

Untersuchungen zum elastisch-plastischen Verhalten von Kristalloberflächen mittels Kraft-Eindringtiefen-Verfahren

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Sascha Zügner
aus Karlstadt

Würzburg 2002

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des Promotionskolloquiums

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Professor Dr. Ingfried Zimmermann am Institut für Pharmazeutische Technologie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Ich möchte mich bei all denen bedanken, die in irgendeiner Form, sei es durch praktische Mithilfe, theoretische Ratschläge oder auch durch moralische Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Im Besonderen gilt mein Dank:

- meinem Doktorvater, Herrn Professor Zimmermann, für die Auswahl eines Arbeitsthemas, welches ein traditionelles Forschungsgebiet mit einer neuartigen, kaum ein Jahrzehnt alten Meßtechnologie verknüpft. Der Einsatz dieser modernen Methodik schaffte hervorragende Arbeitsbedingungen und wirkte gleichzeitig durch seine Praxisrelevanz motivierend. Darüberhinaus danke ich ihm für die völlige Freiheit in Planung und Durchführung der Dissertation, aber dennoch für seine uneingeschränkte Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft.
- allen Kollegen am Lehrstuhl für das freundschaftliche Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. In hohem Maß haben mich dabei Frau Kathrin Meyer bei der Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, sowie Frau Dr. Felicitas Rief und Frau Karin Marquardt bei der Luftstrahlmahlung der untersuchten Pulver unterstützt.
- Herrn Dr. Hermann Walz für die ausgezeichnete Organisation des Praktikums Arzneiformenlehre II, wodurch der Zeitaufwand der Studentenbetreuung erheblich vermindert und somit die Konzentration auf die anzufertigende Arbeit erleichtert wurde.
- Herrn Dr. Ude Hangen (Fa. Surface, Hückelhoven) für die Installation und die Einarbeitung in das TriboScope™ sowie für seine Hilfestellung in allen Fragen, die das Meßsystem betrafen.
- Frau Dr. Claudia Hradil und Herrn Schwabenländer vom Mineralogischen Institut für ihre Unterstützung bei den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen und deren Auswertung.

- meinen Eltern sowie meiner Freundin Marion für ihr Verständnis und ihren uneingeschränkten Rückhalt im privaten Bereich, die mir die Anfertigung meiner Dissertation sehr erleichterten.

Publikationen

Zügner, S.; Zimmermann, I.: Characterisation of surface properties of individual particles-nanohardness and elastic modulus, Proceedings of the European Symposium on nanomechanical testing, Hückelhoven, Germany, 07.-09.11.2000

Zügner, S.; Zimmermann, I.: Determination of subsurface properties of individual particles-hardness and elastic modulus, Proceedings of PARTEC 2001, International Congress for Particle Technology, Nürnberg, Germany, 27.-29.03.2001

Zügner, S.; Zimmermann, I.: Nanoindentation on individual particles for determination of mechanical properties-nanohardness and young's modulus, Particle and Particle Systems Characterization, eingereicht zur Veröffentlichung

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	VIII
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen - Stand des Wissens	3
2.1. Materialverhalten bei Beanspruchung.....	3
2.1.1. Beanspruchungsarten.....	3
2.1.2. Deformationsverhalten.....	4
2.1.3. Bruchverhalten.....	9
2.1.4. Plastische Phänomene bei Beanspruchung.....	11
2.1.5. Einflußfaktoren.....	15
2.2. Elastische und plastische Materialeigenschaften.....	19
2.2.1. Definition des plastischen Parameters (= Härte).....	19
2.2.2. Definition des elastischen Parameters (= E-Modul).....	20
2.2.3. Meßmethoden.....	22
2.2.3.1. Klassische Verfahren.....	22
2.2.3.2. Kraft-Eindringtiefen-Verfahren.....	23
2.2.3.2.1. Beschreibung des Verfahrens.....	23
2.2.3.2.2. Theoretische Grundlagen.....	25
2.2.3.2.3. Interpretation der Kraft-Weg-Kurven.....	29

2.2.3.2.4.	Eindringkörper.....	30
2.2.3.2.5.	Anforderungen an das Verfahren.....	32
3.	Arbeitshypothese.....	35
4.	Material und Methoden.....	37
4.1.	Material.....	37
4.1.1.	Amorphe Materialien.....	37
4.1.2.	Viskoelastische Klebstoffe.....	38
4.1.3.	Kristalline Materialien.....	39
4.2.	Methoden.....	41
4.2.1.	Charakterisierung der Materialien.....	41
4.2.1.1.	Klassieren und Partikelgrößenanalyse.....	41
4.2.1.2.	Mikroskopische Charakterisierung.....	42
4.2.1.3.	Kristallstrukturanalyse.....	42
4.2.2.	Luftstrahlmahlung.....	43
4.2.3.	Messung elastisch-plastischer Parameter mittels TriboScope™.....	44
4.2.3.1.	Aufbau des TriboScope™.....	44
4.2.3.1.1.	Rasterkraftmikroskop-Basis.....	44
4.2.3.1.2.	TriboScope™-Meßkopf (= Transducer).....	46
4.2.3.1.3.	Berkovich-Spitze.....	50

4.2.3.2.	Probenvorbereitung.....	52
4.2.3.3.	Parametereinstellungen.....	53
4.2.3.4.	Versuchsdurchführung/Prüfvorgang.....	55
4.2.3.5.	Auswertung der Kraft-Weg-Kurven.....	57
4.2.3.6.	Maschinennachgiebigkeit (= compliance).....	60
4.2.3.7.	Flächenfunktion der Berkovich-Spitze.....	63
5.	Ergebnisse	66
5.1.	Mikroskopische Charakterisierung der Kristalle.....	66
5.1.1.	Stereomikroskopische Aufnahmen.....	66
5.1.2.	Rasterelektronenmikroskopie (REM) der Kristalloberflächen.....	69
5.1.3.	Rasterkraftmikroskopie (AFM) der plastischen Verformung.....	70
5.2.	Kristallstruktur von Calciumcarbonat.....	75
5.3.	Kalibrierung des TriboScope™.....	77
5.3.1.	Maschinennachgiebigkeit (= compliance).....	77
5.3.2.	Kalibrierung und Qualifizierung der Berkovich-Spitze.....	80
5.3.2.1.	Flächenfunktion.....	80
5.3.2.2.	Grenzbereich des Kraft-Eindringtiefen-Verfahrens.....	84
5.3.3.	Eindruckversuche an Referenzmaterialien.....	86
5.4.	Auswahl des Klebstoffes.....	87
5.5.	Eindruckversuche an pharmazeutisch relevanten Kristallen.....	90

5.5.1.	Messungen plastischer und elastischer Parameter.....	90
5.5.1.1.	Auswertung der Kraft-Weg-Kurven.....	90
5.5.1.2.	Besonderheiten im Kurvenverlauf.....	93
5.5.2.	Einfluß der Eindruckgröße auf Härte und Elastizität.....	95
5.5.3.	Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit.....	99
5.5.4.	Anisotropie der Kristalle bezüglich der Härte und Elastizität.....	100
5.5.4.1.	Einfluß der Spitzenrotation.....	100
5.5.4.2.	Einfluß der deformierten Kristallfläche.....	102
5.5.5.	Einfluß der Partikelgröße.....	103
5.5.6.	Einfluß der Beanspruchung.....	108
6.	Zusammenfassende Diskussion.....	113
7.	Summary.....	121
8.	Literaturverzeichnis.....	129
9.	Anhang.....	141
9.1.	Sektionsanalysen ausgewählter Areale (zu Kapitel 5.1.3.).....	141
9.2.	Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit (zu Kapitel 5.3.1.).....	143
9.3.	Bestimmung der Flächenfunktion des Eindringkörpers (zu Kapitel 5.3.2.1.).....	144

9.4.	Elastischer und plastischer Anteil der Eindringarbeit (zu Kapitel 5.5.1.1.)....	146
9.5.	Fließpunkt von Natriumchlorid (zu Kapitel 5.5.1.2.).....	148
9.6.	Statistische Auswertung in SAS (Statistical Analysis System).....	149

Formelzeichen

A	Eindruckfläche [m ²]
A*	empirische Konstante; beschreibt den Kurvenverlauf der Materialentlastung []
A _c	projizierte Kontaktfläche des Eindringkörpers mit der Probe [m ²]
A _K	Fläche der Kondensatorplatte [m ²]
B	geometrische Konstante; beschreibt den Eindringkörper []
C	Kapazität des Kondensators [F]
C _{IT}	Kriechanteil im Eindruckexperiment [%]
C _p	Nachgiebigkeit der Probe [m/N]
C _m	Nachgiebigkeit der Prüfmaschine [m/N]
C _{total}	totale compliance, Gesamtnachgiebigkeit des Prüfgerätes [m/N]
C ₀ -C ₅	Koeffizienten zur Beschreibung der Eindringkörpergeometrie []
E	Elastizitätsmodul, Youngscher Modul [GPa]
E _I	Elastizitätsmodul des Eindringkörpermaterials [GPa]
E _K	elektrische Feldstärke [V/m]
E _r	reduzierter Elastizitätsmodul der Probe aus dem Eindruckexperiment [GPa]
E _s	Elastizitätsmodul der Probe [GPa]
F	Prüfkraft [N]
F _I	Normalkraft [N]
F _{max}	Maximalkraft [N]
F _r	real am Eindringkörper wirksame Kraft [N]
H	Härte [GPa]
K _{Ic}	Bruchzähigkeit [$GPa \cdot \sqrt{m}$]
L	horizontale Länge der Rauheitskurve [m]
L ₀	urprüngliche Länge der Probe [m]
ΔL	Längenänderung der Probe [m]
P(h _{max} /F _{max})	Umkehrpunkt zwischen Belastung und Entlastung bei h _{max} und F _{max}
Q	Summe der quadrierten Abweichungen
R _a	arithmetischer Mittenrauwert [m]
S	Stiffness, Kontaktsteifigkeit der Probe [N/m]
U	Spannung [V]
W _t	gesamte Eindringarbeit [Nm]
W _e	elastische Eindringarbeit [Nm]

W_p	plastische Eindringarbeit [Nm]
a	Seitenlänge der Basisfläche des Eindringkörpers [m]
c	Rißlänge [m]
d_K	Abstand der Kondensatorplatten [m]
Δd_K	Änderung des Abstandes der Kondensatorplatten [m]
h	Eindringtiefe [m]
h_c	Kontakttiefe; plastische Eindringtiefe unter Belastung [m]
h_f	finale Eindringtiefe; plastische Eindringtiefe nach Entlastung [m]
h_I	Höhe des Eindringkörpers [m]
h_{max}	maximale Eindringtiefe [m]
h_s	elastische Eindringtiefe unter Belastung [m]
h_1	Eindringtiefe zum Zeitpunkt t_1 [m]
h_2	Eindringtiefe zum Zeitpunkt t_2 [m]
i	Index des Prüfzyklus
k_e	electrostatic force constant [N/V ²]
k_s	Federkonstante [N/m]
m	empirische Konstante; beschreibt den Kurvenverlauf der Materialentlastung []
r	Krümmungsradius eines kugeligen Eindringkörpers [m]
t	Zeit [s]
t_1	Meßzeitpunkt 1 [s]
t_2	Meßzeitpunkt 2 [s]
Δt	Beobachtungszeitraum [s]
v	Verformungsgeschwindigkeit der Probe [s ⁻¹]
α	Öffnungswinkel des Eindringkörpers [°]
α^*	Irrtumswahrscheinlichkeit [%]
ε	Dehnung, relative Längenänderung [%]
ε_I	geometrische Konstante des Eindringkörpers []

ϵ_K	relative Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Kondensatorplatten im Vergleich zu Luft []
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante [C/(V·m)]
σ	Spannung [N/m ²]
σ_B	Bruchspannung [N/m ²]
$\sigma_{B \text{ real}}$	tatsächliche Bruchspannung [N/m ²]
$\sigma_{B \text{ theor.}}$	theoretische Bruchspannung eines idealen Kristalls [N/m ²]
σ_F	Fließspannung [N/m ²]
λ	Wellenlänge [nm]
$\eta_{\text{elast.}}$	elastischer Anteil an der Eindringarbeit [%]
$\eta_{\text{plast.}}$	plastischer Anteil an der Eindringarbeit [%]
θ	halber Öffnungswinkel des Eindringkörpers [°]
v	Belastungsrate [N/s]
ν_I	Poissonzahl des Eindringkörpermaterials []
ν_S	Poissonzahl der Probe []
2Φ	Beugungswinkel [°]

1. Einleitung und Zielsetzung

In der pharmazeutischen Technologie werden an Wirk- und Hilfsstoffe oftmals besondere Anforderungen hinsichtlich ihrer Korngröße bzw. Korngrößenverteilung gestellt, da zahlreiche physikalisch-chemische Eigenschaften von der Teilchengröße abhängig sind [1]. Folglich müssen fast alle festen Stoffe im Laufe eines Produktionsprozesses zerkleinert werden, um sie in einen für ihre weitere Verarbeitung oder Anwendung günstigen Dispersitätsgrad zu bringen. Die Grundoperation des Zerkleinerns ist ein sehr energieaufwendiger Prozeß, für den weltweit 3,4-3,7% des erzeugten Stromes verbraucht werden [2].

Damit die in der Pharmazie üblicherweise geforderten, feinen Teilchengrößen erreicht werden können, sind sehr leistungsstarke Mühlentypen notwendig. Es werden zum Zweck der Feinstmahlung in erster Linie Prall- und Strahlmühlen eingesetzt. Vor allem letztere ermöglichen durch die Beschleunigung der Mahlgutteilchen auf bis zu 350m/s eine Größenreduktion des Aufgabegutes bis in den unteren Mikrometerbereich [2].

Zwar sind derartige Strahlmühlen hinsichtlich der erreichbaren Produktfeinheit sehr leistungsfähig, jedoch weisen sie Defizite in der Energieausnutzung und Effektivität auf [2]. Hinzu kommt noch, daß der Zerkleinerungsprozeß in derartigen Maschinen bis dato nicht vollständig geklärt ist. Daher werden die optimalen Mühlenparameter auch heute noch zu Beginn des Produktionsprozesses für jedes Aufgabegut empirisch ermittelt, was zeit- und kostenaufwendig ist. Es ist daher eine eingehende Untersuchung derjenigen Materialparameter, die den Zerkleinerungsvorgang beeinflussen, angezeigt, um letztlich diese wichtige technologische Grundoperation besser kontrollieren und ökonomischer gestalten zu können.

Elastisch-plastische Stoffeigenschaften haben einen großen Einfluß auf das Verformungs- und Bruchverhalten von Feststoffen. So erkannte schon Hertz, daß die elastische Deformation von damals als 'Elastizitätsconstanten' bezeichneten Parametern abhängt, welche auch bei der Ribbildung von Bedeutung sind [3]. Des weiteren geht der Elastizitätsmodul (E-Modul, Youngscher Modul) in die Berechnung der volumenbezogenen Brucharbeit ein. Verknüpft über die integrale Bruchenergiebedingung bestimmt er mit, ob und in welchem Ausmaß eine Zerkleinerung stattfinden kann [4]. Darüberhinaus ist es auch möglich, unter Berücksichtigung des E-Modul eine theoretische Bruchgrenze und eine Bruchzähigkeit abzuschätzen [5]. Einen ähnlich starken Einfluß auf das Mahlergebnis haben plastische

Materialparameter. Bekanntermaßen bewirkt eine Beanspruchungen sowohl elastische, als auch plastische Verformung. Diese Deformation und dadurch aufgebaute Spannungsfelder führen letztendlich zum Bruch [4, 6, 7]. Partikelfestigkeitswerte wie Bruchfestigkeit und Härte determinieren aber in hohem Maße das Verformungs- und somit auch das Bruchverhalten eines Materials [8]. Es konnte gezeigt werden, daß die Verweildauer des Mahlgutes in der Mühle mit der Teilchenhärte korreliert [9].

Jedoch bestimmen Härte und E-Modul nicht nur das Zerkleinerungsergebnis; sie werden vielmehr umgekehrt auch selbst durch die äußere Beanspruchung modifiziert.

Partikelkollektive sind in fast allen Stufen des pharmazeutischen Produktionsablaufes mehr oder weniger starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Schon die Lagerung der Pulver in Silos, ihr Transport z.B. in pneumatischen Fördereinheiten oder etwa ihre Trocknung im Wirbelschichtverfahren [10] können zu Partikelreibung, Stoß- und Druckbelastungen führen, welche eine definierte elastisch-plastische Materialantwort auslösen. So muß ein externer Energieeintrag zwangsläufig eine Veränderung der untersuchten Kennwerte zur Folge haben [10, 11, 12]

Die in den letzten Jahren entwickelte Technologie der registrierenden Härteprüfung dient in erster Linie der Charakterisierung des elastisch-plastischen Verhaltens harter Filme und dünner Schichten im unteren Mikro- und Nanometerbereich [5, 13-16].

Ziel dieser Arbeit ist es, die ‘Nanoindenttechnik’ auf pharmazeutisch relevante Schüttgüter zu übertragen. Dabei sollen Härte und Elastizität an natürlich gewachsenen, unregelmäßig geformten Kristallen und kleinen Partikeln reproduzierbar gemessen werden. Durch die Erzeugung kleinster Eindrücke bei gleichzeitiger, kontinuierlicher Aufzeichnung der aufgebrachten Normalkraft gegen die Eindringtiefe können elastische und plastische Anteile der Verformung getrennt werden. Darüberhinaus werden mögliche Einflußfaktoren auf die Härte und Elastizität wie Kristallstruktur, Korngröße sowie Art und Ausmaß einer externen, mechanischen Beanspruchung genauer untersucht.

Schließlich soll geklärt werden, ob die zerkleinerungstechnischen Stoffeigenschaften aus früheren, makroskopischen Untersuchungen mit den im Nanometerbereich gemessenen, elastisch-plastischen Parametern im Einklang stehen.

2. Theoretische Grundlagen-Stand des Wissens

2.1. Materialverhalten bei Beanspruchung

2.1.1. Beanspruchungsarten

Wenn man das Materialverhalten von partikulären Feststoffen infolge einer externen Beanspruchung untersuchen möchte, ist es notwendig, die Art der anliegenden Kräfte und Spannungen zu berücksichtigen. Rumpf [17] definierte im Jahr 1965 vier verschiedene Beanspruchungsarten, die zu einer Deformation oder auch zur Zerkleinerung von Partikeln führen können.

Danach unterscheidet man:

a) Beanspruchung zwischen (mindestens) zwei Werkzeugflächen

Diese häufigste Art der Beanspruchung ist gekennzeichnet durch eine reine Druck-, oder eine kombinierte Druck-Schub-Belastung. Scheren, Schneiden und Schlagbelastung gehören ebenfalls hierher. Dieser, auch Beanspruchungsart I genannte Typ, tritt vor allem im Gutbett und bei Mehrkornzerkleinerung auf und ist somit im Großteil aller Zerkleinerungsmaschinen anzutreffen. Die Kraftübertragung findet dabei in erster Linie durch benachbarte Teilchen und über die Mühlenwand statt [4, 18]. Auch die später noch eingehend erläuterten Methoden zur Härtemessung beruhen ausschließlich auf der Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugflächen.

b) Beanspruchung an einer Werkzeugfläche

Bei der sogenannten Prallbeanspruchung (Beanspruchungsart II) werden die Partikel mit hoher Relativgeschwindigkeit gegen eine feststehende Prallfläche geschleudert, oder das rotierende Werkzeug bewegt sich gegen frei fliegende Teilchen. In Luftstrahlmühlen, wie sie in dieser Arbeit zur Zerkleinerung verwendet werden, prallen die im Gasstrom mittransportierten Einzelpartikel gegeneinander. Die durch Stoß ausgetauschte Energie wird dabei nahezu ohne Formzwang übertragen [6, 18].

c) Beanspruchung durch das umgebende Medium

d) Beanspruchung durch nichtmechanische Energiezufuhr

In fast allen Zerkleinerungsmaschinen, wie auch in den Eindrückversuchen dieser Dissertation, treten überwiegend die unter a) und b) beschriebenen Beanspruchungsarten auf. Dagegen haben Typ c) und d) in der Praxis kaum eine Bedeutung und sollen deswegen unberücksichtigt bleiben.

2.1.2. Deformationsverhalten

Das Materialverhalten spielt bei der Auswertung und Interpretation der für die Härtemessung gewonnenen Kraft-Weg-Kurven eine wichtige Rolle.

Die durch eine äußere Beanspruchung erzeugten Spannungen und daraus resultierenden Verformungen sind über die Materialeigenschaften miteinander verknüpft. Dabei kann man nach [4] modellhaft drei verschiedene Grenzfälle unterscheiden:

a) elastisches Verhalten

Es ist durch eine reversible Materialverformung gekennzeichnet, die zusätzlich noch unabhängig von der Beanspruchungsgeschwindigkeit ist. Die bei der Belastung aufgebrauchte Arbeit ist im Körper gespeichert und wird bei Entlastung wieder freigesetzt.

b) plastisches Verhalten

Es ist durch das Auftreten einer Fließgrenze (σ_F) noch vor Erreichen der Bruchspannung (σ_B) charakterisiert. Beanspruchungen oberhalb dieser Grenze führen zum plastischen Fließen, zu einer irreversiblen Verformung des Materials.

c) viskoses Verhalten

Viskoses Verhalten zeichnet sich durch eine Zeitabhängigkeit aus, das heißt sowohl Dauer, als auch Geschwindigkeit der Beanspruchung haben einen Einfluß auf die Deformation.

Die Charakterisierung des Materialverhaltens erfolgt über Spannungs-Dehnungs-Diagramme. Darin wird jeweils die Beanspruchung (σ) über der bewirkten Dehnung (ε) aufgetragen. ε wiederum stellt die relative Längenänderung des Materials dar. *Abbildung 2.1.* zeigt die verschiedenen, idealisierten Spannungs-Dehnungs-Verläufe.

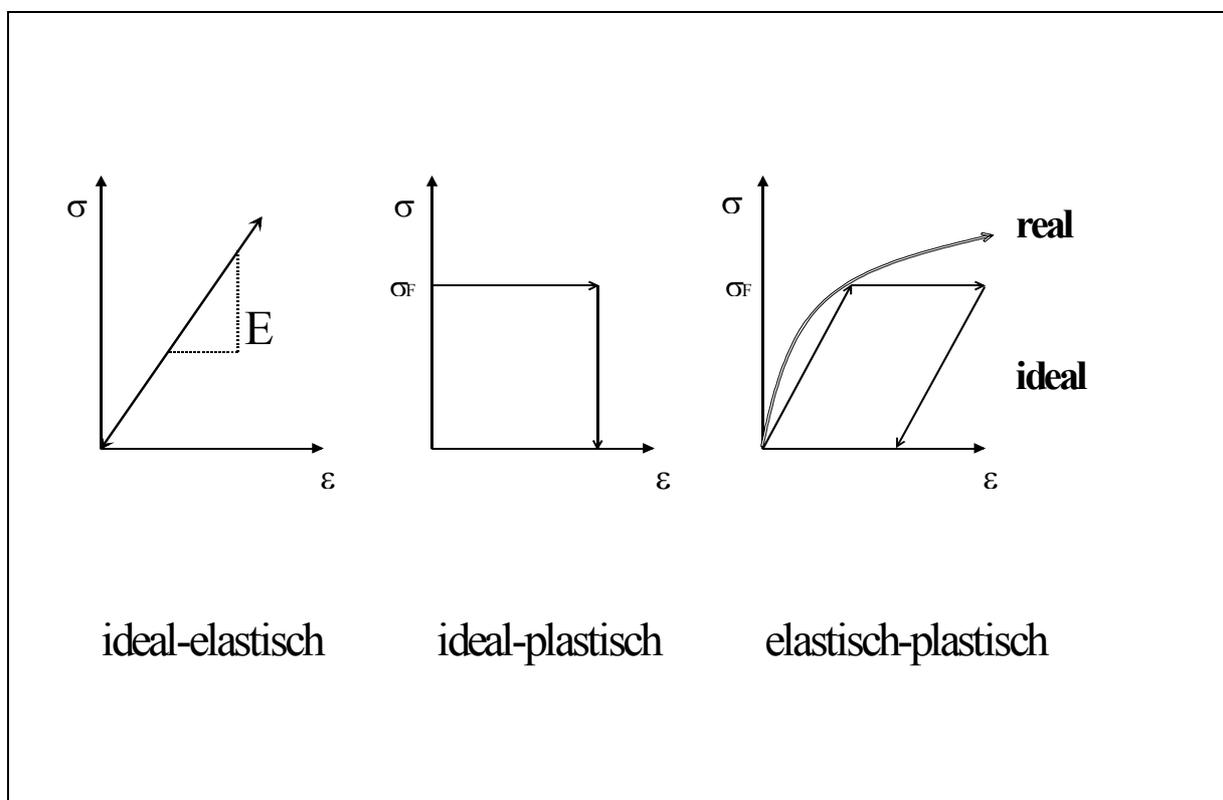


Abb. 2.1.: Charakteristische Spannungs-Dehnungs-Diagramme für unterschiedliche Arten von Materialverhalten (aus [5, 19])

Wie aus *Abbildung 2.1.* hervorgeht, sind in idealen, linear-elastischen Stoffen Dehnung und Spannung einander proportional. Die Steigung der Geraden ist eine echte Materialkonstante und wird als Elastizitätsmodul (E) bezeichnet. Ist der Wert von E hoch, so ist eine große Belastung nötig, um eine geringe Verformung zu bewirken. Man bezeichnet das Material als 'spröde'. Umgekehrt zeigen sogenannte 'gummi-elastische' Stoffe schon bei geringer Beanspruchung eine starke Deformation.

Ideal-plastisches Verhalten ist als Folge des plastischen Fließens durch eine bleibende Verformung des Materials gekennzeichnet. Es findet keine Rückdehnung mehr statt.

Die im Diagramm angedeuteten Kurven spiegeln jedoch nur selten die Wirklichkeit wieder. Die Verhältnisse in realen Stoffen können als Mischung der obigen, idealen Verhaltensweisen angesehen werden.

Die häufig anzutreffende elastisch-plastische Materialantwort ist recht komplex, da die jeweiligen Anteile an der Verformung nur schwer zu trennen sind. Während sich derartige Systeme bei kleinen Belastungen nahezu elastisch verhalten, tritt ab der Fließgrenze irreversible, plastische Verformung ein. Dabei bewirken schon kleinste Kraftänderungen starke Deformationen. Wird die Beanspruchung des Materials zurückgenommen, ohne daß es zum Bruch gekommen ist, so bleibt die Probe größtenteils verformt; nur ein relativ geringer Anteil elastisch gespeicherter Energie führt zur elastischen Rückfederung.

In den Eindruckexperimenten zur Ermittlung von Härte und Elastizität, welche im Folgenden näher betrachtet werden, dominieren ebenfalls die zuvor beschriebenen Deformationsarten fester Stoffe.

Hier wird üblicherweise ein genormter Prüfkörper mit definierter Kraft senkrecht in eine Oberfläche gedrückt. Die Prüfkraft (F) sowie die resultierende Eindringtiefe (h) dieser Spitze werden kontinuierlich aufgezeichnet und gegeneinander aufgetragen. Daraus ergeben sich, wie in *Abbildung 2.2.* gezeigt, für verschiedenes Materialverhalten unterschiedliche Kraft-Eindringtiefen-Kurven. Darüberhinaus sind noch die verbleibenden Eindrücke nach Rücknahme der Prüfkraft im Querschnitt dargestellt.

Für ein ideal-elastisches Material verhalten sich Kraft und Eindringtiefe gemäß des Elastizitätsmodul proportional zueinander. Nach der Entlastung der Probe bleibt kein Eindruck zurück, d.h. die Verformung ist vollständig reversibel. Ein solches Verhalten wurde von Richter [20] für (100)- und (111)- Flächen von Diamant, aber z.B. auch für (111)-orientierte Titanitrid-Beschichtungen [21] bei niedrigen Eindringkräften nachgewiesen.

Ein vollständig plastischer Stoff verformt sich unterhalb der Fließgrenze nicht. Erst bei Erreichen einer kritischen Fließspannung setzt plastisches Fließen ein und ein Eindruck wird geformt. Die zugeführte Energie wird dabei vollständig für die Deformation verbraucht; der Eindruck bleibt auch nach der Entlastung unverändert.

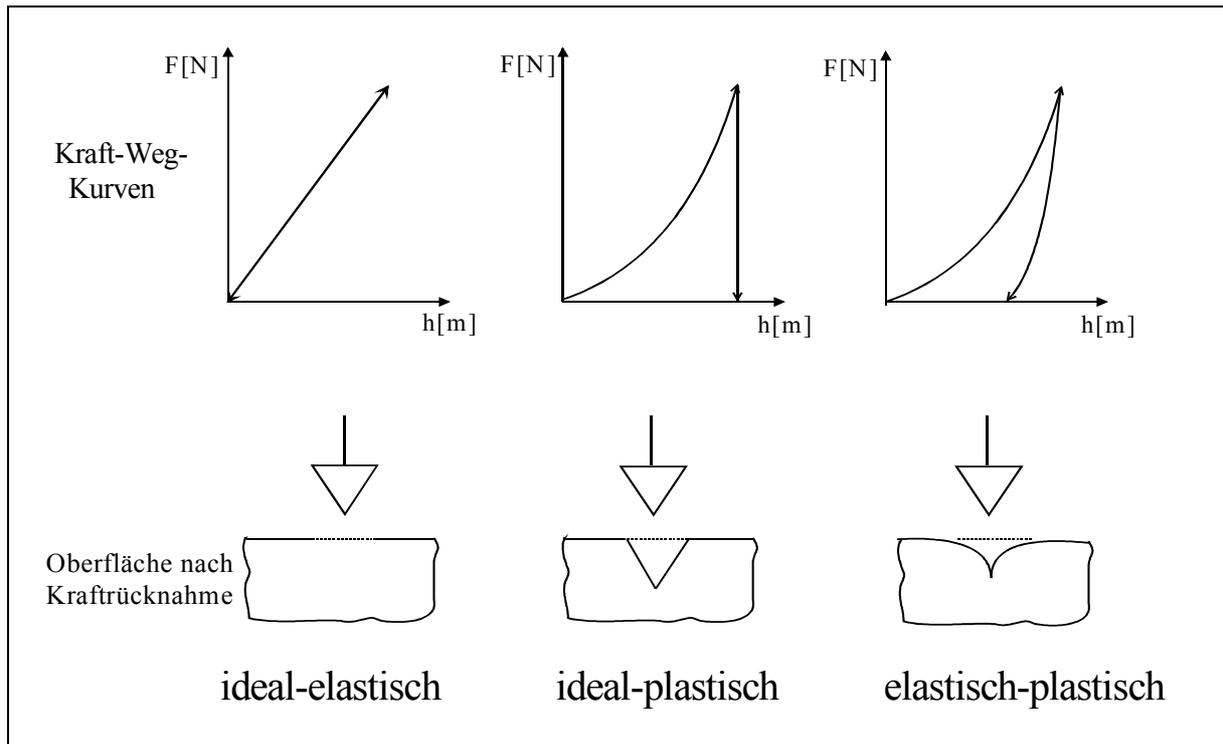


Abb. 2.2.: Typische Kraft-Weg-Kurven für verschiedenes Materialverhalten mit Darstellung der deformierten Probenoberfläche nach Rücknahme der Prüfkraft (aus [5])

Verschiedene duktile Metalle, darunter Aluminium und Nickel zeigen nahezu ideal-plastische Deformation [16, 22]. Tabor [23] und Hill [24] konnten schon um 1950 zeigen, daß für eine Vielzahl von Metallen ein Zusammenhang zwischen Härte (H) und Fließspannung (σ_F) besteht. Dementsprechend sollte die Härte auch das Material- und Bruchverhalten beeinflussen. Vergleicht man den Indentversuch mit dem Eindringen eines Keiles in eine feste, ideal-plastische Oberfläche, wobei Scherung entlang der Ebenen mit größter Schubspannung auftritt, so gilt:

$$\frac{H}{\sigma_F} \cong 3 \quad (2.1.)$$

H = Härte [GPa]

σ_F = Fließspannung [GPa]

Obwohl obige, theoretische Beziehung für Metalle recht gut mit der Realität übereinstimmt, gilt sie jedoch nicht für anisotrope und kaltverfestigbare Proben. Außerdem führt der Einsatz

von nicht-keilförmigen, sondern konischen oder pyramidalen Spitzen zu einem veränderten Beanspruchungsfeld unter dem Eindringkörper. Ab einem Öffnungswinkeln des Indenters (= Eindringkörper) von mehr als 30° wird das Material unter der Spitze eher radial komprimiert. Dies führt zu einer halbkugelförmigen Belastung unterhalb des Indenters und einer veränderten Charakteristik der Deformation [19].

Abbildung 2.3. zeigt das Beanspruchungsfeld unter dem Eindringkörper.

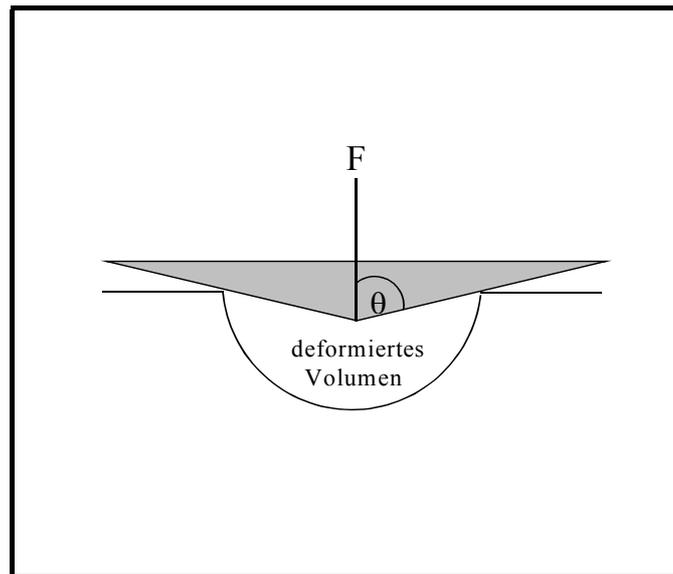


Abb. 2.3.: Elastisch-plastisches Spannungsfeld unter dem Eindringkörper (nach [25, 26])

Die Theorie von Hill und Tabor wurde weiterentwickelt und von Johnson auf konische und pyramidenförmige Indenter mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln angepaßt. Man erhält so für elastisch-plastische Feststoffe folgenden Zusammenhang [19]:

$$\frac{H}{\sigma_F} = \frac{2}{3} \cdot \left(1 + \ln \frac{E \cdot \cot \theta}{3\sigma_F} \right) \quad (2.2.)$$

θ = halber Öffnungswinkel der Eindringkörperspitze [°]

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß es sich dabei um eine Näherung handelt, die wiederum nur für bestimmte reale Zustände befriedigende Ergebnisse liefert. Für Indenter mit kleinen Öffnungswinkeln, sowie für Materialien, die zur Kaltverfestigung neigen, ist die obige Anpassung nicht geeignet [19].

Die beiden vorgestellten Modelle zeigen recht gut den engen Zusammenhang zwischen makroskopischen Stoffeigenschaften und den elastisch-plastischen Parametern. Zerkleinerungstechnische Kennwerte wie Fließ-, Bruchspannung oder Brucharbeit können demnach direkt mit der Härte und der Elastizität des Materials in Verbindung gebracht werden. Folglich sollte auch das Bruchverhalten bzw. letztlich das Mahlergebnis von den mechanischen Kenngrößen abhängig sein.

2.1.3. Bruchverhalten

Das Materialverhalten bestimmt Art und Ausmaß der Bruchereignisse. Spröde Festkörper, welche sich durch einen hohen E-Modul auszeichnen, verformen sich vor dem Brucheintritt nur wenig [6]. Dementsprechend ist die aufzuwendende Brucharbeit gering.

Sowohl bei der Bruchauslösung, als auch bei der Entstehung von plastischen Eindrücken müssen die angreifenden Spannungen die molekularen Bindungskräfte in der Bruch- bzw. deformierten Fläche überwinden.

Eine Zerkleinerung ist folglich nur dann möglich, wenn die zur Bruchentstehung und -ausbreitung notwendige Energie bereitgestellt werden kann. Gemäß der Energiebilanz muß die dabei freiwerdende Energie mindestens der Summe der für die Bildung neuer Oberflächen benötigten Arbeit entsprechen [8].

In einem idealen Kristall ist diese wegen des perfekten Gitteraufbaus recht hoch. Reale Festkörper dagegen zeigen stets Fehlstellen wie z.B. Leerstellen, Stufenversetzungen, Anrisse oder interstitielle Fremdatome. Deshalb ist nach Rumpf [8] die tatsächliche Bruchspannung ($\sigma_{B \text{ real}}$) gegenüber der theoretischen ($\sigma_{B \text{ theor.}}$) um zwei bis drei Zehnerpotenzen erniedrigt. Ähnliches sollte demnach auch für die plastische Härte gelten.

$$\sigma_{B \text{ real}} = (10^{-1} - 10^{-3}) \cdot \sigma_{B \text{ theor.}} \quad (2.3.)$$

Es müssen also sowohl der elastisch gespeicherte Energievorrat im Teilchen, als auch die Energiefreisetzungsrate groß genug sein, damit der Bruch entstehen (‘differentielle Bruchenergiebedingung’) und vollständig durch das Partikel hindurchlaufen kann (‘integrale Bruchenergiebedingung’).

Ist der Energieeintrag zu gering, so bleibt der Riß stehen. Es findet keine Zerkleinerung, sondern nur eine plastische Verformung statt, die ihrerseits wiederum die Bruchentstehung bei weiterer Beanspruchung begünstigt. In (poly-)kristallinem Material führt diese Deformation zu weiteren strukturellen Veränderungen (Defekte, Versetzungen), welche die mechanischen Parameter (H und E) beeinflussen.

Mit abnehmender Teilchengröße reicht der im Partikel zur Verfügung stehende, elastisch gespeicherte Energievorrat nicht mehr aus, um die integrale Bruchbedingung zu erfüllen. Zum Zweiten sinkt die Anzahl der oben genannten Fehlstellen, je kleiner das Korn ist. Als Folge weisen kleine Teilchen eine größere Partikelfestigkeit auf und lassen sich nur mit erhöhtem Energieaufwand zerkleinern [27]. In der Regel sind dann mehrere Partikelkontakte nötig, bis ein ausreichend großer Impulsaustausch stattfindet, der das Korn spaltet.

Steier und Schönert fanden an verschiedenen Materialien (u.a. Kalk, Quarz) steil ansteigende Werte für Bruchfestigkeit und Zerkleinerungsarbeit mit abnehmender Korngröße. Zusätzlich postulierten sie für jeden Feststoff eine Grenze im Mikrometerbereich, unterhalb der eine quasi bruchfreie Verformung stattfindet. Eine weitere Extrapolation in den Nanometerbereich erscheint jedoch kritisch zu sein, da sich das Materialverhalten von spröde zu plastisch ändert und sich ein völlig modifiziertes Verformungs- und Spannungsfeld ergibt [7, 28].

Es ist zu untersuchen, ob diese Größenabhängigkeit der Partikelfestigkeitswerte dennoch auch auf elastisch-plastische Parameter übertragbar ist, obwohl sich bei Eindrückversuchen ein anderes Beanspruchungsbild ergibt als bei der Bruchauslösung. Außerdem dürften bei Indentexperimenten mit Eindringtiefen im Bereich weniger Nanometer Fehlstellen, Anrisse und Versetzungsdichte nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Dennoch können auch hier Bruchphänomene nachgewiesen werden [29]. Anhand plötzlich auftretender Sprünge (sog. ‘pop-ins’) in den Kraft-Weg-Kurven lassen sich beispielsweise kleinere Risse, Brüche oder das Auftreten plastischen Gleitens gut beobachten [30, 31].

Die Zerkleinerung in Prallmühlen unterscheidet sich zwar grundlegend von der Druckbeanspruchung zwischen mehreren Werkzeugflächen, jedoch führt in beiden Fällen eine externe, mechanische Belastung zu starken Deformationen der Partikeloberflächen. Während bei der Luftstrahlmahlung die Beanspruchung lokal begrenzt an wenigen Stellen erfolgt, wird im Gutbett das gesamte Teilchen verformt. Die Deformation verändert die Mikrostruktur im Polykristall, was sich auf die elastisch-plastischen Eigenschaften auswirken

sollte. Es ist also davon auszugehen, daß die Art und das Ausmaß der Beanspruchung nicht nur das Bruchverhalten, sondern auch die mechanische Materialantwort beeinflussen.

2.1.4. Plastische Phänomene bei Beanspruchung

a) Rißbildung

Im vorherigen Abschnitt wurde beschrieben, daß bei der Beanspruchung eines Materials elastisch-plastische Spannungsfelder auftreten, welche zur Rißbildung beitragen, und letztendlich unter bestimmten Voraussetzungen zum Bruch führen können.

Auch beim Kontakt eines 'scharfen' Indenters mit der Oberfläche eines spröden Festkörpers können sowohl in der Belastungsphase, als auch bei der Entlastung kritische Spannungsintensitäten erreicht werden. Als Folge treten charakteristische Rißmuster auf, die mikroskopisch und anhand der Kraft-Eindringtiefen-Kurve zu beobachten sind [5, 29]. Die Länge dieser radialen Risse korreliert erstaunlich gut mit der Bruchfestigkeit eines Materials und ist somit ein Maß für den Widerstand des Stoffes gegen die Rißenstehung und -fortpflanzung [5].

So konnte von Lawn mit Hilfe von Indentversuchen eine mathematische Beziehung für die Bruchzähigkeit eines Werkstoffes entwickelt werden [32]:

$$K_{Ic} = B \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{F_I}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (2.4.)$$

K_{Ic} = Bruchzähigkeit $[GPa \cdot \sqrt{m}]$

B = Empirische Konstante spezifisch für den Eindringkörper []

E = Elastizitätsmodul [GPa]

H = Härte [GPa]

F_I = Normalkraft [N]

c = Rißlänge aus dem Eindruckexperiment [m]

In *Gleichung 2.4.* wird einmal mehr der große Einfluß von Härte und Elastizität auf die Bruchauslösung bzw. das Bruchverhalten deutlich. Vor allem das Verhältnis der beiden Parameter zueinander bestimmt zum Beispiel die Rißlänge mit und entscheidet damit auch über den Mahlerfolg.

Die detaillierte Betrachtung von Kraft-Weg-Kurven zeigt häufig Unregelmäßigkeiten in der Belastungs-, teilweise auch in der Entlastungsphase eines Meßablaufes. Dabei treten Sprünge und Stufen auf, die eine plötzliche Vergrößerung der Eindringtiefe zur Folge haben. Es wird versucht, anhand der aufgezeichneten Daten eine Abschätzung der beim Bruch freiwerdenden Energie zu treffen. *Abbildung 2.4.* zeigt eine idealisierte Kraft-Weg-Kurve, in der am Punkt A ein Riß auftritt. Man geht nun davon aus, daß sich die eigentliche, theoretische Belastungsphase (0AB) in die tatsächliche Belastungskurve (0AC) wandelt, um die gleiche Eindringtiefe (Punkt F) zu erreichen. Dies bedeutet aber gleichzeitig, daß die elastisch-plastisch gespeicherte Energie im Korn durch die Fläche 0ACF gegeben ist, während im idealen Fall das Dreieck 0BF die Verformungsarbeit charakterisiert. Folglich repräsentiert die Dreiecksfläche ABC die bei der Rißentstehung freigesetzte Energie.

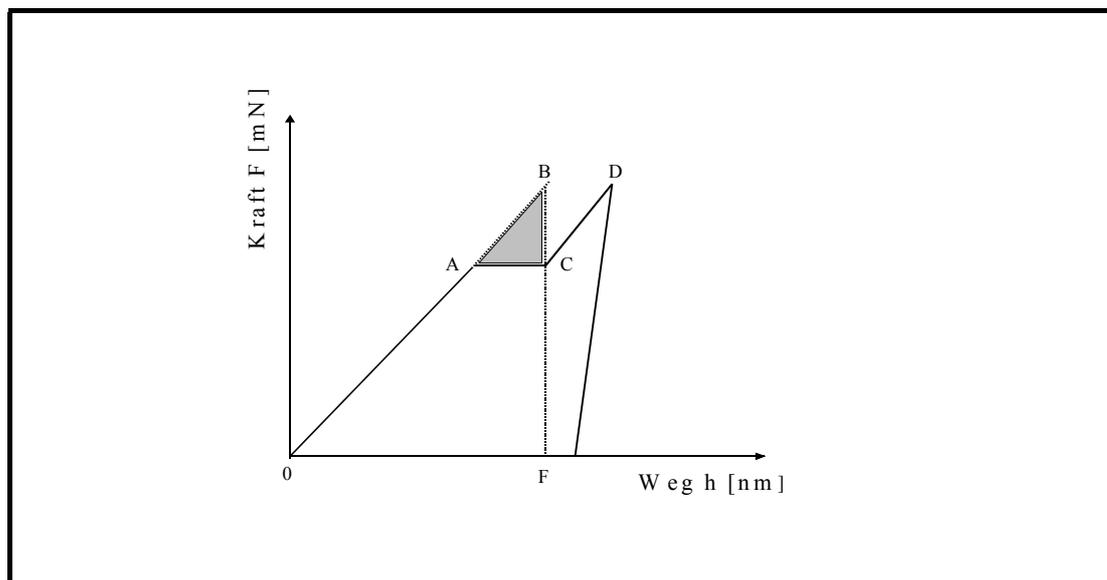


Abb. 2.4.: Darstellung einer Kraft-Weg-Kurve mit Bruchereignis zur Abschätzung der Bruchenergie (nach [5])

Derartige, in der Literatur recht oft beschriebene Diskontinuitäten, werden jedoch nicht nur der Entstehung von Rissen und Brüchen zugeschrieben [5, 20, 30, 31]; Phasentransformation, wie z.B. vom Silizium bekannt [33], Ablösen einzelner Filme bei dünnen Beschichtungen [34] sowie das Einsetzen von plastischem Fließen [16, 30] führen ebenfalls zu

Diskontinuitäten. Darüber hinaus sollte die Häufigkeit der Riß-/Bruchereignisse mit sinkender Belastung ebenfalls abnehmen und es ist zu vermuten, daß bei der Erzeugung sehr kleiner Eindrücke mit minimaler Normalkraft keine Rißbildung mehr stattfindet.

b) Kriechen der Probe (= creep)

Von sehr vielen Feststoffen ist bekannt, daß sie bei erhöhten Temperaturen, aber auch schon unter normalen Raumbedingungen 'kriechen'. Dieses, auch 'Kaltfließen' genannte Phänomen, ist gekennzeichnet durch zunehmende Materialverformung trotz nahezu konstanter, angelegter Spannung. Nach Entlastung der Probe kommt es zwar teilweise zur elastischen Rückdehnung, jedoch bleibt eine Restdeformation erhalten. Kriechen stellt also einen plastischen Prozeß dar, der zum einen zeitabhängig, zum anderen temperaturabhängig ist. Während des Kaltfließens dehnt sich der Festkörper und relaxiert, wodurch Spannungen abgebaut werden.

Der Mechanismus des Kriechens wird durch eine Vielzahl von strukturellen Veränderungen, wie Schmelzen kristalliner Zentren und Neuordnung von Molekülketten bestimmt. Folglich können Strukturfehler ausgeglichen werden, was zu einer Materialversteifung führen kann [35].

Kriecherscheinungen können häufig auch bei Härtemessungen nach dem Kraft-Eindringtiefen-Verfahren beobachtet werden. Dabei wird die Normalkraft, mit der die Indenterspitze auf die Probenoberfläche drückt über einen definierten Zeitraum (Δt) konstant gehalten. Eine Zunahme der zeitgleich registrierten Eindringtiefe (h) zeigt dann das Auftreten von kaltem Fließen an. Nach *Gleichung 2.5.* ist dabei die relative Eindringtiefenänderung ein Maß für das Kriechen [36].

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100 \quad (2.5.)$$

C_{IT} = Kriechanteil (engl. creep) im Eindringversuch [%]

h_1 = Eindringtiefe zum Zeitpunkt (t_1) des Erreichens der Prüfkraft, die konstant gehalten wird [nm]

h_2 = Eindringtiefe nach der Zeit (t_2) des Konstanthaltens der Prüfkraft [nm]

In *Abbildung 2.5.* wird der Kriechvorgang schematisch dargestellt.

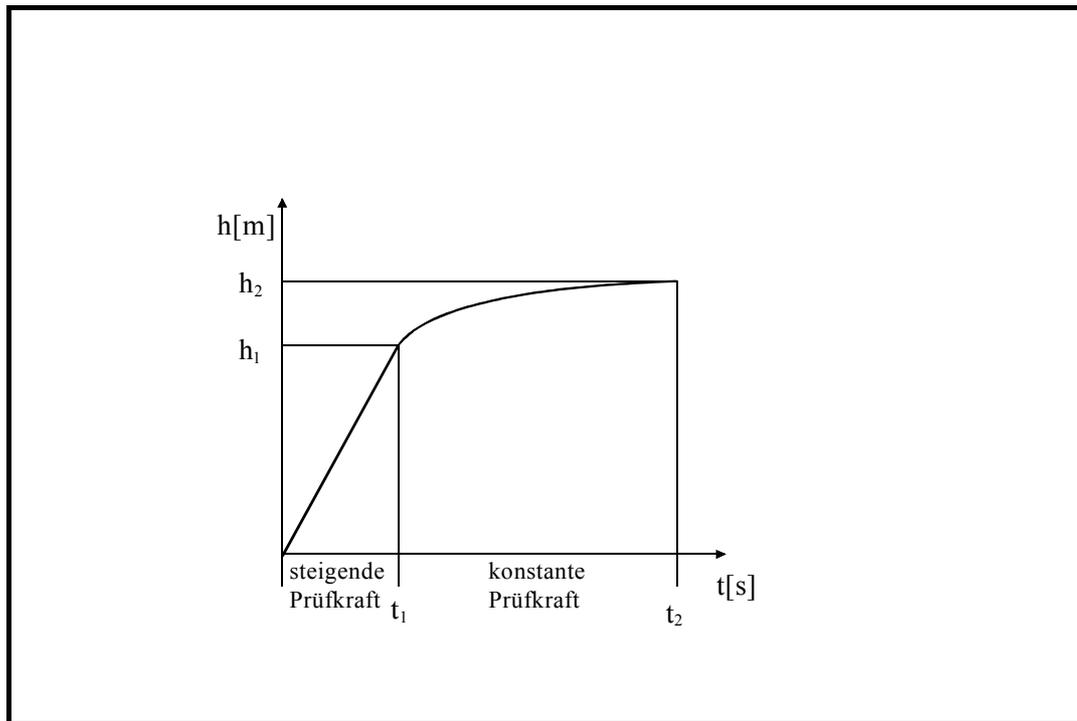


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung der Eindringtiefenänderung bei konstanter Prüfkraft (aus [36])

Derartige plastische Effekte sind recht gut untersucht und werden von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. Neben der schon erwähnten Temperatur- [37] und Zeitabhängigkeit [38] spielen noch die plastischen Materialeigenschaften, Diffusionskonstanten und Prüfkraft eine wichtige Rolle [5].

Li postuliert als Hauptmechanismus hinter dem Kriechen das Gleiten des Materials entlang von Versetzungsstrukturen (z.B. Stufen-, Schraubenversetzungen, Korngrenzen) im Kristall [39, 40]. Daneben gibt es noch eine Menge weiterer möglicher Erklärungsansätze (z.B. Diffusionsvorgänge), die jedoch von untergeordneter Bedeutung sind [39].

Es wird dennoch deutlich, daß der Gitteraufbau sowie Art und Ausmaß der Kristallfehlstellungen entscheidenden Einfluß auf das Kriechverhalten eines Feststoffes haben.

c) Kaltverfestigung (= work-hardening)

Ein weiteres plastisches Phänomen tritt als Folge des in *a)* beschriebenen kalten Fließens auf. Eine Beanspruchung der Partikel, die mit einer Verformung einhergeht, führt letztlich zur Dehnungshärtung des Materials. Auch hierbei handelt es sich um einen temperaturabhängigen Prozeß, dem verschiedene Mechanismen zugrunde liegen können.

In erster Linie wird die Verfestigung der Probe auf die Erhöhung der Versetzungsdichte im Korn zurückgeführt. Diese kann sogar, wie im Fall von Quarz, soweit gehen, daß sich die Kristallgitterstruktur ändert und Amorphisierung unter Druckbelastung eintritt [7].

Bekanntermaßen können sich bewegliche Versetzungen nicht über Hindernisse im Kristall, wie Fehlstellen oder Korngrenzen hinaus ausbreiten. Sie bleiben vielmehr im Partikel 'gespeichert' und bilden weitere Hindernisse, die dem Gleiten der Kristallflächen entgegenwirken [37, 40]. Steigt also die Fehlordnung, so behindern sich die Versetzungen gegenseitig und schränken ihre Beweglichkeit ein; das Material verfestigt sich.

Solche Effekte sind z.B. von Kimura für metallische Pulver nachgewiesen [41-43]. Dabei konnte gezeigt werden, daß eine hohe mechanische Beanspruchung eines Schüttgutes in Kugelmøhlen zu enormen Deformationen führt. Darüber hinaus wurde mittels Röntgenstrahlbeugung eine Abnahme der Kristallit- bzw. Korngröße nach der Belastung festgestellt. Je kleiner also die idealen, kristallinen Bereiche sind, desto größer ist die Fehlstellendichte pro Partikelvolumen. Die zunehmende Unordnung im Kristall schränkt aber auch die Beweglichkeit der Versetzungen ein, was letztlich zur Kaltverfestigung führt.

2.1.5. Einflußfaktoren

Wie bereits erwähnt, hängt das Materialverhalten von einer großen Anzahl von Parametern ab. Sollen nun elastisch-plastische Kennwerte von Feststoffen mit hinreichender Genauigkeit und reproduzierbar bestimmt werden, so müssen diese Einflußfaktoren entweder ausgeschaltet oder kontrolliert werden können. Aus diesem Grund sind die wichtigsten Einflüsse im Folgenden nochmals kurz zusammengefaßt.

a) Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur ändert das Materialverhalten in Richtung plastisch/viskos, während eine Erniedrigung versprödetend wirkt [2]. Das in *Kapitel 2.1.4.* beschriebene Phänomen des Kriechens ist ebenso ein temperaturabhängiger Prozeß [37, 39].

