
**Lokale Schädigung von Oberflächen und
Phasenumwandlungen in harten, spröden Materialien
verursacht durch mechanischen Kontakt**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

Tübingen

vorgelegt von

Andreas Kailer

aus Meßstetten

1998

Tag der mündlichen Prüfung: 31.05.1999

Dekan: Prof. Dr. N. Conard

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. G. Nickel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. W. Schmahl

3. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Müller

Berichte aus der Informatik

Dan S. Decasper

A Software Architecture for Next Generation Routers

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Kailer, Andreas:

Lokale Schädigung von Oberflächen und Phasenumwandlungen in harten, spröden Materialien verursacht durch mechanischen Kontakt/

Andreas Kailer. - Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe E: Mineralogie, Petrologie und Geochemie ; Bd. 99,7)

Zugl.: Tübingen, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6114-7

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6114-7

ISSN 1431-4533

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1995 bis Oktober 1998 am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Ni 299/6) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Bereich des Projektes Kontakinduzierte Phasenumwandlungen.

Für die interessante Themenstellung, Betreuung der Arbeit und sehr gutes Arbeitsklima bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. K. G. Nickel.

Für zahlreiche Anregungen und für die Tätigkeit als Mitberichter danke ich Herrn Prof. Dr. W. W. Schmahl.

Bei Herrn Prof. Dr. Y. G. Gogotsi bedanke ich mich für die außerordentlich fruchtbare Zusammenarbeit und Unterstützung im Bereich der Härteinduzierten Phasenumwandlungen.

Herrn Dipl.-Min. A. Ehlert von der Wacker Siltronic AG danke ich für die Zusammenarbeit bei der Raman-Untersuchung verschieden bearbeiteter Si-Oberflächen.

Für die sehr gute Zusammenarbeit zur Realisierung der experimentellen Apparaturen bedanke ich mich bei Herrn Feinmechanikermeister N. Walker und dem Team der Institutswerkstatt.

Auch Herrn J. Mällich danke ich für zahlreiche Präparationsarbeiten.

Für die Unterstützung am REM danke ich Herrn H. Hüttemann.

Für die Unterstützung am AFM danke ich Herrn Dr. D. Klimm und Herrn Dipl.-Min. S. Bueble.

Für die Unterstützung an der Mikrosonde danke ich Herrn Dipl.-Min. E. Eipper.

Meinen Kollegen in der Baracke, Frau Dipl.-Min. C. Schuhmacher, Herrn Dipl.-Min. M. Stephan, Herrn Dipl.-Min. M. Dorn und auch Herrn Dipl.-Min. K. Steiner danke ich für zahlreiche Gespräche nicht nur fachlicher Art bei Kaffee und Kuchen.

Für verschiedene hilfreiche Diskussionen und Hilfestellungen danke ich auch Herrn Dr. T. Kraft, Herrn Dr. C. Berthold und Frau Dipl.-Min. E. Butcherit.

Mein ganz besonderer Dank gilt schließlich meiner Partnerin Frau S. Moll für das Verständnis, die Unterstützung und das Interesse, mit dem sie mich durch diese Promotion begleitet hat.

Publikationen in Verbindung mit der vorliegenden Arbeit

1. A. Kailer, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, "Phase transitions of silicon caused by contact loading", *Journal of Applied Physics* **81** [7] (1997) 3057-63.
 2. Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel, "Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations", *Materials Research Innovations* **1** [1] (1997) 3-9
 3. A. Kailer, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, "Micro-Raman spectroscopy of indentation-induced phase transformations", *Proceedings of the 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications 1997*, The Netherlands Society for Materials Science 1997, Vol. **4**, 171-74
 4. A. Kailer, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, "Micro-Raman spectroscopy of contact-induced phase transformations in semiconductors", *Proceedings of the International Conference Micro-Materials '97*, Berlin, April 16-18, 1997, Edited by B. Michel and T. Winkler, 174-76
 5. Y. G. Gogotsi, M. S. Rosenberg, A. Kailer, K. G. Nickel, "Phase transformations in semiconductors under contact loading", in B. Bushnan (Ed.): *Tribology Issues an Opportunities in MEMS*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1998, 431-442
 6. A. Kailer, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, "Use of indentation coupled with micro-Raman spectroscopy in high-pressure materials research", *Materials Research Society Symposium Proceedings* **499** (1998) 225-230
 7. Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel, "Pressure-induced phase transformations in diamond" *Journal of Applied Physics* **84** [3] (1998) 1299-1304
 8. Y. G. Gogotsi, S. N. Dub, A. Kailer, K. G. Nickel, "Cyclic nanoindentation and Raman microspectroscopy study of phase transformations in semiconductors", eingereicht bei *Journal of Materials Research* (1998)
 9. Y. Sakamoto, P. Entel, J. Hafner, W. W. Schmahl, K. G. Nickel, A. Kailer, "Metastable R8 structure of germanium", eingereicht bei *Physical Review B* (1999)
 10. A. Kailer, K. G. Nickel, Y. G. Gogotsi, "Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations" eingereicht bei *Journal of Raman Spectroscopy*, (1999).
-

