Abfolge der Mikrostrukturänderung in Kupfer unter einer reversierenden tribologischen Belastung

Liu, Z.; Stolz, F.; Greiner, C. (1)

Tribologische Kontakte bestimmen in vielen technischen Systemen deren Lebensdauer und Energieaufnahme. Beispiele hierfür reichen von nanoelektromechanischen Systemen, über Hüftprothesen bis hin zu PKWs. Die tribologischen Eigenschaften metallischer Reibpartner hängen dabei stark von der Entwicklung einer nanokristallinen Oberflächenschicht ab. Allerdings fehlt bislang ein materialwissenschaftlich fundiertes Verständnis für das Entstehen dieser Schichten.

Dieser Beitrag widmet sich den Elementarmechanismen solcher Mikrostrukturänderungen mittels tribologischer Modellversuche an hochreinem Kupfer. In diesen Versuchen wird unter milden Verschleißbedingungen die Anzahl der Übergleitungen einer Saphirkugel von nur einem bis auf mehrere tausend Zyklen erhöht. Mittels kombinierter raster- und transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen zeigt sich, dass bereits nach nur einer Übergleitung eine diskrete Versetzungsstruktur ca. 150 nm unter der Oberfläche entsteht. Weiter bilden sich Versetzungsnetzwerke tiefer im Material, welche sich zu Korngrenzen weiterentwickeln. Eines der Ziele dieser Arbeiten ist es auf Basis des Verständnisses dieser Elementarmechanismen, maßgeschneiderte Mikrostrukturen gezielt einstellen zu können, welche geringe Reibungskräfte und sehr geringe Verschleißraten kombinieren. [1]

In vielen technischen Systemen werden sowohl die Produktlebensdauer als auch die Energieeffizienz von tribologischen Kontakten beeinflusst. Beispiele hierfür sind bewegte metallische Materialien in Verbrennungsmotoren, nanoelektromechanische Systeme und künstliche Hüftprothesen. Die Möglichkeit maßgeschneiderte Mikrostrukturen gezielt einzustellen, welche geringe Reibungskräfte und sehr geringe Verschleißraten aufweisen, würde in vielen technischen Systemen eine höhere Energieeffizienz bewirken.

Aus materialwissenschaftlicher Sicht ist bekannt, dass die Mikrostruktur des Materials unterhalb der Oberfläche einen großen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften der Oberfläche hat [2–4]. Gleichzeitig wird die Mikrostruktur unterhalb der Oberfläche stark durch die plastische Verformung und Versetzungsaktivität infolge der tribologischen Belastung beeinflusst [5–7]. Das Verständnis der Elementarmechanismen solcher Mikrostrukturänderungen während eines Reibkontakts ist somit die Voraussetzung, um maßgeschneiderte Mikrostrukturen gezielt einstellen zu können. Bislang fehlt jedoch ein fundiertes Verständnis der Elementarmechanismen zu Beginn jeglicher tribologischen Belastung. Aufgrund dessen untersucht unsere Arbeitsgruppe mittels tribologischer Modellversuche an hochreinem Kupfer die Bildung des sogenannten dritten Körpers zu Beginn des Reibkontakts.

Materialien und Analysemethoden

Für die trockenen Reibversuche wurde ein Tribometer [8] verwendet, dessen schematischer Aufbau Bild 1 zeigt. Während des Versuchs glitt eine Saphirkugel auf einer sauerstofffreien und hochleitenden Kupferplatte (OFHC). Dabei wurde unter milden Verschleißbedingungen die Anzahl der Übergleitungen von nur einem bis auf mehrere tausend Zyklen erhöht.