Für Eindringversuche nach dem Kraft-Weg-Verfahren ist das Absinken von Härte und E-Modul mit steigender Temperatur gleichfalls gut dokumentiert [44, 45].

Es ist auch denkbar, daß die hohe punktuelle Druckbelastung unter dem Eindringkörper zur lokalen Materialüberhitzung und damit zum Schmelzen der Probe führen könnte. Ein solcher Effekt wurde jedoch bisher nicht beobachtet und konnte von Wolf rechnerisch ausgeschlossen werden [46].

Dennoch ist darauf zu achten, den Feststoff in der Probenvorbereitung nicht schon durch thermische Einflüsse an seiner Oberfläche zu verändern. Zusätzlich sollten auch Temperaturschwankungen zwischen Einzelmessungen möglichst minimiert werden, um eine temperaturbedingte Drift des Eindringkörpers zu verhindern.

b) Art und Ausmaß der Beanspruchung

Das Bruchverhalten hängt maßgeblich davon ab, wie und in welchem Ausmaß ein Material beansprucht wird [4]. Dabei spielen die Zerkleinerungswerkzeuge eine wichtige Rolle, da sie die Art der im Korn erzeugten Spannungsfelder mitbestimmen.

Bei Indentexperimenten ist die Art der Beanspruchung als einaxiale Druckbelastung fest vorgegeben und kann nicht verändert werden.

Allerdings läßt sich das Spannungsfeld unter der Spitze durch die Eindringkörpergeometrie variieren. Während z.B. flache Stempel eine konstante, gleichmäßig verteilte Kraft auf die Probenoberfläche aufbringen, erzeugen kegelige und pyramidale Spitzen halbkugelförmige Spannungsfelder [25, 26]. Die so gemessenen Härtewerte unterscheiden sich, je nach Indentertyp, zum Teil erheblich.

Selbst geringe Abweichungen vom nominellen Spitzenradius (bei kegelförmigen Indentern) bzw. vom Öffnungswinkel (bei pyramidenförmigen Indentern) können zu stark differierenden Ergebnissen führen [47].

Aus diesem Grund sollte die Art (= Geometrie) des verwendeten Eindringkörpers stets angegeben werden, um die Vergleichbarkeit der ermittelten Härtewerte bei Meßreihen mit abweichendem Spitzentyp zu gewährleisten. Außerdem muß zwingend vor Beginn der Messungen eine Spitzenkalibrierung erfolgen.

c) Beanspruchungsgeschwindigkeit

Neben den bisher genannten Faktoren kann häufig eine Zeitabhängigkeit der elastisch-plastischen Eigenschaften beobachtet werden. Dabei führt eine Erhöhung der Belastungsgeschwindigkeit zur Materialversprödung, da den Kristallbausteinen die Zeit zum Kriechen und Relaxieren fehlt [4, 6].

Auch im Eindruckversuch wurde bestätigt, daß die Verkürzung der Beanspruchungszeit, also eine schnellere Deformation, steigende Härtewerte nach sich zieht [48, 49]. Langsame, genauso wie lang andauernde Kraftereinwirkung (z.B. durch 'Kraft-Haltephasen'), führt dagegen zu sinkenden Meßwerten [38].

Folglich muß angestrebt werden, die Verformungsgeschwindigkeit des Materials jeweils konstant zu halten, um deren Einfluß auf die Härte auszuschalten. Sollte dies z.B. aus technischen Gründen nicht möglich sein, können unter Umständen fehlerhafte Ergebnisse auftreten, die in der Auswertung und Diskussion zu berücksichtigen sind.

Es ist jedoch eventuell möglich, durch eine geeignete Wahl des Versuchsablaufes (siehe auch Belastungsschema in *Kap. 4.2.3.4.*), derartige Fehlerquellen zu eliminieren.

d) Materialstruktur/Kristallstruktur

Der Kristallaufbau (bei Einkristallen) bzw. die Mikrostruktur (bei Polykristallen und größeren Partikeln) üben einen starken Einfluß auf elastische und plastische Parameter aus. So ist von Kristallen bekannt, daß sie bei der Zerkleinerung vorwiegend in gleichartige geometrische Körper mit ebenen Begrenzungsflächen zerfallen. Diese sogenannte Spaltbarkeit vollzieht sich bevorzugt entlang definierter Spaltflächen, welche primär durch das innere Kristallgerüst determiniert werden. Die unterschiedliche Härte von Feststoffen in erster Linie über ihre Gitterstruktur erklärt [51]. Eine leichte plastische Verformung läßt auf ausgeprägte Gleitsysteme im Kristallgerüst schließen.

Darüberhinaus zeigen Kristalle in Ritzversuchen, je nach Richtung der Kraftereinwirkung, unterschiedlich tiefe Kratzspuren [50]. Eine derartige Anisotropie der Härte kann nur auf die unterschiedliche Anordnung der Atome im Kristall zurückgeführt werden.

Bislang wurde in einer Vielzahl von Publikationen die Abhängigkeit der Härte von der dreidimensionalen Kristallstruktur nachgewiesen. So ist zum Beispiel eine Anisotropie der Härtewerte je nach kristallographischer Fläche und Eindruckorientierung für verschiedene Translationsgitter (kubisch, hexagonal u.ä.) gut dokumentiert [52-54].

Weiterhin spielt die Fehlstellenhäufigkeit im Gitter eine entscheidende Rolle. Atomare Punktdefekte wie Fremdbausteine, Leerstellen oder Mischkristalle kommen dabei ebenso in

Betracht wie Liniendefekte (Stufenversetzungen, Schraubenversetzungen) oder Flächendefekte (Stapelfehler, Kleinwinkelkorngrenzen, Zwillingsgrenzen) [50]. Derartige Fehlstrukturen im Kristallaufbau sind nicht nur für das Bruchverhalten, sondern auch für die Härte von Bedeutung. Da die Verformung eines Feststoffes als Materialgleiten entlang solcher Versetzungsstrukturen verstanden wird, sind Gitterdefekte eine wichtige Voraussetzung für die Erzeugung eines plastischen Eindrucks. So sollte ein Idealkristall am widerstandsfähigsten gegenüber einer äußeren Krafteinwirkung sein. Fehlstellen dagegen müßten die Härte erniedrigen und amorphe Substanzen schließlich sollten von nur geringer Festigkeit sein.

Dabei darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, daß sich Versetzungen auch gegenseitig behindern können. Wird die Fehlstellenhäufigkeit, zum Beispiel durch mechanische Beanspruchung stark erhöht, so ist eine Einschränkung der Versetzungsbeweglichkeit die Folge. Mit enger werdenden Korngrenzen (im Polykristall), erhöhter Anzahl von Gitterdefekten und steigender Unordnung im Kristall, wird das Versetzungsgleiten erschwert. Zwangsläufig muß die Härte steigen [10, 40-43, 55].

Es sollte also auch möglich sein durch den Eintrag einer äußeren, mechanischen Energie, die kristalline Probe derart in ihrer Mikrostruktur zu verändern, daß Auswirkungen auf deren elastische und plastische Eigenschaften meßbar werden.

e) Partikelgröße

Von Rumpf wurde schon früh festgestellt, daß die Teilchengröße die Partikelfestigkeit entscheidend mitbestimmt [17]. Neben der bereits erwähnten Fähigkeit, die zum Bruch notwendige Energie elastisch speichern zu können, spielt dabei die Häufigkeit der wirksamen Fehlstellen eine dominierende Rolle. Die Verarmung an Inhomogenitäten in kleinen Körnern führt zu einer Abnahme der Zahl und der Länge (Wirksamkeit) von Anrissen [6, 7]. Folglich verlangen diese wenigen, kleinen Fehlstellen höhere Spannungen zur Bruchauslösung, was die erhöhte Festigkeit kleiner Partikel erklärt.

Daher sollte also auch die Härte von einzelnen, kleinen Kristallen höher sein, als die polykristalliner Körner gleicher Größe.

Es bleibt jedoch die Frage, ob Beobachtungen aus makroskopischen Zerkleinerungsexperimenten auf Eindruckversuche im Nanometerbereich übertragbar sind. Da nämlich bei Letzteren gar keine Brüche, sondern nur plastische Verformungen erzeugt

werden, ist es durchaus möglich, daß Fehlstellen und Anrisse nur von untergeordneter Bedeutung sind. Darüberhinaus sind die bereits erwähnte Kaltverfestigung und die erschwerte Versetzungsbeweglichkeit ebenfalls mit zu berücksichtigen.

2.2. Plastische und elastische Materialeigenschaften

2.2.1. Definition des plastischen Parameters (= Härte)

Die Härte H wird gewöhnlich definiert als der Widerstand eines Materials gegenüber einer dauerhaften plastischen Verformung durch das Eindringen eines anderen, härteren Werkstoffes. Sie ist äquivalent dem mittleren Druck, der unter dem Eindringkörper herrschen muß, damit ein permanenter Eindruck geformt wird [36, 56].

H wird nach 2.6. berechnet als Quotient der maximal wirkenden Prüfkraft (F_{\max}) und der Fläche (A) der bleibenden, plastischen Verformung. Die Fläche wiederum ist eine Funktion der Eindringtiefe (h) und kann über die Geometrie der jeweils verwendeten Indenterspitze leicht ermittelt werden.

$$H = \frac{F_{\max}}{A} = \frac{F_{\max}}{f(h)} \quad (2.6.)$$

H = Härte [GPa]

F_{\max} = maximal aufgebrachte Prüfkraft [mN]

A = Fläche des Eindrucks in Abhängigkeit der Eindringtiefe [μm^2]

$f(h)$ = Flächenfunktion des Eindringkörpers

Im Laufe der technischen Entwicklung wurden die unterschiedlichsten Methoden entwickelt, um die einwirkende Kraft wie auch den verbleibenden Eindruck genau zu quantifizieren. Daraus resultierte mit der Zeit eine Vielzahl von Definitionen für den plastischen Parameter Härte, welche alle ähnlich sind, sich aber dennoch im Detail unterscheiden. Dies muß beispielsweise beim Vergleich von Literaturdaten unbedingt berücksichtigt werden.

2.2.2. Definition des elastischen Parameters (= Elastizitätsmodul)

Der Elastizitätsmodul E (= Youngscher Modul, = E-Modul) wird gemeinhin für linear-elastisches Materialverhalten definiert. Der Festkörper deformiert sich dabei nach dem Hookeschen Gesetz proportional der Materialspannung, d.h. angelegte Belastung (σ) und relative Längenänderung ($\Delta L/L_0$) stehen in linearer Abhängigkeit zueinander [57].

Der Proportionalitätsfaktor zwischen wirkender Kraft und daraus resultierender Verformung (ε) wird als Elastizitätsmodul bezeichnet.

$$\sigma = E \cdot \frac{\Delta L}{L_0} = E \cdot \varepsilon \quad (2.7.)$$

σ = Spannung [N/m^2]

E = Elastizitätsmodul [GPa]

ΔL = Längenänderung [m]

L_0 = ursprüngliche Länge [m]

$\Delta L/L_0 = \varepsilon$ = relative Längenänderung [] oder [%]

Es ist zu beachten, daß der E-Modul nur bei konstanter Temperatur und für linear-elastisches Verhalten in der oben dargestellten Form definiert ist. Elastisch-plastische Materialien dagegen deformieren sich oberhalb der Fließgrenze (σ_F) nicht mehr rein elastisch.

Für Indentversuche nach dem Kraft-Eindringtiefen-Verfahren kann obige Definition demnach nicht angewendet werden, da die dort gemessene Verformung sowohl elastische als auch plastische Anteile enthält. Diese müssen zunächst getrennt werden.

Anhand der im Eindruckexperiment gewonnenen Diagramme kann der Elastizitätsmodul wie folgt berechnet werden [5, 16, 36]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.8.)$$

E_r = reduzierter Elastizitätsmodul (ohne Berücksichtigung der Spitzenverformung) [GPa]

S = Kontaktsteifigkeit der Probe (= Stiffness), berechnet aus der Steigung der Tangenten an den Entlastungsschenkel der Kraft-Weg-Kurve im Punkt F_{\max} (siehe *Abb. 2.8.*) [$\mu\text{N/nm}$]

A = Eindruckfläche des Indenters auf der Probe [μm^2]

Im nach *Gleichung 2.8.* ermittelten, sogenannten reduzierten E-Modul ist die elastische Deformation, welche die Meßspitze während des Materialkontaktes erfährt noch nicht berücksichtigt. Zwar wird die Verformung eines harten Eindringkörpers (meist Diamant) relativ gering sein, jedoch ist sie nie gänzlich zu vernachlässigen. Dieser Einfluß kann aber über 2.9. eliminiert werden, so daß man zum tatsächlichen Youngschen Modul einer Probe gelangt.

$$E_S = \frac{1 - (v_S)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_I)^2}{E_I}} \quad (2.9.)$$

E_S = Elastizitätsmodul der Probe [GPa]

E_I = Elastizitätsmodul des Eindringkörpermaterials (z.B. 1140 GPa für Diamant [58, 59]) [GPa]

v_S = Poisson-Zahl (= Querkontraktionszahl) der Probe (geschätzt) []

v_I = Poisson-Zahl (= Querkontraktionszahl) des Eindringkörpermaterials (z.B. 0,07 für Diamant [16, 59]) []

Da instrumentierte Eindringversuche heute nahezu ausschließlich mit Diamantspitzen durchgeführt werden, wird der elastische Anteil des Indenters an der Verformung nur noch selten berücksichtigt. Es wird also in der Literatur fast immer der reduzierte E-Modul angegeben, da sich Unterschiede in den Meßwerten nur bei Verwendung eines anderen Spitzenmaterials ergeben würden. Aus diesem Grund sind auch alle in dieser Arbeit berechneten elastischen Parameter stets reduzierte E-Modul-Werte.

Elastische Kennwerte, welche aus Indentexperimenten gewonnen werden, sind qualitativ mit den ermittelten Ergebnissen alternativer Bestimmungsmethoden (z.B. uniaxiale Zugbelastung, Ultraschallanregung) vergleichbar; es liegt ihnen jedoch eine vollkommen unterschiedliche Beanspruchungsart zugrunde. Daher sollte in diesem Zusammenhang zweckmäßiger vom elastischen Eindringmodul oder vom abgeleiteten E-Modul aus dem Kraft-Eindringtiefen-Verfahren gesprochen werden [13, 36].

2.2.3. Meßmethoden

2.2.3.1. Klassische Verfahren

Zu den früh entwickelten, klassischen Methoden zur Bestimmung der Härte gehören die Ritzverfahren. Dabei wurden vor allem Minerale durch Anritzen mittels eines harten Materials beansprucht. Die Tiefe der entstehenden Kratzer erlaubt eine qualitative Einteilung der Kristalle nach ihrer mechanischen Widerstandsfähigkeit. Die so von Mohs und Breithaupt aufgestellten Härteskalen reichen von weichem Talkum (Härtegrad 1) bis zum Diamant (Härtegrad 10) und werden vor allem in der Mineralogie und Geologie verwendet [60, 61]. Des weiteren werden Kratztests in Form von Verschleißprüfungen zur Untersuchung von Reibung, Abriebfestigkeit u.Ä. durchgeführt.

Daneben werden zur Härtemessung auch sogenannte dynamische Verfahren eingesetzt. Zu diesen gehören die Schlag-, Fall- und Rücksprunghärteprüfung. Hierbei läßt man einen Fallkörper (z.B. einen Hammer), dessen Spitze vorzugsweise aus Diamant besteht, aus definierter Höhe auf die Probenoberfläche einschlagen. Die Härte kann dann über die einwirkende Energie und den zurückbleibenden Eindruck quantifiziert werden. Ebenso ist eine Auswertung über die Höhe der elastischen Rückfederung des Hammers möglich [5, 62].

Seit Tabor 1948 den Deformationsprozeß bei Eindrückversuchen eingehend beschrieb [63], haben sich eine Vielzahl von statischen Verfahren etabliert. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß ein Eindringkörper mit definierter Kraft senkrecht in das Testmaterial gepreßt wird. Nach Rücknahme der Prüfkraft kann der verbleibende Eindruck mikroskopisch ausgemessen und unter Einbezug der Indentergeometrie die Fläche bestimmt werden. Anschließend wird nach *Formel 2.6.* die Härte berechnet. Sämtliche statischen Methoden laufen nach diesem Prinzip ab; sie unterscheiden sich lediglich durch das Material der Spitze (Stahl, Wolframcarbid, Diamant) sowie deren Form (kugelig, kegelförmig, pyramidal). Ein wesentlicher Nachteil dabei ist die Tatsache, daß die Eindruckfläche erst nach Prüfkraftrücknahme optisch bestimmt wird. Daher können elastische Anteile an der Verformung nicht berücksichtigt werden und man erhält nur Aussagen zum plastischen Verhalten [36, 62]. Außerdem stoßen optische Auswerteverfahren an ihre Grenzen, sobald sehr kleine Eindrücke gefordert sind, wie z.B. bei der Charakterisierung von Kristallen oder dünner Schichten.

Die zur Zeit in der Forschung angewendeten Methoden sind quasistatische Verfahren nach dem Kraft-Eindringtiefen-Prinzip. Hier wird der Eindringkörper ebenfalls mit definierter Kraft in die Probe gedrückt und simultan der von ihm zurückgelegte Weg (= Eindringtiefe) aufgezeichnet. Anhand der gewonnenen Diagramme lassen sich nicht nur plastische, sondern auch elastische Werkstoffparameter ohne Zuhilfenahme der doch recht ungenauen optischen Auswertung bestimmen.

Es sei erwähnt, daß für statische wie auch für quasistatische Experimente Indenter gleicher Geometrie verwendet werden, was häufig zu namentlichen Verwechslungen führt.

Seit kurzem sind auch Prüfmaschinen zur kontinuierlichen dynamischen Messung der Kontaktsteifigkeit im Handel; diese werden vorwiegend zur Charakterisierung viskoelastischer und polymerer Proben eingesetzt. Hier wird das lineare Kraftsignal zusätzlich von einer oszillierenden, sinusförmigen Belastung überlagert. Dies macht es möglich, die Kontaktsteifigkeit der Probe und damit die Härte und den E-Modul in jedem Punkt der Kurve direkt zu berechnen. Des weiteren können für viskoelastische Materialien wichtige Kennwerte wie Kriech-, Speicher- und Viskositätsmodul ermittelt werden [16, 64, 65].

Da in dieser Arbeit quasistatische Verfahren zur Anwendung kamen, sollen diese im Folgenden genauer betrachtet werden.

2.2.3.2. Kraft-Eindringtiefen-Verfahren

2.2.3.2.1. Beschreibung des Verfahrens

Die Härtemessung nach dem Kraft-Weg-Verfahren (= registrierende Härteprüfung) ist durch das senkrechte Eindringen eines Körpers bekannter Form mit definierter Normalkraft in ein Prüfmaterial gekennzeichnet. Dabei werden kontinuierlich die einwirkende Kraft, der vom Indenter relativ zur Oberfläche zurückgelegte Weg sowie die Zeit aufgenommen. Aus den ermittelten Werten ergeben sich Prüfkraft-Eindringtiefen-Kurven, deren Auswertung die elastischen und plastischen Werkstoffparameter liefert. Der Prüfvorgang kann, wie in *Abb. 2.6.* kraft-, aber auch eindringtiepengeregt erfolgen.

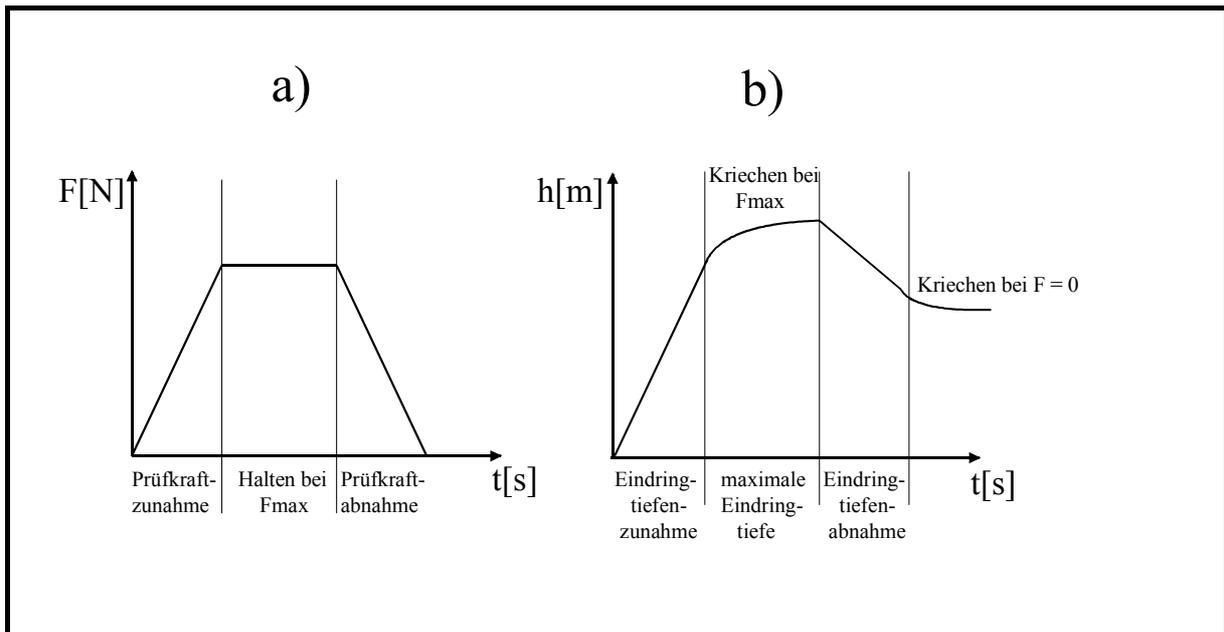


Abb. 2.6.: Schematischer Ablauf eines kraftgeregelten Prüfzyklus mit den einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Zeit (aus [13, 36])

Bei der hier gezeigten kraftgesteuerten Durchführung wird die Änderung der Prüfkraft in Abhängigkeit von der Zeit durch die Maschine selbst kontrolliert (*Abb. 2.6.a*), während die Eindringtiefe gemessen wird (*Abb. 2.6.b*). Zunächst wird die Belastung linear gesteigert, was zu einem Eindringen der Spitze in das Material führt (= Eindringtiefezunahme). Bei Erreichen der eingestellten Maximalkraft wird die wirkende Beanspruchung über einen definierten Zeitraum konstant gehalten. Dadurch können zeitabhängige plastische Effekte wie z.B. Kriechen beobachtet werden. Man erkennt sie anhand der weiteren Zunahme der zurückgelegten Wegstrecke, ohne zusätzliche Steigerung der Kraft. Anschließend sinkt bei Rücknahme der Belastung die Eindringtiefe wieder, jedoch bleibt eine plastische Verformung zurück; die Indenterspitze erreicht ihre Ausgangslage nicht mehr. Natürlich findet auch nach Beendigung der Beanspruchung ein Kriechen statt, da der Probe die Möglichkeit des Relaxierens gegeben ist. Dadurch können Spannungen im Material abgebaut werden.

Prinzipiell kann der Prüfvorgang auch eindringtieferegelt ablaufen, wobei die Maschine die Änderung des von der Spitze zurückgelegten Weges pro Zeiteinheit vorgibt. Meßgröße ist dann die zur Deformation der Probe benötigte Normalkraft. Darauf soll jedoch nicht genauer eingegangen werden, da die hier verwendete Prüfapparatur ausschließlich kraftgesteuert arbeitet.

2.2.3.2.2 Theoretische Grundlagen

Die Härte ist nach *Gleichung 2.6.* definiert als Quotient aus Prüfkraft und Eindruckfläche unter wirkender Maximalkraft.

Während einer Messung stehen jeweils Kraft und Probenwiderstand näherungsweise im Gleichgewicht, d.h. es gilt das Gesetz der proportionalen Widerstände [66], und die Härte ist von der Prüfkraft unabhängig.

Eine Darstellung der deformierten Probenoberfläche unter Last mit den zu ermittelnden Parametern zeigt *Abb. 2.7.:*

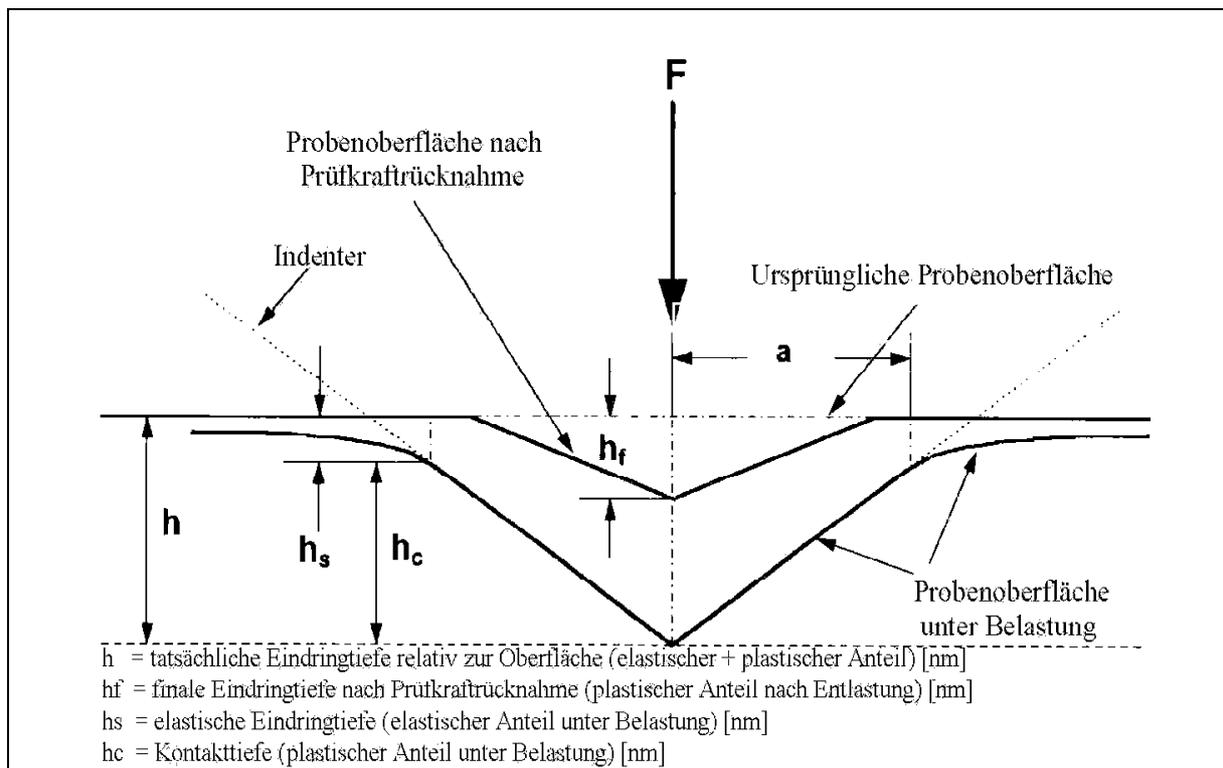


Abb. 2.7.: Darstellung eines Eindrucks im Querschnitt mit den zur Berechnung der Härte erforderlichen Parametern (nach [19])

Wie aus *Abb. 2.7.* hervorgeht, hängt die richtige Berechnung der Härte entscheidend davon ab, welche Eindringtiefe man bei der Ermittlung der Eindruckfläche zugrunde legt. So führt das Einsetzen von h in *Gleichung 2.6.* zu einer Unterschätzung der plastischen Härte, da der elastische Anteil der Verformung dabei nicht eliminiert wird. Ebenso liefert die Verwendung von h_f zu hohe Härtewerte.

Zur exakten Berechnung der plastischen Eindringhärte ist die sogenannte Kontaktfläche A_c zu bestimmen, also die Indenterfläche, die bei maximal wirkender Prüfkraft F_{\max} auch tatsächlich mit der Probe in Berührung ist. Diese kann aus der Kontakttiefe h_c (= die vertikale Distanz,

entlang der, bei maximaler Kraft, ein Kontakt zwischen Material und Spitze besteht) über die Eindringkörperform abgeleitet werden. Es gilt also der funktionelle Zusammenhang:

$$A_c = f(h_c) \quad (2.10.)$$

Die tatsächliche, vom Gerät angezeigte Eindringtiefe (h) setzt sich zu jedem Zeitpunkt der Messung aus einem plastischen (h_c) und einem elastischen Anteil (h_s) zusammen. Daher folgt:

$$h_c = h - h_s \quad (2.11.)$$

Da h direkt von der Prüfapparatur gemessen wird, muß nur noch ein Maß für die elastische Verformung h_s gefunden werden. Analysen von Oliver und Pharr [16] ergaben, daß für einen idealen, elastischen Kontakt eines Indenters mit einem Festkörper *Gleichung 2.12.* zutrifft:

$$S = \varepsilon_I \cdot \frac{F_{\max}}{h_s} \quad (2.12.)$$

S = Kontaktsteifigkeit der Probe [$\mu\text{N}/\text{nm}$]

(berechnet aus der Steigung (dF/dh) einer Tangente an den Entlastungsabschnitt der Kraft - Weg - Kurve im Punkt F_{\max})

ε_I = geometrische Konstante des Eindringkörpers []

(z.B. $\varepsilon_I = 1$ für flache Stempel, $\varepsilon_I = 0,72$ für konische Indenter)

Darin stellt S die Kontaktsteifigkeit zwischen Material und Eindringkörper dar, die direkt aus der Kraft-Weg-Kurve bestimmt werden kann.

Unter Berücksichtigung der *Gleichungen 2.11.* und *2.12.* kann nun h_c direkt angegeben werden:

$$h_c = h - \varepsilon_I \cdot \frac{F_{\max}}{S} \quad (2.13.)$$

Damit sind alle Parameter bekannt, die zur Berechnung der plastischen Eindringhärte nach Gl. 2.6. erforderlich sind.

Im Folgenden soll noch die Ermittlung des E-Modul genauer betrachtet werden.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche die beim elastischen Kontakt zweier fester Körper auftretenden Verformungen charakterisieren, gehen auf fundamentale Betrachtungen von Hertz zurück [3]. Er beschrieb die beim elastischen Stoß zweier Kugeln mit unterschiedlichem Radius wirksamen Druckspannungen.

Sneddon analysierte das Problem des Eindringens eines flachen Stempels in ein elastisches, isotropes Material und kam so zu einer generellen Beziehung zwischen Kraft (F), Eindringtiefe (h) [67]. Gleichung 2.14. zeigt diesen allgemeinen Zusammenhang, der für konische und weitere rotationssymmetrische Indentergeometrien gilt:

$$F = A^* \cdot h^m \quad (2.14.)$$

F = Kraft [μN]

h = Eindringtiefe [nm]

A^* , m = empirisch zu ermittelnde Konstanten (beschreiben den Kurvenverlauf der Entlastung je nach Material und Indentergeometrie) []

Oliver und Pharr entwickelten diese Theorie weiter und präsentierten 1992 eine neue, verbesserte Methode zur Bestimmung elastisch-plastischer Parameter [5, 16, 19]. Diese gilt außer für rotationssymmetrische auch für pyramidenförmige Spitzen [68] und wird heute am häufigsten angewendet. Für das elastische Eindringen eines Körpers in ein Material gilt demnach während der Rücknahme der Prüfkraft folgende Beziehung:

$$F = A^* \cdot (h - h_f)^m \quad (2.15.)$$

h_f = finale Eindringtiefe nach Rücknahme der Prüfkraft [nm]

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß der funktionelle Zusammenhang aus 2.15. das Entlastungsverhalten bei Eindruckexperimenten für nahezu alle Eindringkörpergeometrien und einen Großteil der getesteten Materialien hinreichend genau wiedergibt.

Folglich können in der Praxis die Meßwerte des Entlastungsabschnitts aus dem Indentversuch durch obige Funktion mittels Least-Squares-Methoden (= kleinste Fehlerquadrate) angenähert werden.

Näherungsweise geht man nun weiter davon aus, daß der obere, nahezu lineare Abschnitt der Entlastung ideales elastisches Verhalten widerspiegelt. Die Kontaktfläche bleibt also konstant, und es findet, zumindest in diesem kleinen Bereich, eine rein elastische Deformation statt. Also kann man erneut die von Oliver und Pharr entwickelte *Beziehung 2.12.* anwenden. Durch Ableitung von 2.12. nach $(h-h_f)$ erhält man so die Kontaktsteifigkeit (= stiffness) der Probe aus der Entlastungskurve als:

$$S = \frac{dF}{d(h - h_f)} \quad (2.16.)$$

Dies ist mathematisch gleichbedeutend mit dem Anlegen einer Tangente an den Entlastungsabschnitt der Kurve im Punkt F_{\max} . Die Steigung dieser Tangente entspricht dann der gesuchten stiffness. Diese wiederum wird einmal benötigt, um über *Gleichung 2.13.* die Kontakttiefe und weiter mit 2.10. und 2.6. die plastische Härte zu bestimmen.

Zum anderen läßt sich so aber auch der elastische Werkstoffparameter (E-Modul) mit Hilfe der leicht abgewandelten *Gleichung 2.8.* bzw. 2.9. berechnen als:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.17.)$$

A_c = projizierte Kontaktfläche des Eindringkörpers mit der Probe unter Maximallast [nm^2]

Die ermittelten Werte sind dabei unabhängig von der Prüfkraft. Unter der Voraussetzung, daß die projizierte Kontaktfläche des Indenters korrekt bestimmt wird, müssen auch bei Verwendung unterschiedlicher Spitzengeometrien identische E-Modulwerte resultieren.

Es sei jedoch erwähnt, daß je nach eingesetzter Kontaktfläche (tatsächliche oder projizierte)

bzw. Kontakttiefe und Auswerteverfahren in der Literatur eine Vielzahl von unterschiedlichen 'Härten' existieren.

2.2.3.2.3. Interpretation der Kraft-Weg-Kurven

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, werden zur Quantifizierung elastisch-plastischer Materialeigenschaften Meßwertkurven benötigt. Diese stellen einen Zusammenhang dar zwischen wirkender Kraft und zurückgelegter Wegstrecke des Indenters in der Probe. *Abbildung 2.8.* zeigt schematisch einen solchen, kraftgeregelten Prüfvorgang, bestehend aus je einer Be- und einer Entlastungsphase. Darin sind alle Parameter angegeben, die zur Ermittlung der gesuchten Kennwerte erforderlich sind.

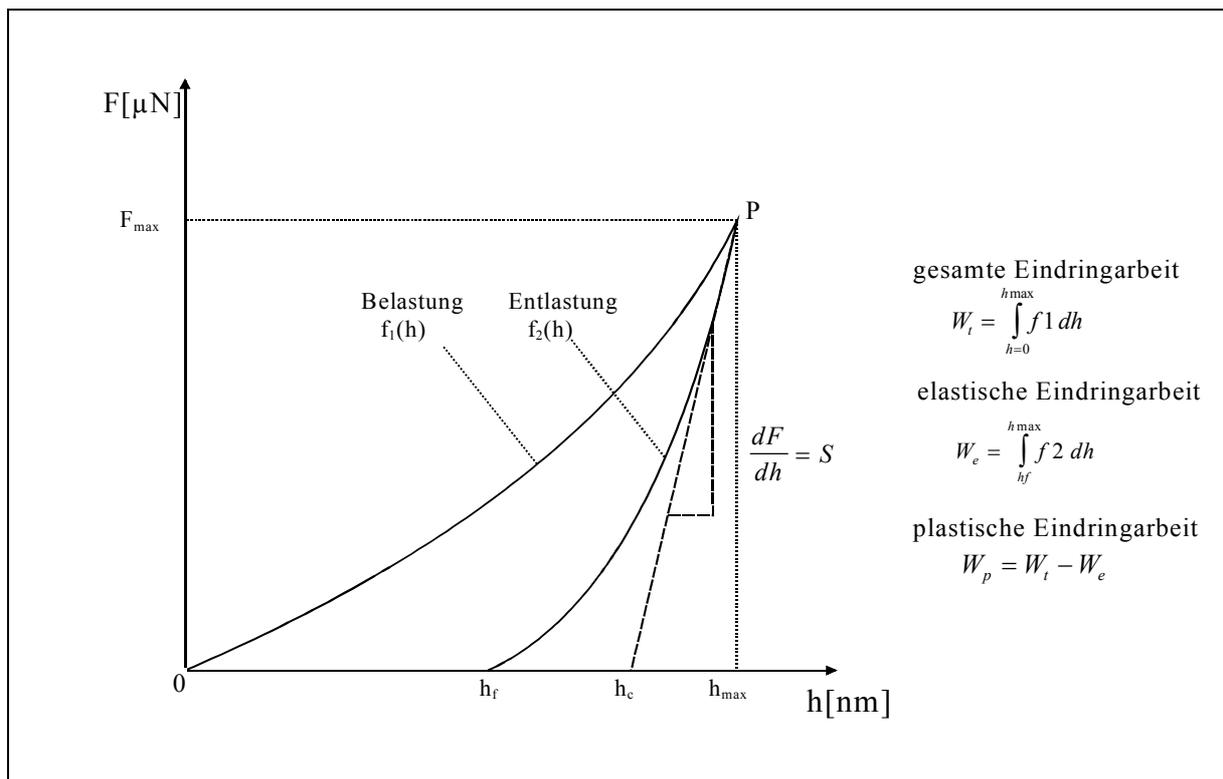


Abb. 2.8.: Prüfkraft-Eindringtiefen-Diagramm eines Eindruckexperimentes (die Darstellung von h_c entspricht einem $\epsilon_I = 1$, d.h. dem Eindringen eines flachen Stempels)

Wie die *Abbildung 2.8.* zeigt, liefert ein einziger Prüfzyklus alle drei zur Berechnung der Härte und des Youngschen Modul nötigen Größen (F_{\max} , h_c , S). Darüberhinaus ist es möglich, plastische von elastischen Anteilen an der Verformung zu trennen. Die im Laufe der Belastungsphase erzeugte Materialdeformation wird während der Entlastung nicht vollständig

zurückgebildet. Es bleibt ein permanenter Eindruck der Tiefe h_f . Dementsprechend kann die Fläche $[0Ph_f]$ als Maß für die plastische Eindringarbeit betrachtet werden. Andererseits zeigt die Probe auch elastische Rückfederung, d.h. ein Teil der Verformungsenergie ist reversibel gespeichert. Dieser wird durch die Fläche $[h_fPh_{\max}]$ repräsentiert. Die Gesamtfläche $[0Ph_{\max}]$ unter der Belastungskurve f_1 gibt also auch die gesamte Verformungsarbeit wider.

Es sei darauf hingewiesen, daß zur vergleichenden Darstellung des elastischen und plastischen Anteils nicht aufwendig integriert werden muß. Da Be- und Entlastung einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigen, lassen sich die gesuchten Flächen in guter Näherung als Dreiecke darstellen. Danach können die jeweiligen Anteile an der Verformung direkt aus dem Verhältnis der Eindringtiefen angegeben werden; z.B. ist der elastische Anteil gegeben als $(h_{\max}-h_f)/h_{\max}$, der plastische dagegen als h_f/h_{\max} (siehe auch *Anhang 9.4*).

2.2.3.2.4 Eindringkörper

Die Auswahl der Eindring Spitze richtet sich in erster Linie nach den Anforderungen, die sich aus dem Experiment selbst ergeben. Sind beispielsweise kleinste Eindrücke an dünnen Schichten zu erzeugen, so wird sich ein spitzer Indenter mit geringem Öffnungswinkel besser eignen als ein stumpfer. Bei Kratzversuchen dagegen sind aus Verschleißgründen eventuell abgerundete Eindringkörper die günstigere Alternative.

Grundsätzlich sollte das Spitzenmaterial einen hohen Elastizitätsmodul und nur minimale plastische Verformbarkeit aufweisen; es muß also äußerst spröde und hart sein, um sich während des Eindringens nur geringstmöglich zu deformieren, da dies zu Meßfehlern führen würde. Außerdem sollte der Indenter extrem abriebfest (Verschleiß) und von exakt definierter Geometrie sein.

Aus den genannten Gründen wird heute fast ausschließlich Diamant als Material gewählt, wogegen die Produktion von Saphir- und Hartmetallindentern rückläufig ist.

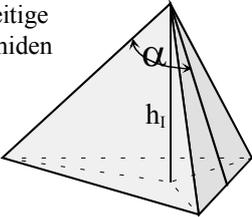
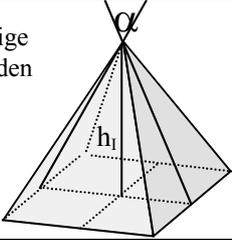
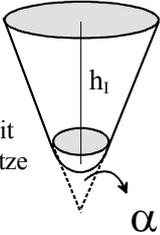
Vor allem im Mikro- und Nanometerbereich ist die Herstellung ideal geformter Spitzen sehr aufwendig. Es sind kugel- und kegelförmige Indentergeometrien, sowie drei- und vierseitige Pyramiden als Eindringkörper im Handel. Dabei zeichnen sich die kugeligen durch unterschiedliche Spitzenradien aus, während die pyramidalen durch verschiedene Öffnungswinkel charakterisiert sind.

Weiter gilt es zu berücksichtigen, daß speziell vierseitige Pyramiden (Vickers, Knoop) rein

technisch nicht exakt zu einer Spitze geschliffen werden können. Es bleibt immer eine sogenannte ‘Dachkante’ unterschiedlicher Länge zurück. Diese muß bei der Flächenberechnung berücksichtigt werden, um systematische Fehler zu vermeiden [13, 69].

Auch die Verwendung kugelliger Diamanteindringkörper ist problematisch, da wegen der Kristallstruktur des Diamanten beim Schleifen ein Vielflächler und keine ideale Kugelform entsteht [36].

In *Tabelle 2.1.* sind einige handelsübliche Indentergeometrien zusammengestellt:

Geometrie	Öffnungswinkel	Grundfläche	Bezeichnung
dreiseitige Pyramiden 	90° 142,3°	gleichseitiges Dreieck	Cube Corner (=Würfecke) [20, 70] Berkovich [70, 71]
vierseitige Pyramiden 	136° 130° bzw. 172°30'	Quadrat Raute	Vickers [36, 69, 72] Knoop [71, 72]
Kegel mit Kugelspitze 	Diverse Öffnungswinkel z.B. 120°	Kreis	Rockwell [47, 70, 71]

Tab. 2.1.: Schematische Darstellung einiger handelsüblicher Eindringkörper

Für jeden idealen Eindringkörper läßt sich nach dessen Geometrie eine Flächenfunktion definieren. Sie gibt die tatsächliche oder projizierte Fläche (A) in Abhängigkeit von der Indenterhöhe (h_I) an. Übertragen auf Eindringversuche entspricht das gerade der Kontaktfläche (A_c) im Verhältnis zur Kontakttiefe (h_c). Es gilt nach [36, 73]:

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 \quad \text{für einen idealen Vickers-, bzw. Berkovichdiamanten und} \quad (2.18.)$$

$$A_c = 2,598 \cdot h_c^2 \quad \text{für einen idealen Cube Corner Diamanten} \quad (2.19.)$$

Zwar lassen sich vor allem dreiseitige Indenter sehr gut zu einer punktförmigen Spitze schleifen, doch wird man auch mit größtem Aufwand nie einen idealen Eindringkörper herstellen können. Abweichungen der Winkel, Oberflächenfehler sowie im Laufe der Zeit durch die Beanspruchung eintretende Spitzenverrundung (= Bluten) lassen sich nicht vermeiden.

Deshalb ist eine vorherige Kalibrierung des Indenters, vor allem bei Messungen im Nanometerbereich, unumgänglich und zwingend vorgeschrieben. Die tatsächliche Flächenfunktion trägt der Spitzenverrundung durch die Einführung von Koeffizienten (C_1 - C_5) Rechnung, welche die Abweichung der Indentergeometrie von der idealen Form berücksichtigen. Man erhält so eine korrigierte Funktion der Form:

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{0,5} + C_3 \cdot h_c^{0,25} + C_4 \cdot h_c^{0,125} + C_5 \cdot h_c^{0,0625} \quad (2.20.)$$

Die Kalibrierung der Spitze wird an anderer Stelle genauer beschrieben.

2.2.3.2.5. Anforderungen an das Verfahren

Sollen elastische und plastische Materialeigenschaften im unteren Nanometerbereich gemessen werden, so wirken sich schon minimale Fehler eminent stark auf die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit des Ergebnisses aus. Die maximale Auflösung der Kraft- und Wegmessung der Prüfmaschinen erfolgt normalerweise mit Nanonewton- bzw. Picometergenauigkeit. Dies macht deutlich, daß schon geringste äußere Einflüsse das Endergebnis extrem beeinflussen können.

So gibt es eine Vielzahl von Faktoren, die während des Prüfablaufs beachtet, kontrolliert oder ausgeschaltet werden müssen. Diese sollen im Folgenden noch einmal stichpunktartig dargestellt werden, da sie in der späteren Versuchsdurchführung dringend zu berücksichtigen sind.

a) Probe

Die Probe muß eine Prüffläche aufweisen, welche die reproduzierbare Aufzeichnung von Kraft-Weg-Kurven ermöglicht. Daher sollte ihre Oberfläche horizontal ausgerichtet sein,

d.h. sie sollte mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1\%$ senkrecht zur Wirkungslinie der Prüfkraft liegen [36, 72].

Daneben ist darauf zu achten, daß die Rauheit der Probe hinreichend gering ist (maximal 5% der Eindringtiefe) [74, 75] und keine fremden Stoffe oder Kleinstpartikel adhärirt sind.

Des weiteren darf die untersuchte Oberfläche keinesfalls durch die Versuchsvorbereitung beeinflußt werden. Sowohl Kaltverformung, die z.B. durch Polieren oder Schleifen auftreten würde [72, 76], als auch Materialveränderungen in Folge von Erwärmung [41, 44, 45] müssen ausgeschlossen werden.

Außerdem muß die Probendicke ausreichend groß sein, damit die Meßergebnisse nicht durch darunterliegende, weichere Substanzen (Klebstoff) verfälscht werden [77]. Als Faustregel sollte die Probendicke mindestens das Zehnfache der maximalen Eindringtiefe betragen [36, 77].

b) Apparativer Aufbau und Prüfmaschine

Das System muß kontinuierlich Prüfkraft, Eindringtiefe und Zeit kontrollieren und aufzeichnen können. Sämtliche Komponenten der Prüfmaschine, die der Meßwerterfassung dienen, müssen vom Hersteller vorkalibriert sein oder vom Anwender selbst korrigiert werden können.

Vor allem ist es zwingend notwendig, daß der maschinelle Anteil an der Gesamtverformung (= compliance) [16, 73], wie auch die Abweichung der Spitze von der idealen Geometrie [16, 33] bei der Datenauswertung mitberücksichtigt werden können.

Das Meßgerät ist schwingungsgedämpft gegen Stoß und Erschütterung aufzustellen und auch gegen Zugluft sowie kurzzeitige Temperaturschwankungen zu schützen [36], um äußere Krafteinflüsse auszuschließen.

Ebenso muß die Prüfkraft kontinuierlich und erschütterungsfrei aufgebracht werden, damit die Oberfläche nicht durch eine Art 'Stoß' beansprucht wird.

Sämtliche beweglichen Maschinenteile bzw. Komponenten, welche an der Wegmessung beteiligt sind, müssen fest im System eingebaut sein und dürfen eine nur minimale Nachgiebigkeit (= Eigendeformation) aufweisen. Andernfalls würden sich Fehler in der tatsächlichen Eindringtiefe ergeben.

Die Testsubstanz selbst soll ebenfalls fest auf dem Probenhalter aufliegen, um ein Nachgeben oder Kippen zu vermeiden [36, 72].

c) Versuchsdurchführung

Vor jeder Inbetriebnahme, aber auch nach längeren Meßpausen, muß sichergestellt sein, daß die einmal ermittelte Indenterflächenfunktion und die Maschinennachgiebigkeit noch den realen, momentanen Verhältnissen entsprechen. Daher muß von Zeit zu Zeit eine Neukalibrierung der Spitze sowie des Prüfgerätes erfolgen, um zum Beispiel ihrer zunehmenden Verrundung Rechnung zu tragen [69, 78].

Während des Prüfvorganges muß eine konstante Temperatur ($23\pm 5^\circ\text{C}$) sowie eine gleichmäßige Luftfeuchte ($<50\%$) gewährleistet sein. Sowohl übermäßige Hitze, als auch hohe Feuchte können das Probenmaterial an der Oberfläche verändern [79]. Darüberhinaus kann das überaus empfindliche Wegmeßsystem schon durch minimale Temperaturschwankungen gestört werden. Dadurch ergibt sich eine thermisch induzierte Drift des Eindringkörpers, die nur schwer zu kontrollieren ist [36, 73].

Die Bestimmung der Kontakttiefe beginnt am sogenannten Nullpunkt. Dieser repräsentiert die erste Berührung des Indenters mit der Probenoberfläche und muß mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bezogen auf die Eindringtiefe bestimmt werden können [74, 75].

Gewonnene Datensätze sind nur dann vergleichbar, wenn der Prüfzyklus nach standardisierten, immer gleichen Bedingungen abläuft. Dabei ist darauf zu achten, daß die Härte von der Deformationsgeschwindigkeit abhängt [38, 49]. Demnach muß die Belastungsrate (dF/dt) nach Möglichkeit konstant gehalten werden, um eine annähernd gleiche Verformungsrate zu gewährleisten. Auch Haltephasen, die dem getesteten Material die Gelegenheit zum plastischen Kriechen und Relaxieren geben, müssen von gleicher Dauer sein, da sie plastische und elastische Kennwerte stark beeinflussen können [38].

Schließlich sollte noch darauf geachtet werden, daß möglichst homogene und unveränderte Prüfflächen untersucht werden. Dementsprechend muß bei der Erzeugung eines Eindrucks ein Mindestabstand vom Rand der Probe eingehalten werden. Damit die Meßwerte nicht durch die plastische Verformung eines vorangegangenen Indents verfälscht werden, wird eine Entfernung von minimal fünf Eindruckdiagonalen zwischen den einzelnen Indents eingehalten.

Gelingt es, die genannten Einflußfaktoren auf Härte und Elastizität auszuschalten bzw. zu kontrollieren, so ist es möglich, reproduzierbare Ergebnisse mit hoher Genauigkeit zu erhalten.

3. Arbeitshypothese

Die in der pharmazeutischen Technologie häufig eingesetzten, partikulären Feststoffe zeigen ausgeprägtes elastisch-plastisches Materialverhalten. Dabei sind, je nach Kristall- bzw. Mikrostruktur der Probe, zum Teil erhebliche Unterschiede der mechanischen Parameter erkennbar. Weiter hat die Druckbeanspruchung von Einzelkörnern ergeben, daß das Bruchverhalten in hohem Maß von deren Partikelfestigkeitswerten mitbestimmt wird. Betrachtet man die enge Verwandtschaft von zerkleinerungstechnischen Stoffeigenschaften und elastisch-plastischen Parametern, so werden die Bedingungen für eine erfolgreiche Zerkleinerung und letztlich das Mahlergebnis von diesen Kennwerten selbst abhängen.

Bislang ist die Messung von elastischen und plastischen Werkstoffparametern noch weitestgehend auf den makroskopischen Bereich beschränkt oder nur an ideal geformten, glatten Proben realisiert.

Mit Hilfe der in den letzten Jahren entwickelten 'Nanoindenttechnik' können solche mechanischen Kennwerte nun auch im Mikro- und Ultramikrometerbereich bestimmt werden. Nach eingehender Kalibrierung der Prüfmaschine sollte es demnach möglich sein, reproduzierbar Kraft-Eindringtiefen-Diagramme zu gewinnen, aus denen Werte für die Härte und die Elastizität der Probe abzuleiten sind.

Als Modellsubstanzen dienen dabei verschiedene kristalline Schüttgüter, die in der Verfahrenstechnik und der pharmazeutischen Industrie ubiquitär eingesetzt werden (Calciumcarbonat, Natriumascorbat, Saccharose, Natriumchlorid).

Da Eindruckexperimente bislang überwiegend an idealen Oberflächen durchgeführt wurden, ist es Ziel der Arbeit, zunächst ein Versuchsdesign zu etablieren, welches auch für natürlich gewachsene, unregelmäßig geformte Kristalle hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Gelingt dies, so können für die untersuchten Partikel Härte und E-Modul sowie elastische und plastische Anteile an der Materialverformung berechnet und quantitativ eingeordnet werden. Makroskopisch ermittelte Literaturdaten sollten dann mit den im Indentversuch gewonnenen Werten übereinstimmen oder zumindest qualitativ im Einklang stehen.

Darüber hinaus müßte es möglich sein, weitere plastische Phänomene wie Ribbildung, kaltes Fließen (= Kriechen) oder Materialaufhäufung anhand der Kraft-Weg-Kurven bzw. der elektronenmikroskopischen Bilder zu identifizieren.

Frühere Untersuchungen an Einzelpartikeln haben gezeigt, daß die Bruchfestigkeit von der Teilchengröße abhängt. Dabei werden die verminderte Fähigkeit der elastischen Energiespeicherung im Korn sowie die sinkende Anzahl wirksamer Fehlstellen und Anrisse für die zunehmende Festigkeit kleiner Partikel verantwortlich gemacht. Dieser Zusammenhang sollte im Eindringversuch nur dann analog gelten, sofern selbst Risse und Brüche induziert werden bzw. falls die Zahl der Fehlstellen die Kraft-Weg-Kurve merklich beeinflusst. Da jedoch Eindrücke meist auf ausgewählten, idealen Flächen ausgeführt werden und das deformierte Volumen recht klein ist, darf angenommen werden, daß der Einfluß der Partikelgröße auf die Nanohärte eine untergeordnete Rolle spielt.

Vielmehr sollte eine externe Materialbeanspruchung den plastischen Parameter verändern. Der Eintrag von mechanischer Arbeit in das System wird zwangsläufig zu einer Kaltverfestigung der Probe führen. Wie erste Experimente gezeigt haben, bewirkt die Zerkleinerung von Pulvern in Kugelmühlen eine derartige Veränderung der Kristall- bzw. Mikrostruktur, daß ein deutlicher Härteanstieg sichtbar wird. Demzufolge muß die drastische Beanspruchung und Energiezufuhr in Luftstrahlmühlen die plastische Materialantwort der Partikel signifikant beeinflussen.