Inhalt

1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung	3
3 Die Härteprüfung und ihre Anwendung	7
3.1 Die verschiedenen Methoden der Eindruckhärteprüfung	10
3.1.1 Gerundete Prüfkörper: Härteprüfungen nach Brinell und Rockwell	10
3.2 Spitze Prüfkörper: Härteprüfungen nach Vickers, Knoop und Berkovich	11
3.3 Rißbildung bei Härteprüfungen	13
3.4 Lastabhängigkeit der Härte – Der Eindruck-Größen-Effekt	15
3.5 Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung: Die Härteanisotropie	16
3.6 Temperaturabhängigkeit der Härte	17
3.7 Zusammenfassung der Anwendungen der Härteprüfungen	18
4 Der mechanische Kontakt aus kontinuums- mechanischer Sicht I: Elastische Deformation	21
5 Der mechanische Kontakt aus kontinuums- mechanischer Sicht II: Plastische Deformation	27
5.1 Plastische Deformation während eines Hertz'schen Kontaktes	28
5.2 Plastische Deformation bei spitzen Eindruckkörpern	31
5.3 Elastisch-plastische Deformation	34
5.4 Restspannungen	36
5.5 Kontaktinduzierte Rißbildung	37
5.5.1 Rißbildung bei elastischer Deformation (Hertz'scher Kontakt)	37
5.5.2 Rißbildung bei elastisch-plastischer Deformation	38
6 Mechanismen plastischer Deformation	39
6.1 Plastische Deformation in Glas	39
6.2 Plastische Deformation kristalliner Festkörper	40
6.2.1 Die Schlange und der Regenwurm	44
6.3 Härte und Fließspannung	44
6.4 Deformation und Rißbildung in keramischen Werkstoffen	45
6.5 Andere Mechanismen der plastischen Deformation	47
6.6 Der plastische Kontakt aus atomistischer Sicht	47
6.7 Phasenumwandlungen durch mechanischen Kontakt	49
7 Experimentelle Techniken	51
7.1 Instron Universalprüfmaschine mit selbstgebauten Prüfeinsätzen	51
7.2 Mikrohärt-Prüfung	53
7.3 Rasterkraft-Mikroskopie (SFM)	54

