

Schwerpunktprogramm „Strukturgradienten in Kristallen“ (SPP 1056)

Nanoskalige Modellierung des Nanoindentationsversuchs an ultraharten Metallkarbid-Schichtsystemen

Projektbeginn: 01.01.2002

Projektende: 31.05.2005

Ziele:

Strukturgradienten in Materialien können das mechanische Verhalten wesentlich beeinflussen. Im Fall der Metallkarbide waren die Simulationen angeregt durch experimentelle Beobachtungen, dass die Härte von gradierten Übergangsmetall-Karbid-Multischichten (NaCl-Struktur) von Schichtdicke und weiteren Materialeigenschaften wie z. B. struktureller Relaxation durch Glühbehandlung abhängt. Aufgabe der Simulationen des Nanoindentationsversuchs sollte sein, zu untersuchen, welches Strukturmerkmal die Härte gegenüber einkristallinen Proben am stärksten modifiziert.

Durchgeführte Arbeiten:

Ziel dieses Teilprojektes war die atomistische Simulation des Nanoindentationsversuches von Übergangsmetall-Karbid-Systemen unterschiedlicher Struktur, die Bestimmung von Kraft-Eindringtiefe-Relationen und die Beantwortung weiterer damit zusammenhängender Fragen. Die durchgeführten Arbeiten können folgendermassen gegliedert werden:

- a) Grundlegende Studien
- b) Definition der Proben - Simulation des Nanoindentationsversuchs
- c) Vergleich der Kraft-Eindringtiefe-Relationen
- d) Verständnis der plastischen Verformung
- e) Untersuchung der Amorphisierung an der Indenter-Karbid-Wechselwirkungszone

a) Grundlegende Studien

Im Rahmen dieses SPP wurden an der TU Dresden TiC- und VC – Schicht- und Multischichtsysteme mit unterschiedlichen Schichtdicken und Herstellungsbedingungen präpariert und mit einem klassischen Nanoindentationsversuch mit Berkovich-Indentern und anderen Indentern die Härte bestimmt. Für solche Metall-Karbidssysteme existiert derzeit weltweit nur ein Satz von EAM-Potenzialen, entwickelt am Virginia Polytechnic Institute. Ein Potenzial für VC existiert leider nicht, aber stattdessen eines für NbC. Gitterkonstanten und E-Moduln von TiC und VC (aus dem experimentellen Arbeitsprogramm) unterscheiden sich quantitativ etwa im selben Verhältnis wie NbC und TiC, so dass diese Kombination zum Studium der grundlegenden Effekte der Härtezunahme ersatzweise verwendet wurden. Die Nutzung der Potenziale unterliegt dem Vorbehalt, dass sie eigentlich für Kohlenstoff-Störstellen in Metall entwickelt wurden und nicht für Karbid-Festkörper. Auch enthalten sie keine gerichteten Bindungs-Anteile wie sie gerade bei Karbiden sicher nicht zu vernachlässigen sind. Da das Ziel dieses Vorhabens aber nicht eine exakte numerische Reproduktion me-

chanischer Daten war sondern ein Verständnis des Einflusses von Strukturmerkmalen liefern soll und da das Thema „Härte von Karbiden“ bisher noch nicht mit atomistischer Simulation bearbeitet wurde, wurden diese Potenziale dennoch als gangbarer Einstieg in die gesamte Thematik betrachtet. Die Entwicklung eigener Potenziale war im Rahmen dieses Vorhabens nicht möglich, zumal für die Entwicklung solcher Potenziale experimentelle Daten für elastische Konstanten einkristalliner Phasen erforderlich sind. Die Literaturwerte über solche experimentellen Daten sind aber bereits sehr widersprüchlich. In ersten Testsimulationen wurde geprüft ob die Potenziale mit Gitterkonstanten und elastischen Konstanten von Karbiden verträglich sind. Obwohl die Potenziale ursprünglich nur für C-Defekte entwickelt worden waren, reproduzierten sie auch die Gleichgewichtsgitterkonstanten und E-Moduln für TiC und NbC ähnlich gut wie es auch bei Testrechnungen typischer reiner Übergangsmetalle der Fall ist. Allerdings blieben die Karbid-Strukturen nur bei Simulationen bei $T = 0\text{K}$ stabil. Bei endlichen Temperaturen schien die Struktur einer andere stabile Konfiguration mit niedrigerer Gesamtenergie bevorzugen zu wollen. Die Rechnungen (wie z. B. für Abb. 10) wurden somit alle bei $T = 0\text{K}$ durchgeführt.