Es ist für viele ideale Einkristalle bekannt, daß die mechanischen Eigenschaften durch die Gitterstruktur determiniert werden. Dementsprechend ist oft eine Anisotropie der Härte je nach Eindruckfläche und Beanspruchungsrichtung zu beobachten. Betrachtet man jedoch den relativ symmetrischen Kristallaufbau der verwendeten Feststoffe, so ist ein Einfluß der untersuchten Partikelfläche auf die plastisch-elastischen Parameter unwahrscheinlich. Außerdem wird die Tatsache, daß nicht ideale, sondern natürliche, unregelmäßig geformte Kristalle untersucht wurden, eine hohe Streuung der Meßwerte zur Folge haben. Diese kann eventuell auftretende minimale Härteunterschiede in Abhängigkeit von der jeweiligen Beanspruchungsrichtung maskieren.

4. Material und Methoden

4.1. Material

4.1.1. Amorphe Materialien

Die Kalibrierung und anschließende Validierung der Prüfmaschine erfordern die Verwendung spezieller Referenzmaterialien. Diese zeichnen sich durch sehr gut untersuchte physikalische und mechanische Eigenschaften aus.

Für die Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit und der Flächenfunktion des Eindringkörpers wurde Quarzglas (= fused silica) ausgewählt. Dieses amorphe und damit isotrope Material wird aufgrund seines bekannten Elastizitätsmodul weltweit als Kalibrierstandard eingesetzt.

Ein weiterer Vorteil liegt in der fehlenden Kristallinität des geschmolzenen Glases begründet. Als Folge ist keine Richtungsabhängigkeit der Härte und Elastizität zu beobachten, wodurch eine Orientierung der Probe, z.B. nach Netzebenen, entfallen kann.

Darüberhinaus zeigen amorphe Systeme keine Gitterdefekte wie Fehlstellen, Versetzungen und Ähnliches; es handelt sich um sehr homogene Körper, deren elastisch-plastische Parameter innerhalb des Materials nur geringen Schwankungen unterliegen. Eine Beanspruchung während der Probenvorbereitung durch Schleifen oder Polieren führt zu keiner Verfestigung des Standards. Demzufolge sind die Härte und der E-Modul bei amorphen Materialien unabhängig von der Eindringtiefe (bzw. Prüfkraft), was essentiell für die Kalibrierung ist [5, 16].

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Gerätekalibrierung wurde als weitere Referenzsubstanz poliertes Fensterglas eingesetzt. Auch hierbei handelt es sich um ein amorphes Material, das die gleichen Vorteile wie Quarz aufweist. Typische Spezifikationen der beiden Standards sind in *Tabelle 4.1.* wiedergegeben:

Standard	Härte H [GPa]	E-Modul E_r [GPa]	Poisson-Zahl ν_s []	Lieferant (L) Hersteller (H)
Quarzglas (fused silica)	8,8-9,2 (Literaturangabe) [80-82]	69,6 (Literaturangabe) [16, 73]	0,17-0,20 (Literaturangabe) [16, 80, 83]	Hysitron Inc., Minneapolis, USA, (L)
Poliertes Fensterglas	6,49 (Rundversuch*)	78,12 (Rundversuch*)	0,23 (Literaturangabe) [16, 83]	Philips Inc., Eindhoven, Niederlande, (H)

Tab. 4.1.: Elastisch-plastische Literaturdaten der verwendeten Standardsubstanzen

(Anm.: Die mit * gekennzeichneten Daten sind Mittelwerte aus einem von der Firma Surface, Hückelhoven im Jahr 2000 durchgeführten Rundversuch, an dem europaweit elf Forschungseinrichtungen teilnahmen).

4.1.2. Viskoelastische Klebstoffe

Bei Eindruckexperimenten nach dem Kraft-Weg-Verfahren können nur dann sinnvolle Meßergebnisse gewonnen werden, wenn der untersuchte Werkstoff absolut starr auf dem Probenhalter aufliegt [36]. Jedes Verkippen der Kristalle hätte eine unkontrollierte Vergrößerung der Eindringtiefe zur Folge, ein elastisches Nachgeben der Unterlage würde die Berechnung des E-Modul verfälschen [5, 77]. Daher sollten idealerweise nur extrem harte und unelastische Stoffe zur Befestigung der Probe verwendet werden.

Die Auswahl des Klebstoffes zur Fixierung der Partikel richtete sich also in erster Linie nach dessen Härte und Elastizität. Allerdings spielt auch die Viskosität eine entscheidende Rolle. Zu dünnflüssige Klebstoffe neigen dazu, sich aufgrund von Kapillareffekten an der Kristallwand hochzuziehen, um dann auf der Oberfläche zu spreiten. In diesem Fall ist eine Härtemessung sinnlos, da der Indenter nicht mehr in das eigentliche Teilchen eindringen kann. Außerdem darf der verwendete Leim nicht zu viskos und zu schnell aushärtend sein, damit die horizontale Ausrichtung der Kristalle unter dem Stereomikroskop möglich ist.

Unter Berücksichtigung der genannten Anforderungen kamen die zwei in *Tabelle 4.2.* aufgelisteten Klebstoffe in die engere Auswahl:

Klebstoff	Spezifikation des Herstellers [84, 85]	Hersteller
Norland Optik Kleber NOA 81	Flüssiger, UV-härtender ($\lambda_{\max} = 365\text{nm}$) Einkomponentenklebstoff $E = 1,41\text{GPa}$, Scherfestigkeit = $0,021\text{GPa}$	Lubrical GmbH, Horneburg
UHU Plus Endfest 300	Zweikomponenten-Epoxidharz-Klebstoff Festigkeit = $0,018-0,03\text{GPa}$	UHU GmbH, Bühl

Tab. 4.2.: Herstellerspezifikationen der zur Fixierung der Kristalle möglichen Klebstoffe [84, 85]

In Vorversuchen und ersten Messungen erwies sich der Zweikomponenten-Klebstoff als härter und spröder (siehe *Kapitel 5.4.*), weshalb er für die weiteren Untersuchungen ausgewählt wurde.

Dennoch sei erwähnt, daß die Härte des unterliegenden Klebers um circa eine Zehnerpotenz niedriger ist als die der getesteten Proben. Demzufolge ist ein Einfluß auf die ermittelten elastisch-plastischen Kennwerte nie ganz auszuschließen. Dies sollte vor allem bei der Versuchsvorbereitung und -durchführung berücksichtigt werden (siehe auch *Kapitel 4.2.3.4.*).

4.1.3. Kristalline Materialien

Zur Verifizierung der Gerätekalibrierung wurde Silizium als weiteres, gut untersuchtes, jedoch kristallines Material eingesetzt. Dabei handelte es sich um einen (100)-orientierten Einkristall, dessen Oberfläche zuvor einer Ätzpolitur unterworfen wurde. Das Silizium wurde wegen seiner speziellen, problematischen, aber bekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Oxidschicht auf der Oberfläche [86, 87], Phasentransformation unter Kompression [5, 86]) als Standard für den Rundversuch der Firma Surface, Hückelhoven ausgewählt.

Alle weiteren vorgestellten Schüttgüter sind in pharmazeutischen Formulierungen weitverbreitet, wo sie als Wirk- oder Hilfsstoffe vielfältig zum Einsatz kommen. Darüberhinaus wird Kalksteinmehl (Calciumcarbonat) bei verfahrenstechnischen Problemstellungen als gängige Modellsubstanz verwendet.

Im Einzelnen wurden folgende Materialien untersucht:

- Silizium Einkristall (100)- Fläche (Surface, Hückelhoven)
- Naturreines, gemahlenes Calciumcarbonat ‘CRISCARB V 130[®]’ (Eduard Merkle GmbH & Co. KG, Blaubeuren-Altental)
- Natriumascorbat (Vitamin C, Na-Salz) ‘Sodium Ascorbate Type AG’ (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, Schweiz)
- Natriumchlorid ‘Natrium chloratum’ (Caesar & Loretz GmbH, Hilden)
- Saccharose ‘Kristallzucker fein/KF 1016’ (Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt)

Die ausgesuchten Partikelkollektive sind allesamt kristalliner Natur. Des weiteren wurde darauf geachtet, daß die Schüttgüter, bis auf eventuelle Mahlungen und Siebungen der Hersteller, unbehandelt, also in ihrer ursprünglichen Form vorlagen.

Alle Materialien unterscheiden sich neben ihrer chemischen Zusammensetzung vor allem in ihren physikalischen Eigenschaften. Dabei wurde besonders berücksichtigt, daß hinsichtlich der kristallographischen Struktur und der mechanischen Eigenschaften ein möglichst großes, natürliches Spektrum abgedeckt wird.

Table 4.3. zeigt die wichtigsten physikalischen Parameter der kristallinen Proben:

Substanz	Feststoffdichte [g/cm ³]	Kristallsystem	Mohs-Härte []	Härte H [GPa]	E-Modul E _r [GPa]
Silizium	2,329 [88]	kubisch [5, 89]	7 [88]	9,0-16,6 [33, 86]	130-200 [5, 33, 58]
Calcium-carbonat	2,700 [90, 91]	rhomboedrisch [89]	3-3,5 [88, 90, 91]	1,43-4,69 [7, 92]	72,7-95,8 [58, 93]
Natrium-ascorbat	1,826 [94]	orthorhombisch [95]	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt
Natrium-chlorid	2,165 [58, 88]	kubisch [50, 88]	2-2,5 [88, 90]	0,18-0,77 [10, 54]	35,5-37,8 [58]
Saccharose	1,588 [96]	monoklin [96]	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt

Tab. 4.3.: Physikalische Literaturdaten der verwendeten Materialien

4.2. Methoden

4.2.1. Charakterisierung der Materialien

4.2.1.1. Klassieren und Partikelgrößenanalyse

Zur Untersuchung der Korngrößenabhängigkeit von Härte und Elastizität ist es nötig, das Schüttgut in einzelne Partikelfractionen aufzutrennen. Die Klassierung erfolgte in einer ‘Retsch Analysensiebmaschine AS 200’ (Retsch GmbH & Co. KG, Haan). Dabei wird das Pulver in einem Siebturm über genormte Analysensiebe mit definierter Maschenweite in die gewünschten Kornklassen aufgespalten. Es wurden Fraktionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von jeweils etwa 100 μm , 250 μm und 500 μm erzeugt.

Anschließend wurde die Siebung mittels einer Partikelgrößenanalyse an einem Coulter[®] LS 230 (Coulter Electronics GmbH, Krefeld) überprüft. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Laserlichtstreuung (Laser-Streulicht-Analyse LSA), also der Ablenkung von Lichtwellen durch Brechung, Reflexion und Beugung an kleinen Partikeln.

Nach der Fraunhofer-Theorie hängen Beugungswinkel und Intensität des abgestrahlten Lichtes von der Teilchengröße ab.

Ein aufgeweiteter Laserstrahl ($\lambda=750\text{nm}$) wird hier an begrenzenden Teilchenflächen gestreut. Durch Interferenz entstehen charakteristische Beugungsmuster, die über Fourier-Linsen auf das Detektorsystem fokussiert werden. Dort kann die winkelabhängige Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes gemessen und direkt in die Partikelgröße umgerechnet werden [97].

Der Meßbereich des Coulter[®] LS 230 liegt zwischen 0,04 μm und 2000 μm . Die Auswertung erfolgt für Teilchen, die größer sind als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes nach der Fraunhofer-Theorie. Im Größenbereich von 0,04 μm und 0,4 μm liefert die eingebaute PIDS-Anordnung (Polarisations-Intensität bei Differentieller Streuung) bessere Ergebnisse bei der Bestimmung des Feinanteils [98].

Als Suspensionsmittel müssen inerte, flüssige Medien verwendet werden, in denen sich der Feststoff während einer Messung nicht löst. Daher wurde für Calciumcarbonat Wasser, für Natriumascorbat Isopropanol 99% [V/V] als Dispersionsmittel ausgewählt.

4.2.1.2. Mikroskopische Charakterisierung

Die Auswahl der geeigneten Kristalle, deren optische Charakterisierung sowie die horizontale Ausrichtung der Probenoberflächen wurden unter einem Stereomikroskop des Typs Olympus SZ 1145 (Olympus Optical Co., Hamburg) vorgenommen.

Zur lichtmikroskopischen Betrachtung und Ausmessung der Kristalle wurde zusätzlich eine digitale Kamera (Olympus Camedia C-3040 Zoom) auf das Okular aufgesetzt. Die Aufnahmen wurden durchwegs mit maximaler Vergrößerung (= 110fach) und automatischer Belichtung durchgeführt.

Für die eigentliche Beurteilung der Oberflächenstruktur und -rauheit reicht die Auflösung eines konventionellen Mikroskops nicht aus. Daher muß man auf leistungsstärkere Vergrößerungsverfahren zurückgreifen.

Alle rasterelektronenmikroskopischen (REM) Bilder entstanden am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg. Die Abbildungen wurden an einem Zeiss DSM 962 (Carl Zeiss GmbH, Oberkochen) angefertigt.

Eine noch höhere laterale und vertikale Auflösung, z.B. zur detaillierten Darstellung der Oberflächentopographie, läßt sich mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (= atomic force microscopy, AFM) erreichen. Dieses Verfahren ist außerdem weniger arbeits- und zeitaufwendig und wird in *Kapitel 4.2.3.1.1.* näher erläutert.

4.2.1.3. Kristallstrukturanalyse

Calciumcarbonat zeigt in der Natur polymorphes Verhalten, d.h. es kann in verschiedenen Kristallmodifikationen auftreten. Je nach Koordination der An- und Kationen unterscheidet man zwischen Aragonit-, Calcit- und dem Vaterittyp [50, 99]. Die abweichende Anordnung der Ionen im Kristall führt nicht nur zur Ausbildung unterschiedlicher Raumgitter, auch die elastisch-plastischen Parameter differieren. So zeigt Calcit eine Mohs-Härte von 3, während die des Aragonit 3,5 beträgt [88].

Aus diesem Grund war zur Klärung der vorliegenden Modifikation eine kristallographische Analyse notwendig.

Die Pulverdiagramme wurden am Institut für Mineralogie der Universität Würzburg an einem Philips PW 1729 Röntgendiffraktometer (Philips Electronics N.V., Eindhoven, Niederlande) erstellt. Dieses arbeitet nach dem Prinzip der Bragg-Brentano-Fokussierung, bei der sich Röntgenröhre, Probe und Detektor auf einem veränderlichen Fokalkreis befinden [97]. Über die Beschleunigung von Elektronen (Beschleunigungsspannung = 40kV) wird bei deren Auftreffen auf eine Kupferanode ein charakteristisches Strahlungsspektrum emittiert. Aus diesem wird die monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge 1,5418nm ($\text{CuK}\alpha$) herausgefiltert und auf die pulverförmige Probe gelenkt [100]. Aufgrund ihres periodischen, dreidimensionalen Aufbaus sind Kristalle in der Lage, das eingestrahlte Licht zu beugen. Die an den einzelnen Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen werden am Detektor (Szintillationszähler) registriert. Dabei entstehen charakteristische Beugungsmaxima nur dann, wenn die abgestrahlten Lichtwellen in Phase laufen. Nach der Braggschen Modellvorstellung stehen die Beugungswinkel, bei denen sich die reflektierten Lichtwellen zu maximaler Intensität überlagern in direktem Zusammenhang mit dem Netzebenenabstand. So erhält man ein für jedes kristalline Material typisches Beugungsspektrum in Abhängigkeit von dessen Gitterstruktur [101].

Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe der MDI-Jade 5 Software (Jade Materials Data Inc., Livermore, USA) erstellt. Die qualitative Auswertung erfolgte über die Pulver-Beugungs-Datei PDF-2 (Powder Diffraction File) des Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA (JCPDS). Diese Referenzdatenbank enthält Pulverdiagramme von über 50000 Standardsubstanzen; durch den Vergleich der stärksten bzw. der ersten acht Reflexe kann so ein kristallines Schüttgut eindeutig einer Referenz zugeordnet werden [101].

4.2.2. Luftstrahlmahlung

Ein Hauptziel der Arbeit war es, den Einfluß mechanischer Beanspruchung auf die elastisch-plastischen Materialeigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden die Schüttgüter, neben der kombinierten Druck-Schubbelastung seitens des Herstellers während der Förderung und der Zerkleinerung in Kugelmühlen, auch in einer Luftstrahlmühle prallbeansprucht.

Zum Einsatz kam dabei eine umgebaute und instrumentierte Labormühle vom Typ Fryma JMRS 80 (Fryma-Maschinenbau GmbH, Rheinfelden). Über einen Injektor wird das Aufgabegut mit einem Druck von 2 bar in die zylinderförmige Mahlkammer eingebracht.

Dort wird es vom Treibstrahl (1,5 bar) der fünf schräg (45°) angeordneten Strahldüsen erfaßt und auf mehrere 100m/s beschleunigt. Dabei prallen die Teilchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Relativgeschwindigkeiten aufeinander und werden zerkleinert. Anschließend findet ein Sichtprozeß statt, in dem feine Partikel auf einer spiralförmigen Flugbahn nach innen getragen werden und über ein sogenanntes Tauchrohr die Mühle verlassen [9].

In einer Spiralstrahlmühle erfolgt die Beanspruchung durch die beim Teilchenstoß ausgetauschte Stoßenergie. Die hohen Endgeschwindigkeiten des Mahlgutes führen zu enormen Beanspruchungsintensitäten, was zu extremen plastischen Deformationen und der Entstehung von Gitterdefekten führen sollte. Selbst wenn die Energie für eine Zerkleinerung nicht ausreichen sollte, so kann das hohe Ausmaß der Verformung dennoch zu einer deutlichen Veränderung der elastisch-plastischen Parameter führen.

4.2.3. Messung elastisch-plastischer Parameter mittels TriboScope™

4.2.3.1. Aufbau des TriboScope™

4.2.3.1.1. Rasterkraftmikroskop-Basis

Der zugrunde liegende Meßaufbau verbindet zwei bekannte Technologien; er kombiniert die Vorteile der Rasterkraftmikroskopie (AFM) hinsichtlich der exzellenten lateralen und vertikalen Auflösung mit der Möglichkeit, Eindruckexperimente im Nanometerbereich an ein und derselben Prüfapparatur durchzuführen. Damit ist es möglich, die Härte und Elastizität eines Feststoffs zu bestimmen und gleichzeitig dessen Oberfläche vor und nach Erzeugung des plastischen Eindrucks zu beurteilen.

Das komplette Meßsystem befindet sich während der Versuchsdurchführung auf einer schwingungs isolierten Trägerplatte (35cm×35cm) mit einer Eigenschwingfrequenz von 1-2 Hz. Die Platte selbst ist über vier Gummiexpander (Durchmesser 10mm; Pfister und Pfrang, Waldbüttelbrunn) mittels eines Seilzuges an der Raumdecke befestigt [102]. Dadurch können unerwünschte Vibrationen, Gebäudeschwingungen oder störende Erschütterungen minimiert werden. Um den Einfluß von akustischen Schwingungen auszuschließen, ist die Prüfmaschine von einer Plexiglashaube umgeben. Diese dient neben der Schallisolierung gleichzeitig dem Schutz vor Zugluft und kurzzeitigen thermischen Schwankungen, welche ein

Driften der Meßspitze verursachen würden.

Basis des Versuchsaufbaus ist ein NanoScope™ Contact Atomic Force Microscope, das über einen NanoScope™ E Controller (Veeco Instruments GmbH, Mannheim) angesteuert wird. Darauf festgeschraubt wird ein piezoelektrischer Röhren-Scanner AS-V130 ('Scanner J') mit einem lateralen Scanbereich von $125\mu\text{m}\times 125\mu\text{m}$ und einem vertikalen Scanbereich von $5\mu\text{m}$. Dabei handelt es sich um einen sogenannten 'vertical engage scanner', der während der Annäherung der Meßspitze an die Probe Drift und seitliche Bewegungen automatisch eliminiert. Dadurch ist es möglich, einmal ausgewählte Oberflächenareale oder auch erzeugte Eindrücke wiederholt mit hoher Präzision zu lokalisieren. Der Scanner wird in regelmäßigen Abständen mit Hilfe der Kalibriergitter des Herstellers neu kalibriert [103].

Am oberen Ende des Röhrenscanners ist ein magnetisches Plättchen eingearbeitet, auf dem der metallische Proben­träger befestigt wird.

Über einen Schrittmotor kann der Scanner zur groben Annäherung von Eindringkörper und Kristalloberfläche in z-Richtung schnell bewegt werden. Die Feineinstellung bis zum Erreichen des Nullpunktes (= setpoint) sollte jedoch mit möglichst niedriger Geschwindigkeit erfolgen ($< 2\mu\text{m/s}$), um die Probe nicht durch eine Art 'Stoß' zu beanspruchen. Daher wird die endgültige Annäherung der Spitze bis zum Kontakt vom Rechner über die spannungsabhängige Ausdehnung des Piezoelementes gesteuert.

Die beschriebene Rasterkraftmikroskop-Basis dient also lediglich der Annäherung von Probe und Indenter. Zusätzlich kann damit die Kristalloberfläche gezielt abgerastert werden und so, in Verbindung mit einem geeigneten, höhensensitiven Meßkopf, ein Topographiebild erstellt werden. Darüberhinaus ist es auf diese Weise möglich, spezifisch Flächenareale auf den untersuchten Teilchen auszuwählen, die sich hinsichtlich ihrer Rauheit und Neigung für einen Eindruckversuch eignen.

Die eigentliche Meßwerterfassung erfolgt nicht, wie in der Kraftmikroskopie üblich, durch eine laseroptische Signalauswertung; vielmehr wird der Laserkopf des NanoScope™ abgenommen und durch einen TriboScope™ Transducer (Hysitron Inc., Minneapolis, USA) ersetzt. Dieser Aufsatz arbeitet sowohl bei der Erstellung des Höhenbildes (= Abbildungsmodus), als auch während des Eindruckexperimentes (= Indentmodus) nach dem Prinzip einer kapazitiven Wegmessung. Dieses Verfahren wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

4.2.3.1.2. Triboscope™-Meßkopf (= Transducer)

Der TriboScope™ Transducer ist in der Lage, kapazitive Abstandsmessungen mit ‘Subnanometer’-Auflösung ($\approx 0,2\text{nm}$) bei einer maximalen vertikalen Auslenkung von $5\mu\text{m}$ auszuführen. Gleichzeitig erlaubt der speziell entwickelte Beryllium-Kupfer-Plattenkondensator die Bestimmung der elektrostatisch erzeugten Normalkraft im Bereich von $1\mu\text{N}$ bis 10mN mit einer Genauigkeit von 100nN . Das Herzstück der Meßeinrichtung ist in *Abbildung 4.1.* schematisch dargestellt:

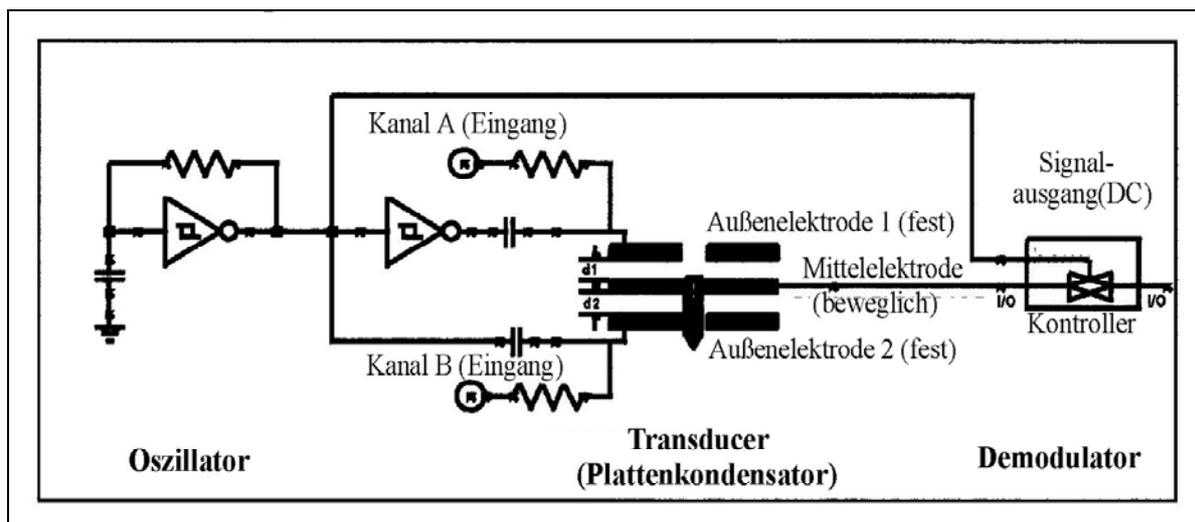


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung des Triboscope™-Meßkopfes [aus 33, 73]

Der Sensor besteht aus einem Drei-Plattenkondensator mit zwei feststehenden Außenelektroden und einer beweglichen, an Metallfedern aufgehängten Mittelelektrode. In diese zentrale, innere Elektrode ist ein glasverstärkter Kunststoffschafte über ein Gewinde an seinem Schaftende eingedreht. Die eigentliche Diamantspitze ist auf einen Titanzylinder gelötet, welcher am entgegengesetzten Ende des Kunststoffschaftes angeklebt ist [33].

An die fixierten äußeren Platten werden Wechselspannungen angelegt, welche um 180° phasenverschoben verlaufen. Durch die umgekehrte Polarität der Signale bei gleichem Betrag sind die elektrischen Potentiale an den Außenelektroden maximal, während sie sich an der Mittelplatte gerade auslöschen [73]. Da die Kondensatorplatten parallel verlaufen und bekannte Flächenabmessungen (A_K) aufweisen, kann bei Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten (ϵ_K) des Materials im Spalt die vom Indenter zurückgelegte Wegstrecke kapazitiv ermittelt werden. Diese entspricht der Änderung des Plattenabstandes (d_K) zwischen Außen- und Mittelelektrode und ist direkt proportional zur Kapazität (C) des

Kondensators. Da sich die Abstände d_1 und d_2 zwar mit entgegengesetztem Vorzeichen, aber um den gleichen Betrag ändern, ist es unerheblich, welche der beiden Außenelektroden relativ zur Mittelplatte betrachtet wird. Es gilt nach *Gleichung 4.1.*:

$$C = \varepsilon_K \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A_K}{d_K} \quad (4.1.)$$

C = Kapazität [F]

ε_K = relative Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Kondensatorplatten im Vergleich zu Luft []

ε_0 = Dielektrizitäts-/Influenzkonstante (= $8,85 \cdot 10^{-12}$ C/(V·m))

A_K = Fläche der Kondensatorplatten [m²]

d_K = Abstand der Kondensatorplatten [m]

Da die Kapazität in einfacher Beziehung zu Ladung und Spannung steht, läßt sie sich bequem über Wechselspannungsmeßbrücken bestimmen. Eine Änderung der Kapazität steht also in unmittelbarem Zusammenhang zum Plattenabstand und damit zur Auslenkung der Meßspitze in z-Richtung relativ zum eingestellten Nullpunkt.

Neben der reinen Abstandsmessung können mit dem TriboScope™ auch Normalkräfte elektrostatisch erzeugt und gemessen werden. Dazu wird eine definierte Spannung zwischen der äußeren und der zentralen Elektrode angelegt. Die daraus resultierende Kraft ergibt sich nach *Gleichung 4.2.* als:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot A_K \cdot E_K^2 \quad (4.2.)$$

F = elektrostatisch erzeugte Normalkraft [N]

E_K = Elektrische Feldstärke [V/m]

Da die beiden äußeren Platten feststehend sind und somit einen konstanten Abstand von circa 250µm aufweisen, ergibt sich die relative, vertikale Wegänderung allein aus der Bewegung der mittleren Platte. Normalerweise wird nur an eine der beiden Außenelektroden eine Spannung angelegt, was eine Anziehung oder Abstoßung der Mittelplatte, also auch des Eindringkörpers bewirkt.

Aus *Gleichung 4.2.* erhält man leicht durch Ersetzen der elektrischen Feldstärke $E_K = U/d_K$:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot A_K \cdot \left(\frac{U}{d_K} \right)^2 = k_e \cdot U^2 \quad (4.3.)$$

U = angelegte Spannung [V]

k_e = electrostatic force constant = Konstante, welche alle unveränderlichen Faktoren bei der Krafterzeugung berücksichtigt [N/V²]

In *Gleichung 4.3.* wird deutlich, daß nahezu alle Einflußgrößen konstant sind. Allein über das Anlegen einer Spannung an die Außenelektrode wird die elektrostatische Kraft erzeugt.

Weiter ist darauf zu achten, daß der Plattenabstand während einer Messung nicht konstant bleibt. Vielmehr ändert er sich mit zunehmendem Eindringen der Spitze in die Probe um den Wert Δd_K , was zu einer modifizierten elektrischen Feldstärke führt. Als Folge wird sich die elektrostatisch erzeugte Kraft ebenfalls leicht verändern. Dieser Effekt ist zwar gering, muß aber dennoch über die Gerätesoftware korrigiert werden.

Darüber hinaus gibt *Gleichung 4.3.* nur diejenige Kraft an, welche direkt an den Kondensatorplatten generiert wird. Die tatsächlich an der Indenterspitze wirkende Kraft dagegen reduziert sich aufgrund der Aufhängung der mittleren Elektrode an Federn. Die Rückstellkraft dieser Federn hängt ebenfalls von der Eindringtiefe (Δd_K) ab und kann unter Berücksichtigung der Federkonstanten (k_s) ermittelt werden. Unmittelbar am Eindringkörper wirkt also eine um die Federkraft verminderte Kraft.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Fehlerquellen erhält man letztlich für die real wirksame Kraft (F_r) an der Spitze [33, 73]:

$$F_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot A_K \cdot U^2}{(d_K - \Delta d_K)^2} - k_s \cdot \Delta d_K \quad (4.4.)$$

F_r = Reale Kraft, die die Spitze auf die Probe ausübt [N]

Δd_K = Abstandsänderung der Kondensatorplatten beim Eindringen der Spitze in die Probe (= Eindringtiefe) [m]

k_s = Federkonstante der Aufhängung der mittleren, beweglichen Kondensatorplatte [N/m]

Wie schon erwähnt, wird im Versuchsaufbau der Laserkopf des AFM durch den TriboScope™ Transducer ersetzt. Dieser sitzt an drei Magnetpunkten fixiert auf einem Edelstahladapter, welcher wiederum direkt auf die Basis des Rasterkraftmikroskops aufgesetzt wird. Das gesamte System ist, wie beschrieben, von einer Schutzhaube aus Plexiglas umgeben und schwingungsgedämpft gelagert.

Die komplette Prüfapparatur ist in *Abbildung 4.2.* nochmals zusammenfassend dargestellt:

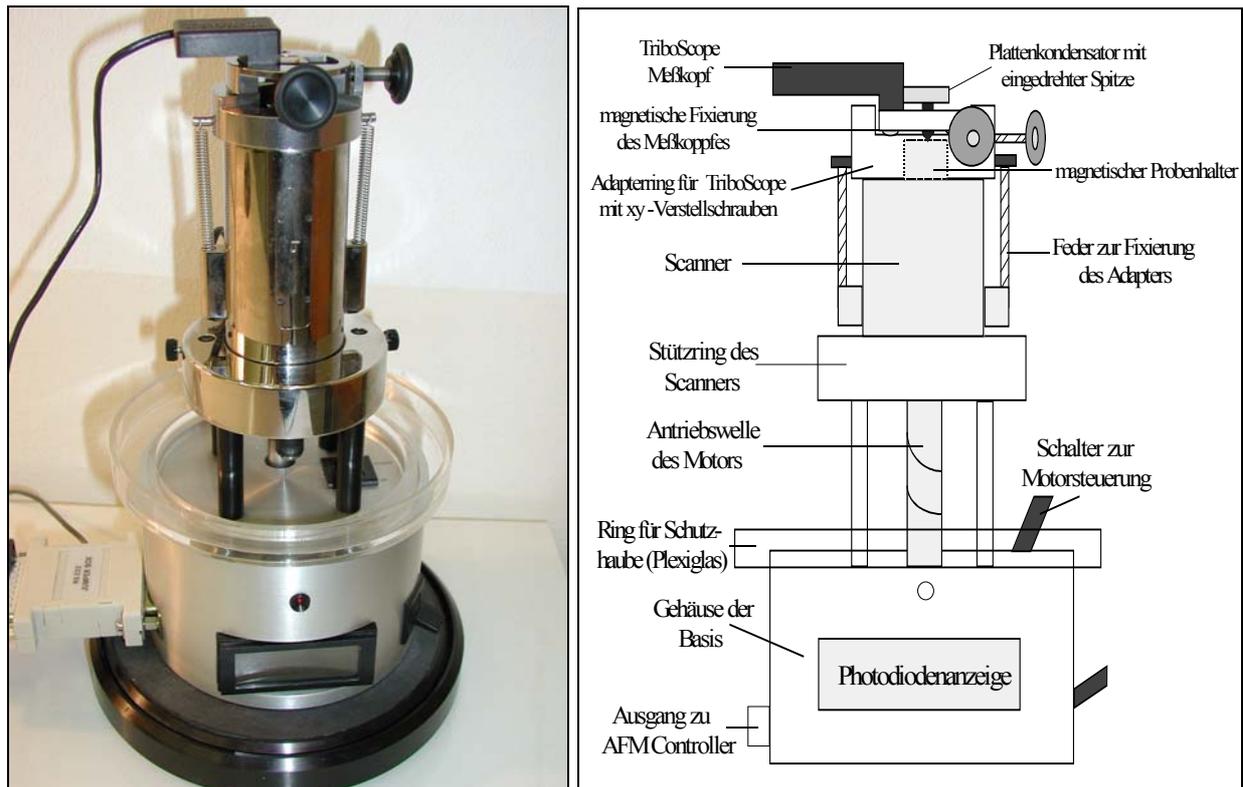


Abb. 4.2.: Aufbau des TriboScope™ auf einer NanoScope™ E Basis

Da die Wegmessung nicht über die Laseroptik des Rasterkraftmikroskops erfolgt, wird auch nicht der AFM-Datenausgang des NanoScope™ genutzt. Man verwendet einen zweiten Kanal, den STM-Ausgang (= scanning tunneling microscope). Letztendlich werden also Strom-Spannungssignale ausgewertet.

Sollen nur Oberflächen oder erzeugte Eindrücke charakterisiert werden, so ist der Abbildungsmodus aktiv; das heißt, der Scanner rastert ein bestimmtes Probenareal ab, während die Diamantspitze ausschließlich über die oben beschriebene, kapazitive Abstandsmessung ein dreidimensionales Höhenbild erstellt. In diesem Fall übernimmt der NanoScope™ E Controller die Steuerung unter Verwendung der Software-Version 4.22r2 (Digital Instruments GmbH, Mannheim). Das gewonnene Topographiebild wird im sogenann-

ten contact mode erstellt, wobei Spitze und Probe in direktem Kontakt stehen. Für Eindruckexperimente dagegen wird auf den Indentmodus umgeschaltet. Die AFM-Steuerung wird inaktiviert, und der TriboScope™-Rechner kontrolliert nun den Meßablauf über die Softwareoption ‘TriboScope™ 3,5A Advanced Analyses & Automation Package’ (Hysitron Inc., Minneapolis, USA). Darin erfolgt neben der Wegmessung eine kontinuierliche Aufzeichnung der wirksamen Normalkraft (siehe oben) sowie die Registrierung der Meßzeit. Dadurch werden Kraft-Eindringtiefenkurven erhalten, deren Auswertung später detailliert betrachtet wird.

4.2.3.1.3. Berkovich-Spitze

Wie in *Kapitel 2.2.3.2.4.* erwähnt, richtet sich die Auswahl des Eindringkörpers nach den Anforderungen, die sich aus dem Versuch direkt ergeben. Neben einer hohen Materialhärte und einer geringen Elastizität, welche eine elastisch-plastische Verformung des Indenters beim Eindringen ausschließen sollen, ist häufig auch eine ausreichende Verschleißfestigkeit gefordert. Darüberhinaus muß die Meßspitze von genau definierter Geometrie sein, d.h. die herstellungsbedingten Abweichungen von der idealen Form bzw. den vorgegebenen Winkeln müssen minimal sein; Unebenheiten und strukturelle Defekte (z.B. Risse) der Indenteroberfläche während der Fertigung werden durch Schleifen und Polieren beseitigt.

Als Standard für Eindruckexperimente hat sich dabei die sogenannte ‘Berkovich-Spitze’ etabliert [71]. Diese dreiseitige Diamantpyramide weist als Basisfläche ein gleichseitiges Dreieck auf und hat einen totalen Öffnungswinkel von $142,3^\circ$. Dabei beträgt der Winkel zwischen der Normalen (= Höhe) und der Seitenfläche $65,35^\circ \pm 0,3^\circ$, derjenige von der Höhe zur Pyramidenkante $76,9^\circ \pm 0,3^\circ$. Die typische Spitzenverrundung (= Krümmungsradius) eines Berkovichindenters liegt bei 100-200nm (Herstellerangabe) [5, 70]. Aufgrund seiner dreiseitigen Geometrie läßt er sich sehr gut zu einer punktförmigen Spitze schleifen, da sich drei nichtparallele Seitenflächen immer genau in einem Punkt schneiden. Vierseitige Pyramiden (z.B. Vickersindenter) neigen dagegen immer zur Bildung einer ‘Dachkante’, was zu Meßfehlern führt. Wegen seiner Robustheit und Abriebfestigkeit wird der Berkovichindenter sowohl zur Härtemessung nach dem Kraft-Weg-Verfahren, als auch für Kratzversuche verwendet. Eine typische Berkovich-Spitze mit ihren geometrischen Abmessungen, wie sie auch in dieser Arbeit zum Einsatz kam, zeigt *Abbildung 4.3.:*

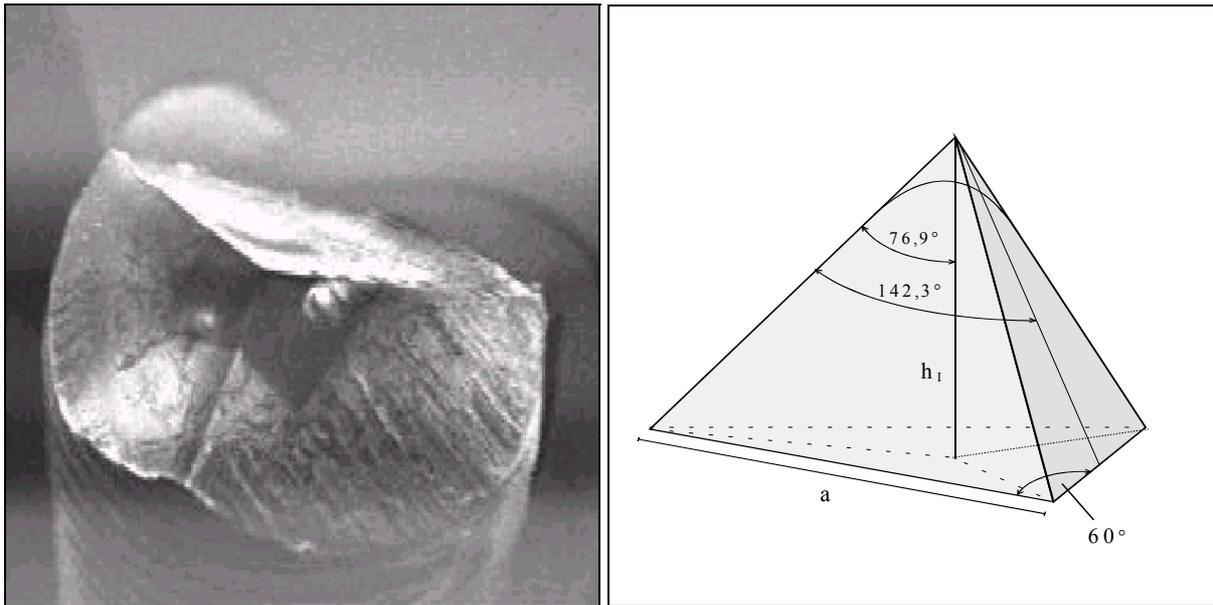


Abb. 4.3.: Die Berkovich-Spitze

Bei Verwendung einer Berkovichpyramide sind die zurückbleibenden plastischen Eindrücke im Idealfall gleichseitige Dreiecke mit der Seitenlänge a . Dabei ergibt sich unter Berücksichtigung der geometrischen Voraussetzungen folgendes Höhen-Seitenlängen-Verhältnis:

$$\frac{h_I}{a} = \frac{\cot \alpha}{2 \cdot \sin 60^\circ} \approx \frac{1}{7,407} \quad (4.5.)$$

h_I = Höhe der Berkovich-Pyramide (= Eindringtiefe) [m]

a = Seitenlänge des verbleibenden, plastischen Eindrucks [m]

Dadurch folgt für die projizierte Kontaktfläche A_c , welche zur Härtebestimmung nötig ist:

$$A_c = 0,433 \cdot a^2 = 23,76 \cdot h_c^2 \quad (4.6.)$$

Damit zeigt der Berkovich-Eindringkörper das gleiche Höhen-Kontaktflächen-Verhältnis wie der Vickers-Indenter. Der in der Literatur angegebene Zusammenhang ($A_c=24,5h_c$) [5, 16, 73] entspricht einem Winkel zwischen Höhe und Pyramidenkante von $77,033^\circ$. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die angegebenen Werte nicht die realen Zustände beschreiben, sondern nur ideale Geometrien widerspiegeln. Wie aus den *Gleichungen 4.5. und 4.6.* leicht zu ersehen

ist, führen schon geringste Fehler in den Spitzenabmessungen (Seitenlänge) oder der Pyramidenform (Öffnungswinkel) zu erheblichen Abweichungen in der Kontaktfläche. Diese würden bei Nichtberücksichtigung der tatsächlichen Spitzenverhältnisse zu enormen systematischen Fehlern in den ermittelten Härte- und E-Modulwerten führen.

Daher ist vor Beginn der Messungen eine Kalibrierung des Eindringkörpers an Standardmaterialien bekannter Härte und Elastizität notwendig. Zudem muß der Indenter von Zeit zu Zeit rekaliert werden, um der Spitzenverrundung durch die andauernde Belastung (Abrieb) Rechnung zu tragen.

Weiterhin sei erwähnt, daß der Berkovichdiamant als Meßfühler für Rasterkraftabbildungen nur bedingt geeignet ist. Aufgrund seines stumpfen Öffnungswinkels zeigt er nämlich ein recht eingeschränktes Auflösungsvermögen, vor allem für Oberflächenstrukturen mit großer Rauheit.

4.2.3.2. Probenvorbereitung

Die Schüttgüter sollen in dem Zustand untersucht werden, wie sie auch dem pharmazeutischen Hersteller zur Verfügung stehen und weiterverarbeitet werden. So wurden für die Lagerung der Pulver, aber auch für die eigentliche Versuchsdurchführung normale Raumbedingungen gewählt. Dabei lag die relative Luftfeuchtigkeit stets zwischen 25% und 50%, die Umgebungstemperatur schwankte zwischen 20°C und 26°C.

Des weiteren wurde darauf geachtet, daß die Kristallflächen während der Probenvorbereitung weder durch mechanische, noch durch thermische Einflüsse verändert wurden. Daher wurde auf das Schleifen und Polieren der Teilchenoberflächen genauso verzichtet, wie auf übermäßiges Erhitzen.

Zunächst muß das Partikel fest auf dem Probenhalter verankert sein. Dazu wird das Metallplättchen in dünner Schicht (ca. 50µm) mit dem Zweikomponenten-Epoxidharz 'UHU plus endfest 300' bestrichen. Dieses hatte sich im Vorversuch als der härteste und gleichzeitig als der am wenigsten elastische Klebstoff erwiesen (siehe auch *Kapitel 5.4.*). So kann sichergestellt werden, daß die Verformung, welche nicht von der Probe, sondern vom darunterliegenden Kleber herrührt, minimal ist.

Anschließend werden geeignete Kristalle einer jeden klassierten Größenfraktion unter dem Stereomikroskop ausgewählt. Man streut nun die einzelnen Partikel auf den zähflüssigen, aber

noch nicht ausgehärteten Klebstoff auf. Danach bleibt bis zur vollständigen Härtung noch genügend Zeit, um die Teilchenoberflächen mit einer Kanüle unter dem Mikroskop horizontal auszurichten. Außerdem muß der Kristall möglichst bis auf den Boden des Metallträgers gedrückt werden. Dadurch wird erreicht, daß sich effektiv nur noch vernachlässigbare Mengen an ‘weichem’ Epoxidharz unter der verhältnismäßig ‘harten’ Probe befinden und somit die Messung nicht verfälscht wird. Schließlich läßt man den Klebstoff im Trockenschrank bei 40°C für mindestens 3 Stunden vollständig aushärten.

Die so vorbereiteten Proben werden bei Raumtemperatur im Exsikkator und lichtgeschützt bis zur eigentlichen Härtemessung gelagert. Unmittelbar vor dem Eindruckexperiment werden eventuell am Kristall adhärierte Kleinstpartikel mit trockener Druckluft (2bar) entfernt.

4.2.3.3. Parametereinstellung

Zur Beschreibung der verwendeten Parameter muß man unterscheiden, ob der Abbildungsmodus (Topographiebilder) oder der Indentmodus (Härte-, Elastizitätsmessungen) aktiv ist. In beiden Fällen wird der STM (= scanning tunneling microscope) Kanal des NanoScope™ genutzt. Die einmal gewählten Voreinstellungen werden weitestgehend konstant gehalten, um vergleichbare Endergebnisse zu gewinnen. Die wichtigsten Parameter sind im Folgenden kurz definiert:

a) Annäherung von Eindringkörper und Probenoberfläche:

Parameter	Einstellung	Bedeutung
setpoint	2nA	Wert des Stromsignals, auf den die Auslenkung der mittleren Kondensatorplatte über Feedback-Schleifen geregelt wird. Dies entspricht einer Kraft von etwa 2µN, welche die Spitze im contact mode ständig auf die Probenoberfläche ausübt.
integral gain/ proportional gain	2 3	Integraler und proportionaler Teil des Feedback-Mechanismus. Sie korrigieren die Position der mittleren Kondensatorplatte über die kumulative Abweichung (integral) oder die tatsächliche, momentane Abweichung (proportional) vom eingestellten setpoint durch gezielte Strom-/Spannungssignale.

Tab. 4.4.: Parametereinstellungen während der Annäherung an die Probe [73, 104]

b) Oberflächenscan (Auswahl einer geeigneten Kristallfläche):

Parameter	Einstellung	Bedeutung
scan size	max. 125 μ m	Ausdehnung des Piezoscanners in xy-Richtung während des scans. Dies entspricht dem quadratisch abgerasterten Kristallausschnitt.
x-offset y-offset	frei wählbar	Verfahrweg des scanners in xy-Richtung relativ zum setpoint. Dadurch wird die freie Bewegung auf der Oberfläche ermöglicht.
scan rate	1Hz	Anzahl der aufgenommenen Linien pro Sekunde. Die scan rate und die scan size bestimmen die Auflösung.
z-range	max. 5 μ m	Maximale Auslenkung der mittleren Kondensatorplatte in z-Richtung. Dies entspricht der maximal darstellbaren Höhendifferenz.

Tab. 4.5.: Parametereinstellungen während eines Oberflächenscans [73, 104]

Die übrigen Parameter wurden auf Position ‘O’ gestellt bzw. sind für die Darstellung der Topographie weniger bedeutend.

Ist eine geeignete Stelle für ein Eindrucksexperiment gefunden, so wird in den Indentmodus umgeschaltet. Dazu wird die scan size auf 0nm gestellt und die Feedback-Mechanismen werden inaktiviert.

Die weiteren Einstellungen werden am TriboScope™ mit Hilfe der Analysesoftware vorgenommen. Die dazu nötigen Kalibrierungen wurden von der Firma Hysitron Inc., Minneapolis, USA, oder im Rahmen eigener Versuchsreihen durchgeführt.

c) Ausführung einer Meßprozedur im Indentmodus

Parameter	Einstellung	Bedeutung
load scale factor (Kraft)	1mV/mg	Normalkraft in z-Richtung, die vom TriboScope™-Meßkopf über die angelegte Spannung generiert wird.

displacement scale factor (Auslenkung)	18,44mV/ μm	Auslenkung der mittleren Kondensatorplatte in z-Richtung, die über die Registrierung der Spannung quantifiziert wird.
electrostatic force constant	$\approx 0,03\mu\text{N}/\text{V}^2$ (variabel)	Elektrostatische Kraft, die durch äußere Einflüsse (z.B. elektromagnetische Felder, verringerter Plattenabstand) zusätzlich zur eigentlich erzeugten Normalkraft wirkt (muß vor jeder Inbetriebnahme neu eingestellt werden).
Drift	$< 0,03\text{nm}/\text{s}$	Zusätzliche Auslenkung der mittleren Platte durch äußere Einflüsse (thermische Schwankungen, Zugluft, u. Ä.).
Maschinennachgiebigkeit	1,8nm/ μN	Anteil der gemessenen Eindringtiefe, der nicht auf die Materialdeformation, sondern auf die Verformung der Maschine zurückgeht. Er wird bei der ersten Inbetriebnahme bestimmt (siehe <i>Kapitel 4.2.3.6.</i>).
Flächenfunktion	$A_c=f(h_c)$	Polynom, das die projizierte Kontaktfläche der Diamantspitze in Abhängigkeit von deren Höhe (= Eindringtiefe) ausdrückt. Sie muß von Zeit zu Zeit neu ermittelt werden (siehe <i>Kapitel 4.2.3.7.</i>).

Tab. 4.6.: Parametereinstellung während des Eindringversuchs [105]

Es sei noch erwähnt, daß hier nur die wichtigsten Parameter aufgelistet sind. Daneben sind noch eine Vielzahl weiterer maschineller Einstellungen möglich, welche aber das Meßergebnis nicht beeinflussen oder aber im Folgenden noch genauer erklärt werden.

4.2.3.4. Versuchsdurchführung/Prüfvorgang

Zunächst muß der Adapterring auf den Piezoscanner aufgesetzt und über die vorhandenen Federn arretiert werden. Anschließend wird der metallische Probenhalter mit dem angeklebten Kristall am magnetischen Ende des Röhrensanners fixiert. Danach kann die Berkovich-Spitze über ein Gewinde vorsichtig in den TriboScope™-Meßkopf eingedreht werden; dieser wiederum wird ebenfalls über Magnetpunkte am Edelstahladapter befestigt. In diesem Zustand wird die Netzspannung angelegt und man läßt das gesamte System 90 Minuten lang thermisch stabilisieren und zur Ruhe kommen.

Jetzt ist es möglich, über die seitlich am Adapterring angebrachten Justierschrauben die Spitze an den ausgesuchten Kristall grob anzunähern. Zur Beobachtung kann dazu ein Fernrohr mit 40facher Vergrößerung verwendet werden. Über den Motor wird der Eindringkörper anschließend bis auf einen Abstand von idealerweise weniger als $100\mu\text{m}$ an die Oberfläche herangefahren. Ist dies geschehen, so wird die Schutzhaube über das Prüfgerät gestülpt und die komplette Apparatur mittels eines Flaschenzuges an Gummiseilen freischwebend gelagert. Nun ist das Meßsystem schall- und schwingungs isoliert aufgehängt und die eigentliche Messung kann beginnen. Sämtliche Experimente werden bei konstanter Raumtemperatur ($23\pm 3^\circ\text{C}$) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter 50% durchgeführt. Geringfügige Temperaturschwankungen innerhalb eines Prüfzyklus sind vernachlässigbar.

Die weitere Annäherung übernimmt das Piezoelement im NanoScope™, wobei eine Annäherungsgeschwindigkeit von $2\mu\text{m/s}$ nicht überschritten wird. Der Kontakt von Indenter und Probe führt zu einem schlagartigen Kraftanstieg, welchen das Gerät als Nullpunkt erkennt. Die Diamantspitze wird anschließend mit einer Kraft von etwa $1\mu\text{N}$ (setpoint = 1nA) auf der Partikeloberfläche gehalten und rastert diese im vorgegebenen Scanbereich ab. Die Auslenkung der mittleren Kondensatorplatte relativ zum setpoint wird als Strom- bzw. Spannungssignal ausgegeben und beschreibt das Höhenrelief der Probe. So entsteht ein dreidimensionales Topographiebild. Auf diese Weise kann ein Kristallabschnitt gefunden werden, der sich, was Rauheit und Neigungswinkel betrifft, für ein Eindruckexperiment eignet.

Nun werden die Feedback-Schleifen sowie der Scanprozeß abgeschaltet, und der Indentvorgang beginnt. Ein typisches Belastungsschema zeigt *Abbildung 4.4.*:

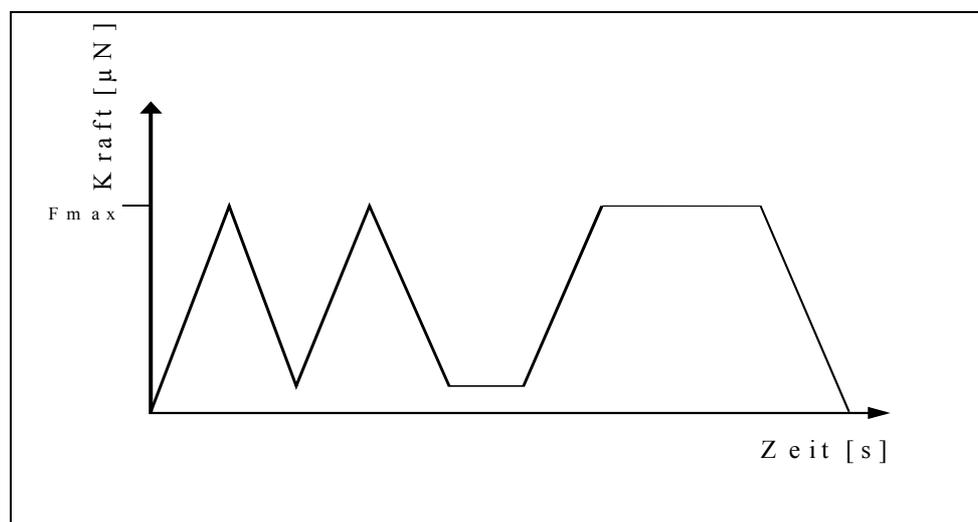


Abb. 4.4.: Belastungsschema während eines Prüfzyklus

Wie zu erkennen ist, besteht ein Prüfvorgang aus je drei Be- und Entlastungsphasen. Diese Mehrfachzyklen wurden eingebaut, um plastische Anteile in der finalen Entlastungskurve, welche die Bestimmung des E-Modul verfälschen können, zu minimieren [5, 16]. Des weiteren wurden zwei Haltephasen (15s und 30s) eingefügt, die dem Material die Gelegenheit zum Kriechen und Relaxieren geben; so können zeitabhängige plastische Effekte beobachtet werden [33, 37]. Da die Härte von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abzuhängen scheint [49, 106], sollte die Belastungsrate (dF/dt) in allen Versuchen möglichst konstant gehalten werden. Sie beträgt jeweils $180\mu\text{N/s}$ bis zum Erreichen der Maximalkraft (F_{max}). Um ein Abreißen des Kontaktes zwischen Indenter und Probe zu verhindern, wird in den ersten beiden Zyklen nicht vollständig entlastet, sondern nur bis zu 10% der Maximalkraft.

