aus dem Material gelöst war, wurde sie mithilfe von Platin an ein Kupfergitter geklebt und anschließend soweit gedünnt, bis sie elektronentransparent war (Abbildung 52 4.). Die so präparierte Lamelle wurde im hochauflösenden TEM JEOL JEM-ARM200F analysiert.



Abbildung 52: FIB-Präparationsschritte zur Herstellung einer TEM-Lamelle eines Imprints (10 μm). 1. Pt-Sputtern mit dem Elektronenstrahl; 2. Pt-Sputtern mit dem Ga-Ionenstrahl; 3. Schneiden einer Lamelle durch das Zentrum des Imprints nach mehreren Schnitten; 4. Nach dem Lift-out wurde die Lamelle an ein Kupfergitter geklebt und gedünnt. Die FIB-Präparationen wurden im Institut für Angewandte Materialien des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Die FIB-präparierten TEM-Lamellen wurden im STEM und TEM mithilfe von Hell- und Dunkelfeldabbildungen analysiert. Um Orientierungsunterschiede der einzelnen Bereiche innerhalb der Extrusionen und unterhalb des Abdruckes sichtbar zu machen, wurde ACOM verwendet. Die Ergebnisse der ACOM-Scans werden als inverse Polfiguren dargestellt. Im Falle des Abdruckes in kaltverformtem CuZn30 werden die Orientierungsunterschiede parallel zur Axis 2 in der Analysesoftware OIM Analysis 8 dargestellt (wie in Abbildung 53 gezeigt). Diese Einstellung wurde gewählt, um in den resultierenden Orientierungskarten (für die kaltverformte Probe) ausreichende Kontraste zu erhalten.



Abbildung 53: Orientierungsdarstellung für die FIB-Lamelle in kaltverformtem CuZn30. Für diese Probe liegen die Orientierungen in Achse 3 so, dass diese im Mapping Farbunterschiede mit sehr geringen Kontrasten liefern. Deshalb wurden für diesen Zustand die Orientierungsunterschiede parallel zu Achse 2 dargestellt.

5 Ergebnisse und Auswertung

In Kapitel 5 werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse dargestellt. Zunächst wird die mechanische und strukturelle Charakterisierung der Substrate und Nickelschichten gezeigt. Darauffolgend werden die Ergebnisse der Imprintingversuche an den unterschiedlichen Legierungen und Schichtsystemen vorgestellt. Zum Vergleich der experimentellen Beobachtungen wird der Imprintingprozess als FEM-Simulation gezeigt. Abschließend folgen die Ergebnisse der vergleichenden mikrostrukturellen TEM-Untersuchungen an geprägten Strukturen im nanokristallinem und kaltverformten CuZn30.

5.1 Charakterisierung der Kupferlegierungen

5.1.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Kupferlegierungen

Die Mikrostrukturen der Legierungen und Nickelschichten wurden mithilfe von EBSD-Messungen im REM, REM-Rückstreuelektronenabbildungen und Lichtmikroskopie analysiert. Diese Analysen sind für die CuZn30 Legierung in Abbildung 54 gezeigt. Die Mikrostrukturen der CuZn5 Legierung sind in Abbildung 55 und für CuSn5 in Abbildung 56 dargestellt. Aus diesen Analysen gehen die unterschiedlichen Korngrößen und Mikrostrukturen (zwischen 60 nm und 280 μ m) deutlich hervor. Für die rekristallisierten Proben (CG) sind deutliche Zwillingsstrukturen ersichtlich. Hingegen können in den nanokristallinen Zuständen (NC) nur sehr vereinzelt Zwillinge in den EBSD-Scans erkannt werden. Die kleinste Korngröße aller Kupferlegierungen wird von der nanokristallinen CuSn5-Legierung mit etwa 60 nm erreicht. Diese wird gefolgt von der nanokristallinen CuZn30-Legierung mit 100 nm und 500 nm für das nanokristalline CuZn5. In den kaltverformten Proben (CW) können noch die ursprünglichen Korngrößen der rekristallisierten Probe erkannt werden. Jedoch wird eine starke Bildung von Subkornstrukturen im Größenbereich von wenigen Mikrometern festgestellt. Die feinkörnigen Proben (FG), welche durch Wärmebehandlung von HPT verformten Proben hervorgingen, zeigen globulare Körner mit Durchmessern von etwa 2 bis $15 \,\mu$ m. Auch in diesen Gefügen können sehr viele Zwillinge identifiziert werden. Diese sind jedoch deutlich kleiner (etwa 0,5 bis $5 \mu m$) als die Zwillinge des ursprünglichen rekristallisierten (CG) Zustandes. Die ausgewerteten Korngrößen sind zusammen mit den mechanischen Kennwerten in Tabelle 9 zusammengefasst.



Abbildung 54: Mikrostrukturbilder der CuZn30-Proben: a) Orientierungskarte (tKD) der nanokristallinen Probe (NC); b) Orientierungskarte (EBSD) der HPT-Probe nach 30 Sekunden Wärmebehandlung bei 570°C (FG - feinkörnig); c) Orientierungskarte (EBSD) der kaltverformten Probe (CW, ca. 60% pl. Dehnung); d) Lichtmikroskopische Aufnahme des grobkörnigen Zustandes (CG) (geätzt mit Heyn-Ätzmittel)



Abbildung 55: Mikrostrukturbilder der CuZn5-Proben: a) Orientierungskarte (tKD) der nanokristallinen Probe (NC); b) Orientierungskarte (EBSD) der HPT-Probe nach 30 Sekunden Wärmebehandlung bei 570°C (FG - feinkörnig); c) Orientierungskarte (EBSD) der kaltverformten Probe (CW, ca. 60% pl. Dehnung); d) Lichtmikroskopische Aufnahme des grobkörnigen Zustandes (CG) (geätzt mit Heyn-Ätzmittel)



Abbildung 56: Mikrostrukturbilder der CuSn5-Proben: a) Orientierungskarte (tKD) der nanokristallinen Probe (NC); b) Orientierungskarte (EBSD) der HPT-Probe nach 30 Sekunden Wärmebehandlung bei 570°C (FG - feinkörnig); c) Orientierungskarte (EBSD) der kaltverformten Probe (CW, ca. 45% pl. Dehnung); d) Lichtmikroskopische Aufnahme des grobkörnigen Zustandes (CG) (geätzt mit Heyn-Ätzmittel)

5.1.2 Mechanische Charakterisierung der Kupferlegierungen

Druckversuche

Abbildung 57 a) zeigt beispielhaft die wahren Spannungs-Dehnungskurven der Druckversuche der unterschiedlichen mikrostrukturellen Zustände der CuZn30-Legierung. Dabei weist die nanokristalline Probe (CuZn30 NC) eine hohe Festigkeit und ein geringes Verfestigungsvermögen auf. Die grobkörnige Probe (CuZn30 CG) zeigt die geringste Festigkeit mit einer deutlichen Kaltverfestigung. Ungefähr die halbe Streckgrenze des nanokristallinen Zustandes erzielt der kaltverformte Zustand (CuZn30 CW) mit einem geringen Verfestigungsvermögen, welches jedoch größer als das der nanokristallinen Probe ist. Der feinkörnige Zustand (CuZn30 FG) zeigt eine deutlich höhere Festigkeit als der grobkörnige Zustand, aber die Verfestigung beider Zustände erscheint nahezu gleich. Besonders interessant ist in diesem Plot der Verlauf der nanokristallinen Proben mit erkennbaren Unstetigkeiten. Sie kennzeichnen das Auftreten von Scherbändern, woraufhin das Spannungsniveau fällt. Nachdem das Scherband stabilisiert ist, steigt die Spannung wieder an, bis ein nächstes Scherband aktiviert wird.

Zur quantitativen Auswertung des Verfestigungsverhaltens wird neben den Festigkeiten auch der Verfestigungskoeffizient *n* nach Hollomon für die unterschiedlichen Zustände ausgewertet. Die Abhängigkeiten des Hollomon-Verfestigungskoeffizienten von den plastischen Dehnungen ist gegeben durch [227]:

$$n = \frac{d \log(\sigma_{true})}{d \log(\varepsilon_{true})} = \frac{\varepsilon_{true}}{\sigma_{true}} \frac{d \sigma_{true}}{d \varepsilon_{ture}}$$
(14)

Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass durch doppellogarithmische Auftragung der wahren plastischen Spannung und Dehnung (siehe Abbildung 57 b)) und Auswertung der Steigungen der resultierenden Geraden der Hollomon-Koeffizient bestimmt werden kann.



Abbildung 57: a) wahre Spannungs-Dehnungskurven der unterschiedlichen mikrostrukturellen Zustände der CuZn30-Legierung; b) doppellogarithmische Auftragung der plastischen wahren Dehnungen und wahren Spannung zur Bestimmung des Hollomon Verfestigungskoeffizienten

In dieser doppellogarithmischen Darstellung (Abbildung 57 b)) weist der grobkörnige (CG) Zustand der CuZn30-Legierung die stärkste Kaltverfestigung mit einem Kaltverfestigungsexponenten von 0,73 auf, welcher bei der kaltverfestigten (CW) Probe nach 60 % Vorverformung auf 0,09 reduziert wird. Die nanokristalline (NC) CuZn30-Probe, welche via HPT-Verformung hergestellt wurde, zeigt ein nahezu ideal plastisches Verhalten mit einer leichten Kaltentfestigung. Dieses Verhalten führt für diese Probe zu einem Exponenten von -0,02. Die feinkörnige (FG) CuZn30-Probe, welche HPT-verformt wurde mit anschließender Wärmebehandlung, zeigt einen Verfestigungsexponenten von 0,29. Große Unterschiede werden in der Festigkeit der Legierungen nach HPT-Verformung erkennbar (Abbildung 58). Dort zeigt der nanokristalline Zustand der CuSn5-Legierung die höchste Festigkeit, gefolgt vom nanokristallinen CuZn30-Zustand. Die geringste Festigkeit nach der HPT-Verformung besitzt die CuZn5-Legierung.



Abbildung 58: Druckversuche der unterschiedlichen Kupferlegierungen an den HPT-verformten Proben, Daten entnommen aus [228]

Das Verformungsverhalten ist für alle untersuchten Kupferlegierungen ähnlich. Das bedeutet starke Verfestigung für die grobkörnigen Zustände und ein nahezu ideal-plastisches Verhalten für die nanokristallinen Legierungen. Alle im Druckversuch bestimmten Kennwerte sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Härtemessung

Zur Bestimmung der Härte als weitere mechanische Eigenschaft wurden Nanoindentierungen mit einem Berkovich-Indenter am Nanoindenter G200 durchgeführt. Zur Charakterisierung der Vollmaterialien wurde eine maximale Eindringtiefe von 3000 nm verwendet. Beispielhaft ist die Härte als Funktion der Eindringtiefe für die CuZn30-Legierung in unterschiedlichen mikrostrukturellen Zuständen in Abbildung 59 gezeigt. Wie in dieser Abbildung gut ersichtlich zeigen die unterschiedlichen mikrostrukturellen Zustände deutlich voneinander ist, verschiedene Härteverläufe. Die grobkörnigen (CuZn30 CG) und feinkörnigen (CuZn30 FG) Proben zeigen bei geringen Eindringtiefen hohe Härten, welche nach etwa 800 nm Eindringtiefe auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau fallen. Dieser Effekt wird als Indentation Size Effect bezeichnet [229]. Zudem ist auffällig, dass diese beiden Zustände annähernd einen gleichen Verlauf aufweisen. Bei diesen Mikrostrukturen konnte leichter Sink-In an den Eindrücken mikroskopisch erkannt werden. Der nanokristalline (CuZn30 NC) und kaltverformte (CuZn30 CW) Zustand zeigt hingegen keinen Indentation Size Effect. Diese beiden Zustände weisen schon bei sehr geringen Eindringtiefen vergleichsweise hohe Härten, welche über die gesamte Eindringtiefe konstant bleiben. Jedoch hat der kaltverformte Zustand nur etwa ein Drittel der Härte des nanokristallinen Zustandes. Zudem konnten bei diesen Mikrostrukturen Pile-Up an den Eindrücken lichtmikroskopisch beobachtet werden. Damit der Indentation Size Effect nicht die ausgewerteten Härtewerte beeinflusst, wurden die Härten in einer Eindringtiefe von 800 bis 2800 nm für alle Zustände ausgewertet. Tabelle 9 fast die gemessenen Härtewerte zusammen. Zusätzlich wurden die Schichtsysteme ebenfalls mithilfe der Nanoindentierung charakterisiert. Hierbei wurde die Last bis zum Maximalwert (10 N) erhöht, was eine Eindringtiefe von etwa $10\,\mu m$ hervorrief. Auf diese Weise wurde hauptsächlich die kritische Eindringtiefe charakterisiert ab der ein Substrateinfluss gemessen werden kann.



Abbildung 59: Härte als Funktion der Eindringtiefe unterschiedlicher mikrostruktureller Zustände der CuZn30-Legierung

Probe	Korngröße	Versetzungs- Subkorngröße	Härte [GPa]	Streck- grenze [MPa]	Verfestigungs exponent <i>n</i>
CuZn30				_	
CG (grobkörnig)	$277 \pm 20 \mu\mathrm{m}$		1,11 ± 0,04	63 ± 10	0,71 ± 0,03
CW (kaltverfestigt) = 60 % pl. Verfor.)	$277\pm20\mu\mathrm{m}$	390 ± 25 nm	2,04 ± 0,14	500 ± 20	0,09 ± 0,002
NC (HPT verformt)	100 ± 50 nm		$3,18 \pm 0,02$	940 ± 22	$-0.02 \pm 0,001$
FG (HPT + 30 sec @570 °C)	$2,96\pm1,7\mu\mathrm{m}$		$1,37 \pm 0.03$	310 ± 21	0,29 ± 0,04
CuZn5					
CG (grobkörnig)	$136 \pm 8.2\mu\mathrm{m}$		0,97 ± 0,04	54 ± 10	0,36 ± 0,04
CW (kaltverfestigt) = 60% pl. Verfor.)	$136 \pm 8.2 \mu\mathrm{m}$	573 ± 53 nm	1,8 ± 0,1		
NC (HPT verformt)	$304 \pm 142 \text{ nm}$		$2,62 \pm 0,03$	634 ± 21	$-0,03 \pm 0,001$
FG (HPT + 30 sec @570 °C)	1,02 ± 0,69 μm		1,43 ± 0,03		
CuSn5		-	-	-	
CG (grobkörnig)	$80 \pm 4,5\mu\mathrm{m}$		1,79 ± 0,09	128 ± 12	$0,42 \pm 0,02$
CW (kaltverfestigt = 45 % pl. Verfor.)	$80 \pm 4,5\mu\mathrm{m}$	$1,04 \pm 0,13 \mu{ m m}$	2,41 ± 0,2		
NC (HPT verformt)	$62 \pm 26 \text{ nm}$		4,36 ± 0,11	1200 ± 35	$-0,05 \pm 0,001$
FG (HPT + 30 sec @570 °C)	395 ± 260 nm		2 ± 0,03		

Tabelle 9: Zusammenfassung aller mikrostrukturellen und mechanischen Kenngrößen der Kupferlegierungen

5.2 Charakterisierung der Nickelschichten

5.2.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Nickelschichten

Zur Analyse der Korngröße der gepulst galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten wurden deren Mikrostrukturen im REM mithilfe von Rückstreuelektronen abgebildet. Beispielhaft wird die Mikrostruktur des nanokristallinen Ni-Vollmaterials in Abbildung 60 gezeigt. In der Mikrostruktur ist auffällig, dass einige größere Körner neben sehr vielen kleinen existieren. Jedoch sind auch die größten Körner kleiner als 200 nm. Die Korngröße wurde an mindestens drei Mikrostrukturaufnahmen mithilfe des Linienschnittverfahrens mit der Software Lince 2.4.2 ausgewertet. So konnte für die unterschiedlich lang abgeschiedenen Nickelschichten Korngrößen zwischen 43,5 und 67,9 nm beobachtet werden. Zur Interpretation der Imprintingdaten anhand der Korngröße wurde die durchschnittliche Korngröße des Vollmaterials von 66,3 \pm 16,3 μ m verwendet.



Abbildung 60: Rückstreuelektronenaufnahme des Gefüges des nanokristallinen Nickel Vollmaterials

Um die Korngrößen der verwendeten Substrate für die Nickelschicht bestimmen zu können wurden sie, wie in Tabelle 6 beschrieben, präpartiert. Anschließend wurde das Kupfer mit dem Ätzmittel nach Heyn und das Nickel mit dem Ätzmittel der Zusammensetzung aus Tabelle 5 angeätzt. Anschließend wurden die Gefüge lichtmikroskopisch abgebildet. Die Korngröße wurde mit dem Linienschnittverfahren (Lince 2.4.2) bestimmt. Dabei ergab sich für das Kupfer eine Korngröße von $26,4 \pm 7,5 \,\mu$ m und für das Nickelsubstrat eine Korngröße von $52,8 \pm 18,5 \,\mu$ m.

5.2.2 Schichtdickenmessung Nickelschichten

Zur Charakterisierung der Nanoimprinting-Eigenschaften von dünnen nanokristallinen Nickelschichten wurden unterschiedlich dicke Nickelschichten auf grobkörnigem Kupfer und Nickel abgeschieden. Um die Schichtdicken zu bestimmen, wurden Querschliffe von jedem Schichtsystem (nachgiebige Substrate) angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht (Abbildung 61 und Abbildung 62). Zudem wurden ebenfalls Querschliffe der dünnen nanokristallinen Nickelschichten auf Hartmetall angefertigt, welche in Abbildung 63 gezeigt werden. Die Schichtdicken wurden pro Schichtsystem an sechs unterschiedlichen Stellen vermessen und daraus ein Mittelwert bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.



Abbildung 61: Querschliffe der untersuchten Nickelschichten auf Kupfersubstrat mit a) $1,2 \mu m$; b) $4,9 \mu m$; c) $8,1 \mu m$; d) $68,8 \mu m$



Abbildung 62: Querschliffe der untersuchten Nickelschichten auf grobkörnigem Nickel mit a) $1,2 \mu m$; b) $4,2 \mu m$; c) $7,5 \mu m$; d) $84,3 \mu m$



Abbildung 63: Querschliffe der nanokristallinen Nickelschichten auf WC/Co-Hartmetall mit Schichtdicken von a) $6,9 \mu$ m; b) $12,9 \mu$ m, die dunkle Linie zwischen Nickelschicht und Hartmetall stammt von einer Stufe zwischen Nickel und WC/Co, da die Politur mehr Nickel abgetragen hat. Dieser Effekt ist bei der dünneren Schicht nicht so stark ausgebildet und dementsprechend nicht ersichtlich.

5.2.3 Mechanische Charakterisierung der Nickelschichten

Härtemessung an den nanokristallinen Nickelschichten

Zum Verständnis der Größe der plastischen Zone in den Nickelschichten wurde ebenfalls Nanoindentierung verwendet. Auch hier wurde die Härte mit einem Berkovich-Indenter gemessen und als Funktion der Eindringtiefe für das grobkörnige Kupfersubstrat in Abbildung 64 und das grobkörnige Nickelsubstrat in Abbildung 65 aufgetragen. Da es sich in diesem Fall um eine harte Schicht auf einem weichen Substrat handelt, ist der Übergang der plastischen Zone in das Substrat durch einen Abfall der Härte messbar. Ab diesem Punkt nimmt der Einfluss des Substrates auf das Messergebnis immer weiter zu, bis die Härte nahezu nur noch vom Substrat beeinflusst wird. Wenn der Hauptteil der Plastizität durch das Substrat getragen wird, wird die Schicht kaum verformt. Im Hinblick auf diesen Punkt und unter den in den Absätzen 2.3.1 und 2.3.2 diskutierten Aspekten kann davon ausgegangen werden, dass die positiven Fließeigenschaften für den Nanoimprintingprozess des nanokristallinen Nickels nur in den Eindringtiefen genutzt werden können, indem die Härte als konstant gemessen wird. Hierbei sollte die gemessene Härte etwa dem des nanokristallinen Vollmaterials von $5,86 \pm 0,1$ GPa entsprechen. Dabei muss berücksichtig werden, dass der Berkovich-Indenter und die für das Nanoimprinting genutzten Geometrien sich grundlegend unterscheiden und verschiedene Ausprägungen der plastischen Zonen aufweisen.



Abbildung 64: Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe der untersuchten nanokristallinen Nickelschichten auf Kupfersubstrat

Die Härtemessungen der nanokristallinen Nickelschichten, welche auf Kupfer abgeschieden wurden, zeichnen sich alle durch ein Abknicken der gemessenen Härte nach einer gewissen Eindringtiefe aus. Die 1 μ m-Schicht zeigt schon nach wenigen Nanometern Eindringtiefe einen Einfluss des Substrates. Hingegen zeigt die 50 μ m Nickelschicht erst nach etwa 7,5 μ m

Eindringtiefe einen Einfluss durch die mechanischen Eigenschaften des Substrates. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Messungen der Nickelschichten auf dem grobkörnigen Nickelsubstrat (Abbildung 65). Bei diesem Substrat ist dessen Einfluss erst bei etwas höheren Eindringtiefen als beim Kupfersubstrat nachweisbar. Bei der ncNiNi50 (etwa 80 μ m Schichtdicke) kann für den gesamten Messbereich (10 μ m Eindringtiefe) kein Einfluss des Substrates auf die gemessene Härte nachgewiesen werden. Bei allen Schichtsystemen (bis Schichten >50 μ m) fällt der Härtewert bis auf die Substrathärte ab. Alle Eindringtiefen, ab der das Substrat den gemessenen Härtewert beeinflusst, sind farblich als gestrichelte Line im Graphen hervorgehoben und in Tabelle 10 zusammengefasst.