7.3.1 Meßprinzip	54
7.3.2 Profilometrische Messungen von Härteeindrücken mit dem SFM	54
7.4 Mikro-Raman-Spektroskopie	55
7.4.1 Experimentelle Anordnung	56
7.4.2 Mikro-Raman-Spektroskopie von Härteeindrücken	59
7.5 <i>In-situ</i> Beobachtung von Härteeindrücken	60
8 Kontakt-induzierte Phasenumwandlungen	61
8.1 Allgemeines zur Messung von Hochdruck-Phasenumwandlungen	61
8.2 Die Hochdruck-Phasenumwandlungen von Silicium	62
8.3 Ergebnisse früherer Eindruck-Experimente	66
8.4 Mikroraman-Untersuchungen an Mikrohärtteeindrücken in Si	68
8.5 Ergebnisse der Experimente an Si	69
8.5.1 Das Raman-Spektrum von Si	69
8.5.2 Vickers-Eindrücke	70
8.5.3 Darstellung der Vickers-Eindrücke im Flächen-Scan	72
8.5.4 Rockwell-Eindrücke	73
8.5.5 Abhängigkeit von der Entlastungsrate	75
8.5.6 Annealing-Experimente an Härteeindrücken in Si	76
8.6 Diskussion der Ergebnisse an Si	78
8.6.1 Kann bei Normalbedingungen metallisches Si metastabil erhalten bleiben?	83
8.7 Folgen für die Mechanische Bearbeitung	85
8.7.1 Experimentelle Raman-Analysen verschieden bearbeiteter Si-Oberflächen	86
8.8 Germanium	87
8.8.1 Eindruck-Raman-Experimente an Ge	90
8.8.2 Ergebnisse der Experimente an Ge	90
8.8.3 Diskussion der Ergebnisse zu Germanium	92
8.9 Diamant	95
8.9.1 Frühere Hochdruckergebnisse	95
8.9.2 Durchführung der Eindruck-Experimente in Diamant	99
8.9.3 Ergebnisse der Eindruck-Experimente in Diamant	99
8.9.4 Ergebnisse und Interpretation der Härteeindruck-Experimente in Diamant	102
8.9.5 Darstellung der Vickers-Eindrücke in Diamant im Flächen-Scan	105
8.9.6 <i>In-situ</i> Experimente in Diamant	106
8.9.7 Diskussion der Ergebnisse zu Diamant	108
8.10 Verbindungshalbleiter	110

8.10.1 Ergebnisse der Experimente an GaAs und InSb	113
8.10.2 Diskussion: Gibt es Härte-induzierte Phasenumwandlungen in Verbindungshalbleitern?	116
8.11 Die Hochdruck-Phasenumwandlungen in SiC, ZrO ₂ und SiO ₂	118
8.11.1 Experimente und Ergebnisse: SiC, ZrO ₂ , SiO ₂	120
8.11.2 Diskussion der Phasenumwandlungen in SiC, SiO ₂ und ZrO ₂	122
9 Restspannungen	125
9.1 Allgemeines	125
9.2 Messung der Restspannungen mit Raman-Spektroskopie	127
9.3 Inhomogene Spannungsverteilungen	129
9.4 Modellierung des Raman-Spektrums bei einer inhomogenen Spannungsverteilung	130
9.4.1 Modellierung des Spannungsgradienten in Abhängigkeit von der Tiefe ..	130
9.4.2 Modellierung des Spannungsgradienten an der Oberfläche	133
9.5 Diskussion und Ausblick	136
10 Elastische und plastische Verformungsmechanismen polykristalliner Werkstoffe am Beispiel Si₃N₄	137
10.1 Materialien	138
10.2 Hertz'scher Kontakt, Beginn der plastischen Deformation	139
10.2.1 Experimente und Ergebnisse	139
10.2.2 Duktil oder spröde? - Diskussion der Schädigung durch Hertz'schen Kontakt	143
10.3 Profilometrie von Kugeleindrücken in Si ₃ N ₄	144
10.3.1 Experimente	144
10.3.2 Ergebnisse	145
10.3.3 Modell zur Beschreibung der elastisch-plastischen Deformation bei kugelförmigem mechanischem Kontakt	146
10.3.4 Theorie und Experiment – Der Vergleich	148
10.4 Mikrostrukturelle Aspekte der Kontaktschädigung	149
10.5 Vickers-Härte und Bruchzähigkeit von Si ₃ N ₄ -Werkstoffen im Vergleich	151
10.5.1 Experimente	151
10.5.2 Form der Risse	152
10.5.3 Die Bruchzähigkeitsbestimmung anhand des Modells von Anstis et al. .	152
10.5.4 Vergleich der Modelle zur Bestimmung der Bruchzähigkeit aus Härteindrücken	155
10.5.5 Diskussion	156
11 Abschließende Diskussion und Ausblick	157
12 Literatur	163
13 Anhang A	179

13.1 Technische Zeichnungen der selbstgebauten Prüfapparaturen	179
13.1.1 Prüfkopf-Oberteil	179
13.1.2 Prüfkopf-Unterteil	180
13.1.3 Modifizierter Dehnungsaufnehmer	181
13.1.4 <i>IN-SITU</i> -Apparatur, seitliche Anordnung	181
13.1.5 <i>IN-SITU</i> -Apparatur (Transmission)	181
13.2 Listings zur Berechnung der Raman-Spektren mit <i>MATHEMATICA</i>	182
13.2.1 Berechnung der Raman Bande von Si bei einer tiefenabhängigen Restspannung	182
13.2.2 Berechnung der Raman Bande von Si bei einer Restspannung (Oberfläche)	183

1 Zusammenfassung

Während eines mechanischen Kontaktes sind Festkörper einer extrem hohen, jedoch lokal eng begrenzten Belastung ausgesetzt. Gerade für harte und spröde Werkstoffe sind diese Kontaktbelastungen besonders hoch und bewirken eine nachhaltige Schädigung der Oberfläche.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Beschreibung der mechanischen Kontaktbelastung, die durch die "einfachen" Bedingungen eines Hertz'schen Kontaktes (Kugel auf Oberfläche) und durch die eher punktförmigen Kontaktbedingungen bei Härtemessungen erzeugt werden.

Die Folge derart hoher Kontaktbelastungen in harten und spröden Werkstoffen (einige GPa) ist einerseits die Bildung von Rissen in der Umgebung des Kontaktes durch Zugspannungen. Andererseits wird durch Druck- und Schubspannungen plastische Deformation der Materialien bei Raumtemperatur durch Versetzungsgleiten induziert, das bei polykristallinen Werkstoffen von Mikrorißbildung begleitet wird.

Ein besonderer Schwerpunkt besteht in der vorliegenden Arbeit aus der Untersuchung von Hochdruck-Phasenumwandlungen, die durch mechanischen Kontakt verursacht werden. Dies wird durch die einfache Kombination von Mikrohärte-Prüfung und Mikro-Raman-Spektroskopie erreicht, eine Versuchsmethode, deren wesentlicher Vorteil in ihrer Einfachheit und Schnelligkeit besteht, und die dennoch wichtige Ergebnisse bezüglich der mechanischen Belastbarkeit von Werkstoffoberflächen liefern kann.

Am klarsten sind die Kontakt-induzierten Phasenumwandlungen an Silicium (Si) darstellbar. Während der Härteprüfung findet ein Übergang zu einer metallischen Phase statt, die aus Hochdruckexperimenten bekannt ist. Weitere metastabile Modifikationen von Si, die sich nach Druckentlastung aus der metallischen Phase bilden, können im Bereich der Härteeindrücke nachgewiesen werden. Die Metallisierung und die Bildung metastabiler Phasen wurden auch in Germanium (Ge) beobachtet und können im Wesentlichen analog zu den Ergebnissen an Si beschrieben werden. Die Verbindungshalbleiter Gallium-Arsenid und Indium-Antimonit wurden hinsichtlich einer möglichen Metallisierung während der Härteprüfung untersucht. Gerade bei Halbleitern scheinen diese kontaktinduzierten Phasenumwandlungen ein

generelles Phänomen zu sein. Dafür spricht insbesondere eine signifikante Korrelation zwischen Härte und Metallisierungsdruck.

Desweiteren wurden andere Werkstoffe hinsichtlich Kontakt-induzierter Phasenumwandlungen bzw. Amorphisierung untersucht. Dazu gehören die Bildung von monoklinem Zirkonoxid (ZrO_2) in einer tetragonal stabilisierten ZrO_2 -Keramik, genauso wie die Entstehung von amorphem bis graphitischem (sp^2 -hybridisiertem) Kohlenstoff bei Härteeindrücken in Diamant.

Amorphisierung durch mechanischen Kontakt wurde außerdem in Quarz (SiO_2) und Silicium-Karbid (SiC) beobachtet.

Die verschiedenen Formen der plastischen Deformation (einschließlich der Phasenumwandlungen) wurden schließlich hinsichtlich ihrer Schädlichkeit für Werkstoffoberflächen diskutiert. Wichtige Anwendung der erhaltenen Ergebnisse ist unter anderem die mechanische Bearbeitung von Halbleiteroberflächen und die Beschreibung von Verschleißvorgängen in keramischen Werkstoffen.