Die Belastung richtet sich nach der Härte der Testsubstanzen. Bei der Festlegung der einwirkenden Normalkraft wird besonders darauf geachtet, daß sich die Messungen für jedes Material im gleichen Eindringtiefenbereich von ca. 30-300nm bewegen.

Im Anschluß an einen Eindruckversuch muß erneut in den AFM-Modus umgeschaltet werden. Dadurch können die bleibenden plastischen Indents betrachtet und hinsichtlich ihrer Symmetrie oder Materialaufhäufung an den Rändern beurteilt werden. Nur Kraft-Weg-Kurven von tatsächlich symmetrischen, mikroskopisch einwandfreien Eindrücken werden nachher der Auswerteprozedur unterworfen.

4.2.3.5. Auswertung der Kraft-Weg-Kurven

Die in *Kapitel 4.2.3.4* beschriebene Vorgehensweise liefert Diagramme, welche die Eindringtiefe in Abhängigkeit der aufgebrachten Normalkraft wiedergeben. Diese werden nach der von Oliver und Pharr entwickelten und in *Kapitel 2.2.3.2.2.* näher erläuterten Theorie ausgewertet.

Die Bestimmung der plastisch-elastischen Parameter läuft grundsätzlich in vier Schritten ab und wird folgendermaßen durchgeführt:

a) Darstellung des dritten (= letzten) Entlastungsschenkels als Exponentialfunktion der Form:

$$F = A^* \cdot (h - h_f)^m \quad (4.7.)$$

F = Normalkraft [μN]

h = Eindringtiefe [nm]

h_f = finale Eindringtiefe nach Rücknahme der Prüfkraft [nm]

A^* , m = empirische Konstanten (beschreiben den Verlauf der Entlastungskurve) []

Es wird generell immer nur der finale Kurvenabschnitt zur Auswertung herangezogen. Dabei erfolgt die mathematische Anpassung mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nur im Bereich zwischen 40% und 95% der Maximalkraft. Ab einer Kraft von weniger als 20% der maximalen Belastung führt ein Kontaktverlust zwischen Spitze und Probe unter Umständen zu Artefakten im Kurvenverlauf. Daher werden diese Meßpunkte nicht mehr rechnerisch angenähert, um Fehler in der Beurteilung der elastischen Materialdeformation zu vermeiden. Die empirisch ermittelten Konstanten A^* , m und h_f ergeben sich für jeden Eindringversuch neu durch die nichtlineare Ausgleichsrechnung.

b) Ableitung von *Gleichung 4.7.* nach $(h-h_f)$ und Anlegen einer Tangente im Punkt $P(h_{\max}/F_{\max})$ an die in a) gefundene Exponentialfunktion:

$$\frac{dF}{d(h - h_f)} = S \quad (4.8.)$$

S = Kontaktsteifigkeit der Probe [$\mu\text{N}/\text{nm}$]

Die Steigung S dieser Tangente in P (*Abbildung 4.5.*) entspricht der sogenannten Kontaktsteifigkeit der Probe und wird für weitere Berechnungen benötigt.

c) Berechnung der Kontakttiefe über *Gleichung 4.9.* als:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \cdot \frac{F_{\max}}{S} \quad (4.9.)$$

h_c = Kontakttiefe unter Maximalkraft (= vertikale Strecke, entlang der unter Belastung Kontakt zwischen Spitze und Probe besteht) [nm]

h_{\max} = maximale Eindringtiefe [nm]

F_{\max} = Maximalkraft [μ N]

Die Kontakttiefe wiederum steht in einem funktionellen Zusammenhang zur projizierten Kontaktfläche (siehe *Kapitel 4.2.3.7.*) und kann leicht in diese umgerechnet werden.

d) Angabe des plastischen und elastischen Parameters (Härte und E-Modul):

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} = \frac{F_{\max}}{f(h_c)} \quad (4.10.)$$

H = Härte [GPa]

A_c = Projizierte Kontaktfläche des Eindringkörpers mit der Probe unter Maximallast [nm^2]

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (4.11.)$$

E_r = reduzierter Elastizitätsmodul [GPa]

Sämtliche aufgenommene Kraft-Eindringtiefen-Kurven wurden nach dem aufgezeigten Schema ausgewertet. Anhand eines Prüfzyklus können so die mechanischen Kennwerte eines Materials angegeben werden.

Abbildung 4.5. zeigt eine typische Meßkurve mit den wichtigsten Kalkulationsschritten der Härtebestimmung:

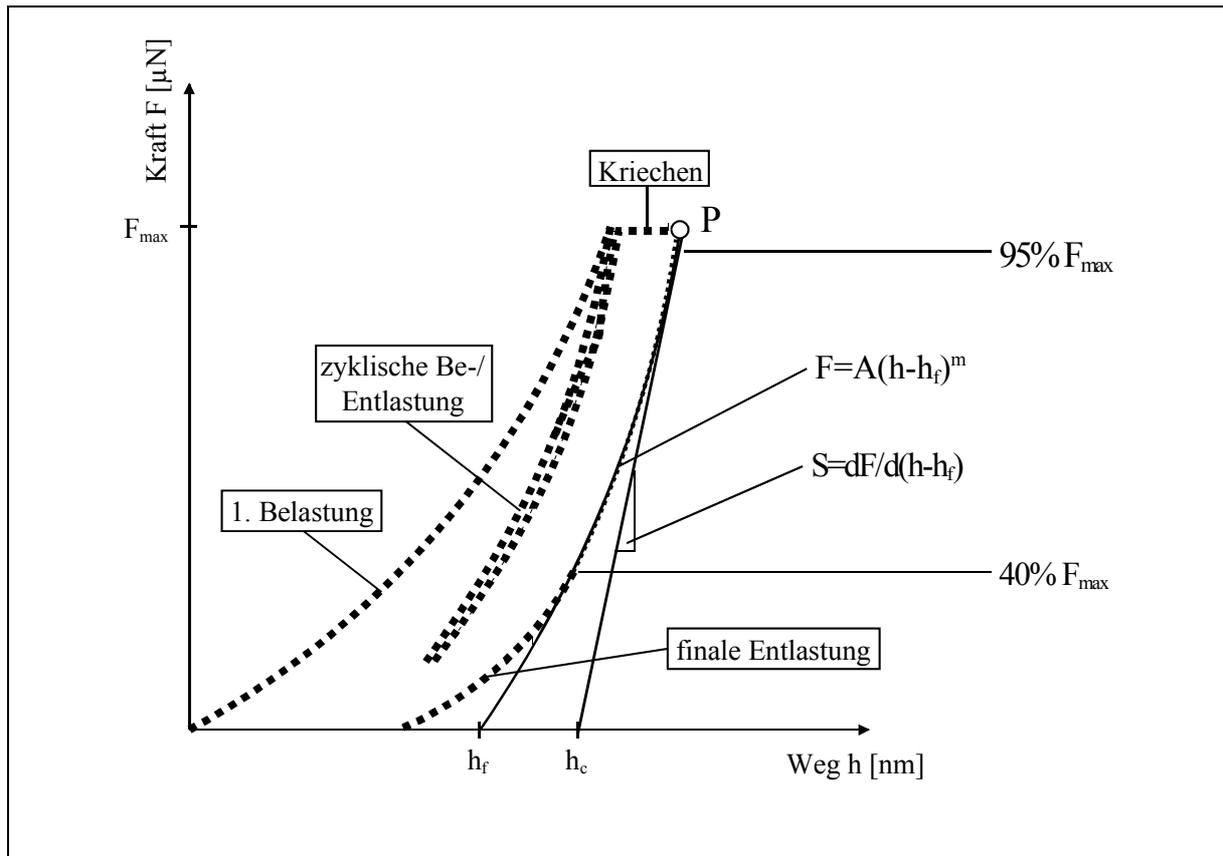


Abb.4.5.: Schematische Darstellung der Auswertung eines typischen Prüfzyklus

4.2.3.6. Maschinennachgiebigkeit (= compliance)

Wie aus dem vorangegangenen Kapitel deutlich wird, ist für eine exakte Angabe der elastischen und plastischen Parameter die genaue Kenntnis der Kontakttiefe essentiell. Während eines Prüfzyklus wird die Eindringtiefe der Diamantspitze relativ zur Probenoberfläche gemessen. Da die Prüfkraft jedoch nicht nur auf die Probe, sondern auch auf Teile des Prüfgerätes wirkt, resultiert die totale, gemessene Verformung nicht nur aus einem materialabhängigen, sondern auch aus einem maschinell bedingten Anteil. Die elastische Deformation der Apparatur ist in erster Linie auf die Nachgiebigkeit des Probenhalters, der Spitzenaufhängung sowie des Gehäuses zurückzuführen und wird als 'compliance' bezeichnet. Sie kann vor allem bei harten, spröden Werkstoffen bzw. bei hohen Maximalkräften einen erheblichen Anteil an der Gesamtverformung ausmachen. Daher muß diese Maschinennachgiebigkeit vor der ersten Inbetriebnahme bestimmt und in nachfolgenden Messungen als Konstante berücksichtigt werden, um systematische Fehler im Endergebnis zu vermeiden.

Der Versuchsaufbau aus Prüfgerät und Probenkristall kann als System zweier in Reihe geschalteter Federn betrachtet werden. Die Gesamtverformung ergibt sich dann als Summe der einzelnen Deformationen von Partikel und Maschine bzw. Maschinenteilen. Für die compliance (= Kehrwert der Steifigkeit) des gesamten Meßaufbaus gilt somit:

$$C_{total} = C_p + C_m \quad (4.12.)$$

C_{total} = Gesamtnachgiebigkeit [nm/ μ N]

C_p = Nachgiebigkeit der Probe [nm/ μ N]

C_m = Nachgiebigkeit der Prüfmaschine [nm/ μ N]

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs aus *Gleichung 4.11.* folgt weiter:

$$C_{total} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{E_r \cdot \sqrt{A_c}} + C_m \quad (4.13.)$$

Wie *Gleichung 4.13.* zeigt, erfordert die Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit (C_m) die Kenntnis der Kontaktfläche (A_c). Der reduzierte E-Modul des Kalibrierstandards ist mit 69.6GPa bekannt. Obige Formel entspricht einer Geradengleichung der Form $y = ax + b$; die gesuchte maschinelle compliance kann als y-Achsenabschnitt direkt abgelesen werden.

Das Problem liegt aber nun darin, daß die (anfangs fehlerhafte) compliance selbst in die Berechnung der Kontakttiefe bzw. -fläche mit eingeht und somit letztlich falsche Werte für die Nachgiebigkeit liefert. Die Lösung dieser Problematik kann entweder durch iterative Ausgleichsrechnung erfolgen [16, 107] oder, indem man die Kontaktfläche auf eine alternative Art und Weise optisch (z.B. rasterelektronenmikroskopisch) bestimmt [73].

Dem Vorgehen in dieser Arbeit liegt die Näherung zugrunde, daß die Härte, bei der Verwendung von geschmolzenem Quarzglas als Standardmaterial der Kalibrierung, unabhängig von der Prüfkraft (Eindringtiefe) konstant ist. In diesem Fall gilt:

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} = konst. \quad \Rightarrow \quad F_{max} \approx A_c \quad (4.14.)$$

Dementsprechend kann in *Gleichung 4.13.* $\sqrt{A_c}$ durch $\sqrt{F_{\max}}$ ersetzt werden und man erhält die gewünschte Geradengleichung der Form $y = ax + b$.

$$C_{\text{total}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{E_r \cdot \sqrt{F_{\max}}} + C_m \quad (4.15.)$$

Trägt man also die vom TriboScope™ gemessene Gesamtcompliance gegen die reziproke Wurzel der Maximalkraft auf, so entspricht der Ordinatenabschnitt gerade der gesuchten Maschinennachgiebigkeit [73].

In der Praxis werden hierzu 24 Eindrücke mit großen Maximalkräften (1mN-10mN) an fused silica ausgeführt. Die Kraft-Weg-Diagramme werden wie in *Kapitel 4.2.3.5.* beschrieben ausgewertet. Anschließend werden die entsprechenden Parameter gegeneinander aufgetragen. Nach einer linearen Regression kann C_m direkt aus der Graphik entnommen werden (siehe *Abb. 4.6.*).

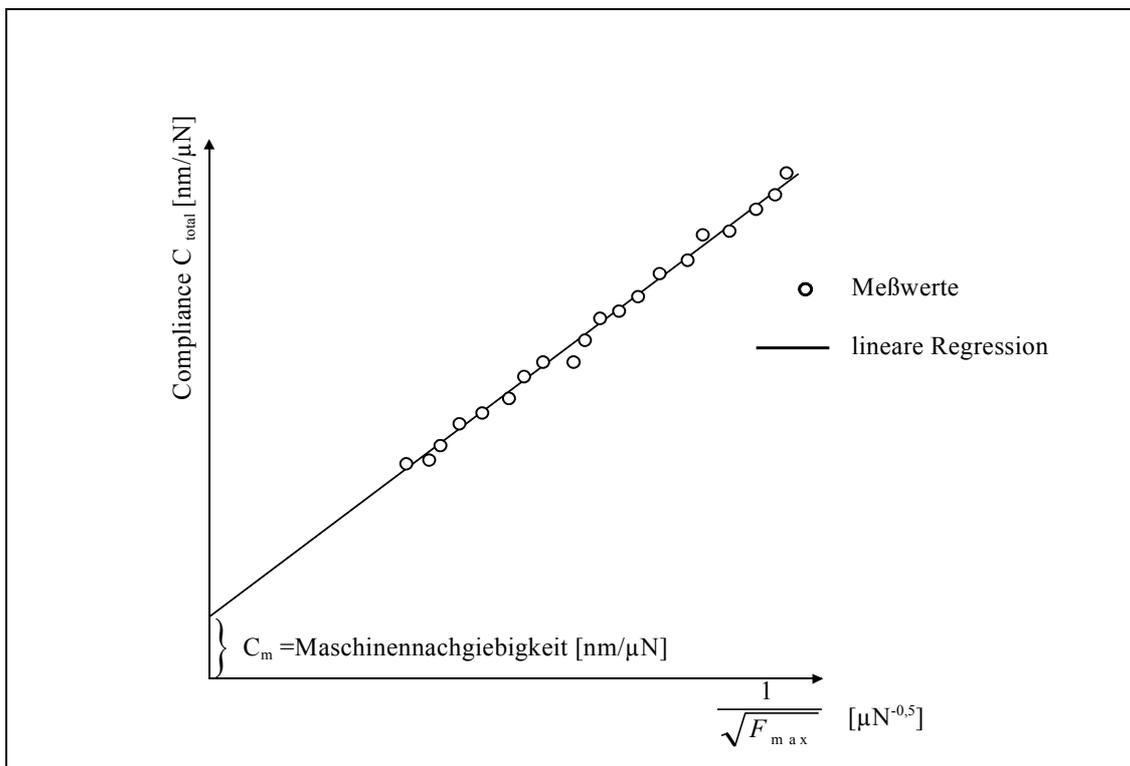


Abb. 4.6.: Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit

Die compliance liegt im Fall des TriboScope™ erfahrungsgemäß zwischen 1,5 und 6nm/mN [73]. Beträgt also die aufgebrauchte Maximalkraft 1mN, so beträgt der maschinelle Anteil an

der Gesamtverformung zwischen 1,5nm und 6nm. Dieser muß von der gemessenen, relativen Eindringtiefe subtrahiert werden, um die tatsächlich vom Indenter im Material zurückgelegte Strecke zu erhalten.

4.2.3.7. Flächenfunktion der Berkovich-Spitze

Wie schon mehrfach erwähnt, ist für eine reproduzierbare Bestimmung der plastischen Härte und der Elastizität die Kenntnis der projizierten Kontaktfläche des Indenters mit der Probe erforderlich. Kraft-Weg-Diagramme liefern jedoch lediglich die Eindringtiefe. Es ist also nötig, eine mathematische Beziehung zu finden, die diese Querschnittsfläche des Indenters in Abhängigkeit von der Entfernung zur Spitze angibt.

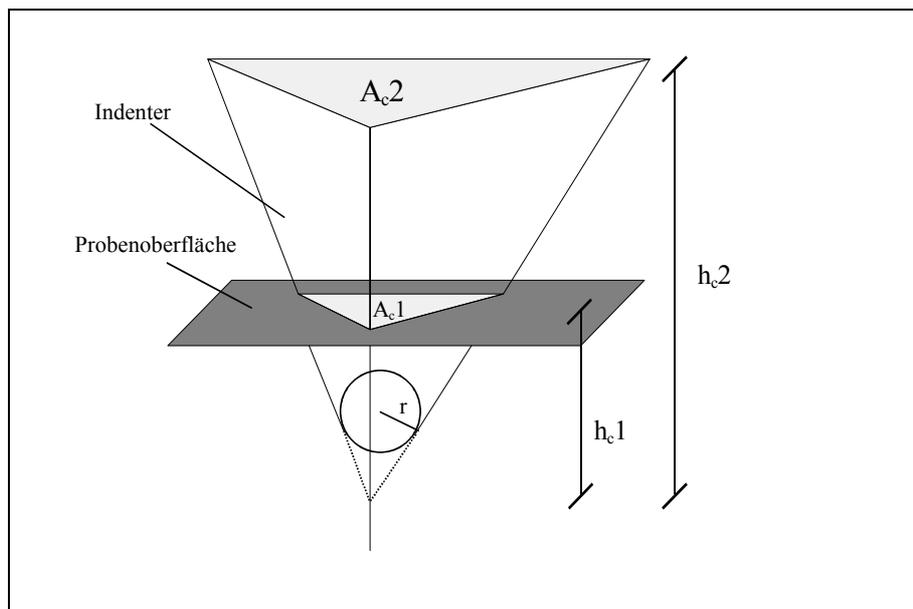


Abb. 4.7.: Darstellung der projizierten Kontaktfläche A_c des Eindringkörpers

Für ideale Eindringkörper ist dieser Zusammenhang einfach über die Spitzengeometrie (Kapitel 4.2.3.1.3.) gegeben. In der Realität entspricht jedoch die tatsächliche Form niemals der einer idealen Pyramide. Vielmehr führen herstellungsbedingte Fehler zu leichten Abweichungen der Kantenlängen und des Öffnungswinkels. Zusätzlich bewirkt die Beanspruchung im Laufe der Experimente eine zunehmende Abnutzung und Verrundung der Spitze. Eine Kalibrierung soll derartige Ungenauigkeiten ausgleichen, um letztlich falsche Meßwerte zu vermeiden.

Neben der direkten Ausmessung des Eindringkörpers mittels eines Rasterkraftmikroskops [20, 78] erwies sich die indirekte Bestimmung über Standardmaterialien bei gleicher Genauigkeit als weniger zeitaufwendig [73, 108]. Als Referenzsubstanz wird wiederum Quarzglas (fused silica) verwendet. Dabei werden im gesamten verfügbaren Kraftbereich (0-10mN) des TriboScope™ Eindrücke unterschiedlicher Tiefe erzeugt und anschließend die gewonnenen Kraft-Weg-Diagramme ausgewertet. Durch einfaches Umformen von *Gleichung 4.11.* folgt:

$$A_c = \frac{\pi \cdot S^2}{4 \cdot E_r^2} \quad (4.16.)$$

Die Steifigkeit von fused silica kann leicht aus der Meßwertkurve (Steigung der Entlastungskurve) abgelesen werden. Für E_r wird der bekannte, reduzierte E-Modul der Probe (= 69,6GPa) eingesetzt, so daß über *Gleichung 4.16.* die theoretische Kontaktfläche A_c berechnet werden kann. Da sich aus *Gleichung 4.9.* gleichzeitig die Kontakttiefe ergibt, kann schließlich h_c gegen die Kontaktfläche A_c aufgetragen werden. *Abb. 4.8.* zeigt den beschriebenen Zusammenhang:

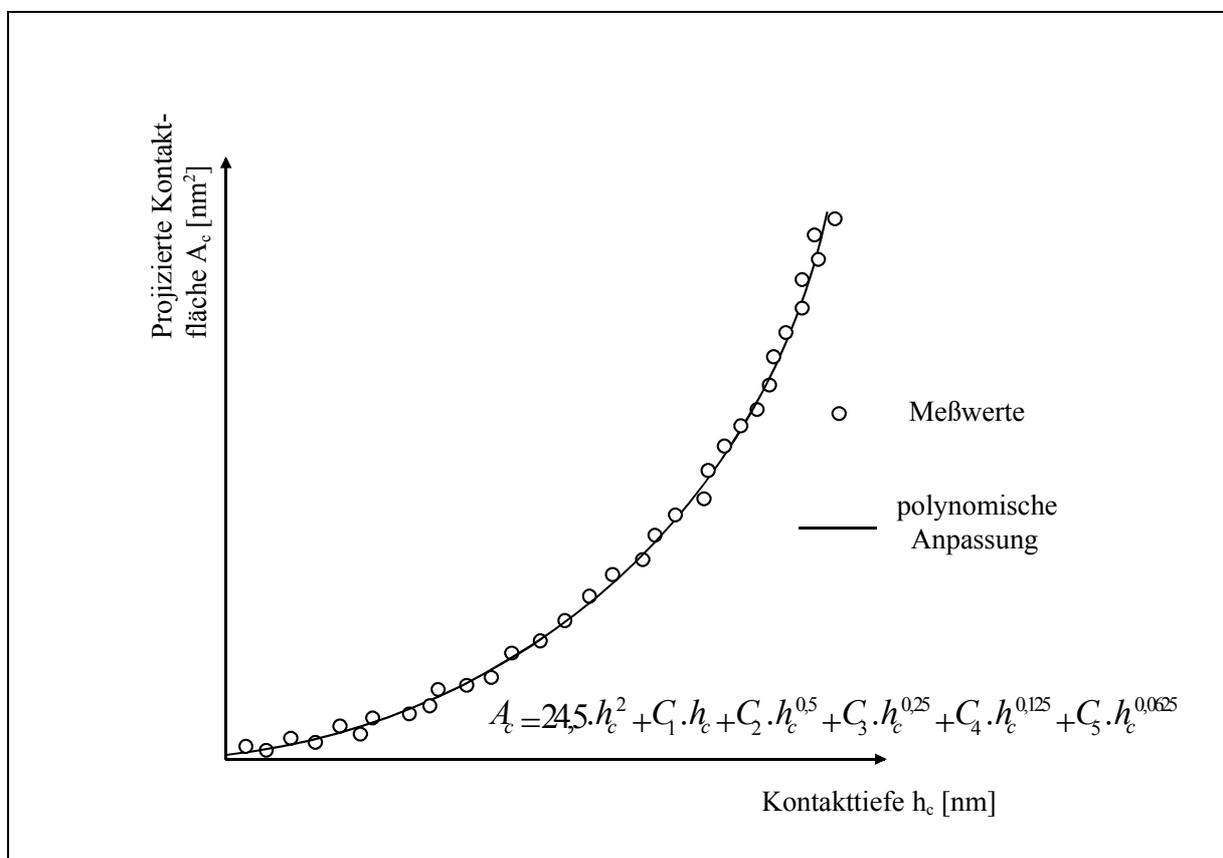


Abb. 4.8.: Bestimmung der Flächenfunktion des Eindringkörpers

Durch Interpolation der einzelnen Meßpunkte mittels Least-Squares-Methoden erhält man das in *Abb. 4.8.* gezeigte Polynom. Der erste Summand der Funktion entspricht dabei einer idealen Berkovichgeometrie, die restlichen Korrekturterme bzw. Koeffizienten (C_1 - C_5) berücksichtigen die Verrundung der Spitze. Natürlich kann der gefundene Zusammenhang auch über den Bereich der Kalibrierung hinaus extrapoliert werden, so daß die Kontaktfläche auch für größere Eindringtiefen berechnet werden kann.

Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, daß auch die Kalibrierung des Indenters ab einer bestimmten, minimalen Eindruckgröße an ihre Grenzen stößt. Wie *Abbildung 4.7.* zeigt, ist die Pyramide an der Spitze abgerundet und kann dort näherungsweise als kugelförmig betrachtet werden. Dementsprechend müßte in diesem Abschnitt keine polynomische, sondern eine kubische Anpassung erfolgen. Damit die gemessenen Härtewerte nicht zu fehlerbehaftet sind, ist es ratsam, die Eindringtiefen so groß zu wählen, daß man sich nicht mehr im Bereich der Rundung befindet.

Stellt man den vordersten Abschnitt einer realen Pyramidenspitze als Kugel dar, so kann diese durch ihren Krümmungsradius (r) näher definiert werden.

5. Ergebnisse

5.1. Mikroskopische Charakterisierung der Kristalle

5.1.1. Stereomikroskopische Aufnahmen

Bislang wurden Härtemessungen nach dem Kraft-Eindringtiefen-Verfahren vorwiegend an idealen Oberflächen durchgeführt. Daher war die Probenauswahl auf ebene, glatte Beschichtungen und gleichmäßig gewachsene, meist gezüchtete, kristalline Verbindungen beschränkt. Darüberhinaus wurde bisher in der Versuchsvorbereitung darauf geachtet, daß die Präparate durch Schleifen und/oder Polieren nahezu horizontale Flächen von geringer Rauheit aufwiesen.

Im Gegensatz dazu werden in dieser Arbeit natürlich gewachsene, unregelmäßig geformte Kristalle untersucht. Diese werden ohne weitere Behandlung so untersucht, wie sie auch dem pharmazeutischen Hersteller zur Verfügung stehen.

Aufgrund des schlechten Auflösungsvermögens des relativ stumpfen Berkovichindenter können jedoch viele natürliche Materialien mit großer Oberflächenrauheit nicht unter dem AFM betrachtet werden. Bei zu starker Neigung der Kristallflächen können diese ebenfalls nicht rasterkraftmikroskopisch dargestellt werden. In diesen Fällen sind Härtemessungen wegen der großen Meßfehler nicht ratsam und auch nicht sinnvoll.

Daher wird unter dem Stereomikroskop eine Vorauswahl der zur Verfügung stehenden Schüttgüter getroffen. Als Auswahlkriterien dienen hierbei die Rauheit und Größe der für einen Eindruck geeigneten Flächen. Gleichzeitig kann eine horizontale Ausrichtung der Partikel erreicht werden.

Weiter ist es möglich, die Kristalle mit Hilfe eines Objektmikrometers auszumessen und so eine spezielle, gewünschte Teilchengröße zu selektieren.

Außerdem können anhand der stereomikroskopischen Aufnahmen erste Hinweise zur Kristallisation und Morphologie des Probenmaterials gewonnen werden.

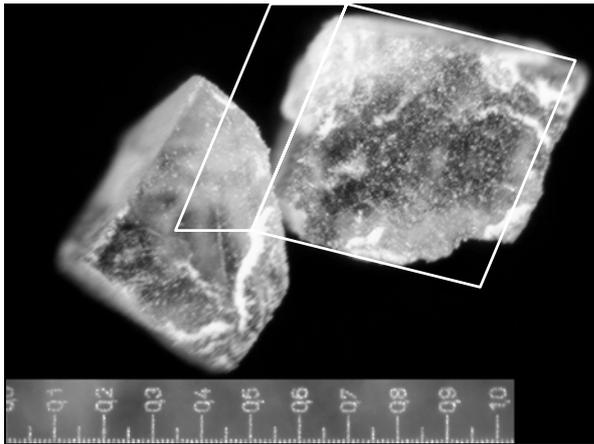


Abb. 5.1.: Stereomikroskopische Aufnahme von Calciumcarbonat (‘Criscarb V130[®]’), 110fache Vergrößerung

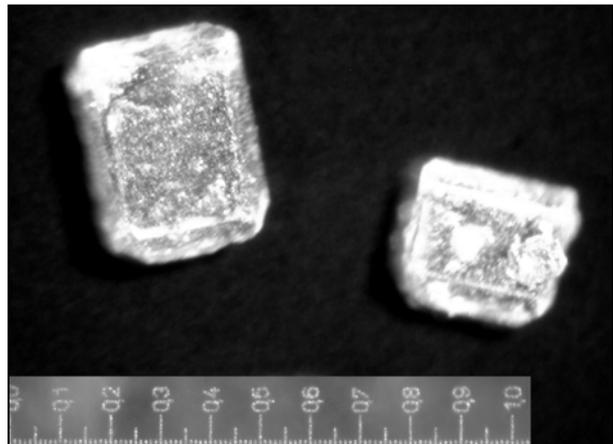


Abb. 5.2.: Stereomikroskopische Aufnahme von Saccharose (‘Kistallzucker fein/KF 1016’), 110fache Vergrößerung

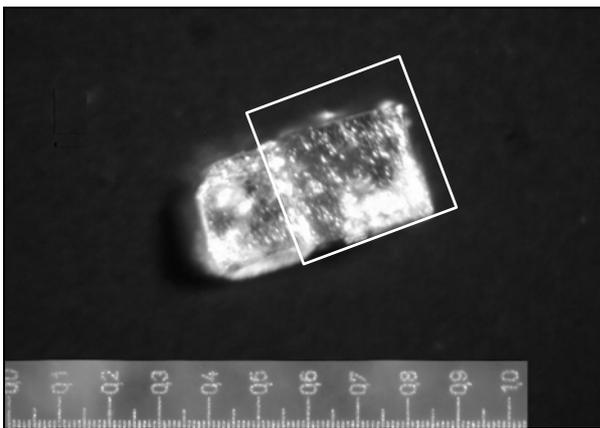


Abb. 5.3.: Stereomikroskopische Aufnahme von Natriumchlorid (‘Natrium chloratum’), 110fache Vergrößerung

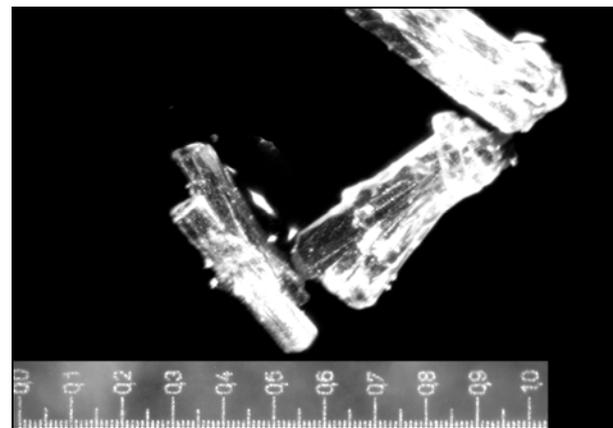


Abb. 5.4.: Stereomikroskopische Aufnahme von Natriumascorbat (‘Sodium Ascorbate Type AG’), 110fache Vergrößerung

Sämtliche abgebildeten Partikel stammen aus den Fraktionen, welche nach Teilchengrößenanalyse einen mittleren Durchmesser von 500µm aufweisen.

Wie die *Abbildungen 5.1.-5.4.* verdeutlichen, zeigen die Proben vornehmlich isometrischen Kristallhabitus, d.h. sie treten überwiegend als quaderförmige Körper auf. Eine Ausnahme bildet dabei das Natriumascorbat, welches eine prismatische oder stäbchenförmige Struktur aufweist (*Abb. 5.4.*). Die Morphologie korrespondiert auch mit der vorliegenden Kristallstruktur. So ist zum Beispiel im *Bild 5.3.* recht gut das kubische Raumgitter

des Natriumchlorid zu erkennen, in dem alle Kristallflächen senkrecht aufeinander stehen und die jeweiligen Achsen gleich lang sind. Dementsprechend kristallisiert das Teilchen würfelförmig aus. In 5.2. dagegen scheinen jeweils nur 2 Achsen einen Winkel von 90° einzuschließen. Die Seitenflächen dagegen stehen scheinbar nicht senkrecht zur abgebildeten Oberfläche, d.h. die dritte Raumachse ist gegenüber den beiden ersten geneigt. Da die drei Kristallkanten zudem noch unterschiedliche Länge haben, kann man für Saccharose auf ein monoklines System schließen.

In den übrigen Abbildungen ist die Kristallstruktur nur schwer zu erkennen. Zumindest aber deuten die scheinbar leicht 'verdrehten' ($\neq 90^\circ$) Achsen in *Abb. 5.1.* des Calciumcarbonat eventuell auf ein rhomboedrisches Gitter hin. Demzufolge sollte es sich bei den Partikeln des Kalksteinmehls um Spaltrhomboeder des Calcits handeln.

Vor allem in 5.3. und 5.4. wird deutlich, daß die untersuchten Materialien auch als Polykristalle vorliegen können. Das Natriumchloridteilchen zeigt eine Verwachsung von zwei kubischen Kristallen. Ascorbatpartikel zeigen stets büschelartiges Wachstum, ausgehend von einem Zentrum oder aber es tritt eine feste Verknüpfung einzelner Kristallnadeln auf. Es kann daher vermutet werden, daß die getesteten Proben nicht immer ideale Einkristalle mit gleichmäßiger Anordnung der Atome sind. Teilweise wird man im Laufe einer Eindruckserie auf ein und derselben Teilchenoberfläche verschiedene Kristallbereiche mit unterschiedlichen Wachstumsrichtungen und Texturen untersuchen.

Aufgrund der geringen Vergrößerung und der mäßigen Auflösung des Mikroskops, können nur bedingt Aussagen zur Oberflächenbeschaffenheit gemacht werden. Vor allem Calciumcarbonat und Saccharose scheinen eine recht hohe mittlere Rauheit aufzuweisen, was schon allein durch die opake, stark lichtbrechende Färbung der Teilchen deutlich wird. Die Flächen von Kochsalz und Natriumascorbat dagegen scheinen größtenteils horizontal und wenig zerklüftet zu sein. Da auch relativ wenig Feinanteil und Kleinstpartikel adhäriert sind, sollten sich die ausgewählten Materialien für Eindruckversuche eignen.

Für eine bessere Beurteilung der Oberflächen wird die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt.

5.1.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM) der Kristalloberflächen

Zur genaueren Charakterisierung der Proben werden elektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet. Dabei wird jeweils eine 2000fache Vergrößerung gewählt, um die Vergleichbarkeit der Abbildungen zu gewährleisten.

Sämtliche Partikel zeigen auch unter dem REM glatte Oberflächen von geringer Rauheit. Zusätzlich ist stets ein Feinanteil von winzigen, anhaftenden Einzelteilchen oder Agglomeraten zu erkennen. Diese stören den eigentlichen Prüfvorgang jedoch nicht, da sie entweder mit Druckluft beseitigt werden können, oder aber schon im Abbildungsmodus (contact mode) von der Spitze zur Seite geschoben werden. Außerdem sind die partikelfreien und horizontalen Flächen ausreichend, um auch großdimensionierte Indents problemlos erzeugen zu können.

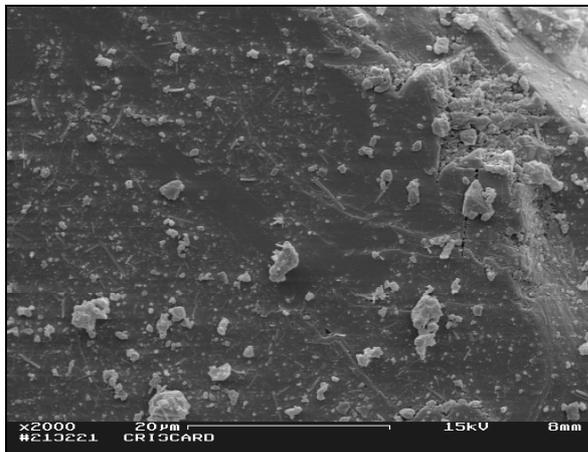


Abb. 5.6.: REM-Aufnahme von Natriumascorbat
(‘Criscarb V130®’), 2000fach

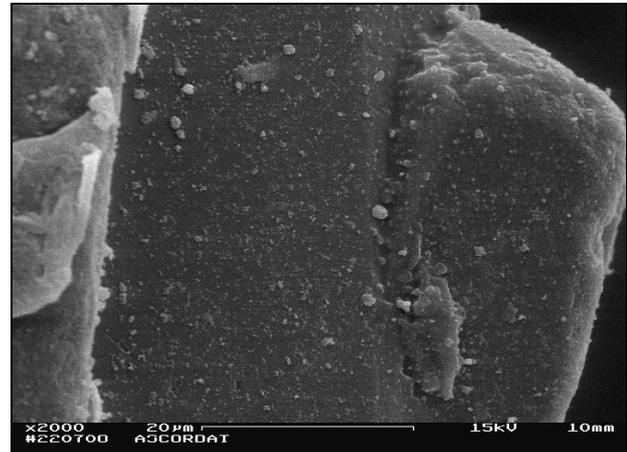


Abb. 5.5.: REM-Aufnahme von Calciumcarbonat
(‘Sodium Ascorbate Type AG’), 2000fach

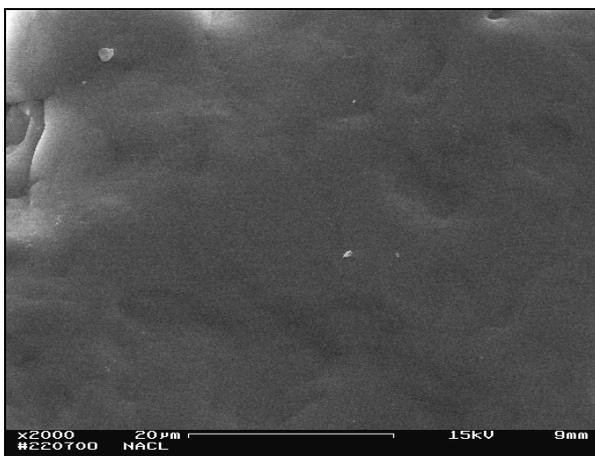


Abb. 5.7.: REM-Aufnahme von Natriumchlorid
(‘Natrium chloratum’), 2000fach

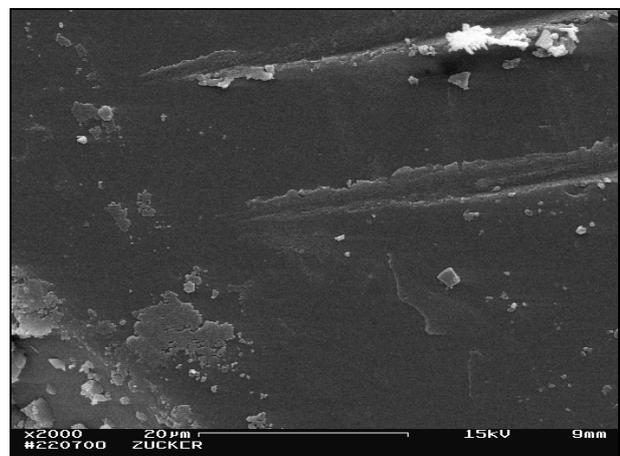


Abb. 5.8.: REM-Aufnahme von Saccharose (‘Kristallzucker fein/KF 1016’), 2000fach

In den *Abbildungen 5.5.-5.8.* kann man die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Kristalle deutlich erkennen. Während der Kalk stärkere Rauigkeiten durch Stufen und eine feine Strukturierung zeigt, sind die restlichen Partikel durch sehr glatte, wenig schroffe Flächen ausgezeichnet. Die Mikrostruktur wirkt sich aber bekanntlich auf die Meßunsicherheit aus [36, 75]. Daher ist zu vermuten, daß die Streuung der ermittelten Härte- und Elastizitätswerte mit zunehmender Oberflächenrauheit ansteigt.

Andererseits muß berücksichtigt werden, daß Indents nur auf geeigneten, optisch einwandfreien und glatten Arealen ausgeführt werden. Dementsprechend ist die mittlere Rauhtiefe in diesem Eindruckbereich bei allen Proben jeweils ähnlich. Dies erklärt auch, warum die Standardabweichungen der Meßwerte für alle getesteten Materialien dennoch in einem vergleichbaren Rahmen liegen.

Trotz des hohen Auflösungsvermögens der Rasterelektronenmikroskopie können einmal erzeugte Indents mit Abmessungen im Nanometerbereich später praktisch nicht mehr lokalisiert werden. Der Einsatz des AFM bietet die Möglichkeit, die Meßspitze sowohl als Eindringkörper wie auch als Cantilever zur Oberflächendarstellung zu verwenden. So ist zum einen die Erzeugung plastischer Eindrücke und andererseits die Betrachtung der deformierten Fläche *in situ* möglich. Daher wird zur weiteren Charakterisierung der Kristalle die Rasterkraftmikroskopie eingesetzt.

5.1.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM) der plastischen Verformung

Vor allem zur Darstellung der Topographie und zur Abschätzung der Oberflächenrauheit bzw. -neigung ist das Atomkraftmikroskop ideal geeignet. Die Auflösung eines AFM liegt im atomaren Bereich, was auch erforderlich ist, wenn Eindrücke mit einer Tiefe von wenigen Nanometern untersucht werden sollen. Zusätzlich können die plastisch verformten Areale im Anschluß an einen Prüfvorgang leicht und schnell betrachtet werden. Spezielle Phänomene, wie Materialaufhäufung oder asymmetrische Indentformen, genauso wie entstandene Risse, sind einfach zu erkennen.

Die folgenden Bilder zeigen jeweils links eine ausgesuchte, noch unbeanspruchte Oberfläche und rechts den verbleibenden, plastischen Eindruck nach Rücknahme der Prüfkraft.

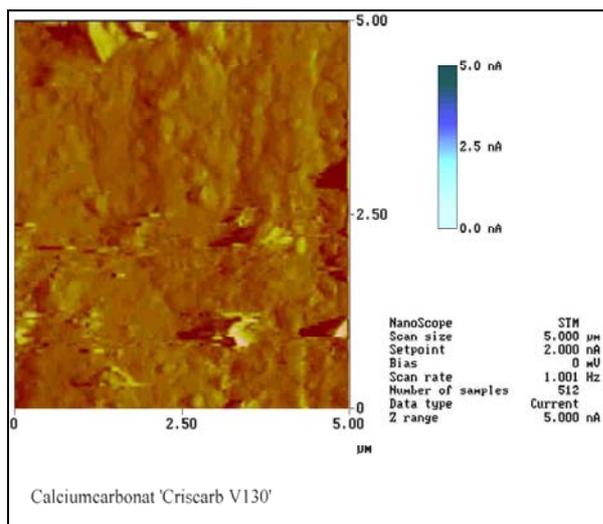


Abb. 5.9.: AFM-Aufnahme einer Calciumcarbonatoberfläche **vor** dem Eindruckexperiment

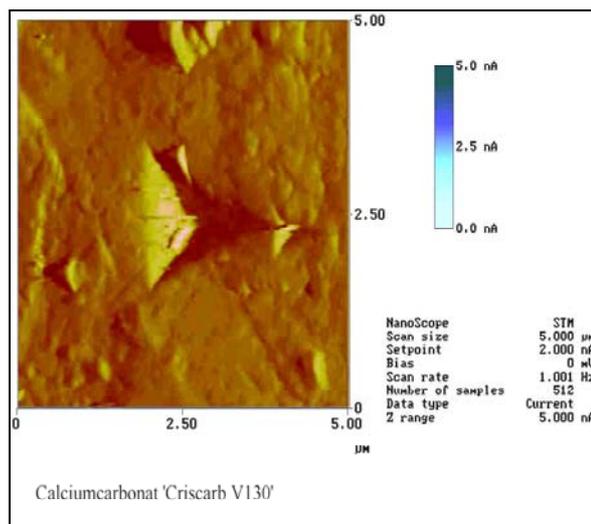


Abb. 5.10.: AFM-Aufnahme einer Calciumcarbonatoberfläche **nach** dem Eindruckexperiment

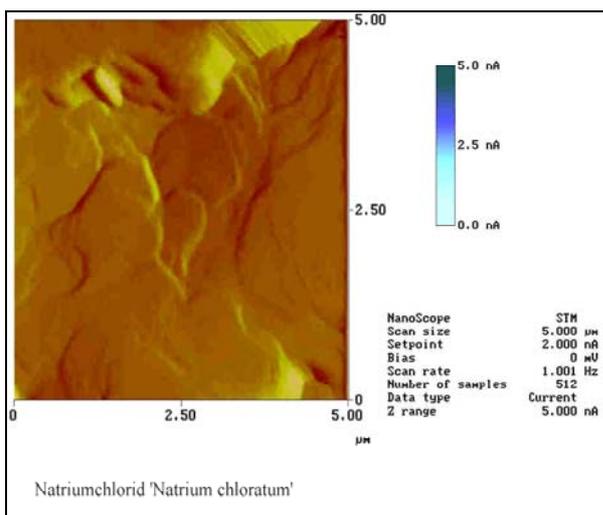


Abb. 5.11.: AFM-Aufnahme einer Natriumchloridoberfläche **vor** dem Eindruckexperiment

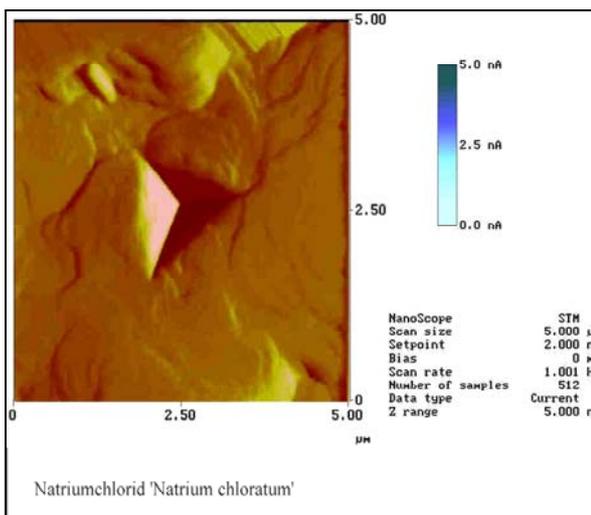


Abb. 5.12.: AFM-Aufnahme einer Natriumchloridoberfläche **nach** dem Eindruckexperiment

In *Abbildung 5.9.* und *5.11.* wird deutlich, daß die Partikelflächen recht gut für Eindruckversuche geeignet sind. In beiden Fällen zeigt die gleichmäßige Färbung bzw. Schattierung der Bilder nahezu horizontal liegende, ebene Oberflächen an. Das Kalkteilchen scheint etwas rauher und schroffer zu sein, während das Kochsalz quasi ideale, glatte Flächen aufweist. Risse, Bruchkanten oder Spitzen, welche zu Artefakten in den Abbildungen führen könnten,

sind nicht zuerkennen. Mittels einer Querschnittanalyse können jeweils die arithmetischen Mittenrauwerte R_a (= arithmetic roughness) angegeben werden [36, 103]:

$$R_a = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L |f(x)| dx \quad (5.1.)$$

R_a = arithmetischer Mittenrauwert [nm]

$f(x)$ = Rauheitskurve relativ zur Mittellinie

L = Länge der Rauheitskurve [nm]

Dieser Parameter liegt für die ausgesuchten Areale praktisch immer unter 5nm. Laut diverser Literaturangaben soll die Eindringtiefe im Experiment mindestens das 20fache der Mittenrauheit R_a betragen [36, 75]. Da jedoch diese Bedingung in der Praxis, vor allem bei kleinen Kontaktiefen, nicht erfüllt werden kann, muß über eine erhöhte Anzahl an Prüfvorgängen eine statistische Absicherung der Meßergebnisse erfolgen.

Zwar scheinen die Teilchen in *Abb. 5.9.-5.12.* annähernd horizontal ausgerichtet zu sein, die in [36] geforderte, maximal zulässige Neigung der Oberfläche von 1° (bei vertikaler Einwirkung der Prüfkraft) läßt sich jedoch im Experiment nicht verwirklichen. In der vorliegenden Arbeit beträgt die maximale Abweichung der Prüffläche von der Waagrechten 5%. Auch hier wird versucht, durch eine Vielzahl von Experimenten die statistischen Fehler zu minimieren. Eine Sektionsanalyse der ausgesuchten Areale ist im *Anhang 9.1.* beschrieben.

Die bleibende, plastische Verformung nach Rücknahme der Prüfkraft ist in den *Abbildungen 5.10.* und *5.12.* dargestellt. Hier sind zwei nahezu symmetrische Indents mit der Eindruckfläche eines 'gleichseitigen' Dreiecks zu erkennen. Die Seitenlänge beträgt circa $2,0\mu\text{m}$ für das Calciumcarbonat und etwa $1,8\mu\text{m}$ für das Kochsalz. Aus der Betrachtung der Eindruckquerschnitte (siehe *Anhang 9.1.*) dagegen ist eine verbleibende Resttiefe von 100nm für den Kalk und 150nm für Natriumchlorid abzuschätzen. Die Tatsache, daß Calciumcarbonat bei etwa gleicher (bzw. sogar etwas größerer) Indentfläche eine deutlich geringere finale Eindringtiefe aufweist, läßt schon hier auf einen erheblich höheren elastischen

Anteil an der (Rück-) Verformung schließen als im NaCl. Auch die Indentform des CaCO_3 mit den gekrümmten, leicht 'eingezogenen' Seitenkanten deutet auf ein ausgeprägtes

elastisch-plastisches Verhalten hin. Die ‘geraden’ Dreiecksseiten des Kochsalzeindrucks dagegen sind charakteristisch für eine ideal-plastische Deformation.

Die weiteren *Abbildungen 5.13.-5.14.* zeigen die übrigen untersuchten Materialien (Natriumascorbat und Saccharose). Was die geringe Oberflächenrauheit und -neigung angeht, entsprechen sie den zuvor beschriebenen Substanzen, weshalb im Folgenden nur noch die erzeugten Indents gezeigt werden. Auch hier sind verschiedene, für Kristalle typische Besonderheiten zu beobachten:

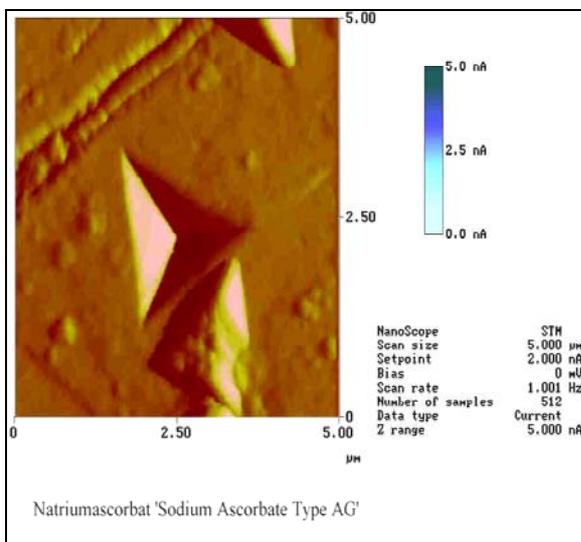


Abb. 5.13.: AFM-Aufnahme einer Natriumascorbat-
oberfläche **nach** dem Eindruckexperiment

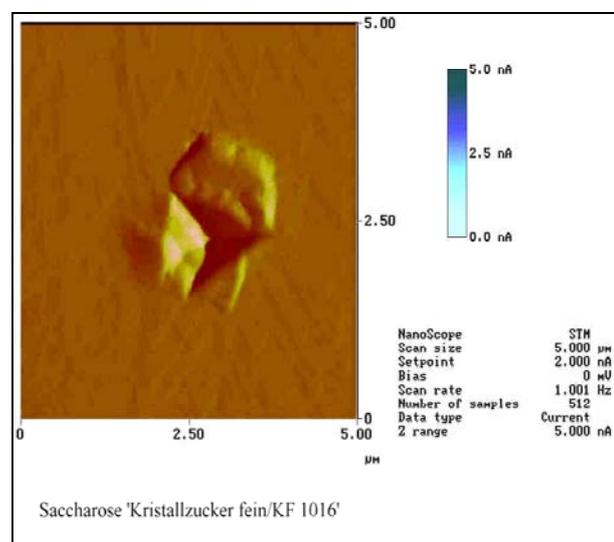


Abb. 5.14.: AFM-Aufnahme einer Saccharoseober-
fläche **nach** dem Eindruckexperiment

Die Oberfläche des Natriumascorbat zeigt zwei ausgeprägte Risse bzw. Kratzer links oben im Bild, wovon der größere circa 0,4µm breit und bis zu 35nm tief ist. Diese sind wahrscheinlich durch die Beanspruchung während der Präparation entstanden; sie können aber auch die Folge eines vorangegangenen Bruchereignisses sein. In der Nähe solcher Kristallbereiche ist die Messung von Härte und Elastizität eventuell problematisch, da z.B. durch die Kaltverformung oder durch verschiedenartige Gitterdefekte die elastisch-plastische Materialantwort verändert sein kann. Es muß zunächst anhand vergleichender Eindruckexperimente in unterschiedlicher Entfernung zum Riß sichergestellt werden, daß die geringe Distanz zu derartigen strukturellen Defekten die mechanischen Kennwerte nicht beeinflusst. Andernfalls ist zu solchen Kristallfehlern ein Mindestabstand von einigen Eindruckdiagonalen einzuhalten [36].

Um jedoch einen repräsentativen Querschnitt für die Härte des gesamten Kristalls zu gewinnen, werden auch Eindrucksexperimente nahe an solchen Arealen durchgeführt. Die Kraft-Weg-Kurven werden allerdings nur dann ausgewertet, wenn keine Anzeichen von Diskontinuitäten im Kurvenverlauf auftreten. Außerdem muß die mikroskopische Analyse der deformierten Fläche, wie in *Abbildung 5.13.* erfolgt, einen symmetrischen Indent zeigen.