Abbildung 65: Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe der untersuchten nanokristallinen Nickelschichten auf grobkörnigem Nickelsubstrat.

Wie aus Härtemessungen hervorgeht bewegen sich die relativen Eindringtiefen, ab denen ein Substrateinfluss gemessen werden kann, für Kupfer als Substrat im Bereich von 8,6 bis 16 % der Schichtdicke, woraus sich ein Mittelwert von 12 % ergibt. Für die Schichten, welche auf grobkörnigem Nickel abgeschieden wurden, schwankt dieser Wert zwischen 12,4 und 15 % und erreicht im Mittel 13,7 %. Dies kann durch die etwas höhere Härte (und E-Modul) des grobkörnigen Nickels mit 1,84 ± 0,08 GPa gegenüber der des Kupfersubstrates mit 1,24 ± 0,08 GPa erklärt werden. Hingegen zeigen die nanokristallinen Nickelschichten abgeschieden auf WC/Co-Hartmetall keine Beeinflussung der Härte bis zu einer Eindringtiefe von 6 μ m (siehe Abbildung 66). Jedoch werden für beide Schichten schon bei geringen Eindringtiefen deutlich höhere Härten als für das nanokristalline Vollmaterial gemessen. Für die 7 μ m-Schicht wird eine Härte von etwa 7,5 GPa gemessen und für die 13 μ m-Schicht etwa 7 GPa. Für alle Härtemessungen im nanokristallinem Nickel wurde ein leichter Pile-Up an den Indenterflanken beobachtet.



Abbildung 66: Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe der untersuchten nanokristallinen Nickelschichten auf WC/Co-Hartmetall.

Tabelle 10: Zusammenfassung der gemessenen Eigenschaften der gepulst-galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten

Probe	Schicht- dicke [µm]	krit. Eindringtie [µm]	krit. fe Eindringtiefe / Schichtdicke [%]	Härte [GPa]	Korngröße
ncNi-Vollmaterial	> 300			_	
ncNi1/Cu	$1,2 \pm 0,1$	0,15	12,5	-	
ncNi5/Cu	4,9 ± 0,2	0,42	8,6		
ncNi10/Cu	$8,1 \pm 0,5$	1,3	16		
ncNi50/Cu	$68,8 \pm 2,4$	7,5	10,9	5.86 ± 0.1	
ncNi1/Ni	$1,2 \pm 0,1$	0,18	15	- 5,00 - 0,1	
ncNi5/Ni	4,2 ± 0,5	0,52	12,4	-	66,3 ± 16,3
ncNi10/Ni	7,5 ± 0,4	1,03	13,7	-	
ncNi50/Ni	84,3 ± 5,1	kein Einflus bis 10μm	ss >11,8	_	_
ncNi7/WC-Co	6,8 ± 0,2	kein Einflus bis 6 μ m	ss > 88	7,4 ± 0,08	
ncNi13/WC-Co	12,9 ± 0,5	kein Einflus bis 6 μ m	ss > 47	6,7 ± 0,06	-

5.3 Nanoimprintingexperimente

5.3.1 Extrusionshöhen

Im Folgenden werden die experimentellen Imprint-Ergebnisse dargestellt und dabei zunächst das Fließverhalten und die Ausbildung der Oberflächenstruktur, sowie der Einfluss der Belastungsart (dynamisch oder statisch) auf das Versuchsergebnis betrachtet. Anschließend werden alle Imprintingergebnisse in Abhängigkeit von Legierung, Korngröße und Stempeldurchmesser für die Cu-X Legierungen und schließlich für die Schichtsysteme ausgewertet. Bei den Kupferlegierungen wurde CuZn30 als Referenzsystem gewählt und die Ergebnisse hauptsächlich mit dieser Legierung erörtert.

5.3.2 Entwicklung der Oberflächenstruktur

Zum Erhalt einer Extrusionshöhe als Funktion der plastischen Eindringtiefe wurden die Imprinting-Versuche mit unterschiedlichen Eindringtiefen betrieben. Die Extrusionshöhe und Eindringtiefe wurden mit dem Lasermikroskop vermessen. Die so erhaltenen Extrusionshöhen werden als Funktion der Eindringtiefe für die unterschiedlichen Legierungen und Schichten in den Abbildung 72 bis Abbildung 80 dargestellt. Dabei ergab sich für alle Kombinationen aus Werkzeug und Substrat ein ähnlicher Verlauf. Exemplarisch wird für das $10 \,\mu$ m-Werkzeug im kaltverformten CuZn30 anhand von REM-Bildern in Abbildung 67 gezeigt. Die zu dieser Serie gehörenden quantitativen Daten sind in Abbildung 67 g) dargestellt. Die Extrusion bildet sich in drei Schritten: Zunächst wird die verbleibende Fehlpassung zwischen der Werkzeugstirnseite zur Probenoberfläche durch lokales plastisches Fließen kompensiert. Dadurch wird nur ein Teil des Werkzeuges abgeformt (h_{ind} = 100 nm, Abbildung 67 a)). Anschließend fließt das Material gleichmäßig in die Kavitäten. Die dabei entstehende Extrusionshöhe h_{ext} wächst zunächst linear zur Eindringtiefe h_{ind} (Abbildung 67 b) – d) h_{ind} = 300 - 700 nm Eindringtiefe) an. Für das gezeigte Beispiel ist zu beachten, dass der Ring nicht an allen Stellen gleich hoch ist, da die Höhe der einzelnen Extrusionssegmente für diesen Zustand von der Kristallorientierung abhängt. So ist die Extrusion an zwei (gegenüberliegenden) Stellen deutlich höher als der restliche Extrusionsring. Die minimalen Extrusionshöhen werden genau auf halbem Weg zwischen den Maxima gefunden (Abbildung 67 f)). Zudem kann eine Abhängigkeit von der lokalen Werkzeuggeometrie beobachtet werden. Bei großen Eindringtiefen wird eine Sättigung der Extrusionshöhe erreicht (1100 nm Eindringtiefe). Die Extrusionshöhe steigt nur noch wenig an, und die gebildete Struktur sinkt in die Oberfläche ein (1800 nm, Abbildung 67 f)). Gleichzeitig bildet sich ein Pile-Up um den Eindruck. Der Eindruck und die Extrusion hängen somit von der Eindringtiefe ab. Die Extrusionen werden durch den Durchmesser des erzeugten Eindrucks, die Eindringtiefe sowie die Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe charakterisiert.



Abbildung 67 a) – f): REM-Aufnahme einer Serie von Abdrücken mit zunehmenden Eindringtiefen des 10 µm-Werkzeuges in kaltverfestigtem CuZn30; g) quantitative Extrusionsdaten der gesamten Messungen zu den gezeigten REM-Bildern.

5.3.3 Einfluss der Belastungsart

Bisherige Imprint-Versuche wurden häufig quasistatisch, aber auch dynamisch durchgeführt. So zeigten z.B. Schimizu et al. [84], dass unter einer überlagerten Oszillation während der Belastung die Höhe der übertragenen Strukturen deutlich gesteigert werden konnte. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Belastungsart anhand einer linearen Belastungsrate (Load Controlled) und mit einer überlagerten Oszillation (CSM) analysiert. Ergebnisse, die mit dem 50 μ m-Werkzeug in unterschiedlichen Belastungsarten erreicht wurden, sind der Abbildung 68 zu entnehmen. Mit einer überlagerten Oszillation können deutlich höhere Extrusionen erreicht werden als bei linearer Belastung des Werkzeugs. Für den kaltverfestigten Zustand ändert sich die Steigung des linearen Bereichs deutlich bei überlagerter Oszillation. Für den nanokristallinen Zustand kann keine Änderung der Steigung beim Wechsel zwischen linearer Belastung und einer Belastung mit überlagerten Oszillationen festgestellt werden. In beiden Fällen erreicht jeweils der kaltverfestigte Zustand höhere Extrusionen. Bei überlagerter Oszillation steigen die erreichbaren Extrusionshöhen der kaltverfestigten und der nanokristallinen Probe etwa um den gleichen Betrag.



Abbildung 68: Extrusionsdaten des nanokristallinen und kaltverformten Zustandes (CuZn30) des 50 μm-Werkzeuges in CSM (ausgefüllte Symbole) und in LC Mode (leere Symbole). a) gesamte Messdaten;
b) Ausschnitte mit geringen Eindringtiefen; c) Steigungen der linearen Bereiche

Zur Überprüfung der Ergebnisse und zum Vergleich mit der Literatur wurden die gleichen Experimente mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 69 gezeigt. Die Ergebnisse der Arbeit von Ast und Durst [19] sind in diesem Graphen ebenfalls aufgetragen. In der Arbeit von Ast et al. wurde ein Stempel mit einem Durchmesser von $8,2 \,\mu m$ und einer Kavitätenbreite von 650 nm verwendet. Diese Geometrie ähnelt dem 10 μ m-Werkzeug dieser Arbeit mit einer Kavitätenbreite von 688 nm. Beim Vergleich der unterschiedlichen Experimente wird deutlich, dass das Extrusionsverhalten der von Ast et al. untersuchten UFG-Materialien im Anfangsbereich dem der nanokristallinen Probe dieser Arbeit sehr ähnelt. Mit dynamischer Prozessführung erzielte Sättigungsextrusionshöhen sind deutlich größer als die von Ast et al. beobachteten. Statische und dynamische Prozessführung zeigen ähnliche anfängliche Steigung der Extrusionshöhe, jedoch wird unter statischer Belastung eine frühe Abweichung vom linearen Bereich und eine deutlich geringere Sättigungshöhe erreicht. Für die grobkörnigen Proben in Abbildung 69 (SX-NI [Ast et al], CG LC und CG [diese Arbeit]) sind jedoch die statischen (CG LC) und dynamischen (CG) Extrusionsdaten fast identisch. Eine plausible Erklärung dafür liegt in den absoluten Extrusionshöhen: Sie sind so gering, dass kaum Material in Kontakt mit der Kavitäteninnenwand steht. Folglich existiert kaum/keine Reibung zwischen Kavitäteninnenwand und extrudierendem Material. Die Effekte bei diesen Werkzeugen sind somit vermutlich auf die Reduzierung der Reibkräfte zurückzuführen. Dies wurde schon in früheren Arbeiten von z.B. Shimizu et al. diskutiert [84].



Abbildung 69: Vergleich der Extrusionsdaten von Ast et al. 2013 und der in dieser Arbeit mit dem 10 μ m-Werkzeug ermittelten Daten. Die Daten für die grobkörnige und einkristalline Probe sind um 1 μ m auf der x-Achse verschoben, um die Übersicht zu verbessern.

Da diese Ergebnisse eindrücklich zeigen konnten, dass mit Hilfe der CSM Methode deutlich höhere Extrusionshöhen erreicht werden können, wurde diese Methode bei allen folgenden Nanoimprintingsexperimenten verwendet.

5.3.4 Nanoimprinting an den Kupferlegierungen

Im Folgenden werden die Nanoimprinting-Ergebnisse aller Legierungen und Zustände für die unterschiedlichen Werkzeugdurchmesser gezeigt, beginnend mit dem 50 μ m-Werkzeug. Mit dem 90 μ m-Werkzeug konnten mit der zur Verfügung stehenden Maximallast von 10 N keine Extrusionen erzeugt werden. Um die Abhängigkeit der Extrusionshöhe von der Eindringtiefe zu zeigen, wird die Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe dargestellt. Abbildung 70 bezieht sich auf das 50 μ m-Werkzeug, Abbildung 71 auf das 10 μ m-Werkzeug und Abbildung 72 auf das 5 μ m-Werkzeug. Hierbei werden nicht für alle Legierungen gleiche Eindringtiefen erreicht, da sich diese deutlich in ihren Härten unterscheiden. Zudem wurden große Eindringtiefen nicht für alle rekristallisierten Zustände erzeugt, da schon mit der CuZn30-Legierung nachgewiesen werden konnte, dass für diese Zustände die geformten Strukturen direkt in die Oberfläche einsinken. In diesem Abschnitt werden zunächst generell die Abhängigkeiten der Extrusionsbildung von der Werkzeuggeometrie erarbeitet, weswegen hauptsächlich die Extrusionsdaten der CuZn30-Legierung diskutiert werden. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Legierungen werden anschließend im Absatz 0 gezeigt.



Abbildung 70: Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe für das $50 \,\mu$ m-Werkzeug für die unterschiedlichen Legierungen

Die Extrusionsdaten, die mit dem 50 μ m-Werkzeug (Kavitätenbreite 2,76 μ m) beobachtet wurden (Abbildung 70), zeigen zunächst einen linearen Verlauf, worauf sich ein Sättigungsbereich anschließt, in dem sich die Extrusionshöhen kaum noch ändern. Zudem wird für dieses Werkzeug ein deutlicher Unterschied im Extrusionsverhalten zwischen den grobkörnigen und feinkörnigen Zuständen und den kaltverformten und nanokristallinen Zuständen beobachtet. Bei Eindringtiefen von etwa 3 μ m werden für die rekristallisierten CuZn30-Proben Extrusionshöhen zwischen 300 und 500 nm erreicht. Die fein- und grobkörnigen Zustände der CuZn5- und CuSn5-Probe zeigen bei dieser Eindringtiefe Extrusionshöhen von 600 bis 800 nm. Die nanokristalline CuZn30-Probe erreicht bei dieser Eindringtiefe eine Extrusionshöhe von 1,1 μ m und die kaltverformte CuZn30-Probe eine von etwa 1,3 μ m. Hervorzuheben ist, dass für dieses Werkzeug die höchsten Extrusionen durch die kaltverformten Zustände (CW) erreicht werden.



Abbildung 71: Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe für das $10\,\mu$ m-Werkzeug für die unterschiedlichen Legierungen

Abbildung 71 zeigt die Extrusionsdaten für das $10 \,\mu$ m-Werkzeug, das eine Kavitätenbreite von 688 nm besitzt. Bei diesem Werkzeug wird erneut für die meisten Kombinationen aus Legierung und Mikrostruktur ein zunächst linearer Anstieg mit einer anschließenden Sättigung beobachtet. Im Sättigungsbereich verändert sich die Extrusionshöhe mit steigender Eindringtiefe nur noch minimal. Dabei werden wie bei dem 50 μ m-Werkzeug erneut deutliche Unterschiede zwischen den mikrostrukturellen Zuständen beobachtet. Erneut erreichen der grobkörnige und feinkörnige Zustand (CG und FG), verglichen mit dem nanokristallinen Zustand (NC) und dem kaltverformten Zustand (CW), nur geringe Extrusionshöhen. Für diese

Zustände wird tendenziell ein rein linearer Anstieg mit einer geringen Steigung beobachtet. Ein Sättigungsbereich bleibt in den untersuchten Eindringtiefen aus. So erreicht der grobkörnige (CG) und feinkörnige (FG) Zustand bei einer Eindringtiefe von rund 1,5 μ m eine Extrusionshöhe von knapp unter 400 nm. Hingegen erreicht der kaltverformte Zustand bei vergleichbarer Eindringtiefe eine Extrusionshöhe von 0,95 μ m und der nanokristalline Zustand (bei einer Eindringtiefe von 1,17 μ m) eine Höhe von 0,91 μ m. Entgegen dem Verhalten, welches mit dem 50 μ m-Werkzeug beobachtet wurde, werden von den kaltverformten und nanokristallinen Zuständen in etwa gleiche Extrusionshöhen erzielt, wobei die nanokristallinen etwas höhere Extrusionshöhen zu zeigen scheinen.

Die Extrusionsdaten, die in den unterschiedlichen CuZn30-Proben mit dem 5 μ m-Werkzeug (Kavitätenbreite von 290 nm) erzeugt wurden, sind in Abbildung 72 aufgetragen. Da die Unterschiede zwischen den verschiedenen Legierungen bereits mit dem 50 und 10 μ m-Werkzeug charakterisiert und nur geringe Unterschiede zwischen den Legierungen beobachtet wurden, wurde das 5 μ m-Werkzeug nur mit der CuZn30-Legierung analysiert. Die zwischen den Legierungen beobachteten Unterschiede werden in Absatz 0 beschrieben.



Abbildung 72: Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe für das 5 μ m-Werkzeug der CuZn30 Proben Die Extrusionshöhen des 5 μ m-Werkzeuges folgen, wie bei den vorherigen Werkzeugen beobachtet, zunächst einem linearen Verlauf. Am Ende des ersten linearen Bereiches verringert sich die Steigung deutlich und zeigt erneut einen linearen Bereich mit deutlich reduzierter Steigung. Für die anderen Werkzeuge wurde in diesem Bereich eine Sättigung beobachtet, wobei sich die Extrusionshöhe nahezu nicht mehr ändert. Alle Zustände folgen diesem Verlauf mit deutlich unterschiedlichen Extrusionshöhen. Der grobkörnige und feinkörnige Zustand (CG und FG) erreicht nach einer Eindringtiefe von etwa 2 μ m eine Extrusionshöhe von 200 nm. Etwas höhere Extrusionen werden durch den kaltverformten Zustand (CW) erreicht: Dieser Zustand zeigt bei einer Eindringtiefe von etwa 2 μ m eine Extrusionshöhe von knapp 250 nm. Die größten Extrusionshöhen werden durch den nanokristallinen (NC, HPT verformt) Zustand erreicht. Er erreicht bereits eine Extrusionshöhe von 400 nm nach einer Eindringtiefe von etwa $1\,\mu$ m. Somit erreicht der nanokristalline Zustand etwa bei halber Eindringtiefe die doppelte Extrusionshöhe, verglichen mit den anderen Zuständen.

Mit dem 1 μ m-Werkzeug und einer Kavitätenbreite von 20 nm konnte in keinem Material eine Extrusion erzeugt werden. Jedoch konnten mit diesem Werkzeug Löcher mit scharfen Kanten erzeugt werden. Beispielhaft wird ein solcher Abdruck in nanokristallines CuZn30 in Abbildung 96 d) als REM-Aufnahme gezeigt.

Zum allgemeinen Vergleich der Werkzeuge werden die Extrusionsdaten für das 5 μ m-Werkzeug (schwarz, Rechtecke), 10 μ m-Werkzeug (magenta, Kreise) und 50 μ m-Werkzeug (grün, Dreiecke) für die kaltverformte (CW) und nanokristalline (NC) CuZn30-Legierung in Abbildung 73 dargestellt. Hervorzuheben ist, dass mit dem 10 μ m-Werkzeug eine Extrusionshöhe von etwa 1,2 μ m bei einer Kavitätenbreite von 0,69 μ m erreicht wird. Hingegen werden mit dem 50 μ m-Werkzeug und einer Kavitätenbreite von 2,7 μ m (etwa vierfache Kavitätenbreite) Extrusionshöhen von etwa 1,8 μ m erreicht. Für das 5 und das 10 μ m-Werkzeug erreichen die HPT-verformten Proben die höchsten Extrusionen oder sind mit den kaltverformten Zuständen gleich auf. Jedoch werden für das 50 μ m-Werkzeug bei allen Legierungen die höchsten Extrusionen mit den kaltverformten Zuständen erreicht.



Abbildung 73: Extrusionsdaten der kaltverformten (CW) und nanokristallinen (NC) CuZn30-Legierung des 5 μ m-Werkzeuges (schwarz, Rechtecke), 10 μ m-Werkzeuges (magenta, Kreise) und 50 μ m-Werkzeuges (grün, Dreieck)

5.3.5 Nanoimprinting – Vergleich zwischen den Kupferlegierungen

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die sich einstellende Korngröße wurden auch die Legierungszusammensetzungen variiert. Somit ergaben sich bei gleichen Prozessparametern unterschiedliche (Sub-)Korngrößen. Zudem kommen Mischkristallverfestigung, Veränderung der Stapelfehlerenergie etc. hinzu, welche die mechanischen Eigenschaften der Legierungen beeinflussen. Um diese Unterschiede zu vergleichen, wurden die Extrusionsdaten der unterschiedlichen Werkzeuge der kalt- und HPTverformten Legierungen in Abbildung 74 und Abbildung 75 gemeinsam aufgetragen. Die Zustände mit starker Kaltverfestigung zeigen alle ähnlich schlechte Extrusionsdaten, weshalb diese nicht im Detail diskutiert werden.



Abbildung 74: a) Extrusionshöhen der kaltverformten Legierungen mit dem $50 \,\mu$ m-Werkzeug; b) Extrusionshöhen der nanokristallinen Legierungen mit dem $50 \,\mu$ m-Werkzeug

Unter Verwendung des 50 μ m-Werkzeuges an den kaltverformten Proben (Abbildung 74 a)) zeigt die CuZn5-Legierung die größten Extrusionshöhen. Erst nach sehr hohen Eindringtiefen erreicht die kaltverformte CuZn30-Probe das gleiche Sättigungsniveau wie die CuZn5-Probe. Die kaltverformte CuSn5-Probe folgt im linearen Bereich dem Verlauf der CuZn30-Probe, jedoch erreicht dieser Zustand deutlich geringere Extrusionshöhen bei höheren Eindringtiefen als die CuZn30-Legierung. Die nanokristallinen Proben zeigen unter Verwendung dieses Werkzeuges deutliche Unterschiede (Abbildung 74 b)). So weicht die CuZn30-Probe schon im linearen Bereich deutlich von den Verläufen der anderen beiden Legierungen ab. Die geringste Sättigungsextrusionshöhe wird mit diesem Werkzeug beim CuSn5 (kleinste Korngröße) beobachtet. CuZn5 und CuZn30 zeigen etwa gleiche Sättigungsextrusionshöhen, wobei CuZn5 diese bei deutlich geringeren Eindringtiefen erreicht.