OHFC-Kupferplatten mit einer Reinheit von über 99,95 % (Goodfellow, Friedberg, Deutschland) wurden zunächst für zwei Stunden bei einer Temperatur von 500 °C unter Vakuum (1,5 $\cdot 10^{-6}$ mbar) ausgeglüht. Anschließend wurden die Kupferplatten im Ofen mit einer durchschnittlichen Abkühlrate von 80 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Wärmebehandlungsprozess wurden die Kupferoberflächen mit unterschiedlich grobkörnigen SiC-Schleifscheiben, von #800 bis #4000, geschliffen. Im Anschluss wurden sie für 5 Minuten mit einer 3 µm- und dann für 8 Minuten mit einer 1 µm-Diamantsuspension (beide Diamantsuspensionen "DP-suspension M" wurden von Struers, Willich, Deutschland bezogen) auf einem Poliertuch poliert. Daraufhin wurden die Kupferplatten in einer D2-Elektrolylösung (Struers) elektropoliert. Im letzten Schritt wurden die Proben in Isopropanol für 15 Minuten im Ultraschall gereinigt.

Die Saphirkugeln haben einen Durchmesser von 10 mm und wurden von SWIP (Bruegg, Schweiz) bezogen. Für alle Versuche war die Zyklenanzahl, welche von 1, 10, 100, 500, 1.000 bis hin zu 5.000 Zyklen erhöht wurde, die einzige Variable. Um den Einfluss der Zyklenanzahl auf die Mikrostruktur systematisch zu untersuchen, wurden die restlichen Parameter konstant gehalten. Die Saphirkugel wurde mit einer Normalkraft von 2 N belastet. Die sich damit ergebende Hertzsche Pressung [9] betrug 530 MPa. Die Gleitgeschwindigkeit während den tribologischen Versuchen betrug 500 µm/s und die Verschleißspur hatte eine Länge von 12 mm. Durchgeführt wurden die Versuche bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %. Nach jedem Versuch wurde eine neue Saphirkugel eingebaut und eine noch unbenutzte Stelle auf der Kupferoberfläche ausgewählt.

Mittels kombinierter raster- und transmissionselektronenmikroskopischer (REM/TEM) Untersuchungen (Focused Ion Beam (FIB)/REM, Helios NanoLab DualBeam 650 von FEI, Hillsboro, OR, USA) wurde die Mikrostruktur nach der tribologischen Belastung untersucht. Um die Kup-