b) Definition der Modelle – Durchführung der Nanosimulationsrechnungen

TiC kristallisiert in der NaCl-Struktur. Bei der Präparationsanordnung an der TU Dresden mit „Pulsed Laser Deposition“ entsteht eine Probe mit einer [110]-Oberfläche. Die Strukturmodelle wurden somit auch in dieser kristallinen Ausrichtung erstellt. Entsprechend der sehr hohen Härtewerte für TiC etc. (Härte etwa halb so hoch wie die von Diamant) entwickeln auch die interatomaren Potenziale für Atomabstände unterhalb des Gleichgewichtsabstands extrem stark ansteigende abstossende Kräfte. Verglichen mit praktischen Erfahrungen bei Molekulardynamik-Simulationen bei Metallen musste die Geschwindigkeit des eindringenden Indenters erheblich kleiner gewählt werden, weil ansonsten aufgrund der entstehenden extremen Kräfte im Gitter bei der Simulation physikalisch sinnlose Energiesituationen entstehen konnten, die von der Software nicht bewältigt werden können. Dadurch stieg der Bedarf an Rechenzeit für dieses Projekt gegenüber den ursprünglichen Planungen extrem an.

Aufgrund der sehr hohen Rechenzeitanforderungen ist Nanosimulation heute trotz hoher verfügbarer Computer-Ressourcen noch darauf angewiesen, mit relativ kleinen Modellen zu arbeiten. Dennoch sollten Modelle mehrere der folgenden Strukturmerkmale enthalten können:

- 1.) Sandwich-Schichtdicken von mind. 4 nm, analog zu den experimentellen Präparaten
- 2.) Körnergrößen von wenigstens 4 nm, analog zu den experimentellen Präparaten
- 3.) Ein typischer Berkovich-Indenter hat die Spitze einer dreiseitigen Pyramide mit einem Öffnungswinkel von $142,3^\circ$. Durch diesen stumpfen Winkel wird die Struktur nicht „zerschnitten“ sondern eher gequetscht. Für das Modell sollte der Indenter groß genug sein, eine erhebliche Verdrängung von Materie zu erzwingen. Die Indenter haben in Wirklichkeit eine kugelförmig abgerundete Spitze mit Krümmungsradius von etwa, je nach Typ, $60\text{ nm} < r < 200\text{ nm}$. Dies konnte in diesen Modellen nicht realisiert werden, weil sie sonst viel grösser werden müssten.

Als Kompromiss zwischen diesen verschiedenen Erfordernissen wurden quaderförmige Modelle mit Dimensionen $x = 82,6 \text{ nm}$, $y = 4,3 \text{ nm}$ und $z = 27,5 \text{ nm}$ erstellt, bestehend aus ca. 720000 Atomen, vergl. Abb. 1. In x- und y-Richtung gelten periodische Randbedingungen. Die Oberfläche in z-Richtung ist frei. Die Atome am unteren Rand der Probe sind fixiert und dürfen sich nicht bewegen. Die Materie hat somit in y-Richtung keine Gelegenheit zum Ausweichen, sondern nur in x- und z-Richtung Richtung. Auch der Indenter unterliegt den periodischen Randbedingungen, in der Simulation dringt daher genaugenommen statt einer Pyramide ein Prisma in das Volumen ein. Diese Kompromisse waren erforderlich, weil dennoch die Rechenzeiten für ein komplettes Eindringen des Indenters selbst für schnelle Workstations oder unter Nutzung des CUSS-Workstationclusters in Ulm in die Größenordnung von Wochen oder Monaten gelangen. Der Indenter besteht ebenfalls aus TiC, die Atome sind aber relativ zueinander unbeweglich, der Indenter ist daher unendlich hart.