Abbildung 75: a) Extrusionshöhen der kaltverformten Legierungen mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug; b) Extrusionshöhen der nanokristallinen Legierungen mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug

Die kaltverformten Legierungen, welche mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug verformt wurden, werden in Abbildung 75 a) dargestellt. Hierbei zeigen die kaltverformte CuZn30- und die CuZn5-Legierung ähnliche Extrusionshöhen. Hingegen zeigt die CuSn5-Legierung im kaltverformten Zustand etwas geringere Extrusionshöhen. Die Ergebnisse der nanokristallinen Proben, verformt mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug (Abbildung 75 b)), lassen erkennen, dass die Messpunkte im linearen Bereich weitestgehend aufeinanderliegen. Im Sättigungsbereich werden jedoch Abweichungen beobachtet. So erreicht die nanokristalline CuZn30-Probe die höchsten Sättigungsextrusionshöhen, dicht gefolgt von der nanokristallinen CuSn5-Probe. Hingegen erreicht die nanokristalline CuZn5-Legierung eine Sättigungsextrusionshöhe, welche etwa 300 nm unter derjenigen der CuZn30-Legierung liegt.

5.3.6 Extrusionsverhalten unterschiedlicher Schichtdicken (nachgiebiges Substrat)

Qualitative Beurteilung des Abformverhaltens bei Schichtdickenvariation

Neben dem quantitativen Vergleich der Extrusionshöhen-Entwicklung als Funktion der Eindringtiefe sind in Abbildung 76 lasermikroskopische Aufnahmen der Imprints der unterschiedlichen Schichten (inklusive nc-Vollmaterial) dargestellt. Hierbei wurden Abbildungen der Abdrücke bei hohen Eindringtiefen gewählt, wodurch ein qualitativer Vergleich des Abformvermögens ermöglicht wird. Das Abbildungsvermögen der Werkzeuge zeigt eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit. Dies wird besonders bei der Abbildung des inneren Ringes erkannt, welcher erst ab einer Schichtdicke \geq Werkzeugdurchmessers gut sichtbar wird. Diese Abbildung lässt erkennen, dass die Abformbarkeit des 50 μ m-Werkzeuges für alle Paarungen erheblich schlechter ausfällt als die des 5 μ m- und 10 μ m-Werkzeuges.



Abbildung 76: Lasermikroskopische Aufnahmen der Imprints in unterschiedlich dicken nanokristallinen Nickelschichten bei vergleichbaren Eindringtiefen. Zum Vergleich werden die Imprints in dem nanokristallinen Vollmaterial gezeigt.

Quantitative Beurteilung des Abformverhaltens bei Schichtdickenvariation

Neben der qualitativen Bewertung der Werkzeugabformbarkeit wurden die Extrusionshöhen als Funktion der Eindringtiefe der unterschiedlichen Schichtdicken und Werkzeugdurchmesser aufgetragen. Zum Vergleich wurden in diesen Graphen auch das Extrusionsverhalten der nanokristallinen Nickel-Bulkprobe dargestellt. Abbildung 77 zeigt die Extrusionsdaten des $50\,\mu$ m-Werkzeuges, welche auf dem a) Kupfersubstrat und b) grobkörnigen Nickelsubstrat gemessen wurden. Hierbei wurden die 5 μ m-Schichten nicht mit diesem Werkzeug getestet, da schon mit dem 10 μ m-Werkzeug auf diesen Schichten nur geringe Extrusionen erreicht wurden. Für die 50 μ m-Schicht auf dem Kupfersubstrat (ncNi50/Cu) wird mit dem 50 μ m-Werkzeug ein ähnlicher Verlauf wie für das nanokristalline Vollmaterial beobachtet. Hingegen zeigt diese Schichtdicke auf grobkörnigem Nickel deutlich geringere Extrusionshöhen. Die 10 μ m-Schichten auf beiden Substraten erreichen die geringsten Extrusionshöhen. Auf dem Kupfersubstrat zeigt diese Schicht niedrigere Extrusionshöhen als auf dem Nickelsubstrat.





Abbildung 78 zeigt die Extrusionshöhen welche mit dem 10 μ m-Werkzeug erreicht wurden. Für diese Kombinationen fällt auf, dass die Verläufe des Vollmaterials und der 50 μ m Schichten (für beide Substrate) nahezu aufeinanderliegen. Bei diesen Extrusionsverläufen kann gut zwischen dem linearen und dem Sättigungsbereich unterschieden werden. Die 10 μ m-Schichten beider Substrate zeigen deutlich geringere Extrusionshöhen, etwa nur ein Drittel des nanokristallinen Vollmaterials. Auch im Sättigungsbereich steigen die Extrusionshöhen der 10 μ m-Schichten mit einer geringen Steigung weiter an. Die 1 μ m- und 5 μ m-Schichten zeigen auch bei sehr hohen Eindringtiefen nur geringe Extrusionshöhen.



Abbildung 78: Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefen des 10 μ m-Werkzeuges unterschiedlich dicker Nickelschichten auf a) grobkörnigem Kupfer und b) grobkörnigem Nickel als Substrat

Die Ergebnisse des 5 μ m-Werkzeuges sind der Abbildung 79 zu entnehmen. Die 10 μ m- und 50 µm-Schichten erreichen einen Verlauf der Extrusionshöhe, der dem des nanokristallinen Vollmaterials entspricht. Hingegen zeigt die 5μ m-Nickelschicht eine deutlich geringere Steigung in der Extrusionshöhe, erreicht jedoch nach hohen Eindringtiefen (> $2 \mu m$) gleiche Extrusionshöhen wie das nc-Vollmaterial. Ein ähnlicher Trend wird bei den Schichten auf dem grobkörnigen Nickelsubstrat beobachtet. Bei diesem Schichtsystem liegen die Extrusionsverhalten der Schichten $>10\,\mu m$ nahe dem Verlauf des nanokristallinen Vollmaterials. Die 5 μ m-Schicht zeigt jedoch deutlich geringere Extrusionshöhen als auf dem Kupfersubstrat. Auch bei hohen Eindringtiefen von etwa 2 μ m werden nur geringe Extrusionen erreicht. Zusätzlich wurde eine 1 μ m-Schicht auf Nickelsubstrat untersucht. Diese Schicht zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die 5 μ m Schicht, erreicht jedoch geringere Extrusionshöhen als diese. Im Verlauf der Extrusionshöhe, welche mit dem 5 µm-Werkzeug erzeugt wurde, kann nicht zwischen einem linearen Bereich und einem Sättigungsbereich unterschieden werden.





Auch mit diesem Material für das $50 \,\mu$ m-Werkzeug werden nur geringe Extrusionshöhen erreicht. Das nanokristalline Nickel-Vollmaterial erreicht mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug eine Extrusionshöhe von 0,8 μ m. Für das $50 \,\mu$ m-Werkzeug wird bei diesem Material hingegen eine Extrusionshöhe von nur 0,38 μ m erreicht, wobei sich die Kavitätenbreite etwa vervierfacht.

5.3.7 Extrusionsverhalten unterschiedlicher Schichtdicken (unnachgiebiges Substrat)

Abbildung 80 veranschaulicht die Extrusionsdaten des $10 \,\mu$ m-Werkzeuges der dünnen nanokristallinen Nickelschichten auf WC/Co-Hartmetall zusammen mit dem Verlauf des nanokristallinen Vollmaterials. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Schichten auf Hartmetall Extrusionseigenschaften wie das Vollmaterial aufweisen. Somit liefern diese Schichten, verglichen mit den gleichen Schichtdicken auf grobkörnigem Kupfer und Nickel (Abbildung 78), deutlich höhere Extrusionen. Jedoch konnte keine Einschränkung der plastischen Zone durch das Hartmetall beobachtetet werden, das höhere Extrusionen zur Folge gehabt hätte. Die

Messungen zeigen, dass das WC/Co-Hartmetall keine höhere Stützwirkung als das nanokristalline Nickel-Vollmaterial für den untersuchten Prozess aufweist.



Abbildung 80: Extrusionshöhe als Funktion der Eindringtiefe von dünnen nc-Nickelschichten (5 und $10 \,\mu$ m) auf WC/Co-Hartmetall im Vergleich zum nc-Vollmaterial mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug

5.4 TEM Untersuchung am 10 µm Imprint in CuZn30 NC und CW

Gute Extrusionseigenschaften wurden für die nanokristalline CuZn30-Legierung mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug beobachtet, weshalb die mikrostrukturellen Prozesse für diese Kombination anhand von TEM-Untersuchungen geklärt werden sollen. Zudem zeigt der kaltverformte Zustand der CuZn30-Legierung ähnlich gute Extrusionseigenschaften. Interessant daran ist, dass sich diese Zustände grundlegend in ihren Mikrostrukturen unterscheiden (siehe Kapitel 5.1.1). Zudem ist die verwendete Kaltverformung im Gegensatz zur HPT-Verformung einfach in industrielle Größenordnungen zu skalieren. Somit ist die detaillierte Analyse der Fließvorgänge und Mikrostruktur mithilfe von TEM-Untersuchungen von Interesse. Für diese Untersuchungen wurden FIB-zielpräparierte TEM-Lamellen aus den entsprechenden Abdrücken entnommen. Zur Charakterisierung dieser Lamellen wurden STEM- (im REM) und TEM-Aufnahmen verwendet. Mögliche Kornrotationen und Texturänderungen wurden mittels Automated Crystal Orientation Mapping (ACOM) analysiert.

Nanokristallines CuZn30 (NC)



Abbildung 81: STEM-Aufnahme des durch den Imprintingprozess unbeeinflussten nanokristallinen Gefüges der CuZn30 Legierung. In einer Vielzahl der Körner sind Zwillingsstrukturen erkennbar.

Abbildung 81 gibt eine STEM-Aufnahme des nicht durch den Imprintingprozess verformten Volumens unterhalb des Abdruckes wieder. Wie schon im Abschnitt 5.1.1 erwähnt wurde, erscheinen die Körner globular mit einer Korngröße von etwa 100 nm und einer leichten horizontalen Streckung, die orthogonal zur Rotationsachse des HPT-Prozesses liegt. Zudem sind in zahlreichen Körnern Zwillingsstrukturen mit Breiten von wenigen Nanometern zu erkennen. Eine Großzahl dieser Zwillingsstrukturen sind ebenfalls orthogonal zur Rotationsachse des HPT-Prozesses orientiert. Neben den Zwillingsstrukturen sind in zahlreichen Körnern unregelmäßige Hell-Dunkel-Kontraste zu erkennen, welche Versetzungsstrukturen zugeschrieben werden können.



Abbildung 82: STEM-Übersichtsaufnahme des $10 \,\mu$ m Abdruckes in nanokristallinem CuZn30 (CuZn30 NC)

Abbildung 82 zeigt einen Querschnitt durch einen $10 \,\mu$ m Abdruck in nanokristallinem CuZn30. In dieser Aufnahme ist gut erkennbar, dass die beiden mittleren Extrusionen gleichmäßig, aber deutlich niedriger als die äußeren breiteren Extrusionen ausgeprägt sind. Bei den äußeren Extrusionen ist ein leichter Höhenunterschied ersichtlich, der durch eine leichte Variation in der Geometrie des Werkzeuges erklärt werden kann. In der Übersichtsaufname sind drei Positionen gekennzeichnet die detailliert untersucht wurden. Abbildung 83 a) zeigt die Detailaufnahme der großen Extrusion (Position 1) als STEM-Aufnahme und b) als TEM-Aufnahme. In der STEM-Aufnahme ist im oberen Bereich ein größeres Korn zu erkennen (mit Pfeil markiert), welches mit Zwillingen von Breiten einiger Nanometer durchzogen ist. Neben einer Vielzahl von Zwillingen sind in vielen Körnern wellenartige Strukturen zu erkennen, die auf Spannungskontraste in der Probe zurückgeführt werden können (Abbildung 83 b)). Neben solchen Kontrasten können auch unregelmäßige Hell-Dunkel-Kontraste in einigen Körnern erkannt werden. Diese deuten auf Versetzungsstrukturen innerhalb dieser Körner hin. Eine kleine Extrusion (Position 2) ist als TEM-Hellfeldabbildung in Abbildung 83 c) dargestellt. Auch innerhalb dieser Extrusion können Körner mit deutlichen Strukturen erkannt werden, die auf Versetzungsstrukturen zurückgeführt werden können. Vereinzelt können Nanozwillinge in den Körnern erkannt werden. In dieser Extrusion zeigen einige Körner regellose dunkle Kontraste wie beispielhaft mit dem Pfeil markiert ist. Solche Kontraste können mit hohen Versetzungsdichten (mit überlagerten Spannungsfeldern) erklärt werden. Position 3 (Außenwand) des Imprints ist in Abbildung 83 d) als STEM-Hellfeldaufnahme dargestellt. In dieser Aufnahme sind deutliche Zwillingsstrukturen (umkreister Bereich) zu erkennen, die sich zum Imprint hinbiegen, was als gestrichelte Linien im Bild angedeutet ist. Nahe zur Außenwand weisen diese einen Winkel von etwa 45° auf. Bei weiterer Entfernung von der Außenwand sind weniger Zwillingsstrukturen zu erkennen, die zudem andere Orientierungen als die zuvor beschriebenen Strukturen aufweisen (markiert mit dem weißen Pfeil). Dies ist ein Indiz dafür, dass diese Zwillinge aus dem HPT-Prozess stammen und nicht während des Imprintingprozesses entstanden sind. Grundsätzlich zeigt der Vergleich zwischen dem unbeeinflussten Bereich (Abbildung 81) und den Mikrostrukturen in den Extrusionen (Abbildung 83), dass sich das Gefüge durch den Imprintingprozess geändert hat. Im unbeeinflussten Bereich weisen die Körner eine leichte Streckung parallel zur Oberfläche auf, hingegen folgt die Streckung der Körner in den Extrusionen der Kontur des Werkzeuges. Einige Zwillingsstrukturen in den Extrusionen weisen eine gleiche Orientierung und ähnliches Erscheinungsbild, wie die in den durch das Nanoimprinting unbeeinflussten Bereich auf. Dies deutet darauf hin, dass diese Zwillinge schon vor dem Nanoimprintingprozess existierten. Neben diesen Zwillingsstrukturen können auch solche erkannt werden, welche in einem Winkel von etwa 30° bis 45° zur Imprintingkontur stehen. Diese sind mit hoher Wahrscheinlichkeit
während des Nanoimprintingversuches entstanden. Neben diesen geordneten Strukturen können im unbeeinflussten Bereich und in den Extrusionen viele unregelmäßige Hell-Dunkel-Kontraste, welche als Versetzungsstrukturen interpretiert werden können, erkannt werden. Da schon durch den HPT-Prozess sehr hohe Versetzungsdichten in das Material eingebracht wurden, können nur leichte Veränderungen durch den Imprintingprozess beobachtet werden. Jedoch scheint es im direkten Vergleich zwischen Abbildung 81 und Abbildung 83 a), dass in der Extrusion mehr Hell-Dunkel-Kontraste gefunden werden können als im unbeeinflussten Bereich.



Abbildung 83: a) STEM-Aufnahme einer großen Extrusion (Position 1, Abbildung 82). Der weiße Pfeil markiert ein Korn mit deutlichen Zwillingsstrukturen, welche vermutlich aus dem HPT-Prozess stammen; b) TEM-Aufnahme einer großen Extrusion (Position 1, Abbildung 82). Im Kreis sind wellenartige Strukturen zu erkennen, die durch Spannungsfelder im Material verursacht und somit ein Präparationsartefakt sein können. Neben diesen sind zahlreiche Körner mit unregelmäßigen Strukturen erkennbar, welche als Versetzungsstrukturen interpretiert werden können.; c) TEM-Aufnahme einer kleinen Extrusion (Position 2, Abbildung 82). Darin können deutliche Strukturen innerhalb der Körner erkannt werden, die teilweise durch hohe Versetzungsdichten verursacht sein können (weißer Pfeil); d) STEM-Aufnahme des Randes des Imprints (Position 3, Abbildung 82). Die Aufnahme zeigt Nanozwillinge (weißer Pfeil) und Strukturen, die sich zum Imprint hinbiegen (gestrichelte Linien), welche durch den Nanoimprintingprozess hervorgerufen wurden.

Neben den Hellfeldaufnahmen wurden die Strukturen ACOM-Analysen unterzogen, um Orientierungsinformationen der einzelnen Körner zu erlangen. Diese Messungen werden als IPF-Karten dargestellt, wobei die Pixel entsprechend ihrer Orientierung eingefärbt sind. Ein Übersichtsscan des halben Abdruckes wird in Abbildung 84 c) gezeigt. Die Übersichtsaufnahme des Imprints weist eine ähnliche Orientierungsverteilung wie das unbeeinflussten Volumen. Die große Extrusion (ähnlich zu Position 1 in Abbildung 81 a)) wird in Abbildung 84 a) dargestellt. Die Aufnahme zeigt, dass eine Vielzahl von Körner, mit unterschiedlichen Orientierungen, in der Extrusion vorhanden ist. Diese Körner sind zum überwiegenden Teil mit Großwinkelkorngrenzen voneinander getrennt. Am Rande der Extrusion können größere und gestreckte Körner erkannt werden. Die Streckung nimmt einen kleinen Winkel zur Extrusionswand ein. Der Bereich zwischen der Extrusion und der Außenwand des Imprints ist in Abbildung 84 b) zu entnehmen. Hier wird eine Streckung der Körner, einem Halbkreis folgend (als gestrichelte Linien im Bild gezeigt), beobachtet. Zusätzlich werden in Abbildung 84 d) und e) Detailscans der Ecken der kleinen und großen Extrusion gezeigt. In der Nähe der kleinen Extrusion (Abbildung 84 d)) kann keine Kornstreckung beobachtet werden. Im kreismarkierten Bereich scheint eine verformungsinduzierte Kornfeinung stattgefunden zu haben. In der Aufnahme der großen Kavität (Abbildung 84 e)) ist eine Streckung der Körner entlang der gestrichelten Linie erkennbar.

Da offensichtliche Formänderungen der Körner beobachtet werden konnten, kann daraus geschlossen werden, dass Prozesse im Korninneren die Verformung getragen haben. Dies steht im Einklang mit der Literatur, die für Metalle mit Korngrößen > 20 nm Parital-/Versetzungsbewegungen und Zwillingsbildung innerhalb der Körner als treibenden Prozess während der Verformung (bei Raumtemperatur) beobachtete [230, 231]. Im untersuchten Fall wurden durchschnittliche Korngröße von etwa 100 nm beobachtet, was diese Hypothese unterstützt.



Abbildung 84: ACOM Aufnahmen des 10 μm-Werkzeuges in nanokristallinem CuZn30. a) Große Extrusion; b) Bereich zwischen der Außenwand des Eindruckes und der großen Extrusion: die Körner sind halbkreisförmig gestreckt; c) Übersichtsaufnahme des halben Abdruckes; d) Detailaufnahme der Kante der kleinen Extrusion (nahe Position 2 Abbildung 82), die Körner erscheinen im markierten Bereich feiner als im restlichen Volumen; e) Detailaufnahme der Kante der großen Extrusion (nahe Position 1 Abbildung 82), die Körner zeigen eine Streckung entlang der gestrichelten Linie.

Kaltverformtes CuZn30 (CW)

Eine Übersichtsaufnahme eines $10 \,\mu$ m-Abdruckes in kaltverformtem CuZn30 wird in Abbildung 85 a) gezeigt. Hierbei erfolgte der Eindruck in nur ein einzelnes, aber stark verformtes Korn mit ausgeprägter Versetzungszellstruktur. Deren Größe beträgt etwa 400 nm. Im Falle dieser FIB-Lamelle wurde nicht exakt die Mitte des Abdruckes getroffen. Daher wird der innere Extrusionsring nicht als zwei kleine Extrusionen, sondern als ein breiter Steg abgebildet. Die große Extrusion (Position 1) wird in Abbildung 85 b) als STEM-Aufnahme im Detail gezeigt. Hier werden parallele Strukturen in der Extrusion erkannt (markiert mit den weißen Pfeilen). Die ACOM-Aufnahmen belegen, dass es sich hier um Zwillingsstrukturen handelt (Abbildung 86). Sie zeigen unterschiedliche Orientierungen, die von der Position innerhalb/unterhalb der

Extrusion abhängen. Im oberen Teil der Extrusion sind diese Strukturen in einem Winkel zwischen 45° und 60° zur Oberfläche der Extrusion orientiert. Direkt darunter weist die Orientierung der Zwillinge eine Orientierung von etwa 30° zur Extrusionsaußenwand auf und biegt sich unterhalb der Extrusion zu einem Winkel von 45° zur ursprünglichen Oberfläche. Hierbei verlaufen diese Streckungen symmetrisch in die Extrusion hinein. Der beschriebene Verlauf wird ebenfalls aus der TEM Aufnahme der großen Extrusion eine zellenartige Versetzungsstruktur zu erkennen (weißer Pfeil). Besonders interessieren die Außenränder des Abdrucks. Der linke und rechte Außenrand des Abdruckes werden in Abbildung 85 d) und e) gezeigt. Sie unterscheiden sich deutlich voneinander. Der linke Rand zeigt erneut Zwillingsstrukturen, die einen Winkel von etwa 45° zur Außenwand einnehmen, der sich mit kleinerem Abstand zur Außenwand ändert (angedeutet mit der gestrichelten Linie). Der rechte Rand hingegen zeigt einen Bereich mit Versetzungszellstrukturen, die eine gleiche Vorzugsrichtung wie die Zwillinge auf der linken Seite aufweisen. Diese ist ebenfalls mit einer gestrichelten Linie im Bild hervorgehoben.