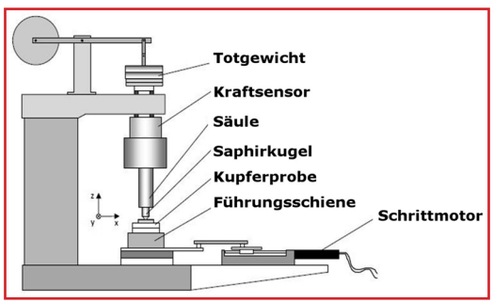

Bild 1: Schematischer Aufbau des Tribometers

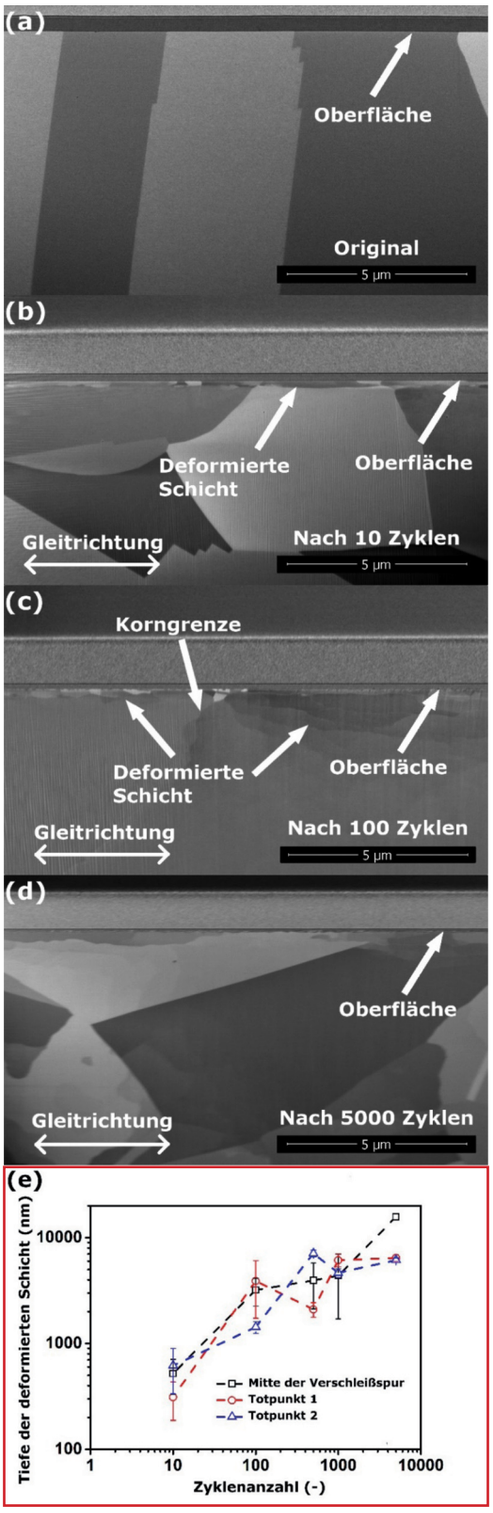

Bild 2: REM-Aufnahmen nach (a) 0 Zyklen (d.h. unbelastetes Material), (b) 10 Zyklen, (c) 100 Zyklen, (d) 5.000 Zyklen. Bild (e) zeigt die deformierte Schichtdicke in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl. Die Querschnittsaufnahmen wurden jeweils in der Mitte der Verschleißspur, senkrecht zur Probenoberfläche und parallel zur Gleitrichtung aufgenommen. Der Kontrast im oberen Teil der Aufnahmen zeigt die zwei Platinschichten, welche die Oberfläche vor dem Ionenstrahl schützen sollen.

feroberfläche durch den Ionenstrahl nicht zu schädigen, wurden zwei Platinschichten auf den zu untersuchenden Bereich abgelagert. Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM)- Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und Strahlstromstärken von 50 und 100 pA aufgenommen. Zusätzlich wurden TEM-Bilder aufgenommen (Philips CM 30 TEM, Amsterdam, Niederlande).

Die Aufnahmen der Elektronenrückstreubeugung (EBSD) am Probenquerschnitt wurden bei einer 70 ° geneigten Oberfläche und mit Beschleunigungsspannungen von 25 und 30 kV bei Strahlstromstärken von 3,2 und 6,4 nA aufgenommen. Die Beugungsbilder wurden durch den Detektor NordlysMax2 aufgenommen und mittels der Software AZtecHKL (beides von Oxford Instruments, Oxfordshire, U.K.) indiziert. Zur Auswertung, wurde MTEX, ein Matlab-Programm für Strukturuntersuchungen, verwendet [10, 11]. Nach Gao et al. [12, 13] kann über den Winkel der Fehlorientierung ϑ und unabhängig von der Kornorientierung, die Dichte an geometrisch notwendigen Versetzungen (GND) ρ_{GND} berechnet werden:

$$\rho_{GND} = \frac{2\vartheta}{ub}$$

Dabei beschreibt u den Abstand zwischen den zwei Punkten, zwischen denen der Winkel der Fehlorientierung bestimmt wurde. b bezeichnet die Länge des Burgers-Vektors einer 1/2<110> Versetzung (bei Kupfer 0,255 nm).