Abb. 1 stellt schematisch die verschiedenen Simulationsmodelle dar. Modell G entspricht am ehesten der realen Materialsituation. Indem die Struktur, ausgehend vom Einkristall (Modell A) schrittweise komplexer gemacht wird, soll herausgefunden werden, welches Strukturmerkmal am meisten zur Härte des Karbidsystems beiträgt. Aufgrund von Hinweisen anderer Autoren, dass die elastischen Eigenschaften von TiC_x deutlich von der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung abhängen, sollte auch ein nichtstöchiometrisches TiC, bei dem zufällig verteilt 10% der C-Atome entfernt wurden, studiert werden (Modell C).

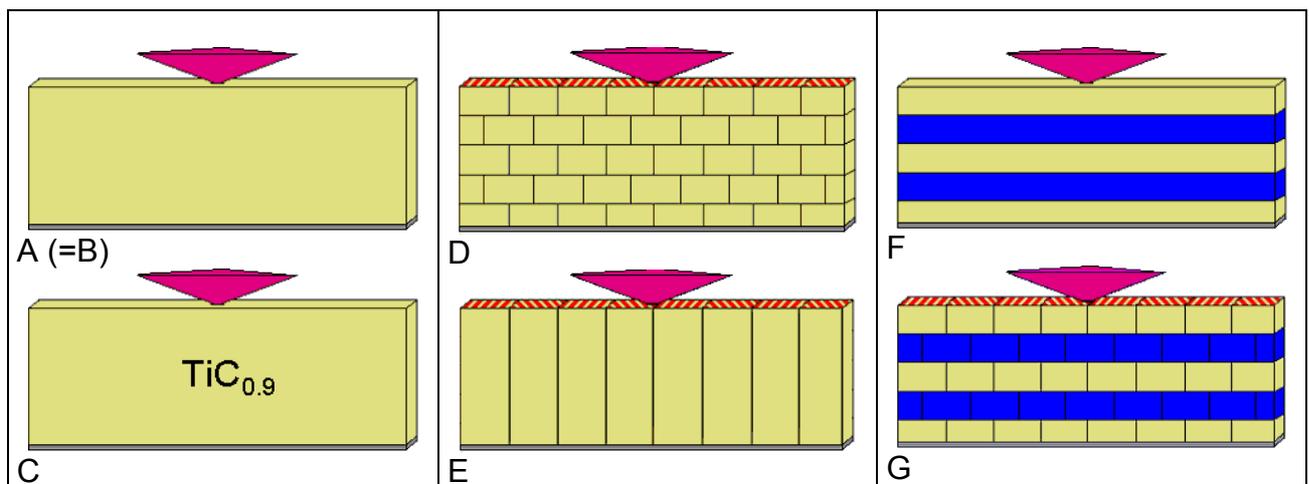


Abbildung 1: Schematische Darstellung der verschiedenen verwendeten Simulationsmodelle.

Links oben: Modell A: TiC Einkristall (analog dazu Modell B = NbC-Einkristall; nicht dargestellt); Links unten: Modell C: TiC Einkristall, bei dem nach Zufallsprinzip 10% der C-Atome entfernt wurden; Mitte oben: Modell D: TiC-Kristall mit Körner- und Sandwichstruktur, bei dem die Körner gegeneinander um $\sim 35^\circ$ verdreht sind, entsprechend TEM-Beobachtungen, schematisch dargestellt an der Oberfläche des Modells. Mitte unten: Modell E, TiC mit „Säulenstruktur“; Rechts oben: Modell F: TiC/NbC Sandwichstruktur, TiC und NbC jeweils einkristallin, Schichtdicke 4nm; Rechts unten: Modell G: wie F, Struktur zusätzlich noch körnig.

Mit diesen Modellen wurden Nanoindentationsversuche simuliert, zunächst mit konstant zunehmender Eindringtiefe, später mit einer modifizierten Simulationssoftware mit konstant zunehmender Kraft. Bei dieser modifizierten Software kann die Kraft auf

den Indenter erheblich präziser umgerechnet werden. Leider stand diese Version erst ab Frühjahr 2005 zur Verfügung, so dass diese Berechnungen bis zu publikationsreifen Kraftwerten noch einige Wochen auf diversen Computern aktiv sein müssen.

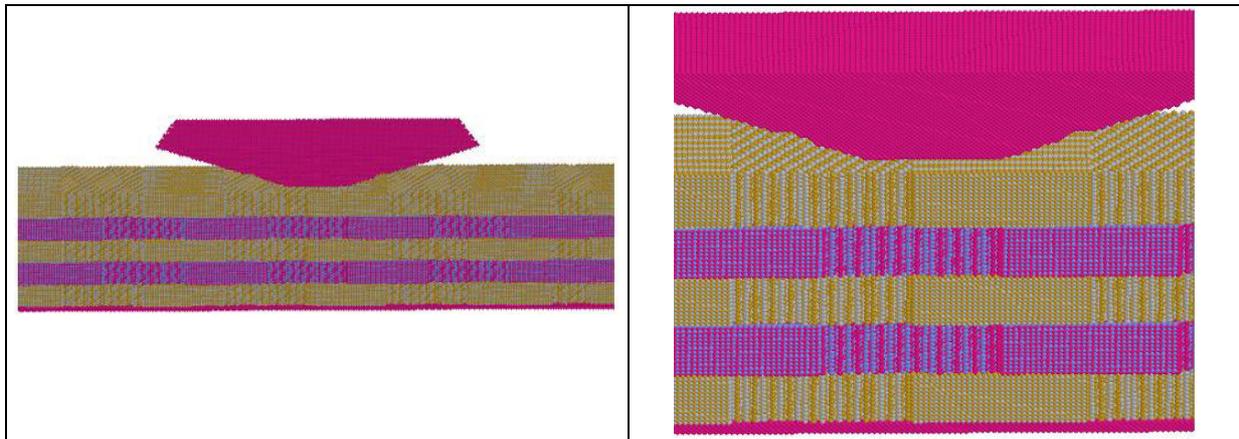


Abbildung 2: Modell G, links Gesamtsicht schräg von oben, rechts Detail. Gelb und grau in den Schichten = Ti- und C-Atome. Blau und rot in den inneren zwei Schichten: Nb- und C-Atome. Unten rot = feste Bodenplatte. Oben rot = Indenter.

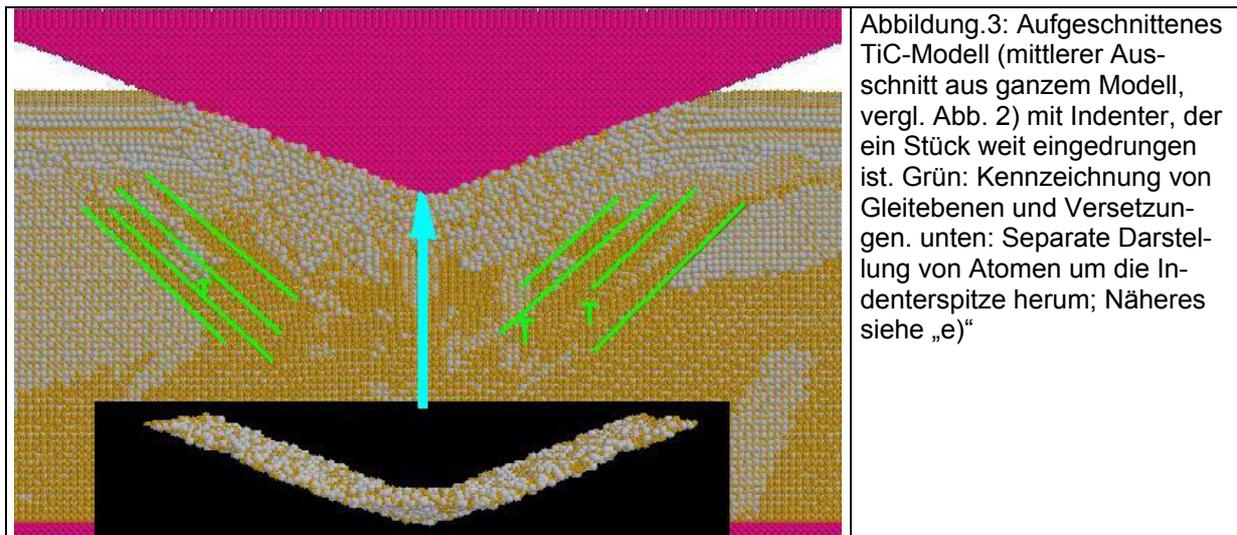
c) Vergleich der Kraft-Eindringtiefe-Relationen

Kraft-Eindringtiefe-Relationen werden ausführlich in einer Publikation dargestellt werden. Im vorliegenden Bericht soll nur 1 Satz von Resultaten dargestellt werden. Die folgende Tabelle gibt als Teilergebnis die Eindringtiefen für den Indenter bei der Kraft von $11,6 \mu\text{N}$ an.

Struktur / Modell	TiC ein- kristal- lin A	NbC ein- kristallin B	TiC _{0,9} C	TiC Körner D	TiC „Säulen“ E	Sandwich Einkristallin F	Sanwich; Körner G
Eindringtiefe Für Kraft = $11,6 \mu\text{N}$	18,35 Å	26,18 Å	19,49 Å	19,67 Å	19,61 Å	20,70 Å	20,04 Å

Das einkristalline Modell A erweist sich als das härteste; alle mit modifizierter Struktur setzen dem Indenter weniger Widerstand entgegen. Das Modell mit senkrechter „Säulenstruktur“ erweist sich hierbei als das härteste unter den Strukturvariationen. Die Härte der „Sandwich-Modelle“ liegt zwischen den Werten für reines einkristallines TiC und dem für das weichere NbC, allerdings erheblich näher am härteren TiC. Das Modell mit Körnerstruktur ist hierbei härter als das aus einkristallinen Schichten bestehende.

d) Verständnis der plastischen Verformung



Die grauen und gelben Kugeln repräsentieren Ti- und C-Atome. Durch die Abschneidebedingung in der Modellmitte endet das Modell abschnittsweise zum Zweck der graphischen Darstellung nur mit Ti- oder C-Atomen, in Wahrheit sind die Atome aber alle vorhanden. Im Vergleich der verschiedenen Stadien des Eindringens (weitere Bilder in einer zukünftigen Publikation) ist eine sehr regellose Schicht von Atomen wie eine „Bugwelle“ mit einer Dicke von ca. 0,5 nm um den Indenter herum zu erkennen. Unterhalb dieser „Bugwelle“ verschieben sich Atome blockweise in Gestalt von Scherbändern, die aber selber ihrerseits vom Indenter wegwandern, etwa in 45°-Richtung weg vom Zentrum mit der höchsten inneren Spannung. Einige der auffälligsten Gleitebenen wurden grün gekennzeichnet. Es ist zu beachten, dass der Indenter keine vier- sondern eine dreiseitige Pyramide ist; die Kräfteverteilungen links und rechts sind daher unterschiedlich. Aufgrund der enormen Spannungen kommt es nur selten zur Ausbildung exakt ausgeformter Stufenversetzungen. Einzelne $\langle 110 \rangle$ -Stufenversetzungen (mit Literatur übereinstimmend) konnten identifiziert und mit dem üblichen „T“-Symbol markiert werden. Ein ausschließlich versetzungsbewegungs-basierter Mechanismus des Materie-Transports, wie man ihn bei der Nanoindentation an Metallen beobachtet, scheint in diesem Fall offenbar nicht vorzuliegen.

e) Untersuchung der Amorphisierung an der Indenter-Karbid-Wechselwirkungszone

Aus Beobachtung einer Abfolge von Simulations-Zwischenschritten konnte erkannt werden, dass bei diesem System die Kristallstruktur erst um den Indenter enorm komprimiert und zerstört wird, bevor Materie anfängt, im Modell zur Seite hin auszuweichen und eventuell eine Extrusion zu bilden. Auch nach Entfernen des Indenters bildete sich die Eindruckstelle nur geringfügig zurück und es blieb ein Eindruck in der Struktur irreversibel zurück. Zur Analyse der atomaren Nahordnung in der Materie-schicht um den Indenter wurde mit einem Hilfsprogramm eine Schicht von Atomen um den Indenter herum aus dem Modell isoliert, siehe Abb. 10. Die Paarkorrelationsfunktion dieser „Schale“ wurde bestimmt, ebenso diejenige der „Schale“ nach Entfernung des Indenters und längerer Zeit zur Relaxation. Die folgende Abbildung 11 zeigt die Paarkorrelationsfunktion, errechnet nur für die Atome in der „Schale“ um die Indenterspitze (vgl. Abb.3) herum sowie für dieselbe Schale, immer noch auf dem TiC-Untergrund liegend, relaxiert, nachdem der Indenter aus der Struktur entfernt wurde.