Abbildung 85: a) TEM-Übersichtsaufnahme des $10 \,\mu$ m-Abdruckes in kaltverformtem CuZn30 (CuZn30_CW). b) STEM-Aufnahme einer großen Extrusion (Position 1). Ausgeprägte Zwillingsstrukturen sind erkennbar (mit Pfeil markiert). c) TEM-Aufnahme - die Zwillinge biegen sich Extrusionsachse diese hinein. Zudem sind in diesem symmetrisch zur in Bild Versetzungssubstrukturen zu erkennen (weißer Pfeil). d) Zeigt den linken Rand des Abdruckes als STEM-Aufnahme. Ebenfalls sind Zwillingsstrukturen erkenntlich. e) Zeigt den rechten Rand des Abdruckes. Hier sind unregelmäßige Strukturen erkennbar. Vermutlich handelt es sich um Versetzungsstrukturen. Auch sie folgen einer Vorzugsrichtung in Richtung des Abdruckes.

Der Abdruck im kaltverformten CuZn30 wurde ebenfalls ACOM-Scans unterzogen. Die Ergebnisse dieser werden als inverse Polfiguren in Abbildung 86 gezeigt. Hierbei sind die Orientierungen parallel zu Achse 2 aufgetragen, um bessere Kontraste zu erhalten (siehe Abbildung 53). Abbildung 86 a) zeigt den ACOM-Scan der linken Ecke und der großen Extrusion (Position 2 Abbildung 85) als inverse Polfigur. Wie schon in den Hellfeldaufnahmen zu erkennen ist, erfolgte die Verformung durch das Nanoimprintingexperiment in einem einzelnen, aber stark vorverformten Korn. Einzelne Großwinkelkorngrenzen (schwarze Grenzflächen) und deutliche Subkornstrukturen sind erkennbar. Außerdem ändert sich die Orientierung symmetrisch unterhalb der Extrusion. Dieser Bereich ist zusätzlich zur Verdeutlichung im Bild mit zwei gestrichelten Linien hervorgehoben. Mit höherer Vergrößerung ist die Extrusion in Abbildung 86 b) dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass sich innerhalb der Extrusion eine feine Subkornstruktur gebildet hat. In dieser Darstellung werden Großwinkelkorngrenzen durch schwarze Grenzflächen gezeigt. Zwillingsgrenzen sind rot dargestellt. Hier werden besonders viele Zwillingsgrenzen im Zentrum der großen Extrusion gefunden (weißer Pfeil). In Abbildung 86 c) ist der obere Teil der großen Extrusion dargestellt. Mit der höheren Auflösung können auch in Bereichen, in denen eine feinere Lamellenstruktur beobachtet wurde, Zwillingsgrenzen gefunden werden (eingekreister Bereich). Den rechten Rand der kleinen Extrusion zeigt Abbildung 86 d). Wie in den TEM-Aufnahmen können an dieser Stelle kaum mikrostrukturelle Veränderungen beobachtet werden. Jedoch ist an dieser Stelle eine deutliche Orientierungsänderung auf kleinem Raum zu beobachten. Diese wird in der Aufnahme zusätzlich mit Drahtmodellen der Kristallorientierung verdeutlicht. Eine solche Orientierungsänderung muss durch eine hohe Zahl von geometrisch notwendigen Versetzungen (GNDs) verursacht sein.



Abbildung 86: Inverse Polfiguren des kaltverformten CuZn30 Abdruckes. Orientierungen sind parallel zu Achse 2 koloriert. a) ACOM-Scan der linken Ecke des Abdruckes. Deutliche Orientierungsunterschiede sind erkennbar. Vereinzelt werden Großwinkelkorngrenzen gefunden. Besonders im Bereich der Extrusion finden sich viele Orientierungskontraste, welche schräg auf die Extrusion zu laufen (gestrichelte Linie). b) ACOM-Scan einer großen Extrusion. In schwarz werden Großwinkelkorngrenzen gezeigt. Von ihnen finden sich hauptsächlich zwei, die trapezförmig in die Extrusion laufen. Zwillingsgrenzen werden rot dargestellt (beispielhaft mit weißem Pfeil markiert). c) Detailaufnahme der Extrusion. Hier können viele Zwillingsgrenzen gefunden werden (weiße Pfeile und eingekreister Bereich). d) ACOM-Scan des Randes der mittleren Extrusion (Position 3). In diesem Bereich werden keine besonderen Strukturen gefunden, wobei sich die Orientierung in diesem Bereich auch auf kleinen Längen ändert, was durch die Würfeldarstellungen in dem Bild verdeutlicht wird. Dies weist auf eine hohe Versetzungsdichte (GNDs) in diesem Bereich hin.

5.5 Strukturierung großer Oberflächen

Um große und somit technisch relevante Oberflächen zu strukturieren, müssen größere Werkzeuge als die unter Punkt 4.2 beschriebenen entwickelt werden. Außerdem ist die Oberfläche nicht nur im Einzelkontakt zu strukturieren. Um die Durchführbarkeit eines solchen Prozesses zu zeigen, wurde ein makroskopisches Werkzeug aus WC/Co-Hartmetall entwickelt. Zur Demonstration der Anwendbarkeit dieses Prozesses wurde eine Struktur gewählt, die die geometrischen Eigenschaften wie unter Absatz 2.5.1 erfüllt, um die Benetzungseigenschaften zu beeinflussen. Auch konnte mit den kleinen Werkzeugen gezeigt werden, dass das Abformverhalten deutlich durch die Prozessführung beeinflusst wird, was ebenfalls in zukünftige Konzepte zur großflächigen Strukturierung miteinbezogen werden muss. Als weiteren Faktor muss auch der Mikrokontakt zwischen Werkzeug und Substrat berücksichtigt werden. Dieser beeinflusst die entstehende(n) plastische(n) Zone(n), die die Bildung der Strukturen steuern, maßgeblich.

Um diesen explorativen Ansatz zu verfolgen, wurde ein feinkörniger (Korngröße $< 1 \, \mu m$) WC/Co-Hartmetallstab mit einem Durchmesser von 1,5 mm verwendet. Nach dem Trennen wurden beiden Seiten planparallel geschliffen und bis $0,25 \,\mu m$ Diamantsuspension poliert. Anschließend wurde die Kontaktfläche mithilfe des Femtosekundenlasers des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes im Interferenzmodus strukturiert. Der Strahlengang wurde so justiert, dass ein Linienmuster mit einer Linienbreite von 10 μ m erreicht wurde. Intensität und Schnittgeschwindigkeit wurden so gewählt, dass eine Strukturtiefe von etwa 4 μ m erreicht wurde. Nach dem ersten Strukturierungsschritt wurde der Stempel um 90° gedreht und erneut strukturiert. Dadurch wurde eine Kreuzstruktur auf dem Werkzeug erreicht. Durch die doppelte Laserintensität an den Kreuzungspunkten der Werkzeugstruktur entstehen dort deutlich tiefere Löcher, die zu einer säulenartigen Struktur auf den geprägten Metallen führen sollen. Eine Übersichtsaufnahme des strukturierten Werkzeuges ist der Abbildung 87 a) und eine Detailaufnahme der Struktur des Werkzeuges der Abbildung 87 b) als REM-Aufnahmen unter einem Kippwinkel von 55° zu entnehmen. Die Übersichtsaufnahme zeigt, dass über die gesamte Werkzeugfläche eine gleichmäßige Struktur von erhabenen hügelartigen Strukturen erreicht wurde. An den Kreuzungspunkten der überlagerten Linienstrukturen befinden sich deutliche Vertiefungen, die in der Detailaufnahme b) gut zu erkennen sind. Auf den Strukturen sind Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) in der Größenordnung der verwendeten Laserwellenlänge (ca. 800 nm) sichtbar.



Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der laser-hergestellten Werkzeugstruktur des WC/Co Werkzeuges unter einem Kippwinkel von 55°. a) zeigt eine Übersichtsaufnahme und b) eine Detailaufnahme der Struktur.

Das laser-strukturierte Werkzeug wurde mit der Universalprüfmaschine Instron 5967 in nanokristallines CuZn30 (Absatz 4.3 - Abbildung 47) unter Verwendung unterschiedlicher Umformdrücke eingeprägt. Die resultierende Strukturhöhe wurde als größter Höhenunterschied zwischen den höchsten Punkten (Hügelspitzen) und den niedrigsten Punkten (Täler) quer über die Struktur mittels Laserscanning-Mikroskopie bestimmt (Abbildung 88 b) und c) – grüner Scan). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 89 als Funktion des projizierten Kontaktdruckes zwischen Werkzeug und Probe aufgetragen.



Abbildung 88: Strukturiertes WC/Co-Imprintingwerkzeug nach den Experimenten: a) lasermikroskopischer Scan einer mit 2800 MPa geformten Struktur in NC CuZn30 mit Linienscans quer (grün) und längs (rot) der Struktur und b) dazugehörende Höhendaten.



Abbildung 89: Strukturhöhe als Funktion des aufgebrachten Kontaktdruckes zwischen Werkzeug-Substrat.

Die Strukturhöhe mit dem WC/Co-Werkzeug folgt ab etwa 1750 MPa bis zu den getesteten Maximalkräften einem linearen Verlauf (Abbildung 89). Bis 1750 MPa weichen die Strukturhöhen von diesem linearen Verlauf ab. Dies kann damit erklärt werden, dass bis zu diesen Kräften Fehlpassungen zwischen Werkzeug und Probe ausgeglichen werden. Dies führt zu einer ungleichen Verteilung der Verformungsdrücke, wodurch die Strukturhöhe einer anderen Steigung folgt oder nicht linear ist im Gegensatz zu Strukturhöhen geformt mit höheren Drücken.

Generell folgt die Strukturbildung bei diesem Prozess wie folgt: Zunächst wirken die Erhebungen der Werkzeugstruktur wie eine Vielzahl von kleinen Eindringkörpern, sie lassen Löcher mit leichtem Pile-Up in der Oberfläche zurück (Abbildung 91 a)). Erst ab etwa 2000 MPa sind die erhabenen Strukturen des Werkzeuges vollkommen in die Oberfläche eingesunken, das nanokristalline CuZn30 beginnt in die Linienstruktur zu fließen (Abbildung 91 b)). An diesem Punkt besteht die Struktur aus schachbrettartigen Flächen und Löchern. In der zweiten Phase und unter weiterer Erhöhung der Umformkräfte beginnt das nanokristalline CuZn30 in den Löchern der Werkzeugstruktur zu extrudieren. Erhabene Strukturen bilden sich auf dem Substrat (Abbildung 91 c)). Jedoch führen solch hohe Umformdrücke zu großen Eindringtiefen des gesamten Werkzeuges. So wird bei 3500 MPa eine Eindringtiefe von etwa 500 μ m mit einer Strukturhöhe von 4 μ m erreicht. Besonders hervorzuheben ist, dass mit demselben Werkzeug Lochstrukturen bis hin zu erhabenen säulenartigen Strukturen hergestellt werden können.



Abbildung 90: a) – b) Lasermikroskopische Aufnahmen von in NC CuZn30 geformten Strukturen mit a) 470 MPa, b) 2250 MPa und c) 3500 MPa. d) Linienscans der Strukturen. In schwarz wird das Werkzeug gezeigt. Darunter befinden sich Scans von fünf unterschiedlichen Strukturen.

Zur zusätzlichen Verdeutlichung der Strukturbildung werden neben der dreidimensionalen Darstellung der Strukturen Linienschnitte der unterschiedlichen Zustände in Abbildung 91 d) gezeigt. Oberhalb der Strukturen ist in schwarz die Werkzeugstruktur aufgetragen. Anhand dieser ist ebenfalls ersichtlich, dass die Struktur zunächst hauptsächlich durch Formung von Löcher durch die Strukturmaxima des Werkzeugs gebildet werden. Erst bei hohen Umformdrücken beginnt das Material in die Löcher der Werkzeugstrukturen zu fließen. Um eine mögliche Nutzung von durch Nanoimprinting erzeugten Strukturen zu demonstrieren, wurde eine Struktur gewählt, von der erwartet werden kann, dass sie die Benetzbarkeit beeinflusst. Kontaktwinkelmessungen mit Wasser dienten dazu eine solche Beeinflussung nachzuweisen. Das Benetzungsverhalten der Strukturen wurde mit dem der polierten Oberfläche verglichen. Zu diesem Zweck wurde ein 3μ L-Tropfen auf die zu messende Oberfläche gesetzt und mit einer Kamera von der Seite beobachtet. Dabei ergab sich bei der polierten Oberfläche ein Kontaktwinkel von 57° und für die frisch strukturierte Oberfläche ein Winkel von 72°. Somit hat die Strukturierung die Benetzung leicht verändert. Nach einer Alterung unter trockener Atmosphäre von 15 Tagen stellte sich ein Kontaktwinkel von 120° auf der strukturierten Oberfläche ein. Somit hat die Alterung zu einer deutlichen Zunahme des Kontaktwinkels geführt, wie es auch schon von zahlreichen anderen Arbeitsgruppen an strukturierten metallischen Oberflächen (laserstrukturiert) beobachtet wurde [168, 197-200]. Dieser Effekt wird in der Literatur damit erklärt. dass sich während der Alterung Kohlenwasserstoffverbindungen auf der Struktur ablagern. Diese Verbindungen sind hydrophob und ermöglichen so eine Wenzel-Benetzung (Details unter Absatz 2.5.1). Die polierte Oberfläche zeigt keine Veränderung nach dieser Alterung und wird weitestgehend mit Wasser benetzt.



Abbildung 91: Kontaktwinkelmessung mit Wasser auf a) polierter Oberfläche; b) frisch strukturierter Oberfläche und c) strukturierter Oberfläche nach 15 Tagen Alterung im trockenen Raumklima. Als Substrat wurde nanokristallines CuZn30 verwendet. Die polierte Oberfläche zeigt keinen Einfluss durch die Alterung.

6 Diskussion

6.1.1 Relative Extrusionshöhe - Vollmaterialien

Um das Fließverhalten in den Kavitäten im linearen Bereich der verschiedenen Gefügezustände zu bewerten, wurde die relative Extrusionshöhe h_{rel} (nach Gleichung (13)) als lineare Steigung der Extrusions-Eindringtiefe-Kurven ausgewertet. Zudem ist dieser Wert auch im technischen Sinne von Interesse, da bei einer relativen Extrusionshöhe von eins die durch Nanoimprinting geformten Strukturen auf dem Oberflächenniveau liegen. Um eine Abhängigkeit dieses Wertes von den Materialeigenschaften zu demonstrieren, wurden sowohl Herstellungsprozesse zur Erzielung unterschiedlicher Gefügezustände, als auch die Zusammensetzung der Kupferlegierungen variiert. Somit wurden Legierungen mit unterschiedlichen Mischkristallverfestigungen und Stapelfehlerenergien verwendet. Dies mündet in unterschiedliche Kaltverfestigungskoeffizienten und unterschiedliche Korngrößen nach gleicher plastischer Verformung [117]. Wie bereits aus den Ergebnissen hervorgeht, zeigen die verschiedenen Zustände deutliche Unterschiede die einem generellen Trend folgen: die kaltverformten (via HPT und Druckversuch) und galvanisch abgeschiedenen Proben mit geringer Korngröße zeigen große relative Extrusionshöhen, während die rekristallisierten Proben nur geringe relative Extrusionshöhen aufweisen.

Um die unterschiedlichen Werkzeuggeometrien miteinander vergleichen zu können und so Größeneffekte zu zeigen, wurden die relativen Extrusionshöhen als Funktion der Kavitätenbreite d_{cav} , normiert auf die Korngröße d_{grain} , aufgetragen. Dieses Verhältnis gibt also die Zahl der Körner an, die geometrisch in die Breite der Kavität passen. Für die kaltverformten Zustände wurde die Subkorngröße dsubgrain zur Normierung verwendet. Die relative Extrusionshöhe als Funktion der normierten Kavitätenbreite wird für die CuZn30-Legierung in Abbildung 92 a) und die aller kaltverformten und nanokristallinen Zustände in Abbildung 92 b) gezeigt. Dabei wurde das Verhältnis d_{cav}/d_{grain} von $<10^{-5}$ bis 45 variiert. In Abbildung 92 a) ist für die unterschiedlichen Gefügezustände der CuZn30-Legierung das kleinste Werkzeug links zu finden, wobei die Werkzeugdurchmessern nach rechts aufsteigen. Dies bedeutet von links nach rechts: $(1 \,\mu\text{m})$, $5 \,\mu\text{m}$, $10 \,\mu\text{m}$ und $50 \,\mu\text{m}$. Um die grobkörnigen und nanokristallinen Zustände gemeinsam darstellen zu können, wurde eine logarithmische Skalierung für Abbildung 92 a) gewählt. Die relativen Extrusionshöhen der nanokristallinen und feinkörnigen Zustände aller Kupferlegierungen inklusive des nanokristallinen Nickels sind in Abbildung 92 b) aufgetragen. Da die Korngrößen und Subkorngrößen dieser Zustände nicht so stark variieren, ist die x-Achse linear skaliert.

Für das 1μ m-Werkzeug mit einer Kavitätenbreite von 20 nm konnte für keinen Zustand eine Extrusion erreicht werden. Jedoch kann dieses Werkzeug Löcher mit senkrechten Innenwänden und kleinen Radien an den Rändern in die nanokristallinen Kupferlegierungen erzeugen (Abbildung 96 d)).



Abbildung 92: a) Relative Extrusionshöhe als Funktion der Kavitätenbreite, normiert auf die Korn- oder Subkorngröße der CuZn30-Legierung. b) Relative Extrusionshöhe als Funktion der Kavitätenbreite, normiert auf die Korn- oder Subkorngröße der kaltverformten und nanokristallinen Kupferlegierungen. Zudem werden in diesem Plot die relativen Extrusionshöhen des galvanisch abgeschiedenen nanokristallinen Nickels gezeigt. In beiden Diagrammen finden sich für die mikrostrukturellen Zustände auf der linken Seite die Daten des kleinsten Werkzeugs, gefolgt von den größeren Werkzeugen: $(1 \,\mu$ m), $5 \,\mu$ m, $10 \,\mu$ m und $50 \,\mu$ m.

Grobkörnige rekristalline Gefüge (diskutiert am CuZn30_CG)

Für die grobkörnigen rekristallisierten Gefüge (Abbildung 92 a, CuZn30_CG, Korngrößen > 100μ m) kommt es unter Verwendung aller Werkzeuge zu relativen Extrusionshöhen kleiner/gleich 0,2. Hierbei sind die Korngrößen größer als alle Werkzeugdurchmesser. Somit werden die Experimente nur von einem Korn beeinflusst. Die maximale relative Extrusionshöhe von 0,2 wurde für das 10μ m-Werkzeug in Kombination mit CuZn30 beobachtet. Hingegen wurde für diesen Zustand mit dem 5 μ m und 50 μ m-Werkzeug eine relative Extrusionshöhe von 0,1 erreicht. Für diesen Zustand gibt es offenbar keine klare Abhängigkeit der relativen Extrusionshöhe von der verwendeten Werkzeuggeometrie. Die geringe Steigung zeigt, dass die Strukturen schon zu Beginn der Extrusionsbildung in die Oberfläche einsinken. Die grobkörnigen Zustände der anderen Kupferlegierungen verhalten sich sehr ähnlich.

Feinkörnige rekristallisierte Gefüge (diskutiert am CuZn30_FG)

Neben den grobkörnigen Gefügen wurden durch Wärmebehandlungen von zuvor HPTverformten Proben feinkörnige rekristallisierte Gefüge erzeugt (CuZn30_FG), um Korngrößen im Bereich weniger Mikrometer zu erhalten. Somit ergaben sich für diese Gefüge polykristalline Experimente mit den großen Werkzeugen (10 & 50 μ m). Für das 5 μ m-Werkzeug hingegen ist nur eine geringe Zahl an Körnern am Experiment beteiligt. Auch für diesen Zustand (CuZn30, Abbildung 92 a)) wurde keine systematische Beeinflussung der relativen Extrusionshöhe durch Variation der Werkzeuggeometrien beobachtet. Für alle Werkzeuge wurde eine niedrige relative Extrusionshöhe von etwa 0,15 beobachtet. Auch diese Mikrostrukturen zeigen, dass die gebildeten Extrusionen unmittelbar in die Oberfläche einsinken.