Ergebnisse und Diskussion

Tribologisch deformierte Schicht

Die REM-Aufnahme des unbelasteten Materials (s. Bild 2a) zeigt weder einen Kontrastunterschied noch eine deformierte Schicht im Bereich der Oberfläche. Dies bezeugt, dass der selbst entwickelte Reinigungsprozess der Kupferproben einerseits eine chemisch reproduzierbare Oberfläche und andererseits eine Mikrostruktur gewährleistet, deren anfängliche Defektdichte so gering wie möglich ist. Bild 2b zeigt die REM-Aufnahme nach 10 Zyklen. Dabei ist eine leicht veränderte Mikrostruktur unterhalb der Oberfläche beobachtbar, deren Dicke 0,52 ± 0,19 µm beträgt. Die deformierte Schichtdicke entspricht dem Abstand von der Probenoberfläche entlang der Probennormalen bis zu jener Position, bei welcher trotz Erhöhung von Kontrast und Helligkeit in der REM-Aufnahme keine Kontraständerung mehr zu erkennen ist. Durch Messen dieses Abstands an fünf unterschiedlichen Positionen der Probenoberfläche können anschließend für jede Aufnahme der Mittelwert und die Standardabweichung der deformierten Schichtdicke bestimmt werden. Wie die Bilder 2b-d verdeutlichen, nimmt mit zunehmender Zyklenanzahl die deformierte Schichtdicke zu. Weisen benachbarte Körner eine ungleiche Orientierung auf, kann die deformierte Schichtdicke innerhalb dieser Körner unterschiedlich stark ausgebildet sein, was Bild 2c demonstriert. Zudem ist die Tiefe dieser Schicht an den Korngrenzen meist größer als innerhalb der Körner (Bild 2c). Eine mögliche Erklärung ist auf die Beobachtung zurückzuführen, dass Korngrenzen Hindernisse für Versetzungen darstellen. Demnach werden im Bereich der Korngrenzen vermehrt Versetzungen vorgefunden. Ferner stellte sich heraus, dass die Tiefe der deformierten Schicht über die gesamte Verschleißspur näherungsweise konstant war. Wie Bild 2e verdeutlicht, steigt die deformierte Schichtdicke mit zunehmender Zyklenanzahl an.

Versetzungsstruktur

Die STEM-Aufnahme der unbelasteten Kupferprobe weist nahe der Probenoberfläche keine nennenswerte Merkmale auf (s. Bild 3a). Durch die tribologische Belastung bildet sich nach nur einem Zyklus unterhalb der Probenoberfläche ein Streifen, bestehend aus Versetzungen. Dieser wird im Folgenden als Versetzungsstreifen bezeichnet (s. Bild 3b). Charakteristisch für den Versetzungsstreifen ist der enorme Kontrastunterschied zwischen dem Bereich ober- und unterhalb dieser Versetzungsstruktur. Ausgehend von der Probenoberfläche liegt der Versetzungsstreifen in einer Tiefe von 137 ± 5 nm. Wie Bild 3c zeigt, tritt dieser ebenfalls nach 10 Zyklen auf, wobei dessen Abstand zur Oberfläche 152 ± 18 nm beträgt. Um die Tiefe der Versetzungsstruktur für jede STEM-Aufnahme zu bestimmen, wurde der Abstand zur Probenoberfläche an fünf verschiedenen Stellen gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Bild 3d zeigt die STEM-Aufnahme nach 100 Zyklen. Bei genauerer Betrachtung ist eine Kleinwinkelkorngrenze zu erkennen, welche in einer Tiefe von 200 nm auftritt. Zudem treten nach 100 und 500 Zyklen halbkugelförmige Cluster nahe der Oberfläche auf, welche

einen sehr hellen Kontrast zur Umgebung zeigen (s. Bilder 3d, e). Ein Vergleich dieser Bilder zeigt, dass die Cluster nach 500 Zyklen tiefer ins Material eindringen und die Probenoberfläche stärker bedeckt ist.

Amorphe oder nanokristalline Cluster

Die TEM-Aufnahme zeigt eine inhomogene Ringstruktur des Beugungsmusters. Dies lässt vermuten, dass die halbkugelförmigen Cluster aus den Bilder 3d,e sowohl nanokristalliner als auch amorpher Natur sein können. Mittels der STEM-Aufnahmen kann die Mikrostruktur innerhalb dieser Cluster nicht aufgelöst werden (s. Bilder 3d,e). Dies deutet darauf hin, dass die Korngröße innerhalb dieser Cluster < 10 nm sein muss (wenn sie überhaupt kristallin sind). Eine detaillierte Analyse dieser Cluster hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität und insbesondere ihrer Keimbildung und das darauffolgende Wachstum ist bislang noch nicht erfolgt.

Fazit

In diesem Beitrag wurde die Mikrostrukturänderung in hochreinem Kupfer unter einer tribologischen Belastung untersucht. Während des Versuchs glitt eine Saphirkugel auf einer OFHC-Kupferprobe. Dabei wurde die Anzahl der Übergleitungen von nur einem bis auf mehrere tausend Zyklen erhöht.

Auf Basis der Beobachtungen wurde eine Reihenfolge der Elementarmechanismen, welche die Mikrostrukturveränderungen in Kupfer infolge einer tribologischen Belastung bestimmen, aufgeklärt. Diese Prozesse sind:

- Der Gleitkontakt zwischen Saphirkugel und Kupferplatte führt zunächst zu einer oberflächennahen Versetzungsentstehung. Diese Versetzungen werden anschließend ins Innere des Materials emittiert. Eine Vielzahl an Versetzungen wird bis in eine Tiefe von einigen Mikrometern ins Material gedrückt, wo sie anschließend eine deformierte Oberflächenschicht bilden. Die Dicke dieser Schicht nimmt mit zunehmender Zyklenanzahl zu.
- Zeitgleich bildet sich nach nur einer Übergleitung eine diskrete Versetzungsstruktur ca. 150 nm unter der Oberfläche. Letztlich weist der Bereich oberhalb des Versetzungsstreifens weniger Versetzungen auf als der untere, was den oberflächennahen Bereich weicher werden lässt.
- Nach 100 Zyklen entwickelt sich der Versetzungsstreifen zu einer Kleinwinkelkorngrenze weiter, dessen Abstand zur Probenoberfläche etwa 200 nm beträgt.
- Innerhalb der deformierten Schicht werden mit ansteigender Zyklenanzahl Versetzungsnetzwerke sichtbar. Diese entwickeln sich zu Korngrenzen weiter und können schließlich zur Bildung von Subkörnern führen.
- Nach 100 Zyklen bilden sich an der Oberfläche amorphe/nanokristalline Cluster. Die für ihre Entstehung zugrundeliegenden Mechanismen, als auch ihre Wichtigkeit hinsichtlich der Reibungs- und Verschleißeigenschaften von Kupfer müssen noch weiter untersucht werden.

Literatur

[1] Greiner, C., Liu, Z., Strassberger, L., and Gumbsch, P. 2016. Sequence of Stages in the Microstructure Evolution in Copper under Mild Reciprocating Tribological Loading. ACS applied materials & interfaces 8, 24, 15809–15819.

[2] Rigney, D. A. and Glaeser, W. A. 1978. The significance of near surface microstructure in the wear process. Wear 46, 1, 241–250.

[3] Rigney, D. A. and Hirth, J. P. 1979. Plastic deformation and sliding friction of metals. Wear 53, 2, 345–370.

[4] Gahr, K.-H. 1981. Formation of wear debris by the abrasion of ductile metals. Wear 74, 2, 353–373.

[5] Hattori, T., Kaneko, Y., and Hashimoto, S. 2008. Wear-induced microstructure in Ni/Cu nanomultilayers. J Mater Sci 43, 11, 3923–3930.

[6] Stoyanov, P., Romero, P. A., Merz, R., Kopnarski, M., Stricker, M., Stemmer, P., Dienwiebel, M., and Moseler, M. 2014. Nanoscale sliding friction phenomena at the interface of diamond-like carbon and tungsten. Acta Materialia 67, 395–408.

[7] Hughes, D. A. and Hansen, N. 2001. Graded nanostructures produced by sliding and exhibiting universal behavior. Physical review letters 87, 13, 135503.

[8] Greiner, C., Schafer, M., Popp, U., and Gumbsch, P. 2014. Contact splitting and the effect of dimple depth on static friction of textured surfaces. ACS applied materials & interfaces 6, 11, 7986–7990.

[9] Johnson, K. L. 2003. Contact mechanics. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

[10] Schreijäg, S., Kaufmann, D., Wenk, M., Kraft, O., and Mönig, R. 2015. Size and microstructural effects in the mechanical response of α-Fe and low alloyed steel. Acta Materialia 97, 94–104.

[11] Hielscher, R. and Schaeben, H. 2008. A novel pole figure inversion method. Specification of the MTEX algorithm. J Appl Crystallogr 41, 6, 1024–1037.

[12] GAO, H. 1999. Mechanism-based strain gradient plasticity? I. Theory. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 47, 6, 1239–1263.

[13] Calcagnotto, M., Ponge, D., Demir, E., and Raabe, D. 2010. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. Materials Science and Engineering: A 527, 10-11, 2738–2746.

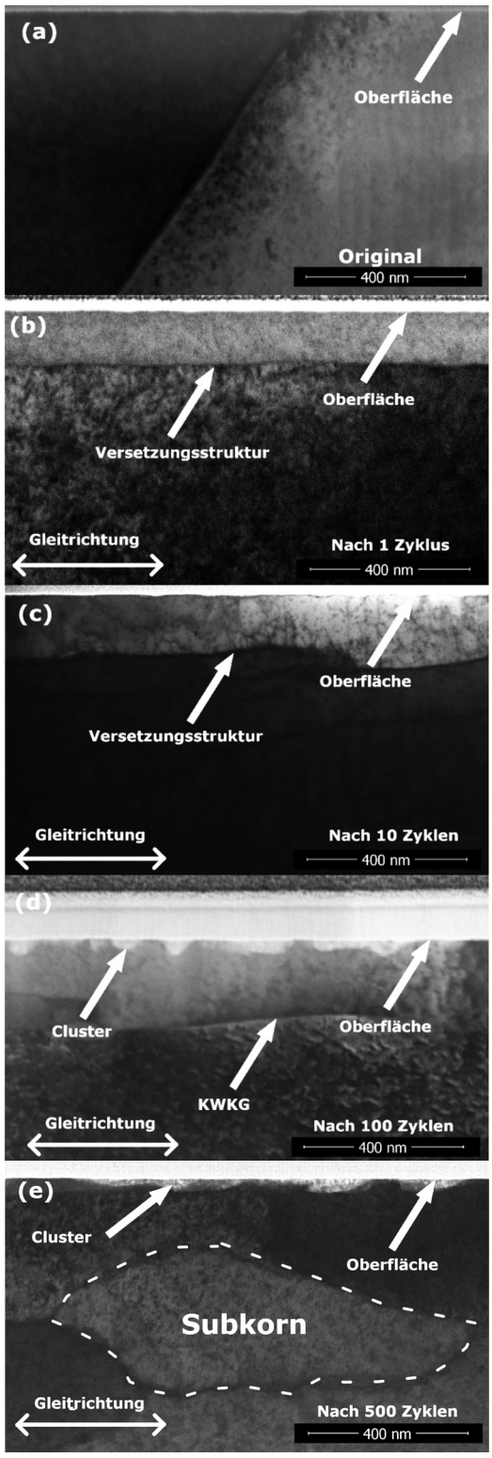

Bild 3: STEM-Aufnahmen nach (a) 0 Zyklen (d.h. unbelastetes Material), (b) einem Zyklus, (c) 10 Zyklen, (d) 100 Zyklen, (e) 500 Zyklen. Die Querschnitte wurden in der Mitte der Verschleißspur, senkrecht zur Probenoberfläche und parallel zur Gleitrichtung geschnitten. Der Kontrast im oberen Teil der STEM-Aufnahme ist auf die zwei Schutzschichten aus Platin zurückzuführen.

(1) Zhilong Liu, Friederike Stolz, Christian Greiner, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien (IAM), Kaiserstrasse 12, 76131 Karlsruhe, Germany