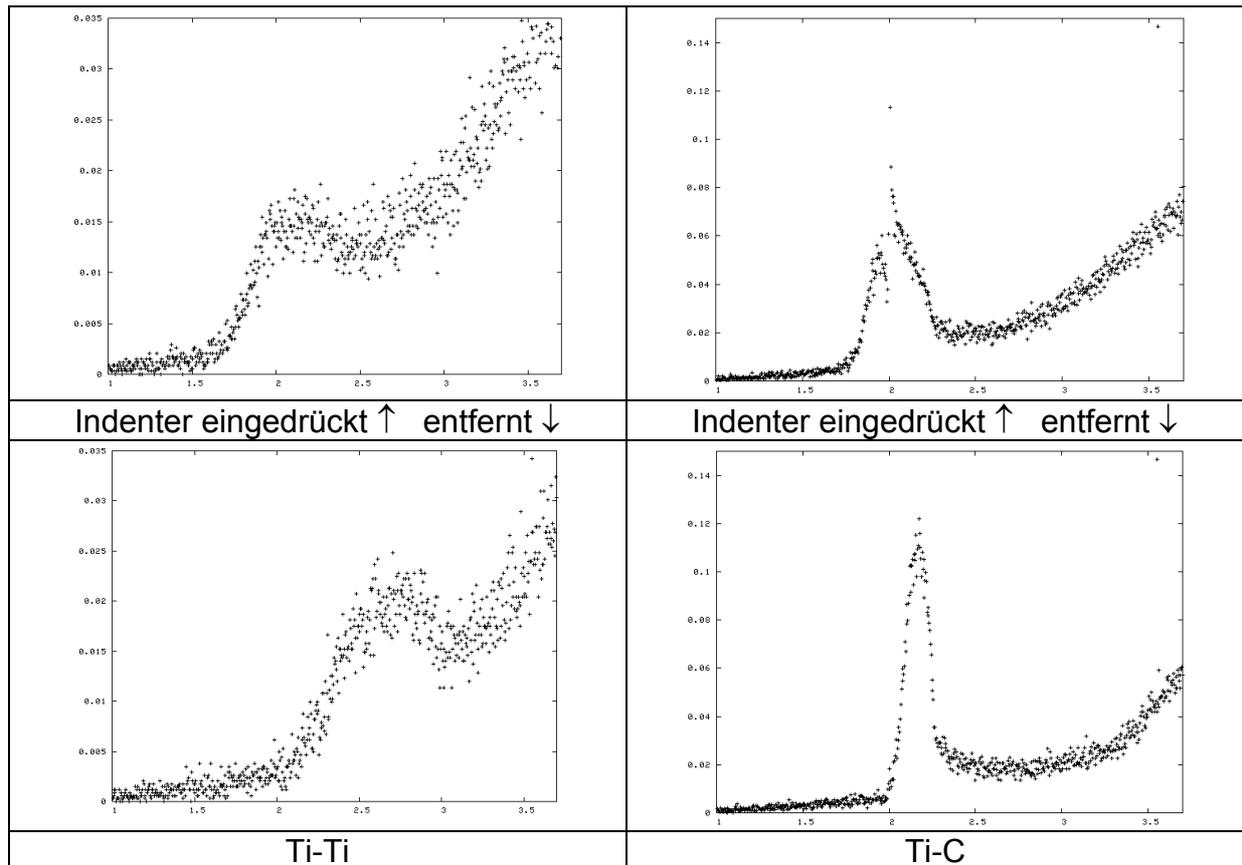


Abbildung 4: Paarkorrelationsfunktionen in einer mehrlagigen „Atome-Schale“ um den Indenter herum.