Kaltverformte grobkörnige Gefüge (CW)

Deutlich höhere relative Extrusionshöhen zeigen die vorverformten grobkörnigen Mikrostrukturen. Zudem wurde für das kaltverformte CuZn30 (Abbildung 92 a), CuZn30_CW) eine deutliche Abhängigkeit der relativen Extrusionshöhe von der Werkzeuggeometrie beobachtet. Dieser Zustand erreicht mit dem 5 μ m Werkzeug eine relative Extrusionshöhe von 0,32. Mit dem 10 μ m-Werkzeug wird eine relative Extrusionshöhe von 0,6 für diesen Zustand gemessen, die für das 50 μ m-Werkzeug 0,86 beträgt. Ähnliche Beobachtungen konnten bei den kaltverformten CuZn5 und CuSn5 gemacht werden (Abbildung 92 b), CuZn5_CW und CuSn5_CW, wobei die kaltverformte CuZn5-Legierung eine maximale relative Extrusionshöhe von 1,1 mit dem 50 μ m-Werkzeug erreicht. Zudem geht aus den Daten hervor, dass die kaltverformte CuSn5 Legierung niedrigere Extrusionen erreicht als bei den mit Zink legierten Proben beobachtet wurde.

Nanokristalline Gefüge (NC)

Von den nanokristallinen Zuständen werden ebenfalls große relative Extrusionshöhen erreicht. Die höchste relative Extrusionshöhe von 0,99 der nanokristallinen Zustände wird von der CuZn30-Legierung mit dem 5 μ m-Werkzeug erzielt (Abbildung 92 a), CuZn30_NC). Bei größeren Kavitäten (und Werkzeugdurchmessern) sinkt die relative Extrusionshöhe des nc CuZn30 auf 0,8 mit dem 10 μ m-Werkzeug und fällt für das 50 μ m-Werkzeug auf 0,42. Im Gegensatz dazu zeigt das nanokristalline CuZn5 mit dem 10 μ m-Werkzeug eine geringere Steigung ($h_{rel} = 0,67$) als für das 50 μ m-Werkzeug ($h_{rel} = 0,95$; Abbildung 92 b), CuZn5_NC). Im Falle des nanokristallinen CuSn5 (Abbildung 92 b), CuSn5_NC) wurde für das $10 \,\mu$ m und $50 \,\mu$ m-Werkzeug eine ähnliche Steigung von etwa 0,8 gemessen. Somit fällt das nanokristalline CuZn30 mit dem $50 \,\mu$ m-Werkzeug aus dem Trend, der durch die nanokristallinen CuSn5- und CuZn5-Legierungen gezeichnet wird. Das galvanisch abgeschiedene nanokristalline Nickel (Abbildung 92 b), ncNi_Vollmaterial) zeigt für das $5 \,\mu$ m-Werkzeug eine relative Extrusionshöhe von nur 0,09. Hingegen wird für das $10 \,\mu$ m-Werkzeug eine relative Extrusionshöhe von 0,91 erreicht, welches auf 0,41 für das $50 \,\mu$ m-Werkzeug sinkt.

Relative Extrusionshöhe in Abhängigkeit des d_{cav}/d_{grain}-Verhältnisses

Aus den zuvor diskutierten Ergebnissen kann gefolgert werden:

Materialien mit einer ausgeprägten Kaltverfestigung (rekristallisierte Gefüge CG und FG) zeigen durchgängig geringe relative Extrusionshöhen, die keine starken Variationen bei unterschiedlichen Werkzeuggeometrien zeigen. Hingegen weisen die Zustände mit geringer Kaltverfestigung (kaltverformte-, HPT-verformte-Kupferlegierungen und galvanisch nanokristallines Nickel) eine deutliche Abhängigkeit von der Werkzeuggeometrie auf. So werden für diese Zustände je nach Werkzeuggeometrien relative Extrusionshöhen von 0,09 bis 1,1 erreicht. Um einen Zusammenhang zwischen der Korngröße des verwendeten Substrates mit den Werkzeuggeometrien zu verdeutlichen, wurde bereits das d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis eingeführt und in Abbildung 92 als x-Achse aufgetragen. Daraus kann für die Korngrößenabhängigkeit gefolgert werden:

Für Zustände mit ausgeprägter Kaltverfestigung (CG und FG) konnte trotz Variation der Korngröße von zwei Größenordnungen keine Abhängigkeit der relativen Extrusionshöhe von der Korngröße im untersuchten Bereich beobachtet werden. Für diese Zustände wurde das d_{cav}/d_{grain} -Verhältnisses von 10⁻⁵ bis 0,81 variiert. Für alle Kombinationen sind die relativen Extrusionshöhen kleiner als 0,2.

Die HPT-verformten nanokristallinen Kupferlegierungen variieren in der Korngröße von etwa 60 nm für CuSn5 bis etwa 500 nm für CuZn5. Diese Variation der Korngröße spiegelt sich auch in den relativen Extrusionshöhen wider. Ab einem d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis größer zwei zeigen alle HPT-verformten nanokristallinen Proben gutes Fließen in die Kavitäten. Ab diesem Verhältnis werden die relativen Extrusionshöhen größer 0,6.

Die galvanisch abgeschiedene nanokristalline Nickelprobe zeigt bei einem d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis von 10 (10 μ m-Werkzeug) eine relative Extrusionshöhe von 0,91. Hingegen erreicht diese Probe mit dem 50 μ m-Werkzeug (d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis: 42) eine relative Extrusionshöhe von 0,41. Mit

kleiner Kavität (5 μ m-Werkzeug; d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis 4,4) werden hingegen nur noch eine maximale Steigung von 0,14 erreicht. So zeigt diese Probe in einem deutlich schmaleren d_{cav}/d_{grain} -Bereich hohe relative Extrusionshöhen. Für diesen Zustand ist das Verhältnis des Elastizitätsmoduls zur Härte vergleichbar denen der nanokristallinen Kupferlegierungen. Somit muss die elastische Rückfederung für das galvanische nanokristalline Nickel vergleichbar zu den Kupferlegierungen sein. Dies verdeutlicht, dass nicht nur die reine Korngröße, sondern auch die Art der Mikrostruktur und dessen Textur in Betracht gezogen werden muss.

Im Kontext der mikrostrukturellen Beeinflussung des Nanoimprintingprozesses sind besonders die grobkörnigen vorverformten Zustände von Interesse. Diese Mikrostrukturen zeigen eine vergleichbare (Großwinkel-)Korngröße wie die grobkörnigen Ausgangsgefüge. Jedoch werden fünffach größere relative Extrusionshöhen erreicht. Durch die hohe plastische Vorverformung wurden deutliche Subkornstrukturen in die kaltverformten Zustände eingebracht (siehe 5.1.1). Wird diese Subkornstruktur zur Normierung der Kavitätenbreiten verwendet, so ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie für die nanokristallinen Zustände (Abbildung 92 b)). Dies zeigt, dass für die kaltverformten Zustände die Subkorngröße die relevante mikrostrukturelle Längenskala für den Nanoimprintingprozess ist. Als weiterer Faktor bei den kaltverformten Proben ist zu beachten, dass die Imprintingversuche in der gleichen Belastungsachse wie die Druckversuche abliefen. Somit wurden schon während der Herstellung der Proben (im Druckversuch) alle Gleitsysteme in die für den Imprintingprozess günstige Orientierung rotiert.

Fazit: Alle Legierungen folgen einem ähnlichen Verlauf für die nanokristallinen und kaltverformten Zustände:

Liegt das Verhältnis der Kavitätenbreite zur Korngröße zwischen 2,9 und 10, wird ein Maximum der relativen Extrusionshöhe beobachtet. In diesem Bereich werden relative Extrusionshöhen nahe 1 erreicht oder sogar überschritten. Zudem wird in diesem Bereich eine deutliche Abhängigkeit der relativen Extrusionshöhe vom Verhältnis der Kavitätenbreite zur Korngröße beobachtet (Abbildung 92). Steigt dieses Verhältnis weiter an, bleibt die relative Extrusionshöhe nahezu unbeeinflusst. Wenn die Kavitätenbreite kleiner oder gleich der Größe der Körner ist, bricht die relative Extrusionshöhe ein. Von diesem generellen Trend weichen einige Materialzustände ab. So bricht die relative Extrusionshöhe für das galvanisch abgeschiedene nanokristalline Nickel schon für ein d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis von 4,4 ein. Auch für die (rekristallisierte) feinkörnige CuZn30-Legierung in Kombination mit dem größten Werkzeug und damit einem d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis von 0,81 (50 μ m-Werkzeug) wurde nur eine relative Extrusionshöhe von 0,08 erreicht. Hingegen erreicht diese Legierung im kaltverformten

Zustand eine Steigung von 0,32 bei einem d_{cav}/d_{grain} -Verhältnis von 0,63 (für das 5 μ m-Werkzeug). Dies verdeutlicht, dass die Extrusionseigenschaften nicht alleine von der Korngröße beeinflusst werden. Neben der Korngröße müssen auch die Herstellungswege der Gefüge betrachtet werden, da diese in deutlich verschiedene mechanische Eigenschaften münden. Bei den rekristallisierten und galvanisch abgeschiedenen Mikrostrukturen handelt es sich um versetzungsarme Mikrostrukturen. Hingegen weisen die vorverformten und HPT-verformten (nanokristallinen) Zustände sehr hohe Versetzungsdichten auf. Besonders die HPT-verformten nanokristallinen Zustände enthalten nicht nur eine sehr hohe Dichte an Korngrenzen, die durch den hochgradigen plastischen Verformungsprozess erzeugt wurden, sondern es ist auch eine hohe Dichte an beweglichen Versetzungen an den Korngrenzen zu erwarten [88, 122]. Dies zeigt, dass neben der Korngröße das makroskopische mechanische Verhalten sowie das lokale Fließverhalten des Materials die Extrusionsbildung fundamental beeinflusst, wobei diese Eigenschaften im engen Zusammenhang zueinanderstehen.

6.1.2 Aktive Verformungsprozesse während des Nanoimprintings

Um die aktiven Verformungsprozesse während des Nanoimprintings untersuchen zu können, wurden zielpräparierte TEM-Folien mithilfe eines FIBs aus den Abdrücken entnommen. Hierzu wurden Abdrücke des $10 \,\mu$ m-Werkzeuges in nanokristallines und kaltverformtes CuZn30 gewählt, da diese sehr ähnliche Extrusionseigenschaften bei völlig unterschiedlichen Mikrostrukturen zeigen. Die ACOM-Scans des nanokristallinen Zustandes zeigen Streckungen der Körner entlang der Isodehnungslinien, die die FEM-Simulation ergaben (Abbildung 93 a) und b)). Eine solche Formänderung der Körner können nur durch Verformungsprozesse im Korninnern wie (Partial-)Versetzungsbewegung oder Zwillingsbildung erreicht werden. TEM-und STEM-Aufnahmen zeigten innerhalb der kleinen Körner ausgeprägte Zwillingsstrukturen, weswegen vermutet wird, dass auch Zwillingsbildung für diesen Zustand deutlich zur Extrusionsbildung beiträgt.

Die Untersuchungen am kaltverformten Zustand zeigten, dass in dem untersuchten Abdruck nur ein Korn mit einer ausgeprägten Subkornstruktur verformt wurde. Hierbei kommt es besonders in den großen Extrusionen zu einer deutlichen zusätzlichen Subkornbildung, was auf eine starke Versetzungsbewegung hindeutet. Zudem wurde eine ausgeprägte Zwillingsbildung in diesem Zustand beobachtet, die ebenfalls den Isodehnungslinien der FE-Analyse folgt (Abbildung 93 c)). Daraus folgt, dass diese Zwillinge während des Nanoimprintings entstanden sind und nicht von der initialen Verformung im Druckversuch stammen. Zudem wurden am Rand des Abdruckes mithilfe von STEM-Aufnahmen Versetzungszellstrukturen beobachtet. Somit tragen auch im kaltverfestigten Zustand (Partial-)Versetzungsbewegungen und Zwillingsbildung die Extrusionsbildung.



Abbildung 93: a) plastische Dehnungen der FE-Simulation des 10 μ m-Werkzeuges; b) Querschnitt eines 10 μ m-Abdruckes in nanokristallinem CuZn30; c) Querschnitt eines 10 μ m-Abdruckes in kaltverformtes CuZn30. In den Querschnitten (b und c) sind deutliche mikrostrukturelle Prozesse in Bereichen zu erkennen, in denen die FE-Simulation eine hohe plastische Dehnung vorhersagt.

6.1.3 FEM: Einfluss von Verfestigung auf das Fließen in die Kavitäten

Um den Effekt der mechanischen Eigenschaften auf die Extrusionsbildung unter Ausschluss von Größeneffekten zu untersuchen, wurden die Experimente anhand von FE-Simulationen abgebildet. Hierzu wurde das $10 \,\mu$ m-Werkzeug im Abaqus-Standard nachgebildet und das Indentieren in Material mit keiner und mit ausgeprägter Kaltverfestigung simuliert. Als Verfestigungsverhalten wurde für die ausgeprägte Verfestigung die experimentell gemessene Verfestigung des grobkörnigen CuZn30 und des nicht verfestigenden Zustandes von nanokristallinem CuZn30 verwendet (Druckversuch in Abbildung 57). Zudem wurden Reibungskräfte zwischen dem Werkzeug und extrudierendem Material berücksichtigt. Die Ergebnisse aus diesen Simulationen werden in Abbildung 94 gezeigt. Dabei wurde ein deutlicher Einfluss des Verfestigungsverhaltens bei der Bildung der Extrusionen beobachtet. Für ideal plastische Materialien, die ein ähnliches Verhalten wie die nanokristallinen bzw. kaltverfestigten Zustände zeigen, wird ein sehr gutes Fließvermögen in die Kavitäten beobachtet. Für Materialien mit einem ausgeprägten Kaltverfestigungsverhalten, wie sie z.B. die rekristallisierten Legierungen zeigen, findet nur ein geringer Materialfluss in die Kavität statt, und die geformte Struktur sinkt in das umgebende Material ein.



Abbildung 94: FEM-Analyse des Nanoimprintingprozesses mit dem 10 μ m-Werkzeug - Konturplot der von-Mises-Vergleichsspannung in GPa a) mit ideal plastischem Verhalten b) mit Verfestigungsverhalten des CuZn30-CG-Zustandes

Die Simulationen wurden bis zu einer vordefinierten Eindringtiefe durchgeführt (ähnlich zur experimentellen Auswertung). Nach Entlastung wurden die verbleibende Eindringtiefe und die Extrusionshöhe bestimmt. Um wie in den Experimenten eine Eindringtiefe-Extrusionshöhen-Kurve zu erhalten, wurden Simulationen mit unterschiedlichen Eindringtiefen durchgeführt und gemeinsam mit den experimentellen Daten (CuZn30 nanokristallin und grobkörnig) in Abbildung 95 aufgetragen. Hierbei wurden Eindringtiefen von nur etwa 600 nm erreicht. Dies liegt darin begründet, dass höhere Eindringtiefen eine so starke Verzerrung des FEM-Netzes bewirken, dass die Simulation sehr rechenintensiv wird. Die Simulationen liefern höhere Extrusionen bei gleicher Eindringtiefe als die Experimente. Sowohl die durch Simulation als auch die durch Experimente erzielten Ergebnisse zeigen, dass das Verfestigungsverhalten die Extrusionsbildung deutlich beeinflusst. Ähnlich wie in den Experimenten liefert der nicht verfestigende Zustand deutlich höhere Extrusionen als der stark verfestigende Zustand.



Abbildung 95: Vergleich der simulativ (NC_FEM und CG_FEM) und experimentell (NC und CG) ermittelten Extrusionshöhen als Funktion der Eindringtiefen der nanokristallinen und grobkörnigen CuZn30-Legierung (Nutzung der mechanischen Verfestigungseigenschaften dieser Zustände)

Durch Variation des Verfestigungsverhaltens können die Experimente gut nachgebildet werden. Dies zeigt wie stark die mechanischen Eigenschaften das Extrusionsverhalten beeinflussen, wobei diese direkt mit der Mikrostruktur verknüpft sind. Das Kaltverfestigungsverhalten wurde durch Druckversuche und anhand des Hollomon-Verfestigungsexponenten für alle Zustände der Kupferlegierungen bestimmt (Absatz 5.1.2). Der maximale Hollomon-Exponent von 0,71 wurde für das grobkörnige CuZn30 gemessen, gefolgt von dem grobkörnigem CuSn5 mit 0,42 und CuZn5 mit 0,36. Für das feinkörnige CuZn30 wurde ein Hollomon-Exponent von 0,29 gemessen. Diese Zustände weisen nur sehr geringe relative Extrusionshöhen auf. Deutlich niedrigere Kaltverfestigungsexponenten (n = 0,09 für CW-CuZn30) zeigen die kaltverformten Zustände die hohe relative Extrusionshöhen liefern. Die mikrostrukturellen Zustände mit den niedrigsten Kaltverfestigungsexponenten (teils Entfestigung) sind die mittels HPT-Verformung erzeugten nanokristallinen Zustände. Für diese Mikrostrukturen werden hohe relative

Extrusionshöhen erreicht. Der Hauptgrund für die Abhängigkeit der Extrusionsbildung von den mechanischen Eigenschaften wird in der Ausbildung der plastischen Zone vermutet. Deren Größe wird hauptsächlich durch die Kaltverfestigung des Materials beeinflusst (Absatz 2.3.1). Eine ausgeprägte Kaltverfestigung führt zu einer großen plastischen Zone. Somit ist die Plastizität auf ein großes Volumen verteilt, wodurch nur wenig plastische Verformung im Bereich der Kavitäten stattfindet. Eine niedrige Kaltverfestigung hingegen führt zu einer kleinen plastischen Zone und die Plastizität ist nur auf ein kleines Volumen beschränkt. Dadurch findet der Großteil der plastischen Verformung in der Nähe der Kavitäten statt, wodurch der Materialfluss in diese begünstigt wird. Dieser Zusammenhang zwischen Extrusionsbildung und mechanischen Eigenschaften wurden schon in vorangegangenen Arbeiten erörtert [18, 19]. Für die galvanisch abgeschiedenen nanokristallinen Nickel-Proben wurden ähnliche relative Extrusionshöhen erreicht wie mit den nanokristallinen Kupferlegierungen. Jedoch wurde ein deutlich früherer Einbruch der Extrusionshöhen als bei den Kupferlegierungen beobachtet. So konnten mit dem 5 μ m-Werkzeug (Kavitätenbreite = vierfacher Korndurchmesser) kaum Extrusionen erzeugt werden. Dies ist unter anderem auch auf die leicht höhere Kaltverfestigung zurückzuführen [108].

6.1.4 Erreichbare Aspektverhältnisse und Limitierungen des Nanoimprintings

Neben der Analyse der relativen Extrusionshöhe h_{rel} (Abbildung 92) ist in Hinblick auf technische Anwendungen das maximal erreichbare Aspektverhältnis der extrudierten Strukturen von Interesse. Als Aspektverhältnis wurde die Extrusionshöhe am Ende des linearen Bereichs (nahe der Sättigungsextrusionshöhe), normiert mit der Kavitätenbreite, definiert. An diesem Punkt liegt die höchste extrudierte Struktur vor, die noch nicht stark in die Oberfläche eingesunken ist. Dieser Wert ist für die meisten Zustände gleich der Sättigungsextrusionshöhe oder liegt leicht darunter und wurde nur für Zustände ausgewertet, die eine große relative Extrusionshöhe aufweisen.



Abbildung 96: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Abdrücken am Ende des linearen Bereichs in nanokristallinem CuZn30 des a) 50μ m-, b) 10μ m-, c) 5μ m- und b) 1μ m-Nanoimprintingwerkzeuges. Mit dem 1μ m-Werkzeug, das eine Kavitätenbreite von 20 nm besitzt konnte keine Extrusion erzeugt werden.

Nanokristalline Gefüge (NC)

Die Sättigungsextrusionshöhen der nanokristallinen Kupferlegierungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Diese folgen der relativen Extrusionshöhe, wobei das größte Aspektverhältnis von 1,69 durch die CuZn5-Legierung mit dem 10 μ m-Werkzeug erreicht wurde. Das kleinste Aspektverhältnis wird mit dem 50 μ m-Werkzeug (0,33) und der CuSn5-Legierung beobachtet. REM-Aufnahmen solcher Extrusionen werden in Abbildung 96 anhand der CuZn30-Legierung gezeigt. Das galvanisch abgeschiedene nanokristalline Nickel erreicht mit allen Werkzeugen geringere Aspektverhältnisse als die nanokristallinen Kupferlegierungen. Dies ist besonders interessant, da dieser Zustand eine geringere Korngröße als die nanokristallinen Kupferlegierungen aufweist und somit höhere Extrusionen erwartet wurden. Insgesamt zeigten die nanokristallinen Zustände die höchsten Aspektverhältnisse mit dem 10 μ m-Werkzeug. Dies spiegelt die Ergebnisse aus der Auswertung der relativen Extrusionshöhe wider, da auch hier die höchsten relativen Extrusionshöhen für das 10 μ m-Werkzeug beobachtet wurden.