Im selben Bild scheint sich die Diamantpyramide direkt unterhalb des plastischen Eindrucks selbst abzubilden. Die Ursache hierfür ist eine Oberflächenstruktur, welche ‘spitzer’ (= geringerer Öffnungswinkel) ist als der eigentliche Berkovichindenter. Eine Meßspitze des Rasterkraftmikroskops kann keine Strukturen erfassen, die steiler sind als die Form der Meßsonde selbst. Steilere Strukturen werden stattdessen mit der Steigung dargestellt, die dem Neigungswinkel der Meßspitze entspricht [102]. Die Steilheit des Eindringkörpers begrenzt also die maximale Auflösung des Mikroskops. Dementsprechend kann der recht ‘stumpfe’ Berkovichdiamant diese Struktur nicht mehr auflösen und es entsteht ein Artefakt, welches die Pyramidenform des Eindringkörpers selbst abbildet. Derartige Unterschiede von Oberflächenscan und tatsächlicher Oberflächenstruktur werden in der Rasterkraftmikroskopie eingesetzt, um über verschiedene Algorithmen (z.B. nach Villarubia) die reale Form einer Meßspitze rechnerisch anzunähern [102].

Saccharose zeigt in allen Rasterkraftaufnahmen eine ausgeprägte Materialaufhäufung am Rand des zurückbleibenden Indents (*Abb. 5.14.*). Dabei fällt auf, daß sich die verdrängte Substanz vorwiegend an einer Dreiecksseite ansammelt, an den übrigen Kanten jedoch nur eine geringe Aufwölbung erfolgt. Derartiges Materialverhalten ist ein Anzeichen für die Anisotropie der elastisch-plastischen Parameter [109, 110], da das Substrat dem Eindringkörper, je nach Richtung der wirkenden Kraft, einen unterschiedlichen Widerstand entgegenbringt. Unter allen untersuchten Substanzen tritt eine Materialaufschüttung nur beim Kristallzucker auf.

Theoretisch kann bei bekannter Prüfkraft anhand der Eindruckgröße auch schon die Härte der Kristalle qualitativ abgeschätzt werden. Da jedoch die Auswertung über Kraft-Weg-Kurven schneller und genauer erfolgt, werden die mechanischen Stoffeigenschaften erst im weiteren Verlauf der Arbeit bestimmt.

5.2. Kristallstruktur von Calciumcarbonat

Calciumcarbonat kommt in der Natur in unterschiedlichen Modifikationen vor. Neben dem Calcit und dem Aragonit unterscheidet man zusätzlich noch den Vaterittypus. Da die verschiedenen Kristallmodifikationen nicht nur in ihrer Gitterstruktur, sondern auch in den elastisch-plastischen Eigenschaften differieren, wird durch eine Röntgenstrukturanalyse der vorliegende Typ geklärt.

Zusätzlich ist das gelieferte Schüttgut laut Herstellerspezifikation [91] nicht vollständig rein, d.h. es sind eventuell noch diverse Nebenprodukte zu erwarten.

Die Analyse der pulverförmigen Probe von CaCO_3 ergibt folgendes Diffraktogramm:

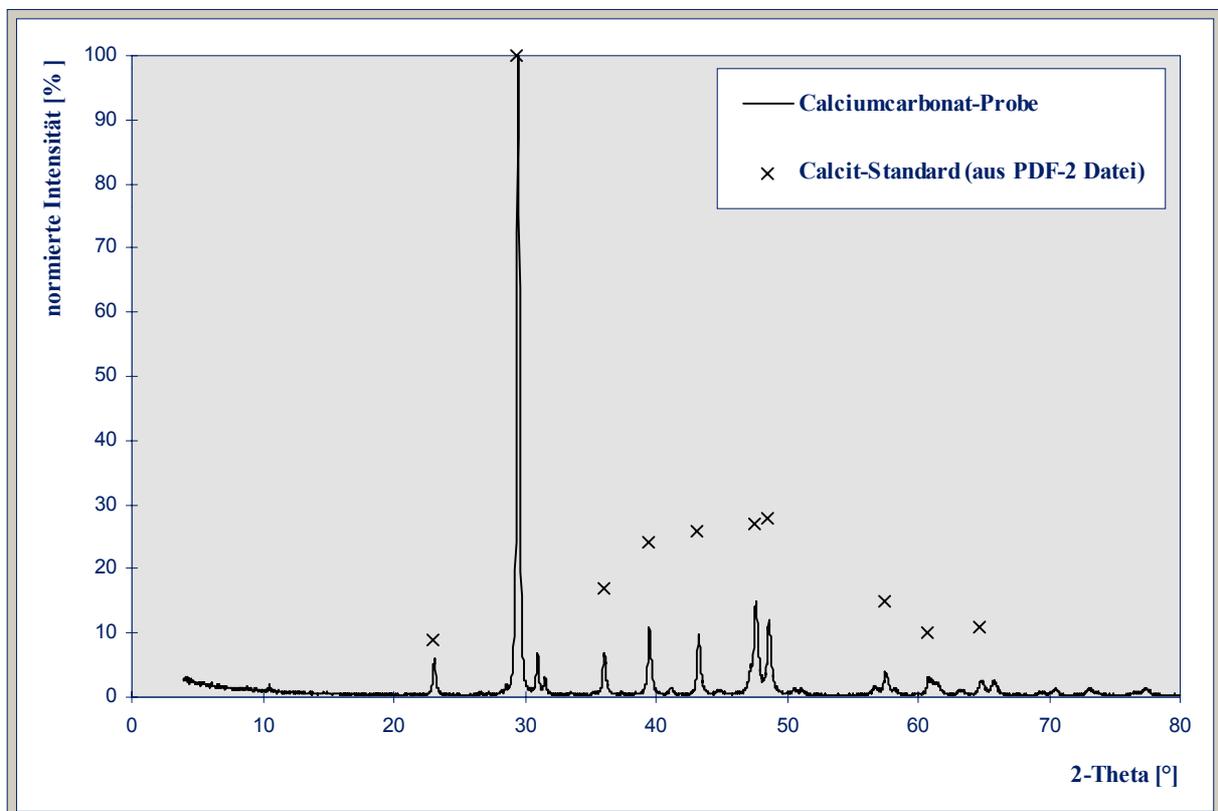


Abb. 5.15.: Pulverdiffraktogramm von Calciumcarbonat 'Criscarb V130' (Cu $K\alpha$ -Strahlung)

In *Abbildung 5.15.* sind die zwölf stärksten Reflexe der Probe (Kurve) mit Referenzwerten eines gezüchteten Calcitkristalls (x) aus der PDF-2 Datei des JCPDS (= Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dargestellt. Da der höchste Peak einer Standardsubstanz in der PDF-Datei jeweils per Definition den Wert 100% erhält, wird auch die Meßkurve derart normiert, daß deren stärkster Reflex die Intensität 100% aufweist.

Ein Vergleich der ermittelten Beugungswinkel (2θ) und der Intensitäten zwischen natürlicher Probe und künstlichem Referenzkristall zeigt eindeutig, daß Calciumcarbonat in der Modifikation des Calcit (rhomboedrisch) vorliegen muß. Die Bragg-Winkel des PDF-Standards entsprechen fast ausnahmslos denen des untersuchten Schüttgutes. Minimale Abweichungen in den 2θ -Werten bzw. der Intensitäten sind auf Verunreinigungen im natürlich gewachsenen Mineral wie auch auf amorphe Anteile im Kristall zurückzuführen. Zusätzlich tritt noch eine Vielzahl weiterer kleiner Peaks auf, welche von Nebenprodukten stammen.

In *Tabelle 5.1.* sind die Braggwinkel (2θ) der zwölf stärksten Beugungsmaxima der Probe den erwarteten Winkeln für die verschiedenen Modifikationen des Kalksteines gegenübergestellt:

Probe 'Criscarb V130'	PDF-2 Standard Calcit- Idealkristall	PDF-2 Standard Aragonit- Idealkristall	PDF-2 Standard Vaterit- Idealkristall	PDF-2 Standard Dolomit- Idealkristall
23,10°	23,022°	26,212°	24,900°	
29,50°	29,405°	27,215°	27,047°	
30,94°		33,127°	32,778°	30,938°
36,04°	35,965°	36,175°		33,536°
39,50°	39,401°	37,833°		37,376°
43,28°	43,145°	42,865	42,759°	41,127°
47,64°	47,489°	45,852°	43,848°	43,804°
48,60°	48,512°	48,317°	49,098°	44,949°
57,50°	57,400°	48,443°	50,077°	49,288°
60,90°	60,676°	52,454°	55,805°	50,526°
64,76°	64,677°		71,967°	51,068°
65,72°			73,593°	59,827°

Tab. 5.1.: Beugungswinkel (2θ) der wichtigsten Intensitätsmaxima der Probe im Vergleich mit den Werten verschiedener Referenzkristalle aus der PDF-2 Datenbank

Auch die Tabelle belegt, daß zehn der zwölf höchsten Peaks praktisch der Calcitstruktur zugeordnet werden können. Dagegen stimmt kein Beugungsmaximum mit Referenzwerten des Aragonit oder Vaterit überein. Demzufolge müssen die Kristalle rhomboedrisch aufgebaut sein.

Eine zweite Analyse weiterer, auch kleinerer Reflexe, die nicht vom Calcit stammen, zeigt, daß als Verunreinigung im Gestein rhomboedrischer Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) auftritt. Berücksichtigt man jedoch die Intensitätsverteilung bzw. die Peakflächen der entsprechenden Reflexe, wird deutlich, daß die Kristallform des Dolomit nur in Spuren vorliegen kann. Gegenüber dem Calcit ist im Dolomit jeweils das Kation (Ca^{2+}) im Verhältnis 1:1 durch Mg^{2+} ersetzt. Dieser Ionenaustausch führt in einem geringen Ausmaß zur substitutionellen Mischkristallbildung im natürlichen Gestein.

5.3. Kalibrierung des TriboScope™

5.3.1. Maschinennachgiebigkeit (= compliance)

Die Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit erfolgt nach dem in *Kapitel 4.2.3.6.* beschriebenen Verfahren. Wie dort bereits erklärt, setzt sich die vom TriboScope™ relativ zum Nullpunkt gemessene Eindringtiefe aus einem Materialanteil und einem gerätebedingten Anteil zusammen. Da die Prüfmaschine kein absolut starres System ist, wird auch sie sich bis zu einem gewissen Maß verformen. Dieser maschinelle Teil der Gesamtverformung muß bei der Berechnung von Härte und Elastizität dringend berücksichtigt werden, weil andernfalls, vor allem bei großen Eindringtiefen, enorme Meßfehler resultieren.

Zunächst werden nacheinander 24 Prüfzyklen in einem Maximalkraftbereich von 5000-10500 μN ausgeführt. Als Standardmaterial dient dabei Quarzglas. Die Versuchsreihe ist in *Abbildung 5.2.* graphisch dargestellt; darin sind sämtliche Kraft-Weg-Diagramme übereinander gelagert. Es muß sichergestellt sein, daß die Belastungsabschnitte nahezu kongruent sind und keine Diskontinuitäten auftreten.

Besonders die Deckungsgleichheit der Aufwärtsskurven bis zu einer Tiefe von 200nm verdeutlicht die hohe Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen, sowie die Homogenität der verwendeten Referenzsubstanz. Demzufolge können zufällige Meßfehler, die von der Probe oder der Prüfmaschine herrühren, ausgeschlossen werden.

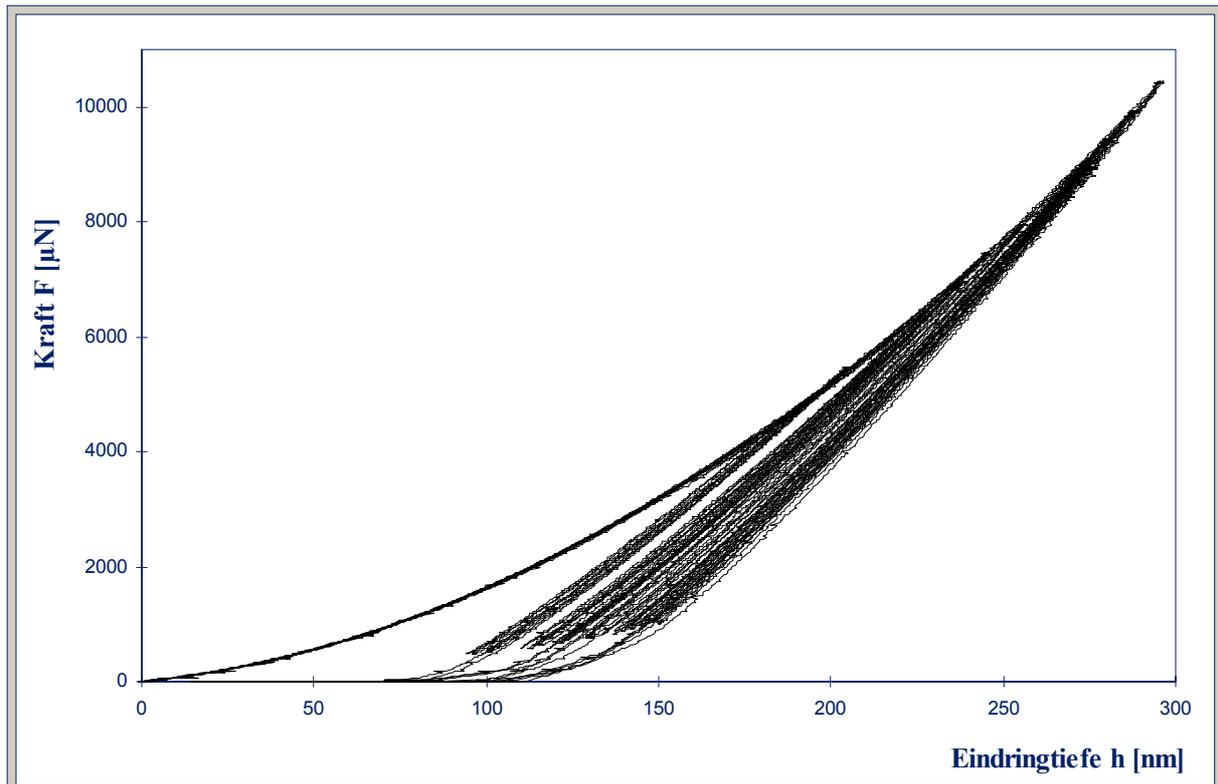


Abb. 5.16.: Überlagerung von 24 einzelnen Prüfzyklen ($F_{\max} = 5000\text{-}10500\mu\text{N}$) zur Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit.

Diese 24 Kraft-Weg-Kurven werden anschließend ausgewertet. Aus *Gleichung 4.8.* in *Kapitel 4.2.3.5.*, Seite 58, kann die Kontaktsteifigkeit S als Steigung der Tangente im Punkt $P(h_{\max}/F_{\max})$ an den Entlastungsschenkel jeder Meßkurve angegeben werden. Weiterhin läßt sich die Nachgiebigkeit C_{total} als Kehrwert der Steifigkeit leicht berechnen. *Gleichung 4.15.*, Seite 62, stellt eine Geradengleichung vom Typ $y = ax + b$ dar. Die vom TriboScope™ errechnete, totale Nachgiebigkeit C_{total} muß jetzt nur noch gegen die reziproke Wurzel der jeweils wirksamen Maximalkraft F_{\max} aufgetragen werden. Über eine lineare Regression ergibt sich eine Ausgleichsgerade, deren Ordinatenabschnitt die gesuchte Maschinennachgiebigkeit C_m widerspiegelt. *Abbildung 5.17.* zeigt die Prozedur. Eine Wertetabelle zur Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit ist im *Anhang 9.2.* gegeben.

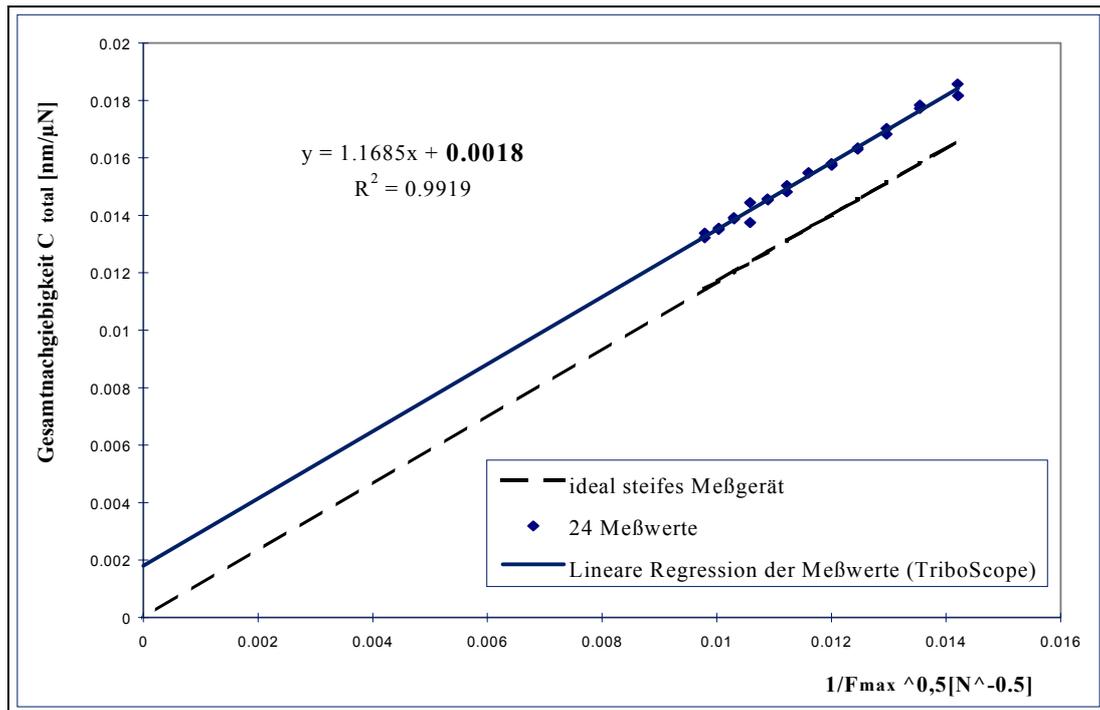


Abb. 5.17.: Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit C_m des TriboScope™ über lineare Regression

Die Auswertung der Diagramme ergibt für den TriboScope™-Transducer auf einer NanoScope™ E-Basis eine maschinelle compliance von 1,8nm/mN. Es gehen also in einem Kraft-Eindringtiefen-Experiment mit einer maximaler Belastung von 1mN genau 1,8nm der gemessenen Wegstrecke auf die Verformung der Apparatur und nicht des Materials zurück. Dieser Wert liegt im Rahmen der erwarteten Nachgiebigkeit von 1,5-6nm/mN und tendiert typischerweise für ein fabrikneues Prüfgerät zur unteren Marke hin. C_m wird in die Kalibrierkonstanten der TriboScope™-Software fest eingegeben und somit automatisch bei der Bestimmung der tatsächlichen Eindringtiefe berücksichtigt. Die mehrmalige Wiederholung der beschriebenen Prozedur im Laufe der Arbeit zeigte keine Verschlechterung (= Erhöhung) der Maschinennachgiebigkeit. Daher wird der festgestellte Wert von 1,8nm/mN für alle weiteren Messungen beibehalten.

5.3.2. Kalibrierung und Qualifizierung der Berkovich-Spitze

5.3.2.1. Flächenfunktion

Zur Messung elastischer und plastischer Parameter im Nanometerbereich genügt es nicht, für die Geometrie des Eindringkörpers einfach nur eine ideale, dreiseitige Pyramidenform anzunehmen. Aufgrund von Spitzenverrundung und Materialdefekten des Diamanten bedarf es einer Kalibrierung, welche die projizierte Kontaktfläche des realen Indenters in einen Zusammenhang zur Eindringtiefe stellt. Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Flächenfunktion ist in *Kapitel 4.2.3.7.* theoretisch beschrieben.

Am Standardmaterial fused silica mit einem bekannten reduzierten E-Modul ($E_r = 69,6 \text{ GPa}$) werden über den gesamten Kraftbereich des TriboScope™ insgesamt 33 Eindrücke erzeugt. Die gewonnenen Kraft-Eindringtiefen-Kurven können, ähnlich wie in *Abb. 5.16.*, übereinander gelegt werden. Nur tatsächlich deckungsgleiche Belastungskurven, die auch anderweitig keine Unregelmäßigkeiten zeigen, werden anschließend ausgewertet.

Da h_{\max} , F_{\max} und S direkt aus der Kraft-Weg-Kurve bestimmt werden können und E_r von Quarzglas bekannt ist, wird die Kontakttiefe wie auch die Kontaktfläche nach *Gleichung 4.9.*, Seite 59 bzw. *4.16.*, S. 64, berechnet (siehe auch Wertetabelle im *Anhang 9.3.*). Im Anschluß trägt man die letzten beiden gegeneinander auf und erhält folgenden graphischen Zusammenhang:

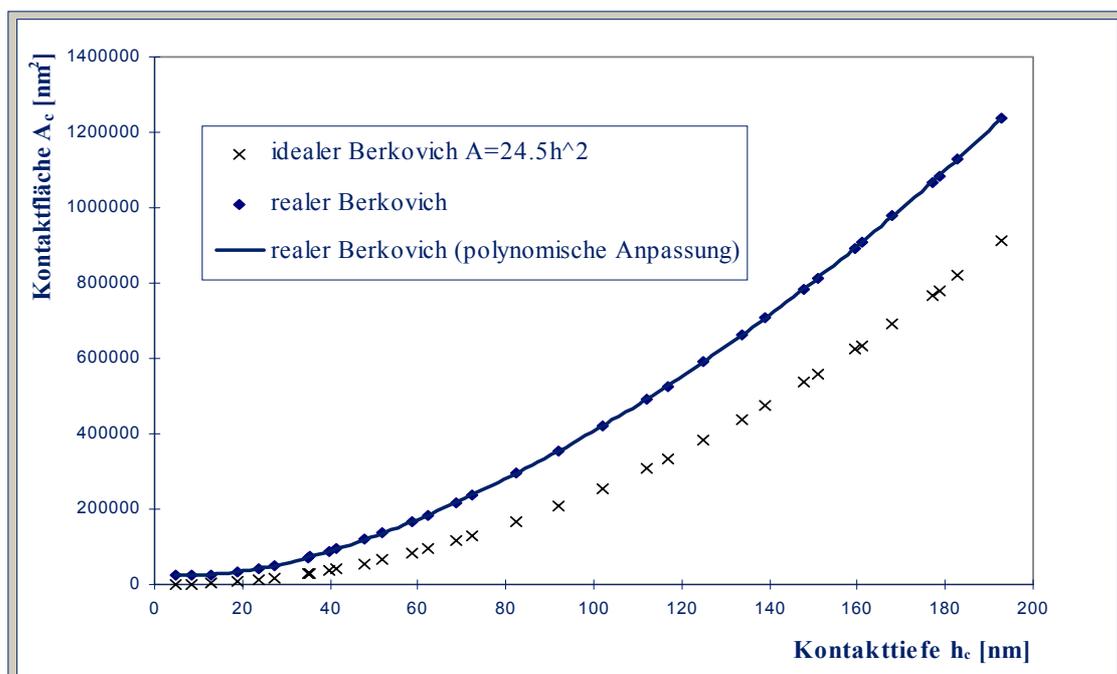


Abb. 5.18.: Darstellung der Abhängigkeit der Kontaktfläche A_c von der Kontakttiefe h_c zur Bestimmung der Flächenfunktion des Eindringkörpers.

Wie in *Abbildung 5.18.* zu erkennen ist, kann der Zusammenhang zwischen Kontaktfläche und Kontakttiefe durch ein Polynom approximiert werden. Mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird die nachstehende Ausgleichsfunktion ermittelt (zur Berechnung siehe auch *Anhang 9.3.*):

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 - 4,9757 \cdot 10^2 \cdot h_c + 1,5693 \cdot 10^5 \cdot h_c^{0,5} - 1,5788 \cdot 10^6 \cdot h_c^{0,25} + 3,8671 \cdot 10^6 \cdot h_c^{0,125} - 2,4448 \cdot 10^6 \cdot h_c^{0,0625} \quad (5.2.)$$

Die *Gleichung 5.2.* entspricht der gesuchten Indenterflächenfunktion; sie wird eingesetzt, um bei der Auswertung der Kraft-Weg-Kurven die gemessene Kontakttiefe in die projizierte Kontaktfläche umzurechnen. Anschließend werden unter Verwendung der *Gleichungen 4.10.* und *4.11.* (Seite 59) die Härte und der E-Modul bestimmt.

In *Abbildung 5.18.* fällt die große Abweichung der real gemessenen Indenterfläche von der idealen Spitzengeometrie ($A_c=24,5h_c^2$) auf. Prozentual macht sich dieser Unterschied insbesondere bei kleinen Eindringtiefen sehr stark bemerkbar. Eine Nichtberücksichtigung der Spitzenverrundung führt daher zu enormen systematischen Fehlern in den resultierenden Meßergebnissen (*Abbildungen 5.19.* und *5.20.*). Durch die Einführung der Korrekturfunktion wird dieser Unterschied jedoch minimiert, d.h. auch bei geringen Tiefen werden, wie für amorphes Material gefordert, konstante Werte für die Härte und den E-Modul erhalten.

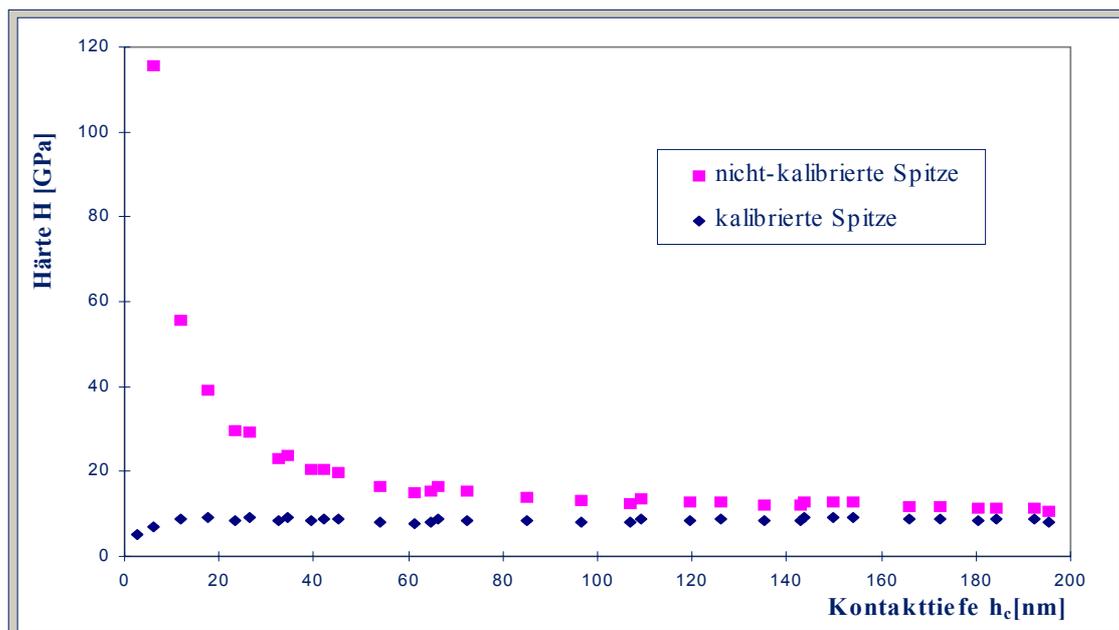


Abb. 5.19.: Vergleich der Härte H von Quarzglas in Abhängigkeit der Kontakttiefe h_c (berechnet vor und nach der Indenterkalibrierung). Der Literaturwert der Härte von Quarzglas liegt bei 9GPa.

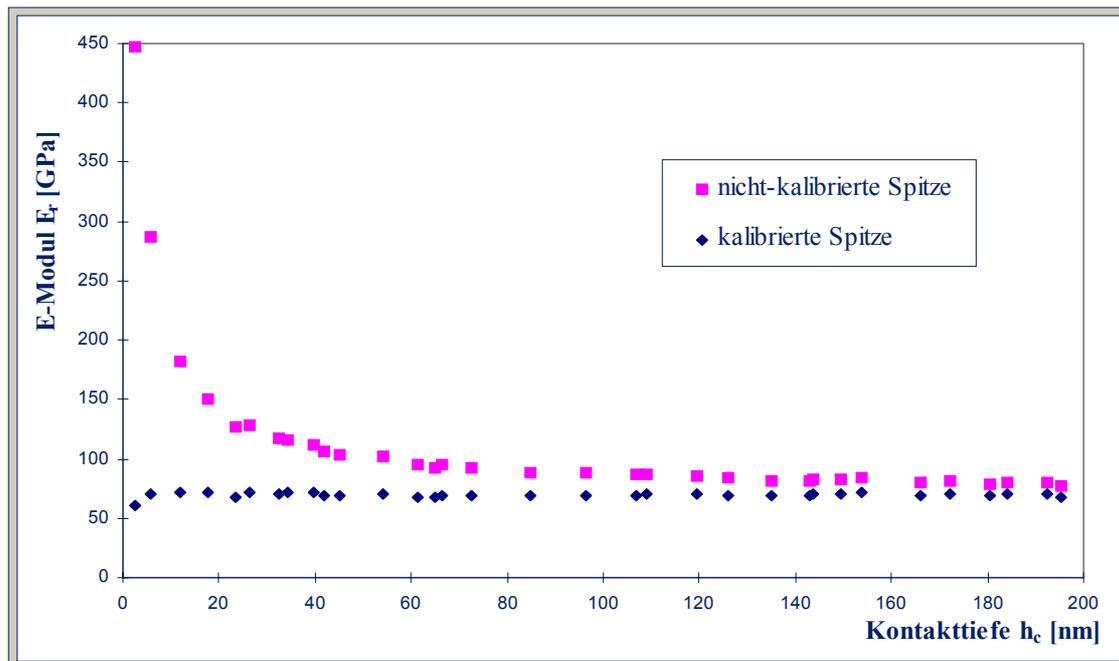


Abb.5.20.: Vergleich des E-Modul E_r von Quarzglas in Abhängigkeit der Kontakttiefe h_c (berechnet vor und nach der Indenterkalibrierung). Der Literaturwert des E-Modul beträgt 69,6GPa.

Beide Diagramme machen deutlich, daß der Meßfehler mit steigender Eindringtiefe (bzw. Maximalkraft) abnimmt. Je tiefer die Eindrücke, desto näher kommt man den tatsächlichen Härte-/Elastizitätswerten des Quarzglas von 9,0GPa/69,6GPa. Dies liegt daran, daß die Indenterform mit zunehmendem Abstand zur Spitze mehr und mehr der idealen Pyramidengeometrie entspricht. Da die Verrundung des Eindringkörpers nur im äußersten Spitzenabschnitt auftritt, wird sie bei großen Eindringtiefen von der idealen Geometrie überspielt. Je größer die Kontakttiefe, desto geringer ist demnach der relative Fehler, der auf die Rundung der Spitze bzw. auf strukturelle Defekte des Diamanten zurückzuführen ist. Bei sehr großen Kontaktiefen resultieren eventuell beobachtete Abweichungen vom Idealwert dann nur noch aus herstellungsbedingten Ungenauigkeiten, zum Beispiel des Öffnungswinkels ($\pm 0,3^\circ$) oder der gleichseitigen Grundfläche.

Mit sinkender Eindringtiefe jedoch nimmt der Meßfehler zunächst langsam aber stetig zu, bis ab einer Kontakttiefe von circa 40-60nm ein sprunghafter Anstieg erfolgt. Durch die zunehmende Spitzenverrundung hat die Kontaktfläche in diesem Bereich nicht mehr die Form eines gleichseitigen Dreiecks, sondern sie nimmt nach und nach eine kreisähnliche Gestalt an. Wird dies nicht berücksichtigt, so unterschätzt man die Größe der projizierten Fläche, d.h. die Härte wie auch die Elastizität werden zu hoch eingeschätzt. Diese Fehleinschätzung ist ein möglicher Grund für den sogenannten 'indentation size effect' (ISE), also die Abhängigkeit der elastisch-plastischen Parameter von der Eindruckgröße (Abb. 5.19. und 5.20.).

Dieses Phänomen wird an anderer Stelle noch eingehend beschrieben. Tatsächlich sollten aber die mechanischen Kennwerte bei amorphen Substanzen im gesamten Meßbereich konstant sein. Die Diagramme zeigen, daß durch eine Kalibrierung das Phänomen des ISE beseitigt wird. Die ermittelten Werte für Härte und Eindringmodul sind nahezu identisch mit den aus der Literatur bekannten Daten. Außerdem sind nach der Bestimmung der Flächenfunktion sogar Messungen bis zu einer Kontakttiefe von 10-15nm möglich, da selbst in diesem Bereich, wie für amorphes Glas gefordert, noch immer konstante Ergebniswerte resultieren. In *Abbildung 5.21.* ist die in der Arbeit verwendete Berkovich-Diamantspitze als inverse AFM-Aufnahme eines Eindrucks in fused silica dargestellt:

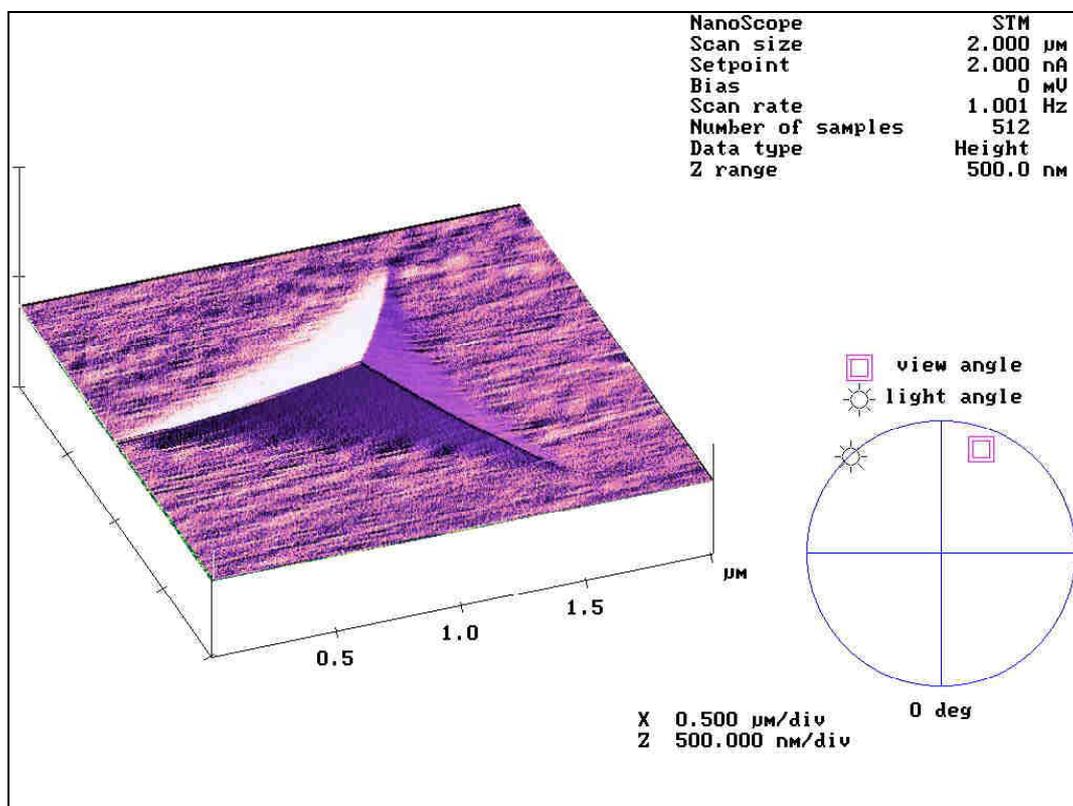


Abb. 5.21.: Darstellung der Berkovichpyramide als inverse AFM-Aufnahme eines Eindrucks in Quarzglas ($2 \times 2 \mu\text{m}$ scan).

Man erkennt den äußerlich unversehrten, bei dieser Auflösung scheinbar ideal spitzen Berkovichindenter. Zur Charakterisierung der Spitzenrundung bzw. von Materialdefekten wäre eine direkte rasterkraftmikroskopische Untersuchung mit Federhebeln von geringem Öffnungsradius nötig.

5.3.2.2. Grenzbereich des Kraft-Eindringtiefen-Verfahrens

Um den unteren Grenzbereich der angewandten Methode zu ermitteln, werden weitere Eindrücke bei extrem kleinen Kontakttiefen (<15nm) erzeugt. Anschließend wird mit den ausgewerteten Kraft-Weg-Kurven erneut eine Kalibrierungsprozedur durchgeführt. *Abbildung 5.22.* zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt des approximierten Polynoms im Bereich niedriger Eindringtiefen.

Im Kontakttiefenbereich zwischen 20nm und 60nm liegen die realen Meßwerte recht gut auf der polynomischen Ausgleichskurve. Bei Eindringtiefen kleiner als 15nm jedoch ist die Streuung der Werte stark erhöht und limitiert somit die Genauigkeit des Polynoms. Die tatsächlichen Kontaktflächen stimmen dort nicht mehr mit denen der Ausgleichskurve überein. Die Verwendung der Ausgleichsfunktion in diesem Bereich täuscht also eine Genauigkeit vor, die experimentell nicht erreicht wird. Dementsprechend ist bei kleinen Kontakttiefen der prozentuale Fehler in den abgeleiteten elastisch-plastischen Parametern groß. Die zuverlässige Bestimmung von Härte und Elastizität erfordert demnach eine Mindesteindringtiefe, ab der hinreichend genaue Meßergebnisse zu erwarten sind.

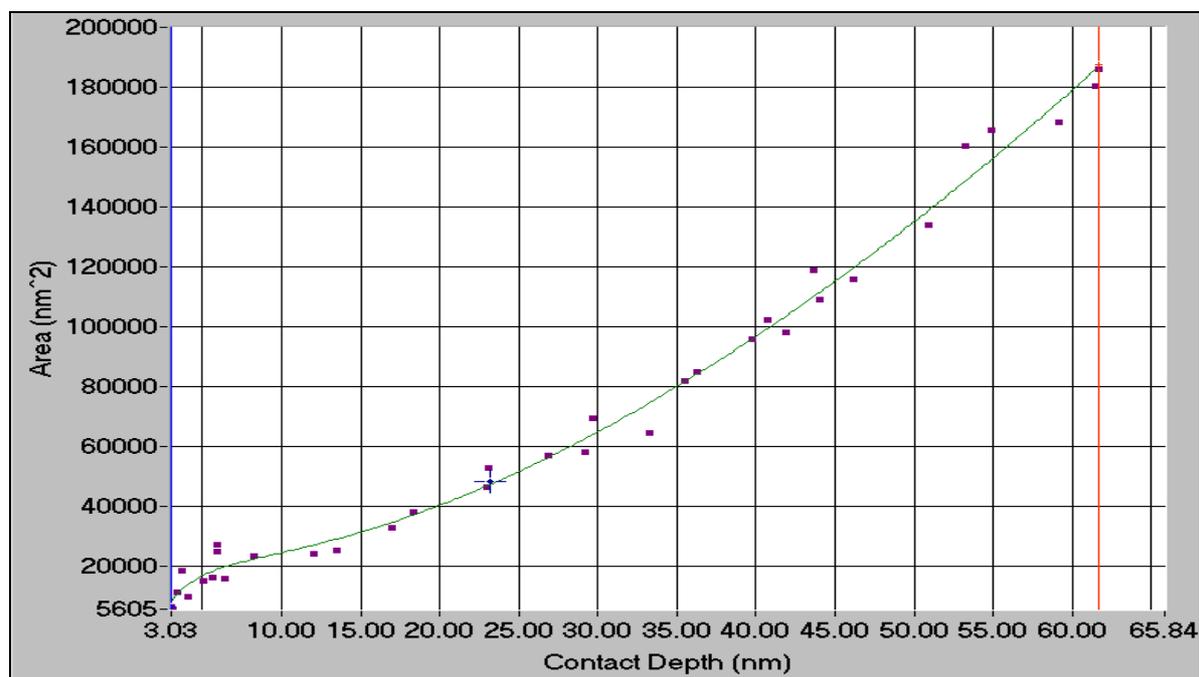


Abb. 5.22.: Gezoomter Ausschnitt der Bestimmung einer Flächenfunktion (nach TriboScope™ Software). Die Approximation erfolgt im Tiefenbereich von 0-62nm.

Darüberhinaus führt eine unterschiedliche Auswahl der Meßpunkte, welche für die Kalibrierung herangezogen werden, auch zu verschiedenen Ausgleichsfunktionen. Wählt man

z.B. für die Approximation vermehrt Punkte bei hohen Kontaktiefen aus, so kann in diesem Bereich auch eine gute Anpassung erfolgen. In einem solchen Fall jedoch sind kleine Indents statistisch weniger stark gewichtet, was ebenfalls in einer erhöhten Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Härte bei kleinen Eindringtiefen resultiert.

In *Abbildung 5.23.* wird dagegen deutlich, daß die Beschränkung auf wenige Meßpunkte im unteren Tiefenbereich eine vollkommen andere Kalibrierfunktion (siehe Kurve) liefert.

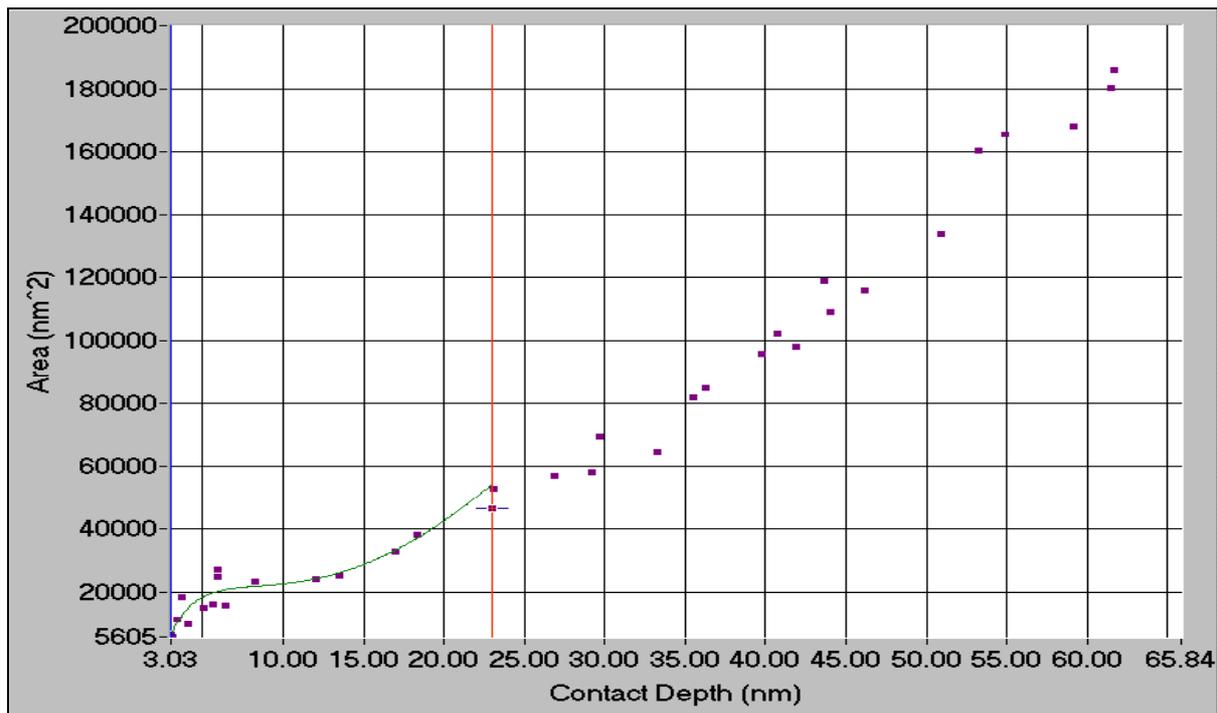


Abb. 5.23.: Stark gezoomter Ausschnitt der Bestimmung einer Flächenfunktion (nach TriboScope™ Software). Die Approximation erfolgt hier nur im Tiefenbereich von 0-23nm.

Durch die zunehmende Verrundung des Eindringkörpers kann man für sehr kleine Eindringtiefen nicht mehr die ideale Pyramidengeometrie zugrunde legen. Daher ist es ab einer bestimmten Untergrenze (ca. 10-15nm) nicht mehr möglich, eine polynomische Funktion anzupassen. Die Least Squares Approximation beschreibt für diesen Bereich eher eine Kreisfläche bzw. eine Kreisfunktion (*Abb. 5.23.*). Dies ist auch zu erwarten, da der Indenter durch seine Spitzenrundung mehr und mehr eine kugelförmige Gestalt annimmt.

Für die Praxis bedeutet dies, daß in diesem Abschnitt eine weitere, spezielle Kalibrierung nötig wäre, um den Unterschied zum Pyramidenpolynom auszugleichen. Für kleine Kontaktiefen ist eine Approximation über eine Kreisfunktion zwar denkbar, jedoch kann der Zusammenhang wegen der großen Streuung der Meßwerte nicht mehr zuverlässig beschrieben werden.

Folglich ist ab einer Kontakttiefe von etwa 15nm, was bei Quarz einer maximalen Eindringtiefe von circa 35nm entspricht, der Grenzbereich des Meßverfahrens erreicht. Die Ausführung von Indents kleinerer Dimension liefert keine sinnvollen, reproduzierbaren elastisch-plastischen Werte mehr. Dieses Ergebnis stimmt mit der Empfehlung des Spitzenherstellers überein, daß keine Indents erzeugt werden sollen, deren Eindringtiefe kleiner als ein Drittel des Krümmungsradius der Spitze ist, da hier die ideale Pyramidengeometrie nicht mehr gegeben ist. Für einen fabrikneuen Berkovichindenter mit einem Radius von ungefähr 100nm liegt diese Grenze theoretisch bei etwa 35-40nm.

5.3.3. Eindrückversuche an Referenzmaterialien

Mit Hilfe der Standardsubstanzen Quarzglas, Fensterglas und kristallines Silizium, deren elastisch-plastisches Verhalten bekannt ist, soll in einer Serie von Eindruckexperimenten überprüft werden, ob die gewonnenen Daten richtig und die Meßergebnisse reproduzierbar sind. In *Abbildung 5.24.* ist exemplarisch jeweils eine Kraft-Eindringtiefen-Kurve einer jeden Probe dargestellt:

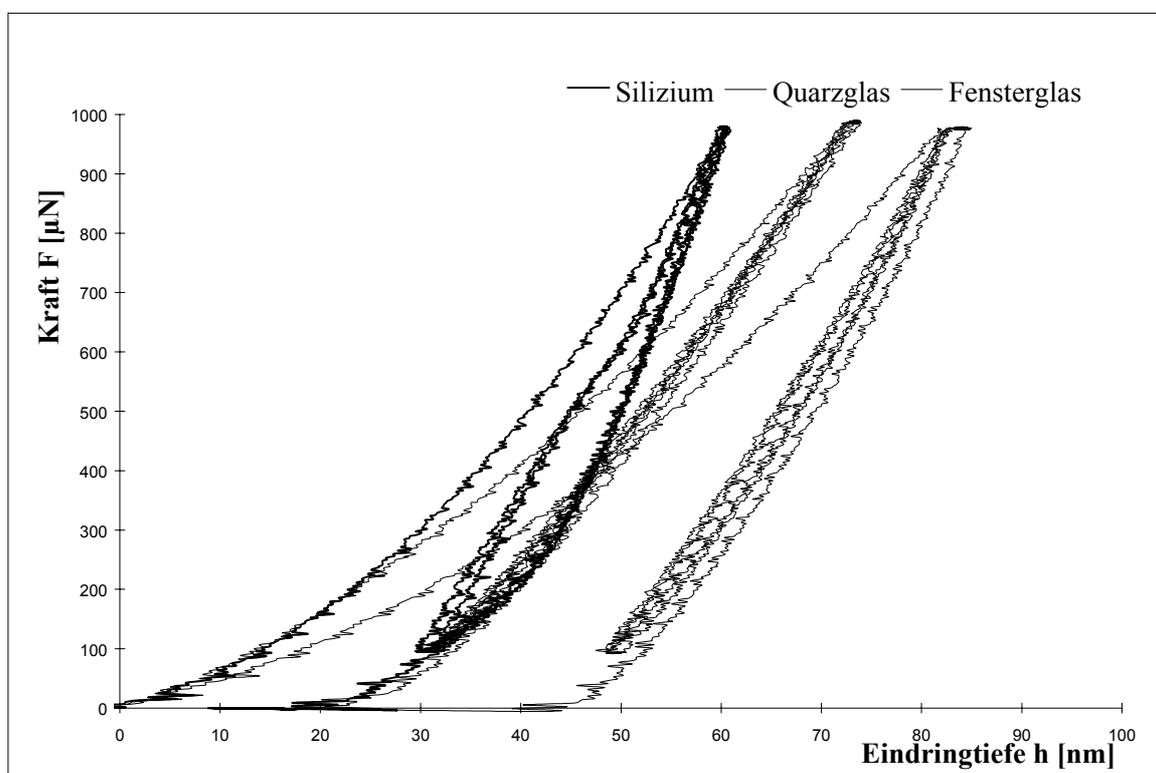


Abb. 5.24.: Kraft-Weg-Diagramme von drei verschiedenen Referenzsubstanzen

Die erhaltenen Kurvenverläufe stimmen mit den aus der Literatur bekannten Diagrammen überein. Weiter sind keine Diskontinuitäten oder Auffälligkeiten zu erkennen, welche auf Inhomogenitäten des Materials oder Fehler in Versuchsaufbau/-durchführung schließen lassen würden.

Tabelle 5.2. zeigt die für die Härte und den Elastizitätsmodul berechneten Werte. Ein Vergleich mit Literaturdaten belegt die hervorragende Meßgenauigkeit des TriboScope™. Darüberhinaus verdeutlicht die geringe relative Standardabweichung von weniger als 2% die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Man kann also davon ausgehen, daß mit dem vorgestellten Meßaufbau, nach Kalibrierung des Eindringkörpers, die mechanischen Kenngrößen richtig und reproduzierbar bestimmt werden können.

Material	Härte H [GPa]	Literaturwert [GPa]	E-Modul E_r [GPa]	Literaturwert [GPa]
Quarzglas	8,9±0,15	8,8-9,2	69,6±0,37	69,6
Fensterglas	6,52±0,069	6,49	78,3±0,78	78,12
Silizium	11,3±0,20	9,0-16,6	162±2,3	130-200

Tab. 5.2.: Härte und elastischer Eindringmodul von drei verschiedenen Referenzsubstanzen im Vergleich mit Literaturwerten

Eine genauere Auswertung der Kraft-Weg-Kurven mit Berechnung der elastisch-plastischen Anteile erfolgt hier nicht, da die Referenzmaterialien in zahlreichen Veröffentlichungen schon hinreichend beschrieben sind.

5.4. Auswahl des Klebstoffes

Die Härtemessung mit Nanometer-Auflösung erfordert eine absolut starre Befestigung der Probe auf dem Metallträger. Jedes Nachgeben der Unterlage, sei es plastischer oder elastischer Art, führt zu einer Fehleinschätzung der Härte bzw. des E-Modul. Daher muß der zur Partikelfixierung verwendete Klebstoff möglichst hart und spröde sein.

In ersten Vorversuchen erwiesen sich der ‘NOA 81’-Klebstoff sowie der ‘UHU Plus Endfest 300’ als praktikabel. In den *Abbildungen 5.25.-5.27.* sind die Kraft-Weg-Kurven der beiden Adhäsiva graphisch wiedergegeben:

In *Abb. 5.25.* fällt unmittelbar auf, daß der UV-härtende Klebstoff (‘NOA 81’) zur Befestigung der Kristalle ungeeignet ist. Er zeigt ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten, d.h.

er fließt bei Beanspruchung. Ein starkes Kriechen unter Maximalbelastung verdeutlicht, daß das Material der wirkenden Normalkraft auszuweichen versucht. Die sehr große Eindringtiefe von mehr als 700nm bei einer relativ geringen Maximalkraft ($\approx 100\mu\text{N}$) deutet auf ein extrem weiches, wenig sprödes Material hin. Dies führte zum Ausschluß dieses Klebstoffes für die weiteren Experimente.

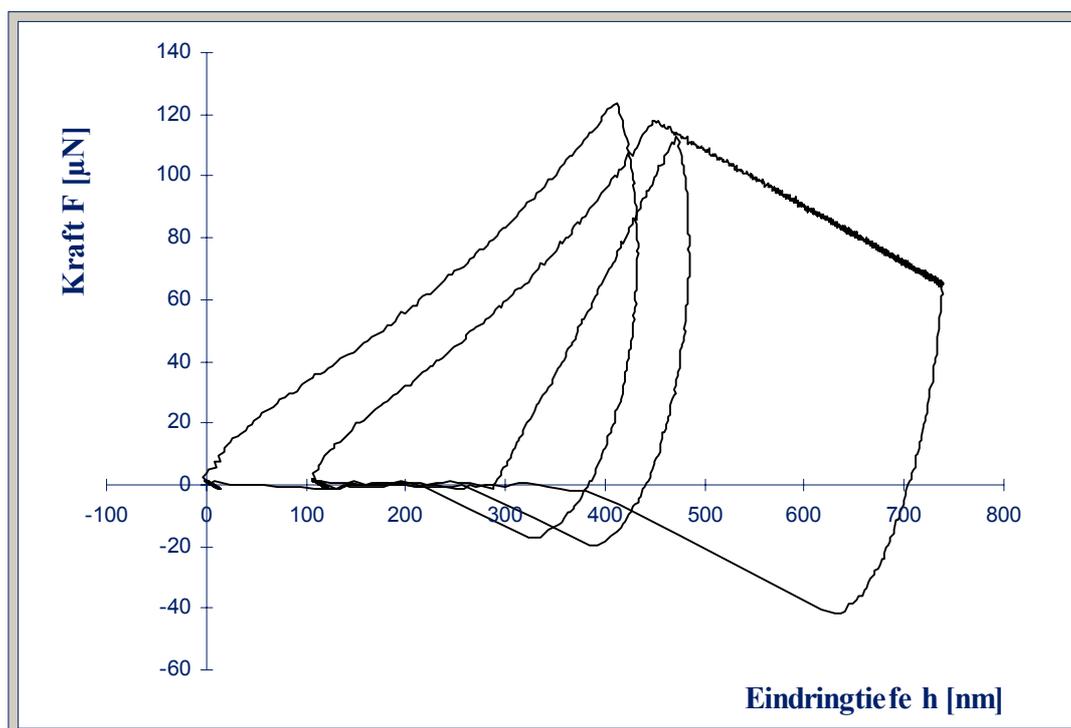


Abb. 5.25.: Kraft-Weg-Diagramm von ‘NOA 81’ ($F_{\text{max}}=200\mu\text{N}$)

Ein weiteres sichtbares Phänomen ist die starke Abnahme der an der Spitze wirksamen Kraft (F) während der letzten Haltephase. Obwohl eine konstante Maximalkraft von $200\mu\text{N}$ vorgewählt wurde, werden effektiv nur etwa $100\mu\text{N}$ wirksam. Dieser Effekt ist gerätebedingt. Bei derart tiefen Eindrücken stehen die Federn, an denen der Indenter aufgehängt ist, unter hoher Spannung. Das heißt, die Rückstellkraft dieser Federn steigt mit zunehmender Eindringtiefe. Da diese Federkraft der voreingestellten Belastung entgegenwirkt, sinkt die tatsächlich auf die Oberfläche wirkende Kraft mit zunehmendem zurückgelegtem Weg.

Zusätzlich wird deutlich, daß der Eindringkörper selbst bei vollständiger Prüfkraftrücknahme ($F=0\mu\text{N}$) nicht direkt wieder seine Ausgangslage (Ursprung) erreicht. Selbst eine negative, der

Normalkraft entgegengesetzte Kraft stellt den ursprünglichen Anfangszustand nur langsam wieder her. Derartiges Verhalten tritt immer dann auf, wenn zwischen Material und Indenterspitze Adhäsionskräfte wirken. Es ist also wahrscheinlich, daß der viskose Klebstoff für eine gewisse Zeit am Eindringkörper haftet. Dadurch schließt die Kraft-Weg-Kurve einen Flächenanteil ein, welcher sich unterhalb der Abszisse befindet. Er ist ein Maß für die wirkenden Adhäsionskräfte.

Es ist anzumerken, daß sich das Kraft-Eindringtiefen-Prinzip nicht zur Charakterisierung viskoelastischer Stoffe eignet. Hierzu sollten eher dynamische Verfahren eingesetzt werden.

Als weitere Alternative wird das Epoxidharz ‘UHU Plus Endfest 300’ charakterisiert. Dessen elastisch-plastische Eigenschaften sind von der Aushärtetemperatur abhängig und werden in *Abbildung 5.26.* und *5.27.* deutlich:

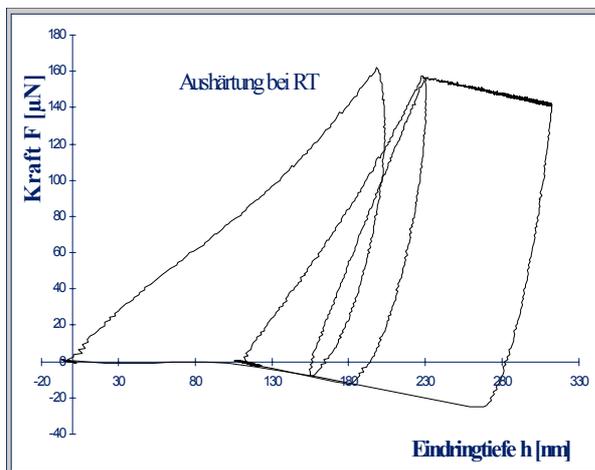


Abb. 5.26.: Kraft-Weg-Diagramm von ‘UHU Plus Endfest 300’ bei Raumtemperatur ausgehärtet ($F_{\max} = 200\mu\text{N}$)

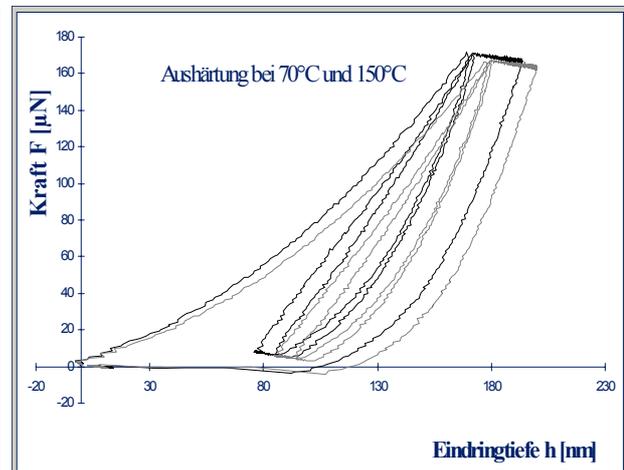


Abb. 5.27.: Kraft-Weg-Diagramme von ‘UHU Plus Endfest 300’ bei $T = 70^\circ\text{C}$ und 150°C ausgehärtet ($F_{\max} = 200\mu\text{N}$)

Bei Raumtemperatur ausgehärtet zeigt der UHU Zweikomponenten-Klebstoff ähnliches viskoelastisches Verhalten wie der UV-Kleber. In *Abb. 5.26.* sind dieselben Phänomene (Adhäsion, Abnahme der wirksamen Kraft während der Haltephase) zu sehen wie in *5.25.*, jedoch jeweils in geringerem Ausmaß. Das läßt auf die bessere Eignung von ‘UHU Plus Endfest 300’ zur Kristallfixierung schließen. Auch die weitaus geringere Eindringtiefe bei gleicher Maximalkraft weist schon auf eine bedeutend größere Härte hin. Wie in *Tabelle 5.3.* nochmals zusammengefaßt, liegen der plastische Parameter ($10\times$) wie auch der Eindringmodul ($4\times$) des Epoxidklebstoffes deutlich über den Werten von ‘NOA 81’.

Durch die Steigerung der Aushärtetemperatur auf 70°C läßt sich ‘UHU Endfest’ noch weiter ‘verspröden’. Während hierbei die Härte nochmals um das Dreifache zunimmt, ändert sich der E-Modul nur noch wenig, d.h. lediglich die plastische Verformbarkeit nimmt ab (Tab.5.3.).

Eine nochmalige Erhöhung der Temperatur in der Härtephase auf 150°C führt zu keiner weiteren Zunahme von Härte oder E-Modul.

Klebstoff	Härte H [GPa]	E-Modul E_r [GPa]
NOA 81 (UV-ausgehärtet)	0,005±0,0014	0,9±0,27
UHU Endfest (bei RT ausgehärtet)	0,06±0,017	4,0±0,37
UHU Endfest (bei 70°C ausgehärtet)	0,18±0,024	3,6±0,38
UHU Endfest (bei 150°C ausgehärtet)	0,171±0,004	3,7±0,12

Tab. 5.3.: Elastisch-plastische Kennwerte von verschiedenen Klebstoffen in Abhängigkeit der Art der Aushärtung

Demzufolge wird für die Fixierung der Kristalle ‘UHU Plus Endfest 300’ aufgrund seiner größeren Endfestigkeit dem ‘NOA 81’ UV-härtenden Klebstoff vorgezogen. Während der Aushärtung werden Temperaturen von 70°C niemals überschritten, um eine Veränderung (z.B. Schmelzen) der Oberfläche der zu untersuchenden Substanzen zu verhindern.

5.5. Eindrückversuche an pharmazeutisch relevanten Kristallen

5.5.1. Messungen plastischer und elastischer Parameter

5.5.1.1. Auswertung der Kraft-Weg-Kurven

In *Abbildung 5.28.* sind exemplarisch typische Kraft-Weg-Diagramme der vier kristallinen Verbindungen dargestellt. Allein die Analyse der Eindringtiefen bei gleicher Maximalkraft zeigt, daß Kalkstein die größte Härte aller Proben aufweist ($H_{\text{Calcit}} \approx 3,14 \text{ GPa}$). Danach folgt das schon leichter deformierbare Natriumascorbat ($H_{\text{Ascorbat}} \approx 1,89 \text{ GPa}$) vor dem noch weicheren Kristallzucker ($H_{\text{Zucker}} \approx 1,11 \text{ GPa}$). Das Kochsalz setzt der Diamantspitze den geringsten Widerstand entgegen, was einer plastischen Härte von nur etwa 0,36 GPa entspricht.

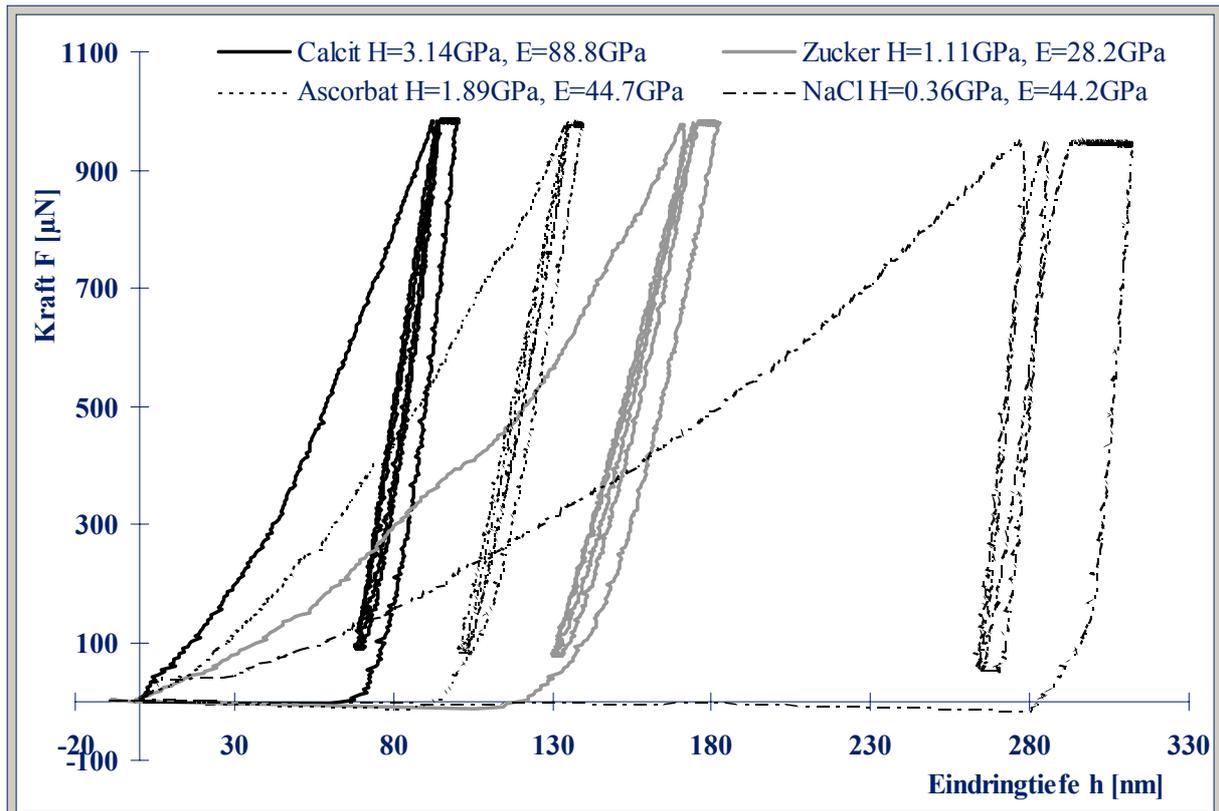


Abb. 5.28.: Kraft-Weg-Diagramme der vier untersuchten Materialien (Es ist exemplarisch je eine Kurve ausgewählt)

Des weiteren sind alle Substanzen durch ein ausgeprägtes elastisch-plastisches Materialverhalten charakterisiert. In *Abb. 5.28.* ist offensichtlich, daß der überwiegende Anteil an der Deformation jeweils plastisch, also irreversibel erfolgt.

Dabei zeigt vor allem Natriumchlorid eine nahezu vollständig plastische Materialantwort. Nur maximal 10% der aufbrachten Verformungsarbeit werden elastisch gespeichert. Der Rest geht bei der Erzeugung des Eindrucks verloren.

Die drei übrigen Materialien zeichnen sich durch ein ähnliches elastisches Verhalten aus. Die reversible, elastische Rückdehnung während der Entlastungsphase beträgt dort stets zwischen 30% und 35%, der plastische Anteil an der Verformung liegt demnach etwa bei 65%-70% (zur genauen Berechnung der jeweiligen Anteile siehe *Anhang 9.4.*).

Im oberen Abschnitt der Prüfkraftrücknahme besteht ein linearer Zusammenhang (siehe *Abb. 5.28.*) zwischen Kraft- und Eindringtiefenänderung. In diesem Bereich ändert sich also die Form des Indents praktisch nicht, d.h. die Deformation ist voll elastisch. Da auch nur dieser Teil der Entlastungskurve zur Bestimmung des Elastizitätsmodul herangezogen wird, macht sich das Ausmaß der Elastizität im unteren Abschnitt des Entlastungsschenkels nicht negativ in den E-Modulwerten bemerkbar.

Tabelle 5.4. faßt nochmals alle berechneten elastischen und plastischen Parameter zusammen. Die angegebenen Werte sind dabei Durchschnittswerte sämtlicher Messungen in allen Partikelfractionen.

Probe	Härte H [GPa]	E-Modul E_r [GPa]	elastischer Anteil an der Eindringarbeit $\eta_{\text{elast.}}$ [%] *
Calcit	3,0±0,32	85±7,4	36±9
Natriumascorbat	1,8±0,22	42±4,3	33±10
Kristallzucker	1,2±0,15	29±3,0	33±6
Natriumchlorid	0,50±0,06	45±4,6	<10

Tab. 5.4.: Mechanische Kenngrößen der untersuchten Kristalle. (*Anm.: Der prozentuale elastische Anteil der Eindringarbeit wird vereinfacht berechnet als $(h_{\text{max}} - h_f)/h_{\text{max}} \cdot 100$. Die genauere Berechnung über Integration der Aufwärts-/Abwärtskurve ist im *Anhang 9.4.* exemplarisch beschrieben).

In *Tabelle 5.4.* werden die signifikanten Unterschiede im plastischen Parameter Härte aufgezeigt. An erster Stelle ist das 'harte' Mineral Calcit zu nennen, das die vergleichsweise weichen, organischen Verbindungen (Ascorbat, Saccharose) deutlich übertrifft. Natriumchlorid ist nicht nur am leichtesten verformbar, es zeigt auch einen recht hohen E-Modul im Vergleich zu seiner geringen Härte.

Kalk, Zucker und Vitamin C-Salz dagegen haben recht unterschiedliche Eindringmoduln, obwohl das Verhältnis von elastischem ($\approx 35\%$) und plastischem ($\approx 65\%$) Anteil an der Gesamtverformung jeweils nahezu gleich ist. Der Grund für diese Differenz in der elastischen Kenngröße ist durch die schwankenden Härtewerte begründet. Ist ein Material leicht verformbar, so drückt sich das in einer großen verbleibenden Eindruckfläche aus. Die projizierte Kontaktfläche wiederum geht aber auch direkt in die Berechnung des E-Modul ein (*Gleichung 4.11., Seite 59*). Eine Abnahme der Härte bedingt also auch gleichzeitig sinkende Werte von E. Es läßt sich rechnerisch nachweisen, daß unter der Annahme einer gleichen Härte für Kalk, Saccharose und Ascorbat auch die Eindringmoduln der Kristalle übereinstimmen.

Dieses Beispiel macht deutlich, daß der Elastizitätsmodul alleine keine umfassenden Rückschlüsse auf das mechanische Verhalten einer Substanz erlaubt. Nur die gemeinsame Betrachtung von Härte und E-Modul, oder die Auswertung der Kraft-Weg-Kurven, ist aussagekräftig. Besser berücksichtigt werden die beiden Parameter z.B. im E/H-Verhältnis.

Legt man dieses zur Veranschaulichung der elastisch-plastischen Materialantwort zugrunde, so zeigen die drei Schüttgüter wieder fast identisches Verhalten ($E/H \approx 25$).

5.5.1.2. Besonderheiten im Kurvenverlauf

Alle untersuchten Feststoffe zeigen verschiedene Besonderheiten im Kurvenverlauf, welche typisch für kristallines Material sind.

In *Abbildung 5.28.* ist das bereits beschriebene Phänomen des ‘Kriechens unter Maximallast’ deutlich zu erkennen. Sämtliche Proben zeigen diesen zeitabhängigen, plastischen Effekt mehr oder weniger stark ausgeprägt. Er ist charakterisiert durch eine Zunahme der Eindringtiefe während der letzten Haltephase. Obwohl die Maximalkraft hier nicht weiter gesteigert wird, bewegt sich der Indenter zunehmend tiefer in den Kristall.

In den Kraft-Weg-Kurven der Saccharose und des Natriumchlorids ist selbst während der wiederholten Belastung mit gleicher Maximalkraft eine Verschiebung hin zu größeren Eindringtiefen erkennbar.

Beides sind plastische Effekte, die Hinweise auf sogenanntes Kaltfließen des Materials geben. Als Ursache für dieses ‘kalte Fließen’ wird Versetzungsgleiten vermutet, d.h. das Material baut im Inneren Spannungen ab, indem es entlang bestimmter Kristallstrukturen (Defekte, Versetzungen, Korngrenzen) fließt.

Ein weiterer Grund für die Zunahme der Eindringtiefe bei konstanter Maximalkraft könnte in einer Drift der Meßspitze zu suchen sein. Durch den Versuchsaufbau mit Schutzhaube und Schwingungsisolierung sind jedoch äußere Krafteinflüsse auf den Indenter auszuschließen. Auch eine Erwärmung der Diamantspitze mit anschließender Materialausdehnung während des Eindringvorganges ist unwahrscheinlich, da ein solches Verhalten zu konstanten Driftraten führen müßte.

Zusätzlich sind in den Kraft-Weg-Kurven in *Abbildung 5.28.* Hystereseschleifen zwischen Entlastungs- und nachfolgender Belastungsphase erkennbar. Die entsprechenden Abwärts- und Aufwärtskurven liegen also nicht, wie bei ideal-elastischen Proben bekannt, aufeinander. Sie schließen vielmehr eine Fläche ein. Dies läßt vermuten, daß das Materialverhalten in der Entlastung nicht vollständig elastisch ist, sondern daß auch noch geringe plastische Anteile vorhanden sind. Durch mehrfache, zyklische Krafteinwirkung läßt sich dieser Hystereseeffekt deutlich minimieren, so daß zumindest in oberen Abschnitt der letzten Entlastungsphase

ideale, elastische Verhältnisse vorliegen.

Im Allgemeinen treten in den Kraft-Weg-Kurven sehr selten größere Diskontinuitäten oder Sprünge auf, welche auf die Entstehung von Rissen, Kristallbrüchen oder sonstiger Materialdefekte hindeuten könnten. In *Abbildung 5.29.* und *5.30.* sind derartige ‘pop-in-Ereignisse’ für Calcit, Natriumascorbat und Natriumchlorid dargestellt.

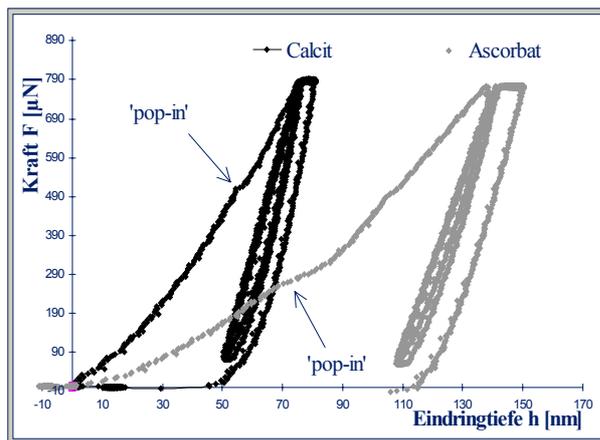


Abb. 5.29.: ‘pop-in-Ereignisse’ in Calcit und Natriumascorbat

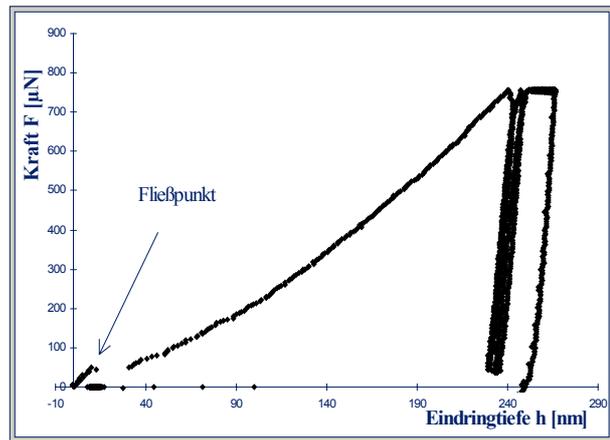


Abb. 5.30.: ‘pop-in-Ereignis’ in Natriumchlorid

In den Kurven von *Abb. 5.29.* ist bei circa $300\mu\text{N}$ (Ascorbat) und bei $500\mu\text{N}$ (Calcit) die sprunghafte Eindringtiefenänderung zwar gering, aber dennoch deutlich zu erkennen. Berücksichtigt man das Ausmaß der Tiefenzunahme von nur wenigen Nanometern, so kann die Erzeugung von Rissen oder gar eine Bruchauslösung ausgeschlossen werden. Vielmehr dürfte es sich dabei um kleinere Punktdefekte im Kristallaufbau handeln. Das seltene Auftreten von Kurvensprüngen großer Dimension läßt auf eine erhöhte Defektdichte in den untersuchten Partikeln schließen.

Ein kontinuierliches Versetzungsgleiten, das mit einer Verringerung der Sprungamplitude der ‘pop-ins’ einhergeht, setzt eine ausreichende Anzahl an Fehlstellen voraus. Das stetige Materialgleiten entlang von Versetzungen wird auch im glatten Verlauf der Kraft-Weg-Kurven in *Abb. 5.29.* deutlich. Perfekte, defektfreie Kristalle zeigen dagegen nach elastischer Verformung oft große Sprünge beim Erreichen ihrer Festigkeitsgrenze.

Abbildung 5.30. zeigt einen großen (20nm) ‘pop-in’ an Natriumchlorid im Kraftbereich von etwa $50\mu\text{N}$. Derartige Tiefensprünge sind an Kochsalzkristallen recht häufig zu beobachten und treten dort ausnahmslos bei Maximalkräften zwischen $25\mu\text{N}$ und $75\mu\text{N}$ ein. Bis zum

Erreichen dieses Grenzwertes liegt ideal-elastische Deformation vor, während oberhalb elastoplastisches Verformungsverhalten dominiert. Dieser Übergangsbereich kann als Fließgrenze des Natriumchlorids gedeutet werden, an dem die Nukleation und beginnende Bewegung der Versetzungen sichtbar wird. Dieser Übergang ist im *Anhang 9.5.* nochmals näher beschrieben.

5.5.2. Einfluß der Eindruckgröße auf Härte und Elastizität

Sowohl in der Literatur wie auch in *Kapitel 5.3.2.1.* konnte die Unabhängigkeit der mechanischen Parameter von der Eindruckgröße bzw. -kraft an amorphen Materialien gezeigt werden.

Für kristalline Proben dagegen ist eine Zunahme der Härte und Elastizität mit abnehmender Eindringtiefe beschrieben. Dieser sogenannte ‘indentation size effect’ (ISE) wird durch *Abbildung 5.31.* auch für die untersuchten, pharmazeutischen Hilfsstoffe bestätigt.

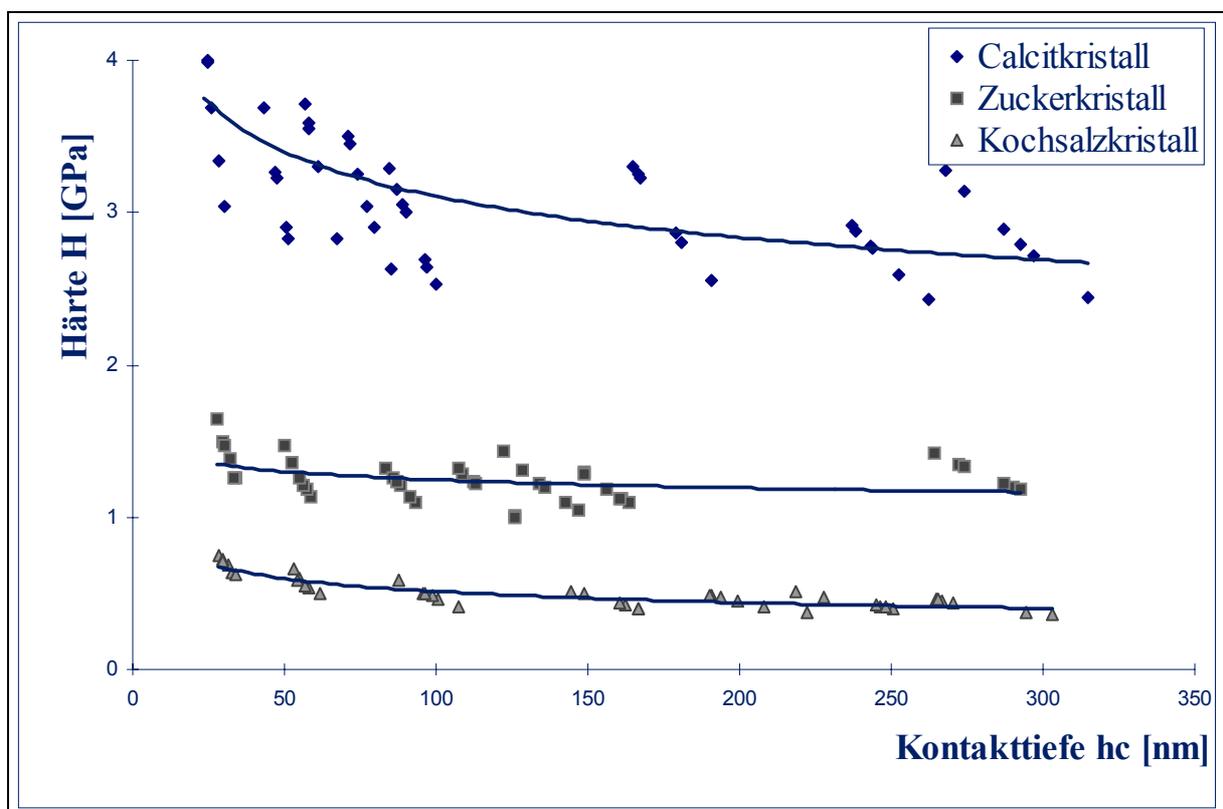


Abb. 5.31.: ISE: Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe am Beispiel dreier ausgewählter Partikel

In allen drei exemplarisch ausgewählten Kurven wird ein nichtlinearer Anstieg der Härte bei kleiner werdenden Eindrücken beobachtet. Es sei betont, daß dieser Trend bei sämtlichen Substanzen und in jedem vermessenen Partikel auftritt. Dabei scheint das Ausmaß des indentation size effect je nach Feststoff unterschiedlich groß zu sein. Es läßt sich aber aus der graphischen Darstellung allein nicht näher bestimmen. Um die Zunahme der Härte mit sinkender Eindringtiefe (bzw. Eindringkraft) genauer zu quantifizieren, sind daher in *Tabelle 5.5.* die Mittelwerte aller Härtemessungen bei ansteigenden Maximalkräften aufgeführt.

Probe	Härte H bei F₁ (min.) [GPa]	Härte H bei F₂ [GPa]	Härte H bei F₃ [GPa]	Härte H bei F₄ [GPa]	Härte H bei F₅ [GPa]	Härte H bei F₆ [GPa]	Härte H bei F₇ (max.) [GPa]
Calcit	3,37	3,24	3,07	2,98	2,92	2,83	2,76
Natrium- ascorbat	1,98	1,89	1,78	1,75	1,72	1,71	1,70
Kristall- zucker	1,36	1,24	1,20	1,15	1,21	1,17	1,19
Natrium- chlorid	0,68	0,57	0,48	0,47	0,46	0,43	0,43

Tab. 5.5.: ISE: Abhängigkeit der Eindringhärte von der Maximalkraft (F₁=kleinste aufgebrauchte Kraft; F₇=größte wirksame Kraft)

Die Wertetabelle zeigt die zum Teil deutlichen Unterschiede im ISE. Während der Anstieg der Härte vom größten zum kleinsten Indent für Natriumascorbat und Zucker noch recht gering ist ($\approx 15\%$), beträgt die Zunahme bei Calciumcarbonat schon 22%. Im Fall des Natriumchlorids steigt H über den Meßbereich gar um knapp 60% an.

Letztenendes scheint also das kristalline Material außen, also bei Eindringtiefen von 30-100nm, härter zu sein als im inneren Bereich ($h > 150\text{nm}$).

Verschiedene Ursachen, die in der Literatur zur Erklärung des indentation size effect diskutiert werden, können in dieser Arbeit ausgeschlossen werden. So führt bekanntlich die Nichtberücksichtigung der Spitzenrundung dazu, daß die projizierte Kontaktfläche bei kleinen Eindringtiefen unterschätzt wird. Demnach würde die Härte in diesem Bereich überbewertet.

Die Kalibrierung in *Kapitel 5.3.2.1.* zeigt jedoch, daß bis zu Kontakttiefen von 15nm

konstante Härtewerte erhalten werden.

Auch die Geschwindigkeit der Materialverformung kann dessen elastisch-plastische Antwort beeinflussen. Erzeugt man kleinvolumige Eindrücke, so wird das Substrat schneller deformiert als bei tiefen Indents. Dies läßt die Probe unter Umständen härter erscheinen. Eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten (siehe *Kapitel 5.5.3.*) konnte diese These für die vier kristallinen Substanzen nicht bestätigen.

Natürlich zeigen die verwendeten Kristalle auch keine Oxidschicht auf ihrer Oberfläche, welche z.B. bei Metallen oft zu einer Härtung und damit zu einem ISE führt.

Man kann davon ausgehen, daß sich der 'indentation size effect' aus einer Kombination verschiedener Ursachen ergibt.

In erster Linie ist dabei die Kaltverfestigung durch die externe Beanspruchung an der Partikeloberfläche während des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses zu nennen. Die mechanische Belastung bedingt dort eine weitere Erhöhung der Defektdichte mit Veränderung der Mikrostruktur. Die Folge ist eine eingeschränkte Versetzungsbeweglichkeit, erschwertes Versetzungsgleiten und demnach eine steigende Härte.

Außerdem ist nach der 'Theorie der geometrisch notwendigen Versetzungen' [26, 80] die Versetzungsdichte, die der Eindringkörper während des Prüfablaufs direkt unterhalb der Meßspitze erzeugt für kleine Eindrücke größer als für tiefe Indents. Daher sind die Versetzungen bei kleinvolumigen Deformationen nur mit erhöhtem Kraftaufwand zu bewegen.

Darüberhinaus darf auch nicht vernachlässigt werden, daß die Streuung der Meßwerte mit abnehmender Eindringtiefe stark zunimmt. Dabei sind in erster Linie zufällige Fehler z.B. die unterschiedliche Oberflächenrauheit oder wechselnde äußere Krafteinflüsse für die starken Schwankungen der elastisch-plastische Kennwerte bei kleinen Indents verantwortlich.

Im Gegensatz zur plastischen Härte ist für den elastischen Eindringmodul eher ein umgekehrter Effekt erkennbar (*Abbildung 5.32.*). Der E-Modul scheint mit kleiner werdenden Eindrücken leicht abzunehmen, d.h. der elastische Anteil an der Gesamtverformung ist bei geringen Eindringtiefen größer. Dies liegt eventuell daran, daß zunächst jeweils rein elastische Deformation erfolgt und erst ab einer gewissen Fließgrenze Versetzungen bewegt werden, die den plastischen Eindruck formen. Besonders deutlich wird das anfangs rein elastische Verhalten am Natriumchlorid (*Abb. 5.30.*), während sich die übrigen Substanzen schon bei

minimaler Krafteinwirkung plastisch verformen. So wird auch der sehr starke Anstieg der

Härte mit abnehmender Kontakttiefe besonders bei Kochsalz plausibel.

Es fällt auf, daß der elastische Parameter nicht bzw. nur in geringerem Ausmaß von der Indentgröße beeinflusst wird als die Härte. Die prozentuale Abnahme des E-Modul (Tabelle 5.6.) im untersuchten Tiefenbereich ist durchwegs kleiner als der Härtezuwachs (Tabelle 5.5.).

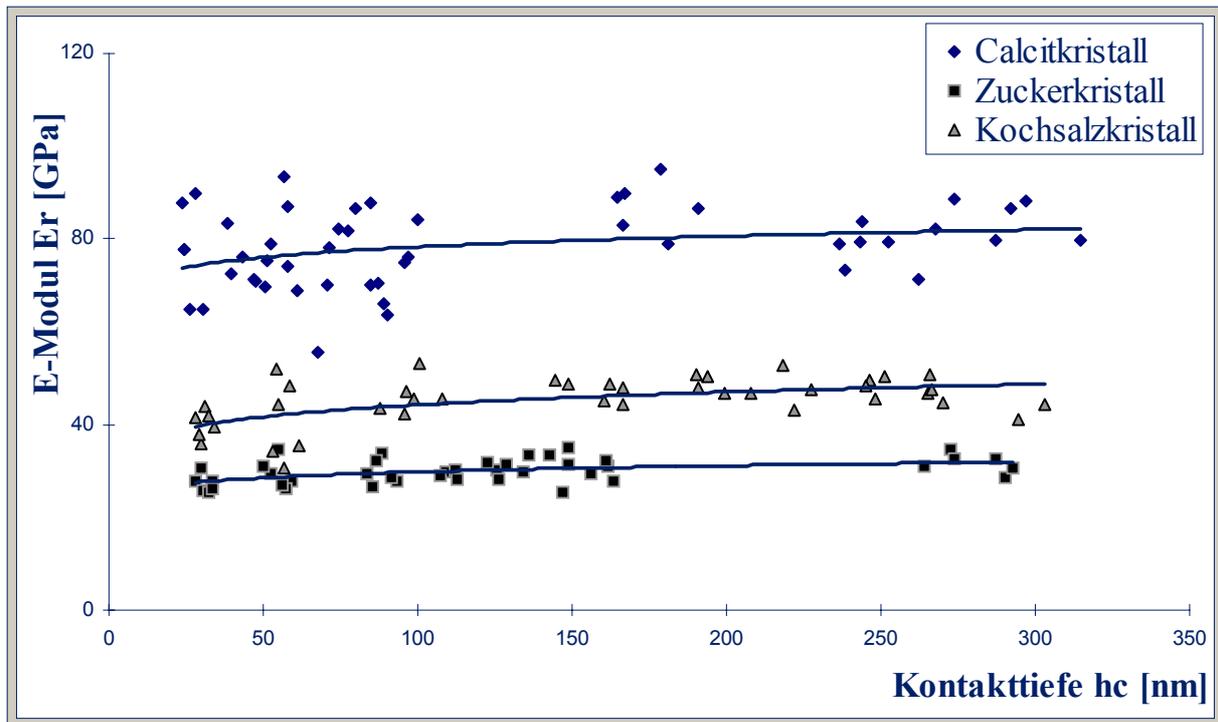


Abb. 5.32.: ISE: Abhängigkeit des elastischen Eindringmodul von der Eindringtiefe am Beispiel dreier Kristalle

Probe	E-Modul E_r bei F_1 (min.) [GPa]	E-Modul E_r bei F_2 [GPa]	E-Modul E_r bei F_3 [GPa]	E-Modul E_r bei F_4 [GPa]	E-Modul E_r bei F_5 [GPa]	E-Modul E_r bei F_6 [GPa]	E-Modul E_r bei F_7 (max.) [GPa]
Calcit	84,0	84,1	83,2	83,9	83,2	88,5	88,8
Natrium- ascorbat	41,4	43,5	41,8	42,2	42,7	42,0	42,3
Kristall- zucker	27,5	29,3	29,1	28,6	29,9	29,5	30,4
Natrium- chlorid	39,8	40,1	45,6	46,3	47,7	47,4	46,3

Tab. 5.6.: ISE: Abhängigkeit des Eindringmodul von der Maximalkraft (F_1 =kleinste aufgebrauchte Kraft; F_7 =größte wirksame Kraft)

5.5.3. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit

In *Kapitel 2.1.5.* wurde erläutert, daß die mechanische Materialantwort von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängt. Wird ein Feststoff schnell deformiert, so erscheint er spröder und härter als bei langsamer Belastung. Zwar wird die Belastungsrate ($v=dF/dt$) normalerweise in allen Experimenten konstant gehalten, die Verformungsgeschwindigkeit des Materials ($v=dh/(h \cdot dt)$) ist jedoch für kleine Eindringtiefen im Vergleich zu großen erhöht. Dies könnte eventuell eine weitere Ursache für den Anstieg der Härte bei kleinen Indents sein (ISE).

Zur Überprüfung des Sachverhaltes werden Untersuchungen an Calciumcarbonat und Natriumchlorid durchgeführt. Dabei wird lediglich die Belastungsrate und somit auch die Verformungsgeschwindigkeit zwischen zwei Versuchsreihen um den Faktor 10 variiert; die übrigen Meßparameter, wie auch die Probenkristalle bleiben jeweils unverändert.

Probe	Härte H [GPa]	Härte H [GPa]	E-Modul E_r	E-Modul E_r
	bei $v = 20\mu\text{N/s}$	bei $v = 200\mu\text{N/s}$	bei $v = 20\mu\text{N/s}$	bei $v = 200\mu\text{N/s}$
Calcit Kristall 1	2,8±0,31 A	2,9±0,13 A	82±7,0 A	81±4,4 A
Calcit Kristall 2	2,8±0,32 A	2,8±0,25 A	81±7,5 A	77±5,7 A
Natriumchlorid Kristall 1	0,45±0,04 A	0,44±0,05 A	47±3,5 A	48±4,6 A
Natriumchlorid Kristall 2	0,53±0,09 A	0,50±0,08 A	47±7,3 A	51±5,7 A

Tab. 5.7.: Abhängigkeit der elastisch-plastischen Parameter von der Belastungsgeschwindigkeit v ; die

Maximalkraft F_{\max} beträgt jeweils $600\mu\text{N}$ bei gleichbleibendem Versuchsdesign

Anm.: Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens 12 Einzelexperimenten. Mit Hilfe eines Statistikprogramms (SAS) wurde ein Test auf Signifikanz (Varianzanalyse + Scheffe-Test) durchgeführt. Statistisch nicht unterscheidbare Werte sind mit gleichen Buchstaben gekennzeichnet. (Das verwendete Modell sowie eine Beispielrechnung sind im *Anhang 9.6.* dargestellt)

Nach *Tabelle 5.7.* ist in keiner der vier Versuchsreihen eine Abhängigkeit der elastoplastischen Parameter von der Belastungsgeschwindigkeit nachzuweisen. Betrachtet man einen einzelnen Kristall, so sind die Härtewerte, wie auch die Elastizitätsmoduln trotz

zehnfacher Belastungsrate statistisch nicht voneinander unterscheidbar. Die schnellere Deformation des Materials hat also scheinbar keinen Einfluß auf Härte und E-Modul und kann somit auch als mögliche Ursache für den indentation size effect ausgeschlossen werden.

5.5.4. Anisotropie der Kristalle bezüglich der Härte und Elastizität

5.5.4.1. Einfluß der Spitzenrotation

Für eine Vielzahl kristalliner Verbindungen ist eine Richtungsabhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften nachgewiesen. Aufgrund der dreidimensionalen Gitterstruktur der Kristalle kann also auch die mechanische Festigkeit variieren. Je nach Einflußrichtung, aus der die Kraft auf die entsprechenden Atombindungen einwirkt, können unterschiedliche Härten und Elastizitäten gemessen werden.

Betrachtet man beispielsweise den rhomboedrischen Aufbau des Calcit oder auch das orthorhombische Gitter des Ascorbat, so führt eine Rotation des Eindringkörpers um dessen Längsachse zu veränderten Belastungsfeldern. Wie die *Abbildung 5.33.* exemplarisch für ein orthorhombisches Raumgitter zeigt, sollte eine Drehung der Spitze um 30° und 45° die größten Veränderungen bewirken. Eine 60° -Rotation des dreiseitigen Berkovichdiamanten liefert dagegen wieder die Ausgangsverhältnisse relativ zur Anordnung der Atome. Für rhomboedrische Gitter (z.B. Calcit) ergeben sich ähnliche Verhältnisse bei Indenterrotation.

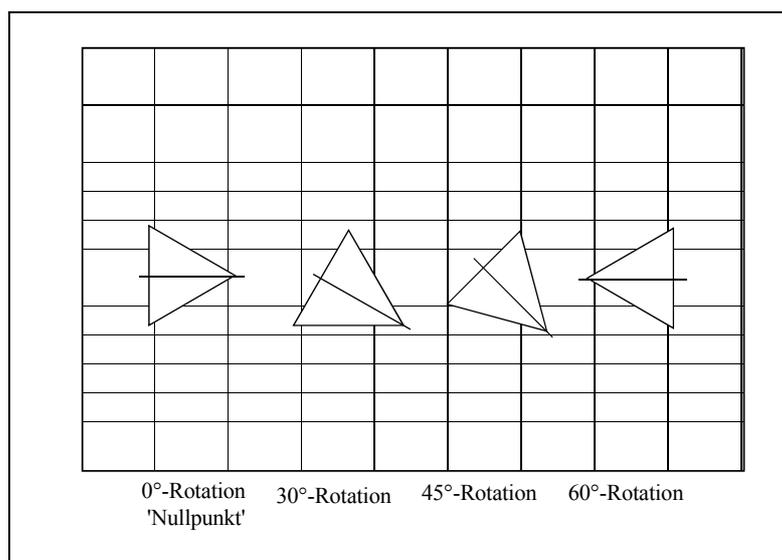


Abb. 5.33.: Orthorhombische Kristalloberfläche (z.B. Natriumascorbat) mit unterschiedlich orientierten Eindrücken

In *Tabelle 5.8.* sind die Meßergebnisse für die diversen Rotationswinkel (0° , 30° und 45°) aufgelistet. Hier sind ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den elastisch-plastischen Kenngrößen zu verzeichnen. Sämtliche ermittelten Werte liegen innerhalb der Grenzen der experimentellen Unsicherheit.

Probe	Härte H [GPa] bei Rotation			E-Modul E_r [GPa] bei Rotation		
	von:			von:		
	0°	30°	45°	0°	30°	45°
Calcit Kristall 1	$2,8 \pm 0,19$ A	$2,8 \pm 0,18$ A	$2,8 \pm 0,19$ A	$82 \pm 5,2$ A	$82 \pm 3,6$ A	$84 \pm 3,3$ A
Calcit Kristall 2	$2,7 \pm 0,19$ A	$2,7 \pm 0,21$ A	$2,7 \pm 0,18$ A	$85 \pm 4,8$ A	$85 \pm 6,2$ A	$83 \pm 4,5$ A
Natriumascorbat Kristall 1	$2,0 \pm 0,24$ A	$1,9 \pm 0,27$ A	$2,0 \pm 0,36$ A	$43 \pm 3,2$ A	$45 \pm 4,5$ A	$44 \pm 5,3$ A
Natriumascorbat Kristall 2	$1,7 \pm 0,13$ A	$1,7 \pm 0,14$ A	$1,68 \pm 0,09$ A	$42 \pm 2,1$ A	$41 \pm 2,3$ A	$42 \pm 2,0$ A

Tab. 5.8.: Abhängigkeit der Härte und Elastizität von der Spitzenrotation am Beispiel von Calciumcarbonat und Natriumascorbat; die aufgebrauchte Maximalkraft F_{\max} beträgt $1000 \mu\text{N}$ bzw. $800 \mu\text{N}$

Die Tatsache, daß keine Anisotropie von Härte und E-Modul hinsichtlich der Indenterrotation festgestellt wird, könnte an der großen Streuung der Meßergebnisse liegen. Obwohl die untersuchten Kristalle makroskopisch betrachtet nahezu ideale, glatte Oberflächen aufweisen, zeigt die Rasterkraftmikroskopie die recht große Oberflächenrauheit der Partikel (siehe auch Rauheitsanalyse im *Anhang 9.1.*). Zusätzlich variiert die Neigung der jeweils deformierten Kristallfläche ständig, sodaß niemals identische, reproduzierbare Versuchsbedingungen herrschen. Darüberhinaus sorgen die Defektdichte, Risse und Versetzungen dafür, daß die Berkovichspitze niemals in völlig homogenes, ideal-kristallines Material eindrückt.

Obwohl das TriboScope™, wie bereits in *Kapitel 5.3.3.* nachgewiesen, eine sehr große Genauigkeit aufweist, sind an unregelmäßig geformten, natürlichen Partikeln die Standardabweichungen von Härte und Elastizität sehr hoch. Zwar ist an anisotropen Kristallen durchaus eine Richtungsabhängigkeit der mechanischen Parameter zu vermuten, jedoch werden derartig kleine Unterschiede wahrscheinlich durch die recht große Streuung der Meßwerte maskiert.

Minimale anisotrope Effekte können also mit der vorgestellten Meßanordnung und Probenvorbereitung nicht detektiert werden. Dazu wären Untersuchungen an idealen Kristallen und absolut planaren Flächen nötig.

5.5.4.2. Einfluß der deformierten Kristallfläche

Die theoretische Abhängigkeit der Härte und des E-Modul von der Richtung der Krafteinwirkung ist nicht nur auf eine Oberfläche beschränkt. Dieses Phänomen sollte auch an verschiedenen Kristallflächen idealer Einkristalle auftreten. Betrachtet man jedoch den symmetrischen Kristallaufbau im Calcit, so ist ein Einfluß der untersuchten Partikelfläche auf das elastisch-plastische Verhalten unwahrscheinlich. Für das kubische Natriumchlorid ist ein derartiger Effekt ebenfalls nicht zu erwarten. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften an unterschiedlichen Flächen ein und desselben Teilchens von Calciumcarbonat und Kochsalz brachte folgendes Ergebnis:

Probe	Härte H [GPa] auf:		E-Modul E_r [GPa] auf:	
	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 1	Fläche 2
Calcit	2,7±0,15	2,8±0,20	99±6,5	100±7,8
Kristall 1	A	A	A	A
Calcit	2,5±0,22	2,6±0,22	89±7,4	88±7,1
Kristall 2	A	A	A	A
Natriumchlorid	0,47±0,05	0,46±0,05	47±2,7	47±3,1
Kristall 1	A	A	A	A
Natriumchlorid	0,5±0,10	0,5±0,10	45±5,1	45±5,6
Kristall 2	A	A	A	A

Tab. 5.9.: Abhängigkeit der Härte und Elastizität von der Partikelfläche am Beispiel von Calciumcarbonat und Natriumchlorid; die aufgebrauchte Maximalkraft F_{\max} beträgt 3000 μ N bzw. 600 μ N

Tabelle 5.9. bestätigt die bisherigen Beobachtungen. Während an Einkristallen mit unsymmetrischem dreidimensionalem Aufbau die elastoplastischen Eigenschaften je nach beanspruchter Fläche variieren können, sind an den hier untersuchten Partikeln keine

signifikanten Unterschiede meßbar. Wie erwartet sind die Härte und der E-Modul sowohl des Kochsalzes wie auch des CaCO_3 wegen ihrer kubischen bzw. rhomboedrischen Gitterstruktur, unabhängig von der indentierten Fläche, nahezu identisch.

Die Schwankungen am rhomboedrischen Calcit sind zwar geringfügig höher als bei Natriumchlorid, sie liegen aber ebenfalls im Bereich der statistischen Unsicherheit.

5.5.5. Einfluß der Partikelgröße

Bekanntlich haben makroskopische Untersuchungen gezeigt, daß die Bruchfestigkeit eines partikulären Feststoffes mit der Teilchengröße korreliert. Die sinkende Häufigkeit an (bruch-) wirksamen Fehlstellen sowie die verminderte Fähigkeit, Energie in kleinen Volumina elastisch speichern zu können, sind die Hauptgründe für die erhöhte Partikelfestigkeit kleiner Teilchen (siehe *Kapitel 2.1.5.*).

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit des makroskopischen Bruchverhaltens auf die Oberflächeneigenschaften Nanohärte und Elastizität werden unterschiedliche Größenfraktionen von Kalk und Vitamin C untersucht. Die Ergebnisse der Härteprüfung an klassierten Partikeln der mittleren Durchmesser von $100\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$ und $500\mu\text{m}$ ist in *Abbildung 5.34.* dargestellt. Darin entspricht ein Meßpunkt dem Mittelwert aus allen Prüfzyklen bei einer definierten Maximalkraft (= mind. 60 Zyklen).

Auch an den Mittelwertkurven wird nochmals der in 5.5.2. beschriebene ISE, also die Abhängigkeit der Härte von der Eindruckgröße/-tiefe deutlich.

Weiterhin scheint der plastische Parameter (H) von der Partikelgröße abzuhängen. Zwar ist der Härteunterschied zwischen den Teilchen der Größe $500\mu\text{m}$ (×) und $250\mu\text{m}$ (▲) noch recht gering, die Mittelwerte der kleinem Partikel liegen aber für jede Kontakttiefe ausnahmslos über denen der größeren Kristalle. Deutlicher wird der Anstieg der Härte bei Betrachtung der $100\mu\text{m}$ (●) Fraktion, welche durch signifikant höhere Werte von H gekennzeichnet ist.

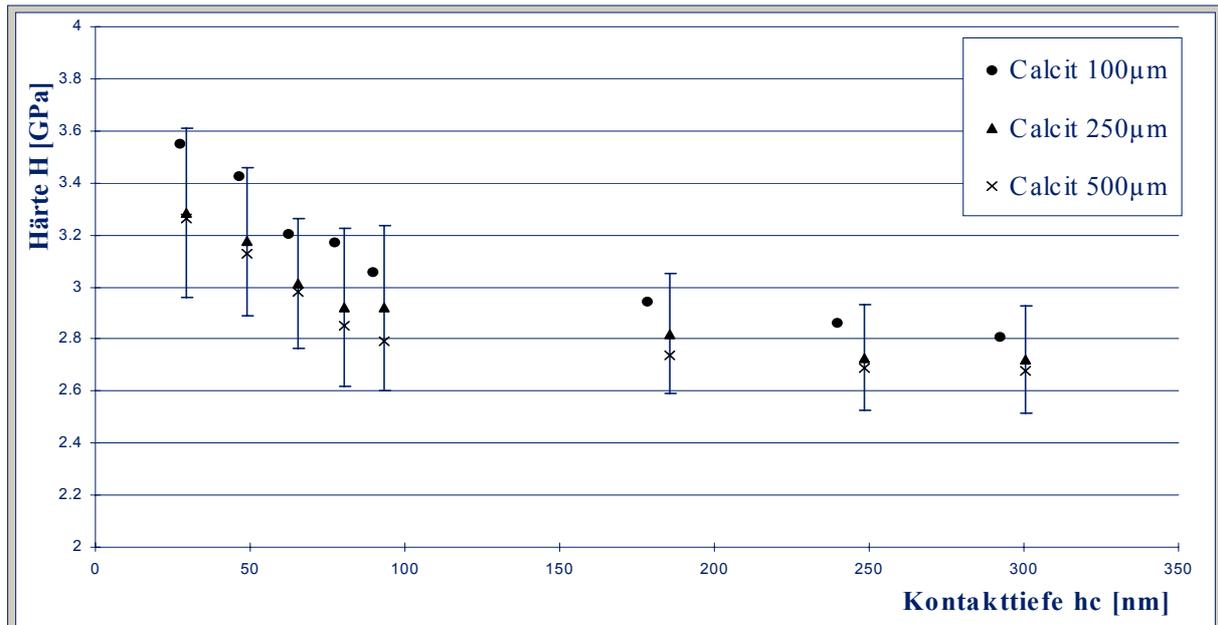


Abb. 5.34.: Abhängigkeit der Härte H von der Partikelgröße am Beispiel von Calcit; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 60 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 250 μm Fraktion angegeben

Ein ähnlicher Trend ist dagegen für den elastischen Eindringmodul nicht zu erkennen. Hier streuen die Werte zufällig, d.h. es kann keine Korrelation zwischen der Teilchengröße und dem E-Modul festgestellt werden (*Abb. 5.35.*).

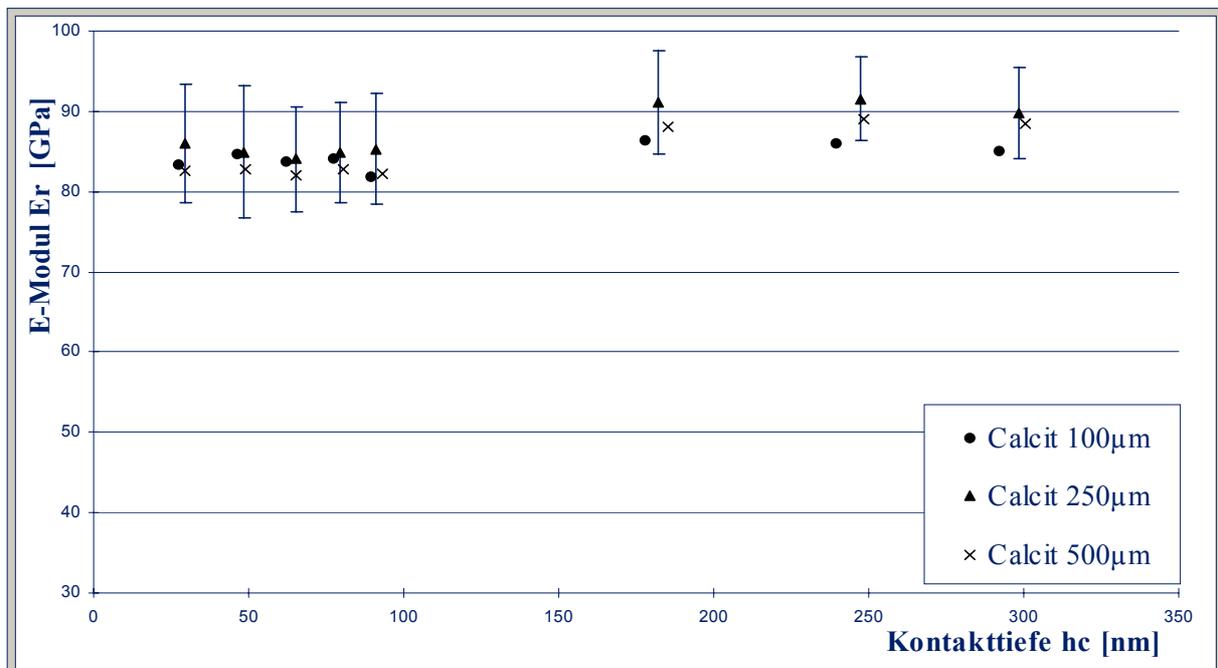


Abb. 5.35.: Abhängigkeit des E-Modul von der Partikelgröße am Beispiel von Calcit; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 60 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 250 μm Fraktion angegeben

Wie schon in *Kapitel 5.5.2.*, so kann auch hier gezeigt werden, daß der E-Modul scheinbar der robustere Parameter ist, da er durchwegs eine geringere Streuung aufweist als die Härtewerte und auch durch äußere Faktoren weniger beeinflusst wird.

Die Korrelation zwischen elastisch-plastischem Verhalten von Calciumcarbonat und der Teilchengröße ist in *Tabelle 5.10.* nochmals quantitativ wiedergegeben:

	Mittlerer Teilchendurchmesser			Prozentualer Anstieg
	500µm	250µm	100µm	
Härte H [GPa]	2,89±0,34 A	2,93±0,33 A	3,13±0,38 B	8,3%
E-Modul E_r [GPa]	84,7±7,0 A	86,5±7,1 B	84,3±7,1 A	-0,47%

Tab. 5.10.: Abhängigkeit der Härte und der Elastizität von der Korngröße am Beispiel von Calcit; gegeben sind jeweils die Mittelwerte sämtlicher Messungen an einer Partikelfraktion (mindestens 500 Werte).

Anm.: Gleiche Buchstaben bedeuten keine statistische Unterscheidbarkeit der Mittelwerte ($\alpha^*=5\%$)

Die Mittelwerte aller Prüfungen bestätigen nochmals die Zunahme der Härte bei sinkendem Teilchendurchmesser, wobei ein signifikanter Anstieg erst dann meßbar wird, wenn sich die Partikelgrößen deutlich unterscheiden.

Dieser Effekt ist auch bei makroskopischen Untersuchungen zur Bruchfestigkeit zu beobachten und wird dort über die verminderte Defektdichte in kleinen Kristallen begründet. Da kleinere Teilchen eine geringere Anzahl an wirksamen Fehlstellen (z.B. Punktdefekte, Anrisse) aufweisen, treten dort keine Spannungskonzentrationen mehr auf, die zum Bruch führen.

Es wird jedoch vermutet, daß die Fehlstellenhäufigkeit im Indentexperiment keine Rolle spielt und daher die Härte und den E-Modul nicht beeinflusst. Durch die vorherige Auswahl eines geeigneten Areals für einen Eindruckversuch mit Hilfe des AFM sind die untersuchten Kristallflächen optisch jeweils sehr ähnlich. Demnach sind die Unterschiede in der Punktdefektdichte zwischen 500µm und 100µm an den ausgewählten Stellen vernachlässigbar. Darüberhinaus sind die deformierten Volumina bei Härtemessungen im Nanometermaßstab so gering, daß ohnehin nur selten Risse und Brüche erzeugt werden. Der Hauptgrund für den Härteanstieg mit abnehmender Teilchengröße liegt wohl in der vorangegangenen mechanischen Beanspruchung. Während der Förderung und Weiterver-

arbeitung (Mahlung), ist der Calcit hohen externen Belastungen ausgesetzt. Diese verursachen plastische Deformationen der Partikel und führen so zu Veränderungen ihrer Mikrostruktur. Letzlich ist eine Verformungsverfestigung des beanspruchten Materials zu beobachten. Kleine Partikel waren im Laufe ihrer Verarbeitung höheren Belastungen ausgesetzt und sind daher stärker kaltverfestigt. Dies drückt sich schließlich auch in der Härtezunahme aus.

Im Folgenden wird gezeigt, daß der Partikelgröße im Bezug auf die Härte tatsächlich nur eine sekundäre Bedeutung zukommt. Falls die Beanspruchung des Materials der entscheidende Faktor ist, so müssen unterschiedlich große, aber gleichen äußeren Belastungen ausgesetzte Kristalle auch identische elastoplastische Parameter aufweisen.

Dazu wurden drei Größenfraktionen von Natriumascorbat untersucht. Das Vitamin C-Salz wird durch Kristallisation aus einer gesättigten Lösung gewonnen und wird anschließend nicht weiter beansprucht. Geringfügige mechanische Belastungen während des Trocknens oder Klassierens sind zu vernachlässigen. Da die Kristalle aller Kornklassen schonend und vor allem identisch vorbehandelt wurden, sollte die Härte in diesem Fall nahezu unabhängig von der Partikelgröße sein. Die *Abbildungen 5.36.* und *5.37.* dokumentieren das Ergebnis:

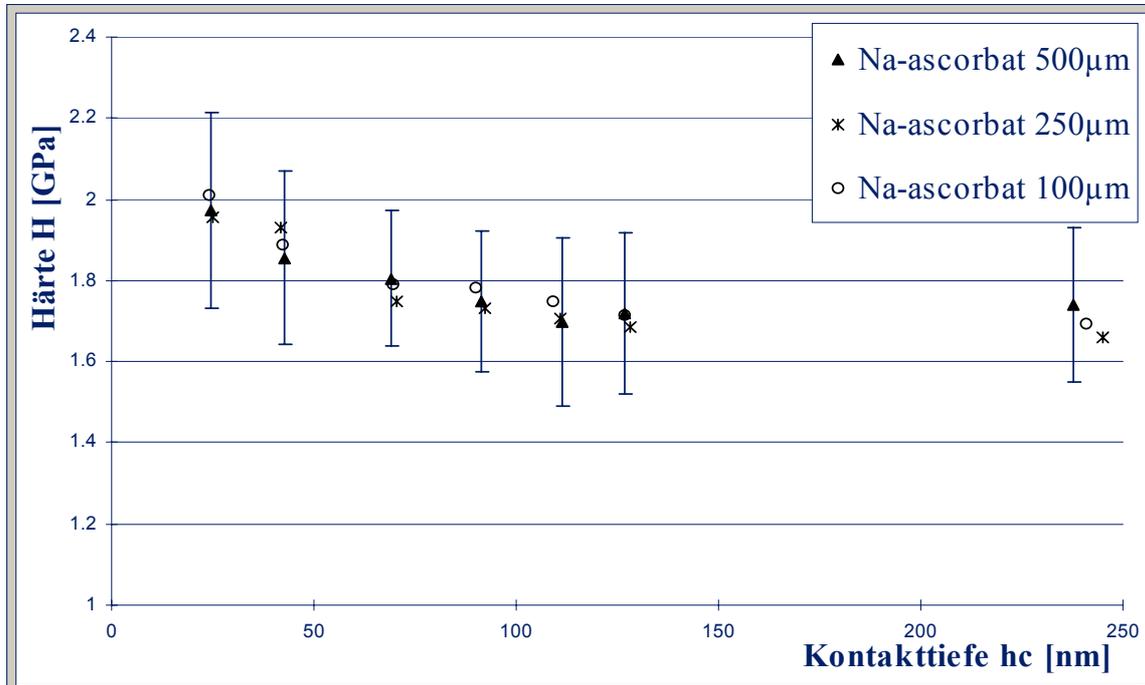


Abb. 5.36.: Abhängigkeit der Härte H von der Partikelgröße am Beispiel von Natriumascorbat; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 50 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 500µm Fraktion angegeben

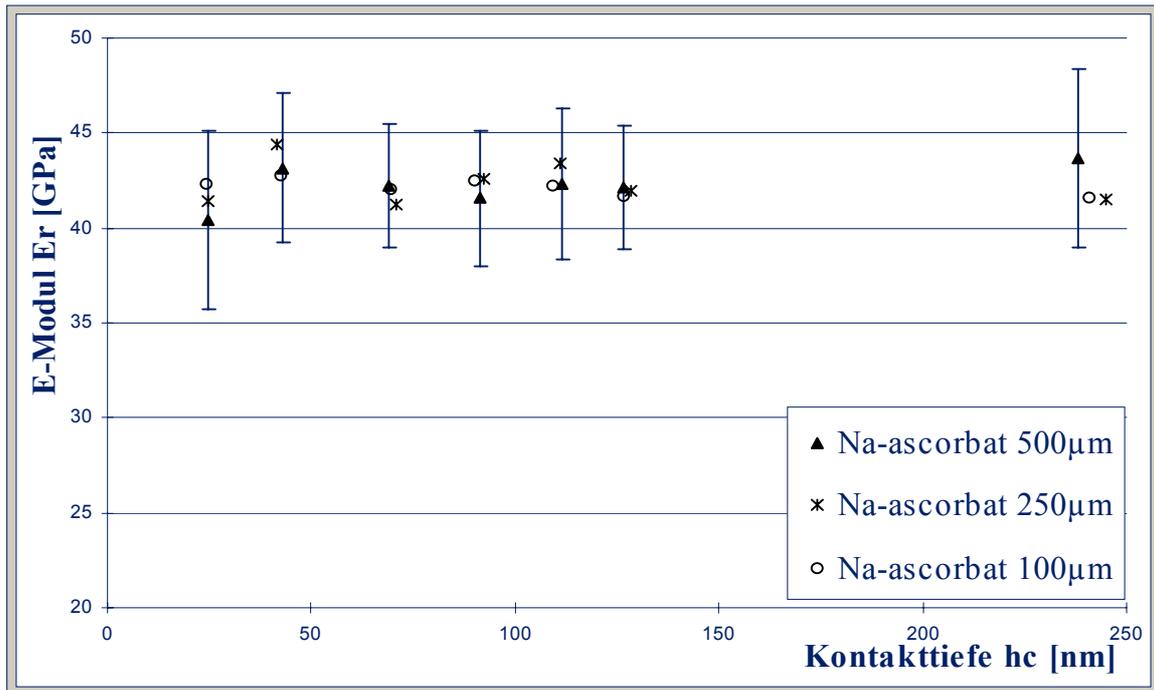


Abb. 5.37.: Abhängigkeit des E-Modul E_r von der Partikelgröße am Beispiel von Natriumascorbat; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 50 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 500 μm Fraktion angegeben

Es zeigt sich, daß die obige Voraussage zutreffend ist. Für Natriumascorbat ist weder der plastische Parameter noch der elastische Eindringmodul von der Partikelgröße abhängig. Die mechanischen Kennwerte in allen Kornklassen sind statistisch nicht voneinander unterscheidbar.

In der Tat ist also die Teilchengröße für die Härte und den E-Modul weit weniger bedeutend als die veränderte Mikrostruktur infolge einer externen Beanspruchung. *Tabelle 5.11.* liefert die Mittelwerte aller Fraktionen nochmals im Überblick:

	Mittlerer Teilchendurchmesser			Prozentualer Anstieg
	500 μm	250 μm	100 μm	
Härte H [GPa]	1,79 \pm 0,22 A	1,77 \pm 0,27 A	1,80 \pm 0,25 A	0,56%
E-Modul E_r [GPa]	42,2 \pm 4,3 A	42,4 \pm 4,9 A	42,2 \pm 4,1 A	0%

Tab. 5.11.: Abhängigkeit der Härte und der Elastizität von der Korngröße am Beispiel von Na-ascorbat; gegeben sind jeweils die Mittelwerte sämtlicher Messungen an einer Partikelfraktion (mindestens 350 Werte).

Anm.: Gleiche Buchstaben bedeuten keine statistische Unterscheidbarkeit der Mittelwerte ($\alpha^*=5\%$)

5.5.6. Einfluß der Beanspruchung

Berücksichtigt man die Ergebnisse aus *Kapitel 5.5.5.*, so muß die extreme Prallbeanspruchung der Kristalle in der Luftstrahlmühle zu enormen Spannungsfeldern und plastischen Deformationen führen. In deren Folge ist durch verschiedene Mechanismen der Kaltverfestigung eine weitere Materialhärtung zu erwarten.

Zur Überprüfung der These werden Calcit- und Ascorbatteilchen der 500µm Fraktion in der Prallmühle vermahlen. Durch eine Partikelgrößenanalyse mit Hilfe eines Coulter LS wurde zuvor sichergestellt, daß im Ausgangsmaterial sämtliche Kristalle größer 250µm waren. Folglich müssen alle Partikel im Mahlprodukt mit einem mittleren Durchmesser kleiner als 100µm auch tatsächlich zerkleinert, also beansprucht worden sein. Der Einfluß einer mechanischen Energiezufuhr auf die elastoplastischen Parameter ist in den *Abbildungen 5.38.* und *5.39.* dargestellt:

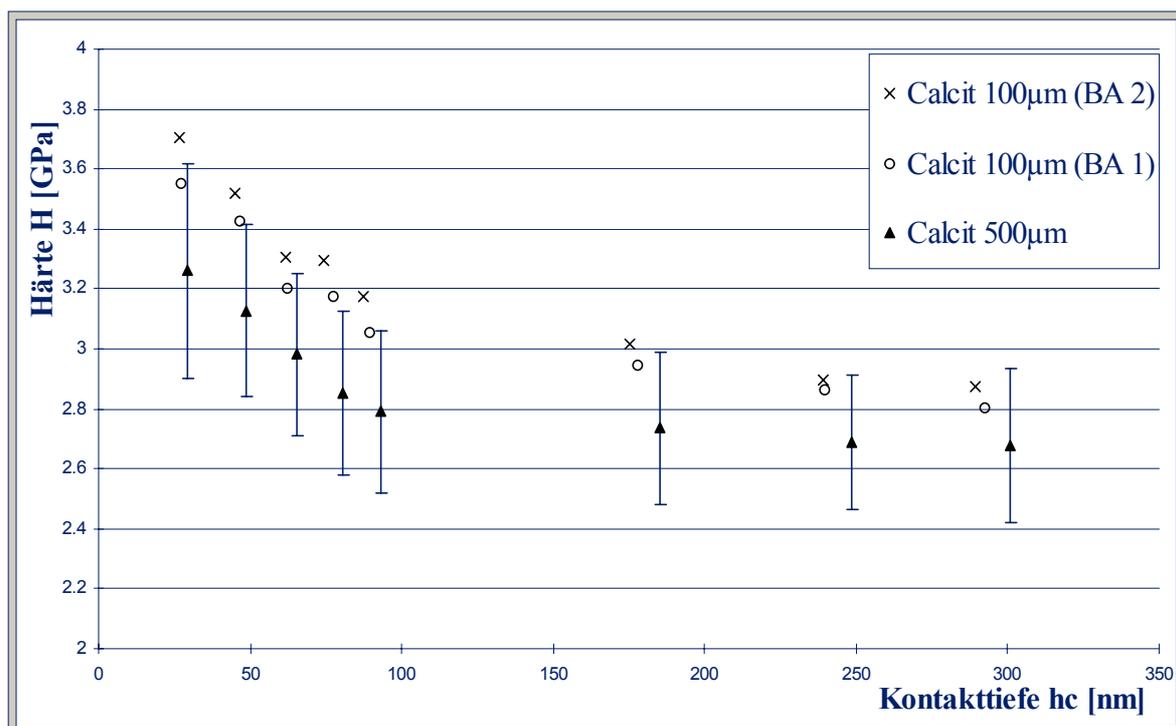


Abb. 5.38.: Abhängigkeit der Härte H von der Beanspruchung am Beispiel von Calcit; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 50 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 500µm Fraktion angegeben

Die Verformungsverfestigung durch eine externe Prallbeanspruchung steigert die Härtewerte signifikant. Gegenüber dem Aufgabegut mit einer mittleren Korngröße von 500µm (▲) ist das Endprodukt (× = Beanspruchungsart 2) bei allen Eindringtiefen deutlich härter. Selbst im

Vergleich mit bereits vom Hersteller zerkleinerten Kristallen (o = Beanspruchungsart 1) der gleichen Größenordnung bewirkt die Luftstrahlmahlung nochmals eine ausgeprägte Zunahme der plastischen Härte.

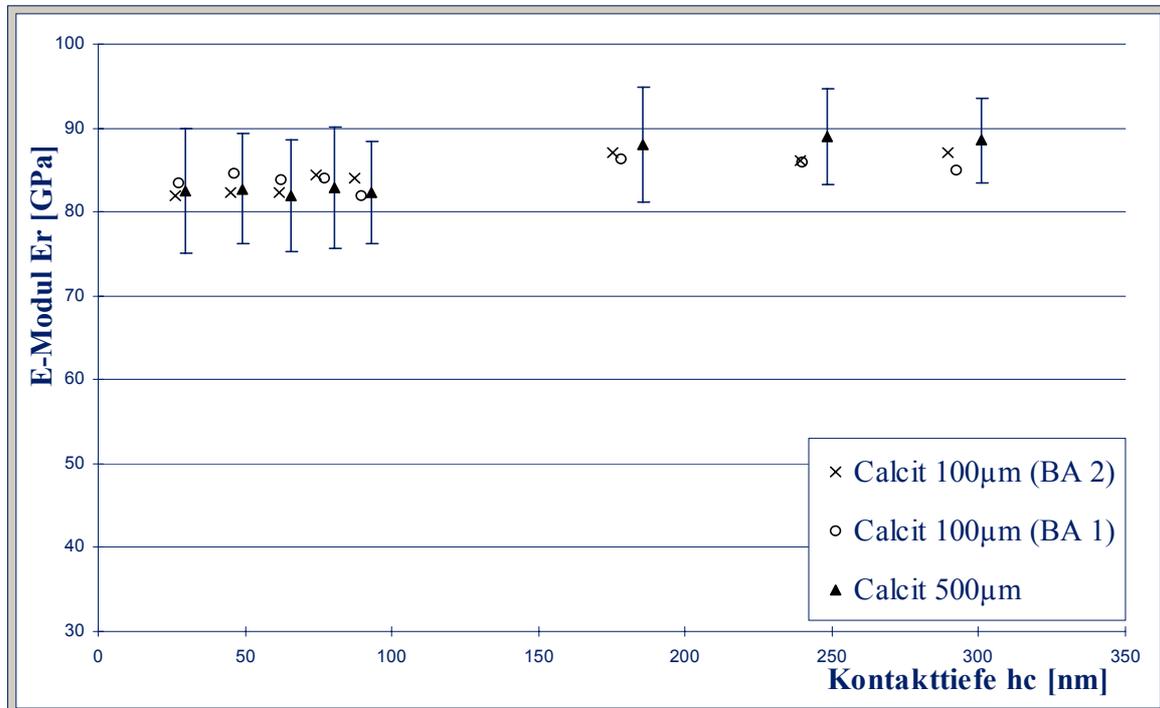


Abb. 5.39.: Abhängigkeit des E-Modul E von der Beanspruchung am Beispiel von Calcit; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 50 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 500µm Fraktion angegeben

Es ist bemerkenswert, daß der elastische Parameter derart robust gegenüber äußeren Einflüssen ist und nahezu überhaupt keinen Schwankungen unterliegt. Obwohl die Härte eindeutig mit der Beanspruchung korreliert, streuen die E-Modulwerte im gesamten Meßbereich nur zufällig.

Eine Varianzanalyse sämtlicher Meßwerte einer jeden Partikelfraktion bestätigt die Beobachtungen aus *Abb. 5.38.* und *5.39.*. Nicht nur der Härteanstieg zwischen wenig deformierten 500µm Partikeln ($H=2,89\text{GPa}$) und stark verfestigten, luftstrahlgemahlten, 100µm großen Kristallen ($H=3,22\text{GPa}$) ist statistisch unterscheidbar; selbst im Vergleich zu herkömmlich zerkleinerten Partikeln mit gleichem Durchmesser ($H=3,13\text{GPa}$) liefert die Prallbeanspruchung deutlich höhere Werte (siehe *Tabelle 5.12.*).

Die Daten belegen, daß die Art und das Ausmaß einer externen Belastung sehr wohl einen Einfluß auf mechanische Oberflächeneigenschaften kristalliner Feststoffe hat. Vor allem eine plastische Verformung der Partikel bewirkt letztlich auch eine modifizierte Materialantwort.

	500µm (BA 1)	100µm (BA 1)	100µm (BA 2)	prozentualer Anstieg
Härte H [GPa]	2,89±0,34 A	3,13±0,38 B	3,22±0,53 C	11,4%
E-Modul E_r [GPa]	84,7±7,0 A	84,3±7,1 A	84,4±9,8 A	-0,35%

Tab. 5.12.: Abhängigkeit der Härte und der Elastizität von der Beanspruchung am Beispiel von Calcit; gegeben sind jeweils die Mittelwerte sämtlicher Messungen an einer Partikelfraktion (mindestens 500 Werte).

Anm.: Gleiche Buchstaben bedeuten keine statistische Unterscheidbarkeit der Mittelwerte ($\alpha^*=5\%$)

Die an Calciumcarbonat festgestellte Korrelation sollte für kristalline Schüttgüter allgemein gültig sein. Demzufolge müßte der Zusammenhang auch für Natriumascorbat bestätigt werden. Dazu wird die in *Kapitel 5.5.5.* untersuchte, nicht beanspruchte Fraktion des Vitamin C-Salzes von einer mittleren Teilchengröße 500µm (▲) in der Luftstrahlmühle auf 100µm (×) zerkleinert. Auch hier wird zuvor sichergestellt (Coulter), daß das Aufgabegut zunächst nur Partikel mit einem Durchmesser von mindestens 250µm enthält. Den Einfluß der Mahlung auf die elastoplastischen Eigenschaften zeigen die *Abbildungen 5.40.* und *5.41.*

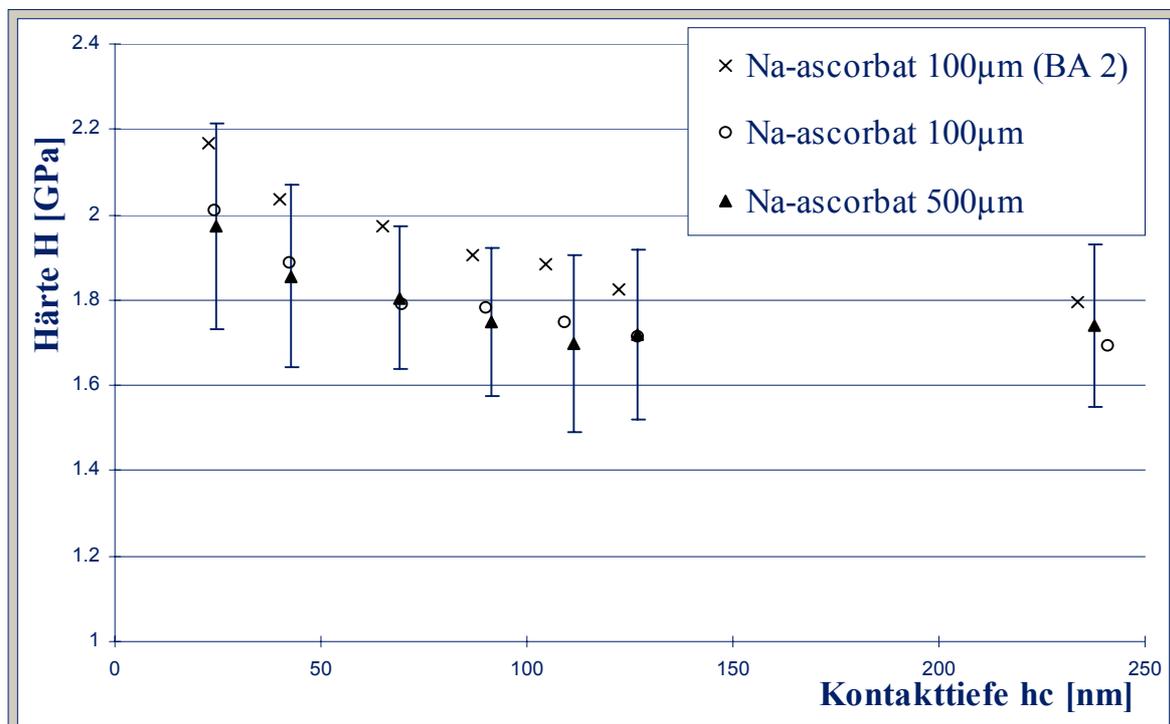


Abb. 5.40.: Abhängigkeit der Härte H von der Beanspruchung am Beispiel von Natriumascorbat; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 50 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 500µm Fraktion angegeben

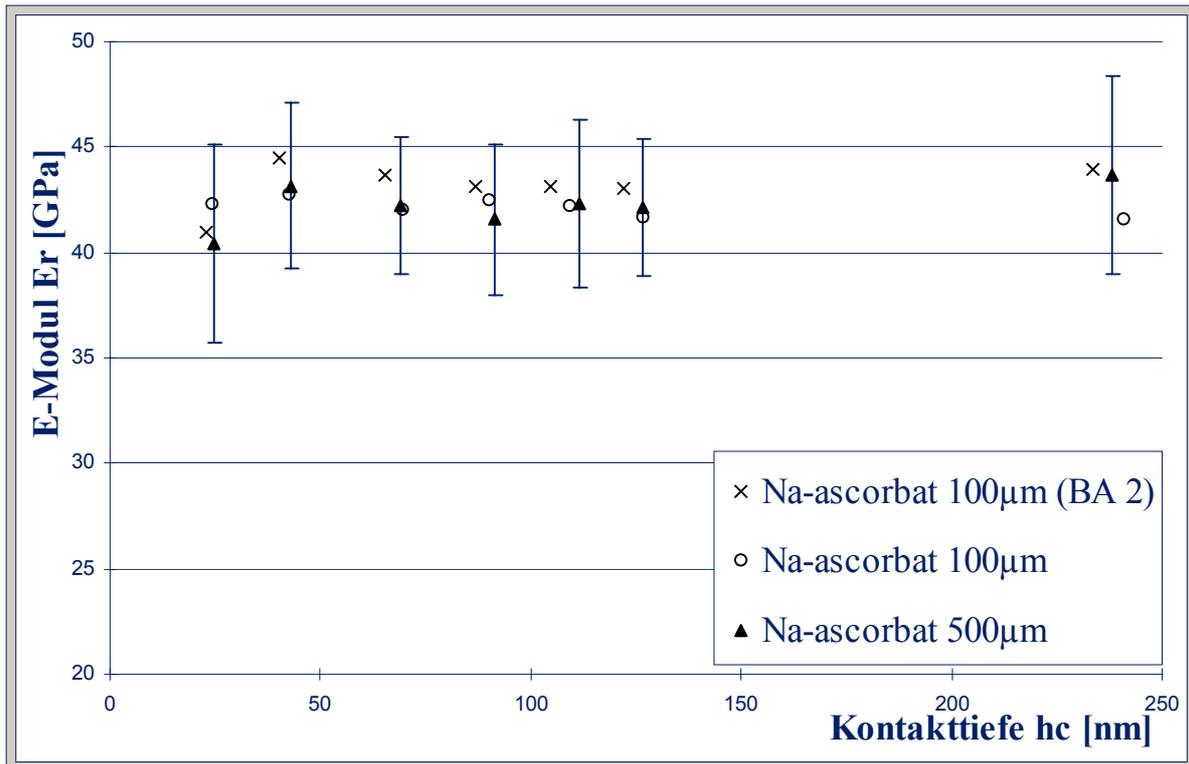


Abb. 5.41.: Abhängigkeit des E-Modul E_r von der Beanspruchung am Beispiel von Natriumascorbat; ein Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens 50 Prüfzyklen; die Fehlerbalken repräsentieren eine Standardabweichung und sind zur besseren Übersicht nur für die 500µm Fraktion angegeben

Die beiden Abbildungen spiegeln das schon vom Kalkstein bekannte Verhalten wieder. Sind die Kristalle nicht beansprucht oder aber gleichartig behandelt, so ergeben sich, unabhängig von der Teilchengröße, auch keine Unterschiede der elastisch-plastischen Kennwerte. Erst die starken (Stoß-) Belastungen in der Mahlkammer führen zu einem ausgeprägten Anstieg der Härte. Der elastische Eindringmodul ist auch hier weniger empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen. Es ist aber dennoch eine leichte Zunahme des E-Modul nachweisbar. Die Beobachtungen werden in *Tabelle 5.13.* nochmals rechnerisch bestätigt.

	500µm	100µm	100µm (BA 2)	prozentualer Anstieg
Härte H [GPa]	1,79±0,22 A	1,80±0,25 A	1,94±0,25 B	8,4%
E-Modul E_r [GPa]	42,2±4,05 A	42,2±4,31 A	43,2±4,15 B	2,4%

Tab. 5.13.: Abhängigkeit der Härte und der Elastizität von der Beanspruchung am Beispiel von Natriumascorbat; gegeben sind jeweils die Mittelwerte sämtlicher Messungen an einer Partikelfraktion (mindestens 350 Werte).

Anm.: Gleiche Buchstaben bedeuten keine statistische Unterscheidbarkeit der Mittelwerte ($\alpha^*=5\%$)

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Oberflächeneigenschaften von Kristallen, im Gegensatz zu deren Bruchfestigkeit, nicht von der Teilchengröße abhängen. Die Defektdichte sowie die Häufigkeit bruchwirksamer Fehlstellen scheinen bei der Erzeugung von Eindrücken im Nanometermaßstab keine Bedeutung zu haben.

Dagegen spielen die Art und das Ausmaß der mechanischen Belastungen, welchen die Partikel im Laufe ihrer Produktion ausgesetzt sind, eine entscheidende Rolle.

Die Mikrostruktur innerhalb des Kristalls und verschiedene Mechanismen der Kaltverfestigung sind für die Härte und die Elastizität des Feststoffes ausschlaggebend. Starke plastische Deformationen führen laut Literatur [41-43] zu einem Anstieg der Versetzungsdichte und einer zunehmenden Unordnung im Kristall. Als Folge sinkt die Kristallitgröße im Partikel. Diese sogenannte Kornverfeinerung verringert die Versetzungsbeweglichkeit und führt letztlich nach der Hall-Petch-Beziehung [41-43] zur Verformungsverfestigung und zur Steigerung der plastischen Härte.

6. Zusammenfassende Diskussion

Im Laufe eines pharmazeutischen Herstellungsprozesses müssen nahezu alle Wirk- und Hilfsstoffe zerkleinert werden. Dazu werden zum Teil sehr effiziente Mühlentypen benötigt, um die geforderten Produktfeinheiten zu erreichen. Vor allem der Einsatz von Strahlmühlen ermöglicht hierbei eine Größenreduktion des Aufgabegutes bis in den unteren Mikrometerbereich. Die Zerkleinerung der Partikel erfolgt dabei durch Prallbeanspruchung der Teilchen, welche im Gasstrom beschleunigt werden und aufgrund ihrer hohen, unterschiedlichen Relativgeschwindigkeiten aufeinanderprallen. Bis dato sind die genauen Mechanismen und Strömungsprofile, die in Luftstrahlmühlen vorherrschen, nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grund können industrielle Mahlprozesse auch heute noch nicht zufriedenstellend kontrolliert werden; vielmehr müssen die einzustellenden maschinellen Parameter zeit- und kostenaufwendig empirisch ermittelt werden.

Neben den technischen, gerätebedingten Kenngrößen spielen in erster Linie die Materialeigenschaften des Schüttgutes bei der Zerkleinerung eine dominierende Rolle. Die mechanischen Kennwerte bestimmen in entscheidendem Maße den Mahlerfolg und das Mahlergebnis mit.

Zur Charakterisierung des beanspruchten Materials wurden bislang vorwiegend makroskopisch zugängliche Parameter, wie Bruchzähigkeit, Bruchanteil oder flächenbezogene Reaktionskraft eingesetzt. Diese wichtigen Stoffeigenschaften liefern jedoch nur begrenzte Informationen zum Deformationsverhalten eines Feststoffes, vor allem in den Bereichen der unmittelbaren Beanspruchung.

Elastische und plastische Verformungen in Folge einer äußeren Krafteinwirkung lassen sich besser durch die mechanischen Materialparameter wie Härte und Elastizität beschreiben. In der Literatur ist die enge Verwandtschaft derartiger Kennwerte mit den makroskopischen Stoffeigenschaften beschrieben. Demnach haben die plastische Härte wie auch der Youngsche Modul enormen Einfluß auf das Deformationsverhalten, die Fließspannung oder auch die Bruchzähigkeit eines Feststoffes. Daher ist zu vermuten, daß der Zerkleinerungserfolg und das Mahlergebnis in direktem Zusammenhang zu den elastoplastischen Parametern stehen.

Vorrangiges Ziel der Arbeit war es, mechanische Materialparameter pharmazeutisch interessanter Schüttgüter reproduzierbar und mit hoher Präzision zu messen. Dazu mußte zunächst ein Verfahren etabliert werden, das es erlaubt, elastisch-plastische Kenngrößen lokal auf beanspruchten Partikeloberflächen zu bestimmen.

Da in den letzten Jahren das Interesse an Oberflächeneigenschaften und deren Einfluß auf das physikalisch-chemische Materialverhalten stark gewachsen ist, wurden auch die entsprechenden Meßmethoden enorm weiterentwickelt.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Prinzip der sogenannten ‘Registrierenden Härteprüfung’ eingesetzt. Ein Eindringkörper definierter Geometrie (Berkovichdiamant) wird senkrecht in eine möglichst horizontal ausgerichtete Probenoberfläche gedrückt. Während des Prüfungsvorgangs werden gleichzeitig die benötigte Normalkraft und die vom Indenter im Material zurückgelegte Wegstrecke gemessen. Aus den gewonnenen Kraft-Eindringtiefen-Kurven können schließlich quantitative Daten wie Härte und Elastizitätsmodul gewonnen werden. Weiter erlaubt die Auswertung der Diagramme Rückschlüsse auf die elastischen und die plastischen Anteile an der Materialverformung.

Zu Beginn der Arbeit waren umfangreiche Kalibrierungen an der Prüfapparatur nötig, um die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Zunächst wurde der Anteil der Gerätedeformation bezogen auf die Gesamtverformung bestimmt. Die sogenannte Maschinennachgiebigkeit (= compliance) muß berücksichtigt werden, um die tatsächliche Materialverformung, welche vom Indenter verursacht wird, korrekt berechnen zu können. Die compliance des TriboScope™ lag im Bereich handelsüblicher Härteprüfgeräte.

Die Qualifizierung der Eindringkörpergeometrie ist bei der Bestimmung elastisch-plastischer Materialeigenschaften von außerordentlich großer Bedeutung. Messungen mit einem unkalibrierten Indenter erwiesen sich aufgrund der Verrundung der Spitze als sehr fehlerbehaftet. Vor allem bei Eindringtiefen im unteren Nanometerbereich werden sowohl die Härte als auch der E-Modul extrem überschätzt. Eine Kalibrierung der Spitze an geschmolzenem Quarzglas sowie die daraus abgeleitete Indenterflächenfunktion schafften hier Abhilfe. Anschließend war es möglich, Eindrücke mit einer minimalen Tiefe von 15nm zu

erzeugen, wobei die abgeleiteten mechanischen Kennwerte noch hinreichend genau bestimmbar waren. Untersuchungen an Standardmaterialien (fused silica, poliertes Glas) ergaben, daß das Meßgerät (TriboScope™) mit sehr hoher Präzision arbeitet. Die Standardabweichungen der Meßwerte lagen stets unter 2%.

Insgesamt erwies sich die registrierende Härteprüfung mit einer Auflösung im Nanometerbereich als ideal geeignet, um lokal die Oberflächeneigenschaften fester Stoffe zu messen.

Bislang wurden derartige Untersuchungen überwiegend an idealen Materialien wie z.B. geschliffenen, polierten Flächen oder aber an speziell gezüchteten Kristallen durchgeführt. Die Übertragung der Methode auf pharmazeutischen Fragestellungen brachte die Problematik der Rauheit und Unregelmäßigkeit der Partikelflächen mit sich. Natürliche, unbearbeitete Kristalle, wie sie auch in die industrielle Verarbeitung gelangen, sind in der Regel schroff, stark zerklüftet und unregelmäßig geformt. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie konnte zunächst eine Vorauswahl der für Eindringversuche geeigneten Substanzen getroffen werden. Danach wurde eine standardisierte Prozedur zur Probenvorbereitung entwickelt, die zufällige Meßfehler durch das Nachgeben der Unterlage oder aber durch zu starke Neigung der Kristallflächen minimieren sollte.

Die Kopplung des TriboScope™ an ein herkömmliches Rasterkraftmikroskop erwies sich ebenfalls als großer Vorteil. Dadurch war es möglich, die gesamte Partikeloberfläche gezielt nach geeigneten Arealen für einen Eindringversuch abzusuchen. Rauheitsanalysen gaben Aufschluß über die Topographie sowie den Neigungswinkel der untersuchten Kristallbereiche. Unmittelbar im Anschluß an einen Prüfzyklus konnten die deformierten Bereiche wieder lokalisiert und die erzeugten Indents optisch charakterisiert werden. Symmetrie, Größe und Form der plastischen Eindrücke ließen erste Rückschlüsse auf anisotrope Materialeigenschaften, Härte oder Elastizität zu.

Grundsätzlich konnte die Nanoindententechnik auch für Härtemessungen an unregelmäßig geformten, rauhen Kristallflächen etabliert werden. In Kombination mit einer standardisierten Versuchsdurchführung lag die durchschnittliche Streuung der Meßwerte konstant bei circa 10%.

Die Kraft-Weg-Kurven der vier untersuchten, pharmazeutisch relevanten Materialien unterscheiden sich deutlich. Sämtliche Substanzen zeigen eine ausgeprägte elastisch-plastische Deformation. Das Materialverhalten reicht dabei von nahezu ideal-elastisch (z.B. Natriumchlorid bei geringen Eindringtiefen) bis hin zu quasi vollständig plastisch. Gleiches gilt demnach auch für die bei der Materialverformung aufgewendete Energie. Sie kann

entweder zum großen Teil elastisch gespeichert sein, oder aber auch bei der Erzeugung des plastischen Eindrucks verbraucht werden.

Die Auswertung der Diagramme ergab für die vier Feststoffe Härtewerte, die sich über einen recht großen Bereich zwischen 0,4GPa und 3GPa erstrecken. Berücksichtigt man zusätzlich noch das unterschiedliche elastische Verhalten, so werden die Schüttgüter mit Sicherheit auch in ihren zerkleinerungstechnischen Stoffeigenschaften differieren.

Die Ergebnisse korrelieren erstaunlich gut mit früheren, qualitativen Verfahren (z.B. der Härtemessung nach Mohs) bzw. stehen im Einklang mit makroskopisch ermittelten Daten (z.B. Partikelfestigkeitswerten). Dadurch wird die Vermutung bekräftigt, daß ein direkter Zusammenhang zwischen elastoplastischen Parametern und dem Bruchverhalten besteht.

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie und der Kraft-Eindringtiefen-Kurven konnten noch weitere Phänomene beobachtet werden. So liefern zum Beispiel Bilder von Materialaufhäufungen (= pile up) an den Rändern der plastischen Eindrücke Hinweise auf die Anisotropie der Kristalle bezüglich ihrer Härte.

Des Weiteren treten zeitabhängige, plastische Effekte wie etwa Kaltfließen in beinahe allen Meßkurven auf. Es ist angezeigt, auch solche Besonderheiten im Kurvenverlauf bei der Auswertung zu berücksichtigen, da andernfalls fehlerhafte Endergebnisse gewonnen werden. Speziell für Natriumchlorid kann eine Art Fließgrenze nachgewiesen werden. Wird eine bestimmte Maximalkraft nicht überschritten, so verhält sich Kochsalz nahezu ideal-elastisch. In der mikroskopischen Aufnahme wird kein Eindruck detektiert. In einem definierten Kraftbereich (25 μ N-75 μ N) kommt es dann zu einem sprungartigen Anstieg der Eindringtiefe (= pop-in). Scheinbar werden an dieser Grenze diverse Gleitmechanismen aktiviert und es tritt plastisches Fließen entlang bestimmter Versetzungen im Kristall auf. Die plastische Verformung ist anschließend im AFM-Bild deutlich als Indent erkennbar.

Weitere signifikante pop-in-Effekte, welche auf die Entstehung von Rissen oder Brüchen im Partikel hindeuten könnten, wurden nicht beobachtet. Zieht man die doch minimalen aufgebrauchten Kräfte und geringen Eindruckgrößen in Betracht, so ist eine Bruchauslösung auch nicht zu erwarten.

Aufgrund der ohnehin schon vorhandenen Fehlstellen im natürlichen Kristall scheint das Versetzungsgleiten bzw. eine plastische Verformung jedoch schon bei kleinsten Kräften leicht möglich zu sein.

Die Untersuchung von einzelnen Partikeln ergab eine Zunahme der Härte mit abnehmender Eindrucktiefe bzw. -größe. Diese typische Eigenschaft kristalliner Feststoffe wurde für alle vier getesteten Materialien mehr oder weniger stark ausgeprägt nachgewiesen. Der sogenannte 'indentation size effect' (ISE) läßt Kristalle an ihrer äußeren Oberfläche härter erscheinen, während sie bei größeren Eindringtiefen leichter plastisch verformbar sind. Im Laufe der Arbeit konnten verschiedene Faktoren, die in der Literatur als mögliche Ursachen diskutiert werden, ausgeschlossen werden. Beispielsweise zeigen weder eine um den Faktor zehn gesteigerte Beanspruchungsgeschwindigkeit, noch die Spitzenverrundung im gegebenen Meßbereich einen Einfluß auf die Härte. Es wird vermutet, daß eine Anzahl weiterer Gründe hinter dem ISE stehen. In erster Linie ist dabei die Kaltverfestigung durch eine Beanspruchung der Partikel unmittelbar an ihrer Oberfläche zu nennen. In Folge einer gesteigerten Versetzungsdichte wird die Mobilität solcher Dislokationen vermindert. Erschwertes Versetzungsgleiten führt dann zu einem Härteanstieg. Darüberhinaus spielt auch das vom Eindringkörper selbst ausgehende Spannungsfeld eine Rolle. Die vom Indenter selbst erzeugte Defektdichte ist bei kleinen Eindruckvolumina ebenfalls erhöht, mit zunehmender Größe sinkt sie. Demzufolge wird auch hier die Beweglichkeit Versetzungen bei geringen Eindringtiefen erschwert sein.

Für den elastischen Parameter ist die Abhängigkeit von der Eindruckgröße sehr viel weniger ausgeprägt. Hier wurde sogar der umgekehrte Effekt, also eine Abnahme des E-Modul mit sinkender Eindringtiefe, festgestellt. Dies bedeutet letztlich, daß der elastische Anteil in kleinen Indents gegenüber großen erhöht ist und kann ebenfalls mit den oben genannten Faktoren begründet werden.

Die elastisch-plastischen Parameter sind eng mit der Kristallstruktur und der Orientierung der Atome im Kristallgitter verknüpft. Jedoch konnte eine Anisotropie bezüglich der mechanischen Kennwerte für die kristallinen Materialien nicht bestätigt werden. Für keine der Substanzen konnte ein Einfluß der Eindruckorientierung oder aber der untersuchten Partikelfläche auf die Härte und den Elastizitätsmodul nachgewiesen werden. Unabhängig von

der jeweiligen Indenterrotation bzw. Kristallfläche waren die Meßwerte statistisch nicht unterscheidbar. Da eine Anisotropie der Härte bei idealen Einkristallen schon häufig dokumentiert wurde, sind zwei Gründe für das gefundene Ergebnis denkbar. Zum einen wurden nur Kristalle untersucht, deren dreidimensionale Gitterstruktur ohnehin in hohem Maß

symmetrisch ist. Demzufolge sollte eine Abhängigkeit der Härte und des E-Modul von der Eindruckorientierung bzw. -fläche nur marginal sein. Andererseits könnte auch die große Streuung der Meßwerte vorhandene, minimale Unterschiede der elastoplastischen Eigenschaften maskieren.

Für gemahlenes Calcit konnte ein Anstieg der plastischen Härte mit abnehmender Korngröße festgestellt werden. Eine Versuchsreihe an Kristallen mittlerer Durchmesser von 500µm, 250µm und 100µm ergab einen signifikanten Zuwachs der Härtewerte von 8,3% bei abnehmender Teilchengröße. Ähnliches Verhalten wurde auch schon in makroskopischen Bruchtests für die Partikelfestigkeit nachgewiesen. Es wird gewöhnlich über die sinkende Fehlstellenhäufigkeit in kleinen Teilchen begründet.

In einer zweiten Versuchsreihe an unbeanspruchtem Natriumascorbat konnte das Ergebnis der Untersuchungen an Kalkstein nicht bestätigt werden. Härten und E-Moduln der Ascorbatkristalle unterschiedlicher Größe waren statistisch gleich.

Daher kann man davon ausgehen, daß die Teilchengröße bzw. die (Punkt-)defektdichte im Partikel nur von untergeordneter Bedeutung ist. Zum einen dürfte sich die Häufigkeit der Fehlstellen bei den getesteten Teilchengrößen nicht deutlich unterscheiden, zum anderen werden mit dem TriboScope™ nur so geringe Kräfte aufgebracht, daß keine Bruchereignisse stattfinden.

Vielmehr scheinen die Art und das Ausmaß der Beanspruchung primär für den Anstieg der Härte verantwortlich zu sein. Waren die Kristalle, wie im Fall des Natriumascorbat, nicht oder gleichmäßig beansprucht, so lagen die elastisch-plastischen Kennwerte auch im selben Größenbereich. Zerkleinerte Teilchen von Calcit dagegen zeigten schon eine signifikant erhöhte Härte.

Im Anschluß an eine Luftstrahlmahlung wurde ebenfalls eine Zunahme der plastischen Eindringhärte von 11,4% (für Calciumcarbonat) bzw. 8,4% (für Natriumascorbat) beobachtet. Dadurch konnte bestätigt werden, daß eine äußere, mechanische Energiezufuhr die Oberflächeneigenschaften eines Feststoffes entscheidend beeinflusst. Die Ursache dafür liegt in der veränderten Mikrostruktur der Kristalle begründet. Eine Materialbeanspruchung führt zu einer Verringerung der durchschnittlichen Kristallitgröße sowie zu einer erhöhten Versetzungsdichte im Partikel. Diese Unordnung behindert letztlich das Versetzungsgleiten, woraus der Anstieg der Härte resultiert.

Die in der Mahlkammer stattfindenden Partikelkontakte bewirken also starke plastische Deformationen, welche für die Verformungsverfestigung (= Kaltverfestigung) des kristallinen Feststoffes verantwortlich sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Nanoindententechnik in Kombination mit der Rasterkraftmikroskopie hervorragend zur Bestimmung elastisch-plastischer Oberflächeneigenschaften eignet. In Bezug auf die Zielsetzung der Arbeit konnte ein Versuchsdesign etabliert werden, welches die Messung mechanischer Materialparameter, selbst an unregelmäßig geformten, naturbelassenen Kristallen erlaubt. Trotz der minimalen Eindringtiefen ist es möglich, elastoplastische Stoffeigenschaften mit geringem Arbeits- und Zeitaufwand reproduzierbar zu messen.

Die an unterschiedlichen Proben gewonnenen Kennwerte korrelieren qualitativ und größtenteils auch quantitativ erstaunlich gut mit makroskopischen Literaturdaten. Demzufolge scheint eine Übertragung der elastisch-plastischen Parameter auf das Bruchverhalten eines Feststoffes legitim. Der Vergleich mit weiteren Ergebnissen aus Luftstrahlmahlungen sollte daher zukünftig neue Erkenntnisse zur Prallzerkleinerung liefern.

Darüberhinaus liefert die vorliegende Arbeit noch weitere Erkenntnisse zum Materialverhalten im Kontaktbereich einzelner Partikel. Die vorwiegend für ideale Proben aufgestellten Arbeitshypothesen konnten allesamt überprüft und durchwegs auch für die pharmazeutischen Wirk- und Hilfsstoffe bestätigt werden. Dies sollte zum weiteren Verständnis der mechanischen Materialantwort unter Belastung sowohl im makroskopischen Bereich, als auch auf mikroskopischer Ebene beitragen.

Trotz der guten Reproduzierbarkeit sollte in zukünftigen Arbeiten die Streuung der Meßergebnisse weiter verringert werden, um etwa auch kleinste Abhängigkeiten besser zu erkennen. Da die recht hohen Standardabweichungen die Folge einer Anisotropie des Materials sein können, sollte zunächst an einem idealen Standardeinkristall überprüft werden, ob tatsächlich eine solche Abhängigkeit der Härte und des E-Modul besteht. Weitere Untersuchungen an kristallinen, aber auch an amorphen Proben, könnten die vorgestellten Ergebnisse und Vermutungen bekräftigen. Die bei der Luftstrahlmahlung in Folge von Reibung und Prall auftretende Erwärmung des Schüttgutes kann ebenfalls zu einer veränderten Materialantwort führen. Messungen bei erhöhten Temperaturen sind mit dem

TriboScope™ realisierbar und können weitere Aufschlüsse zum Zerkleinerungsverhalten geben.

Durch den stumpfen Öffnungswinkel des Berkovichdiamanten ($142,3^\circ$) ist die Anwendung des Prüfsystems auf eher glatte, wenig zerklüftete Kristalle beschränkt. Sollen jedoch auch zukünftig Partikelkollektive mit unverfälschten, also unpräparierten Oberflächen charakterisiert werden, wäre der Einsatz eines spitzen Eindringkörpers (z.B. 90°) von Vorteil. Dieser würde auch rauhe, unregelmäßige Oberflächenstrukturen noch auflösen und es wären Eindringversuche an bislang unzugänglichen Arealen (z.B. in 'Tälern') möglich.

7. Summary

In the course of the pharmaceutical production process almost every active ingredient as well as most excipients have to be ground. Therefore efficient mills are utilised to obtain such fine products as required in galenics. Using spiral jet mills a size reduction of the feeding material to the lower micron range can be achieved. The particles accelerated via nozzles collide at high velocities; hence the high impact loads and the interchange of enormous kinetic energy cause crack formation and propagation accompanied by breakage.

Despite of its intensive use and enforced research the detailed mechanism (e.g. streaming profiles) of impact grinding is not yet entirely understood. Since various material parameters affect this operation it cannot be fully controlled up to date. In fact the relevant machine settings have to be determined in time-consuming and expensive trial and error processes.

Besides the technical variables the elastic-plastic material constants are supposed to influence the size reduction of the bulk during jet milling distinctly. Mechanical parameters like hardness and young's modulus of elasticity are believed to have a direct influence on the conditions for a successful comminution process.

Until now macroscopically derived parameters, e.g. breaking resistance or fracture toughness are used to characterise stressed particles. As these material properties provide only limited information about the plasticity of a strained surface the elastic-plastic deformation behaviour can be described more detailed by means of the mechanical constants. In various publications the correlation between surface properties (hardness and young's modulus) and macroscopic parameters is shown. Therefore it can be assumed that the deformation process as well as the degree of size reduction is strongly dependent on the elastic-plastic constants.

The prior goal of this thesis is to determine the mechanical surface parameters of pharmaceutical relevant solids with high accuracy and reproducibility. In a first step an experimental procedure had to be developed which allows for the measurement of hardness and elastic modulus in well-defined areas on stressed crystal faces.

During the past few years there has been an increasing interest in elastic-plastic properties and their influence on the materials' physiochemical behaviour. Due to the great technical advancement the traditional methods of hardness testing were also improved.

Nowadays the nanoindentation technique, which was applied in this thesis, is the state-of-the-art technology to measure local mechanical surface parameters. In order to determine hardness and young's modulus a nanosized diamond tip of well-known shape and geometry (Berkovich) is pressed into a material at ultra-low loads. By continuously recording the penetration depth with μm -resolution force-displacement-curves are registered. In addition the elastic and plastic portion of the deformation process can be strictly separated.

In the early stages various calibration procedures were necessary to ensure the precision and reliability of the indentation apparatus. In a typical nanoindentation hardness test the measured displacements are actually the sum of two displacements. One of them is associated with the penetration of the tip into the sample while the other one results from deformations of the machine itself, termed as load-frame compliance. It is important to measure the machine compliance, since at large indentation depths in materials with high modulus the load-frame displacement can be a significant fraction of the total displacement. If this portion of deformation is neglected the hardness as calculated from the depth of the indent would be too low. Hence for a correct determination of the actual penetration depth the machine compliance has to be considered. The calculated load-frame compliance of the TriboScope™ is consistent with values typical for commercial nanohardness testers.

Accurate measurements of hardness and modulus using indentation experiments require a well-defined indenter geometry. Unfortunately no tip is ideally sharp. Always they have a finite amount of imperfection (bluntness). Therefore every indenter has to be calibrated in order to describe its area versus depth relationship exactly. Nanoindentation tests using a non-calibrated Berkovich diamond prove to be extremely erroneous. The influence of the rounded tip increases especially at small penetration depths. In consequence the deviation of hardness and elastic modulus from reference values in the literature arises dramatically. The use of the ideal geometry results in a large overestimation of the elastic-plastic constants at small depths since the indenter tip is considerably more blunt than an ideal pyramid. By means of a calibration of the diamond tip using fused silica as standard material this source of error is eliminated. Applying the correct area function the nanohardness and young's modulus can be quantified with high accuracy down to a penetration depth of about 15nm. The investigations

of standard samples (fused silica, lime glass) show that the TriboScope™ nanomechanical testing system provides precise and reliable quantitative data as the standard deviations do not exceed 2%.

In conclusion the nanoindentation technique proved to be an excellent method for the characterisation of local mechanical properties on nanometer scale.

Up to the present indentation experiments with submicrometer resolution have been performed exclusively on ideal surfaces like thin films, coatings or polished crystal faces.

However individual particles of pharmaceutical relevant bulk materials are normally characterised by rough, non-uniform and flawed surfaces. Thus the application of the indentation technology to galenical problems requires an experimental set-up which is not negatively affected by such high roughness factors. From the various materials used in this study particles being suited for nanoindentation experiments were selected by means of a scanning electron microscope. Thereafter a standardised procedure was developed in order to reduce random errors caused by varying sample preparation.