Im gepressten Zustand liegt eine breit verschmierte Paarkorrelationsfunktion vor, wie man sie z. B. von Beugungsexperimenten an amorphen Metall-Nichtmetall-Legierungen kennt, ebenso wie von Strukturmodellen für solche Legierungen. Das Maximum der Ti-Ti-Funktion ist unscharf und bei erheblich kleinerem Wert als es dem normalen Ti-Ti-Abstand in TiC (3,048 Å) entspricht. Nach Entfernen des Indenters und Relaxation der Struktur ist das Maximum wieder klarer ausgeprägt und verschiebt sich zu etwa 2,75 Å; Das Maximum der Ti-C-Paarkorrelationsfunktion ist unter Druck gegenüber dem kristallinen Wert (2,156 Å) zu etwa 2,0 Å verschoben und kehrt nach Entspannung wieder auf etwa den kristallinen Wert zurück, aber auch hier ist die für amorphe Legierungen typische breite Paarkorrelationsfunktion zu erkennen. Es sei daran erinnert, dass diese Aussage über Amorphisierung der Struktur nur aus der Simulation und den Potenzialeigenschaften gefolgert wurde und erst noch experimentell verifiziert werden müsste. Diese Amorphisierung auch experimentell nachzuweisen ist momentan aufgrund der kleinen Abmessungen der Schicht experimentell nicht möglich; der Nachweis ist als Herausforderung für die Zukunft zu betrachten.

Ergebnisse:

Aus den Experimenten der Kooperationspartner zeigte sich, dass die bei Projektbeginn bestehende Annahme, dass die Schichtstruktur das wichtigste festigkeitserhöhende Strukturmerkmal ist, nicht aufrechterhalten bleiben kann. Stattdessen traten andere oder unbekannte Gründe für Festigkeitszunahme dazu. Die Simulationen

lenken derzeit das Augenmerk stattdessen auf folgende festigkeitsbestimmende Mechanismen:

- Abweichungen vom perfekten Einkristall (Fehlstellen, zusätzliche Grenzflächen) reduzieren die Härte und erleichtern die blockweise Verschiebung von Atomen.
- Senkrechte „säulenartige“ „Trennwände“ in den Strukturen scheinen unter den verschiedenen härtesteigernden Strukturdefekten der gravierendste zu sein, wahrscheinlich weil dieses „Verkeilen“ die Bewegung von Materie auf Scherbändern behindert.
- Für eine endgültige Interpretation der Daten muss noch ein weiter fortgeschrittener Simulationszustand mit größerem quantitativem Unterschied zwischen den einzelnen Ergebnissen abgewartet werden.

Ein klar definierbarer Materietransport mit ausschließlichem Versetzungsmechanismus, wie von der Nanoindentation an Metallen bekannt, kann bei TiC ziemlich sicher ausgeschlossen werden, stattdessen scheinen mehrere Strukturdefekte zusammenzuwirken. Eine postulierte Amorphisierung einer Materieschicht um den Indenter herum macht die Situation zusätzlich komplexer. Das bekannte Bild des Hall-Petch-Effekts mit eindeutiger Versetzungsbewegung innerhalb eines Korns gilt daher in diesem Fall ziemlich sicher nicht. Die Untersuchungen zeigen auch, dass dank Nanosimulation nicht nur Metalle mit ihrem klar ausgeprägten Mechanismus der plastischen Verformung erforschbar sind, sondern auch die plastische Verformung anderer Festkörper, und dass dabei unerwartete neue Phänomene auftreten können, die weitergehende Untersuchungen nahe legen.

Liste der Publikationen aus diesem Projekt:

P. Kizler, S. Schmauder, "Simulation of the nanoindentation of hard metal carbide layer systems - The Case of Nanostructured Ultra-Hard Carbide Layer Systems". Proc. 15th International Workshop on Computational Mechanics of Materials, Sept. 19th & 20th, 2005, Düsseldorf, Sonderausgabe von *Computational Materials Science* (in Druck)

Ansprechpartner:

Dr. Peter Kizler
Tel.: +49 / 711 685 2013
Fax: +49 / 711 685 2635

e-mail: peter.kizler@mpa.uni-stuttgart.de