Kaltverformte grobkörnige Gefüge (CW)

Auch für die kaltverformten Zustände wurde das Aspektverhältnis am Ende des linearen Bereiches bestimmt, da auch diese Zustände sehr hohe relative Extrusionshöhen zeigen. Das höchste Aspektverhältnis in dieser Arbeit wurde mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug und der kaltverformten CuZn5-Legierung mit dem Wert von 1,69 erreicht. Auch mit dem $50 \,\mu$ m-Werkzeug übersteigt das Aspektverhältnis der kaltverfestigten Proben das der nanokristallinen Proben der gleichen Legierungen, mit der Ausnahme der CuSn5-Legierung. Im Falle des $5 \,\mu$ m-Werkzeuges erreicht das kaltverformte CuZn30 ein deutlich geringeres Aspektverhältnis als die nanokristalline Probe dieser Legierung. Die Aspektverhältnisse der kaltverformten Proben sind ebenfalls in Tabelle 11 zusammengefasst. Tabelle 11: Aspektverhältnisse der Extrusionen am Ende des linearen Bereiches für nanokristallines und kaltverfestigtes CuZn30.

		Werkzeugdurchmesser											
Material	Zustand	$5\mu\mathrm{m}$			$10\mu m$			$50\mu\mathrm{m}$					
		h_{ind}		d_{cav}		h_{ind}		d_{cav}		h_{ind}		d_{cav}	
		[µm]		$\overline{h_{ext}}$		[µm]		$\overline{h_{ext}}$		[µm]		$\overline{h_{ext}}$	
CuZn30	nanokristallin	0,51	±	1,2	±	1,17	±	1,3	±	2,38	±	0,37	±
		0,02		0,05		0,08		0,09		0,03		0,01	
	kaltverformt	0,41	±	0,55	±	1,38	±	1,37	±	2,3	±	0,46	±
		0,04		0,1		0,08		0,1		0,35		0,1	
CuZn5	nanokristallin	-		-		1,83	±	1,32	±	2,4	±	0,47	±
						0,02		0,09		0,11		0,1	
	kaltverformt	-		-		1,68	±	1,69	±	2,17	±	0,55	<u>+</u>
						0,12		0,09		0,17		0,1	
	nanokristallin	-		-		2,7	±	1,5	±	-		0,33	±
CuSn5						0,07		0,09				0,1	
	kaltverformt	-		-		1,73	±	1,18		4,8	±	0,46	±
						0,2		±0,08	3	0,55		0,09	
Nickel	(galvanisch)	1,93	±	0,45	±	1,86	±	1,04	±	1,37		0,14	±
	nanokristallin	0,03		0,08		0,04		0,07		±0,37	7	0,05	

Generell zeigen die Ergebnisse, dass mithilfe von metallischen Nanoimprinting Strukturen mit Wandstärken < 300 nm und Aspektverhältnissen größer eins erzeugt werden können, insofern ein auf den Prozess angepasster mikrostruktureller Zustand verwendet wird.

6.1.5 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf das Extrusionsverhalten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den Mikrostrukturen auch die Zusammensetzungen der verwendeten Kupferlegierungen variiert. Die grobkörnigen und feinkörnigen rekristallisierten Zustände zeigten keine Unterschiede im Extrusionsverhalten zueinander. Jedoch zeigen die kaltverformten und nanokristallinen Zustände der differenten Legierungen auch differente Extrusionseigenschaften. Besonders das kaltverformte CuSn5 zeigt geringere Extrusionshöhen als die kaltverformten mit Zink legierten Proben. Die Unterschiede in den Extrusionseigenschaften können wiederum auf die Mikrostrukturen zurückgeführt werden. Die CuSn5-Legierung zeigt eine deutlich stärkere Mischkristallverfestigung als CuZn5 und CuZn30 und erreichte somit bei der Vorverformung im Druckversuch unter Maximalkraft eine plastische Dehnung von 45 %. CuZn5 und CuZn30 hingegen erreichten eine plastische Dehnung von rund 60 %. Die unterschiedlichen plastischen Dehnungen resultieren in abweichende Subkornstrukturgrößen und somit verschiedenen $d_{cav}/d_{subgrain}$ -Verhältnissen. Auch für die nanokristallinen Zustände werden aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen nach gleicher Behandlung (HPT-Verformung) unterschiedliche Korngrößen erreicht [117]. Somit sind die unterschiedlichen Extrusionseigenschaften der verschiedenen Legierungen auf die differenten Korngrößen zurückzuführen. Mit unterschiedlichen Korngrößen und

Verhältnisse Mischkristallverfestigungen stellen sich leicht unterschiedliche vom Elastizitätsmodul zur Härte. Ist dieses Verhältnis klein (hohe Härte) wird eine starke elastische Rückfederung erwartet, was zu einer geringen Extrusionshöhe führen sollte. Die kleinen Werkzeuge (5 μ m und 10 μ m) zeigen jedoch einen gegenläufigen Trend. Je kleiner dieses Verhältnis wird (Härte steigt), desto größer werden die erreichbaren Extrusionshöhen. Dies zeigt, dass im Größenbereich der 5 μ m und 10 μ m-Werkzeuge der Einfluss der Korngröße dominiert und nicht die mechanischen Eigenschaften. Wird die Kavität im Verhältnis zur Korngröße sehr groß, nimmt der Einfluss des Verhältnisses Elastizitätsmodul zu Härte zu. So werden mit dem 50 µm-Werkzeug die höchsten Extrusionen für die Zustände mit den geringsten Härten (der nanokristallinen und kaltverformten Zustände) beobachtet. Für dieses Werkzeug überwiegt der Einfluss der makroskopischen mechanischen Eigenschaften. Der Einfluss der Korngröße wird nebensächlich.

6.2 Nanoimprinting in Schichten

abgeschiedenes Wie erwähnt zeigt galvanisch nanokristallines Nickel gute Extrusionseigenschaften während des Nanoimprintings, worauf schon in vorherigen Studien hingewiesen wurde [18, 19]. Da dieses Material mithilfe von gepulster galvanischer Abscheidung hergestellt wurde, besteht die Möglichkeit dieses auf eine Vielzahl von leitenden Oberflächen abzuscheiden. Somit ist es beispielweise möglich eine solche Schicht auf grobkörnige rekristallisierte Metalle (die schlechte Abformbarkeiten zeigen) aufzutragen und die positiven Eigenschaften des nanokristallinen Nickels zu nutzen. Da sich eine plastische Zone während des Nanoimprinting-Prozesses ausbildet, wird eine Abhängigkeit von der Schichtdicke erwartet. Andererseits ist es ebenfalls interessant wie sich dünne nanokristalline Nickelschichten auf sehr festen Substraten verhalten. Aus diesem Grund wurde nanokristallines Nickel auf feinkörnigem WC/Co-Hartmetall abgeschieden.

6.2.1 Relative Extrusionshöhe als Funktion der Schichtdicke (nachgiebiges Substrat)

Zur Beurteilung des Abformverhaltens der Werkzeuge als Funktion der Schichtdicke wird ebenfalls die Steigung des linearen Bereiches (h_{rel}) der in Abbildung 77 bis Abbildung 79 gezeigten Extrusionsdaten verwendet. Für viele Kombinationen, die mit dem 5 μ m-Werkzeug gemessen wurden, liegen nur wenige Datenpunkte im linearen Bereich, weswegen die mit diesem Werkzeug ausgewerteten Steigungen deutlich unterschätzt werden und nicht sehr belastbar sind. Die ausgewerteten relativen Extrusionshöhen sind in Abbildung 97 als Funktion der Schichtdicke dargestellt.



Abbildung 97: relative Extrusionshöhe in Abhängigkeit der Schichtdicke unterschiedlicher Werkzeugdurchmesser a) $5 \mu m$; b) $10 \mu m$; c) $50 \mu m$

Alle Kombinationen aus Werkzeugdurchmessern und Substraten zeigen einen steilen Anstieg der relativen Extrusionshöhe für steigende Schichtdicken. Sobald die Schichtdicke größer oder gleich dem Werkzeugdurchmesser ist, werden ähnliche Extrusionen wie beim nanokristallinen Ni-Vollmaterial beobachtet.

6.2.2 Sättigungsextrusionshöhe als Funktion der Schichtdicke

Neben der relativen Extrusionshöhe wurde auch die Sättigungsextrusionshöhe der Schichten ausgewertet. Für einige Schichtsysteme ist dies ein deutlich belastbarer Messwert, da für alle Kombinationen aus Schichtsystem und Werkzeug ausreichend Datenpunkte für eine gute Bestimmung der Sättigungsextrusionshöhe vorliegen. Die Ergebnisse der Sättigungsextrusionshöhe sind in Tabelle 12 im Anhang zusammengefasst. Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse wurden die Sättigungshöhen durch die Sättigungshöhe des nanokristallinen Vollmaterials normiert ($rel h_{sat}$) und als Funktion der Schichtdicke in Abbildung 98 dargestellt.





Auch die Sättigungsextrusionshöhe steigt mit zunehmender Schichtdicke. Besonders deutlich wird dies für das 5 μ m-Werkzeug. Hier zeigen die 10 μ m-Schichten schon annähernd gleiche Extrusionen wie das Vollmaterial. Für die Schichtsysteme mit Schichtdicken > 50 μ m werden

für das $5\,\mu\text{m}$ und $10\,\mu\text{m}$ -Werkzeug annähernd gleiche Extrusionshöhen wie für das nc-Vollmaterial erreicht. Mit dem 50 μ m-Werkzeug in der 50 μ m-Schicht auf dem Kupfersubstrat werden ebenfalls ähnliche Extrusionshöhen erreicht wie beim Vollmaterial. Jedoch erreicht diese Schicht auf dem grobkörnigen Nickelsubstrat mit dem 50 μ m-Werkzeug nur etwa 60% der Extrusionshöhe des Vollmaterials. Dieses Verhalten widerspricht den Erwartungen, weil das Nickelsubstrat ein höheres Elastizitätsmodul als Kupfer aufweist und somit eine höhere Stützwirkung besitzt. Daher sollten in dieser Kombination gleiche Sättigungsextrusionshöhen wie für das nanokristalline Vollmaterial erreicht werden. Generell zeigt aber auch dieses Werkzeug, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen Werkzeuggeometrie und Schichtdicke bei der Strukturformung besteht. Um die positiven Extrusionseigenschaften des nanokristallinen Nickels nutzen zu können, müssen Schichtdicke und Mikrokontakt so aufeinander abgestimmt sein, dass die Plastizität nur von der Schicht getragen (Details in Abschnitt 2.3.2) und diese ausreichend vom Substrat gestützt wird. Die Ergebnisse zeigen: Sobald die Schichtdicke größer als der Werkzeugdurchmesser ist, werden hohe Extrusionen erreicht. Auch werden ab diesem Grenzwert die relativen Extrusionshöhen (für das 10 μ m-Werkzeug) nahezu eins. Der Zusammenhang zwischen Werkzeuggeometrie und Schichtdicke ist so zu erklären, dass ein gewisses Maß an Verformung in die Schicht eingebracht werden muss, um die Extrusionen zu formen. Dabei darf die plastische Zone nicht bis in das Substrat reichen oder eine plastische Zone im Substrat statt in der Schicht erzeugt werden. Die eingebrachten Dehnungen sind proportional zur Eindringtiefe und skalieren mit dem Werkzeugdurchmesser/Werkzeugradius (Gleichung (6)). Somit müssen für größere Werkzeuge höhere Eindringtiefen erreicht werden, um ein gleiches Niveau der plastischen Dehnung zu erzielen. Daher wird eine höhere Schichtdicke benötigt. Dass auch die Stützwirkung des Substrates eine wichtige Rolle spielt zeigen die Versuche der dünnen Schichten auf WC/Co-Hartmetall. In diesem Fall ist das Substrat deutlich härter und steifer als die Schicht. Auf diesem Substrat zeigten die 7 μ m und 13 μ m dicken Schichten gleiche Extrusionseigenschaften wie das Vollmaterial mit dem $10 \,\mu$ m Werkzeug. Dies bedeutet, dass die plastische Zone unterhalb des $10 \,\mu\text{m}$ -Werkzeuges bei einer Eindringtiefe von $2 \,\mu\text{m}$ weniger als $5 \,\mu\text{m}$ in die Tiefe reicht.

Somit konnte mit diesen Experimenten gezeigt werden, dass die Extrusionsbildung auf dünnen Schichten durch die Kombination von Schichtdicke, Substrathärte und Substratselastizitätsmodul (Stützwirkung) gesteuert wird. Bei geeigneter Kombination können die guten Extrusionseigenschaften des nanokristallinen Nickels auf unterschiedlichen Werkstoffen genutzt werden.

6.3 Allgemeiner Einfluss der Werkzeuggeometrien

Neben den deutlichen mikrostrukturellen Abhängigkeiten konnten generelle Größenabhängigkeiten der Werkzeuge beobachtet werden. Für kleine Kavitäten (5 μ m und $10\,\mu$ m-Werkzeuge) sind mikrostrukturelle und mechanische Abhängigkeiten entscheidend. Sie beeinflussen maßgeblich die Füllung der Kavitäten. Wie bereits diskutiert sind diese Effekte besonders gut am 5μ m-Werkzeug ersichtlich, wo einige (vor allem nanokristallines CuZn30) noch hohe Extrusionen erreichen, andere mikrostrukturelle Zustände bereits kaum noch Extrusionsbildung zeigen (die mit dem $10 \,\mu$ m-Werkzeug noch hohe Extrusionen erreichten). Besonders interessant ist jedoch die Vergrößerung der Kavität ausgehend vom 10 µm- auf das $50\,\mu$ m-Werkzeug. Zum einem werden für das $10\,\mu$ m-Werkzeug maximale Extrusionen von $1,17 \,\mu\text{m}$ bei einer Kavitätenbreite von 688 nm und für das 50 μm -Werkzeug nur $1,35 \,\mu\text{m}$ bei einer Vervierfachung der Kavitätenbreite erreicht. Diese Beobachtung scheint im Widerspruch zu den in der Literatur gezeigten Ergebnissen zu stehen [80, 81]. Dementsprechend nimmt das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenkörnern bei einer Vervierfachung der Kavitätenbreite dramatisch ab, was zu geringerer Reibung und somit zu deutlich höheren Extrusionen führen sollte [1]. Für das 50 μ m-Werkzeug zeigt sich jedoch scheinbar eine Abhängigkeit von der Härte (sobald die Metalle eine geringe Kaltverfestigung aufweisen). So erreichen die (kaltverformten und nanokristallinen) Zustände mit den geringsten Härten höhere Extrusionen als die Zustände höherer Härte. Somit führen größere Korngrößen zu höhere Extrusionen. Bei den $10 \,\mu$ m- und $5\,\mu$ m-Werkzeug wurde hingegen ein gegenläufiger Trend beobachtet, kleinere Körner führen zu höheren Extrusionen. Eine mögliche Erklärung für die vergleichbar geringen Extrusionshöhen für das 50 μ m-Werkzeug lautet: der Spannungsgradient, der das Material in die Kavitäten treibt, ist für das 50 μ m-Werkzeug deutlich flacher als er es für die kleinen Werkzeuge ist. Dadurch erstreckt sich auch die plastische Dehnung auf eine größere Strecke (2D Ansicht), wodurch makroskopisch mechanische Eigenschaften in den Vordergrund treten und der Einfluss der Korngröße verschwindet. Zu dieser Überlegung kommt hinzu, dass durch die Abnahme des Verhältnisses zwischen Elastizitätsmodul zur Härte die elastische Rückfederung reduziert wird. Auch dieser Effekt führt bei gleichem E-Modul und Verfestigungsverhalten zu höheren Extrusionen bei einer Härtereduktion.

Einfluss der Prozessparameter

Neben Größeneffekten durch Mikrostruktur und Werkzeuggeometrie konnte der Einfluss der Prozessparameter auf die Extrusionsbildung verdeutlicht werden (Abschnitt 5.3.3). Die Überlagerung einer Oszillation während der Belastung konnte die Sättigungsextrusionshöhe erheblich erhöhen. Im Vergleich zu einer linearen Belastungsrate konnte die Extrusionshöhe nahezu verdoppelt werden. Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt. Er wird mit der Verringerung der Reibung zwischen Kavitätenwand und dem extrudiertem Material erklärt [84]. Bei diesen Experimenten (oszillierend versus lineare Lastaufbringung) fällt auf, dass die relative Extrusionshöhe scheinbar wenig von der Prozessführung beeinflusst wird. Dies deutet darauf hin, dass das extrudierte Material zu Beginn nicht oder nur geringfügig die Wände der Kavitäten berührt. Erst nach einer gewissen Extrusionshöhe scheint das Material deutlich die Kavitätenwände zu berühren, sodass Reibungseffekte greifen. Dies ist durch eine frühere Abweichung aus dem linearen Bereich ersichtlich, wie die Abbildung 68 und Abbildung 69 belegen.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit FIB-hergestellten diamantenen Werkzeugen Oberflächenstrukturen im Submikrometerbereich auf Metallen durch plastische Verformung gebildet werden können. Auch nach über tausend Einzelkontaktexperimenten eines jeden Werkzeuges mit Metallen maximaler Härten von 6 GPa (nc Nickel) konnte kaum deren Verschleiß beobachtet werden. Dies beeindruckt, da Kontaktdrücke von durchschnittlich etwa 5 GPa erreicht wurden. Auch brauchten zwischen den Experimenten und dem Wechsel der Substrate die Werkzeuge nur sehr selten gereinigt werden. In den Kavitäten sitzende Fremdkörper wurden stets durch die darauffolgenden Experimente entfernt. Dies zeigt eindrücklich, dass mit einem unter sehr hohem Aufwand hergestelltem Werkzeug, die Werkzeugstruktur durch prägen vertausendfacht werden kann. Bei der Formung dieser Strukturen wird die Abformbarkeit der Werkzeuge nicht nur von den Werkzeugeometrien, sondern maßgeblich von den Mikrostrukturen und mechanischen Eigenschaften der Substrate beeinflusst. Um ein weites Feld an Mikrostrukturen und Werkzeuggeometrien abzubilden, wurde ein Multiskalenansatz in dieser Arbeit gewählt, in welchem die Werkzeugdurchmesser und Mikrostrukturgrößen in einem weiten Bereich variiert wurden. So wurde der Werkzeugdurchmesser von 1 μ m bis 50 μ m und die Kavitätenbreite zwischen 20 nm und 2,76 µm verändert. Als Substrate wurden hauptsächlich Kupferlegierungen (CuSn5, CuZn5 und CuZn30) in unterschiedlichen Zuständen verwendet. Durch High Pressure Torsion (HPT) wurden minimale Korngrößen von 60 nm und durch Rekristallisation maximale Korngrößen von 277 μ m erreicht. Zusätzlich wurden auch kaltverformte Proben als Substrat verwendet, die hohe (Großwinkel-)Korngrößen mit einer deutlichen Subkornstruktur aufwiesen. Neben diesen Zuständen wurden auch die Nanoimprinting-Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenem nanokristallinem Nickel (Korngröße etwa 100 nm) untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen einen sehr starken Einfluss durch die Korngröße für d_{cav}/d_{grain} -Verhältnisse zwischen 1 und 11,5 wobei generell ein größeres Verhältnis zu höheren Extrusionen führte. Außerhalb dieses Größenbereiches wird der Einfluss durch die Korngröße immer schwächer und die mechanischen Eigenschaften dominieren die Extrusionsbildung. Generell beeinflussen die mechanischen Eigenschaften die Ausbildung der plastischen Zone während der Experimente und so maßgeblich die Extrusionsbildung. Im Falle einer kleinen plastischen Zone ist die Verformung auf ein kleines Volumen beschränkt und somit der Materialfluss in die Kavitäten begünstigt. Kleine plastische Zonen sind für Materialien mit ideal plastischen Verhalten zu erwarten, wobei die nanokristallinen und kaltverformten Proben experimentell nahezu ein solches Verhalten zeigten. An Werkstoffen mit einer ausgeprägten Kaltverfestigung und somit einer großen plastischen Zone wurden für alle Kavitätenbreiten niedrige Extrusionshöhen gemessen. Zudem konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass Materialien mit einer geringen Kaltverfestigung und folglich guten Extrusionseigenschaften (nc Nickel) als Schichtwerkstoffe auf konventionellen Materialien verwendet werden können. Hierbei beeinflusst die Stützwirkung und Härte des Substrates maßgeblich die Extrusionsbildung, wobei ab einer Schichtdicke größer des Werkzeugdurchmessers diese Abhängigkeit verschwinden lässt. Die TEM-Untersuchungen an dem 10 µm Imprint im nanokristallinen CuZn30 haben gezeigt, dass in den geformten Strukturen eine Veränderung des Gefüges stattfindet. Die vor dem Imprintingprozess beobachtete leichte Streckung der Körner parallel zur Oberfläche kann in den geformten Strukturen nicht mehr ausgemacht werden. In den Strukturen hat die Kornstreckung etwas zugenommen und die Streckung folgt den Konturen der Imprintingstrukturen und den in der FE-Simulation gefundenen Isodehnungslinien. Auch in den Extrusionen konnten unterschiedliche Zwillingsstrukturen beobachtet werden. Einige weisen gleiche Erscheinungsbilder wie die während des HPT-Prozesses geformten Zwillinge auf. Andere hingegen folgen wiederum den Isodehnungslinien, wie sie in der FE-Analyse gefunden wurden, was darauf hindeutet, dass diese während des Imprintings entstanden sind. Neben solchen Strukturen kann auch die Zunahme an unregelmäßigen Hell-Dunkel-Kontrasten in den Extrusionen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Versetzungsdichte in der Einflusszone des Nanoimprints gestiegen ist, obwohl schon das HPT-verformte Ausgangsmaterial eine sehr hohe Versetzungsdichte aufweist. Auch die TEM-Untersuchungen an dem Abdruck im kaltverformten CuZn30 zeigen deutliche mikrostrukturelle Prozesse verursacht durch das Nanoimprinting. Ebenfalls können in diesem mikrostrukturellen Zustand Zwillingsstrukturen beobachtet werden, welche den Isodehnungslinien der FE-Simulation folgen. Solche Zwillingsstrukturen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit während des Imprintings entstanden. Zudem kann eine starke Subkornbildung, vor allem in den großen Extrusionen, identifiziert werden. Diese Beobachtung spricht für eine deutliche Zunahme der Versetzungsdichte in den geformten Strukturen. Die Experimente mit dem laserstrukturierten WC/Co-Hartmetallwerkzeug zeigen eindrücklich, dass mithilfe des Nanoimprintings Laserstrukturen einfach vervielfältigt werden können. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mithilfe dieser Methodik die Benetzungseigenschaften beeinflusst werden können, was das große technische Potential dieser Methode offenlegt. In dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass das metallische Nanoimprinting das Potential besitzt durch ein einfaches Prägeverfahren Oberflächenstrukturen mit Breiten < 300 nm und einem Aspektverhältnis > 1 in metallischen Werkstoffen zu erzeugen.