The combination of nanoindentation and atomic force microscopy proves to be an especially suited measuring set-up as it allows for proper location of areas being almost smooth and horizontal. Roughness analysis of the selected areas gives information about topography and surface inclination. In addition in situ high resolution imaging is possible immediately after completion of indentation tests. The optical characterisation of the remaining plastic indent provides information about hardness, elasticity and anisotropy of the tested material.

In summary it is shown that the nanoindentation technique can also be applied for the determination of elastic-plastic parameters on naturally grown, rough and non-uniform crystals. By means of a standardised sample preparation the mean-square deviation of derived data can be limited to a maximum of 10%.

Despite the fact that all tested materials predominantly show elastic-plastic deformation, distinct differences in the mechanical response can be seen in the force-displacement-curves. At small penetration depths sodium chloride turns out to be almost entirely elastic. At higher contact depth plastic deformation sets in and the elastic recovery in the last unloading part diminishes to not more than 5-10%. In contrast to sodium chloride the elastic deformation of calcite, sucrose and sodium ascorbate amounts to 30-35% of the total displacement. It is

evident that in the case of sodium chloride above a certain yield limit the deformation energy is dissipated almost completely. In the case of the other three compounds however the amount of plastically dissipated energy is given by 65-70% only.

The hardness values of the four tested materials can be calculated from the load-displacement data. They cover a wide range from 0.4GPa to 3.0GPa.

The findings presented in this thesis are in good agreement with both former, qualitative hardness tests (e.g. Mohs' scale of hardness, Vickers hardness tests) and macroscopic fracture data. Therefore a direct correlation between elastic-plastic parameters and the breaking behaviour of small particles can be assumed.

The combination of nanoindentation technique and atomic force microscopy permits to obtain further information about the investigated solids. In situ imaging of the plastic deformation enables to quantify the amount of piled-up material around an indentation mark thus providing an indication of hardness anisotropy within the crystals.

Beyond that, a time-dependent plastic flow named creep is observed in almost every load-displacement-curve.

Particularly sodium chloride seems to have a well-defined yield point; rocksalt shows a purely elastic deformation at low indentation loads. As at small penetration depths the displacement is fully elastic without any plastic portion, even high-resolution AFM imaging cannot detect any plastic indent. Loads between 25 and 75 μ N however are sufficient to create a pronounced pop-in which is indicated by a discontinuity in the force-to-depth curve. Probably at this point various dislocations are generated and dislocation glide mechanisms are activated. In consequence plastic flow sets in and the remaining indent mark is clearly noticeable using an atomic force microscope.

Distinctive pop-in effects normally attributed to crack formation or fracture are absent. Considering the ultra-low loads as well as the small penetration depths the generation of cracks and initiation of fracture was not to be expected.

In addition not perfectly grown, natural crystals exhibit a certain extent of lattice defects and imperfections which seem to enable dislocation glide. Consequently plastic deformation is possible even with a minimal penetration load.

The investigation of individual particles indicates a variation of nanohardness according to the indentation depth; at shallow contact depths crystals seem to be substantially harder than at larger depths. The so-called 'indentation size effect' (ISE) is typical for crystalline materials

and is verified for all specimen. It is evident that loads required for the plastic deformation of the near surface region are certainly higher than the forces needed to create deep indents.

As reasons for the frequently observed ISE, different phenomena were supposed in the past. As a result of this study the influence of the strain rate on hardness can be excluded. In addition the performed tip calibration procedure considers the blunting (rounding) of the indenter and thus minimises the risk of overestimating hardness at low penetration depths.

We attributed the indentation size effect to a combination of several effects, mainly the work hardening of the near-surface region. Due to external mechanical stresses the dislocation density is increased. Hence the mobility of such dislocations is reduced which results in a strain hardening of the material surface. Furthermore the dislocation density (= the one which forms in response to the imposed change in shape) created under the indenter tip during an typical indentation test is believed to play a role. According to the theory of 'geometrically necessary dislocations' at small penetration depths, the dislocations will form over a relatively small volume resulting in a high density of dislocations. These dislocations inhibit further penetration thus increasing the apparent hardness of the material. As the penetration depth increases the dislocation density is diminished because the volume over which they can be distributed becomes larger. As a result decreasing hardness is observed.

Nevertheless we have to take into account that at small contact depths hardness values are even more inaccurate and scattered due to e.g. the rounding of the tip, the influence of surface roughness or thermal drift.

It is evident that the elastic parameter (E) is far less affected by the indentation size. Nanoindentation moduli are almost constant over the entire range of measurement. Compared to nanohardness values a reverse correlation is noticed as the young's modulus decreases at smaller penetration depths. Consequently one can assume that the elastic portion of the deformation process is enlarged in small indents.

Elastic-plastic constants are believed to correlate with the three-dimensional crystal structure and the arrangement of the atoms in the lattice. Therefore hardness was expected to change according to the indenter rotation angle. However an anisotropy of hardness and elastic modulus for all tested particles cannot be observed. Neither the rotation of the indenter along its vertical axis nor the indentation on different crystal planes seem to affect the elastic-plastic data. Within the limits of statistical uncertainty values of hardness and modulus are the same. The postulated anisotropy is well documented for many perfect single crystals. Two

reasons can be suggested why in our experiments we could not observe it. On the one hand the investigated crystals exhibit almost symmetric lattice structures; consequently the assumed divergence of the hardness numbers may be marginal. On the other hand it is most likely that the high standard error of the measured data caused by the surface roughness and the crystal's imperfection will mask slight differences of the elastic-plastic constants.

Former experiments concerning the breaking behaviour proved the dependence of fracture resistance on particle size. Due to the reduced probability to detect macroscopic flaws, small particles are more resistant to external strain than large ones. Similar behaviour can be observed for the nanohardness of calcite. Indentation tests on crystals with mean diameters of 500 μm , 250 μm and 100 μm show a continuous and distinct rise in hardness with decreasing grain size.

However the results obtained from experiments using unstressed sodium ascorbate cannot affirm the results gained from those with calcite. Despite of the varying particle sizes both hardness and elastic modulus of sodium ascorbate are statistically equal.

Thus defect density may not be the main reason for the size dependence of hardness. As the indented area is selected by pre-imaging using an AFM, point defect concentration on different crystal surfaces should be equal or negligible. Moreover the effective load and deformed volumes during a nanoindentation test are so small that the initiation of particle fracture is not to be expected.

Type and extend of an externally applied stress are supposed to have major influence on the elastic-plastic properties. Particles which had to be ground during the production process (e.g. calcite) exhibit significantly enhanced hardness values. In contrast the elastic-plastic data of unstressed crystals like sodium ascorbate remains almost constant.

According to this assumption a further mechanical treatment of crystals in a spiral jet-mill results in an elevated plastic hardness.

For this reason we explain the rise in hardness with decreasing grain size to work hardening following high impact loads during comminution. As small particles have faced higher levels of stress during grinding they are extremely strain-hardened and therefore hardness is increased.

It is assumed that comminution using a jet-mill requires immense mechanical energy which may cause plastic deformation of the strained area. Consequently by increasing the disorder within the lattice the impact stress will change the microstructure of the particles. The particle size reduction and an increased dislocation density accompanied by a decrease in dislocation mobility are the main reasons for the significant work hardening of the crystals.

In conclusion we found that the experimental set-up combining nanoindentation technique and atomic force microscopy allowed for a successful characterisation of the elastic-plastic response of crystalline solids. Even on non-uniform, rough and inclined surfaces, hardness and young's modulus can be determined accurately. Moreover the presented test assembly enables to gain reproducible quantitative data on a nanoscale.

The measured mechanical parameters of different crystalline pharmaceutical compounds are consistent with both qualitative and quantitative macroscopic reference data. Therefore a correlation between the elastic-plastic parameters as obtained from nanoindentation experiments and the breaking behaviour of a solid can be assumed. A comparison of experimentally determined material constants with parameters obtained empirically during the development of a milling procedure should give new insight into the size reduction process. In addition it would allow for a better control of this important operation.

This study provides further information about the elastic-plastic behaviour of materials at the contact points of single particles. The working hypotheses assumed predominantly for ideal samples could also be verified for pharmaceutical solids of natural composition. The results of this study allow for an extension of the mechanical response of materials from the macro-to the nanoscale.

Despite of the excellent reproducibility the calculated values of hardness and young's modulus exhibit high standard deviations. Because the high scatter of the data may mask slight, statistically significant differences one should attempt to minimise the standard error. As the fluctuating values may be due to an anisotropy of the crystals a series of experiments using ideal, well-orientated standard samples should ensure whether there is indeed a dependence of hardness on the indenter rotation angle.

Further research of both crystalline and amorphous materials would be useful to endorse the presented results. During the size reduction process a heating of the bulk due to

increased particle impact and friction is to be expected. Nanoindentation tests at elevated temperatures are possible and could give more information about the elastic-plastic response. The geometry of the Berkovich diamond pyramid used in this study is characterised by an apex angle of $142,3^\circ$. Therefore it is less appropriate for atomic force imaging of rough and deeply fissured surfaces as the bluntness of the indenter restricts its power in optical resolution. The use of a more sharply pointed tip (e.g. cube corner) would allow for investigation even of irregular and rude planes. Hence nanoindentation experiments would be possible on crystals and areas which are not accessible to hardness measurements right now.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Zogg, M.: Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik. 3. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, 1993
- [2] Löffler, F.; Raasch, J.: Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, 1992
- [3] Hertz, H.: Ueber die Berührung fester elastischer Körper. J. reine angewandte Mathematik 92(1881), S. 156-171
- [4] Zimmermann, I.: Pharmazeutische Technologie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998
- [5] Bhushan, B.: Handbook of Micro/Nanotribology. 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, 1999
- [6] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994
- [7] Steier, K.; Schönert, K.: Verformung und Bruchphänomene unter Druckbeanspruchung von sehr kleinen Körnern aus Kalkstein, Quarz und Polystyrol. Dechema Monographien, Band 69, 1(1972), S. 167-192
- [8] Pahl, M.H.: Zerkleinerungstechnik. 2. Auflage, Verlag TÜV Rheinland, Köln, Fachbuchverlag, Leipzig, 1993
- [9] Rief, F.: Untersuchungen zum Betriebszustand einer Spiralstrahlmühle. Dissertation, Universität Würzburg, 2001
- [10] Ghadiri, M.; Yuregir, K.R.; Pollock, H.M.; Ross, J.D.J.; Rolfe, N.: Influence of processing conditions on attrition of NaCl crystals. Powder Technology 65(1991), S. 311-320

- [11] Tsui, T.Y.; Oliver, W.C.; Pharr, G.M.: Influence of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminium alloy. *Journal of Materials Research*, Volume 11, 3(1996), S. 752-759
- [12] Kimura, Y.; Takaki, S.: Microstructural changes during annealing of work-hardened mechanically milled metallic powders (overview). *Materials Transactions JIM*, Volume 36, 2(1995), S. 289-296
- [13] Behncke, H.-H.: Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten. *Härterei Technische Mitteilung HTM*, Band 48, 5(1993), S. 304-311
- [14] Behncke, H.-H.: Kraft-Eindringtiefen-Verfahren. Wie vergleichbar sind Härtewerte? In *VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis*, 1995, S. 33-46
- [15] Taube, K.: Messung mechanischer Kenngrößen dünner Schichten mit einer Ultramikro-Eindruckmethode. *Jahrbuch der Optik und Feinmechanik*, 1991, S. 269-310
- [16] Oliver, W.C.; Pharr, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, Volume 7, 6(1992), S. 1564-1583
- [17] Rumpf, H.: Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft. *Chemie-Ingenieur-Technik*, Band 3, 37(1965), S. 187-202
- [18] Leschonski, K.: Possibilities and problems encountered in the mechanical production of submicron particles. *Proceedings of 2nd international conference on ceramic powder processing science*, Berchtesgaden, 12.-14.10.1988

-
- [19] Gotoh, K.; Masuda, H.; Higashitani, K.: Powder Technology Handbook. 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1997
- [20] Richter, A.; Ries, R.; Smith, R.; Henkel, M.; Wolf, B.: Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films. *Diamond and Related Materials* 9(2000), S. 170-184
- [21] Ljungcrantz, H.; Odén, M.; Hultman, L.; Greene, J.E.; Sundgren, J.-E.: Nanoindentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO. *Journal of Applied Physics*, Volume 80, 12(1996), S. 6725-6733
- [22] Pethica, J.B.; Hutchings, R.; Oliver, W.C.: Hardness measurement at penetration depths as small as 20nm. *Philosophical Magazine A*, Volume 48, 4(1983), S. 593-606
- [23] Tabor, D.: A simple theory of static and dynamic hardness. *Proc. R. Soc. London A* 192(1948), S. 247-274
- [24] Hill, R.: *The mathematical theory of plasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1950
- [25] Bull, S.J.; Page, T.F.; Yoffe, E.H.: An explanation of the indentation size effect in ceramics. *Philosophical Magazine Letters*, Volume 59, 6(1989), S. 281-288
- [26] Nix, W.D.; Gao, H.: Indentation size effect in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *Journal of Mechanical Physical Solids*, Volume 46, 3(1998), S. 411-425
- [27] Weichert, R.: Anwendung von Fehlstellenstatistik und Bruchmechanik zur Beschreibung von Zerkleinerungsvorgängen. *Zement-Kalk-Gips* 45(1992), S. 1-8
- [28] Rumpf, H.; Schönert, K.: Die Brucherscheinungen in Kugeln bei elastischen sowie plastischen Verformungen durch Druckbeanspruchung. 3. Europäisches Symposium Zerkleinern, Cannes, 05.-08.10.1971

- [29] Dietz, M.; Bühling, L.: Charakterisierung von Konstruktionskeramiken mittels Indentmethoden. In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 223-231
- [30] Mann, A.B.; Pethica, J.B.: The effect of tip momentum on the contact stiffness and yielding during nanoindentation testing. *Philosophical Magazine A*, Volume 79, 3(1999), S. 577-592
- [31] Kendall, K.; Weihs, T.P.: Adhesion of nanoparticles within spray-dried agglomerates. *Journal of Physics D: Applied Physics* 25(1992), S. A3-A8
- [32] Lawn, B.R.; Evans, A.G.; Marshall, D.B.: Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system. *Journal of the American Ceramic Society* 63(1980), S. 574-581
- [33] Bhushan, B.; Kulkarni, A.V.; Bonin, W.; Wyrobek, J.T.: Nanoindentation and picondentation measurements using a capacitive transducer system in atomic force microscopy. *Philosophical Magazine A*, Volume 74, 5(1996), S. 1117-1128
- [34] Li, X.; Diao, D.; Bhushan, B.: Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation. *Acta Materialia* 45(1997), S. 4453-4461
- [35] Stricker, H.: *Physikalische Pharmazie*. 3. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1987
- [36] Entwurf zu: ISO14577-1 Metallische Werkstoffe-Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter: Teil 1: Prüfverfahren, 6(2001), S. 1-23
- [37] Kocks, U.F.: Laws for work-hardening and low-temperature creep. *Journal of Engineering Materials and Technology (ASME)* 98(1976), S. 76-85

- [38] Heermant, C.; Dengel, D.: Mikrohärteprüfung nach dem Prüfkraft-Eindringtiepen-Meßprinzip: Einfluß des Prüfablaufes. In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 59-68
- [39] Li, W.B.; Henshall, J.L.; Hooper, R.M.; Easterling, K.E.: The mechanisms of indentation creep. *Acta Metallurgica Materialia*, Volume 39, 12(1991), S. 3099-3110
- [40] Brons, D.: Plastische Verformung auf (001)-Flächen von Silberchlorid bei Härtemessungen mit einer Vickers-Pyramide. Dissertation, Universität Tübingen, 1982
- [41] Kimura, Y.; Takaki, S.: Microstructural changes during annealing of work-hardened mechanically milled metallic powders. *Materials Transactions JIM*, Volume 36, 2(1995), S. 289-296
- [42] Kimura, Y.; Hidaka, H.; Takaki, S.: Work-hardening mechanism during super-heavy plastic deformation in mechanically milled iron powder. *Materials Transactions JIM*, Volume 40, 10(1999), S. 1149-1157
- [43] Amils, X.; Nogués, J.; Suriñach, S.; Barò, M.D.; Muñoz - Morris, M.A.; Morris, D.G.: Hardening and softening of FeAl during milling and annealing. *Intermetallics* 8(2000), S. 805-813
- [44] Wagner, T.: Härteprüfung dünner Schichten bei hohen Temperaturen. *Spectrum: Fachinformation der Firma L.O.T.-Oriel, Darmstadt, Germany*, 76(1999), S. 9
- [45] Wolf, B.; Paufler, P.: Mechanical properties of icosahedral AlPdMn probed by indentation at variable temperatures. *Physica Status Solidi A* 172(1999), S. 341-361
- [46] Wolf, B.; Swain, M.; Kempf, M.; Paufler, P.: A comparison of indentations of different size and geometry in single-quasicrystalline AlPdMn. *Journal of Materials Science* 35(2000), S. 723-734

- [47] Schwenk, D.: Einfluß der Eindringkörperform auf den Härtewert bei den Rockwell-Verfahren mit Kegeleindringkörper. In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 275-285
- [48] Kraft, O.; Vogt, D.; Schwaiger, R.: The effect of temperature and strain-rate on the hardness of Al and Al-based metallic foams as measured by nanoindentation. Proceedings of European Symposium on nanomechanical testing, Hückelhoven, 07-09.11.2000
- [49] MTS: Nanoindentation Testing Systems: Constant strain rate testing. Firmeninformation von MTS Systems Corporation, Oak Ridge, USA, 3(1999), S. 9
- [50] Borchardt-Ott, W.: Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997
- [51] Söderlund, E.; Reineck, I.; Rowcliffe, D.J.: Ultralow load indentation hardness and modulus of κ - and α -Al₂O₃ CVD coatings. Journal of Materials Research, Volume 9, 7(1994), S. 1683-1692
- [52] Schnapp, J.D.; Meier-Katschmann, E.; Kollenberg, W.: Eindruckverfahren zur Untersuchung anisotroper Einkristalle. In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 169-178
- [53] Boyarskaya, Y.S.; Valkovskaya, M.I.; Zhitaru, R.P.: Anisotropy of the mechanical properties of alkali halide crystals. Physica Status Solidi 10(1965), S. 493-505
- [54] Brookes, C.A.; O'Neill, J.B.; Redfern, B.A.W.: Anisotropy in the hardness of single crystals. Proceedings of the Royal Society London A 322(1971), S.73-82
- [55] Pharr, G.M.; Oliver, W.C.: Nanoindentation of silver-relations between hardness and dislocation structure. Journal of Materials Research, Volume 4, 1(1989), S. 94-101

-
- [56] Doerner, M.F.; Nix, W.D.: A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research* 1(1986), S. 601-609
- [57] Grassmann, P.: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*. 3. Auflage, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt, Verlag Sauerländer AG, Aarau, 1983
- [58] Simmons, G.; Wang, H.: *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties. A handbook*. 2^{ed} edition, The M.I.T. Press, Cambridge MA, 1971
- [59] Field, J.E.; Telling, R.H.: The young modulus and poisson ratio of diamond. *Research Note of PCS Cavendish laboratory, Department of Physics, Cambridge*, 1999
- [60] Hangen, U.D.: A comparison of nano-hardness and scratch-resistance on mohs minerals. *Zeitschrift für Metallkunde*, Volume 92, 9(2001), S. 1074-1077
- [61] Mohs, F.: *Grundriss Mineralogie*, 1822
- [62] D'Ans, J.; Lax, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1949
- [63] Tabor, D.: A simple theory of static and dynamic hardness. *Proceedings of the Royal Society London A* 192(1948), S. 247-274
- [64] Downs, S.A.; Warren, O.L.; Daugela, A.; Wyrobek, T.J.: Dynamic stiffness measurement for characterization of visco-elastic materials. *Proceedings of European Symposium on nanomechanical testing, Hückelhoven, 07.-09.11.2000*
- [65] MTS Nanoindentation Tsting Systems: The Nano DCM System. *Firmeninformation von MTS Systems Corporation, Oak Ridge, USA*, 3(1999), S. 6-9
- [66] Kick, F.: *Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendung*, Verlag Felix, Leipzig, 1885

- [67] Sneddon, I.N.: The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, Volume 3(1965), S. 47-57
- [68] Pharr, G.M.; Oliver, W.C.; Brozen, F.R.: On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of Materials Research*, Volume 7, 3(1992), S. 613-617
- [69] Weiler, W.; Behncke, H.-H.: Anforderungen an Eindringkörper für die Universalhärteprüfung. *Materialprüfung*, Band 32, 10(1990), S 301-303
- [70] Hysitron TriboScope™ Product Catalog: Probe Tip Selection Guide. Firmeninformation von Hysitron Inc., Minneapolis, USA, 9(1999) S. 6-9
- [71] Berkovich, E.S.: Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing. *Industrial Diamond Review*, Volume 11, 127(1951), S. 129-133
- [72] Bückle, H.: *Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung*, Berliner Union Verlag, Stuttgart, 1965
- [73] Hysitron TriboScope™ Nanomechanical Test Instrument: User's manual. Hysitron Inc., Minneapolis, USA, 1996
- [74] Grau, P.; Meinhard, H.; Fränzel, W.: Eine kritische Analyse der Kraftabhängigkeit der Härte im Ultramikrolast-Bereich hinsichtlich der Nullpunktsberechnung und Oberflächenrauheit. In *VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis*, 1995, S. 47-57
- [75] Grau, P.; Ullner, C.; Behncke, H.-H.: Uncertainty of depth sensing hardness. *Materialprüfung*, Band 39, 9(1997), S. 362-367
- [76] Gane, N.; Cox, J.M.: The micro-hardness of metals at very low loads. *Philosophical Magazine* 22(1970), S.881-891

-
- [77] Tsui, T.Y.; Pharr, G.M.: Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. *Journal of Materials Research*, Volume 14, 1(1999), S. 292-301
- [78] Taube, K.: Auswirkungen und Korrektur der Prüfkörperverrundung bei Last-Eindringtiepen-Messungen im Submikrometerbereich. In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 109-118
- [79] Schenk, W.: Oberflächenveränderungen von Feststoffen nach Zerkleinerung im Hochvakuum. *Dechema Monographien*, Band 69, 1(1972), S. 129ff.
- [80] Nix, W.D.: Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques. *Materials Science and Engineering A* 234-236(1997), S.37-44
- [81] *Micro Materials Measuring Technology: Some NanoTest Measurements.*
Firmeninformation von L.O.T.-Oriol, Darmstadt, Germany, 1999
- [82] Dahmani, F.; Lambropoulos, J.C.; Schmid, A.W.; Burns, S.J.; Pratt, C.: Nanoindentation technique for measuring residual stress field around a laser-induced crack in fused silica. *Journal of Materials Science* 33(1998), S. 4677-4685
- [83] Wilshaw, T.R.; Hartley, N.E.W.: Hertzian fracture and the abrasion of quartz, silica and soda-lime glass. *Dechema Monographien*, Band 69, 1(1972), S. 42ff.
- [84] *Lubrical Dr. Franke GmbH: Datenblatt zu Norland Optischer Kleber 81 (NOA 81).*
Firmeninformation von Lubrical Dr. Franke GmbH, Horneburg, Germany, 1999
- [85] <http://www.uhu.de>: Homepage der UHU GmbH: UHU Plus Endfest 300.
Gebrauchsanleitung von UHU GmbH, Bühl, Germany, März 2002
- [86] Bhushan, B.; Koinkar, V.: Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, Volume 64, 13(1994), S. 1653-1655

- [87] Bhushan, B.; Koinkar, V.: Tribological studies of silicon for magnetic recording applications (invited), *Journal of Applied Physics*, Volume 75, 10(1994), S. 5741-5746
- [88] Lide, D.R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 78th edition, CRC Press, Boca Raton, New York, 1997
- [89] Evans, R.C.: *Einführung in die Kristallchemie*, de Gruyter & Co. Verlag, Berlin, New York, 1976
- [90] Wade, A.; Weller, P.J.: *Handbook of pharmaceutical excipients*. 2nd edition, American Pharmaceutical Association, Washington, 1994
- [91] Eduard Merkle GmbH & Co. KG: Datenblatt zu CRISCARB V 130.
Firmeninformation von Eduard Merkle GmbH & Co. KG, Blaubeuren-Altental, Germany, 1997
- [92] Hangen, U.D.: Scratch testing on minerals of mohs hardness scale. *Proceedings of European Symposium on nanomechanical testing*, Hückelhoven, 07-09.11.2000, Persönliche Mitteilung vom 14.11.2000
- [93] Thum, W.: Der Energiebedarf bei der Gewinnung und Zerkleinerung von Gestein durch Sprengen. *Dechema Monographien*, Band 69, 1(1972), S. 341ff.
- [94] Kibbe, A.H.: *Handbook of pharmaceutical excipients*. 3rd edition, American Pharmaceutical Association, Washington, 2000
- [95] Pearson, W.B.: *Structure Reports*, Volume 34 B, Oosthoek, Scheltema & Holkema, Utrecht, 1969
- [96] Budavari, S.: *The Merck Index*. 12th edition, Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, 1996

-
- [97] Nürnberg, E.; Surmann, P.: Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 2, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991
- [98] Weigand, J.: Einfluß der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern. Dissertation, Universität Würzburg, 1998
- [99] Joint Comitee on Powder Diffraction Standards: Mineral Powder Diffraction File. Search manual, Swarthmore, USA, 1986
- [100] Hradil, C.: Institut für Mineralogie, Universität Würzburg, Persönliche Mitteilung vom
18.03.2002
- [101] West, A.R.: Grundlagen der Festkörperchemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, 1992
- [102] Sindel, U.: Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie. Dissertation, Universität Würzburg, 1999
- [103] Digital Instruments AFM/LFM Scanning Probe Microscope: Instruction manual Version 4.22.. Digital Instruments GmbH, Santa Barbara, USA, 1996
- [104] Digital Instruments AFM/LFM Scanning Probe Microscope: Instruction manual. Digital Instruments GmbH, Mannheim, 1996
- [105] Hysitron TriboScope™ Transducer Calibration Constants: Transducer ID S/N 5-060-38. Persönliche Mitteilung von Hysitron Inc., Minneapolis, USA, 9(2000)
- [106] Höhne, L.; Ullner, Ch.: Wie beeinflußt die Eindringgeschwindigkeit die registrierende Härteprüfung? In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 119-128

- [107] Chudoba, T.: Determination of instrument compliance for UMIS-2000 and Fisherscope. Indicoat Workpackage 4.1, persönliche Mitteilung vom 20.11.2000, S. 1-7
- [108] Jennett, N.M.; Shafirstein, G.; Saunders, S.R.J.: Comparison of indenter shape measurement using calibrated AFM and indentation into fused silica. In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S.201-209
- [109] Göken, M.: Rasterkraftmikroskopische Charakterisierungen der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe. Proceedings of the 8th Veeco-Usermeeting, Saarbrücken, 20.-21.03.2002
- [110] Stelmashenko, N.A.; Walls, M.G.; Brown, L.M.; Milman, Yu.V.: Microindentations on W and Mo oriented single crystals: an STM study. Acta Metallurgica et Materialia, Volume 41, 10(1993), S. 2855-2865

9. Anhang

9.1. Sektionsanalysen ausgewählter Areale (zu Kapitel 5.1.3.)

Bei der Durchführung von Eindruckexperimenten im Nanometerbereich wird gefordert, daß die untersuchte Fläche senkrecht zur Wirkungslinie der Prüfkraft liegt. Die Abweichung durch die Oberflächenneigung darf hierbei $\pm 1\%$ nicht überschreiten. Darüberhinaus muß die minimale Eindringtiefe mindestens das 20fache des arithmetischen Mittenrauwerths (siehe Gleichung 5.1.) betragen, um den Meßfehler kleiner als fünf Prozent zu halten [36, 103]. Abbildung 9.1. zeigt eine Sektionsanalyse eines ausgewählten Oberflächenareals vor dem Prüfzyklus:

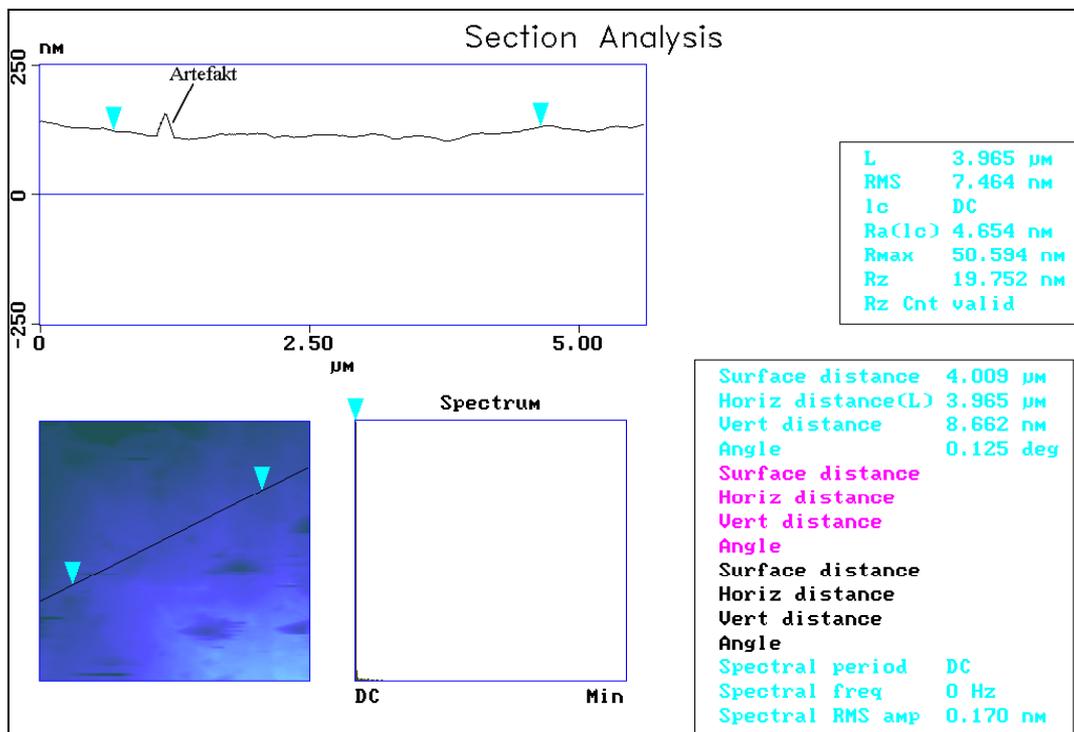


Abb. 9.1.: Sektionsanalyse einer Calcitoberfläche ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

Horizontale Länge der untersuchten Oberfläche = $3,965\mu\text{m}$

Höhendifferenz = $8,662\text{nm}$

\Rightarrow durchschnittlicher Neigungswinkel der untersuchten Oberfläche in Beobachtungsrichtung
= $0,125^\circ$

Die Oberfläche ist nahezu horizontal (ideal) ausgerichtet. Die Bedingung aus [36] wird also erfüllt.

Arithmetische Mittenrauigkeit R_a im ausgewählten Abschnitt = 4,654nm

⇒ minimal mögliche Eindringtiefe nach obiger Forderung = 93nm

Soll der Meßfehler also unter 5% gehalten werden, müssen die Eindrücke eine Tiefe von mindestens 93nm aufweisen.

Es wurden jedoch auch Indents kleinerer Dimension erzeugt, was die relativ hohe Streuung der Meßwerte erklärt. Durch eine gesteigerte Anzahl an Prüfzyklen wurde daher versucht, die Ergebnisse statistisch abzusichern.

Nach einem Eindruckexperiment kann die Sektionsanalyse weitere Informationen zur Indentform und -tiefe geben. *Abbildung 9.2.* zeigt die bleibende, plastische Verformung am Beispiel von Natriumchlorid.

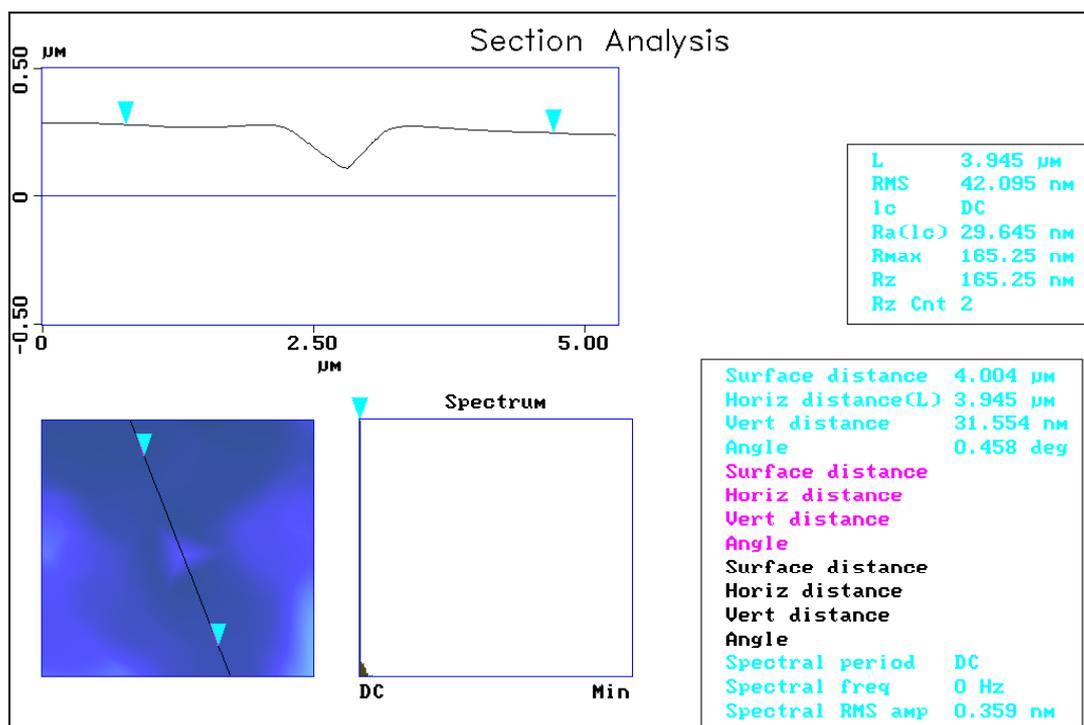


Abb. 9.2.: Sektionsanalyse eines Eindrucks in Natriumchlorid (Tiefe $h \approx 160\text{nm}$)

Die Betrachtung des Eindrucks im Querschnitt gibt keine Hinweise auf eventuelle Materialaufhäufung an den Rändern des Indents. Unter Berücksichtigung der Oberflächenneigung ($0,45^\circ$) beträgt die finale Eindringtiefe (h_f) näherungsweise 160nm.

9.2. Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit (zu Kapitel 5.3.1.)

Zur Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit (= compliance) wurden am Referenzmaterial (fused silica) 24 Prüfzyklen durchgeführt. *Tabelle 9.1.* zeigt die ermittelten Daten:

Number of Points = 24							
Indent File	hc [nm]	Fmax [μN]	1/Fmax ^{0.5} [μN ^{-0,5}]	S [μN/nm]	Ctotal [nm/μN]	Er [GPa]	H [GPa]
Indent (10500) 2.hys	195.6	10429.9	0.009792	75.671	0.01322	69.3	11.1
Indent (10500) 1.hys	192.1	10426.0	0.009794	74.759	0.01338	69.7	11.5
Indent (10000) 2.hys	187.5	9932.5	0.010034	74.040	0.01351	70.7	11.5
Indent (10000) 1.hys	187.1	9929.7	0.010035	73.780	0.01355	70.6	11.6
Indent (9500) 1.hys	181.8	9425.2	0.010300	71.827	0.01392	70.7	11.6
Indent (9500) 2.hys	182.8	9419.9	0.010303	72.071	0.01388	70.6	11.5
Indent (9000) 2.hys	188.3	8930.3	0.010582	72.738	0.01375	69.1	10.3
Indent (9000) 1.hys	178.9	8929.2	0.010583	69.246	0.01444	69.3	11.4
Indent (8500) 2.hys	175.7	8439.0	0.010886	68.637	0.01457	69.9	11.2
Indent (8500) 1.hys	177.0	8428.6	0.010892	68.815	0.01453	69.6	11.0
Indent (8000) 2.hys	172.6	7940.2	0.011222	67.479	0.01482	70.0	10.9
Indent (8000) 1.hys	166.5	7935.8	0.011225	66.487	0.01504	71.5	11.7
Indent (7500) 2.hys	158.8	7430.9	0.011601	64.588	0.01548	72.8	12.0
Indent (7500) 1.hys	159.0	7428.9	0.011602	64.634	0.01547	72.8	12.0
Indent (7000) 2.hys	156.5	6941.4	0.012003	63.286	0.01580	72.4	11.6
Indent (7000) 1.hys	160.8	6938.8	0.012005	63.535	0.01574	70.7	11.0
Indent (6500) 2.hys	146.9	6444.0	0.012457	61.181	0.01634	74.5	12.2
Indent (6500) 1.hys	150.4	6443.6	0.012458	61.344	0.01630	73.0	11.6
Indent (6000) 1.hys	143.5	5952.2	0.012962	58.739	0.01702	73.3	11.8
Indent (6000) 2.hys	148.1	5949.9	0.012964	59.432	0.01683	71.8	11.1
Indent (5500) 2.hys	131.4	5454.3	0.013540	56.438	0.01772	76.9	12.9
Indent (5500) 1.hys	131.6	5453.5	0.013541	56.061	0.01784	76.3	12.9
Indent (5000) 1.hys	126.3	4958.5	0.014201	53.852	0.01857	76.3	12.7
Indent (5000) 2.hys	129.5	4955.2	0.014206	55.056	0.01816	76.1	12.1

Tab. 9.1.: Daten aus 24 Prüfzyklen unterschiedlicher Maximalkraft an Quarzglas zur Ermittlung der Maschinennachgiebigkeit

Trägt man die reziproke Wurzel der Maximalkraft (Spalte 4) gegen die gemessene Gesamtnachgiebigkeit (Spalte 6) auf, so ergibt sich der lineare Zusammenhang aus *Abb. 5.17.*. Über eine lineare Regression erhält man folgende Geradengleichung:

$$y = 1,1685x + 0,0018 \quad \text{mit } R^2 = 0,9919 \quad (9.1.)$$

Der Ordinatenabschnitt gibt die compliance des Prüfgerätes in nm/μN an. Für den gegebenen Meßaufbau erhält man also: $C_m = 1,8 \text{ nm/mN}$

9.3. Bestimmung der Flächenfunktion des Eindringkörpers (zu Kapitel 5.3.2.1.)

Die Ermittlung der Indenterflächenfunktion erfolgt nach der gleichen Vorgehensweise wie in Kapitel 9.2.. Hier werden, über den gesamten Kraftbereich des TriboScope™, eine Reihe von Prüfzyklen am Kalibrierstandard ausgeführt. Die resultierenden Parameter zeigt *Tabelle 9.2.*:

Number of Points = 33						
Indent File	hc [nm]	Fmax [μN]	S [μN/nm]	Ac [nm ²]	Er [GPa]	H [GPa]
Area function (50).hys	2.70	50.03	6.74	178.18	447.53	280.79
Area function (100).hys	5.94	99.79	9.53	864.14	287.34	115.48
Area function (200).hys	12.02	197.12	12.28	3540.44	182.87	55.68
Area function (300).hys	17.55	295.71	14.69	7542.74	149.83	39.21
Area function (400).hys	23.30	393.93	16.49	13306.21	126.63	29.61
Area function (500).hys	26.26	492.40	18.78	16891.62	128.04	29.15
Area function (600).hys	32.39	591.97	21.18	25697.35	117.08	23.04
Area function (700).hys	34.39	691.97	22.34	28969.99	116.30	23.89
Area function (800).hys	39.63	790.48	24.85	38486.31	112.23	20.54
Area function (900).hys	42.00	887.02	24.93	43207.82	106.27	20.53
Area function (1000).hys	45.20	985.36	26.06	50044.46	103.20	19.69
Area function (1200).hys	54.08	1182.67	30.75	71651.04	101.79	16.51
Area function (1400).hys	61.40	1381.59	32.56	92351.81	94.92	14.96
Area function (1600).hys	64.90	1582.47	33.58	103206.36	92.61	15.33
Area function (1800).hys	66.40	1780.46	35.40	108014.78	95.43	16.48
Area function (2000).hys	72.40	1976.77	37.35	128420.26	92.34	15.39
Area function (2500).hys	84.96	2474.59	42.25	176836.88	89.01	13.99
Area function (3000).hys	96.50	2972.19	47.52	228143.12	88.15	13.03
Area function (3500).hys	106.99	3465.67	51.69	280443.45	86.49	12.36
Area function (4000).hys	109.15	3962.06	52.92	291863.23	86.79	13.58
Area function (4500).hys	119.52	4457.16	57.14	349991.22	85.58	12.74
Area function (5000).hys	125.93	4959.68	58.95	388505.48	83.79	12.77
Area function (5500).hys	135.19	5452.09	61.97	447759.00	82.06	12.18
Area function (6000).hys	142.86	5946.81	64.78	500020.31	81.17	11.89
Area function (6500).hys	143.65	6440.04	66.42	505541.41	82.76	12.74
Area function (7000).hys	149.64	6947.31	69.62	548576.16	83.29	12.66
Area function (7500).hys	153.88	7438.85	71.89	580100.85	83.63	12.82
Area function (8000).hys	166.04	7934.70	74.66	675454.10	80.49	11.75
Area function (8500).hys	172.26	8432.60	77.95	727039.84	81.00	11.60
Area function (9000).hys	180.41	8932.71	79.47	797395.23	78.85	11.20
Area function (9500).hys	184.11	9439.77	82.25	830469.87	79.97	11.37
Area function (10000).hys	195.34	9920.43	84.68	934904.62	77.59	10.61
Area function (10500).hys	192.30	10418.58	86.01	906036.66	80.06	11.50

Tab. 9.2.: Daten aus 33 Prüfzyklen unterschiedlicher Maximalkraft an Quarzglas zur Bestimmung der Flächenfunktion des Eindringkörpers

Zur Darstellung des funktionalen Zusammenhanges zwischen Kontakttiefe (Spalte 2) und Kontaktfläche (Spalte 5) wird ein Polynom der folgenden Form angenommen:

$$f(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{0,5} + C_3 h_c^{0,25} + C_4 h_c^{0,125} + C_5 h_c^{0,0625} \quad (9.2.)$$

Mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden die Koeffizienten C_0 - C_5 bestimmt. Die Summe der quadrierten Abweichungen (Q) zwischen dem Meßwert A_c und dem Funktionswert $f(h_c)$ an der Stelle i muß also minimal werden. Daraus ergibt sich folgendes mathematisches Problem:

$$Q = \min. \sum_{i=1}^{33} \left(A_{c_i} - \sum_{k=0}^5 C_k \cdot f_k(h_{c_i}) \right)^2 \quad (9.3.)$$

Q = Summe der quadrierten Abweichungen

i = Index des Prüfzyklus ($i = 1-33$)

C_k = gesuchter Koeffizient ($k = 0-5$)

Die Auswertung über geeignete analytische Programme (TriboScope™ Advanced Analysis & Automation Package, Exel Solver) liefert die gewünschten Koeffizienten (Tabelle 9.3.).

C_0 wird dabei immer konstant gehalten (24,5), da er die ideale Berkovichgeometrie repräsentiert. Die restlichen Faktoren beschreiben die Spitzenverrundung des Prüfkörpers.

C_0	+24,5 (konst.)
C_1	$-4,9757 \times 10^2$
C_2	$+1,5693 \times 10^5$
C_3	$-1,5788 \times 10^6$
C_4	$+3,8671 \times 10^6$
C_5	$-2,4448 \times 10^6$

Tab. 9.3.: Koeffizienten der Flächenfunktion des verwendeten Berkovich-Eindringkörpers

9.4. Elastischer und plastischer Anteil der Eindringarbeit (zu Kapitel 5.5.1.1.)

In Kapitel 5.5.1.1. wird der elastische und plastische Anteil der Deformation vereinfacht über das Verhältnis der entsprechenden Eindringtiefen berechnet. Die exakte Bestimmung der Eindringarbeit muß jedoch genauer nach *Abbildung 2.8.* über Integration der entsprechenden Kurvenabschnitte erfolgen. Exemplarisch soll an einer Kraft-Weg-Kurve von Natriumascorbat gezeigt werden, daß die Auswertung über den Vergleich der Eindringtiefen hinreichend genau ist. Eine aufwendige Approximation der jeweiligen Auf- und Abwärtskurve (siehe *Abbildung 9.3.*) mit anschließender Integration ist demnach nicht erforderlich.

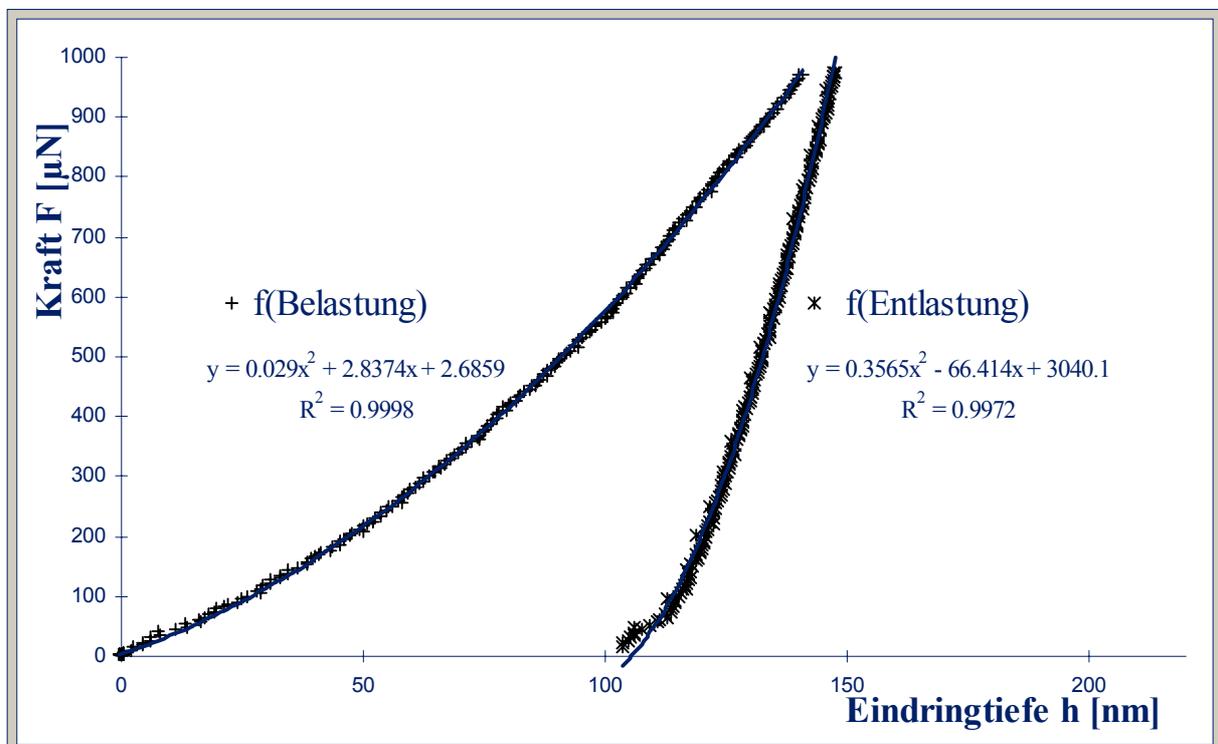


Abb. 9.3.: Kraft-Weg-Diagramm von Natriumascorbat; Be- und Entlastungskurve sind jeweils polynomisch angepaßt

a) Vereinfachte Berechnung der elastisch-plastischen Anteile ohne Integration:

Aus der Kraft-Weg-Kurve ergibt sich:

$$h_{\max} = 148\text{nm}$$

$$h_f = 105\text{nm}$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{elast}} = (h_{\max} - h_f) / h_{\max} * 100 = 29,1\%$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{plast}} = 1 - \eta_{\text{elast}} = 70,9\%$$

b) Berechnung der elastisch-plastischen Anteile mit Integration:

$$W_t = \int_0^{h_{\max}} f(\text{Belastung}) = \int_0^{148} (0,029 \cdot x^2 + 2,8374 \cdot x + 2,6859) dx = 62810 \cdot 10^{-15} \text{ Nm}$$

$$W_{\text{elast.}} = \int_{h_f}^{h_{\max}} f(\text{Entlastung}) = \int_{105}^{148} (0,3565 \cdot x^2 - 66,414 \cdot x + 3040,1) dx = 17134 \cdot 10^{-15} \text{ Nm}$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{elast}} = 27,3\%$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{plast}} = 72,7\%$$

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die elastisch-plastischen Anteile an der Deformation, unabhängig von den Berechnungsarten, nahezu gleich sind. Die Auswertung über die Eindringarbeit oder die Eindringtiefe können als gleichwertig betrachtet werden.

Eine Überprüfung an den übrigen Materialien liefert ähnliche Ergebnisse.

9.5. Fließpunkt von Natriumchlorid (zu Kapitel 5.5.1.2.)

Abbildung 9.4. zeigt eine Kraft-Weg-Kurve von Natriumchlorid mit geringer Maximalkraft ($15\mu\text{N}$). Das Verhalten ist vollelastisch; Aufwärts- und Abwärtskurven liegen nahezu deckungsgleich, so daß Be- und Entlastungsabschnitte jeweils nicht getrennt werden können. Auch eine Steigerung der Normalkraft auf $25\mu\text{N}$ (Abbildung 9.5.) ändert das Materialverhalten noch nicht.

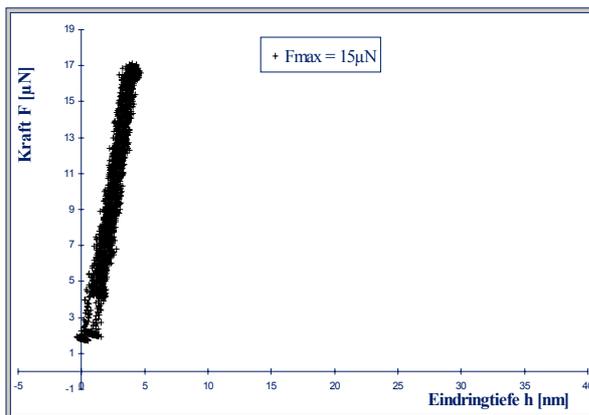


Abb. 9.4.: Kraft-Weg-Kurve an Natriumchlorid bei niedriger Maximalkraft (ohne 'pop-in')

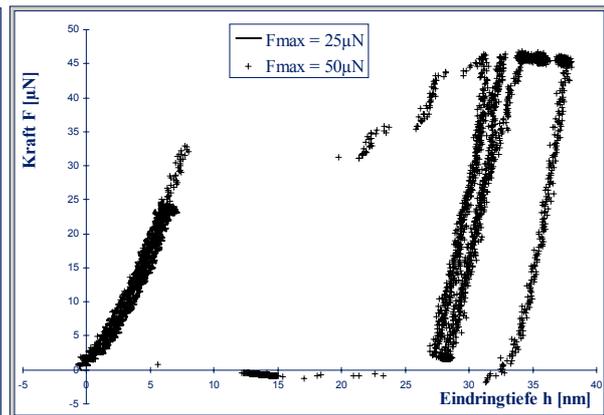


Abb. 9.5.: Zwei Kraft-Weg-Kurven an Natriumchlorid mit niedriger (ohne 'pop-in') und erhöhter Maximalkraft (mit 'pop-in')

Erst eine weitere Erhöhung der Maximalkraft auf $50\mu\text{N}$ führt zu einem sprunghaften Anstieg der Eindringtiefe. Die ideal-elastische Verformung geht bei circa $33\mu\text{N}$ in eine elastisch-plastische Deformation über. Der 'pop-in' zeigt die Fließgrenze (Fließpunkt) an.

9.6. Statistische Auswertung in SAS (Statistical Analysis System)

Alle Berechnungen, in denen Mittelwerte auf statistisch signifikante Unterschiede zu prüfen sind, werden mit dem Statistikprogramm SAS Version 6.12. durchgeführt. Die Datenpunkte werden einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit nachfolgendem Scheffe-Test unterzogen, wobei das Signifikanzniveau bei 0,05 liegt. Im Folgenden ist der Ablauf einer statistischen Auswertung am Beispiel der Teilchengrößenabhängigkeit der Härte kurz dargestellt:

Data Härte und Teilchengröße;
Input m \$ y;

Cards;

a ₁	n Datenpunkte für Korngröße 500µm
a _n	
b ₁	n Datenpunkte für Korngröße 250µm
b _n	
c ₁	n Datenpunkte für Korngröße 100µm
c _n	

run;

```
proc glm data = Härte und Teilchengröße;
class y m;
model y = m;
means m / scheffe;
```

```
run;
quit;
```

```
m          3  a b c
```

Number of observations 1836

Dependent Variable: y

The GLM Procedure

Scheffe's Test for y

NOTE: This test controls the Type I experimentwise error rate, but it generally has a higher Type II error rate than Tukey's for all pairwise comparisons.

Alpha 0.05
 Error Degrees of Freedom 1832
 Error Mean Square 0.124408
 Critical Value of F 3.00064

Comparisons significant at the 0.05 level are indicated by ***.

Difference m Comparison	Between Means	Simultaneous 95% Confidence Limits		
c - b	0.19988	0.15185	0.24790	***
c - a	0.23560	0.18557	0.28563	***
b - c	-0.19988	-0.24790	-0.15185	***
b - a	0.03572	-0.01501	0.08646	
a - c	-0.23560	-0.28563	-0.18557	***
a - b	-0.03572	-0.08646	0.01501	

Abb. 9.6.: Auszug aus dem Meßprotokoll einer Varianzanalyse in SAS (Statistical Analysis System)

Der Auszug aus dem Meßprotokoll des SAS-Programms (*Abb. 9.6.*) zeigt, daß insgesamt 1836 Datenpunkte (= 612 pro Kornklasse) einbezogen wurden. Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% sind die Härtewerte von Kalkpartikeln der mittleren Durchmesser 500µm (a) und 250µm (b) statistisch nicht unterscheidbar. Erst die weitere Zerkleinerung auf 100µm (c) liefert signifikant höhere Härten, welche durch die Sternsymbole gekennzeichnet sind.