Anhang



A.1 Härte und E-Modul der Kupferlegierungen - Nanoindentierung

Abbildung 99: E-Modul als Funktion der Eindringtiefe der Nanoindentierungen der CuZn30 Legierung in unterschiedlichen mikrostrukturellen Zuständen



Abbildung 100: a) Härte und b) E-Modul als Funktion der Eindringtiefe der Nanoindentierungen der CuZn5 Legierung in unterschiedlichen mikrostrukturellen Zuständen



Abbildung 101: a) Härte und b) E-Modul als Funktion der Eindringtiefe der Nanoindentierungen der CuSn5 Legierung in unterschiedlichen mikrostrukturellen Zuständen

A.2 Härte als Funktion der nanokristallinen Nickelschichten auf WC-Co Hartmetall



Abbildung 102: Härte als Funktion der Eindringtiefe der dünnen galvanisch abgeschiedenen nanokristallinen Nickelschichten auf WC-Co Hartmetall

A.3 Zusammenfassung Imprinting-Ergebnisse - ncNi-Schichten (nachgiebige Substrate)

Probe	ET5				ET10		ET50			
	h _{ind}	h _{ext}	rel h _{sat}	h _{ind}	h _{ext}	rel h _{sat}	h _{ind}	h _{ext}	rel h _{sat}	
nc Vollmat.	0,83 ± 0,028	0,088 ± 0,023	1	2,87 ± 0,14	0,72 ± 0,1	0,14	3,76 ± 0,27	0,35 ± 0,08	1	
ncNi1/Cu				2,39 ± 0,05	0,1 ± 0,03	0,11				
ncNi5/Cu	$1,18 \pm 0,13$	0,054 ± 0,013	0,61	2,35 ± 0,05	0,077 ± 0,02	0,47				
ncNi10/Cu	0,92 0,028	0,08 0,016	0,91	2,61 ± 0,13	0,34 ± 0,05	1,01	3,93 ± 0,41	0,13 ± 0,02	0,37	
ncNi50/Cu	0,82 0,029	0,071 0,02	0,81	2,42 ± 0,06	0,73 ± 0,13	0,21	3,34 ± 0,54	0,31 ± 0,08	0,89	
ncNi1/Ni	$1,03 \pm 0,028$	0,037 ± 0,007	0,42	2,69 ± 0,06	0,15 ± 0,03	0,21				
ncNi5/Ni	$1,05 \pm 0,028$	0,046 ± 0,009	0,52	2,72 ± 0,07	0,15 ± 0,04	0,46				
ncNi10/Ni	0,86 ± 0,047	0,082 ± 0,017	0,93	2,61 ± 0,11	0,33 ± 0,04	0,97	7,62 ± 0,33	0,23 ± 0,02	0,66	
ncNi50/Ni	0,85 ± 0,035	0,091 ± 0,02	1,03	1,96 ± 0,04	0,7 ± 0,08	0,14	2,84 ± 0,06	0,21 ± 0,02	0,60	

Tabelle 12: relative Sättigungsextrusionshöhe der unterschiedlichen Schichtdicken und Werkzeuge

Tabelle 13: relative Extrusionshöhe der nanokristallinen Nickelschichten

Probe	ET 5	ET 10	ET 50
ncNi-Vollmaterial	$0,09 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$
ncNi1/Cu		$0,04 \pm 0,01$	
ncNi5/Cu	$0,02 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	
ncNi10/Cu	0,12 ± 0,01	$0,35 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,015$
ncNi50/Cu	0,14 ± 0,01	$0,84 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,06$
ncNi1/Ni	0,01 ± 0,01	$0,06 \pm 0,01$	
ncNi5/Ni	0,08 ± 0,01	$0,07 \pm 0,01$	
ncNi10/Ni	$0,03 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
ncNi50/Ni	0,06 ± 0,01	$0,90 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,02$

Literaturverzeichnis

- 1. Geiger, M., et al., *Microforming*. Cirp Annals-Manufacturing Technology, 2001. **50**(2): p. 445-462.
- 2. Fu, M. and W. Chan, *A review on the state-of-the-art microforming technologies*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013. **67**(9-12): p. 2411-2437.
- 3. Razali, A.R. and Y. Qin, *A review on micro-manufacturing, microforming and their key issues.* Procedia Engineering, 2013. **53**: p. 665-672.
- 4. Geiger, M., et al., *Metal forming of microparts for electronics*. Production Engineering, 1994. **2**(1): p. 15-18.
- 5. Engel, U. and R. Eckstein, *Microforming from basic research to its realization*. Journal of Materials Processing Technology, 2002. **125**: p. 35-44.
- 6. Dumitru, G., et al., *Laser microstructuring of steel surfaces for tribological applications*. Applied Physics A, 2000. **70**(4): p. 485-487.
- 7. Volkert, C.A. and A.M. Minor, *Focused ion beam microscopy and micromachining*. MRS bulletin, 2007. **32**(5): p. 389-399.
- 8. Schulz, M., et al., *Polymer derived ceramic microparts from X-ray lithography—crosslinking behavior and process optimization.* Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(2-3): p. 199-204.
- 9. Marmur, A., *The lotus effect: superhydrophobicity and metastability*. Langmuir, 2004. **20**(9): p. 3517-3519.
- 10. Baldacchini, T., et al., *Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser.* Langmuir, 2006. **22**(11): p. 4917-4919.
- 11. Bhushan, B. and Y.C. Jung, *Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity*. Ultramicroscopy, 2007. **107**(10-11): p. 1033-1041.
- 12. Michael, N. and B. Bhushan, *Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable*. Microelectronic engineering, 2007. **84**(3): p. 382-386.
- 13. Gottschalch, F., et al., *Polymer issues in nanoimprinting technique*. Solid-State Electronics, 1999. **43**(6): p. 1079-1083.
- 14. Kricka, L.J., et al., *Fabrication of plastic microchips by hot embossing*. Lab on a Chip, 2002. **2**(1): p. 1-4.
- 15. Bohm, J., et al., *Micro-metalforming with silicon dies*. Microsystem Technologies, 2001. 7(4): p. 191-195.
- 16. Kim, W.J., S.J. Yoo, and H.K. Kim, *Superplastic microforming of Mg–9Al–1Zn alloy with ultrafine-grained microstructure*. Scripta Materialia, 2008. **59**(6): p. 599-602.
- 17. Xu, J., et al., *Micro hot embossing of micro-array channels in ultrafine-grained pure aluminum using a silicon die.* Journal of Materials Processing Technology, 2015. **225**: p. 375-384.
- 18. Durst, K., et al., *Microimprinting of nanocrystalline metals Influence of microstructure and work hardening*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. **210**(13): p. 1787-1793.
- 19. Ast, J. and K. Durst, *Nanoforming behaviour and microstructural evolution during nanoimprinting of ultrafine-grained and nanocrystalline metals*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2013. **568**: p. 68-75.
- 20. Braun, P. and K. Durst, *A Multiple Length-Scales Nanoimprinting Approach on Nanocrystalline and Strongly Deformed CuZn30 Alloys.* Scientific Reports, 2020. **10**(1): p. 1-11.
- 21. Jain, V., et al., *Micromanufacturing: a review—part II*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2014. **228**(9): p. 995-1014.

- 22. Wang, C., B. Guo, and D. Shan, *Friction related size-effect in microforming–a review*. Manufacturing Review, 2014. 1: p. 23.
- 23. Peng, L., et al., *Friction behavior modeling and analysis in micro/meso scale metal forming process*. Materials & Design, 2010. **31**(4): p. 1953-1961.
- 24. Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
- 25. Justinger, H. and G. Hirt, *Estimation of grain size and grain orientation influence in microforming processes by Taylor factor considerations*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(4): p. 2111-2121.
- 26. Vollertsen, F., et al., *State of the art in micro forming and investigations into micro deep drawing*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. **151**(1): p. 70-79.
- 27. Gau, J.-T., C. Principe, and J. Wang, An experimental study on size effects on flow stress and formability of aluminm and brass for microforming. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **184**(1-3): p. 42-46.
- 28. Durst, K., B. Backes, and M. Goken, *Indentation size effect in metallic materials: Correcting for the size of the plastic zone*. Scripta Materialia, 2005. **52**(11): p. 1093-1097.
- 29. Nix, W.D. and H. Gao, *Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1998. **46**(3): p. 411-425.
- Ashby, M., *The deformation of plastically non-homogeneous materials*. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1970. 21(170): p. 399-424.
- 31. Kals, R.T., Fundamentals on the miniaturization of sheet metal working processes. 1999.
- 32. Hutchinson, J. and N. Fleck, *Strain gradient plasticity*. Advances in applied mechanics, 1997. **33**: p. 295-361.
- 33. Nye, J., *Some geometrical relations in dislocated crystals*. Acta metallurgica, 1953. **1**(2): p. 153-162.
- 34. Bohnert, C., et al., *Fracture toughness characterization of single-crystalline tungsten using notched micro-cantilever specimens*. International Journal of Plasticity, 2016. **81**: p. 1-17.
- 35. Stölken, J.S. and A. Evans, *A microbend test method for measuring the plasticity length scale*. Acta Materialia, 1998. **46**(14): p. 5109-5115.
- 36. Diehl, A., U. Engel, and M. Geiger, *Mechanical properties and bending behaviour of metal foils*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2008. **222**(1): p. 83-91.
- 37. Diehl, A., U. Engel, and M. Geiger, *Influence of microstructure on the mechanical properties and the forming behaviour of very thin metal foils*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010. **47**(1-4): p. 53-61.
- 38. Diehl, A., et al., Size effects in bending processes applied to metal foils. Production Engineering, 2010. 4(1): p. 47-56.
- 39. Li, H.-z., et al., Analysis of microbending of CuZn37 brass foils based on strain gradient hardening models. Journal of Materials Processing Technology, 2012. **212**(3): p. 653-661.
- 40. Dhal, A., S.K. Panigrahi, and M.S. Shunmugam, *Achieving excellent microformability in aluminum by engineering a unique ultrafine-grained microstructure*. Scientific Reports, 2019. **9**.
- 41. Wang, G., et al., *Micro deep drawing of T2 copper foil using proportional decreased tools.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018. **95**(1): p. 277-285.
- 42. Luo, L., Z. Jiang, and D. Wei, *Influences of micro-friction on surface finish in micro deep drawing of SUS304 cups.* Wear, 2017. **374-375**: p. 36-45.
- 43. Wang, C.J., et al., *Research on micro-deep drawing process of concial part with ultra-thin copper foil using multi-layered DLC film-coated die.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019. **100**(1): p. 569-575.
- 44. Zavestovskaya, I.N., *Laser nanostructuring of materials surfaces*. Quantum Electronics, 2010. **40**(11): p. 942-954.
- 45. Man, J., et al., Study on controllable surface morphology of the micro-pattern fabricated on metallic foil by laser shock imprinting. Optics & Laser Technology, 2019. **119**: p. 105669.
- 46. Ta, V.D., et al., *Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition*. Applied Surface Science, 2016. **365**: p. 153-159.
- 47. Nivas, J.J.J., et al., *Femtosecond laser surface structuring of silicon with Gaussian and optical vortex beams.* Applied Surface Science, 2017. **418**: p. 565-571.
- 48. Wu, B., et al., *Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser.* Applied Surface Science, 2009. **256**(1): p. 61-66.
- 49. Extrand, C.W., Criteria for ultralyophobic surfaces. Langmuir, 2004. 20(12): p. 5013-5018.
- 50. Rosenkranz, A., et al., Oil film lifetime and wear particle analysis of laser-patterned stainless steel surfaces. Wear, 2015. **334**: p. 1-12.
- 51. Rung, S., et al., Possibilities of Dry and Lubricated Friction Modification Enabled by Different Ultrashort Laser-Based Surface Structuring Methods. Lubricants, 2019. 7(5).
- 52. Lu, P., et al., *A Novel Surface Texture Shape for Directional Friction Control*. Tribology Letters, 2018. **66**(1).
- Zhang, J.J., et al., Laser Surface Texturing of Stainless Steel Effect of Pulse Duration on Texture's Morphology and Frictional Response. Advanced Engineering Materials, 2019. 21(3).
- 54. Grutzmacher, P.G., et al., From lab to application Improved frictional performance of journal bearings induced by single- and multi-scale surface patterns. Tribology International, 2018. **127**: p. 500-508.
- 55. Takács, M., B. Verö, and I. Mészáros, *Micromilling of metallic materials*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **138**(1): p. 152-155.
- 56. Guckenberger, D.J., et al., *Micromilling: a method for ultra-rapid prototyping of plastic microfluidic devices*. Lab on a Chip, 2015. **15**(11): p. 2364-2378.
- 57. McKenzie, W., J. Pethica, and G. Cross, *Focused Ion Beam as a direct-write mask tool for patterning diamond*. Microscopy and Microanalysis, 2009. **15**(S2): p. 328-329.
- 58. Han, S.H., et al., *Fatigue life improvement for cruciform welded joint by mechanical surface treatment using hammer peening and ultrasonic nanocrystal surface modification**. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2009. **32**(7): p. 573-579.
- 59. Ike, H. and M. Plancak, *Coining process as a means of controlling surface microgeometry*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. **80-81**: p. 101-107.
- 60. Scheer, H.-C., et al., *Problems of the nanoimprinting technique for nanometer scale pattern definition.* Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 1998. **16**(6): p. 3917-3921.
- 61. Deshmukh, S.S. and A. Goswami, *Hot Embossing of polymers A review*. Materials Today: Proceedings, 2020. **26**: p. 405-414.
- 62. Heckele, M., W. Bacher, and K.D. Müller, *Hot embossing The molding technique for plastic microstructures.* Microsystem Technologies, 1998. **4**(3): p. 122-124.
- 63. Chang, C.Y., S.Y. Yang, and J.L. Sheh, *A roller embossing process for rapid fabrication of microlens arrays on glass substrates.* Microsystem Technologies, 2006. **12**(8): p. 754-759.
- 64. Niino, H., et al., Imprinting by hot embossing in polymer substrates using a template of silica glass surface-structured by the ablation of LIBWE method. Applied Physics A, 2004. **79**(4): p. 827-828.
- 65. Pan, C.T., et al., *Hot embossing of micro-lens array on bulk metallic glass*. Sensors and Actuators A: Physical, 2008. **141**(2): p. 422-431.
- 66. Kurita, T., I. Ogura, and K. Ashida, *Proposal of laser assisted hot embossing technology for glass*. Journal of Materials Processing Technology, 2018. **254**: p. 248-253.

- 67. Rowland, H.D., et al., *Measuring glassy and viscoelastic polymer flow in molecular-scale gaps using a flat punch mechanical probe.* ACS nano, 2008. **2**(3): p. 419-428.
- 68. Rowland, H.D., et al., *Molecular confinement accelerates deformation of entangled polymers during squeeze flow.* Science, 2008. **322**(5902): p. 720-724.
- 69. Cross, G.L.W., et al., *Room temperature mechanical thinning and imprinting of solid films*. Nano Letters, 2007. **7**(2): p. 357-362.
- 70. Cross, G.L., et al., *Some Issues in the Mechanical Forming of Nanoimprint Structures.* Journal of Photopolymer Science and Technology, 2005. **18**(5): p. 559-562.
- 71. Takahashi, M., et al., *Large area micro hot embossing of Pyrex glass with GC mold machined by dicing*. Microsystem Technologies, 2007. **13**(3): p. 379-384.
- 72. Wang, D., et al., Superplastic micro-forming of Zr65Cu17.5Ni10Al7.5 bulk metallic glass with silicon mold using hot embossing technology. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **484**(1): p. 118-122.
- 73. He, J.J., et al., *The precision replication of a microchannel mould by hot-embossing a Zr-based bulk metallic glass.* Intermetallics, 2012. **21**(1): p. 50-55.
- 74. Zhang, X., et al., An experimental investigation and modeling of micro array replication with Zr-based bulk metallic glass using a hot embossing process. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2017. **117**: p. 11-22.
- Saotome, Y. and H. Iwazaki, Superplastic backward microextrusion of microparts for micro-electro-mechanical systems. Journal of Materials Processing Technology, 2001. 119(1): p. 307-311.
- 76. Saotome, Y., et al., *The micro-nanoformability of Pt-based metallic glass and the nanoforming of three-dimensional structures*. Intermetallics, 2002. **10**(11-12): p. 1241-1247.
- 77. Saotome, Y., et al., *Superplastic nanoforming of Pd-based amorphous alloy*. Scripta materialia, 2001. **44**(8-9): p. 1541-1545.
- 78. Jang, J.S., et al., *Viscous flow and microforming of a Zr-base bulk metallic glass*. Intermetallics, 2009. **17**(4): p. 200-204.
- 79. Grützmacher, P.G., et al., *Guiding lubricant on stainless steel surfaces by channel-like structures fabricated by roller- and micro-coining.* Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2018. **505**: p. 482-489.
- 80. Wang, C.J., et al., *Size effects of the cavity dimension on the microforming ability during coining process.* Journal of Materials Processing Technology, 2007. **187**: p. 256-259.
- 81. Wang, C.J., et al., Interactive effect of microstructure and cavity dimension on filling behavior in micro coining of pure nickel. Scientific Reports, 2016. **6**.
- 82. Wang, C., et al., Size effect affected mechanical properties and formability in micro plane strain deformation process of pure nickel. Journal of Materials Processing Technology, 2018. **258**: p. 319-325.
- 83. Stellin, T., R. van Tijum, and U. Engel, *Modelling and experimental study of a microforging process from metal strip for the reduction of defects in mass production*. Production Engineering, 2016. **10**(2): p. 103-112.
- 84. Shimizu, T., S. Kosuge, and M. Yang, *Grain size effect on transferability in micro-coining process assisted by ultrasonic vibration*. Manufacturing Review, 2015. **2**.
- 85. Wang, C.J., et al., *Effect of Ultrasonic Vibration on Deformation in Micro-blanking Process with Copper Foil.* Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2019. **34**(2): p. 404-409.
- 86. Greer, J.R., W.C. Oliver, and W.D. Nix, Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients. Acta Materialia, 2005. **53**(6): p. 1821-1830.
- 87. Li, Y.J., et al., *Deformation kinetics of nanocrystalline nickel*. Acta Materialia, 2007. **55**(17): p. 5708-5717.

- 88. Dalla Torre, F., et al., *Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel*. Acta Materialia, 2005. **53**(8): p. 2337-2349.
- 89. Wang, Y.M., et al., *Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni*. Scripta Materialia, 2004. **51**(11): p. 1023-1028.
- 90. Ast, J., Untersuchung zum Mikroextrusionsverhalten von ultrafeinkörnigen Materialien mittels Nanoindentierungen. Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg, 2010.
- 91. Lechner, C., et al. The use of machine hammer peening technology for smoothening and structuring of surfaces. in Annals of DAAAM for 2012 & Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium. 2012.
- 92. Trauth, D., et al., Analysis of the velocity distribution of an elliptic surface structure manufactured by machine hammer peening. Tribology Letters, 2015. **60**(1): p. 19.
- 93. Trauth, D., et al., Analysis of the fluid pressure, load capacity, and coefficient of friction of an elliptic machine hammer peened surface structure in hydrodynamic lubrication. Production Engineering, 2016. **10**(6): p. 539-550.
- 94. Riccardi, B. and R. Montanari, *Indentation of metals by a flat-ended cylindrical punch*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1-2): p. 281-291.
- 95. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 2013: Springer New York.
- 96. Pharr, G., W. Oliver, and F. Brotzen, On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. Journal of materials research, 1992. 7(3): p. 613-617.
- 97. Scibetta, M., et al., *Instrumented hardness testing using a flat punch*. International journal of pressure vessels and piping, 2003. **80**(6): p. 345-349.
- Murthy, T.G., et al., *Deformation field heterogeneity in punch indentation*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2014. 470(2166): p. 20130807.
- Manika, I. and J. Maniks, Characteristics of deformation localization and limits to the microhardness testing of amorphous and polycrystalline coatings. Thin Solid Films, 1992. 208(2): p. 223-227.
- 100. El-Sherbiney, M. and J. Halling, *The Hertzian contact of surfaces covered with metallic films*. Wear, 1976. **40**(3): p. 325-337.
- 101. Berg, G. and P. Grau, *Influence of the Substrate Hardness on the Validity of Bückle's Rule.* Crystal Research and Technology, 1993. **28**(7): p. 989-994.
- Panich, N. and Y. Sun, Effect of penetration depth on indentation response of soft coatings on hard substrates: a finite element analysis. Surface and Coatings Technology, 2004. 182(2-3): p. 342-350.
- 103. Choi, I.S., M. Dao, and S. Suresh, *Mechanics of indentation of plastically graded materials—I: Analysis.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008. **56**(1): p. 157-171.
- 104. Tschopp, M.A., et al., "Bulk" Nanocrystalline Metals: Review of the Current State of the Art and Future Opportunities for Copper and Copper Alloys. JOM, 2014. **66**(6): p. 1000-1019.
- 105. Kanani, N., *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie.* 2009: Hanser.
- 106. Fritz, T.M. and W. Mokwa, *Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel-und Nickel-Wolfram-Schichten für mikrotechnische Anwendungen*. 2002, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
- 107. Hansal, W.E.G. and S. Roy, *Pulse plating : including 25 tables*. 2012: Bad Saulgau.
- 108. Ebrahimi, F., et al., *Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 343-350.
- 109. Bürgel, R., H.A. Richard, and A. Riemer, *Werkstoffmechanik : Bauteile sicher beurteilen und Werkstoffe richtig einsetzen.* 2014: Wiesbaden.

- 110. Groche, P. and M. Jöckel, Zur Rolle des hydrostatischen Spannungszustandes bei inkrementellen Umformprozessen am Beispiel des Fließspaltens. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2002. **33**(2): p. 80-84.
- 111. Valiev, R.Z., et al., Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. Jom, 2006. **58**(4): p. 33-39.
- 112. Sedláček, R., et al., Subgrain formation during deformation: physical origin and consequences. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002. **33**(2): p. 319-327.
- 113. Jakobsen, B., et al., Formation and subdivision of deformation structures during plastic deformation. Science, 2006. **312**(5775): p. 889-892.
- 114. Hughes, D. and N. Hansen, *High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms*. Acta materialia, 1997. **45**(9): p. 3871-3886.
- 115. Doherty, R., et al., *Current issues in recrystallization: a review*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **238**(2): p. 219-274.
- 116. Zhilyaev, A., et al., *Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion*. Acta Materialia, 2003. **51**(3): p. 753-765.
- 117. Bruder, E., et al., *Influence of solute effects on the saturation grain size and rate sensitivity in Cu-X alloys.* Scripta Materialia, 2018. **144**: p. 5-8.
- Ivanisenko, Y., et al., *The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion*. Acta Materialia, 2003. 51(18): p. 5555-5570.
- 119. Wongsa-Ngam, J., M. Kawasaki, and T.G. Langdon, *Achieving homogeneity in a Cu–Zr alloy processed by high-pressure torsion*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(22): p. 7782-7788.
- 120. Xu, C., Z. Horita, and T.G. Langdon, *The evolution of homogeneity in processing by high- pressure torsion*. Acta materialia, 2007. **55**(1): p. 203-212.
- 121. Estrin, Y., et al., *Strain gradient plasticity modelling of high-pressure torsion*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008. **56**(4): p. 1186-1202.
- 122. Bruder, E., Formability of Ultrafine Grained Metals Produced by Severe Plastic Deformation-An Overview. Advanced Engineering Materials, 2019. **21**(1).
- 123. Renk, O., et al., Direct evidence for grain boundary motion as the dominant restoration mechanism in the steady-state regime of extremely cold-rolled copper. Acta materialia, 2014. 77: p. 401-410.
- 124. Sakai, T., et al., Continuous dynamic recrystallization during the transient severe deformation of aluminum alloy 7475. Acta Materialia, 2009. **57**(1): p. 153-162.
- 125. Abolghasem, S., S. Basu, and M.R. Shankar, *Quantifying the progression of dynamic recrystallization in severe shear deformation at high strain rates.* Journal of Materials Research, 2013. **28**(15): p. 2056-2069.
- 126. Sakai, T., et al., *Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions.* Progress in Materials Science, 2014. **60**: p. 130-207.
- 127. Toth, L.S. and C. Gu, *Ultrafine-grain metals by severe plastic deformation*. Materials Characterization, 2014. **92**: p. 1-14.
- 128. Mohamed, F.A., *A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling*. Acta Materialia, 2003. **51**(14): p. 4107-4119.
- 129. Abramova, M.M., et al., *Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine*grained austenitic stainless steel. Materials Letters, 2014. **136**: p. 349-352.
- Sauvage, X., et al., Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena. Materials Science and Engineering: A, 2012. 540: p. 1-12.
- 131. Edalati, K., et al., Influence of dislocation-solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion. Acta Materialia, 2014. **69**: p. 68-77.

- 132. Ivanov, K.V. and E.V. Naydenkin, *Grain boundary sliding in ultrafine grained aluminum under tension at room temperature*. Scripta Materialia, 2012. **66**(8): p. 511-514.
- 133. Valiev, R., et al., Paradox of strength and ductility in metals processed bysevere plastic deformation. Journal of Materials Research, 2002. 17(1): p. 5-8.
- 134. Schuh, C., T. Nieh, and H. Iwasaki, *The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni*. Acta Materialia, 2003. **51**(2): p. 431-443.
- 135. Deng, X., et al., *Grain-size effects on the hardness of nanograin BaTiO 3 ceramics*. Journal of electroceramics, 2008. **21**(1-4): p. 238-241.
- 136. Kolesnikova, A.L., I.A. Ovid'ko, and A.E. Romanov, *Dislocation-disclination transformations and the reverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials*. Technical Physics Letters, 2007. **33**(8): p. 641-644.
- 137. Carlton, C.E. and P.J. Ferreira, *What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials?* Acta Materialia, 2007. **55**(11): p. 3749-3756.
- 138. Giga, A., et al., Demonstration of an inverse Hall–Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys through tensile testing. Scripta Materialia, 2006. **55**(2): p. 143-146.
- 139. Meyers, M.A., A. Mishra, and D.J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in materials science, 2006. **51**(4): p. 427-556.
- 140. Gleiter, H., *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**(1): p. 1-29.
- 141. Lee, S., et al., *Developing superplastic properties in an aluminum alloy through severe plastic deformation*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **272**(1): p. 63-72.
- 142. Xu, C., et al., *Severe plastic deformation as a processing tool for developing superplastic metals.* Journal of Alloys and Compounds, 2004. **378**(1): p. 27-34.
- 143. Padmanabhan, K.A. and H. Gleiter, *Optimal structural superplasticity in metals and ceramics of microcrystalline- and nanocrystalline-grain sizes*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1): p. 28-38.
- 144. Schwaiger, R., et al., Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel. Acta Materialia, 2003. **51**(17): p. 5159-5172.
- 145. May, J., H. Höppel, and M. Göken, *Strain rate sensitivity of ultrafine-grained aluminium processed by severe plastic deformation*. Scripta Materialia, 2005. **53**(2): p. 189-194.
- 146. Guo, T., et al., Solid solution effects on hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline NiFe alloy. Materials Science and Engineering: A, 2016. 676: p. 501-505.
- 147. Wei, Q., et al., *Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals.* Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1): p. 71-79.
- 148. Beck, P.A. and P.R. Sperry, *Strain induced grain boundary migration in high purity aluminum*. Journal of applied physics, 1950. **21**(2): p. 150-152.
- 149. Gleiter, H., *The mechanism of grain boundary migration*. Acta Metallurgica, 1969. **17**(5): p. 565-573.
- 150. Winning, M., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *On the mechanisms of grain boundary migration*. Acta Materialia, 2002. **50**(2): p. 353-363.
- 151. Rupert, T.J., et al., *Experimental Observations of Stress-Driven Grain Boundary Migration*. Science, 2009. **326**(5960): p. 1686.
- 152. Kacher, J., et al., *Impact of in situ nanomechanics on physical metallurgy*. Mrs Bulletin, 2019. **44**(6): p. 465-470.
- 153. Xin, Z., X. Li, and K. Lu, *Size Dependence of Grain Boundary Migration in Metals under Mechanical Loading.* Physical Review Letters, 2019. **122**.
- 154. Li, Y., A.J. Bushby, and D.J. Dunstan, *The Hall–Petch effect as a manifestation of the general size effect.* Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2016. **472**(2190): p. 20150890.

- 155. Naik, S.N. and S.M. Walley, *The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals.* Journal of Materials Science, 2020. **55**(7): p. 2661-2681.
- 156. Van Swygenhoven, H. and P. Derlet, *Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals*. Physical review B, 2001. **64**(22): p. 224105.
- 157. Raj, R. and M. Ashby, On grain boundary sliding and diffusional creep. Metallurgical transactions, 1971. **2**(4): p. 1113-1127.
- 158. Langdon, T.G., *Grain boundary sliding as a deformation mechanism during creep.* Philosophical Magazine, 1970. **22**(178): p. 689-700.
- 159. Bell, R. and T. Langdon, *An investigation of grain-boundary sliding during creep*. Journal of Materials Science, 1967. **2**(4): p. 313-323.
- 160. Langdon, T., *A unified approach to grain boundary sliding in creep and superplasticity*. Acta Metallurgica et Materialia, 1994. **42**(7): p. 2437-2443.
- 161. Upmanyu, M., et al., *Simultaneous grain boundary migration and grain rotation*. Acta Materialia, 2006. **54**(7): p. 1707-1719.
- 162. McClay, K., *Pressure solution and Coble creep in rocks and minerals: a review*. Journal of the Geological Society, 1977. **134**(1): p. 57-70.
- 163. Cai, B., et al., *Low temperature creep of nanocrystalline pure copper*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **286**(1): p. 188-192.
- 164. Yamakov, V., et al., *Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation*. Acta Materialia, 2002. **50**(1): p. 61-73.
- 165. Li, Y.J., W. Blum, and F. Breutinger, *Does nanocrystalline Cu deform by Coble creep near room temperature?* Materials Science and Engineering: A, 2004. **387-389**: p. 585-589.
- 166. Koch, C.C., *Structural nanocrystalline materials: an overview*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(5): p. 1403-1414.
- 167. Etsion, I., *State of the art in laser surface texturing*. Journal of Tribology-Transactions of the Asme, 2005. **127**(1): p. 248-253.
- 168. Kietzig, A.M., S.G. Hatzikiriakos, and P. Englezos, *Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces*. Langmuir, 2009. **25**(8): p. 4821-4827.
- 169. Rosenkranz, A., et al., Alignment and wear debris effects between laser-patterned steel surfaces under dry sliding conditions. Wear, 2014. **318**(1-2): p. 49-61.
- 170. Kovalchenko, A., et al., *The effect of laser texturing of steel surfaces and speed-load parameters on the transition of lubrication regime from boundary to hydrodynamic.* Tribology Transactions, 2004. **47**(2): p. 299-307.
- 171. Duarte, M., et al., *Increasing lubricant film lifetime by grooving periodical patterns using laser interference metallurgy*. Advanced Engineering Materials, 2008. **10**(6): p. 554-558.
- 172. Grützmacher, P.G., F.J. Profito, and A. Rosenkranz, *Multi-scale surface texturing in tribology—Current knowledge and future perspectives*. Lubricants, 2019. **7**(11): p. 95.
- 173. Rosenkranz, A., Tribologie an Oberflächen mit maßgeschneidertem topographischem Design. 2015.
- 174. Wang, X., et al., *Optimization of the surface texture for silicon carbide sliding in water*. Applied Surface Science, 2006. **253**(3): p. 1282-1286.
- 175. Schubert, A., et al., *Manufacturing of surface microstructures for improved tribological efficiency of powertrain components and forming tools.* CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2011. 4(2): p. 200-207.
- 176. Yi, W. and X. Dang-Sheng, *The effect of laser surface texturing on frictional performance of face seal.* Journal of Materials Processing Technology, 2008. **197**(1-3): p. 96-100.
- 177. Wan, Y., D.S. Xiong, and J.L. Li, *Cooperative effect of surface alloying and laser texturing on tribological performance of lubricated surfaces.* Journal of Central South University of Technology, 2010. **17**(5): p. 906-910.
- 178. Li, J.L., et al., *Effect of surface laser texture on friction properties of nickel-based composite.* Tribology International, 2010. **43**(5-6): p. 1193-1199.

- 179. Zhang, J., et al., *Frictional properties of surface textures fabricated on hardened steel by elliptical vibration diamond cutting.* Precision Engineering, 2019. **59**: p. 66-72.
- 180. Nun, E. and M. Oles, *Self-cleaning lotus effect surfaces having antimicrobial properties*. 2003, Google Patents.
- 181. Weber, P.D.H., Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie: zum Kenntnisstand nanoskaliger Wirkstoffcarrier in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. 2010: Behr's Verlag DE.
- 182. Von Baeyer, H.C., *The lotus effect*. The Sciences, 2000. 40(1): p. 12-12.
- 183. Nun, E., M. Oles, and B. Schleich. *Lotus-Effect*®–*surfaces*. in *Macromolecular Symposia*. 2002. Wiley Online Library.
- 184. Dallmann, M.S.S., *Reinigung superhydrophober Oberflächen*. 2011: Technischen Universität Dortmund Dortmund.
- 185. Meier, G.H., *Thermodynamics of Surfaces and Interfaces: Concepts in Inorganic Materials*. 2014: Cambridge University Press.
- 186. Parvate, S., P. Dixit, and S. Chattopadhyay, *Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment.* The Journal of Physical Chemistry B, 2020. **124**(8): p. 1323-1360.
- 187. Nanotribology and Nanomechanics : An Introduction, B. Bhushan, Editor. 2017: Cham.
- 188. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial & Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.
- 189. Cassie, A. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday society, 1944. **40**: p. 546-551.
- 190. Bico, J., U. Thiele, and D. Quéré, *Wetting of textured surfaces*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **206**(1-3): p. 41-46.
- 191. Jung, Y. and B. Bhushan, Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. Journal of microscopy, 2008. **229**(1): p. 127-140.
- 192. Jung, Y.C. and B. Bhushan, *Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces.* Scripta Materialia, 2007. **57**(12): p. 1057-1060.
- 193. Ran, C.B., et al., *Wetting on nanoporous alumina surface: Transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure.* Langmuir, 2008. **24**(18): p. 9952-9955.
- 194. Wang, G.Y. and T.Y. Zhang, Oxygen adsorption induced superhydrophilic-tosuperhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **377**: p. 438-441.
- 195. Chang, F.M., et al., Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of CuO nanowire films. Applied Physics Letters, 2010. **96**(11).
- 196. Basu, M., et al., Fabrication and Functionalization of CuO for Tuning Superhydrophobic Thin Film and Cotton Wool. Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(43): p. 20953-20963.
- 197. Geng, W.Y., A.M. Hu, and M. Li, *Super-hydrophilicity to super-hydrophobicity transition of a surface with Ni micro-nano cones array.* Applied Surface Science, 2012. **263**: p. 821-824.
- 198. Ta, D.V., et al., Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications. Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 248-254.
- Long, J., et al., Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. Journal of colloid and interface science, 2015. 441: p. 1-9.
- 200. Huang, J., et al., *Fabricating the superhydrophobic nickel and improving its antifriction performance by the laser surface texturing.* Materials, 2019. **12**(7): p. 1155.
- 201. Lu, Y., et al., *Experimental studies of wettability control on cylindrical surfaces by elliptical vibration texturing*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015. **76**(9-12): p. 1807-1817.

- 202. Mohammed, A. and A. Abdullah. Scanning electron microscopy (SEM): A review. in Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics— HERVEX, Băile Govora, Romania. 2018.
- 203. Zhang, R. and B.D. Ulery, *Synthetic vaccine characterization and design*. Journal of Bionanoscience, 2018. **12**(1): p. 1-11.
- 204. Humphreys, F.J., *Review Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction.* Journal of Materials Science, 2001. **36**(16): p. 3833-3854.
- 205. Keller, R.R. and R.H. Geiss, *Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope*. Journal of Microscopy, 2012. **245**(3): p. 245-251.
- 206. Suzuki, S., Features of transmission EBSD and its application. Jom, 2013. 65(9): p. 1254-1263.
- 207. van Bremen, R., et al., On the optimum resolution of transmission-electron backscattered diffraction (t-EBSD). Ultramicroscopy, 2016. **160**: p. 256-264.
- 208. Phaneuf, M., *Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens*. Micron, 1999. **30**(3): p. 277-288.
- 209. Cox, D.C., *Introduction to Focused Ion Beam Nanometrology*. 2015: Morgan & Claypool Publishers.
- 210. Burnett, T., et al., Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy. Ultramicroscopy, 2016. 161: p. 119-129.
- 211. Kwakman, L., et al. *Characterization and failure analysis of 3D integrated systems using a novel plasma-FIB system.* in *AIP Conference Proceedings.* 2011. American Institute of Physics.
- 212. Ribeiro, P. and M. Raposo, *Photoptics 2015: Revised Selected Papers*. 2016: Springer International Publishing.
- 213. Neusser, G., Advanced focused ion beam methods for prototyping and analytical applications. 2018, Universität Ulm.
- 214. Tanaka, N., *Electron Nano-Imaging : Basics of Imaging and Diffraction for TEM and STEM*. 2017: Tokyo.
- 215. Fultz, B. and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, in *Graduate Texts in Physics*. 2013: Berlin, Heidelberg.
- 216. Zuo, J.M. and J.C.H. Spence, Advanced Transmission Electron Microscopy : Imaging and Diffraction in Nanoscience. 2017: New York, NY.
- 217. Rauch, E.F. and M. Véron, *Automated crystal orientation and phase mapping in TEM*. Materials Characterization, 2014. **98**: p. 1-9.
- 218. Barnard, J.S., D.N. Johnstone, and P.A. Midgley, *High-resolution scanning precession electron diffraction: Alignment and spatial resolution*. Ultramicroscopy, 2017. **174**: p. 79-88.
- 219. Borlinghaus, R.T., *Konfokale Mikroskopie in Weiß: Optische Schnitte in allen Farben.* 2016: Springer Berlin Heidelberg.
- 220. Hering, E. and R. Martin, *Optik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Grundlagen und Anwendungen.* 2017: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
- 221. Pawley, J., Handbook of Biological Confocal Microscopy. 2013: Springer US.
- 222. Durst, K. and M. Goken, *Nanoindentierung-eine Sonde fur die lokalen mechanischen Eigenschaften*. Sonderbande der praktischen Metallographie, 2004. **36**: p. 319.
- Hay, J., *Introduction to instrumented indentation testing*. Experimental techniques, 2009.33(6): p. 66-72.
- 224. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of materials research, 1992. 7(6): p. 1564-1583.
- 225. Oliver, W.C. and J.B. Pethica, *Method for continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies.* 1989, Google Patents.

- 226. Durst, K. and V. Maier, *Dynamic nanoindentation testing for studying thermally activated processes from single to nanocrystalline metals*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2015. **19**(6): p. 340-353.
- 227. Hollomon, J.H., *Tensile Deformation*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1945. **162**: p. 268-290.
- 228. Frohnapfel, L.M., *Kriecheigenschaften und Dehnratenabhängigkeit von ultrafeinkörnigen Kupfer-X-Legierungen*. Bacherlorarbeit, 2020.
- 229. Swadener, J., E. George, and G. Pharr, *The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2002. **50**(4): p. 681-694.
- 230. Skrotzki, W., et al., *New experimental insight into the mechanisms of nanoplasticity*. Acta Materialia, 2013. **61**(19): p. 7271-7284.
- 231. Zhao, Y., et al., *Role of Grain Boundary Sliding in Texture Evolution for Nanoplasticity*. Advanced Engineering Materials, 2018. **20**(4): p. 1700212.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum vom Mai 2016 bis Juni 2021 im Fachgebiet Physikalische Metallkunde des Fachbereiches Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Sie wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit der Projektnummer Du 424/9-1 gefördert. Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich. Im Besonderen möchte ich meinen Dank aussprechen:

Herrn Prof. Dr-Ing. K. Durst für die engagierte Betreuung dieser Arbeit, mit seinen konstruktiven Diskussionen und Ideen hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen;

Frau Prof. Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger vom Institut für Energie- und Klimaforschung -Werkstoffstruktur und –eigenschaften - des Jülich Forschungszentrums zur Anfertigung des Zweitgutachtens für diese Arbeit;

Frau C. Wasmund - in stillem Gedenken -, P. Neuhäusel, U. Kunz und Herrn S. Frank für die stete Unterstützung in der Präparation und Mikroskopie;

Herrn C. Minnert, T. Keil, S. Bruns sowie allen weiteren Mitarbeitern der Physikalischen Metallkunde für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Unterstützung sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre;

Herrn J. Dluhos von der Firma TESCAN für die FIB-Herstellung der diamantenen Werkzeuge;

Herrn Y. Xuan und S. Bruns für die Durchführung der FEM-Simulationen;

Frau I. Blatter und Herrn C. Haug vom Institut für Angewandte Materialien des Karlsruher Instituts für Technologie für die FIB-Präparationen der TEM-Proben;

Herrn A. Zintler für die intensive Unterstützung in der Transmissionenelektronen-Mikroskopie;

Meiner Familie, welche mir den Weg zu dieser Arbeit geebnet und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben.