

# **Mechanismen tribologisch-induzierter Oxidation in hochreinem Kupfer**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
**DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)**

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

**M.Sc. Julia S. Rau**

Tag der mündlichen Prüfung: 11.03.2021

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Gumbsch

Korreferent: Prof. Dr. mont. Christoph Kirchlechner



## **Vorwort:**

Auf dem Weg zur Entstehung dieser Arbeit durfte ich viel Unterstützung erfahren – dafür möchte ich mich nun im Folgenden bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich zunächst bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Gumbsch für den hervorragenden Rahmen bedanken, den er mir für meine Promotion geschaffen hat. Danke für die vielen spannenden Diskussionen, das spürbare Interesse an meiner Fragestellung, den kritischen Nachfragen und Denkanstößen! Nach unseren gemeinsamen Gesprächen war ich jedes Mal sehr inspiriert und fasziniert für die spannende Welt der Wissenschaft. Seine Begeisterung für die Forschung ist ein Grund, weswegen ich gerne eine Laufbahn in der Wissenschaft einschlagen möchte.

Bei Prof. Dr. Christoph Kirchlechner möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats, sein Interesse an der Arbeit und die hilfreichen Anmerkungen und Nachfragen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Christian Greiner, für seine hervorragende fachliche aber auch persönliche Betreuung. Stets hatte er eine offene Tür und ein offenes Ohr für meine Anliegen. Seit Beginn der Masterarbeit habe ich mich stets gefördert und gefordert gefühlt – vielen Dank für die vielen Möglichkeiten der fachlichen, aber auch persönlichen Weiterbildung! Auch für die mir gewährten Freiheiten bin ich sehr dankbar – das in mich gesetzte Vertrauen weiß ich sehr zu schätzen.

Dr. Johannes Schneider danke ich für viele Anregungen, Hinweise und wissenschaftliche Diskussionen im Zusammenhang mit meiner Arbeit. Mehr noch möchte ich ihm für seine mentale Unterstützung während der Promotion durch seine herzliche und fröhliche Art bedanken, die mich stets gelassener gemacht hat.

Großer Dank gebührt allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Tribologiegruppen am IAM-CMS. Dank des wunderbaren fachlichen aber auch privaten Rückhalts waren selbst schwierige Phasen problemlos zu meistern. Dafür danke ich Dr. Zhilong Liu, Dr. Sarah Becker, Dr. Paul Schreiber, Dr. Friederike Ruebeling, Dr. Daniel Kümmel, Dr. Xiang Chen, Christian Haug, Dr. Nikolay Garabedian, Yulong Li, Carina Morstein und Ines Blatter. Des Weiteren danke ich meiner langjährigen Bürokollegin Antje Dollmann für unzählige Diskussionen, ihre kritischen Nachfragen und ihr fortwährendes Interesse an meiner Arbeit!

Dr. Taymour El-Achkar danke ich für seine Hilfe bei allen Fragestellungen rund um die Simulation. Seine Art komplexe Sachverhalte einfach zu erklären schätze ich sehr.

Für die Unterstützung sowohl im Labor als auch bei IT- oder administrativen Fragestellungen möchte ich Friedbert Keller, Marcel Milich, Katja Hahn, Andra Lerghevici, Yiyue Li und Andrea Doer danken.

Dr. Baptiste Gault und Dr. Shanoob Balachandran vom Max Planck Institut für Eisenforschung (MPIE) danke ich für die sehr kollegiale und hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen meiner Arbeit. Ich weiß es sehr zu schätzen, welche Einblicke sie mir bei meinen dortigen Besuchen ermöglicht haben.

Für die Unterstützung der chemischen und strukturellen Charakterisierung möchte ich mich bei apl. Prof. Dr. Reinhard Schneider (LEM) bedanken. Außerdem auch für die fachlichen Diskussionen, die mir die Interpretation der Ergebnisse erleichtert haben.

Bei Dr. Monika Rinke, Prof. Dr. Ruth Schwaiger, Dr. Patric Gruber, Dr. Yurang Kang, Eberhard Nold und Philipp Daum möchte ich mich für die wunderbare Zusammenarbeit im Zusammenhang mit verschiedensten Analysemethoden bedanken.

Allen Kolleginnen und Kollegen und studentischen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die wunderbare gemeinsame Zeit und das kollegiale Miteinander, sei es bei der Arbeit, bei Gruppentreffen oder bei Stammtischen, Spieleabenden, Grillfesten, bei der Kegelrunde in Gernsbach oder gemeinsamen Mittagspausen.

Meiner Familie danke ich für den Rückhalt während der gesamten Arbeit. Die gemeinsame Zeit mit ihnen waren jedesmal kraftschöpfend. Das unerschöpfliche Vertrauen, das sie in mich hatten, hat mich stets bestärkt, auf dem richtigen Weg zu sein.

Zuletzt möchte ich von ganzem Herzen meinem Mann Max danken, der mir mit seiner Unterstützung immer den Rücken freigehalten hat und immer an das Gelingen der Arbeit geglaubt hat. Dank ihm habe ich keinen Tag daran gezweifelt, meinen Weg weiterzugehen!

Karlsruhe, im März 2021

Julia Rau

## **Kurzfassung:**

Häufig erfahren metallische Oberflächen, die tribologischer Beanspruchung ausgesetzt sind, Änderungen der chemischen Zusammensetzung, welche oft Vorbote und Ursache von Versagen technischer Systeme sein können. Die elementaren Mechanismen tribologisch-induzierter Oxidation für verschiedene Stadien und Einflussparameter sind, trotz zahlreicher Forschungsarbeiten, bis heute noch nicht hinreichend verstanden. Diese Arbeit untersucht diese Mechanismen systematisch an einem einfachen modellhaften Aufbau: Hochreines Kupfer gleitet ungeschmiert reversierend gegen eine Saphirkugel unter kontrollierten Umgebungsbedingungen und milden tribologischen Lasten. Die untersuchte Hypothese lautet: Tribologisch erzeugte Defekte dienen als Diffusionspfade für eine beschleunigte Oxidation. Durch systematische Variation der Versuchsgeschwindigkeit, -dauer, -temperatur, -atmosphäre und -zyklenzahl konnten die zugrundeliegenden Diffusionsmechanismen und -pfade der Tribooxidation sowie deren zeitliche Abläufe ermittelt werden. Die Schlussfolgerungen basieren auf Ergebnissen hoch-auflösender chemischer und mikrostruktureller Analysen.

Überraschenderweise war der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit auf die Oxiddicke gegenüber der Zeit für Diffusion im Rahmen der hier untersuchten Parameter vernachlässigbar. Die Oxidation von Kupfer unter milder Gleitbeanspruchung ist somit hauptsächlich Diffusionsprozessen zuzuschreiben. Mittels Atomsondentomographie konnten röhrenartige Strukturen, welche als Versetzungen interpretiert werden, als Diffusionspfade der Tribooxidation erstmals direkt nachgewiesen werden. Zudem wurden Korngrenzen sowie Phasengrenzen zwischen Kupfer und seinem Oxid als wichtige Diffusionspfade bei Raumtemperatur beobachtet. Die weitreichenden Folgen tribologisch-induzierter Oxidation auf die Reibeigenschaften und Verschleißschicht und -partikelbildung wurden ermittelt. Mit der Oxidbildung trat eine vorteilhafte Reduktion des Reibungskoeffizienten auf. Die Verschleißpartikelbildung konnte ebenfalls mit Diffusionsprozessen in Zusammenhang gebracht werden - als wesentlicher Indikator dienten dabei Kirkendall-Poren an der Metall/Oxid Grenzfläche. Die zeitlichen Stadien der Tribooxidation verlaufen wie folgt: Die Oxidbildung unter tribologischer Last findet zunächst durch Diffusion entlang von Versetzungen und Korngrenzen im Metall und - mit Bildung eines Oxids - entlang von Pfaden im Oxid und an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxid statt. Die Erzeugung und Bewegung von für die Diffusion freien Pfaden wurde als maßgeblich für die beschleunigte Oxidation unter

tribologischer Last identifiziert. Neben der wesentlichen Beschleunigung der Oxidation unter tribologischer Last wurden weitere chemische Reaktionen beobachtet. Beispielsweise wurde metallisches Kupfer nach langem Gleiten in einem CuO-Saphir Kontakt gefunden.

## **Abstract:**

It is common that metallic surfaces subjected to tribological load undergo chemical alterations, which are often the harbinger and cause of failure in mechanical components. The elementary mechanisms of tribologically-induced oxidation at all stages of the process and the relevant influencing parameters are yet to be fully uncovered. This dissertation embarks on investigating these mechanisms systematically via a simple model setup: high-purity copper sliding against a sapphire sphere in unlubricated contact under controlled environment and mild loads in a reciprocating fashion. The hypothesis is: tribologically-generated defects act as diffusion pathways for accelerated oxidation. The underlying diffusion mechanisms and pathways of tribo-oxidation including their temporal sequence were investigated by systematically varying the sliding speed, duration, temperature, atmosphere and cycle number. To form the conclusions, an analysis based on data from high-resolution chemical and microstructural analysis methods, such as scanning electron microscopy and atom probe tomography, was performed.

Surprisingly, the influence of sliding speed on the copper oxide thickness was negligible compared to the available time for diffusion. The oxidation of copper under mild loading is hence mainly attributed to diffusion processes. Pipe-like structures, which were interpreted as dislocations, were identified as potential diffusion pathways by use of atom probe tomography. In addition, grain boundaries and phase boundaries between copper and its oxide were found as important diffusion pathways at room temperature. The wide-ranging consequences of tribologically-induced oxidation on the friction properties, oxide layer and wear particle formation were revealed. Along with the oxide forming, a reduction of the coefficient of friction was observed. Likewise, wear particle formation was associated with the diffusion processes. A crucial indicator were the Kirkendall-pores at the oxide/metal interface. Thus, the temporal sequence of tribo-oxidation was as follows: first, the oxide formation under loading takes place by diffusion along dislocations and grain boundaries in the metal. Simultaneously with the oxide forming, diffusion proceeds alongside defects within the oxides or at the phase boundary in-between the copper and its oxide. The formation and movement of pathways which are open for diffusion was identified as decisive for the accelerated oxidation under tribological load. Besides the substantial acceleration of oxidation under loading, other chemical reactions were observed, for example metallic copper was observed in a CuO-sapphire contact.

## **Veröffentlichungen:**

Teile der vorliegenden Arbeit, die als solche durch eine Zitation kenntlich gemacht sind, wurden bereits in der folgenden Publikation veröffentlicht:

Julia S. Lehmann, Ruth Schwaiger, Monika Rinke und Christian Greiner, **How Tribo-Oxidation Alters the Tribological Properties of Copper and Its Oxides**, Advanced Materials Interfaces, 2001673, 1-11, 2020, doi: 10.1002/admi.202001673.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
2.	Theorie und Stand des Wissens .....	3
2.1	Die Oxidation von Kupfer .....	3
2.1.1	Native Oxidation .....	4
2.1.2	Thermische Oxidation .....	5
2.2	Tribologie .....	7
2.2.1	Reibung .....	7
2.2.2	Verschleiß.....	8
2.2.3	Tribooxidation .....	9
2.3	Diffusion.....	14
2.4	Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit .....	21
3.	Material und Methoden .....	22
3.1	Materialien und Probenpräparation .....	22
3.2	Tribologische Experimente .....	24
3.3	Methoden der Mikrostrukturcharakterisierung und chemischer Analytik.....	27
4.	Ergebnisse .....	32
4.1	Vergleich von nativer Oxidation und Tribooxidation .....	32
4.2	Zeitlicher Einfluss auf die Tribooxidation .....	33
4.3	Temperatureinfluss auf die Tribooxidation .....	43
5.	Diskussion .....	47
5.1	Ein Blick auf mögliche Diffusionspfade .....	47
5.2	Stadien der Tribooxidation.....	53
5.2.1	Frühe Stadien unter tribologischer Last – Diffusionspfade in Kupfer .....	54
5.2.2	Späte Stadien unter tribologischer Last – Diffusionspfade unter Berücksichtigung der Oxidbildung.....	62
5.2.3	Zeitlicher Verlauf der Oxiddicke während der tribologischen Last .....	69
5.2.4	Oxidation nach der tribologischen Belastung.....	73
5.2.5	Einflüsse von mechanischen Spannungen und erhöhten Temperaturen.....	76

5.3	Folgen der Tribooxidation.....	84
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
7.	Literaturverzeichnis.....	91
A.	Anhang .....	102
A.1	Einfluss der Proben­temperatur .....	102
A.2	Zwei Datensätze der Atomsondentomographie.....	105
A.3	Verschleißspuren von Cu-OFHC und Kupferoxiden nach 5.000 Zyklen.....	106
A.4	Einfluss der Proben­präparation auf die Mikrostruktur .....	108

## Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
APT	Atomsondentomographie (engl. atom probe tomography)
C	Kohlenstoff
Ce <sub>2</sub> O	Ceroxid
Cu	Kupfer
Cu <sub>2</sub> O	Kupfer-I-Oxid
CuO	Kupfer-II-Oxid
CuO-S	Gesintertes Kupfer-II-Oxid
CuO-TO	Thermisch oxidiertes Kupfer-II-Oxid
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy)
ELNES	Nahkantenfeinstrukturanalyse (engl. electron energy-loss near edge structure)
FWHM	Maximum der Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum)
HAADF	Ringförmiger Dunkelfeldmodus (engl. high-angle annular dark field)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. high resolution transmission electron microscopy)
GND	Geometrisch notwendige Versetzungsdichte (engl. geometrically necessary dislocation density)
MgO	Magnesiumoxid
NaCl	Natriumchlorid
NEMS/MEMS	Nano-/Mikroelektromechanisches System
O	Sauerstoff
OFHC	Sauerstofffreies, hochleitfähiges Kupfer (engl. oxygen free high conductivity copper)
Pt	Platin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Si	Silizium
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliziumnitrid
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. scanning transmission electron microscopy)
SrTiO <sub>3</sub>	Strontiumtitanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)
ZnO	Zinkoxid

## Symbolverzeichnis

$a$	Versetzungskernradius
$A_x$	Querschnittsfläche des Diffusionspfads
$b$	Diffusionspfadlänge entlang einer Phasengrenze
$c$	Konzentration
$c_{KG}$	Konzentration in der Korngrenze
$c_V$	Konzentration im Volumen neben der Korngrenze
$c_s$	spezifische Wärme des weicheren Kontaktpartners
$d$	Oxidschichtdicke
$d_{Korn}$	Korngröße
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_0$	Materialspezifische Diffusionskonstante
$D_V$	Volumendiffusionskoeffizient
$D_{KG}$	Korngrenzendiffusionskoeffizient
$D_{\perp}$	Versetzungskerndiffusionskoeffizient
$D_{eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{Pfad}$	Diffusionskoeffizient entlang eines Pfads
$\delta$	Pfaddurchmesser einer Korngrenze
$d_s$	Dichte des weicheren Kontaktpartners
$E_A$	Aktivierungsenergie der Diffusion
$f$	Volumenanteil der schnellen Diffusionspfade
$F_N$	Normalkraft
$F_R$	Reibkraft
$H_s$	Härte des weicheren Kontaktpartners
$j_x$	Diffusionsfluss
$k$	Ratenkonstante für Oxidwachstumsgesetze
$L_g$	Gleitweg
$L, L' \text{ und } L''$	Diffusionslängen
$\mu$	Reibungskoeffizient
$M_x$	Menge der absorbierten Spezies je Diffusionspfad
$N_x$	Anzahl der diffundierenden Atome pro Sekunde
$r_s$	Kontaktradius des härteren Partners
$R$	Universelle Gaskonstante
$R_a$	Oberflächenrauheit
$R_{ox}$	Oxidradius
$R_{PB}$	Pilling-Bedworth Verhältnis
$s$	Segregationsfaktor
$t$	Zeit
$t_{PG}$	Phasengrenzenbreite
$T$	Temperatur
$\Delta T_{max}$	Maximaler Temperaturanstieg im Reibkontakt
$T_M$	Schmelzpunkt
$V_{Cu}$	Volumen der Kupferplatte
$z$	Materialtiefe

## 1. Einleitung

Heutzutage werden technische Systeme zunehmend komplexer, sind aus einer Vielzahl von miteinander in Kontakt stehenden Werkstoffen aufgebaut und müssen immer höheren Anforderungen gerecht werden. Das Ausreizen von Beanspruchungsgrenzen und die Entwicklung neuer Werkstoffe sind unausweichlich, um den komplexen Fragestellungen, die mit gesellschaftlichen Herausforderungen - wie beispielsweise dem Klimawandel - einhergehen, zu begegnen. Neben der Entwicklung neuer Werkstoffe und Systeme ist die Verbesserung bestehender Systeme wesentlich. Dafür ist zunächst das grundlegende Verständnis der auftretenden Vorgänge notwendig. Hier setzt das interdisziplinäre Feld der Materialwissenschaften an und umfasst dabei alle Skalen technischer Anwendungen: von Nano- bis Makrosystemen und -bauteilen (z.B. mikro-elektromechanische Systeme oder Raketentriebwerke). Ein Kerngedanke der Materialwissenschaften, dass Defekte im Material dessen Eigenschaft bestimmen, lässt sich auch auf das Feld der Tribologie anwenden. Dieses umfasst die Wissenschaft von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung und bietet hinsichtlich Energie- und Ressourceneffizienz ein enormes Potential für Einsparungen. In Industrienationen können durch Reibungsverluste und Verschleiß entstandene Kosten schätzungsweise bis zu 2 – 7 % des Bruttoinlandsprodukts betragen [1], [2]. Allein in Deutschland ergibt das die stolze Summe von 185 Milliarden Euro jährlich [3]. Ein umfangreiches Verständnis eines realen tribologischen Kontakts ist eine außerordentliche Herausforderung und nur in sehr seltenen Fällen erreicht. Eine systematische Entwicklung oder Verbesserung solcher Kontakte wird somit durch das Fehlen von grundlegendem Verständnis stark erschwert.

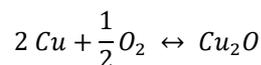
Ein zentraler Mechanismus, welcher in vielen Kontakten auftritt, ist die tribologisch-induzierte Oxidation. Sich im Reibkontakt bildende Oxide verändern die Kontaktbedingungen und können die Lebensdauer technischer Systeme verringern. Trotz des Bewusstseins für diesen komplexen Vorgang seit nahezu einem Jahrhundert sind die zugrundeliegenden, fundamentalen Mechanismen nur unzureichend verstanden. Bisherige Untersuchungen bringen Tribooxidation hauptsächlich mit einer Temperaturerhöhung in Verbindung, die entweder direkt im Kontakt erzeugt oder extern aufgebracht wird [4]–[6]. Andere Untersuchungen berichten von der Erzeugung hoch-aktiver Oberflächen mit erhöhter Reaktivität sowie Defekten, welche die

Oxidation beschleunigen könnten [7], [8]. Zumeist werden hierbei hohe Lasten, Temperaturen oder Beanspruchungszyklen untersucht [9]–[15]. Die exakten Pfade und Mechanismen für die Tribooxidation – auch unter milden tribologischen Beanspruchungen – sind jedoch bis heute nicht ausreichend untersucht und verstanden. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an, anhand eines Kupfer-Saphir Modell-Kontakts unter milden tribologischen Lasten und kontrollierten Umgebungsbedingungen die grundlegenden Mechanismen tribologisch-induzierter Oxidation zu untersuchen. Dazu werden systematisch unter anderem die Versuchsdauer, -temperatur und -atmosphäre variiert und die entstehenden Oxide mittels hochauflösender chemischer und mikrostruktureller Methoden, wie Rasterelektronenmikroskopie und Atomsondentomographie, untersucht. Erkenntnisse über die Tribooxidation werden aus dem Modell-Kontakt hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Oxidation während und nach tribologischer Beanspruchung, grundlegenden Mechanismen und Pfade sowie die Folgen der Tribooxidation vorgeschlagen und diskutiert. Zuletzt wird erörtert, inwiefern sich die beobachteten Ergebnisse auch auf andere Werkstoffe übertragen lassen.

## 2. Theorie und Stand des Wissens

### 2.1 Die Oxidation von Kupfer

Aufgrund seiner Neigung an Luft zu oxidieren, ist Kupfer hervorragend geeignet, **Oxidation** im Allgemeinen zu untersuchen [16]. Als Oxidation wird eine chemische Reaktion bezeichnet, bei der ein Reaktionspartner ein Elektron abgibt und seine Oxidationszahl dabei erhöht wird. Ein weiterer Reaktionspartner nimmt dessen Elektron auf und wird reduziert. Die Oxidation von Kupfer mit Sauerstoff erfolgt beispielsweise nach folgender chemischen Gleichung:



Hierbei wird Kupfer oxidiert und der Sauerstoff reduziert. Trotz dieser einfachen chemischen Reaktionsgleichung ist die Oxidation von Kupfer komplex; sogar unter den gleichen Umgebungsbedingungen wurde ein unterschiedliches Verhalten, wie beispielsweise verschiedene Oxidwachstumsgesetze, beobachtet [17]. Die der Oxidation zugrundeliegenden Vorgänge wurden bis heute vielfach und für eine große Anzahl an Einflussfaktoren untersucht [16], [17]. Die Oxidation von Kupfer ist maßgeblich durch Oxidationstemperatur, Sauerstoffpartialdruck, Oberflächenzustand und –morphologie, Proben temperatur, Oxidationsdauer, Probenmikrostruktur und –kristallstruktur bestimmt [16]–[19]. Die zwei häufigsten Formen des Kupferoxides sind violetteres, kubisches **Cu<sub>2</sub>O** (Kupfer-I-Oxid) und schwarzes, monoklines **CuO** (Kupfer-II-Oxid). Abbildung 2.1 zeigt das Kupfer-Sauerstoffphasendiagramm nach [20]. Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Kupfer beträgt 0,03 at% bei ca. 1.340 K. Die Dichte von Cu<sub>2</sub>O liegt mit 6,0 g/cm<sup>3</sup> etwas unter der von CuO mit 6,31 g/cm<sup>3</sup>. Im Folgenden wird auf die native und thermische Oxidation von Kupfer ohne tribologische Last eingegangen.

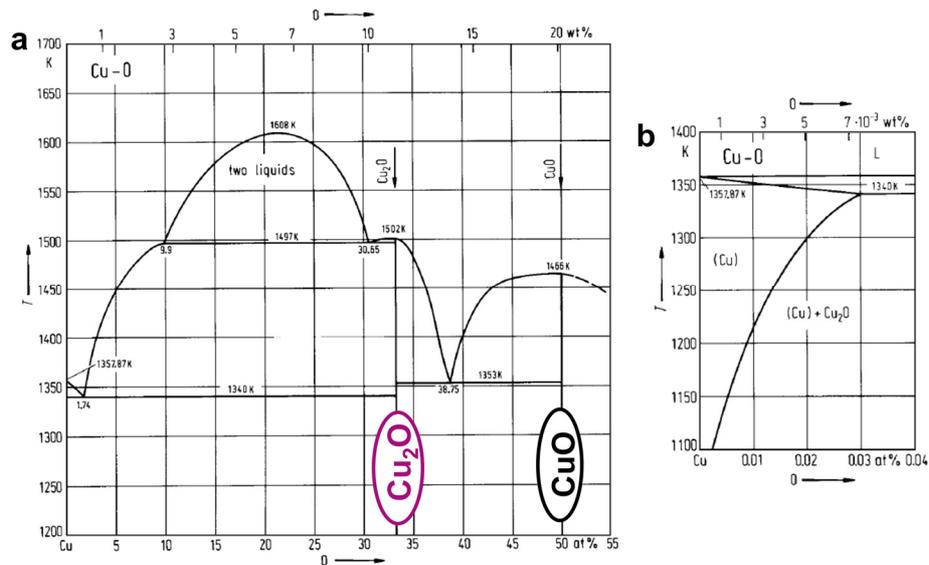
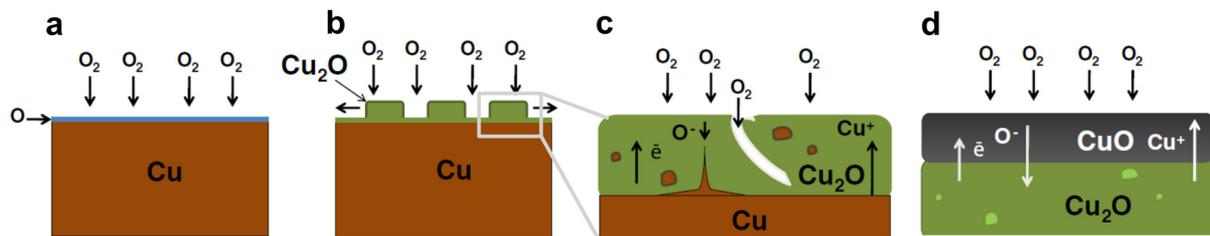


Abbildung 2.1: Kupfer-Sauerstoffphasendiagramme nach [20]. (a) Bis 55 at% Sauerstoff und (b) bis 0,04 at% Sauerstoff.

### 2.1.1 Native Oxidation

Da Kupfer, wie auch andere Metalle, an Luft bei Raumtemperatur oxidiert, wird zunächst auf den Prozess der Oxidation ohne tribologische Beanspruchung eingegangen [16], [21]. Dieser wird oftmals auch als natürliche oder **native Oxidation** bezeichnet [22]. Valladares et al. [23] beschreiben einen möglichen Oxidationsmechanismus einer Kupferoberfläche in einer Atmosphäre mit konstantem Sauerstoffpartialdruck wie folgt (siehe Abbildung 2.2): Sauerstoff wird chemisch an der Kupferoberfläche adsorbiert, ein dünner Oxidfilm bildet sich unmittelbar nach der Exposition an Luft (Abbildung 2.2a). An Defekten, wie beispielsweise Korngrenzen, nukleieren  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Inseln, welche lateral expandieren bis sie einen schützenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Film bilden (Abbildung 2.2b+c). Für Kupfer wurde beobachtet, dass Oberflächendefekte wie Ansammlungen von Leerstellen [24], Korngrenzen [25] und Oberflächenkanten [26] eine Rolle bei der Keimbildung dieser Oxidinseln spielen, wohingegen bei Stapelfehlern, Versetzungen und Fremdatomen keine bevorzugten Ausgangspunkte der Keimbildung gefunden wurden [25]–[27]. Sind die Inseln zu einer durchgehenden Oxidschicht zusammengewachsen, erfolgt das Oxidwachstum durch die Diffusion von Kupfer durch das Oxid. Im Vergleich zur Oberflächendiffusion ist dies ein deutlich langsamerer Vorgang, weshalb sich der Charakter des Oxidationsprozesses ändert [16]. Dieser Prozess ist in der Regel der ratenlimitierende Schritt in der Oxidschichtbildung [17]. Da die Kupferionen im Oxid mobiler sind als die Sauerstoffionen wächst die Oxidschicht nach außen an der Sauerstoff/Oxid-Grenzfläche [28].

Wenn das Kupfersubstrat vollkommen verbraucht ist, führt Glühen bei höheren Temperaturen zur Transformation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  (Abbildung 2.2d).



**Abbildung 2.2:** Native Oxidation von Kupfer nach [23]. (a) Adsorption von Sauerstoff an der Kupferoberfläche. (b) Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Inseln. (c) Insel-Koaleszenz und Schichtwachstum. (d) Bildung von  $\text{CuO}$  auf  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Unter Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, 1013 hPa Luftdruck) gebildete Kupferoxidfilme sind häufig nur wenige Nanometer dick und bestehen aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  [16]. Für gewöhnlich bildet sich zuerst eine dickere  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht mit einer gegebenenfalls darauf liegenden dünneren  $\text{CuO}$ -Schicht [16], [21]–[23]. Platzmann et al. [21] fanden bei der Exposition eines hochreinen Kupfer-Dünnsfilms an Umgebungsluft bereits nach einer Stunde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , während die  $\text{CuO}$ -Schicht erst nach 24 h zu wachsen begann. Die native Oxidation von Kupfer zeigt häufig verringerte Oxiddickenzunahme mit längeren Oxidationszeiten. Kompakte native Oxidschichten zeigen oft das Verhalten einer schützenden Diffusionsbarriere [29]. Das Pilling-Bedworth Verhältnis ( $R_{PB} = V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metall}}$ ) wird verwendet, um abzuschätzen, ob Metalle eine schützende Schicht an Luft bilden ( $> 1$  kompakte Schicht,  $< 1$  zelluläre, poröse Schicht)[29]. Für  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  ist das Verhältnis 1,7, was in einer kompakten Schicht resultiert, die zu einem gewissen Grad als Barriere zwischen Sauerstoff und dem Metall resultiert. Bei einer vorliegenden Oxidschicht wird zumeist ein parabolisches Verhalten der Oxiddickenzunahme mit der Zeit beobachtet ( $d \sim k\sqrt{t}$ ,  $d$  = Oxidschichtdicke,  $k$  = Ratenkonstante) [29]–[33]. Abschnitt 2.1.2 bietet einen Überblick über verschiedene Wachstumsgesetze von Kupferoxiden.

### 2.1.2 Thermische Oxidation

Höhere Temperaturen beschleunigen für gewöhnlich chemische Reaktionen und haben damit auch einen großen Einfluss auf verschiedene Oxidationsstadien, wie beispielsweise die Diffusion des Sauerstoffs im Oxid [34], [35]. Aus diesem Grund wird im Folgenden die **thermische Oxidation** von Kupfer näher beleuchtet.

Für Temperaturen unterhalb von 180 °C herrscht die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  vor; die Wachstumsrate dieser Schicht steigt mit höheren Temperaturen [17], [18], [36]. Die von Gattinoni et al. [16]



## 2.2 Tribologie

Forschung im Bereich der **Tribologie**, der Wissenschaft aufeinander einwirkender, im Kontakt stehender Oberflächen in Relativbewegung, spielt eine enorme Rolle in vielen technischen Systemen. Ihr Beitrag zur Energie- und Ressourceneffizienz ist nicht wegzudenken. Das interdisziplinäre Fachgebiet umfasst die Bereiche **Reibung**, **Verschleiß** und **Schmierung** mit Fragestellungen aus der Chemie, den Materialwissenschaften, dem Maschinenbau und der Physik [37]. Im Gegensatz zu mechanischen Werkstoffeigenschaften wie der Streckgrenze oder der Zugfestigkeit ergeben sich die tribologischen Eigenschaften aus dem komplexen Zusammenwirken aller Komponenten eines **Tribosystems** sowie dem darauf einwirkenden **Beanspruchungskollektiv** und den **Umgebungseinflüssen**. Ein Tribosystem besteht aus Grund- und Gegenkörper sowie einem Zwischen- und/oder Umgebungsmedium. Tribologische Systeme finden sich auf allen Längenskalen: von Nano- und Mikro-elektromechanischen Systemen (NEMS/MEMS) über Bremscheiben in Autos, bis hin zu Getrieben in offshore Windrädern. Folglich gibt es so gut wie keine Begrenzung im Hinblick auf die Kombination verschiedener Tribo-Partner und Umwelteinflüsse eines tribologischen Systems [38]. Für gewöhnlich lautet das allgemeine Ziel der Untersuchungen durch Reibung und Verschleiß bedingte Energie- und Stoffverluste zu minimieren [7].

### 2.2.1 Reibung

Bewegen sich zwei Körper gegeneinander, entsteht ein Widerstand gegen Beginn oder Aufrechterhaltung der Bewegung – auch **Reibung** genannt. Amontons und Coulomb (1699, 1785) stellten fest, dass häufig die Reibkraft  $F_R$  für Festkörperreibung proportional der Normalkraft  $F_N$  ist [7]:

$$F_R = \mu F_N \quad \text{Formel 1}$$

Der Proportionalitätsfaktor ist der dimensionslose **Reibungskoeffizient**  $\mu$ , der häufig als Maß für die Reibung herangezogen wird. Formel 1 impliziert eine Unabhängigkeit der Reibkraft von der nominellen Kontaktfläche, welche durch die makroskopische Geometrie bedingt wird. Diese Beobachtung wurde jedoch in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts von Bowden und Tabor präzisiert [16]. Ihre Untersuchungen zum Einfluss der Kontaktfläche auf das Reibverhalten zweier im Kontakt befindlicher Oberflächen ergab einen wesentlichen Einfluss der

Oberflächenrauheit. Lokal verschiedene Oberflächengegebenheiten resultieren in einer realen Kontaktfläche, welche die Gesamtheit aller einzelnen Kontaktstellen, auch Asperitäten genannt, darstellt und wesentlich kleiner als die nominale Fläche ist. Für sich berührende metallische Asperitäten kann es unter Normal- oder Tangentiallast zu sogenannten Mikroverschweißungen durch plastische Deformation kommen.

### 2.2.2 Verschleiß

Versagen von technischen Systemen tritt oft im Zusammenhang mit Verschleißerscheinungen auf. Durch Materialverlust oder Änderung der im Kontakt stehenden Oberflächentopographie ist die Funktion tribologischer Systeme nicht mehr aufrecht erhaltbar. Zumeist sind die Verschleißmechanismen in vier Arten unterteilt [39]:

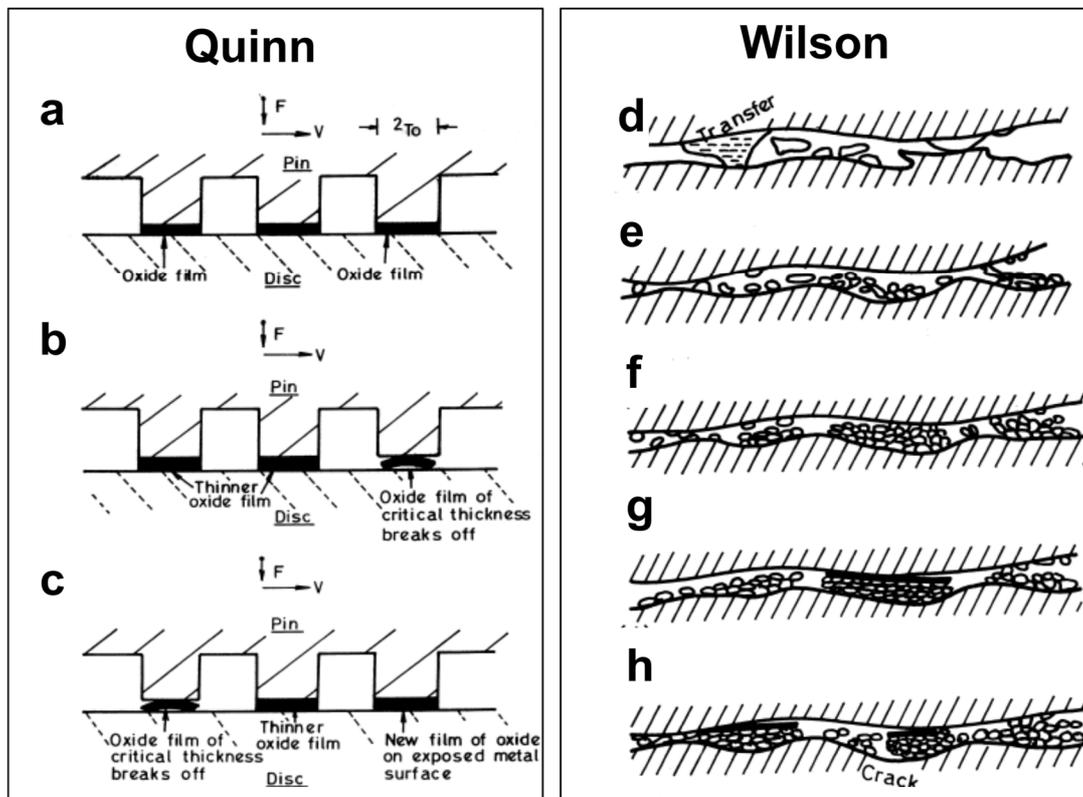
In den oberflächennahen Bereichen tribologisch beanspruchter Körper kann es durch wechselnde Beanspruchungen zu Rissbildung, -wachstum und Abtrennung von Verschleißpartikeln kommen (*Oberflächenzerrüttung*). Durch Kontakt zweier Körper mit wesentlich unterschiedlicher Härte beziehungsweise durch harte Partikel im Zwischenstoff können Ritzungen und Mikrozerspannungen entstehen, wodurch Materialabtrennprozesse stattfinden können (*Abrasion*). Harte Partikel – beispielsweise Oxide – können auch erst durch die tribologische Last entstanden sein. Befinden sich zwei Werkstoffe im gegenseitigen Kontakt besteht die Möglichkeit, dass sich, bei lokal hohen Drücken oder Temperaturen, Grenzflächenbindungen ausbilden (*Adhäsion*), bei metallischen Werkstoffen auch „Kaltverschweißen“ genannt. Diese Bindungen haben möglicherweise eine höhere Festigkeit als der Grund- bzw. Gegenkörper selbst, wodurch es bei andauernder Relativbewegung zu Materialabtrennprozessen kommen kann. Zuletzt können sich die oberflächennahen Eigenschaften der Kontaktpartner und damit auch das Verschleißverhalten durch *tribochemische Reaktionen* zwischen den Tribo-Partnern ändern. Diese Reaktionen können durch eingebrachte Energie, z.B. durch thermische oder mechanische Beanspruchungen, unter Einfluss des Umgebungsmedium oder des Zwischenstoffs aktiviert oder vereinfacht werden. Diese Reaktionen führen in den meisten Fällen zu veränderter Oberflächenchemie und mechanischen Eigenschaften [40]–[42]. Wie Bowden und Tabor bereits 1950 aufgezeigt haben, bestimmen diese Eigenschaften das tribologische Verhalten in metallischen Kontakten [43]. Tribochemische Reaktionen, in denen tribologische und mechanische Beanspruchungen die Rate und manchmal auch den Pfad chemischer Reaktionen beeinflussen [44], werden weitläufig

beobachtet und schon seit tausenden von Jahren von der Menschheit verwendet (z.B. beim Feuermachen durch Schlagen von Feuersteinen aneinander [8]). Bereits 1893 beobachtete Carey-Lea [45], dass verschiedene Festkörper ein unterschiedliches chemisches Verhalten unter Druck zeigen, als wenn lediglich thermische Energie zugeführt wird. Seitdem wurden viele chemische Reaktionen während tribologischer Belastung beobachtet [46]–[49]. Für Festkörperreibung spielen chemische Reaktionen mit Sauerstoff aus dem Umgebungsmedium eine entscheidende Rolle. Bei dieser **Tribooxidation** kommt es zur Bildung von Oxidschichten beziehungsweise oxidischer Reaktionsprodukte.

### 2.2.3 Tribooxidation

Tribooxidation ist ein oft beobachtetes Phänomen in tribologischen Kontakten, aber aufgrund seiner Komplexität weit davon entfernt vollständig verstanden zu sein. Durch mechanische Beanspruchung können Oxidationsvorgänge um Größenordnungen beschleunigt werden [8], [50]. Manchmal ändert sich nicht nur die Oxidationsrate, sondern die Zusammensetzung und Struktur der entstehenden Oxide selbst können anders als unter statischen Bedingungen sein [51], [52]. Quinn und Sullivan postulierten, dass „Tribooxidation stattfindet, wenn die Wachstumsrate der Oxidschicht wesentlich anders zu der unter statischen Bedingungen ist“ [53]. Im Allgemeinen führt Tribooxidation zumeist zu verändertem Reibungs- und Verschleißverhalten [13], [40], [54], [55]. Schon im Jahr 1927 fand Tomlinson, dass Gleitbewegungen für das Auftreten von Tribooxidation elementar sind [56]. 1930 wurde Tribooxidation das erste Mal von Fink als Komponente des Verschleißes von Metallen beobachtet [48]. Archard und Hirst [57] klassifizierten 1956 Verschleiß in mild (engl. *oxidational wear*) und stark (engl. *severe wear*). Dabei entspricht die Bezeichnung mild und stark nicht der Größe der Verschleißraten, sondern dem Ausmaß an Oxidation im Kontakt. Bis heute wurde eine Vielzahl an Forschungsvorhaben mit verschiedensten Materialien durchgeführt, um die beiden Verschleißmechanismen und deren Übergangsregimes zu untersuchen [9], [10], [58]–[61]. Bekannte Einflussfaktoren auf die Tribooxidation sind zahlreich: Neben dem Umgebungsmedium, der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur [62]–[67], sind auch die Gleitgeschwindigkeit oder die Normallast maßgeblich für die sich bildenden Oxide [12], [62], [68]–[70].

In den 1960er und 1980er Jahren wurden zwei Modelle von Quinn [4], [5], [71] und Wilson et al. [72], [73] vorgeschlagen, um Tribooxidation unter unterschiedlichen Beanspruchungen zu beschreiben (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung von Quinn's (a-c) und Wilson's et al. (d-h) Modellen für Tribooxidation [6], [9], [74]. Links: Stift-Scheibe-Kontakt mit idealisiertem mildem Verschleiß. (a) Oxidschichtbildung und -wachstum auf kontaktierenden Asperitäten. (b) Oxidschicht bricht als Verschleißpartikel ab sobald eine kritische Oxiddicke erreicht ist. (c) Neue Oxidschicht auf der blanken Metalloberfläche wird gebildet; Oxidschicht mit kritischer Dicke bricht von einer anderen Asperität ab. Rechts: Verschleißpartikel bilden eine schützende Oxidschicht. (d) Metallische Verschleißpartikel bilden sich, (e) Oxidation, Agglomeration und (f) Kompaktierung der Verschleißpartikel. (g) Bildung von verglasten Schichten (engl. *glaze layers*) auf den kompaktierten Verschleißpartikelschichten. (h) Kollaps der verglasten Schichten, Bildung neuer Schutzschichten.

Quinn's Modell wurde für hohe Gleitgeschwindigkeiten und daher hohe Temperaturen an den lokalen Asperitätenkontakten in unidirektionalem Gleiten entwickelt. Im Gegenzug fokussiert sich Wilson's Modell auf geringe Gleitgeschwindigkeiten mit extern hohen Temperaturen in reversierenden Experimenten, welche schlussendlich in verglasten Schichten durch kompaktierte und gesinterte Verschleißpartikel resultieren [75]. Stott et al. [76] fanden weiter, dass sobald die Verschleißpartikel stark verkleinert sind, diese sogar bei Raumtemperatur spontan aufgrund der erhöhten Defekt- und Oberflächenenergie oxidieren können. In allen drei Fällen wird durch die Oxidbildung der Metall-Metall-Kontakt reduziert. Folglich spielen Oxidfilme eine elementare Rolle für oxidativen Verschleiß und das Reibungsverhalten metallischer Gleitpaarungen.

Ein Hauptunterschied der Modelle von Quinn und Wilson ist der Ort der Oxidbildung: In Quinn's Modell bilden die Metallasperitäten im Kontakt Oxidschichten aus, die mit zunehmender Beanspruchung abplatzen können (Abbildung 2.4a-c). Das Ausmaß der Oxidation hängt von der Kontaktdauer, der Oxidationseigenschaften des Metalls und der Kontakttemperatur ab. Wilson's Modell (Abbildung 2.4d-h) impliziert die Oxidation der metallischen Verschleißpartikel (auch Debris genannt), die durch die Gleitbewegung aufgebrochen werden und blankes Metall für die weitergehende Oxidation freilegen. Die entstehende Debris kann entweder zwischen den Gleitflächen kompaktiert werden und vorteilhafte verglaste Schichten bilden [72], [73], [75] oder – im Falle von spröden, harten Oxiden – Abrasion des Metalls hervorrufen [77], [78]. Bis zum heutigen Tag fokussiert sich ein Großteil der Untersuchungen der Tribooxidation auf hohe Normallasten, Gleitgeschwindigkeiten und hohe Zyklenzahlen [9], [79]. Die hierbei auftretenden Tribooxide sind oft dicke Schichten (5 - 20  $\mu\text{m}$  [11], [80], [81]), welche bereits teilweise abgeplatzt sein können. Untersuchungen der Tribooxidation unter milden Beanspruchungen, wie sie beispielsweise in elektrischen Kontakten vorkommen können, wurden kaum durchgeführt.

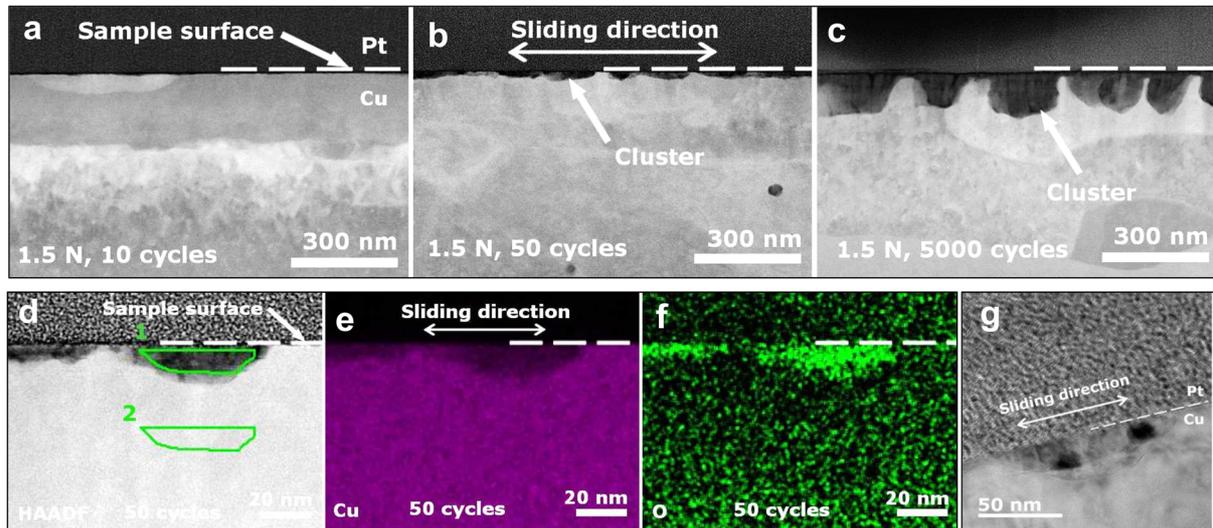
**Ursachen der beschleunigten Oxidation im Vergleich zur statischen Oxidation.** Als Gründe für die beschleunigte Oxidation unter tribologischer Last werden häufig höhere Kontakttemperaturen in Zusammenhang mit einem Temperaturanstieg in der Kontaktfläche aufgrund lokaler Asperitätenkontakte, durch hohe Normallast und Gleitgeschwindigkeit oder externe Temperaturzufuhr genannt [4]–[6], [9]. Des Weiteren können durch die rein mechanische Beanspruchung reaktionshemmende Deckschichten abgerieben und somit hochaktive Oberflächenbereiche erzeugt werden [8], [52]. Atomabstände können gestreckt sowie die effektive Oberfläche vergrößert werden [7], [39]. Neben dem Temperaturanstieg durch Gleiten wurde die Oxidation in Zusammenhang mit veränderten Kontaktzeiten zwischen gleitenden Oberflächen gebracht, welche in der Bildung und Wachstum von Mikroverschweißungen resultierten sowie der Zeit, die außerhalb des Kontakts für Oxidation verfügbar war [82]–[84]. Außerdem spielen Diffusionsprozesse eine Rolle: Beispielsweise können durch starke plastische Deformation Risse entstehen, die die Diffusion von Sauerstoff ins Materialinnere beschleunigen können [62]. Neben Rissen kann eine Kornfeinung oder fortlaufende Entstehung neuer Gitterbaufehler im Metall einen Anstieg an schnellen Diffusionspfaden hervorrufen [67]. Beispielsweise werden Mikrostrukturänderungen unter

tribologischer Last mit der Bildung und Bewegung von Versetzungen durch plastische Deformation assoziiert [85]–[91]. Weitere häufig beobachtete Gitterbaufehler sind Korngrenzen, die durch Kornfeinung unter Deformation von zunächst grobkörnigen Gefügen entstehen [86], [92]–[95]. In der wachsenden Oxidschicht kann eine Erhöhung der Defektdichte (Versetzungen, Poren, Leerstellen) die Diffusionsrate ebenfalls erhöhen und damit die Oxidationskinetik beschleunigen [11], [96], [97]. Auch wenn die Literatur über mögliche Diffusionspfade spekuliert, sind die exakten Pfade und zeitliche Stadien der Tribooxidation von Kupfer unter milden Beanspruchungen weitgehend unbekannt [98].

**Tribooxidation bei höheren Temperaturen.** Beim Gleiten bei erhöhten Temperaturen können thermische, mechanische und chemische Vorgänge aktiv sein, was zu komplexen Bildungsprozessen der Reaktionsprodukte führt. In der Literatur wird berichtet, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf chemische Reaktionen und auftretende Verschleißmechanismen hat [9], [99]. Beispielsweise wurde ein vorteilhaftes Verschleißverhalten im Zusammenhang mit selbstschmierenden, verglasten Schichten beobachtet [73], [75]. Spröde Oxidschichten können jedoch von der Kontaktfläche abplatzen und einen starken Anstieg im abrasiven Verschleiß hervorrufen [77], [78]. Blau schloss in seiner Forschung zur Tribologie metallischer Materialien bei höheren Temperaturen, dass die „Bildung von Oxidationsprodukten nicht nur von der thermodynamischen Triebkraft, sondern auch von der Reaktionskinetik, der Diffusion von Reaktanden zur und von der Oberfläche und der Entwicklung der Spezies unterhalb der anfänglich gebildeten Oberflächenschuppen“ beeinflusst ist [99]. Für sehr hohe Kontakttemperaturen, wie sie etwa beim Reibrührschweißen durch hohe mechanische Belastungen erzeugt werden, wurden Diffusionsprozesse zwischen zu bearbeitendem Material und Werkzeug beobachtet (engl. *diffusion wear*) [100]. Neben Auswirkungen im tribologischen Kontakt haben erhöhte Temperaturen auch Einflüsse auf die außerhalb des Kontakts befindlichen Bereiche, wie beispielsweise der Bildung von thermischen Oxidschichten.

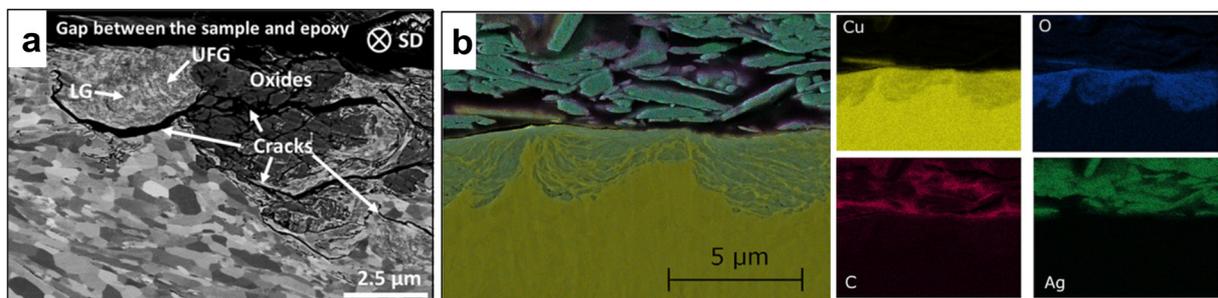
**Tribooxidation in Kupfer.** Eine detaillierte Untersuchung der Tribooxidation in Kupfer wurde von Liu et al. vorgestellt [98]. Im Kupfer-Saphir Kontakt unter milder, reversierender tribologischer Last wurde die Bildung halbkugelförmiger Kupferoxide, die mit zunehmender Zyklenzahl wachsen, beobachtet (Abbildung 2.5a-c). Im Vergleich zu statischen Bedingungen wurde der Oxidationsprozess um circa den Faktor 10 beschleunigt [21]. Eine genauere Analyse

der Oxide mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ergab, dass die halbkugelförmigen Bereiche aus nanokristallinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bereichen, eingebettet in eine amorphe, sauerstoffhaltige Matrix, bestehen (Abbildung 2.5d-g) [98].



**Abbildung 2.5:** Oxidbildung im Kupfer-Saphir Kontakt mit steigender Zyklenzahl [101]. (a-c) Rastertransmissionselektronenmikroskop- (STEM) Aufnahmen der Kupferoxide an der Kupferoberfläche für verschiedene Zyklenzahlen (a) 10, (b) 50 und (c) 5.000. (d-f) EDX-STEM-Maps eines Oxids nach 50 Zyklen (e) Kupfer und (f) Sauerstoff-Map. (g) Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) Hellfeldaufnahme eines nanokristallinen/amorphen Oxids nach 50 Zyklen.

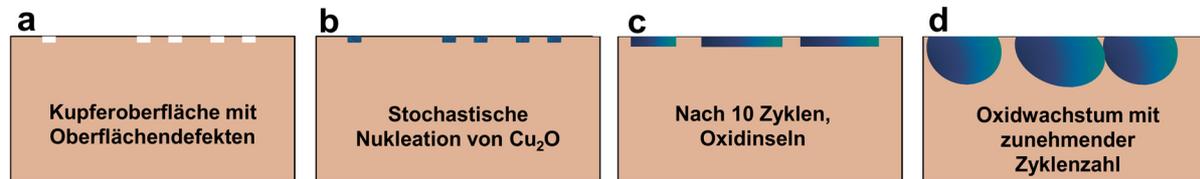
Die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter tribologischer Last wurde auch in anderen Untersuchungen festgestellt [40], [54], [80], [102], [103]. Beispielsweise im Kontakt von Saphir mit kaltgesprühten Kupferschichten oder im elektrischen Kontakt zwischen Kupfer-Graphit und Stahl (siehe Abbildung 2.6).



**Abbildung 2.6:** Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter tribologischer Last. (a) Rasterelektronenmikroskopische (REM) Querschnittsaufnahmen einer Verschleißspur in Kupfer nach 3.000 Zyklen [102]. (b) EDX-Maps senkrecht zur Gleitrichtung eines Kupfer-Drahts unter 150 mN Last und 3 mA Strom [80]. Die Hauptbestandteile der Triboschicht sind Sauerstoff und Kupfer. Silber resultiert aus dem Kleber zur Befestigung des Drahts.

Die Stadien der Oxidation für verschiedene Zyklenzahlen wurden detailliert untersucht (Abbildung 2.5a-c) [98]. Diese ähneln dem bereits beschriebenen Verlauf der nativen Oxidation

(Abschnitt 2.1.1), jedoch wachsen hierbei die oxidischen Reaktionsprodukte nicht auf der Oberfläche des Kupfers auf, sondern in den Werkstoff hinein [98]. Folgender Ablauf für die Oxidbildung wurde von Liu et al. vorgeschlagen [98]: Oberflächendefekte, welche die Energiebarriere für Oxidation senken, sind wahrscheinliche Entstehungsorte von Oxidinseln (Abbildung 2.7a).



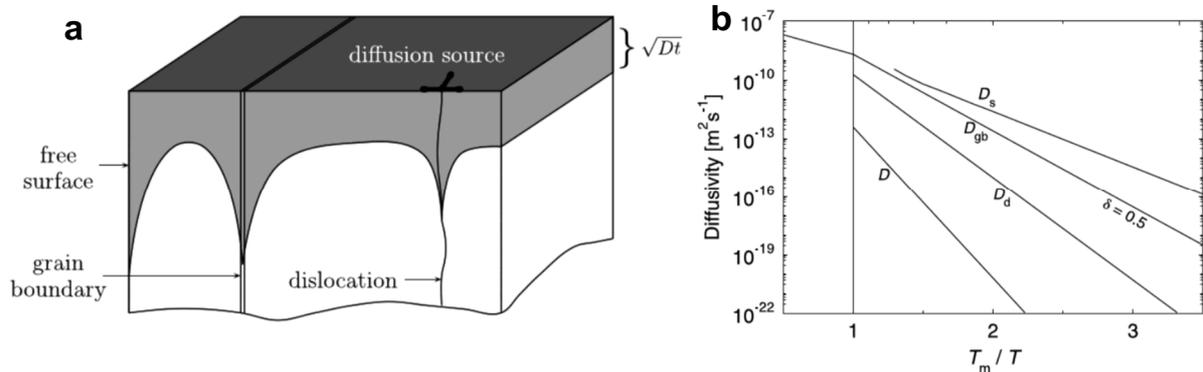
**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Oxidation mit steigenden Zyklenzahlen adaptiert nach [98]: (a) Kupferoberfläche mit Defekten, (b) Bildung von Cu<sub>2</sub>O-Inseln, (c) Zusammenwachsen der Inseln und (d) Wachstum der Oxide mit steigenden Zyklenzahlen.

An den stochastisch verteilten Defekten nukleieren die amorphen Cu<sub>2</sub>O-Inseln zunächst (Abbildung 2.7b). Diese wachsen zusammen (Abbildung 2.7c) und nach etwa 50 Gleitzyklen erscheinen sie im oberflächennahen Bereich als wellige, diskontinuierliche Schicht mit einer Dicke von circa 30 nm (Abbildung 2.5b). Mit steigender Zyklenzahl kommt es zum Wachstum der Inseln in die Tiefe des Materials (Abbildung 2.7d). Liu et al. vermuten, dass das Oxidwachstum sowohl auf die Diffusion von Sauerstoff in das Material – insbesondere an der Grenzfläche zwischen Oxid und Kupfer – als auch auf der Oberfläche des Kupfers zurückzuführen ist. Sobald die Inseln vorliegen, können wahrscheinlich nanokristalline Cu<sub>2</sub>O-Bereiche innerhalb der amorphen Matrix nukleieren und wachsen. Dies wird durch geringere thermodynamische Stabilität der amorphen gegenüber der kristallinen Phase begründet. Insgesamt wird angenommen, dass die Bildung der Inseln während der Übergleitung der Saphirkugel erfolgt. Unbekannt sind die genauen Pfade der Sauerstoffdiffusion sowie Einflussfaktoren auf die sich bildenden Oxide.

## 2.3 Diffusion

Unter plastischer Deformation wurde in Metallen eine erhöhte **Diffusion** entlang verschiedener Diffusionspfade beobachtet [104]–[107]. Neben einer erhöhten Versetzungsdichte wird dieses Verhalten, im Falle der Volumendiffusion, hauptsächlich mit einer erhöhten Punktdefektkonzentration erklärt. Diffusionspfade in Metallen sind das Volumen, Korn- und Phasengrenzen, die Oberfläche und Versetzungen (Abbildung 2.8a) [108]. Als „schnelle Diffusionspfade“ gelten die freie Oberfläche, Versetzungen und Korngrenzen, da hier im

Vergleich zum dicht gepackten Volumen mehr Platz für die diffundierende Spezies vorhanden ist (Abbildung 2.8b) [108].



**Abbildung 2.8:** (a) Schematische Darstellung von Diffusionspfaden in einem Festkörper. (b) Schematische Darstellung des Diffusionsspektrums in Metallen über  $T_m/T$ .  $T_m$  entspricht der Schmelztemperatur. Nach [108].  $D$  = Volumendiffusionskoeffizient,  $D_{gb}$  = Korngrenzendiffusionskoeffizient,  $D_d$  = Versetzungskernendiffusionskoeffizient,  $D_s$  = Oberflächendiffusionskoeffizient.

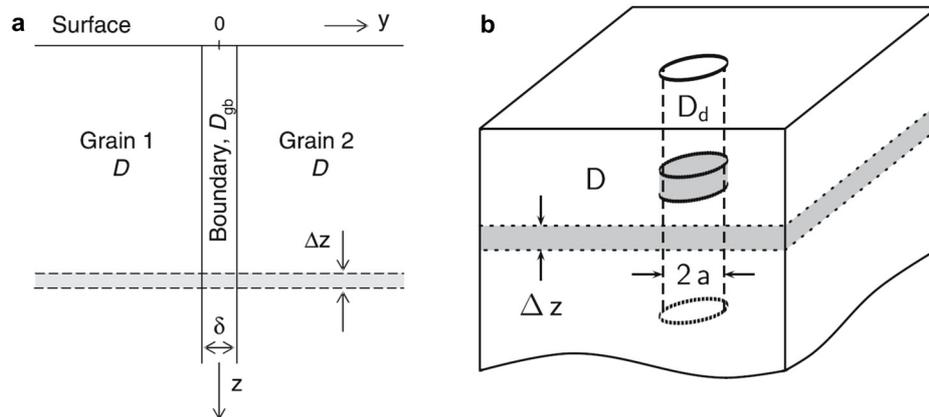
Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in Feststoffen wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben. Für den **Diffusionskoeffizienten**  $D(T)$  gilt:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Formel 2}$$

mit der absoluten Temperatur  $T$ , der universellen Gaskonstante  $R$  und den materialspezifischen Konstanten  $D_0$  (temperaturunabhängige Diffusionskonstante) und  $E_A$  (Aktivierungsenergie). Für die Oxidation von Kupfereinkristallen wurde für  $T < 180$  °C beobachtet, dass die Aktivierungsenergie der Oxidation in guter Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien für Diffusion sind (entlang der Oberfläche und Korngrenzen) [17]. Fujita et al. [17] schlussfolgerten, dass die Oxidationskinetik bei geringen Temperaturen zu einem großen Teil mit der Diffusion entlang der Korngrenzen im Oxid erklärt werden kann. Aus diesem Grund werden die in dieser Arbeit betrachteten Oxidationsmechanismen als hauptsächlich durch Diffusionsprozesse kontrolliert betrachtet.

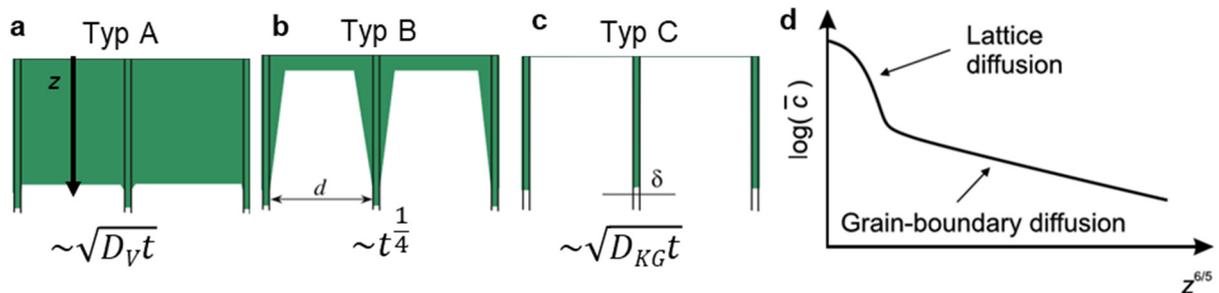
Im Folgenden wird die Diffusion einer Spezies entlang einer Korngrenze und Versetzung genauer betrachtet. Zwei Modelle für Korngrenzen und Versetzungskernendiffusion sind von Fisher und Smoluchowski etabliert worden (Abbildung 2.9) [109], [110]. Diese Modelle betrachten jeweils eine einzelne Korngrenze oder Versetzung. Die Korngrenze ist durch einen halb-unendlichen Stab der Dicke  $\delta$  und hoher Diffusivität ( $D_{gb}$ ), eingebettet in einem Volumen niedriger Diffusivität ( $D$ ), modelliert (Abbildung 2.9a). Für die Versetzung wird eine zylindrische

Röhre mit Radius  $a$  angenommen; auch hier ist die Diffusivität außerhalb ( $D$ ) des schnellen Pfades geringer als innerhalb ( $D_d$ ) (Abbildung 2.9b).



**Abbildung 2.9:** Modelle nach Fisher [109] und Smoluchowski [110] für Korngrenzen (a) und Versetzungskerndiffusion (b) aus [108].  $D$  = Volumendiffusionskoeffizient,  $D_{gb}$  = Korngrenzendiffusionskoeffizient,  $D_d$  = Versetzungskerndiffusionskoeffizient,  $\delta$  = Pfaddurchmesser und  $a$  = Versetzungskernradius.

Harrison hat zudem eine weit akzeptierte Klassifikation der Diffusionskinetiken in Polykristallen in drei Typen als Erweiterung der Modelle von Fisher und Smoluchowski vorgenommen [111] (Abbildung 2.10a-c, Tabelle 1).



**Abbildung 2.10:** (a-c) Schematische Einteilung von Korngrenzenregimes nach Harrison [111], adaptiert nach [112]: (a) Typ A, (b) Typ B und (c) Typ C. Die Tracerverteilung nach einer bestimmten Diffusionszeit ist skizziert (grün). Die Korngrenzen sind als homogene Stäbe der Breite  $\delta$  und Korngröße  $d$  betrachtet.  $D_V$  = Volumendiffusionskoeffizient,  $D_{KG}$  = Korngrenzendiffusionskoeffizient. (d) Schematische Darstellung eines Penetrationsprofils eines Bikristalls für Typ B aus [108].

**Tabelle 1:** Drei Diffusionskinetikbereiche nach Harrison [111].

	Typ A	Typ B	Typ C
Gültiger Bereich	Hohe Temperaturen, lange Zeiten, kleine Korngrößen	Mittlere Temperaturen, kurze Zeiten, ausreichend große Korngrößen	Geringe Temperaturen, kurze Diffusionszeiten
Aktive Diffusionspfade	Volumendiffusion dominiert	Mischung aus Korngrenzendiffusion und Leakage aus den Korngrenzen ins Volumen	Nur Korngrenzendiffusion aktiv, Volumendiffusion eingefroren

Alle drei Typen umfassen Volumendiffusion von der Oberfläche, Diffusion entlang der Korngrenze oder Versetzung und Leckströme vom schnellen Pfad in die Umgebung des

Pfades. Jeder Typ herrscht für unterschiedliche Korngrößen, Diffusionszeiten und Temperaturen vor. In jedem Bereich finden sich unterschiedliche Diffusionsprofile. Typ A und C stellen die Extremfälle für Diffusion ausschließlich durchs Volumen beziehungsweise entlang von Korngrenzen oder Versetzungen dar. Der am häufigsten beobachtete Typ in Polykristallen ist hingegen der Mischtyp B. Ein Charakteristikum dieses Typs ist sein Penetrationsprofil. Für Korngrenzendiffusion resultieren zwei Bereiche im Profil (Abbildung 2.10d), wenn der Logarithmus der Konzentration  $c$  der diffundierenden Spezies über der Penetrationstiefe  $z^{6/5}$  dargestellt wird: direkte Volumendiffusion im oberflächennahen Bereich und ein tieferreichender linearer Korngrenzen-Anteil [108]. Mehrer betont die Tatsache, dass der Faktor  $6/5$  physikalisch nicht sinnvoll, aber ein guter Indikator für Korngrenzendiffusion ist [108]. Zusätzlich stellt der Korngrenzen-Anteil ein Maß für die Qualität der Korngrenzendiffusion dar. Versetzungskerndiffusion verhält sich hingegen linear, wenn  $\log(c)$  über  $z$  dargestellt wird [108].

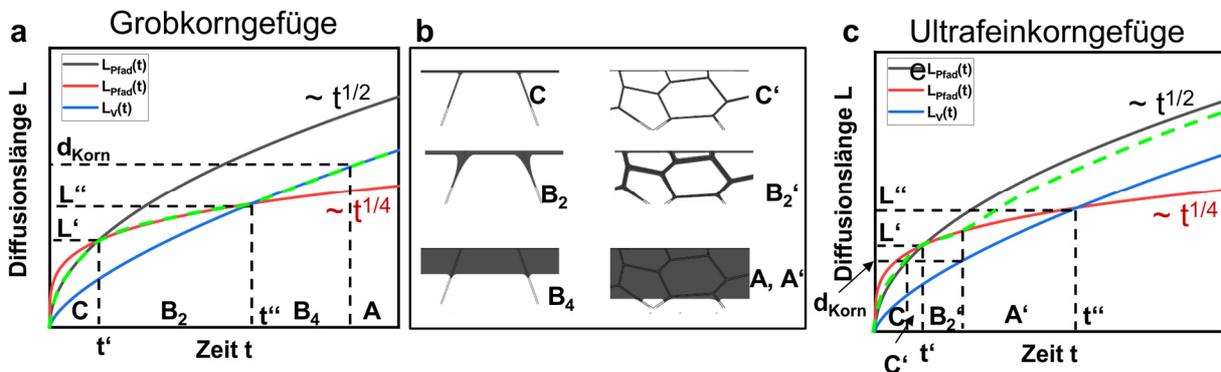
Die Ratengesetze  $\sim t^{\frac{1}{2}}$  für Typ A und C in Abbildung 2.10a+c ergeben sich aus einer einfachen Lösung für das erste Fick'sche Gesetz [113] ( $j$  = Diffusionsfluss,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $c$  = Konzentration,  $z$  = Materialtiefe):

$$j = -D \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \quad \text{Formel 3}$$

Dieses beschreibt, wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine senkrecht zur Diffusionsrichtung liegenden Fläche bewegen. Für Typ C und A werden die beiden Extremfälle unterschieden, dass Diffusion ausschließlich durch die Korngrenze (C) oder das Volumen (A) stattfindet. Bei Typ B hingegen finden zusätzliche Leckströme aus der Korngrenze ins Volumen statt, ebenso Volumendiffusion von der Oberfläche ins Materialinnere. Das Fick'sche Gesetz ist somit nicht gültig und das Ratengesetz ergibt sich aus einer Lösung nach dem Fisher-Modell zu  $\sim t^{\frac{1}{4}}$  [109] (Abbildung 2.9a und Abbildung 2.10b). Zumeist findet die Diffusion in realen Systemen nie nach nur einem Typ statt, sondern die Diffusion durchläuft mit der Zeit verschiedene Regimes, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

**Diffusion entlang statischer Pfade.** Bei Betrachtung der Diffusionslänge entlang eines unbeweglichen einzelnen Defekts im zeitlichen Verlauf, ergibt sich das in Abbildung 2.11 dargestellte Profil [114]. Die Darstellung von Kaur, Mishin und Gust umfasst die Diffusion entlang einer Korngrenze [114]. Das in Abbildung 2.11a dargestellte Profil soll die frühen

Stadien unter tribologischer Last repräsentieren: ein grobkörniges Gefüge, dessen Korngröße ( $d_{Korn}$ ) sehr viel größer ist als der Diffusionsweg  $L''$ , welcher den Wechsel zwischen den schnellen Pfaden und dem Volumen als dominierendem Diffusionspfad für lange Zeiten markiert. In diesem Fall bleibt der Pfad solange isoliert, sodass die Diffusion alle Regimes von  $C \rightarrow B_2 \rightarrow B_4 \rightarrow A$  durchlaufen kann (Abbildung 2.11b) [114]. Zusätzlich zu den Typen A – C von Harrison (Abbildung 2.10a-c), welche den Regimes A,  $B_2$  und C entsprechen, führen Kaur et al. [114] weitere Diffusionsregimes auf (Abbildung 2.11b). Abbildung 2.11c stellt den selben Verlauf dar, wie in Abbildung 2.11a, jedoch für ein ultrafeinkörniges Gefüge, bei der die Korngröße  $d_{Korn}$  sehr viel kleiner als  $L''$  ist. Dies repräsentiert die späteren Stadien unter tribologischer Last, in denen durch die Erzeugung von Defekten, wie Versetzungen,  $d_{Korn} \ll L''$  werden kann.



**Abbildung 2.11:** Penetrationstiefen entlang einer Korngrenze ( $L_{Pfad}$ ) und in das Volumen ( $L_V$ ) als Funktion der Zeit für isothermes Glühen nach [114] für ein (a) Grobkorngefüge ( $d_{Korn} \gg L''$ ) und (c) ein Ultrafeinkorngefüge ( $d_{Korn} \ll L'$ ). (b) Schematische Bilder zeigen die Verteilung der diffundierenden Spezies in verschiedenen kinetischen Stadien der Diffusion in polykristallinen Materialien: C, C',  $B_2$ ,  $B_2'$ ,  $B_4$ , A und A'. Die gestrichelte grüne Linie zeigt den Gesamtverlauf der Penetrationstiefe über der Zeit.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Berechnung der Penetrationstiefen  $L_{Pfad}$  und  $L_V$  in den Regimes C,  $B_2$  und A sowie der Wechsellpunkte  $t'$ ,  $t''$ ,  $L'$  und  $L''$  zwischen den Regimes. Der Wechsel zwischen den verschiedenen Regimes ist abhängig vom Verhältnis zwischen  $D_{Pfad}$  und  $D_V$  und somit werkstoffabhängig. Die Ratengesetze ( $\sim t^{\frac{1}{2}}$  und  $\sim t^{\frac{1}{4}}$ ) sind analog zu denen im vorherigen Abschnitt beschriebenen ableitbar.

**Tabelle 2:** Berechnung der Penetrationstiefen entlang einer Korngrenze ( $L_{Pfad}$ ) und in das Volumen ( $L_V$ ) als Funktion der Zeit für isothermes Glühen eines Grobkorngefüge ( $d_{Korn} \gg L'$ ) für die Regimes C, B<sub>2</sub> und A nach [114]. Berechnung der Wechsellpunkte in Abbildung 2.11a für verschiedene Regimes für die Glühzeit  $t$  und Penetrationstiefen  $L$  nach [114].  $s$  = Segregationsfaktor,  $\delta$  = Pfaddurchmesser.

Regime	Diffusionslänge $L_x$ [nm]
C	$L_{Pfad}(t) = \sqrt{D_{Pfad}t} \sim t^{\frac{1}{2}}$
B <sub>2</sub>	$L_{Pfad}(t) = \frac{(s\delta D_{Pfad})^{\frac{1}{2}}}{(\frac{4D_V}{t})^{\frac{1}{4}}} \sim t^{\frac{1}{4}}$
A	$L_V(t) = \sqrt{D_V t} \sim t^{\frac{1}{2}}$
Wechsellpunkte	
$t' = \frac{s^2 \delta^2}{4D_V}$	$t'' = \frac{(s\delta D_{Pfad})^2}{4D_V^3}$
$L' = \frac{s\delta}{2} \left(\frac{D_{Pfad}}{D_V}\right)^{\frac{1}{2}}$	$L'' = \frac{s\delta}{2} \frac{D_{Pfad}}{D_V}$

Zunächst soll der Gesamtverlauf der Penetrationstiefe für ein Grobkorngefüge in Abbildung 2.11a betrachtet werden (gestrichelte grüne Linie): Zu Beginn findet die Diffusion ausschließlich entlang des schnellen Pfads statt ( $L_{Pfad} \sim t^{\frac{1}{2}}$ , Regime C). Leckströme aus dem Pfad ins Volumen sind vernachlässigbar. Im Bereich der Korngrenze oder Versetzungen ist, im Vergleich zum Volumen, mehr Platz; hier können sich sogenannte „Fallen“ (engl. *traps*) befinden, welche die diffundierenden Atome einfangen. Das Einfangen der Fremdatome führt zu einer geringeren Mobilität der diffundierenden Atome. In den frühen Stadien der Diffusion werden diese Fallen nach und nach gefüllt. Bokshtein [115] und Gibbs [116] haben für Heterodiffusion einen Segregationsfaktor  $s$  eingeführt ( $s = c_{KG}/c_V$  [ $c_{KG}$  = Konzentration in der Korngrenze,  $c_V$  = Konzentration im Volumen neben der Korngrenze]). Für Versetzungen wird der Faktor  $a$  als effektiver Radius der Versetzung für Versetzungskern diffusion verwendet [20] (Abbildung 2.9b). Diese Faktoren geben die Tendenz der diffundierenden Spezies an, zu Korngrenzen- oder Versetzungspfaden zu segregieren. Zusammen mit dem Pfaddurchmesser  $\delta$  ergibt sich das Produkt:  $s\delta D_{KG}$  bzw.  $a\delta D_V$ . Der Segregationsfaktor ist sowohl abhängig von der Temperatur als auch der Konzentration der diffundierenden Spezies. Mit sinkender Temperatur steigt  $s$ , was bedeutet, dass die Fallen bei niedrigen Temperaturen eine größere Wirkung haben. Für die Selbstdiffusion eines puren Elements ist  $s = 1$ ; für Fremdatome gilt daher  $s \neq 1$ . Die Höhe der Verstärkung hängt von der Stärke der Interaktion zwischen Grenzfläche und gelöstem Element ab. Je stärker die anziehende Interaktionskraft ist, desto höher der Segregationsfaktor und dadurch auch die Verstärkung [114]. Es ist zu erwarten, dass Grenzflächen mit hoher

Energie stärkere Segregationseffekte zeigen [114]. Pierantoni et al. fanden jedoch, dass die strukturelle Beschaffenheit der Grenzfläche einen stärkeren Einfluss auf die Segregation haben kann, als die Grenzflächenenergie [117]. Außerdem können verschiedene Stellen innerhalb der Grenzfläche unterschiedliche Einflüsse auf  $s$  haben. Der Segregationsfaktor sollte daher für jedes System experimentell ermittelt werden. Für Nickel in Kupfer haben Divinski et al. einen Faktor von 1 – 40 [118] und von Gold in Kupfer von 5 – 10 [119] ermittelt.

Ist der Pfad mit der Zeit weitestgehend gefüllt, findet zusätzliche Diffusion ins Volumen statt (Wechsel zu Regime B<sub>2</sub>, t'-L' Wechsellpunkt). Die Leckage der diffundierenden Spezies aus dem Pfad wird zum raten-limitierenden Schritt. Zusätzlich findet Volumendiffusion von der Oberfläche ins Volumen statt. Das Ratengesetz ändert sich zu  $\sim t^{\frac{1}{4}}$ , die Diffusionslängenzunahme sinkt. Nach Passieren des t''-L''-Wechsellpunkts (Regime B<sub>4</sub>, Tabelle 2) findet die Diffusion mit einer relativ ebenen Front statt. Für sehr lange Zeiten erreicht  $L \sim d_{Korn}$ , sodass ein Wechsel zu Regime A folgt, in dem sich das Material wie ein homogenes Medium verhält ( $\sim t^{\frac{1}{2}}$ ). Das Penetrationsprofil in Regime A hat den gleichen zeitlichen Verlauf wie B<sub>4</sub> und ist ausschließlich von  $D_V$  abhängig.

Für ultrafeinkörniges Gefüge ( $d_{Korn} \ll L'$ , Abbildung 2.11c) folgt nach dem zu Beginn vorliegenden C- ein C'-Regime, bei dem die diffundierende Spezies sehr weit entlang der Korngrenzen (verglichen mit der Korngröße) in das Material diffundiert, ohne große Verluste ins Volumen. Für  $L \gg d_{Korn}$  wird – bereits nach sehr kurzer Zeit – Regime A' erreicht, in welchem die Diffusion ausschließlich durch Korngrenzendiffusion bestimmt wird. Insgesamt ist die Diffusion, unabhängig vom jeweiligen Diffusionspfad, sowohl ein zeit- als auch temperaturabhängiger Prozess.

## 2.4 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit

Zahlreiche Veröffentlichungen berichten von Oxidbildung unter tribologischer Last, aber nur wenige haben sich mit den zugrundeliegenden Mechanismen beschäftigt. Dies ist vor allem der Komplexität tribologischer Kontakte geschuldet: Die Art der sich bildenden Oxide, deren Morphologie oder die Wachstumsgesetze möglicher Reaktionsschichten sind je nach Tribosystem, Beanspruchungskollektiv oder Umgebungsmedium verschieden. Das Design von Kontakten mit herausragenden Eigenschaften hinsichtlich Reibungs- und Verschleißreduktion ist jedoch nur unter Zuhilfenahme von grundlegendem Verständnis möglich.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Die Mission ist, die grundlegenden Mechanismen der tribologisch-induzierten Oxidation mittels systematischer Untersuchungen unter Zuhilfenahme eines Modellkontakts zu verstehen. Hierfür hat sich in früheren Arbeiten der Kontakt Kupfer-Saphir unter milden Beanspruchungen und kontrollierten Umgebungsbedingungen als vielversprechend erwiesen. Häufig wird die Oxidbildung unter tribologischer Beanspruchung mit hohen Lasten und Temperaturen (extern aufgebracht oder durch die Beanspruchung erzeugt) erklärt. Im Kupfer-Saphir Kontakt war jedoch bereits bei sehr milden Belastungen beschleunigte Oxidation im oberflächennahen Bereich zu beobachten. Erste Erklärungsansätze vermuten zugrundeliegende Diffusionsprozesse. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit systematisch die Belastungsdauer und Probertemperatur variiert. Trotz der allgemeinen Annahme, dass eine erhöhte Defektdichte unter tribologischer Last für eine beschleunigte Diffusion und damit Oxidation sorgen kann, sind die konkreten Abläufe und exakten Pfade noch weitestgehend unzureichend verstanden. Eine weitere Lücke, die diese Arbeit zu füllen beabsichtigt ist, dass bisher noch unklar ist, welche Rolle Versetzungen für die Tribooxidation spielen. Für die Mikrostrukturentwicklung unter tribologischer Last haben sich jedoch Versetzungserzeugung und -bewegung als bedeutend erwiesen [88], [105], [106]. Ein Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Tribooxidation wäre daher vorstellbar. Eine experimentelle Herausforderung ist hier insbesondere die Größe der entstehenden Oxide sowie die Detektierbarkeit des leichten Elements Sauerstoff mit nahezu atomarer Auflösung entlang von Defekten zu erreichen.

### 3. Material und Methoden

Im Folgenden werden die eingesetzten Materialien, die Versuchsbedingungen der tribologischen Experimente und die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung näher erläutert. Die Größenordnungen der in dieser Arbeit gewählten Versuchsparameter orientieren sich an früheren Arbeiten mit dem gleichen Kupfer-Saphir Kontakt. Durch die ausreichende Vergleichbarkeit können frühere Erkenntnisse in die Interpretation der Ergebnisse einfließen.

#### 3.1 Materialien und Probenpräparation

Als Grundkörper wurde für alle tribologischen Versuche im Zusammenhang mit dieser Arbeit hochreines Kupfer oder dessen Oxide verwendet. Die Kupferproben waren zum einen polykristallines „oxygen free high conductivity“ (OFHC) Kupfer (6 x 5 x 25 mm, Goodfellow, Friedberg, Deutschland) mit einer Reinheit von > 99,95% und zum anderen Kupfer-Einkristalle (20 x 20 x 5 mm, Mateck Jülich, Deutschland) mit einer Reinheit von 99,999%. Die Oberflächennormale war hierbei [111] um eine minimale native Oxidation zu gewährleisten [120]. Kupfer zeichnet sich durch seine sehr gute thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie seine gute Verformbarkeit aus. Der sehr geringe Sauerstoffanteil ist vor allem im Hinblick auf die Untersuchung von Oxidationsprozessen von großer Bedeutung. Den Gegenkörper bildete jeweils eine polierte Saphirkugel mit einem Durchmesser von 10 mm, welche im bereits einsatzfähigen Zustand von Saphirwerk (Brügg, Schweiz) bezogen wurde. Saphir wurde aufgrund seiner hohen Härte – nach Diamant die zweithöchste aller Werkstoffe – und chemischen Inertheit gewählt, sodass der wesentliche Teil der tribologischen Beanspruchung innerhalb des Kupfers stattfindet und die chemischen Wechselwirkungen so gering wie möglich gehalten werden.

Alle Kupferproben wurden einer Wärmebehandlung für 2 h bei 500 °C im Vakuum ( $< 10^{-6}$  mbar) unterzogen. Im Anschluss ergab sich ein defektarmes, homogenes Gefüge mit einer mittleren Korngröße der Polykristalle von etwa 30 – 40  $\mu\text{m}$ . Das Ziel der anschließenden Probenpräparationsroutine war, eine möglichst reproduzierbare Oberflächenqualität, -chemie und Mikrostruktur einzustellen. Die Mikrostruktur wurde detailliert in [121] untersucht. Nur wenn diese bekannt ist, können die durch die tribologische Belastung eingebrachten Änderungen genau detektiert werden. Für die Erzeugung einer hohen Oberflächenqualität

wurde die Probe zunächst mit SiC-Papier unterschiedlicher Körnung (#800, #1200, #2500 und #4000) an der Schleifmaschine SAPHIR 320 (beides ATM GmbH, Mammelzen, Deutschland) geschliffen, einer Probenerwärmung wurde durch Wasserkühlung entgegengewirkt. Anschließend wurden die Proben händisch mit 3 und 1  $\mu\text{m}$  Diamantsuspension (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) jeweils 8 – 10 min an der Poliermaschine PowerPro™ 4000 (Buehler, Esslingen am Neckar, Deutschland) poliert. Zusätzlich zur Diamantsuspension wurde ein eigens angemischtes Schmiermittel (1.000 ml dest. Wasser, 250 ml Isopropanol, 10 g Spülmittel) verwendet. Zuletzt wurde die Probe mit einem D2-Elektrolyt (Struers GmbH) elektropoliert (LectroPol-5, Struers GmbH). Die Parameter waren eine Spannung von 24 V, eine Flussrate von 12 bei 22 °C für 20 Sekunden. Für Einkristalle wurde die Flussrate auf 8 reduziert. Dieser Schritt resultierte in einer Oberfläche mit sehr geringer plastischer Verformung und minimaler Oxidation. Im Anschluss an die Probenpräparation folgte unmittelbar – nach 20-minütiger Reinigung der Probe in Isopropanol im Ultraschallbad – der tribologische Versuch.

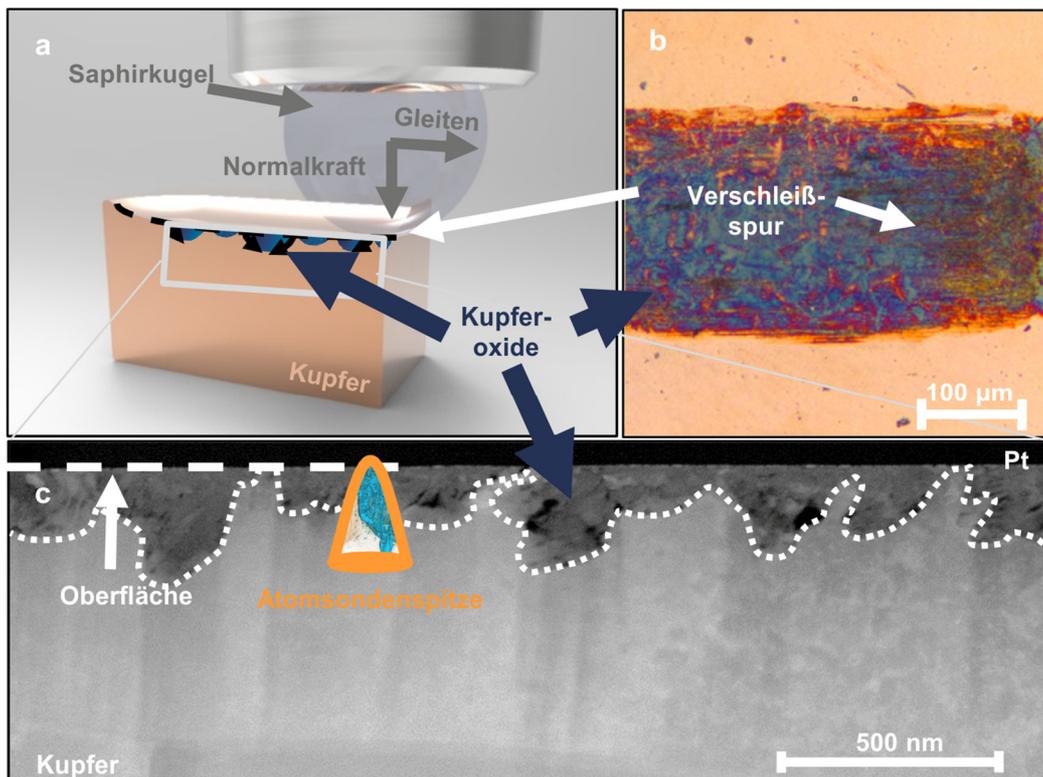
Um die tribologischen Eigenschaften der späten Stadien der tribologischen Beanspruchung von hochreinem Kupfer zu untersuchen, wurden zusätzlich reine Kupferoxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ ) verwendet. Die Kupferoxide (12 x 5 x 25 mm) wurden durch thermische Oxidation von elektropoliertem OFHC-Kupfer bei 1.000 °C für eine Stunde und anschließender Abschreckung im Wasserbad erzeugt. Das Ergebnis war eine 240 – 260  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  Doppelschicht auf der Probenoberfläche. Die obere, dünne  $\text{CuO}$  Schicht wurde abgeschliffen, sodass die darunterliegende  $\text{Cu}_2\text{O}$  Schicht frei lag (verbleibende Dicke  $\sim 175 - 190 \mu\text{m}$ ). Zusätzlich wurden ungeschliffene Proben, mit der außenliegenden  $\text{CuO}$ -Schicht verwendet ( $\text{CuO-TO}$ ). Zuletzt wurde eine kommerziell erhältliche gesinterte  $\text{CuO}$  Probe ( $\text{CuO-S}$ ) mit einer Reinheit von 99,9% verwendet (Goodfellow, Friedberg, Deutschland). Der Nachweis über die vorliegenden Oxide wurde mittels Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) erbracht. Des Weiteren wurden die Oxide mittels Nanoindentation, Elektronenmikroskopie, Lichtmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Eine ausführliche Charakterisierung findet sich in [122].

Das gesinterte Kupferoxid ( $\text{CuO-S}$ ) und das thermisch oxidierte  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurden ebenfalls wie oben beschrieben geschliffen und poliert. Anschließend erfolgte eine 15-minütige OPS-Politur

(OPS-Nondry, Struers GmbH). Bei der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Probe galt zu beachten, dass die oberliegende  $\text{CuO}$ -Schicht vollständig durch den Schleifprozess entfernt wurde.

### 3.2 Tribologische Experimente

Ein reversierendes, lineares Tribometer [123] wurde in dieser Arbeit verwendet. Der Kupfer-Saphir Kontakt ist in Abbildung 3.1a dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Kupferoxidbildung unter tribologischer Last. (a) Vereinfachte Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus: eine Saphirkugel gleitet gegen eine Kupferplatte. (b) Konfokalmikroskopische Aufnahme einer Verschleißspur nach 1.000 Zyklen mit 1.5 mm/s. Die dunkler werdende Oberfläche zeigt Oxidbildung unter tribologischer Beanspruchung. (c) Querschnitts-STEM-Aufnahme im HAADF-Modus (engl. *high angle annular dark field*). Die Platinschicht wurde zum Schutz der Probenoberfläche während der Probenpräparation aufgebracht. Die gepunktete Linie trennt die Oxide vom Kupfer ab während die gestrichelte Linie die Oberfläche markiert. Die Atomsondenspitze zeigt schematisch, wo später die Proben präpariert wurden.

Allen durchgeführten Versuchen gemein war eine Normalkraft von 1,5 N, welche mittels Totgewichten aufgebracht wurde. Diese geringe Normalkraft wurde gewählt, sodass die resultierenden Änderungen in der Mikrostruktur hauptsächlich durch das Gleiten und nicht durch Pflügen entstehen. Da das Hauptaugenmerk auf den mikrostrukturellen und chemischen Änderungen unter der Oberfläche lag, sollte Verschleiß durch die Wahl einer sehr geringen Normalkraft vermieden werden. Zudem wurden alle Versuche ohne Schmiermittel und in kontrollierter Atmosphäre durchgeführt, welche - sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt - Luft mit  $50 \pm 3\%$  relativer Luftfeuchtigkeit war. Für jeden Versuch wurde eine neue

Saphirkugel verwendet, um mögliche Rauheitsunterschiede oder chemische Wechselwirkungen aus vorherigen Versuchen zu vermeiden.

Die Kupferprobe wurde mittels eines Linearverstellers des Typs M-403.2PD oder M-404.2DG, (Precision Translation Stage, PI, Karlsruhe, Deutschland) gegen die unbewegliche Saphirkugel bewegt. Lediglich für das Experiment mit 50 mm/s wurde ein schnellerer Versteller des Typs PIMag® (High-Load Linear Stage, V-412.136025E0, PI, Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Das Hin- und Herbewegen der Kupferproben gibt in Summe einen Zyklus. Ein halber Zyklus wird als eine Übergleitung bezeichnet.

Um die elementaren Mechanismen der Tribooxidation zu untersuchen, wurden die Versuche in dieser Arbeit so einfach wie möglich gehalten. Daher wurde in jedem Versuchsaufbau nur ein Parameter variiert und alle anderen konstant gehalten, sodass eine systematische Untersuchung des Einflusses des gewählten Parameters gewährleistet war. Der Hauptfokus dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Parameter Zeit und Temperatur als maßgebliche Einflussfaktoren für Diffusionsprozesse.

Die variierten Versuchsparameter für das polykristalline Kupfer sind in Tabelle 3 aufgezeigt. Die Proben wurden verschiedenen Versuchsreihen (I – V) unterzogen. Dabei blieben die Zyklenzahl und die Normalkraft immer konstant bei 1.000 und 1,5 N. Für alle fünf Versuchsreihen wurde der Versteller des Typs M-403.2PD aufgrund seiner Geschwindigkeit bis zu 10 mm/s gewählt (außer für 50 mm/s). Die weiteren konstanten Parameter pro Versuchsreihe sind weiß, während die variierenden Parameter blau unterlegt sind. Durch die Wahl dieser Variablen als Versuchsparameter konnte ein größtmögliches Spektrum an Einflussfaktoren untersucht werden. Sofern nicht explizit erwähnt wurden alle Proben unmittelbar nach Versuchsende in einem abgepumpten Exsikkator gelagert (< 1 mbar) um eine mögliche „Weiteroxidation“ der Proben an Luft zu verhindern. Aus diesem Grund wurde für jede Probe auch nur eine Verschleißspur aufgebracht.

**Tabelle 3:** Versuchsprogramm für polykristallines Kupfer. Variation der Gleitgeschwindigkeit, des Gleitwegs pro Übergleitung, der Expositionszeit an Luft, der Probentemperatur und der Atmosphäre. Konstante Parameter waren Zyklenzahl (1.000), Normalkraft (1,5 N). Weiß unterlegte Werte waren innerhalb der Versuchsreihe konstant, blaue Werte wurden variiert.

Versuchsreihe	I: Geschwindigkeit	II: Gleitweg pro Übergleitung	III: Expositionszeit	IV: Proben- temperatur	V: Atmosphäre
Geschwindigkeit [mm/s]	0,1	0,1	1,5	1,5	1,5
	0,25				
	0,5				
	1,5				
	2,5				
	5,0				
	50,0				
Gleitweg pro Übergleitung [mm]	12	2,4	12	12	12
		7,2			
		9,9			
Expositionszeit in Luft [h]	0	0	1	0	48
			2,5		
			24		
			48		
Proben- temperatur [°C]	21	21	21	21	21
				50	
				75	
				90	
				100	
				125	
				150	
Atmosphäre	Luft, 50% RH	Luft, 50% RH	Luft, 50% RH	Luft, 50% RH	N <sub>2</sub>

Zunächst wurde der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit untersucht (Reihe I). Mit einem sehr geringen Geschwindigkeitsbereich zwischen 0,1 und 5,0 mm/s wurde sichergestellt, dass eine Probenerwärmung während des Gleitens im Wesentlichen vernachlässigbar war (siehe Abschätzung Abschnitt 5.1). Ein weiterer Versuch bei 50 mm/s sollte den Parameterraum der Geschwindigkeit um den Faktor 10 erweitern. In zwei weiteren Versuchsreihen wurde die Länge des Gleitwegs pro Übergleitung ( $L_g$ , im Folgenden Gleitweg genannt, Reihe II, siehe Abbildung 3.2) sowie die Expositionszeit (Reihe III) nach Versuchsende variiert. Die Expositionszeit gibt die Zeit an, in der die Probe nach Wegnahme der tribologischen Last noch weiter in der kontrollierten Atmosphäre verblieb. Zudem wurde die Probentemperatur der Polykristalle variiert (Reihe IV). Diese wurde über eine integrierte Heizplatte (Horst, Lorsch, Deutschland) mit einer Genauigkeit von  $\pm 2$  K gesteuert. Die Messung der Heizplattentemperatur erfolgte direkt am Übergang zwischen Kupferprobe und Heizplatte. Zusätzlich wurde mittels wassergekühltem Kühlkreislauf (Thermostat Typ F25 MV, Julabo,

Seelbach, Deutschland) die Überhitzung des Sensors und Verstellers verhindert. Zuletzt wurde die Atmosphäre variiert (Reihe V): Die Versuchskammer wurde vor Versuchsbeginn 1 h lang mit  $N_2$  geflutet. Die relative Luftfeuchtigkeit lag bei 0,1%, was die untere Grenze des Messbereichs war (Greisinger Electronic, Regenstauf, Deutschland). Während des ganzen Versuchs wurde der Stickstofffluss konstant gehalten, sodass eine stabile Atmosphäre gewährleistet war.

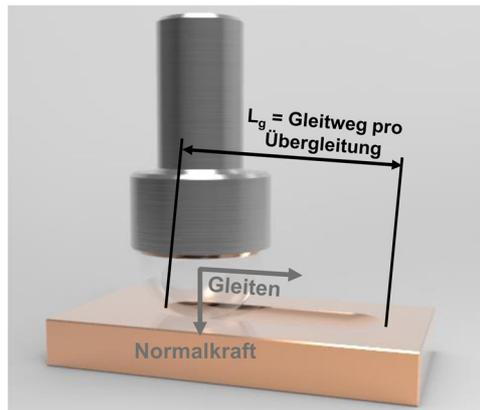


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Gleitwegs pro Übergleitung  $L_g$ .

Die späten Stadien der tribologischen Last wurden an polykristallinem und einkristallinem Kupfer ( $\pm < 0\bar{1}1 >$  Gleitrichtung), sowie reinen Kupferoxiden untersucht. Für alle Versuche wurde eine Gleitgeschwindigkeit von 0,5 mm/s, ein Weg von 12 mm, 5.000 Zyklen und der Versteller M-404.2DG gewählt. Dies diente der besseren Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten [98], [121]. 5.000 Zyklen wurden gewählt, da polykristallines Kupfer noch bis knapp zu dieser Anzahl einen Einlauf des Reibungskoeffizienten aufwies [122]. Zusätzlich wurde zur Untersuchung der sehr späten Stadien eine polykristalline Probe mit 10.000 Zyklen beansprucht.

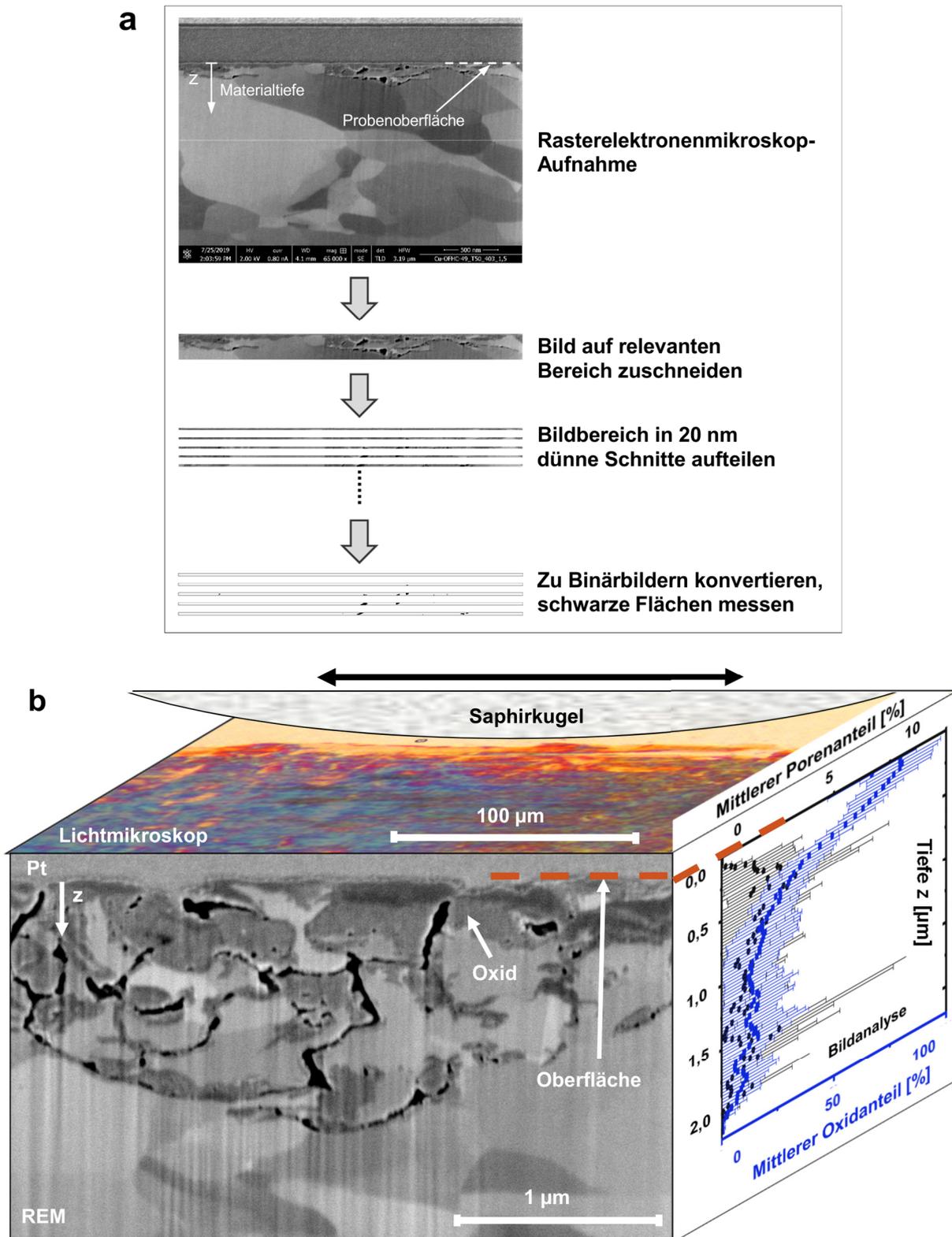
Zur Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften wurde zunächst der mittlere Reibungskoeffizient ( $\mu$ ) für jeden Zyklus ermittelt. Die Verschleißspur wurde mittels eines 3D-Konfokalmikroskops vom Typ PL $\mu$  Neox (Fa. SensoFar, Barcelona, Spanien) untersucht (siehe Abbildung 3.1b).

### 3.3 Methoden der Mikrostrukturcharakterisierung und chemischer Analytik

Die verwendeten Charakterisierungsmethoden dienen zur Ermittlung von mikrostrukturellen und chemischen Änderungen in der Verschleißspur durch die tribologische Last. Aufgrund der

geringen Dimensionen der hier beobachteten erzeugten Oxide (wenige nm bis max. 1,5  $\mu\text{m}$ ) war eine hohe laterale Auflösung der verwendeten Charakterisierungsmethoden notwendig. Die meisten Ergebnisse wurden daher mittels der hochauflösenden Methoden **Rasterelektronenmikroskopie** (REM) oder **Transmissionselektronenmikroskopie** (TEM) erzeugt. Eine weitere Herausforderung war die orts aufgelöste Detektierung vom leichten Element Sauerstoff, was mittels **Atomsondentomographie** (APT) gelang. Sofern nicht anders gekennzeichnet wurden alle dargestellten Verschleißspuren nach Versuchsende in der Mitte der Spur im Querschnitt senkrecht zur Oberfläche und parallel zur Gleitrichtung analysiert (siehe Abbildung 3.1a+c). Hier konnte davon ausgegangen werden, dass die Gleitgeschwindigkeit konstant war.

**Mikrostrukturanalyse.** Die Mikrostruktur der Kupferproben wurde zunächst mittels des fokussierten Ionenstrahl / Rasterelektronen Mikroskops Helios NanoLab<sup>TM</sup> DualBeam<sup>TM</sup> 650 (FEI, ThermoFisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) untersucht. Der Materialabtrag für die Querschnitte und TEM-Lamellen wurde mittels Ionenstrahlabtrag erzielt. Die Probenoberflächen wurden durch zwei Platinschichten (Elektronen- und Ionenstrahl) vor Beschädigung durch die Galliumionen geschützt (Abbildung 3.1c). Die TEM-Lamellenpräparation erfolgte nach [124]. Die anschließende Bildgebung erfolgte im STEM Modus, bei dem die Probe vom Elektronenstrahl durchstrahlt wurde (30 kV, 100 pA). Besonders für die Detektion von chemischen Unterschieden eignet sich hier der HAADF-Bildmodus (engl: *high angle anular dark field*), welcher aufgrund von Ordnungszahlunterschieden chemische Kontraste darstellen kann. Für die Bestimmung der Oxiddicken wurde die maximale Dicke pro Querschnittsaufnahme gemessen. Pro Probe wurde ein Querschnitt erzeugt und die Dicke an 7 – 11 Sekundärelektronenbildern innerhalb des Schnitts gemessen und anschließend gemittelt. Die Werte wurden zuletzt für die 52°- Probendrehung bei Bildaufnahme auf die echte Länge korrigiert. Des Weiteren wurde eine automatische Bildanalyse mittels ImageJ (NIH, Bethesda, Maryland, USA) an vier Querschnittsbildern pro Probe der Reihe IV (Probentemperatur) durchgeführt (Abbildung 3.3). Zunächst wurde das Sekundärelektronenbild auf die relevante Stelle zurechtgeschnitten (Abbildung 3.3a) bevor dieses wiederum in 20 nm dünne Schnitte aufgeteilt wurde. Nach einer Konvertierung zu Binärbildern wurde der Anteil der schwarzen Bereiche der Gesamtfläche des Schnitts bestimmt. Der Schwellwert für die Konvertierung wurde für die Poren und Oxide separat gewählt. Die Genauigkeit wird in Abschnitt A.1 diskutiert. Das Ergebnis ist der Verlauf des Oxid- bzw. Porenanteils über der Materialtiefe (Abbildung 3.3b).



**Abbildung 3.3:** (a) Vorgehen bei der ImageJ-Bildauswertung von REM-Querschnittsbildern nach [125]. Ermittlung des Poren- und Oxidanteils über der Materialtiefe  $z$ . (b) Schematische Darstellung des Ergebnis der quantitativen Bildanalyse einer 100 °C-Probe. Das REM-Bild in (b) ist [125] entnommen.

**Chemische Analyse. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)** wurde mittels eines 200 kV Transmissionselektronenmikroskops (TEM) des Typs FEI Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) durchgeführt, welches mit einem ChemiSTEM System (FEI) mit vier Siliziumdriftdetektoren (Bruker) ausgestattet ist. Dafür wurde der rasternde STEM-Modus verwendet, welcher gleichzeitig eine Bildgebung ermöglichte. Die Messzeit des EDX-Mappings zur Untersuchung der Elemente im oberflächennahen Bereich betrug 10 – 25 Minuten, während gleichzeitig ein möglicher Drift automatisch mittels Kreuzkorrelation von Referenzbildern korrigiert wurde. Die maximale laterale Auflösung betrug ca. 1 nm.

**Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl. *electron energy loss spectroscopy*)** wurde mittels FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 TEM (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), ausgestattet mit einem Gatan imaging filter Tridiem HR 865 (Gatan Inc., Pleasanton, USA), durchgeführt. Elektronenenergieverlustspektren wurden im STEM-Modus mit einer Dispersion von 0,5 eV pro Kanal bei 300 keV Primärelektronenenergie mit der Gatan CCD Kamera UltraScan 1000P aufgenommen. Der Durchmesser des Elektronenstrahls betrug etwa 0,5 nm und der Konvergenzwinkel (engl. *convergence semi-angle*) war 14 mrad. Die Energieauflösung wurde vom Maximum der Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) des Nullverlust-Peaks ermittelt und betrug etwa 0,8 eV. Die DigitalMicrograph Software (Gatan) wurde für die Aufnahme und Verarbeitung der Spektren verwendet. Mehrere Spektren mit einer individuellen Messzeit von 1 s im Bereich zwischen 450 – 1450 eV wurden integriert, um die O-K-Kante (532 eV) und Cu-L<sub>23</sub>-Kante bei 931 eV zu bestimmen. Zusätzlich wurden Details der Nahkantenfeinstrukturanalyse (engl. *energy loss near edge structure*, ELNES) der O-K-Kante untersucht indem Spektren mit 0,03 eV Dispersion in Bereich zwischen 525 und 585 eV gemessen wurden.

**Atomsondentomographie (engl. *atom probe tomography*, kurz APT)** erfolgte mittels des Geräts Local Electrode Atom Probe (LEAP) 5000XR' (Cameca, Gennevilliers Cedex, Frankreich). Vor der Probenpräparation wurde die Oberfläche mit Chrom beschichtet, da dieses ein geringeres Evaporationspotential im Vergleich zu Platin aufwies. Die Proben wurden im Wesentlichen analog zur TEM-Lamellenpräparation hergestellt. Statt der länglichen Form der Lamellen wurden runde Spitzen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm an der Spitze hergestellt (Abbildung 3.1c). Die Messungen wurden im Lasermodus mit einer Proben temperatur von 60 K durchgeführt. Die weiteren Parameter waren: 200 kHz Pulsrate, 40 pJ Pulsenergie, Detektionsrate von 0,5 – 1 % und einer Detektionseffizienz von ~ 57 %. Hierdurch war eine orts aufgelöste, chemische Analyse der oberflächennahen Bereiche erreichbar.

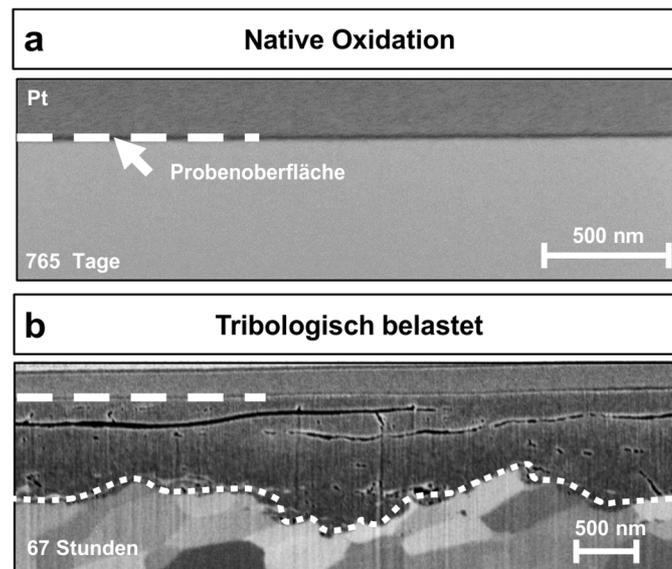
Eine Saphirkugel wurde mittels **Röntgenphotoelektronenspektroskopie** (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, kurz XPS) in einem XPS-Spektrometer des Typs PHI 5000 Versaprobe II (ULVAC-PHI, Japan) untersucht. Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung wurden mittels zwischengeschalteter Sputter-Vorgängen mit Argonionen ermittelt.

## 4. Ergebnisse

Der Ergebnissteil dieser Arbeit unterteilt sich in drei Abschnitte. In Abschnitt 4.1 wird die Tribooxidation zunächst mit der nativen Oxidation verglichen. In Abschnitt 4.2 und 4.3 werden die Einflussfaktoren Zeit und Temperatur auf die Tribooxidation untersucht. Die Variation der Zeit und Temperatur wurden gewählt, da beide bekanntlich einen großen Einfluss auf Diffusionsprozesse haben, von denen vermutet wird, dass sie der Tribooxidation zugrunde liegen. Die konstant gehaltenen Parameter für jede Versuchsreihe sind in Tabelle 3 zusammengefasst und hier nicht extra erwähnt.

### 4.1 Vergleich von nativer Oxidation und Tribooxidation

Der Vergleich zweier genau gleich präparierter polykristalliner Kupferproben nach unterschiedlichen Beanspruchungen ist in Abbildung 4.1 in REM-Querschnitts-Aufnahmen dargestellt. Die mittels Platinschichten geschützten Probenoberflächen sind mit einer gestrichelten Linie markiert. Die Probe in Abbildung 4.1a wurde zirka zwei Jahre unbelastet an Luft unter Umgebungsbedingungen gelagert, während die Probe in Abbildung 4.1b tribologisch belastet wurde (0,1 mm/s, 12 mm, 1.000 Zyklen, RT). Im zweiten Fall hat sich innerhalb der 67 Stunden Versuchsdauer unter ähnlicher Atmosphäre eine bis zu 1,4 µm dicke Oxidschicht gebildet. Das Oxid ist deutlich durch den dunklen Kontrast vom reinen Kupfer unterscheidbar und mittels gepunkteter Linie abgetrennt. Auch in lichtmikroskopischen Aufnahmen der Verschleißspur nach tribologischer Last (1.000 Zyklen, 1,5 mm/s) zeigt sich eine Verdunkelung, was auf Oxidbildung hindeutet (Abbildung 3.1b). Im unbelasteten Versuch in Abbildung 4.1a war innerhalb der Auflösungsgrenzen der REM-Aufnahmen keine Oxidschicht erkennbar. Eine beschleunigende Wirkung der tribologischen Last auf die Oxidation wird unmittelbar erkennbar.



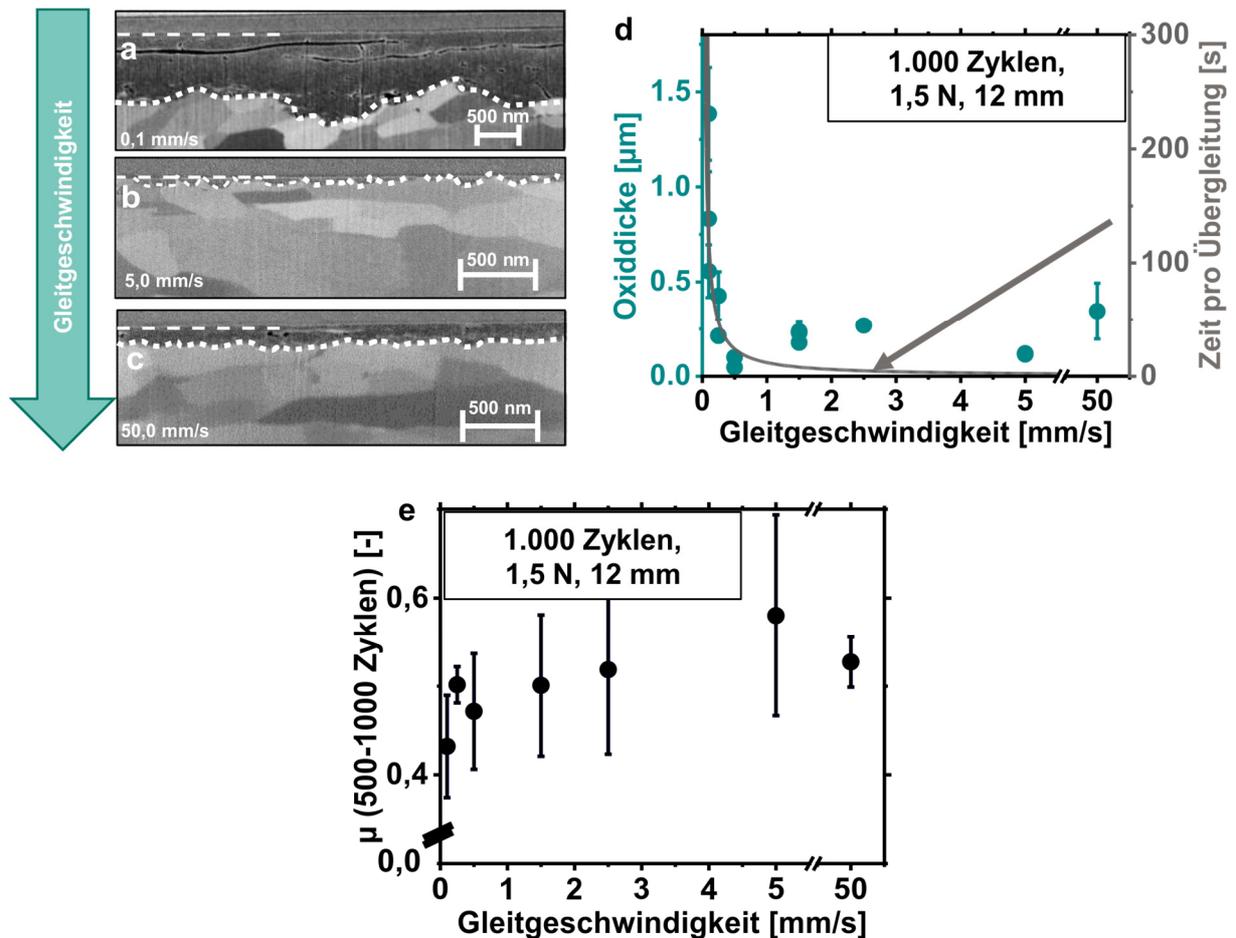
**Abbildung 4.1:** Vergleich nativer mit tribologisch-induzierter Oxidation bei Raumtemperatur. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gleich präparierten polykristallinen Kupferproben nach (a) 765 Tagen an Luft ( $\sim 42 \pm 9\%$  RH) und (b) tribologischer Last nach 1.000 Zyklen mit 0,1 mm/s, und  $50 \pm 3\%$  RH.

## 4.2 Zeitlicher Einfluss auf die Tribooxidation

Die experimentelle Untersuchung des Zeiteinflusses auf die Tribooxidation unterteilt sich in die Gleitgeschwindigkeit, Gleitweg, Expositionszeit und spätere Stadien der tribologischen Belastung (hohe Zyklenzahlen und Kupferoxide). Durch die Wahl dieser Variablen als Versuchsparameter konnte ein größtmögliches Spektrum an zeitlichen Einflussfaktoren untersucht werden: Es konnte sowohl der Einfluss der Zyklenzahl, als auch der Einfluss der Zeit zwischen den Übergleitungen, sowie nach Wegnahme der tribologischen Last beobachtet werden. Diese Versuchsreihe ermöglicht eine umfassende Betrachtung der Mechanismen der Tribooxidation.

**Gleitgeschwindigkeit und Gleitweg.** Zunächst wird der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit auf die Tribooxidation untersucht. Hierzu wurden alle sonstigen Parameter konstant gehalten, um ausschließlich diesen Einfluss zu ermitteln. Bewusst wurde der Gleitweg pro Übergleitung konstant gehalten und damit in Kauf genommen, dass sich die Versuchsdauer für verschiedene Geschwindigkeiten ändert (Reihe I). Um genau dieses Wechselspiel zu untersuchen, wurde anschließend in einer zweiten Versuchsreihe die Geschwindigkeit konstant gehalten und der Gleitweg pro Übergleitung geändert (Reihe II), was in einem geringeren Gesamtgleitweg resultierte.

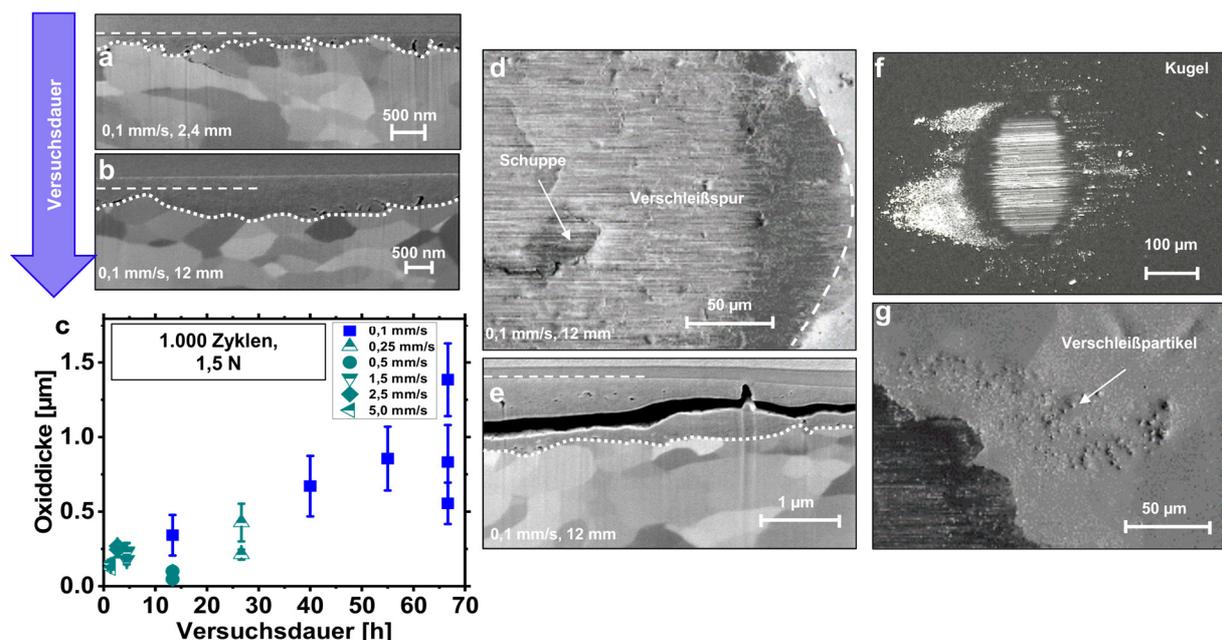
Abbildung 4.2 zeigt den Einfluss der Gleitgeschwindigkeit auf die Tribooxidation bis 50 mm/s. Exemplarisch sind drei REM-Querschnitte für 0,1, 5,0 und 50,0 mm/s dargestellt (Abbildung 4.2a-c). Zunächst ist festzuhalten, dass unterschiedliche Geschwindigkeiten in unterschiedlichen Oxiddicken resultieren. Die größten Oxiddicken, mit einer kompletten Bedeckung der Oberfläche, ergeben sich für die geringste Gleitgeschwindigkeit ( $\sim 1,4 \mu\text{m}$ , siehe auch Abbildung 4.2d). Für eine Quantifizierung der Oxiddicken ist die mittlere maximale Oxiddicke über der Gleitgeschwindigkeit in Abbildung 4.2d dargestellt. Zusätzlich ist die Zeit für eine Übergleitung dargestellt. Für sehr geringe Gleitgeschwindigkeiten  $< 0,5 \text{ mm/s}$  folgt die Oxiddicke diesem Kurvenverlauf. Im Bereich von  $0,5 - 5,0 \text{ mm/s}$  liegt eine Oxiddicke zwischen  $0,1$  und  $0,25 \mu\text{m}$  vor und steigt für  $50,0 \text{ mm/s}$  auf ca.  $0,6 \mu\text{m}$  an. Abbildung 4.2e repräsentiert den Verlauf des mittleren Reibungskoeffizienten für die letzten 500 Zyklen über der Gleitgeschwindigkeit. Dieser nimmt leicht von im Mittel ca.  $0,42$  für  $0,1 \text{ mm/s}$  auf  $0,52$  für  $50 \text{ mm/s}$  zu.



**Abbildung 4.2:** Einfluss der Gleitgeschwindigkeit von 0,1 bis 50,0 mm/s auf die Oxiddicke und den Reibungskoeffizienten. (a-c) Querschnitts-REM-Aufnahmen für 0,1, 5,0 und 50,0 mm/s. (d) Quantifizierung der Oxiddicke, mittlere maximale Oxiddicke und Zeit pro Übergleitung mit steigender Gleitgeschwindigkeit, jeder Datenpunkt repräsentiert einen Versuch. (e) Mittlerer Reibungskoeffizient für 500 – 1.000 Zyklen. Jeder Datenpunkt stellt den Mittelwert von 2 – 3 Versuchen dar.

Eine Variation der Gleitgeschwindigkeit bei konstantem Gleitweg resultiert unmittelbar in unterschiedlichen Versuchsdauern. Um den zeitlichen Einfluss von der Geschwindigkeit klar trennen zu können, wurden Versuche mit konstanter Gleitgeschwindigkeit von 0,1 mm/s aber verschiedenen Gleitwegen (2,4, 7,2, 9,9 und 12 mm pro Übergleitung) durchgeführt (Abbildung 4.3). Hieraus ergaben sich unmittelbar verschiedene Versuchsdauern bei konstanter Geschwindigkeit. Trotz unterschiedlich langem Gesamtgleitweg war, dank gleicher Zyklenzahl, immer dieselbe Anzahl an Übergleitungen garantiert.

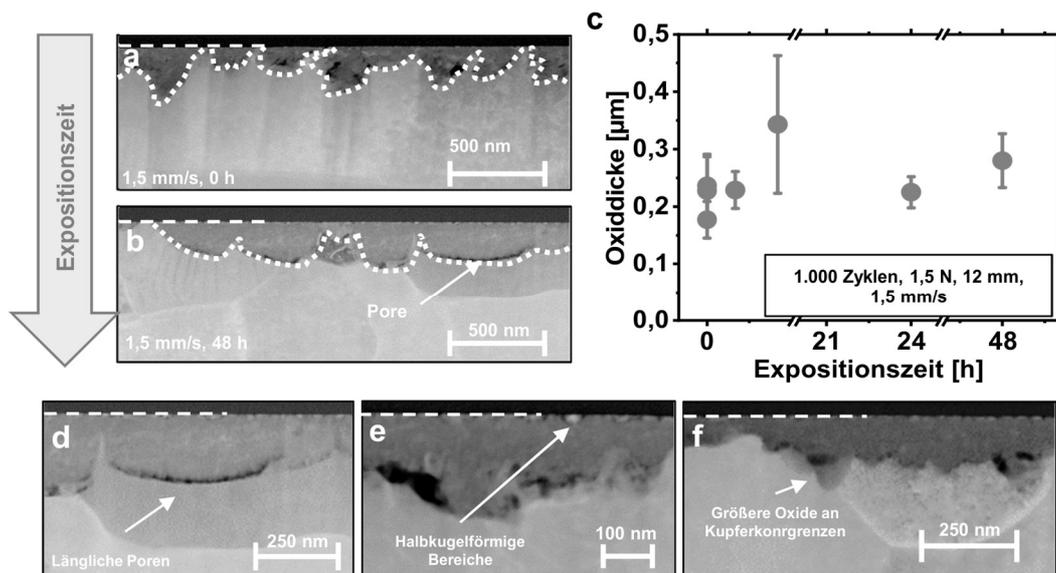
Exemplarisch sind zwei REM-Querschnitte für 2,4 und 12 mm in Abbildung 4.3a+b dargestellt. Längere Versuchsdauern führten zu größeren Oxiddicken (beispielsweise  $\sim 0,35 \mu\text{m}$  für 13 h und  $\sim 0,9 \mu\text{m}$  für 55 h). Des Weiteren wurden die Oxiddicken über der Versuchsdauer in Abbildung 4.3c aufgetragen (blaue Werte). Zusätzlich wurden alle Versuche aus Abbildung 4.2d für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten hinzugefügt (grüne Werte). Aus Abbildung 4.3a-c ist ersichtlich, dass die Oxiddicke mit steigender Versuchsdauer nahezu linear zunimmt.



**Abbildung 4.3:** Einfluss der Versuchsdauer auf die Oxiddicke (a-c) und auftretende Verschleißerscheinungen für 67 h Versuchsdauer (d-e). (a,b) Querschnitts-REM-Aufnahmen für 2,4 und 12 mm Gleitweg, (c) Quantifizierung der Oxiddicke, mittlere maximale Oxiddicke mit steigender Versuchsdauer, jeder Datenpunkt repräsentiert einen Versuch. Um die Wichtigkeit der Versuchsdauer zusätzlich hervorzuheben, wurden die Daten aus Abbildung 4.2d zusätzlich in (c) dargestellt (grüne Daten), diesmal jedoch über der Versuchszeit. (d,e,g) REM-Aufnahmen von auftretenden Verschleißerscheinungen für 12 mm Gleitweg. (d) REM-Draufsicht auf das Ende der Verschleißspur mit Schuppenbildung; (e) REM-Querschnitt in der Mitte der Spur mit Rissbildung; (f) lichtmikroskopische Aufnahme einer Saphirkugel mit Verschleißpartikeln und (g) Verschleißpartikel am Ende der Verschleißspur (REM).

Die beiden Ausreißer für 67 Stunden können damit erklärt werden, dass bei sehr dicken Oxidschichten bereits Risse innerhalb dieser Schicht entstanden sind, wodurch es zur Bildung von Verschleißpartikeln sowie Schuppen kommt (Abbildung 4.3d-g). Durch die Verschleißerscheinungen wird die gemessene Oxiddicke daher wahrscheinlich verringert und die tatsächlich entstandene Dicke unterschätzt.

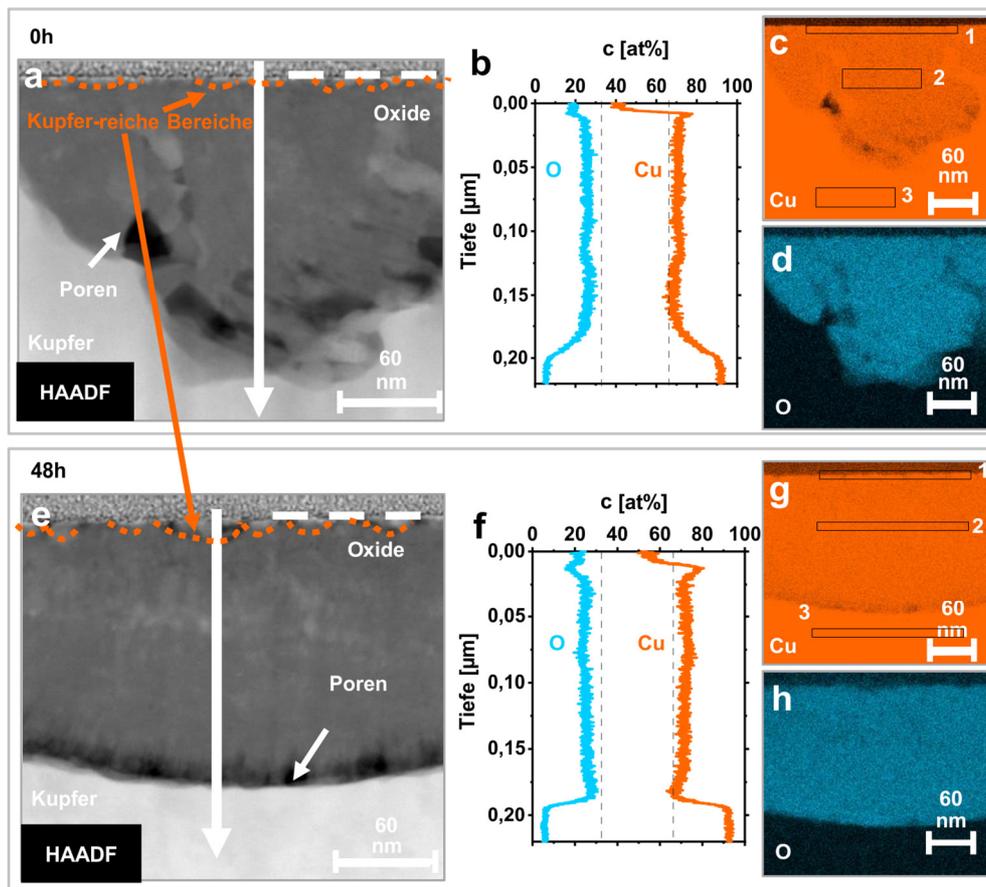
**Expositionszeit.** Nach Wegnahme der tribologischen Last können Oberflächen trotzdem weiter der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt sein. Es ist daher denkbar, dass durch tribologische Last geprägte Oberflächen nun weiter an Luft oxidieren. Vor allem für oxidierende Metalle wie Kupfer ist dies naheliegend. Zur Untersuchung dessen wurden belastete Proben nach der Wegnahme der tribologischen Last gezielt weiter der kontrollierten Atmosphäre ausgesetzt (1, 2,5, 24 und 48 h). Beispielhaft sind zwei HAADF-STEM Aufnahmen für 0 und 48 h in Abbildung 4.4a+b dargestellt. Im Vergleich zu Hell- und Dunkelfeldaufnahmen liefert der HAADF-Modus einen Kontrast durch den Unterschied in der Atommasse eines Materials und eignet sich daher ideal für die Unterscheidung verschiedener chemischer Zusammensetzungen. Zusammen mit Abbildung 4.4c ist erkennbar, dass die Oxiddicke für längere Expositionszeiten im Mittel zwischen 0,2 und 0,35  $\mu\text{m}$  ohne klar erkennbaren Trend schwankt. Bei genauerem Vergleich von Abbildung 4.4a+b fällt auf, dass die Oxide direkt nach Versuchsende eher schichtartige Strukturen aufweisen, während nach 48 h Expositionszeit homogenere Oxide vorliegen. Beide Aufnahmen zeigen Poren an der Metall/Oxid-Grenzfläche.



**Abbildung 4.4:** Einfluss der Expositionszeit auf die Oxiddicke. (a,b) HAADF-STEM Aufnahmen für 0 und 48 h. (c) Quantifizierung der Oxiddicke mit steigender Expositionszeit, jeder Datenpunkt repräsentiert einen Versuch. (d-g) HAADF-STEM Aufnahmen nach 48 h mit interessanten Strukturen: (d) längliche Poren an der Metall/Oxid-Grenzfläche, (e) halbkugelförmige Bereiche im oberflächennahen Bereich und (f) größere Oxide an Kupferkongregenzen.

Vergrößerungen interessanter Bereiche in Abbildung 4.4b sind in Abbildung 4.4d-g dargestellt. Neben länglichen Poren an der Metall/Oxid-Grenzfläche (Abbildung 4.4d), sind halbkugelförmige Bereiche im oberflächennahen Bereich erkennbar (Abbildung 4.4e). Zuletzt zeigt Abbildung 4.4f kleine Ausbauchungen der Oxide an Kupferkorngrenzen.

Um zu prüfen, ob sich durch die Exposition an Luft etwas an der chemischen Zusammensetzung der Oxide geändert hat, wurden TEM - EDX Messungen der Proben nach 0 und 48 h Expositionszeit durchgeführt (Abbildung 4.5). Entlang der weißen Pfeile in den HAADF-Aufnahmen der Oxide (Abbildung 4.5a+e) wurden die in Abbildung 4.5b+f dargestellten Konzentrationstiefenprofile für Kupfer und Sauerstoff gemessen. Die gestrichelte Linie repräsentiert die  $\text{Cu}_2\text{O}$  Zusammensetzung. Beide Verläufe zeigen eine ähnliche Sauerstoff (21 - 24 at%) und Kupferkonzentration innerhalb der Oxide (76 - 79 at%) sowie ähnliche Tiefenverläufe (siehe auch Tabelle 4). Die Sauerstoffkonzentration im Kupfervolumen unterhalb des Oxides beträgt 3 - 4 at%. Die Exposition hatte somit keinen erkennbaren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Oxide. Die EDX-Mappings für Sauerstoff und Kupfer in Abbildung 4.5c+d und g+h zeigen die klare Abtrennung der Oxide vom Volumen. In den markierten Bereichen wurden die in Tabelle 4 dargestellten Messungen vorgenommen. Auffällig – sowohl in den Linienprofilen als auch Flächenmessungen in verschiedenen Tiefen (Tabelle 4) – ist die erhöhte Kupferkonzentration direkt an der Oberfläche. Dort findet sich ein Wert von ca. 85 at% Cu gegenüber dem Oxidvolumen mit ( $\sim 76 - 79$  at% Cu). Aus diesem Grund wurden diese halbkugelförmigen kupferreichen Bereiche in Abbildung 4.5a+e orange markiert.

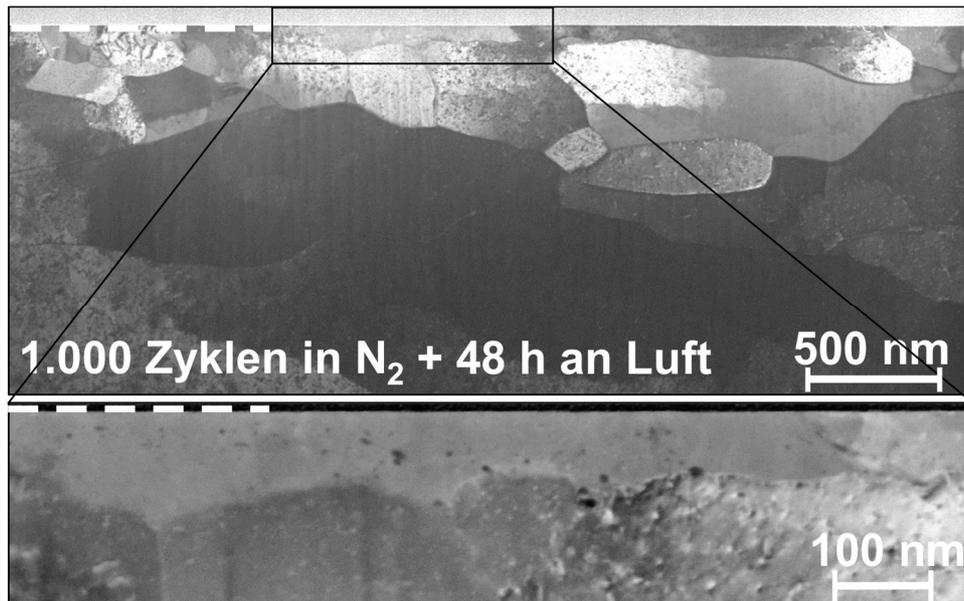


**Abbildung 4.5:** Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oxide mit steigender Expositionszeit. TEM-EDX nach 0 h (a-d) und 48 h (e-h) Expositionszeit. (a+e) HAADF STEM-Bilder; (b+f) Konzentrations-Tiefen-Profile für Kupfer (orange) und Sauerstoff (blau); Die gestrichelten Linien markieren eine  $\text{Cu}_2\text{O}$  Zusammensetzung. (c,d,g,h) EDX-Mappings für Kupfer und Sauerstoff. Die in (c+g) markierten Bereiche wurden quantitativ analysiert (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** TEM-EDX-Analyse der in Abbildung 4.5c+g markierten Bereiche nach 0 und 48 h Expositionszeit.

Expositionszeit [h]	0		48	
Konzentration [at%]	Kupfer	Sauerstoff	Kupfer	Sauerstoff
<b>Bereich 1</b>	84	16	85	15
<b>Bereich 2</b>	76	24	79	21
<b>Bereich 3</b>	96	4	98	2

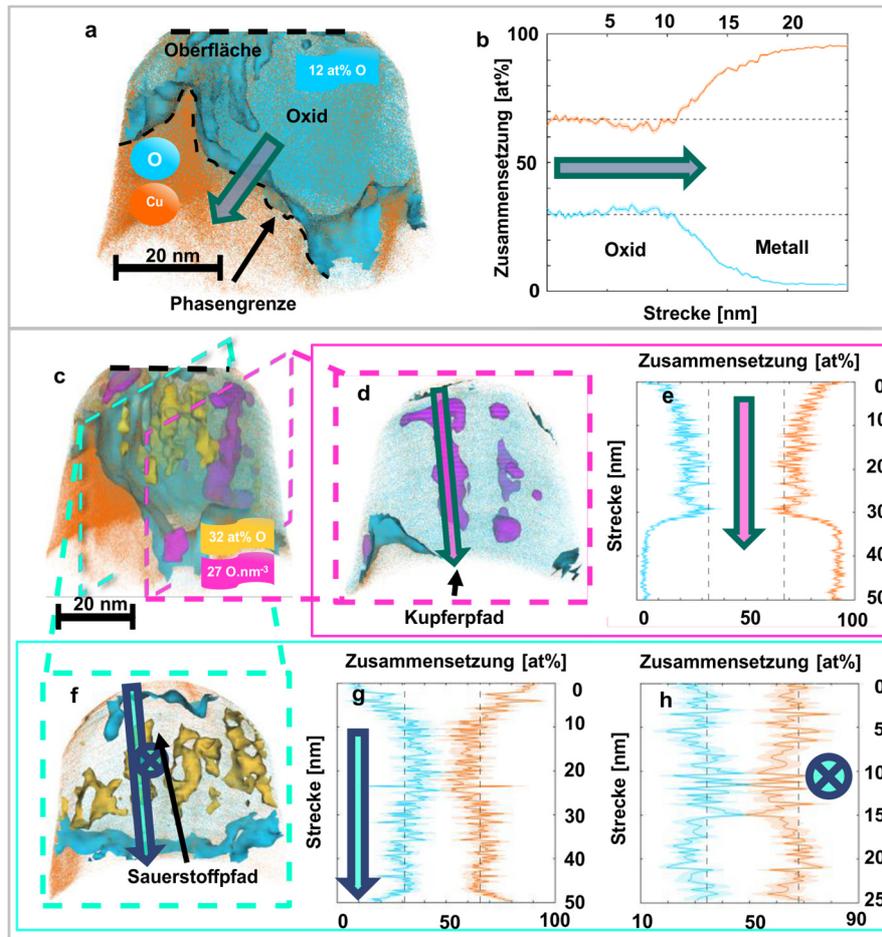
Um zusätzlich den Einfluss der Umgebungsbedingungen während der tribologischen Last zu ermitteln, wurde eine Probe in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre belastet (1.000 Zyklen) und anschließend 48 h an Luft exponiert (Versuchsreihe V). Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis anhand einer HAADF-STEM-Aufnahme: Trotz tribologischer Beanspruchung ist kein Oxid im oberflächennahen Bereich erkennbar.



**Abbildung 4.6:** HAADF-STEM-Aufnahmen eines Versuchs nach 1.000 Zyklen in Stickstoffatmosphäre und anschließender Exposition für 48 h an Luft nach Wegnahme der tribologischen Last.

**APT-Analyse eines Kupfer-Einkristalls nach 5.000 Zyklen.** Sämtliche vorher dargestellten Ergebnisse wurden nach 1.000 Zyklen ermittelt. Um Einblicke in die Mechanismen der späten Stadien unter tribologischer Last zu erhalten, wurde eine hochaufgelöste chemische Analyse eines Einkristalls mittels APT nach 5.000 Zyklen durchgeführt (0,5 mm/s, 12 mm, RT, Luft, 50% RH, Abbildung 4.7). Ein Einkristall mit [111]-Ebenennormale wurde gewählt, um die Oberflächenoxidation so gering wie möglich zu halten [120]. Des Weiteren konnte so der Einfluss von Korngrenzen in den sehr frühen Stadien der Oxidation vernachlässigt werden.

Abbildung 4.7a-c zeigen die dreidimensionale Rekonstruktion des Ausschnitts eines halbkugelförmigen Oxids, zusammen mit Iso-Oberflächen, welche die Metall/Oxid-Grenzfläche darstellen. Außerdem sind zwei tubuläre Strukturen unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt, die von der Oberfläche ins Volumen reichen (Abbildung 4.7c). Die schützende Chromschicht ist für eine bessere Darstellung absichtlich nicht gezeigt. Das Konzentrationsprofil in Abbildung 4.7b zeigt eine im Mittel nahezu 2:1 Stöchiometrie von Kupfer und Sauerstoff innerhalb des Oxids. Die gestrichelten Linien entsprechen der mittleren Zusammensetzung innerhalb des Oxids, weit von der Grenzfläche entfernt und damit nahezu einer  $\text{Cu}_2\text{O}$  Zusammensetzung. Die Metall/Oxid-Grenzfläche ist leicht an Kupfer verarmt. Ausgehend von der Metall/Oxid-Grenzfläche weist die Sauerstoffkonzentration einen Abfall von  $\sim 33$  at% auf  $\sim 3$  at% über eine Strecke von etwa 20 nm auf. Der Kupferkonzentrationsverlauf verhält sich genau umgekehrt.

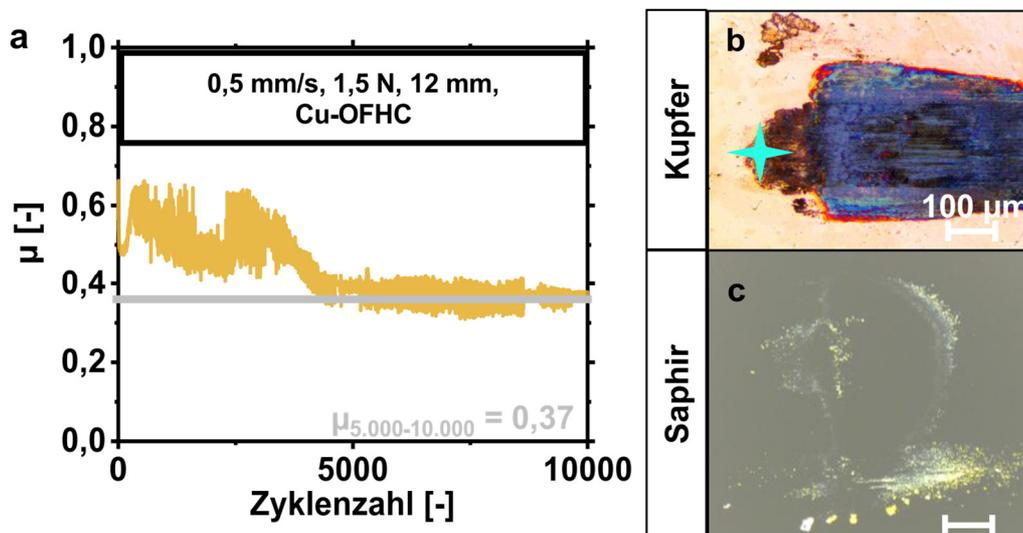


**Abbildung 4.7:** APT-Analyse in der Verschleißspurmitte eines Kupfer-Einkristalls nach 5.000 Zyklen. (a) Dreidimensionale Rekonstruktion eines Kupferoxids mit Kupferatomen in orange und Sauerstoffatomen in blau. (b) Eindimensionales Profil über die Grenzfläche des halbkugelförmigen Oxids und die Kupfermatrix, die gestrichelte Linie markiert die mittlere Zusammensetzung im Profil weit weg von der Grenzfläche. (c) Eine Iso-Fläche zeigt die scharfe Grenzfläche zwischen Oxid und Metall; zwei weitere Iso-Flächen zeigen tubuläre Strukturen im Oxid. (d) Schnitt durch das Tomogramm, das einen kupferreichen Pfad zeigt, abgegrenzt durch eine Iso-Punkt-Dichte-Fläche, welche einen besseren Kontrast liefert und (e) eindimensionales Profil entlang des Pfads in (d). Die gestrichelte Linie markiert die Zusammensetzung für  $\text{Cu}_2\text{O}$ . (f) Der Schnitt durch das Tomogramm zeigt einen sauerstoffreichen Pfad, abgegrenzt durch eine 32 at% Iso-Fläche und ein eindimensionales Profil entlang (g) und durch den Pfad (h). Die gestrichelten Linien repräsentieren eine  $\text{Cu}_2\text{O}$  Zusammensetzung.

Abbildung 4.7d+e zeigen einen kupferreichen röhrenartigen Pfad. Zur Vereinfachung sind alle APT-Ergebnisse mit Sauerstoff-Iso-Flächen visualisiert. Jedoch ist der Verlauf der Kupferkonzentrationen umgekehrt analog zur Sauerstoffkonzentration. Die Kupferkonzentration nimmt kontinuierlich, von etwa 60 at% an der Metall/Oxid-Grenzfläche bis fast 100 at% an der Oberfläche, zu - bei gleichzeitiger Abnahme des Sauerstoffs (Abbildung 4.7e). Im Volumen unterhalb des Oxids beträgt die Sauerstoffkonzentration  $< 5$  at%. Ein 5 nm dünner Schnitt durch die Daten in Abbildung 4.7a ist, zusammen mit einem Profil entlang eines Pfads, mit bis zu 40 at% im Kern angereicherten Sauerstoff, in Abbildung 4.7f dargestellt. In Abbildung 4.7g+h sind die Konzentrationsprofile entlang und quer zum sauerstoffreichen Pfad zu erkennen. Zwischen 10 und 30 nm Tiefe beträgt die Sauerstoffkonzentration ( $\sim 40$  at%) und liegt damit höher

als die 33 at% für eine  $\text{Cu}_2\text{O}$  Zusammensetzung. Auch hier steigt die Kupferkonzentration zur Oberfläche hin bis auf knapp 90 at% an – analog zu den TEM-EDX Ergebnissen in Abbildung 4.5. Zur Bestätigung, dass diese Strukturen öfter auftreten, befindet sich ein zusätzlicher Datensatz mit einer weiteren sauerstoffreichen Struktur in Abbildung A.5d.

**10.000 Zyklen.** Für die Untersuchung noch längerer Zeiten und somit späten Stadien unter tribologischer Belastung wurde ein Polykristall mit 10.000 Zyklen belastet (0,5 mm/s, 12 mm, Abbildung 4.8). Der mittlere Reibungskoeffizient pro Zyklus mit steigender Zyklenzahl ist in Abbildung 4.8a dargestellt. Innerhalb der ersten 3.000 Zyklen schwankt dieser zwischen 0,40 und 0,70 und sinkt anschließend auf einen nahezu konstanten Verlauf mit einem Wert von im Mittel 0,37 (gemittelt für 5.000 – 10.000 Zyklen). Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben zeigen die Kupferprobe und Saphirkugel (Abbildung 4.8b+c) nach Versuchsende. Die Verschleißspur in Kupfer hat sich blau-violett verfärbt; auf beiden Probekörpern finden sich gelbliche Verschleißpartikel. EDX-Messungen am blauen Stern in Abbildung 4.8b ergeben eine Verschleißpartikelzusammensetzung von bis zu  $2 \pm 1$  at% Aluminium neben  $21 \pm 10$  at% Sauerstoff und  $77 \pm 12$  at% Kupfer.

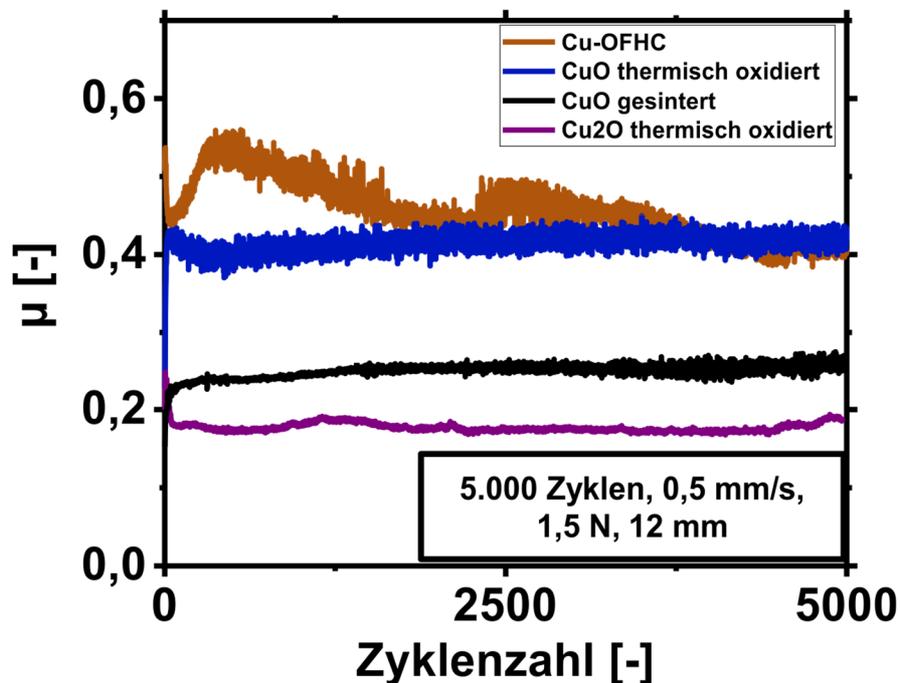


**Abbildung 4.8:** Langzeitversuch über 10.000 Zyklen an einem Kupferpolykristall bei 0,5 mm/s [122]. (a) Reibungskoeffizient über der Zyklenzahl; die graue Linie repräsentiert den mittleren Reibungskoeffizienten für die letzten 5.000 Zyklen. Lichtmikroskopische Aufnahmen der (b) Kupferprobe und (c) Saphirkugel. Verfärbung der Verschleißspur und Verschleißpartikelbildung erkennbar. Der Stern in (b) markiert die Position einer EDX-Messung.

**Reine Kupferoxide.** Repräsentativ für die sehr späten Stadien der Tribooxidation von Kupfer sind reine Kupferoxide. Hier wurde untersucht, wie das tribologische Verhalten von Kupfer bei vollständiger Oxidation der Oberfläche wäre. Dazu wurden drei verschieden hergestellte Oxide verwendet: gesintertes  $\text{CuO}$  ( $\text{CuO-S}$ ) und thermisch oxidiertes  $\text{CuO}$  ( $\text{CuO-TO}$ ) sowie  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Unter Gleiten bei Raumtemperatur wurde im vorliegenden Kontakt bisher nur die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  beobachtet [98]. Für höhere Temperaturen (100 – 150 °C, siehe Abschnitt 5.2.5) wurde jedoch auch  $\text{CuO}$  gefunden. Daher war die Verwendung beider Oxide naheliegend.

Die Oxide wurden mit 5.000 Zyklen belastet (0,5 mm/s, 12 mm) und mit polykristallinem Kupfer verglichen. Die gemittelten Reibungskoeffizienten von jeweils zwei Versuchen über der Zyklenzahl sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Alle Oxide zeigen einen nahezu konstanten Reibungskoeffizienten direkt von Versuchsbeginn an. Dabei ist der Reibungskoeffizient von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit knapp 0,2 am geringsten. Das gesinterte  $\text{CuO}$  weist einen mittleren Wert von ~ 0,22 und das thermisch oxidierte  $\text{CuO}$  von etwa 0,4 auf. Für Zyklenzahlen < 4.000 weisen alle Oxide einen geringeren Reibungskoeffizienten als das hochreine Kupfer auf.



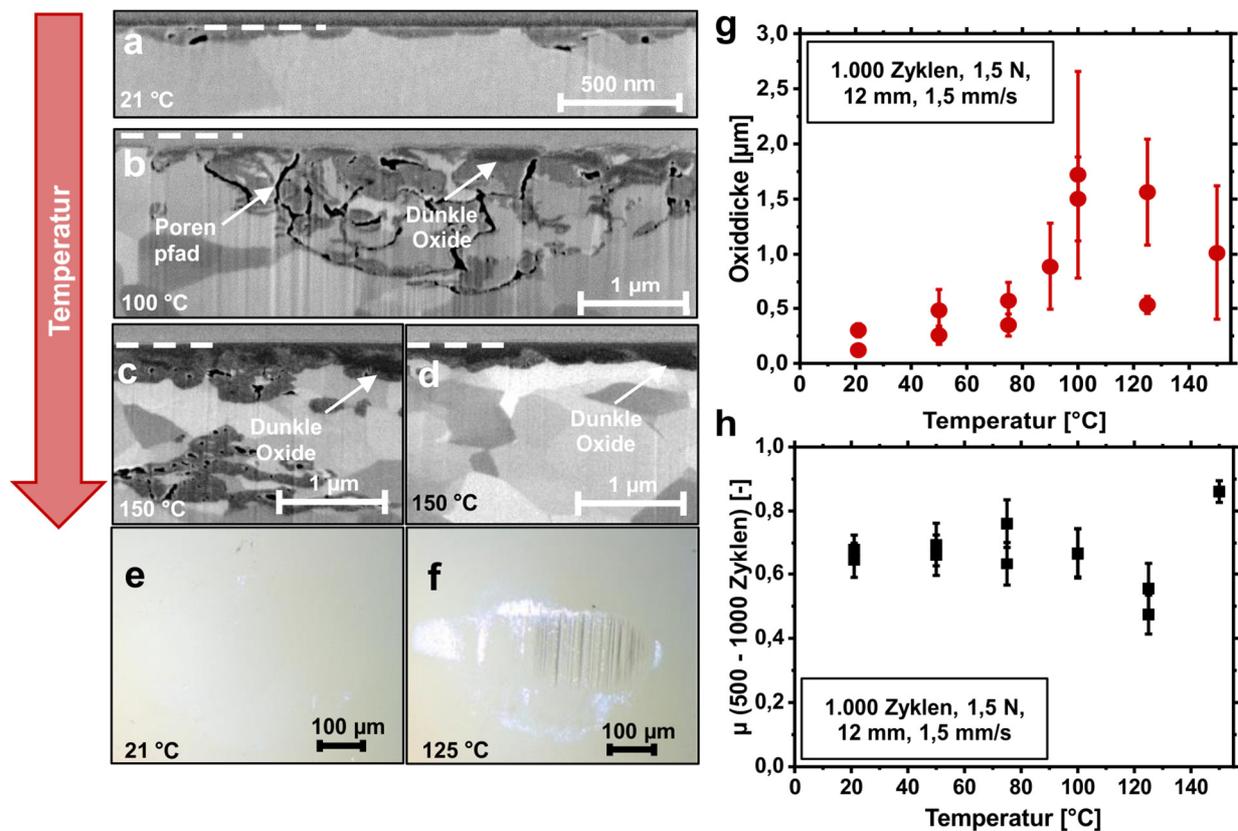
**Abbildung 4.9:** Reibungskoeffizienten für reines OFHC Kupfer und verschiedenen Kupferoxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , thermisch oxidiertes und gesintertes  $\text{CuO}$ ). Mittelwerte aus jeweils 2 Versuchen [122].

### 4.3 Temperatureinfluss auf die Tribooxidation

Neben der Zeit spielt die Temperatur für die Tribooxidation eine essentielle Rolle. Oft wird im Zusammenhang mit Reibung auch von einem Temperaturanstieg in der Kontaktfläche berichtet. In dieser Arbeit wurden die Gleitgeschwindigkeiten bewusst so gering gewählt, dass eine mögliche Probenerwärmung aufgrund der milden Belastungen vernachlässigbar war. Um den reinen Temperatureinfluss – unabhängig von der Geschwindigkeit – zu ermitteln, wurde polykristallines Kupfer gezielt während des Gleitens erhitzt (21 – 150 °C). Dabei wurde die Gleitgeschwindigkeit, Zyklenzahl und der Gleitweg und damit letztlich auch die Versuchsdauer bewusst konstant gehalten, um ausschließlich den Einfluss der Temperatur auf die Tribooxidation zu untersuchen. Die Daten für 21, 50, 75 und 100 °C Probertemperatur stammen aus [125].

Abbildung 4.10a-d zeigen REM-Querschnitts-Aufnahmen der Oxide nach 1.000 Zyklen aus verschiedenen Probertemperaturen (21, 100, 150 °C). Die Morphologie der Oxide nimmt mit zunehmender Temperatur ausgeprägtere Erscheinungsformen hinsichtlich Porenbildung, Oxidtiefe und -verteilung an. Neben einer (bis 100 °C) zunehmenden Oxidtiefe treten gehäuft Poren auf. Diese befinden sich zunächst (21 - 75 °C) eher an der Metall/Oxid-Grenzfläche und weiten sich mit steigenden Probertemperaturen zusehends auch in Richtung Oberfläche aus ( $T > 90$  °C). Dabei bilden die Poren langgestreckte Porenpfade (z.B. Abbildung 4.10b). Ab 100 °C Probertemperatur finden sich an der Oberfläche schwarze Bereiche, welche mit zunehmenden Temperaturen ausgeprägter erscheinen (Abbildung 4.10b-d). Für 125 und 150 °C Probertemperatur findet sich ein bimodales Verhalten: Bereiche mit vielen schwarzen Stellen an der Oberfläche zusammen mit weniger dicken Oxiden und Bereiche mit weniger schwarzen Stellen an der Oberfläche und dickeren Oxiden. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Saphirkugeln nach Versuchsende (Abbildung 4.10e+f) zeigen eine Zunahme an gelblichen Verschleißpartikeln mit steigender Probertemperatur bis hin zu leichten Kratzern bei 125 °C. Mittels REM waren keine thermischen Oxide für Temperaturen  $< 150$  °C neben der Verschleißspur erkennbar. Lediglich der Versuch bei 150 °C zeigte eine wenige Nanometer dünne nicht durchgängige Oxidschicht und Verfärbungen der Oberfläche (siehe Abbildung A.3).

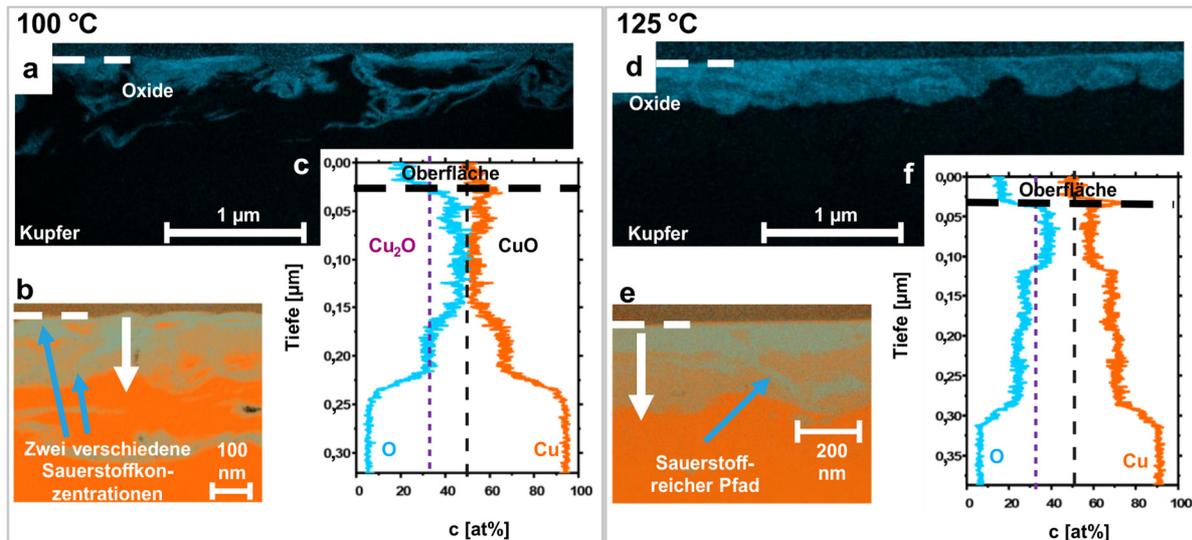
Die gemittelten maximalen Oxiddicken sind über der jeweiligen Versuchstemperatur in Abbildung 4.10g dargestellt. Von Raumtemperatur bis 75 °C nimmt die Dicke von im Mittel 0,25 µm bis ca. 0,5 µm zu. Anschließend steigt die Dicke auf ~ 1 µm (90 °C) und weiter auf ein Maximum von ~ 1,65 µm bei 100 °C. Für eine Proben­temperatur von 125 °C zeigt sich ein bimodales Verhalten mit Oxiddicken zwischen ~ 0,5 und 1,5 µm. Die 150 °C - Probe weist eine mittlere Dicke von ~ 1 µm auf. Die mittleren Reibungskoeffizienten der letzten 500 Zyklen sind in Abbildung 4.10h aufgetragen. Diese sind für Proben­temperaturen von 21 – 100 °C nahezu konstant zwischen 0,6 – 0,8, sinken für 125 °C auf ca. 0,5 und steigen zuletzt für 150 °C auf 0,85 an.



**Abbildung 4.10:** Einfluss der Proben­temperatur auf die Tribooxidation. (a-d) Querschnitts-REM-Aufnahmen für 21, 100, und 150 °C. (d+e) Lichtmikroskopische Aufnahmen der Saphirkugeln für 21 und 125 °C. (f) Quantifizierung der Oxiddicke, mittlere maximale Oxiddicke mit steigender Temperatur. (g) Mittlerer Reibungskoeffizient für die letzten 500 Zyklen mit steigender Temperatur. Für (g+h) entspricht jeder Datenpunkt einem Versuch. Daten von a, b, e, f und Teile von g+h stammen aus [125].

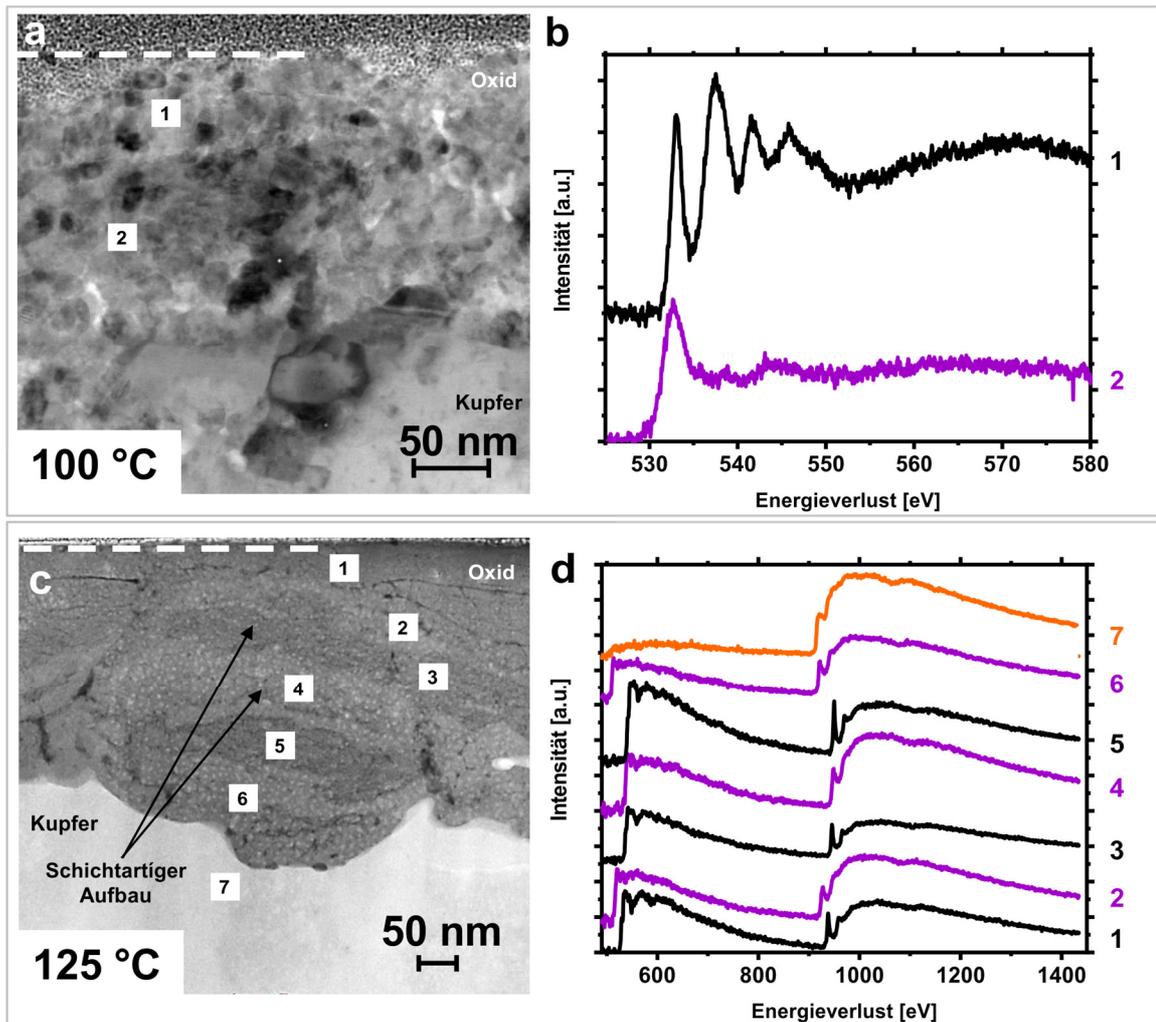
Mittels EDX-Analyse im TEM wurden die schwarzen Stellen im oberflächennahen Bereich untersucht (Abbildung 4.11b+c). Hierfür wurden zwei Temperaturen: 100 und 125 °C gewählt. Bei 100 °C war der Anteil an schwarzen Stellen an der Oberfläche im Vergleich zu den höheren Temperaturen geringer (siehe auch Abbildung A.2c). Die Elementmaps zeigen zwei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen innerhalb der Oxide (Abbildung 4.11a+b und d+e). In

Abbildung 4.11e ist außerdem ein sauerstoffreicher Pfad innerhalb des Kupferoxids zu erkennen, welcher ausgehend von der Oberfläche halbkreisförmig ins Oxidvolumen verläuft. Die Konzentrationsprofile in Abbildung 4.11c+f zeigen ebenfalls zwei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen in den Oxiden auf. Für 100 °C entsprechen diese beiden Konzentrationen dem CuO im oberflächennahen Bereich und Cu<sub>2</sub>O direkt darunter. Bei 125 °C liegt die Sauerstoffkonzentration im Mittel um ca. 10 at% unter der CuO bzw. Cu<sub>2</sub>O Zusammensetzung.



**Abbildung 4.11:** TEM-EDX Analyse von Versuchen mit 100 °C (a-c) und 125 °C (d-f) Proben­temperatur. (a+b und d+h) EDX-Maps von Kupfer (orange) und Sauerstoff (blau); (c+f) Konzentrations-Tiefen-Profile entlang der weißen Pfeile in (b+e). Die gestrichelten Linien markieren eine Cu<sub>2</sub>O und CuO Zusammensetzung. Innerhalb der Oxide sind zwei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen erkennbar (b+e). (e) Ein sauerstoffreicher Pfad verbindet die Oxidoberfläche mit dem Oxidvolumen.

Abbildung 4.12 zeigt die weitere Charakterisierung der dunklen Stellen mittels TEM-EELS-Analyse zweier Experimente mit 100 und 125 °C Proben­temperatur. Hierzu wurden die selben TEM-Lamellen, wie in Abbildung 4.11 verwendet. STEM-Hellfeld und –HAADF Aufnahmen beider Proben sind in Abbildung 4.12a+c gezeigt; die Spektren wurden an den markierten Punkten aufgenommen. Abbildung 4.12b zeigt die Nahkantenfeinstruktur­analyse der O-K-Kante im Bereich zwischen 525 und 585 eV: Zwei verschiedene O-K-Kanten für den oberflächennahen Oxidbereich und das Oxidvolumen sind unterscheidbar. Die 125 °C-Probe zeigt alternierenden Schichten innerhalb des Oxids (Abbildung 4.12).



**Abbildung 4.12:** TEM-EELS Analyse von Versuchen mit 100 °C (a+b) und 125 °C (c+d) Proben­temperatur. (a) STEM-Hellfeld Aufnahme und (b) O-K-Kante ELNES Punktanalyse an den markierten Bereichen in (a). (c) STEM-HAADF Aufnahme und (d) EELS Punktanalyse der O-K- und Cu-L<sub>23</sub>-Kanten an den markierten Bereichen in (c). Die Probe in (c) zeigt einen schichtartigen Aufbau mit alternierenden CuO und Cu<sub>2</sub>O-Schichten. Für (b+d) wurde eine Untergrundkorrektur vorgenommen.

## 5. Diskussion

Die übergeordnete Hypothese, welche mit der Durchführung des in Kapitel 4 vorgestellten Versuchsprogramm untersucht werden sollte, lautet: **Tribologische Beanspruchung** erzeugt **Defekte**, welche als **Diffusionspfade** zu **beschleunigter Oxidation** führen. Diffusion ist ein zeit- und temperaturabhängiger Prozess. Die Erwartung ist somit, dass diese Parameter Einfluss auf die Tribooxidationsprozesse in Kupfer haben. Entlang der Variation dieser Parameter werden mit den in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnissen die grundlegenden Mechanismen der Tribooxidation untersucht. Die vorliegenden komplexen Prozesse und Stadien werden anhand drei verschiedener Fragestellungen in drei separaten Abschnitten beleuchtet:

1. Ist die Tribooxidation von Kupfer diffusionsgesteuert und wenn ja, entlang welcher Pfade oder Defekte findet die Diffusion statt? (Abschnitt 5.1)
2. Wie ist die zeitliche Abfolge der Tribooxidation? Welche Stadien lassen sich unterscheiden? (Abschnitt 5.2)
3. Was sind die Folgen der beschleunigten Oxidation? (Abschnitt 5.3)

Aufgrund des Wechsels von metallischem Kupfer zu Kupferoxid unter tribologischer Last ist denkbar, dass in den frühen Stadien Atome und später Ionen diffundieren [126], [127]. Zur Vereinfachung wird in der Diskussion jedoch immer nur von diffundierenden Atomen gesprochen.

### 5.1 Ein Blick auf mögliche Diffusionspfade

Der Einfluss der tribologischen Last auf die Oxidation wird anhand von Abschnitt 4.1 deutlich. Bei gleichem Ausgangswerkstoff und gleicher Präparation zeigte sich eine starke Oxiddickenzunahme unter tribologischer Last im Vergleich zur nativen Oxidation. Platzman et al. fanden eine 6 nm dünne native Oxidschicht, bestehend aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ , auf einem polykristallinen Kupferdünnfilm (Dicke  $d \sim 400$  nm) nach 112 Tagen an Luft [21]. Nach 2 Tagen waren es sogar nur 3 nm. Vergleicht man dazu den Versuch beispielsweise mit der dicksten Oxidschicht unter tribologischer Last (67 h,  $\sim 1.400$  nm), so ergibt sich ein Faktor 470 Unterschied in der Oxiddicke. Dieser Faktor ist nur ein grober Indikator für die allgemein stark

beschleunigende Wirkung der tribologischen Last, da nicht davon auszugehen ist, dass hier die gleichen Wachstumsgesetze zugrunde liegen.

Eine Schlussfolgerung aus Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 ist, dass die Versuchsdauer einen größeren Einfluss auf die Oxiddicke hat, als die Gleitgeschwindigkeit. Aus Abbildung 4.2 wird ersichtlich, dass für langsame Gleitgeschwindigkeiten die Zeit pro Übergleitung für die spätere Oxiddicke maßgeblich ist, da hier die größten Oxiddicken zu finden sind. Diese hat in dieser Arbeit von 0,24 s/Übergleitung ( $v = 50,0$  mm/s,  $L_g = 12$  mm) bis 120 s/Übergleitung ( $v = 0,1$  mm/s,  $L_g = 12$  mm) variiert. Ein ähnliches Verhalten fanden Molinari et al. für ungeschmierte selbstgepaarte Versuche mit einer Ti6Al4V-Legierung, was sie auf unterschiedliche Kontaktzeiten und thermischer Aktivierung bei verschiedenen Gleitgeschwindigkeiten zurückführten [82]. Da Diffusion zeitabhängig ist, spricht dieses Verhalten für eine diffusionskontrollierte Oxidation; somit müsste auch die Temperatur einen Einfluss haben. Bevor in Abschnitt 5.2.5 auf den Einfluss der Proben temperatur eingegangen wird, wird zunächst die Frage diskutiert, wie der Temperatureinfluss beim Gleiten bei Raumtemperatur ist. Tribooxidation wird oft mit höheren Temperaturen im Kontakt durch die tribologische Last beobachtet [4]. Um die erzeugte Hitze während des Gleitens abzuschätzen wird häufig das Konzept der Blitz-Temperatur verwendet [128]. Nach Kuhlmann-Wilsdorf kann der maximale Temperaturanstieg  $\Delta T_{max}$  folgendermaßen berechnet werden [128]:

$$\Delta T_{max} = \frac{\mu \pi r_s^2 L_g H_s}{d_s c_s V_{Cu}} \quad \text{Formel 4}$$

mit  $\mu = 0,3$ ,  $r_s =$  Kontaktradius des härteren Partners,  $L_g =$  Gleitweg = 12 mm,  $H_s =$  Härte des weicheren Partners = 350 MPa,  $d_s =$  Dichte des weicheren Partners = 8920 kg/m<sup>3</sup>,  $c_s =$  spezifische Wärme des weicheren Partners = 381 J/kgK und  $V_{Cu} =$  Volumen der Kupferplatte =  $7,5 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>. Es wird angenommen, dass alle Hitze durch die gesamte Kupferprobe aufgrund seiner exzellenten Leitfähigkeit transportiert wird. Für einen Versuch mit 0,1 mm/s Geschwindigkeit ergibt sich ein gemessener Kontaktradius der Verschleißspur nach 1.000 Zyklen von 100  $\mu$ m, was in einem Temperaturanstieg von 0,016 K resultiert wenn die Kugel 12 mm über die Kupferplatte gleitet. Diese Berechnung zeigt, dass der Einfluss des Temperaturanstiegs unter Gleiten bei Gleitgeschwindigkeiten von 0,1 mm/s vernachlässigt werden kann. Des Weiteren fanden Ashby und Lim, dass für Geschwindigkeiten  $< 0,1$  m/s Oberflächenerwärmung in Metallen aufgrund Gleitens vernachlässigbar ist [9], [58]. Abdel-Aal

fand keinen signifikanten Temperaturanstieg für  $< 0,5$  m/s und  $F_N < 5$  N [129]. Die in dieser Arbeit verwendeten Geschwindigkeiten bis 50 mm/s führen somit vermutlich zu keiner starken Erwärmung. Sogar im Gegenteil zeigt Abbildung 4.2, dass für höhere Gleitgeschwindigkeiten (bis 50 mm/s) geringere Oxiddicken als für sehr langsame Geschwindigkeiten (0,1 mm/s) zu beobachten sind. Ein Temperaturanstieg durch schnelleres Gleiten kann hier nicht der ausschlaggebende Faktor sein, sondern es ist die Zeit, die für Diffusionsprozesse verfügbar ist (siehe auch Abschnitt 5.2). Auch Staffellini et al. fanden, dass oxidativer Verschleiß mit steigender Gleitgeschwindigkeit sank, da die Zeit, die für die Oxidation außerhalb des Reibkontakts verfügbar war, sank [69].

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.2 und 4.3 bestätigen die Erwartungen, dass die Oxidation abhängig von Temperatur und Zeit ist (siehe auch Abschnitt 5.1 und 5.2), wodurch sehr wahrscheinlich Diffusionsprozesse involviert sind. Mittels einer einfachen Abschätzung können die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Kupfer  $D_O^{Cu}$  unter Tribooxidation mit nativer Oxidation verglichen werden. Die Berechnung erfolgt mittels einer stark vereinfachten Abschätzung über die Einstein-Beziehung:

$$D_O^{Cu} \sim \frac{d^2}{2t} \quad \text{Formel 5}$$

mit  $d$  = maximale Oxiddicke und  $t$  = Zeit für Diffusion. Die Einsteinbeziehung geht von einer Zufallsbewegung der Atome aus und berücksichtigt keine Teilchenwechselwirkungen. Dieser Ansatz ist aus mehreren Gründen stark vereinfacht. Zuerst ergibt die Berechnung einen effektiven Diffusionskoeffizient ( $D_{eff}$ ), bestehend aus Volumen-, Oberflächen-, Korn/Phasengrenzen- und Versetzungskernndiffusion. Außerdem wird nur die Oxiddicke am Ende des Versuchs betrachtet und so keinerlei Wachstumsgesetze oder die sich ändernde Mikrostruktur oder Konzentration unter tribologischer Last betrachtet. Des Weiteren geht die Einsteinbeziehung von einem parabolischen Wachstum unter Last aus; das genaue Wachstumsgesetz unter tribologischer Last ist jedoch nicht bekannt. Bis heute berichten verschiedene Veröffentlichungen von einer Vielzahl von beobachteten Wachstumsgesetzen in Abhängigkeit der Werkstoffpaarung und Versuchsparameter [52]. Es wird angenommen, dass die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Oxidation von Kupfer ist. Für diffusionskontrolliertes Oxidwachstum wird häufig ein parabolisches Wachstum beobachtet. Fujita et al. fanden für die Oxidation von Kupfereinkristallen bei geringen Temperaturen ( $< 180$  °C), dass die Aktivierungsenergien für Oxidation mit den Aktivierungsenergien für

Diffusion (entlang der Oberfläche und Korngrenzen) übereinstimmt [17]. Bei Vorhandensein einer Oxidschicht ist in der Literatur häufig beschrieben worden, dass die Oxidation von Kupfer durch die Diffusion durch die Oxidschicht bestimmt wird [17], [130]. Die Schlussfolgerung von Fujita et al. lautete, dass die Oxidationskinetik bei geringen Temperaturen zu einem großen Teil der Oberflächen/Korngrenzendiffusion auf und im Oxid zugeschrieben werden kann. Daher wird hier vereinfacht angenommen, dass Reaktionskonstante und Diffusionskoeffizient vergleichbar sind. Tabelle 5 zeigt die berechneten Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in Kupfer  $D_{O^{Cu}}$  im Vergleich zwischen tribologisch-induzierter und nativer Oxidation.

**Tabelle 5:** Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Kupfer mittels der Einsteinformel für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten verglichen mit der nativen Oxidation (berechnet mit Oxiddicken und Zeiten aus [21]). Als Berechnungsgrundlage dienten Mittelwerte der maximalen Oxiddicken aus jeweils 2 - 3 Versuchen.

Gleitgeschwindigkeit [mm/s]	Versuchsdauer [h]	Expositionszeit [h]	Tribooxidation $D_{O^{Cu}}$ [cm <sup>2</sup> /s]	Native Oxidation $D_{O^{Cu}}$ [cm <sup>2</sup> /s] [21]
0,1	66,67	0,00	$2 \cdot 10^{-14}$	
	13,33		$1 \cdot 10^{-14}$	
0,5			$1 \cdot 10^{-15}$	
0,25	26,67		$2 \cdot 10^{-15}$	
1,5	4,33		$1 \cdot 10^{-14}$	
2,5	2,67		$3 \cdot 10^{-14}$	
5,0	1,33		$1 \cdot 10^{-14}$	
-	-	24,00	-	$4 \cdot 10^{-19}$
-	-	72,00	-	$2 \cdot 10^{-19}$

Trotz der bewusst stark vereinfachten Berechnung kann aus Tabelle 5 entnommen werden, dass die Diffusionskoeffizienten für Tribooxidation um bis zu 5 Größenordnungen über den Koeffizienten der nativen Oxidation liegen. Der folgende Abschnitt untersucht, um welche Pfade es sich konkret handelt.

**Diffusionspfade bei Raumtemperatur.** Hier werden zunächst anhand der Ergebnisse in Kapitel 4 mögliche Diffusionspfade bei Raumtemperatur untersucht. Denkbare Diffusionspfade sind das Volumen, Versetzungen und Phasen- und Korngrenzen (siehe Abschnitt 2.3). Korngrenz-, Phasengrenz- und Versetzungskernndiffusion haben geringere Aktivierungsenergien als Volumendiffusion und wurden als wichtige Diffusionspfade während der plastischen Deformation von Kupfer identifiziert [131], [132]. Die Berechnungen in Tabelle 5 zeigen um bis zu 5 Größenordnungen unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für Tribo- und

---

native Oxidation. Dies ist konsistent mit Beobachtungen von Selbstdiffusion entlang von Versetzungskernen in Metallen und Metalloxiden [133], [134].

**Zwei mögliche Szenarien für die Diffusion im zeitlichen Verlauf.** Bei einfachster Betrachtung ergeben sich zunächst folgende zwei Extremfälle und dazugehörige Fragestellungen:

- (1) Metallisches Kupfer: Wie kommt Sauerstoff ins Kupfer?
- (2) Vorliegende Oxidschicht: Wie kommen Sauerstoff und Kupfer durch das Oxid oder an die Stelle, an der das Oxid wächst?

Abschnitt 5.2 widmet sich ausführlich den beiden Szenarien, den genauen Abläufen der Diffusion entlang verschiedener Pfade unter tribologischer Last und unterscheidet die zeitlichen Stadien der Tribooxidation (Szenario 1 in Abschnitt 5.2.1 und Szenario 2 in Abschnitt 5.2.2). In diesem Abschnitt wird zunächst folgende Fragestellung beleuchtet: Welche Diffusionspfade sind wahrscheinlich für die Erzeugung und das Wachstum der Kupferoxide in den Szenarien 1 und 2 zuständig?

In metallischem Kupfer (1) liegen Korngrenzen und Versetzungen vor, Sauerstoff diffundiert von der Oberfläche ins Kupfer ein. Mit der Bildung eines Oxides (2) diffundiert bevorzugt das schnellere Kupfer durchs Oxid (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Als mögliche Diffusionspfade kommen zusätzlich Korngrenzen und Versetzungen im Oxid sowie Phasengrenzen zwischen Metall und Oxid hinzu. Eine einfache Abschätzung der Penetrationstiefen von Sauerstoff in Kupfer und  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch das Volumen, eine Korngrenze und Versetzung für beide Szenarien (Metall vs. Oxid) ist in Tabelle 6 für zwei unterschiedliche Zeiten dargestellt (Berechnung nach Tabelle 2). Phasengrenzen werden hier aufgrund mangelnder Literaturwerte nicht separat betrachtet. Zunächst ist festzuhalten, dass die Sauerstoffdiffusion durch das Volumen, sowohl in Kupfer als auch in  $\text{Cu}_2\text{O}$  vernachlässigbar ist und nicht die beobachteten Oxiddicken unter tribologischer Belastung erklären kann. Die Diffusion von Kupfer in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  im Volumen mit  $10^{-7}$  bzw.  $10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  wäre nach Tabelle 6 nicht zu vernachlässigen, jedoch liegen hier nur Literaturwerte bei wesentlich höheren Temperaturen vor. Aufgrund der starken thermischen Aktivierung der Diffusion sind diese Werte bei Raumtemperatur um Größenordnungen geringer (siehe Formel 2 und Abbildung 2.8b).

Die Diffusionskoeffizienten für Korngrenzen- und Versetzungskerndiffusion sind wesentlich größer als für die Volumendiffusion, woraus sich größere Penetrationstiefen entlang dieser

schnellen Pfade ergeben und sie somit geeignete Kandidaten darstellen, die beschleunigte Tribooxidation zu erklären. Obwohl die Werte der Diffusionskoeffizienten in Tabelle 6 nicht ausschließlich für Sauerstoff in Kupfer oder Cu<sub>2</sub>O gelten, so liegen sie doch im Rahmen der Daumenregel  $D_{Pfad}/D_V > 10^5$  nach [114] und eignen sich daher für eine grobe Abschätzung.

**Tabelle 6:** Berechnung der statischen Penetrationstiefe im Volumen (lila), entlang einer Korngrenze (blau) und eines Versetzungskerns (rot) für 1 s und 1 h nach [114]. Sofern nicht anders vermerkt diffundiert Sauerstoff in Kupfer beziehungsweise Cu<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur.

		Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> /s]	Diffusionslänge $L_x$	L (t = 1 s) [nm]	L (t = 1 h) [nm]
Metall	Volumen- diffusion	10 <sup>-19</sup> [135]*	$L_V(t) = \sqrt{D_V t}$	0,003	0,19
Oxid		10 <sup>-33</sup> [136]**		3,2 · 10 <sup>-10</sup>	1,9 · 10 <sup>-8</sup>
		10 <sup>-7</sup> , [137] (Cu in Cu <sub>2</sub> O, 820 °C)		3.160	~ 200.000
		10 <sup>-14</sup> , [138] (Cu in CuO, 700 °C)		1	60
Metall	Korngrenzen- diffusion	10 <sup>-11</sup> [118] (Ni in Cu, 250 °C)	$L_{KG}(t) = \sqrt{D_{KG} t}$	32	1.900
Oxid		10 <sup>-13</sup> [139] (350 °C)		3,2	190
Metall	Versetzung- kerndiffusion	10 <sup>-12</sup> [140] (Ag in Ag)	$L_{\perp}(t) = \sqrt{D_{\perp} t}$	10	600
Oxid		-		-	-

\*extrapoliert für Raumtemperatur aus Messungen bei 600 – 1.000 °C, \*\*extrapoliert für Raumtemperatur aus Messungen bei 800 – 1.100 °C

**Diffusion entlang von Versetzungen im Oxid.** In Anwesenheit eines Oxides liegen statt Versetzungen im Metall Versetzungen im Oxid vor (siehe auch Abschnitt 5.2.2). Literaturwerte für die Versetzungskerndiffusion von Sauerstoff in Kupferoxid konnten nicht ermittelt werden (Tabelle 6), daher stellt sich die Frage: Verhält sich die Diffusion entlang Versetzungen in Metalloxiden analog zur Diffusion entlang Versetzungen in Metallen? Grundsätzlich wurde die Diffusion entlang Versetzungen in Oxiden vielfach beobachtet [134], [141]–[145]. Von einer um 2 - 4 Größenordnungen beschleunigte Diffusion entlang Versetzungskernen wurde unter anderem für α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141], MgO [142] und La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> [134] berichtet. Im Gegensatz dazu fanden Metlenko et al. keine Anzeichen für schnellere Versetzungskerndiffusion in SrTiO<sub>3</sub> [145] und Sun et al. berichteten sogar von verhaltener Diffusion entlang von Versetzungen in dotiertem Ce<sub>2</sub>O [144]. Neben Metalloxiden ist eine um 5 – 6 Größenordnungen schnellere Diffusion entlang von Versetzungskernen auch für Albit [146] und Nitrid-Übergitter beobachtet worden [147]. MgO und Ce<sub>2</sub>O haben, wie Cu<sub>2</sub>O, kubische Kristallstrukturen. Die Ionenradien

---

von  $Mg^{2+}$  liegen mit 63 pm näher an Kupfer mit 73 pm für  $Cu^+$ , als das große  $Ce^{4+}$  mit 111 pm [148]. Aus diesem Grund wird in nächster Näherung davon ausgegangen, dass  $Cu_2O$  sich bezüglich seiner Diffusionseigenschaften eher wie  $MgO$  verhält. Daher ist eine beschleunigte Diffusion entlang von Versetzungskernen auch in den Oxiden zu erwarten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die tribologische Last die Oxidation beschleunigt (Abbildung 4.1). Des Weiteren ist die Tribooxidation in Kupfer ein diffusionskontrollierter Prozess (Vgl. Tabelle 5). Plastische Deformation erzeugt Defekte: Korngrenzen, Phasengrenzen und Versetzungen, entlang denen die Diffusion schnell stattfinden kann. Zunächst sind mögliche schnelle Pfade Versetzungen und Korngrenzen im Metall und später im Oxid sowie die Grenzfläche zwischen Metall und Oxid. Reine Volumendiffusion kann die beobachteten Oxiddicken nach den tribologischen Experimenten nicht erklären (Vgl. Tabelle 6). Abschnitt 5.2 bietet einen detaillierten Einblick in die experimentellen Nachweise von Diffusionspfaden, den genauen Ablauf der Diffusion entlang von schnellen Diffusionspfaden im tribologischen Experiment sowie zeitlichen Stadien der Tribooxidation anhand der Szenarien 1 und 2.

## 5.2 Stadien der Tribooxidation

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass Diffusion für die Tribooxidation eine große Rolle spielt. Verschiedene Pfade der Diffusion wurden identifiziert und der zeitliche Einfluss auf die Tribooxidation in Abschnitt 4.2 experimentell untersucht. In diesem Abschnitt wird der Frage nachgegangen, wie die zeitliche Abfolge der Tribooxidation aussieht und ob möglicherweise verschiedene Pfade zu verschiedenen Zeiten aktiv sind. Dabei wird in frühe und späte Stadien unter tribologischer Last unterschieden. Im Abschnitt 5.2.1 der frühen Pfade (Szenario 1) wird ausschließlich der Einfluss der Diffusionspfade im **Metall** auf die Oxidation betrachtet. Zusätzliche Pfade entlang und im dann gebildeten **Oxid** werden in den späteren Stadien betrachtet (Szenario 2, Abschnitt 5.2.2). Die beschriebenen Mechanismen aus Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 werden in Abschnitt 5.2.3 verwendet, um den zeitlichen Verlauf der Oxiddicke während und nach der tribologischen Last von Versuchen mit konstanter Zyklenzahl zu erklären. Abschnitt 5.2.4 behandelt das zeitliche Verhalten der Oxidation nach Wegnahme der tribologischen Last. Schließlich wirft Abschnitt 5.2.5 einen Blick auf den Einfluss von Spannungen und Temperatur auf die Tribooxidation anhand der zuvor gewonnenen Erkenntnisse.

### 5.2.1 Frühe Stadien unter tribologischer Last – Diffusionspfade in Kupfer

Zunächst wird ganz grundsätzlich auf die Tribooxidation in Kupfer in den frühen Stadien eingegangen. Mögliche Pfade (Korngrenzen und Versetzungen im Metall), entlang denen Diffusion stattfindet, wurden bereits in Abschnitt 5.1 identifiziert. Experimentelle Hinweise auf Korngrenzendiffusion im Metall finden sich in Abbildung 4.4f. Größere Oxide im Bereich einer nach unten verlaufenden Kupferkorngrenze sind zu erkennen. Folglich scheinen Korngrenzen im Kupfer eine beschleunigende Wirkung auf die Diffusion zu haben. Des Weiteren wurden sauerstoffreiche tubuläre Strukturen im Metall in einem APT-Datensatz eines [111]-Einkristalls, der in  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  Richtung belastet wurde beobachtet (Abbildung A.5d). Dieser zeigt eine 11 at% sauerstoffhaltige röhrenförmige Struktur in Kupfer. Obwohl APT keine Auflösung des Atomgitters ermöglicht, wurden ähnliche Strukturen bereits als Segregationen an Versetzungskernen durch Korrelation mit Elektronenmikroskopie identifiziert [149]. Folglich deuten diese Strukturen auf Versetzungskernendiffusion hin und stellen somit schnelle Diffusionspfade dar [150]. Die APT-Ergebnisse an einem Einkristall zeigen, dass zu Beginn ausschließlich Versetzungen ausreichen, um nach 5.000 Zyklen Tribooxidation zu beobachten (Abbildung 4.7). Findet die Diffusion zunächst nur entlang von Versetzungen statt, wäre zu erwarten, dass eine höhere Versetzungsdichte und damit mehr Pfade für die Diffusion zu dickeren Oxidschichten führen. Um zu untersuchen, ob die reine Erzeugung an Defekten unter tribologischer Last bereits zu einer beschleunigten Oxidation nach Wegnahme der Last führt, wurde ein tribologischer Versuch unter  $N_2$  mit anschließender Exposition an Luft durchgeführt (Abbildung 4.6). Überraschenderweise war kein Oxid nach 48 Stunden an Luft messbar, daher scheint die reine Anwesenheit von Defekten, wie Korngrenzen und Versetzungen, nicht ausreichend für die, im Vergleich zur statischen Oxidation, beobachtete beschleunigte Oxidbildung zu sein. Nach Beenden der tribologischen Beanspruchung kommt die Versetzungsbewegung zum Erliegen. Des Weiteren kann sich direkt nach Exposition an Luft eine native Oxidschicht bilden [21], die möglicherweise als Barriere für die Diffusion entlang von Versetzungskernen und Korngrenzen wirkt. Wie ist also die beschleunigte Oxidation zu erklären? Der  $N_2$ -Versuch deutet klar auf zwei mögliche Schlüsselfaktoren für Tribooxidation hin: (1) die Relevanz der Versetzungsbewegung und/oder (2) das Aufbrechen einer gegebenenfalls vorliegenden nativen Oxidschicht durch die gleitende Kugel.

**Diffusion entlang mobiler Pfade.** Zunächst wird – ohne Berücksichtigung einer möglichen nativen Oxidschicht - die generelle Frage betrachtet, wie die Interaktion von Sauerstoff mit

Versetzungen in den frühen Stadien der tribologischer Belastung abläuft. Liu et al. vermuteten, dass das Wachstum der Oxide während des Übergleitens der Kugel geschieht [98]. Als Erstes soll daher untersucht werden, ob die Diffusion von Sauerstoff kurz **vor**, **während** oder **nach** der Übergleitung der Kugel stattfindet - sprich wenn die Versetzung gerade deren Spannungsfeld sieht und damit interagiert. Ein Kernaspekt ist das Wechselspiel zwischen Eindiffusion von Sauerstoff entlang der Versetzung einerseits und Weiterbewegung der Versetzung durch z.B. Mittransport im Spannungsfeld der Kugel andererseits [151], [152]. Konkret steht hier die Frage im Raum: Reicht die Zeit aus, in der ein Sauerstoffatom entlang der Versetzung diffundiert, bevor diese sich weiterbewegt? In der Literatur finden sich Werte für die Versetzungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 - 10 cm/s in Kupfer [153]. Wie lange braucht ein einzelnes Sauerstoffatom um entlang einer Versetzung in eine gewisse Materialtiefe zu diffundieren? Für diese Abschätzung wird der Einfachheit halber nur von Durchstoßversetzungen durch die Oberfläche ausgegangen. Eine Versetzung wird nach Smoluchowski [110] als einfache Röhre dargestellt, durch die ein stationärer Diffusionsstrom fließt (siehe Abbildung 2.9b). In erster Näherung werden keine Leckströme von der Versetzung in das umliegende Volumen angenommen. Unter Verwendung der einfachen Abschätzung [114]:

$$t = \frac{L_{\perp}^2}{D_{\perp}} \quad \text{Formel 6}$$

wird die Zeit berechnet, in der ein Sauerstoffatom entlang der Röhre einen gewissen Weg  $L_{\perp}$  zurücklegt. Tabelle 7 vergleicht die berechneten Werte für Versetzungskern-Diffusion für zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten  $D_{\perp}$ . Der Tiefenbereich liegt zwischen 1 - 2.000 nm.

**Tabelle 7:** Zeit  $t$  in der ein Sauerstoffatom in eine gewisse Tiefe  $L_{\text{pfad}}$  innerhalb eines Versetzungskerns diffundiert nach [114]. Für Versetzungskern- (+) diffusion wurden zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten als Berechnungsgrundlage verwendet.

Diffusionskoeffizient $D_{\perp}$ [cm <sup>2</sup> /s]	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-15</sup>
Tiefe $L_{\perp}$ [nm]	Diffusionszeit $t$ [s] für ein Sauerstoffatom	
1	0,01	10
10	1	1.000
100	100	1 · 10 <sup>5</sup>
1.000	1 · 10 <sup>4</sup>	1 · 10 <sup>7</sup>
2.000	4 · 10 <sup>4</sup>	4 · 10 <sup>7</sup>

Alle in Tabelle 7 rot markierten Diffusionszeiten sind insgesamt länger als die längste Versuchsdauer von ~ 66 h (0,1 mm/s, 1.000 Zyklen). Blaue Bereiche stellen längere Zeiten dar,

als eine Übergleitung für einen Versuch mit  $\sim 0,24$  s/Übergleitung (50 mm/s) dauern würde. Grün bedeutet, dass die Zeit ausreichen würde, in der ein Sauerstoffatom innerhalb einer Übergleitung entlang einer Versetzung diffundieren könnte. Beispielsweise braucht ein Sauerstoffatom ca. 0,01 s um 1 nm weit entlang einer Versetzung einzudiffundieren, wenn der Diffusionskoeffizient  $D_{\perp} 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s beträgt. Wie schnell diffundiert nun ein Sauerstoffatom entlang einer Versetzung? Für einen Diffusionskoeffizienten von beispielsweise  $D_{\perp} = 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffatoms entlang der Versetzung  $v_{\perp} = L_{\perp}/t = 0,05$  nm/s =  $5 \cdot 10^{-9}$  cm/s bei Raumtemperatur. Dieser Wert ist natürlich nur eine grobe Abschätzung. Hier wurde von der Annahme ausgegangen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Versetzung konstant ist. In der Realität nimmt diese ab, je tiefer das Atom entlang des Kerns diffundiert, da die Triebkraft des Konzentrationsunterschiedausgleichs mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche sinkt und die Versetzung zunehmend mit der diffundierenden Spezies gefüllt wird. Damit nun ein Sauerstoffatom in eine gewisse Tiefe entlang der Versetzung im Spannungsfeld der Saphirkugel diffundieren kann, sollte die Versetzung selbst sich nicht wesentlich schneller bewegen, als die Geschwindigkeit mit der das Atom entlang des Kerns diffundiert. Bei Betrachtung der Literaturwerte der Versetzungsgeschwindigkeit für Kupfer mit ca. 5 cm/s [153] ergibt sich zirka ein Faktor  $10^9$  Unterschied. Es ist leicht vorstellbar, dass die Eindiffusion entlang einer sich bewegenden Versetzung unter diesen Umständen nahezu nicht möglich ist. Bei einer Verringerung der Versetzungsgeschwindigkeit auf 0,1 cm/s wäre der Unterschied zwischen der Eindiffusion entlang einer Versetzung und deren Bewegung noch bei Faktor  $2 \cdot 10^7$ . Daraus wird ersichtlich, dass für die Diffusion entlang einer sich bewegenden Versetzung entweder (a) die Versetzungsgeschwindigkeit drastisch reduziert oder (b) die Geschwindigkeit, mit der das Sauerstoffatom eindiffundiert, stark erhöht werden müsste, um einen relevanten Beitrag zur Tribooxidation beizutragen. Eine Verringerung der Versetzungsgeschwindigkeit (a) ist denkbar durch das Pinnen von Versetzungen z.B. durch den eindiffundierenden Sauerstoff selbst. Im Vergleich zu Kupfer sind Sauerstoffatome um den Faktor 1,2 größer (152 pm vs. 128 pm) [148], [154]. Dies führt zu einer Wechselwirkung zwischen dem Spannungsfeld der Versetzung und dem Spannungsfeld des Fremdatoms, was die Versetzungsgeschwindigkeit verlangsamen kann. Je mehr Atome eindiffundiert sind, desto größer dieser Effekt. Solch eine verfestigende Wechselwirkung zwischen Punkt-Defekten und Versetzungen wurde vielfach beobachtet [155]. Außerdem können die Versetzungen durch Wechselwirkung mit anderen Versetzungen

„gebremst“ werden. Durch die plastische Deformation beim Gleiten der Kugel wird dieser Effekt vermutlich zunehmend stärker (spätere Stadien, Abschnitt 5.2.2). Die Diffusionsgeschwindigkeit (b) wiederum könnte durch das Spannungsfeld der Kugel beeinflusst werden. Es ist vorstellbar, dass die Sauerstoffatome, neben der chemischen Triebkraft ohne Belastung, auch eine „mechanische Triebkraft“ erfahren. Beispielsweise beeinflusst eine Last die Sprungfrequenz und Richtung der Sprünge der diffundierenden Spezies [156]. Selbst wenn die Versetzungen somit stark gepinnt werden würde oder der Sauerstoff stark entlang des Kerns „gedrückt“ wird, ist es – entgegen der Vermutung von Liu et al. [98] - anhand der oben getroffenen Abschätzung eher denkbar, dass ein Großteil der Diffusion vor oder nach Übergleiten der Kugel – also vor oder nach der Wechselwirkung des Spannungsfelds mit den Versetzungen – stattfindet.

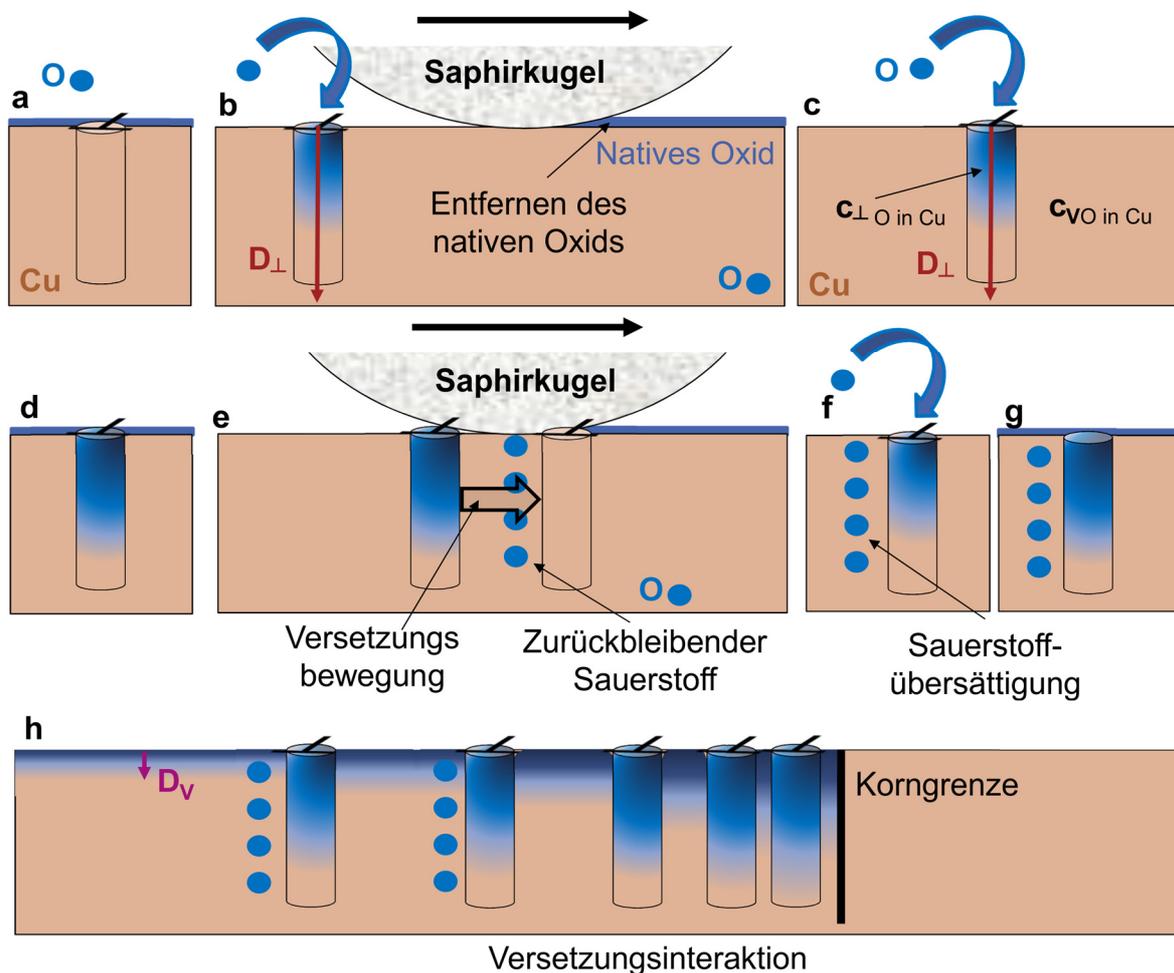
**Diffusion entlang statischer Pfade in den frühen Stadien.** Aus diesem Grund wird die statische Diffusion einer diffundierenden Spezies entlang eines unbeweglichen Defekts, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, nun näher betrachtet. Leckströme ins Volumen sollen hier explizit berücksichtigt werden. Bei Betrachtung der Diffusionslänge entlang eines einzelnen Defekts im zeitlichen Verlauf, ergibt sich das in Abbildung 2.11a dargestellte Profil [114]. Die Darstellung umfasst die Diffusion entlang einer Korngrenze [114]; hier soll näherungsweise angenommen werden, dass sich eine Versetzung analog verhält. Daher wird im Folgenden nur von einem „Diffusionspfad“ gesprochen, welcher so sprachlich vom Volumen unterschieden wird. Im Gegensatz zum vorher verwendeten Ansatz (Tabelle 7) zeigt sich ein abnehmender Verlauf der Diffusionstiefenzunahme mit der Zeit. Aus diesem Grund wurden die Zeiten für die Diffusion entlang einer Versetzung in der Berechnung in Tabelle 7 unterschätzt, was die Diffusion entlang mobiler Versetzungen noch unwahrscheinlicher erscheinen lässt. Das in Abbildung 2.11a dargestellte Profil soll die frühen Stadien unter tribologischer Last repräsentieren: ein grobkörniges Gefüge, dessen Korngröße ( $d_{Korn}$ ) sehr viel größer ist als der Diffusionsweg  $L'$ . In diesem Abschnitt wird der Verlauf der Diffusion entlang eines schnellen Pfads zunächst qualitativ beschrieben, bevor dieser in Abschnitt 5.2.3 quantitativ abgeschätzt wird. Aus dem Gesamtverlauf der Diffusion (gestrichelte grüne Linie) ergibt sich folgendes Bild: Zu Beginn findet die Diffusion fast ausschließlich sehr schnell entlang des noch leeren Diffusionspfades statt; Leckströme aus dem Pfad ins Volumen sind vernachlässigbar. Die sich im Bereich der Korngrenze oder Versetzung befindlichen „Fallen“ werden schnell aufgefüllt. Die Segregation von Atomen an Versetzungen konnte in dieser Arbeit experimentell in den APT-

Ergebnissen beobachtet werden (Abbildung 4.7 und Abbildung A.5). Es ist daher davon auszugehen, dass die Einfangwirkung von Sauerstoffatomen der Versetzungen in Kupfer relevant ist und zu einer verstärkten Diffusion entlang freier Diffusionspfade führt. Mit der Zeit steigt die Sauerstoffkonzentration im Volumen ( $c_V$ ) und führt somit zu einer Verringerung des Segregationsfaktors  $s$ . Die beschleunigende „Einfangwirkung“ der Pfade sinkt folglich erheblich und  $L$  nimmt mit der Zeit weniger stark zu. Ist der Pfad mit der Zeit weitestgehend gefüllt, findet zusätzliche Diffusion ins Volumen statt und die Leckage der diffundierenden Spezies aus dem Pfad wird zum raten-limitierenden Schritt. Zusätzlich findet Volumendiffusion von der Oberfläche ins Volumen statt. Für sehr lange Zeiten ( $L \sim d_{Korn}$ ) findet die Diffusion schlussendlich hauptsächlich durch das Volumen statt, da alle Pfade gefüllt sind. Das Material verhält sich wie ein homogenes Medium und die Diffusionsrate ist nun durch  $D_V$  bestimmt und somit bei Raumtemperatur sehr langsam. Die absorbierte Menge an diffundierter Spezies für ein Grobkorngefüge ist für alle Regimes mengenmäßig durch die Volumendiffusion dominiert [114]. Der Beitrag eines einzelnen schnellen Pfads zur absoluten Sauerstoffkonzentration im Volumen ist somit sehr gering. Da die Volumendiffusion bei Raumtemperatur quasi vernachlässigbar ist, kann dies nicht die Ursache für ein beschleunigtes Oxidwachstum, wie es unter tribologischer Last in so kurzen Zeiten beobachtet wurde, sein. Hinzu kommen die bereits nach kurzer Zeit gefüllten Pfade. Wenn eine Versetzung stationär – trotz Übergleitung mit der Kugel – an der selben Stelle bliebe, würde die Diffusion an dem Punkt weitergehen, wo sie vor Übergleiten aufgehört hat. Da ein wesentlicher Teil der Fallen jedoch bereits gefüllt ist, würde die Diffusion nur noch langsam fortschreiten. Daraus folgt unmittelbar, dass der Anstieg der Oxiddicke mit zunehmender Zyklenzahl nur durch mehr **freie** Pfade zu erklären ist. Entweder durch die **Erzeugung** neuer Pfade oder durch „**Freiräumen**“ der bestehenden Pfade. Die Ursache dieses Verhaltens muss seinen Ursprung in der tribologischen Last haben. Diese hat drei denkbare Funktionen:

1. Native Oxidschicht entfernen, sodass überhaupt Diffusion entlang der Pfade stattfinden kann
2. Erzeugung neuer Defekte
3. Freiräumen von „vollen“ Defekten (Versetzen)

Unter Berücksichtigung der drei genannten Punkte ist folgender, in Abbildung 5.1 schematisch dargestellter Ablauf, in den frühen Stadien denkbar: Eine Versetzung liegt anfänglich in Kupfer

vor, bedeckt mit einer nativen Oxidschicht, welche die Diffusion blockiert bzw. erschwert (Abbildung 5.1a). Die Versetzung endet hier nur aus Darstellungsgründen im Volumen.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Vorgänge in den frühen Stadien der Tribooxidation. (a) „Leere“ Versetzung in Kupfer, bedeckt mit einer nativen Oxidschicht. (b) Übergleiten der Saphirkugel entfernt native Oxidschicht, Sauerstoff kann entlang des Versetzungskern diffundieren. (c) Sauerstoffkonzentrationen innerhalb der Versetzung und im Kupfervolumen. (d) Mit der Zeit füllt sich die Versetzung und die Oberfläche wird wieder von einem nativen Oxid bedeckt. (e) Erneutes Übergleiten der Kugel entfernt die native Oxidschicht und reißt die Versetzung von den Sauerstoffatomen in deren Inneren los. (f) Sauerstoff bleibt im Volumen zurück, die nun geleerte Versetzung kann wieder erneut Sauerstoff aufnehmen. (g) Native Oxidschicht bildet sich auf der Oberfläche. Anschließend fortwährende Wiederholung der Schritte (e-g). (h) Höhere Versetzungsdichte oder Korngrenzen führen zu Versetzungsaufstau und Interaktion.

Beim Übergleiten der Saphirkugel (Abbildung 5.1b) wird die, im Vergleich zum Tribooxid nach 1.000 Zyklen, sehr dünne native Oxidschicht entfernt. Die Versetzung wird eine gewisse Strecke mittransportiert und bleibt stehen, wenn das Spannungsfeld zu weit entfernt ist. Die Versetzung liegt nun für die Zeit bis zur nächsten Überleitung „frei“ an der Oberfläche, Sauerstoff kann daran entlangdiffundieren. Die Diffusion erfolgt hier nach Abbildung 2.11a. Die Triebkraft ist der Konzentrationsunterschiedsausgleich zwischen Kupfer und Sauerstoff.

Eine sauerstoffreiche Struktur in Kupfer, welche vermutlich eine solche Versetzung darstellt, zeigt Abbildung A.5d. Denkbar ist auch, dass durch das Spannungsfeld der Kugel Versetzungen aus dem Materialinneren an die Oberfläche „hochgezogen“ werden und somit für Diffusion freiliegen [151]. Außerdem werden durch das Übergleiten selbst im Material neue Versetzungen erzeugt. Die Eindiffusion von Sauerstoff hat zur Folge, dass innerhalb der Versetzung ( $c_{\perp O \text{ in Cu}}$ ) eine lokal stark erhöhte Sauerstoffkonzentration gegenüber dem Volumen vorliegt ( $c_{V O \text{ in Cu}}$ ) (Abbildung 5.1c). Abbildung A.5d zeigt beispielsweise eine Sauerstoffkonzentration von 11 at% innerhalb der röhrenartigen Struktur, welche weit über der Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in Kupfer liegt (Abbildung 2.1b, 0,03 at% bei 1.340 K). Lokal findet somit eine starke Übersättigung des Kupfers mit Sauerstoff statt.

Platzman et al. berichten, dass sich unmittelbar nach der Exposition von polykristallinem Kupfer an Luft ein natives Oxid bildet. Es wäre daher denkbar, dass sich diese Schicht in Abwesenheit der Kugel mit der Zeit wieder an der Oberfläche entwickelt [21] (Abbildung 5.1d). Über die Morphologie dieses nativen Oxids kann nur spekuliert werden. Eine Schichtdicke von 2,5 nm nach einer Stunde in Luft wurde beobachtet [21]. Aufgrund der geringeren Zeiten zwischen den Übergleitungen der Kugel (zwischen 0,24 und 120 s) liegt die Dicke der sich hier gegebenenfalls bildenden Oxide sicherlich darunter. Auch ist nicht klar, ob es sich um eine zusammenhängende Schicht oder nur einzelne Inseln handelt, wie in frühen Stadien der nativen Oxidation beobachtet [16]. Ob und wie diese sich möglicherweise bildende Schicht mit den „freigelegten“ Versetzungen interagiert ist daher unklar. Bei erneutem Übergleiten der Saphirkugel wird die sehr dünne Oxidschicht wieder entfernt; außerdem wird die Versetzung von Sauerstoffatomen im Kern losgerissen [157].

Der Sauerstoff bleibt im Volumen zurück und die Versetzung ist wieder „freigeräumt“ (Abbildung 5.1e). Der verbleibende Sauerstoff sorgt für eine deutliche Übersättigung im Volumen gegenüber der maximalen Löslichkeit von Sauerstoff in Kupfer. Entlang der zuvor geleerten Versetzung kann nun erneut Sauerstoff diffundieren, was ein schnelles Auffüllen der Fallen ermöglicht [158] (Abbildung 5.1f). Mit der Zeit bildet sich wieder ein natives Oxid an der Oberfläche (Abbildung 5.1g). Dieser Prozess wiederholt sich ständig, mit der Konsequenz, dass die Sauerstoffkonzentration im Volumen stetig zunimmt. Bei Versetzungsmultiplikation und –interaktion oder Aufstau an einer Korngrenze können Versetzungen teilweise nicht mehr freigeräumt werden (Abbildung 5.1h). Außerdem können im Volumen zurückgelassene

---

Sauerstoffatome möglicherweise Versetzungen pinnen [159], [160]. Cheng und Nemat-Nasser [155] unterscheiden zwischen Defekten außerhalb des Kerns (z.B. Cottrell, Snoek oder Suzuki – Wolken) und innerhalb des Kerns (Kern-Wolke). Der Hauptunterschied liegt in der Beweglichkeit der Punktdefekte: gering im Volumen um den Kern und hoch entlang des Kerns. Sie fanden, dass die zurückhaltende Wirkung der Versetzungskern-Wolke eine größere Rolle als die der außenliegenden Atome spielt und schlussfolgerten, dass es hierdurch zu einer Verfestigung des Materials kommt. Dieses Pinning von Versetzungen (von Fremdatomen im Volumen und im Versetzungskern) könnte, zusammen mit der Versetzungsmultiplikation und -interaktion, das Freiräumen der Versetzungen für höhere Zyklenzahlen behindern.

Für die in Abbildung 5.1 skizzierte Hypothese spricht, dass die Oxide tiefer ins Material ragen, je länger der tribologische Versuch insgesamt dauert und je mehr Zeit für die Eindiffusion vor und nach Übergleiten der Kugel bleibt (z.B. für langsame Gleitgeschwindigkeiten, Abbildung 4.2d). Hinweise auf solch ein Verhalten finden sich auch in der Literatur: Wazzan und Dorn beobachteten beispielsweise, dass sich bewegende Versetzungen mehr zur Versetzungskerndiffusion beitragen als statische Versetzungen [158]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Rate der Eindiffusion von Atomen entlang stationärer Versetzungen rasch einen geringen Wert annimmt, da die Versetzungen gefüllt werden. Geleerte Versetzungen können somit schneller wieder Atome aufnehmen. Auch Ruoff und Balluffi beschreiben die vorteilhafte Wirkung von Versetzungsbewegung für Diffusion, da so der Verstopfung der schnellen Pfade (engl. *clogging*) entgegengewirkt wird [105].

Zuletzt stellt sich die Frage: Was passiert, sollte die native Oxidschicht nicht durch die Saphirkugel entfernt werden? Die Versetzungen müssten diese Schicht „durchbrechen“ um Verbindung zur Oberfläche zu erlangen. Vor, während oder kurz nach der Übergleitung der Kugel wäre dies vorstellbar: Versetzungen auf Gleitsystemen, welche unter anderem an die Oberfläche zeigen, laufen los. An der Oxidschicht findet ein Versetzungsaufstau statt, bis die Schicht bei einem genügend großen Aufstau durchbrochen wird und so für Sauerstoffdiffusion freigelegt wird [161]. Beispielsweise haben Momprou et al. das Abscheren einer nativen Oxidschicht durch Versetzungen in Aluminium-Whiskern beobachtet [161]. Ein Versetzungsaufstau an Oberflächenschichten wurde auch in Nanoindentationsmessungen beobachtet [162]. In der Literatur wird jedoch häufig berichtet, dass dünne native Oxidschichten durch die tribologische Last entfernt werden, z.B. in einem Nickel-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Kontakt [163] oder

auf Si-SiO<sub>x</sub>-Oberflächen nach spätestens 50 Zyklen [164]. Wie bereits erwähnt wurde eine Dicke von  $2,5 \pm 0,2$  nm einer nativen Oxidschicht auf polykristallinem Kupfer bei Raumtemperatur an Luft nach einer Stunde gemessen [21]. In Zusammenhang mit der unmittelbar vor Versuch stattfindenden Elektropolitur wird daher davon ausgegangen, dass die Kugel die sehr dünne native Oxidschicht auf Kupfer entfernen kann. Eine Verschleißspurtiefe von etwa 1 µm wurde bereits nach 10 Zyklen im Kupfer-Saphir Kontakt unter ähnlicher Beanspruchung gemessen (0,5 mm/s, 2 N) [121]. Zusätzlich ist die Zeit zwischen dem Elektropolieren und dem Probeneinbau länger, als die Zeit für eine Übergleitung, wodurch native Oxidschichten, die sich während des Versuches bilden könnten noch dünner sein sollten. Unter Verwendung der bisherigen Analysemethoden bleibt allerdings noch unklar, wo diese nativen Oxidschichten verbleiben, vermutlich als kleine Fragmente im oberflächennahen Bereich. Laut Liu et al, wurde in frühen Stadien der tribologischen Last keine erhöhte Versetzungsaktivität nach einer Übergleitung direkt an der Oberfläche festgestellt [98], was darauf hindeutet, dass diese dünnen Oxidschichten vermutlich nicht besonders spröde oder hart sind und somit nicht wesentlich in die Oberfläche indentiert werden.

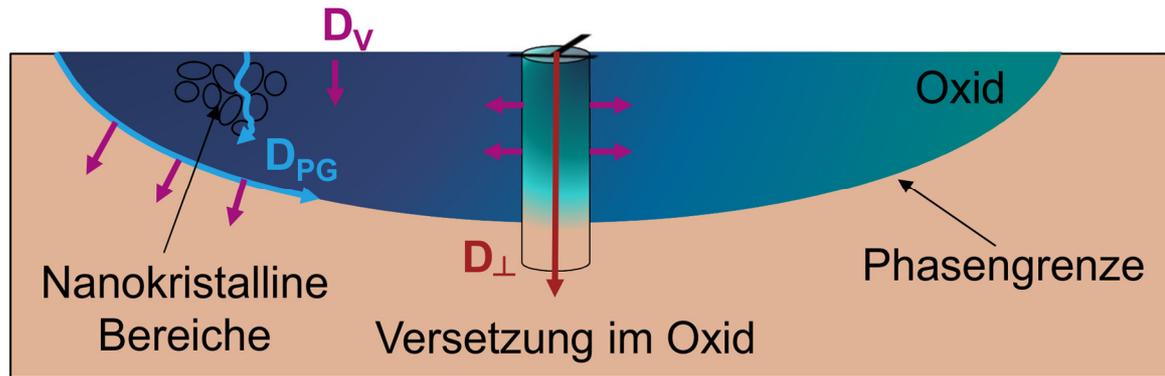
Insgesamt können der milden tribologischen Beanspruchung in dieser Arbeit in den frühen Stadien zusammenfassend vermutlich drei Haupt-Funktionen zugeschrieben werden: (1) das Entfernen der nativen Oxidschicht (2) das Erzeugen neuer Defekte und (3) das Freiräumen bestehender gefüllter Versetzungen durch Versetzungsbewegung. Als Folge verbleibt viel zurückgelassener Sauerstoff im Kupfer, was zur Übersättigung führt. Für das Freiräumen der Versetzungen scheint, bei Vorhandensein einer ausreichenden Schubspannung, lediglich eine Übergleitung mit der Kugel erforderlich und dies somit weitestgehend unabhängig von der in dieser Arbeit untersuchten Geschwindigkeit (0,1 - 50 mm/s) zu sein. Diese ist hauptsächlich relevant für die Diffusionszeiten außerhalb des Kontakts, in denen längere „Wartezeiten“ nach der Übergleitung vorteilhafter für eine tiefer reichende Diffusion zu sein scheinen (siehe Abschnitt 5.2.3).

### **5.2.2 Späte Stadien unter tribologischer Last – Diffusionspfade unter Berücksichtigung der Oxidbildung**

Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Kupfer bilden sich mit der Zeit Oxide aus. Es ist zu erwarten, dass die Diffusionseigenschaften sich entsprechend ändern. Als mögliche Diffusionspfade kommen – neben den Pfaden im Kupfer – noch Pfade im Oxid und entlang der

Phasengrenze zwischen Kupfer und Oxid hinzu. Die Kernfrage lautet: wie gelangen Sauerstoff und Kupfer durchs Oxid an die Stelle des Oxidwachstums? Experimentelle Hinweise deuten auf schnelle Diffusionspfade im Oxid hin: Die APT-Analysen (Abbildung 4.7 und Abbildung A.5) eines [111]-Einkristalls, der in  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  Richtung belastet wurde, zeigen sauerstoff- und kupferreiche Strukturen. Das Profil entlang solch eines Pfads in Abbildung 4.7h zeigt mögliche Sauerstoffleckage in das Volumen, was typisch für Korngrenzen- und Versetzungskernndiffusion ist [109], [114]. Innerhalb des Oxids in Abbildung 4.7a findet sich eine weitere, in Abbildung A.5b dargestellte, Struktur, die als Versetzungsring innerhalb des Oxids interpretiert wird, der mit der Metall/Oxid-Grenzfläche verbunden ist und einen hohen Kupferanteil (80 – 90 at%) besitzt. Zusammen mit Abbildung 4.7 zeigt dies die Komplexität des Oxids. Die kupfer- und sauerstoffreichen Pfade deuten auf Segregation von Kupfer und Sauerstoff innerhalb der Defekte hin (siehe auch Abschnitt 5.2.1). Aufgrund der schnelleren Diffusion von Kupfer im Oxid als Sauerstoff sind die kupferreichen Pfade naheliegend. Beispielsweise beträgt der Volumendiffusionskoeffizient für Sauerstoff in  $\text{Cu}_2\text{O}$   $\sim 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  bei  $\sim 800$  °C [136], während er für Kupfer in  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei  $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (820 °C) [137] liegt. Raumtemperaturdiffusionskoeffizienten liegen um Größenordnungen darunter (siehe Formel 2 und Abbildung 2.8b). Möglicherweise lassen sich sowohl die kupfer- als auch sauerstoffreichen Pfade durch ihre Anbindung an die Grenzfläche erklären. Liegt eine Versetzung im Oxid vor, kann sie an der Oxid/Luft- oder Metall/Oxid-Grenzfläche enden. Je nach Verfügbarkeit der diffundierenden Spezies liegt die Versetzung somit eher kupfer- oder sauerstoffreich vor. Beispielsweise ist der kupferreiche Versetzungsring in Abbildung A.5b mit der Metall/Oxid-Grenzfläche verbunden. Eine weitere Beobachtung ist, dass die Metall/Oxid-Grenzfläche leicht an Kupfer verarmt ist (Abbildung 4.7b). Grenzflächen zwischen Metallen und thermischen Oxiden, die mittels APT untersucht wurden, sind oft sauerstoffreich [165], [166], was ein Anzeichen für Sauerstoffdiffusion entlang der Phasengrenze sein könnte. Anzeichen für sauerstoffreiche Pfade innerhalb der Oxide finden sich auch in EDX-Maps von Versuchen bei höheren Temperaturen in Abbildung 4.11e. Zusätzlich finden sich in den Oxiden mit der Zeit nanokristalline Bereiche, die in früheren Arbeiten als  $\text{Cu}_2\text{O}$  identifiziert wurden – eingebettet in eine amorphe Matrix [98].

All diese Bereiche tragen mit ihren Grenzflächen zu weiteren Diffusionspfaden bei. Abbildung 5.2 stellt alle vorstellbaren Diffusionspfade in den Oxiden und entlang deren Grenzflächen dar.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der Diffusionspfade der späten Stadien der Tribooxidation in einem Oxid. Volumen ( $D_V$ )-, Phasengrenzen (PG)- und Versetzungskerndiffusion ( $D_{\perp}$ ).

Für Stadien, in denen die Oberfläche größtenteils mit dem Oxid bedeckt ist, funktioniert der in Abbildung 5.1 dargestellte Mechanismus nur noch eingeschränkt. Denkbar ist hier, dass – neben den Versetzungen im Oxid als Diffusionspfaden – die sich ständig in die Tiefe verschiebenden Phasengrenzflächen für die permanente Bereitstellung an schnellen Diffusionspfaden sorgen. Diese Grenzflächen zwischen Kupfer und seinem Oxid scheint sich sukzessive schichtartig weiter ins Materialinnere zu bewegen, was für Leckströme aus dem Oxid ins anliegende Kupfer spricht. Das abfallende Konzentrationsprofil in Abbildung 4.7b deutet auf eine solche Leckage aus den Phasengrenzen hin. STEM-Aufnahmen in HAADF-Modus zeigen schichtartige Oxide direkt nach Versuchsende (Abbildung 4.4a, hier ca. 7 Schichten). Auch in den EELS-Messungen ist ein schichtartiger Aufbau der Oxide bei höheren Probertemperaturen zu erkennen (siehe Abbildung 4.12c+d).

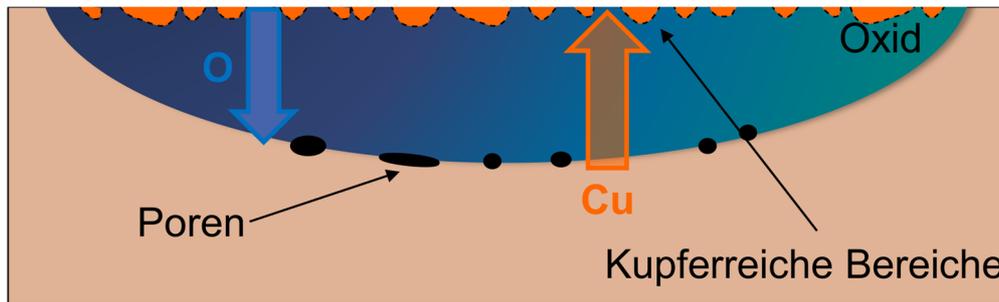
Häufig wird das in tribologischen Prozessen beobachtete „mechanische Mischen“ (engl. *mechanical mixing*) als Ursache für die Oxidbildung genannt [167]. Unter anderem werden beim mechanischen Mischen Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten als Erklärungsansatz verwendet, welche sich oft als Vortizes manifestieren [168]. Solche Charakteristika konnten bei der Tribooxidation von Kupfer nicht beobachtet werden. Röhrenartige Strukturen, wie sie in den APT-Ergebnissen beobachtet wurden, könnten bei mechanischem Mischen nicht bestehen bleiben. Die unverwechselbare halbkugelförmige Form deutet auf die Dominanz von Diffusionspfaden für die Oxidbildung hin.

**Diffusion entlang statischer Pfade in den späteren Stadien.** Aufgrund der insgesamt höheren Defektdichte durch die tribologische Last mit zunehmenden Zyklenzahlen [121] wird angenommen, dass ein Wechsel zu einem Penetrationsprofil eines Ultrafeinkorngefüges ( $d_{Korn} \ll L'$ ) vorliegt [114] (siehe Abbildung 2.11c). Nach [114] kann dies für kubisch-

flächenzentrierte Werkstoffe bei  $T < 0,5 T_m$  ab einer Korngröße  $< 1 - 10 \mu\text{m}$  auftreten. Aus dem Gesamtverlauf der Diffusion (gestrichelte grüne Linie) ergibt sich folgendes qualitatives Bild (eine quantitative Abschätzung erfolgt in Abschnitt 5.2.3): Die Diffusion erfolgt zunächst ausschließlich entlang der Korngrenzen, wobei die diffundierende Spezies ohne große Verluste ins Volumen sehr weit entlang der Korngrenzen (verglichen mit der Korngröße) in das Material eindiffundiert. Bereits nach sehr kurzer Zeit ( $L \gg d_{\text{Korn}}$ ) wird Regime A' erreicht, in welchem die Diffusion ausschließlich durch Korngrenzendiffusion bestimmt wird. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass durch die Erzeugung von weiteren Diffusionspfaden unter tribologischer Last die Diffusionslänge  $L$ , im Vergleich zum zu Beginn vorliegenden grobkörnigeren Gefüge, insgesamt zunimmt. Mit der Zunahme an Sauerstoffatomen im Gitter ist denkbar, dass ein Teil des Sauerstoffs, statt zu diffundieren, an Kupfer gebunden wird und umgekehrt ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bildung). Dies fanden beispielsweise Surholt und Herzig für die Korngrenzendiffusion von Kupfer in hochreinem Kupfer [169]: Schwefelverunreinigungen bildeten starke  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Verbindungen aus, welche die Selbstdiffusion von Kupfer in der Korngrenze mit zunehmender Schwefelkonzentration verringerte.

**Porenbildung an der Metall/Oxid-Grenzfläche.** Nahezu runde Poren direkt nach der tribologischen Beanspruchung ( $d < 50 \text{ nm}$ ), aber auch nach 48 h Expositionszeit (länglich, zirka 500 nm lang, wenige nm dick), wurden beobachtet (z.B. Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5). Für fast alle Versuche, welche Oxidbildung unter tribologischer Last zeigten, traten diese Poren auf. Eine Auffälligkeit ist die Lage der Poren: nahezu ausschließlich an der Metall/Oxid-Grenzfläche (Abbildung A.2a). Solche Poren – in Zusammenhang mit den kupferreichen Bereichen an der Oberfläche (Abbildung 4.7 und Abbildung 4.5) – werden in diffusionsdominierten Betrachtungen mit dem Kirkendall-Effekt in Zusammenhang gebracht [170]. Überraschenderweise oxidiert das Kupfer an der Oberfläche nicht wieder, dieses Verhalten wird in Abschnitt 5.2.4 diskutiert. Für die statische Oxidation von Kupfer ist bekannt, dass Kupfer schneller durchs Kupferoxid diffundiert als Sauerstoff [28] (siehe auch Tabelle 6). Dies resultiert in einem Nettofluss an Kupferatomen vom Volumen an die Oberfläche und einem gegenläufigen Strom aus Leerstellen, welche an der Metall/Oxid-Grenzfläche als Poren akkumulieren (Abbildung 5.3). Dieser Prozess wird nicht nur für Volumendiffusion, sondern auch für schnellere Diffusionspfade beobachtet [171]. Für die Diffusion von Sauerstoff und Aluminium in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fanden beispielsweise Le Gall et al. verschiedene Diffusionskoeffizienten

entlang Subgrenzen aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Sauerstoff und Aluminium [171].



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung des Kirkendall-Effekts. Kupfer diffundiert schneller durch das Oxid als Sauerstoff. Porenbildung an der Grenzfläche Metall/Oxid und kupferreiche Bereiche an der Oberfläche.

Eine Kirkendallporosität ist in der Regel eher bei höheren Temperaturen beobachtet worden [100], [170], was auf die starke Beschleunigung der Diffusion durch die tribologische Beanspruchung bereits bei Raumtemperatur hindeutet. Wird beispielsweise für die Temperaturversuche die maximale Porenfläche/Oxidfläche auf die Oxiddicke normiert aufgetragen, so zeigt sich, dass dieser Effekt temperaturunabhängig ist (Abbildung A.2a). Daraus folgt, dass der Kirkendall-Effekt hauptsächlich durch die schnellen Diffusionspfade und nicht durch das nur bei höheren Temperaturen gegebenenfalls aktivierte Volumen verursacht wird (siehe Abschnitt 5.2.5). Mit zunehmender Expositionszeit und Proben temperatur werden die Poren länglicher. Von der Oberfläche ins Volumen reichende Porenpfade für höhere Proben temperaturen (siehe Abbildung 5.8 in Abschnitt 5.2.5) deuten darauf hin, dass an diesen Pfaden (möglicherweise Subkorn grenzen, die zuvor durch die tribologische Beanspruchung erzeugt wurden) die Diffusion sehr schnell stattfinden kann.

Innerhalb der Oxide sind in den späten Stadien weitere Prozesse möglich. Liu et al. entdeckten nanokristalline  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bereiche innerhalb einer amorphen Matrix in den Oxiden [98]. Nach 50 Zyklen lag eine Sauerstoffkonzentration von 23 at% vor (EDX-Messungen) [98], was nicht ausreichend für reines stöchiometrisches  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit 33 at% ist. Daher sind Umordnungsvorgänge zu erwarten. Ähnliche Konzentrationen wurden auch nach 1.000 Zyklen mit TEM-EDX gemessen (Tabelle 4). Die Ergebnisse müssen jedoch unter Berücksichtigung der stärkeren dickenabhängigen Absorption der niedrig-energetischen O- $K_\alpha$ -Linie bei 523 eV im Vergleich zum Cu- $K_\alpha$ -Peak mit 8,047 keV betrachtet werden. Die Gesamtsauerstoffkonzentration wird dadurch in der Regel unterschätzt, auch im Fall sehr dünner TEM-Lamellen. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die TEM-Lamellen für

eine sehr kurze Zeit während des Einbaus ins Gerät der Luft ausgesetzt waren. Im Gegensatz zum Absorptionsphänomen könnte dies zu mehr detektiertem Sauerstoff führen. Aus diesen Gründen dürfen die Absolutwerte nur als Tendenz verstanden werden. Denkbar ist, dass direkt nach Cu<sub>2</sub>O-Keimbildung, dieser Keim Sauerstoff aus dem Oxidvolumen anzieht um ein thermodynamisch stabiles Oxid zu bilden. Die so entstehenden chemischen Gradienten sorgen innerhalb der Oxide für Umordnungsvorgänge.

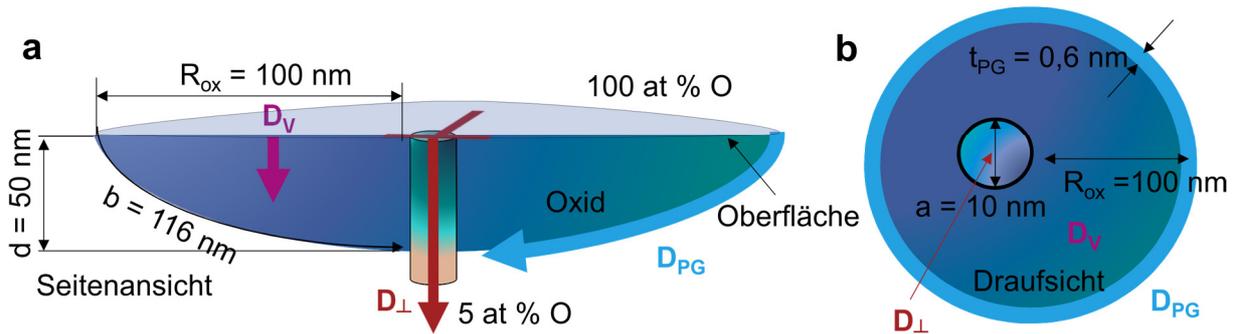
Zusammenfassend gestalten sich die späteren Stadien unter tribologischer Last als sehr komplex: Neben Versetzungen und Korngrenzen (jeweils sowohl im Metall als auch im Oxid) erfolgt die Diffusion entlang verschiedener Phasengrenzen im Oxid und entlang der Metall/Oxid-Grenzfläche. Zusätzlich führen die nanokristallinen Cu<sub>2</sub>O-Bereiche noch zu weiteren Konzentrationsgradienten innerhalb der Oxide. Der Kirkendall-Effekt sorgt für Porenbildung an der Metall/Oxid-Grenzfläche.

**Abschätzung des dominierenden Diffusionspfads.** Aufgrund der komplexen Struktur der Oxide für höhere Zyklenzahlen ist zunächst kein dominierender Diffusionspfad erkennbar. Lässt sich dieser anhand einer Abschätzung bestimmen? Wie viele Atome müssen entlang welchem Pfad diffundiert sein, um beispielsweise das Oxid nach 1.000 Zyklen mit 0,5 mm/s zu erzeugen?

Eine einfache Abschätzung lautet folgendermaßen: Nach dem ersten Fick'schen Gesetz [113] kann die Anzahl der diffundierenden Atome pro Sekunde  $N_x$  für jeden Pfad abgeschätzt werden ( $j_x$  = Diffusionsfluss,  $D_x$  = Diffusionskoeffizient).

$$j_x = -D_x \frac{\Delta c}{\Delta z} = \frac{1}{A_x} \frac{\Delta N_x}{\Delta t} \quad \text{Formel 7}$$

$x$  repräsentiert das Volumen, Phasengrenzen und Versetzungen.  $A_x$  ist die Fläche des jeweiligen Pfads. Die Phasengrenzenbreite wird in Übereinstimmung mit der Literatur [172] auf  $t_{PG} = 0,6$  nm geschätzt. Die Abmessungen des für die Berechnungen verwendeten Oxids nach 1.000 Zyklen mit 0,5 mm/s sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Es wird somit lediglich der Endzustand nach 1.000 Zyklen Belastung und somit die späten Stadien der tribologischen Last, wenn Oxide bereits vorliegen, berücksichtigt. Zur Vereinfachung wird hier nur von Sauerstoffdiffusion ausgegangen.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung eines Oxids nach 1.000 Zyklen bei 0,5 mm/s. (a) Seiten- und (b) Draufsicht. Die Abmessungen dienen als Berechnungsgrundlage für die in Tabelle 8 dargestellten Teilchenströme. Diffusion kann entlang des Volumens (V), Phasengrenzen (PG) oder Versetzungen ( $\perp$ ) stattfinden.  $R_{ox}$  = Oxidradius,  $t_{PG}$  = Dicke der Phasengrenze,  $a$  = Versetzungskerndurchmesser,  $d$  = maximale Oxiddicke,  $b$  = Diffusionspfadlänge entlang der Phasengrenze.

Mit  $\Delta c = \frac{n}{V} = \frac{4 \cdot 0,95}{(0,361 \text{ nm})^3}$  und  $\Delta z = - 50 \text{ nm}$  (nach 1.000 Zyklen), wird die Anzahl an diffundierenden Atomen durch den jeweiligen Pfad berechnet und in Tabelle 8 gezeigt. Vereinfacht ist die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche 100 at% und 5 at% im Volumen unterhalb des Oxids (zwischen 3 – 5 at% in TEM-EDX und APT-Ergebnissen, Tabelle 4 und Abbildung 4.7). Diese Betrachtung ist sehr vereinfacht, es wird nur von einem stationären Diffusionsfluss ausgegangen und keine Konzentrationsänderungen berücksichtigt. Außerdem werden keine Leckströme [114] von den schnellen Pfaden ins Volumen oder Interaktionen zwischen den Pfaden berücksichtigt.

**Tabelle 8:** Ermittlung der Teilchenströme durch den jeweiligen Diffusionspfad (Volumen (V, lila), Phasengrenzen (PG, blau) oder Versetzungen ( $\perp$ , rot)), berechnet mit dem ersten Fick'schen Gesetz. Es wurden die Abmessungen aus Abbildung 5.4 verwendet.

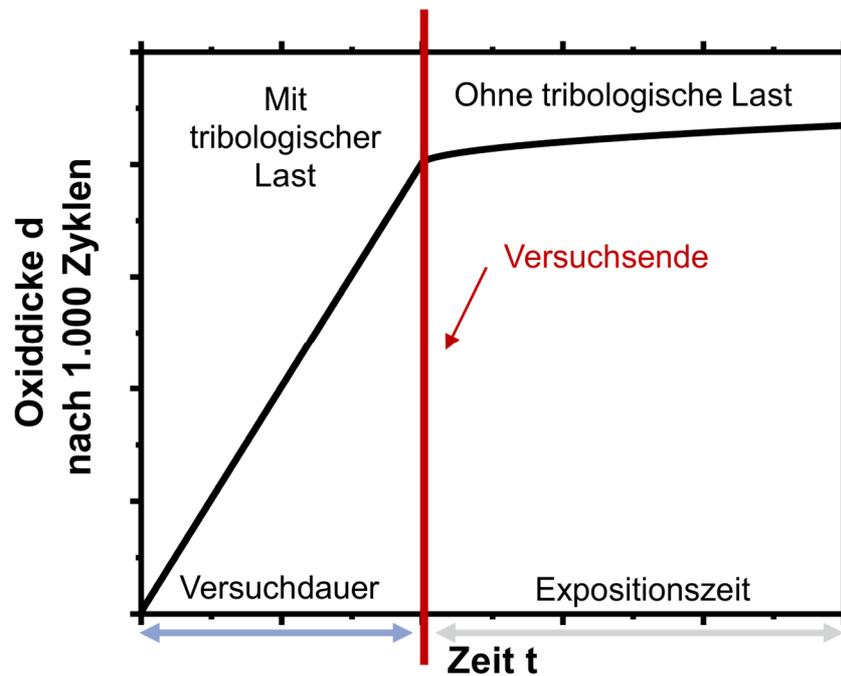
Diffusionspfad	Volumen	Phasengrenze	Versetzungskern
Fläche des Diffusionspfad $A_x$ [cm <sup>2</sup> ]	$A_V = \pi R_{ox}^2$ $\sim 3 \cdot 10^{-10}$	$A_{PG} = \pi(R_{ox}^2 - (R_{ox} - t_{PG})^2)$ $\sim 4 \cdot 10^{-12}$	$A_{\perp*} = \pi a^2$ $\sim 8 \cdot 10^{-13}$
Diffusionskoeffizient bei RT $D_x$ [cm <sup>2</sup> /s]	$D_{V**} = 1 \cdot 10^{-34}$	$D_{PG***} = 1 \cdot 10^{-11}$	$D_{\perp***} = 1 \cdot 10^{-12}$
Diffusionspfadlänge $z$ [nm]	$d = 50$	$b = 116$	$d = 50$
$\frac{N_x}{s}$ [Anzahl an Atomen/s]	$5,1 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$

\* in guter Übereinstimmung mit [173], \*\*[174], \*\*\*für Ag in Ag[140].

Tabelle 8 vergleicht die Mengen an diffundierenden Atomen pro Sekunde für die in Abbildung 5.4 dargestellten Abmessungen. Drei verschiedene Fälle sind berücksichtigt: durch das Volumen, durch die Phasengrenze und durch eine einzelne Versetzung. Die Ergebnisse zeigen, dass der Großteil der Atome durch die Phasengrenze ins Material diffundiert ( $\sim 3 \cdot 10^5$  Atome/s), während Volumendiffusion vernachlässigt werden kann ( $5 \cdot 10^{-16}$  Atome/s). Ein anderer wesentlicher Anteil an Atomen wird durch eine einzelne Versetzung transportiert ( $1 \cdot 10^4$  Atome/s). Versetzungskerndiffusion wird einflussreicher, wenn die gleiche Anzahl an Atomen durch Versetzungen transportiert werden, wie durch die Phasengrenze. Das wäre für 21 Versetzungen im Oxid der Fall, was einen Oberflächenanteil von  $\sim 5\%$  der Oxidfläche ausmachen würde. Bei Berechnung einer Versetzungsdichte, würden 21 Versetzungen in einer Dichte von  $\sim 7 \cdot 10^{10}$  1/cm<sup>2</sup> innerhalb des Oxids resultieren. Solch eine Dichte ist in sehr guter Übereinstimmung mit einer Versetzungsdichte in deformiertem ein- und polykristallinem Kupfer [168], [175]. Liu et al. fanden eine GND Dichte (engl. *geometrically necessary dislocation density*, geometrisch notwendige Versetzungsdichte) in Kupfer nach einer Übergleitung einer Saphirkugeln bei  $F_N = 2$  N von  $4 \cdot 10^{10}$  -  $10^{12}$  1/cm<sup>2</sup> [151]. Für größere Werte als  $10^{10}$  1/cm<sup>2</sup> wären demnach Versetzungen der dominante Pfad für Diffusion. Der Einfluss der Versetzungsdichte wird in Abschnitt 5.2.3 ausführlich diskutiert.

### 5.2.3 Zeitlicher Verlauf der Oxiddicke während der tribologischen Last

Dieser Abschnitt diskutiert quantitativ den zeitlichen Verlauf der Oxiddicke während der tribologischen Last für Versuche mit 1.000 Zyklen anhand der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Vorgänge. Schematisch kann der Einfluss der Zeit auf die Oxiddicke nach 1.000 Zyklen durch Abbildung 5.5 dargestellt werden. Der zeitliche Verlauf der Oxiddicke unterteilt sich in zwei Bereiche: (1) Die Oxiddicke nimmt linear mit der Versuchsdauer zu (Abbildung 4.3c). (2) Nach Wegnahme der tribologischen Last findet kaum eine messbare Dickenzunahme mehr statt (Abbildung 4.4c). Wichtig ist, dass der in Abbildung 5.5 dargestellte Verlauf nur für konstante Zyklenzahlen gilt. Der Bereich nach Wegnahme der tribologischen Last wird ausführlich in Abschnitt 5.2.4 beschrieben, daher wird hier nur auf den Bereich (1) unter tribologischer Last eingegangen.



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des Oxiddickenverlaufs mit zunehmender Zeit für konstante Zyklenzahlen während des Versuchs und nach Wegnahme der tribologischen Last (nach Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4).

Die finale Oxiddicke nach 1.000 Zyklen unter tribologischer Last verläuft proportional zur Versuchsdauer, welche sich aus verschiedenen Gleitwegen und –geschwindigkeiten ergibt. Der Einfluss der Versuchsdauer ist daher größer als der der Gleitgeschwindigkeit. Was im linearen Bereich in Abbildung 5.5 variiert, ist die Zeit, die vor und nach Übergleiten der Kugel für Diffusion zur Verfügung steht. Wie ist dieses lineare Verhalten zu erklären? Maßgeblich sind die schnellen Diffusionspfade, deren Charakteristika in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 beschrieben wurden. Unter Berücksichtigung der in Abbildung 2.11a+c dargestellten Verläufe ist denkbar, dass für kurze Gleitwege (oder hohe Gleitgeschwindigkeiten) die Zeit für Diffusion entlang des Defekts zu einem „frühen“ Zeitpunkt durch das erneute Übergleiten der Kugel „unterbrochen“ wird. Das heißt, die Diffusionslänge  $L$  ist für kürzere Zeiten weniger weit ins Materialinnere fortgeschritten. Tabelle 9 zeigt die nach Kaur et al. [114] berechneten Diffusionslängen von Sauerstoff innerhalb einer Übergleitung für Versuche mit 2,4 s/Übergleitung und 120 s/Übergleitung für verschiedene Regimes (C, B<sub>2</sub>, A, siehe Abbildung 2.11a+b und Tabelle 2) und Versetzungskerndiffusionskoeffizienten ( $10^{-12}$ ,  $10^{-15}$ ,  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s). Dabei gelten die Berechnungen für die frühen Stadien, wenn  $d_{Korn} \gg L$ . Für den Segregationsfaktor wurde  $s = 10$  [119] gewählt und der Pfaddurchmesser  $\delta$  auf 0,5 nm [118] gesetzt. Für eine genauere Analyse wäre die experimentelle Bestimmung von  $s$  für die Diffusion von Sauerstoff in Kupfer notwendig.

**Tabelle 9:** Berechnung der Diffusionslängen  $L_x$  pro Übergleitung für verschiedene Diffusionskoeffizienten ( $D_v = 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_{Pfad} = 10^{-12}$ ,  $10^{-15}$  und  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s) und Regimes (C, B<sub>2</sub>, A). Die Berechnung gilt für frühe Stadien, wenn die Korngröße sehr viel größer als die Diffusionslänge  $L$  ist [114]. Mit  $s = 10$  [119] und  $\delta =$  Pfaddurchmesser = 0,5 nm [118].

Regime	Diffusionslänge $L_x$ [nm]	Zeit/Übergleitung [s]	Diffusionslänge $L_x$ /Übergleitung [nm]			Diffusionslänge $L_x$ x 1.000 Zyklen [nm]		
			$10^{-12}$	$10^{-15}$	$10^{-18}$	$10^{-12}$	$10^{-15}$	$10^{-18}$
<b>Diffusionskoeffizient <math>D_{\perp}</math> [cm<sup>2</sup>/s]</b>			<b><math>10^{-12}</math></b>	<b><math>10^{-15}</math></b>	<b><math>10^{-18}</math></b>	<b><math>10^{-12}</math></b>	<b><math>10^{-15}</math></b>	<b><math>10^{-18}</math></b>
<b>C</b>	$L_{Pfad}(t) = \sqrt{D_{Pfad}t}$	2,4	15	0,5	0,015	30.000	1.000	30
		120	110	3,5	0,11	220.000	7.000	220
<b>B<sub>2</sub></b>	$L_{Pfad} = \frac{(s\delta D_{Pfad})^{\frac{1}{2}}}{(\frac{4D_v}{t})^{\frac{1}{4}}}$	2,4	0,25	0,008	$2,5 \cdot 10^{-4}$	500	16	0,5
		120	0,67	0,02	$7 \cdot 10^{-4}$	140	40	1,4
<b>A</b>	$L_v(t) = \sqrt{D_v t}$	2,4	0,005			10		
		120	0,03			60		

Zunächst ist ableitbar, dass die Diffusion rein durch das Volumen in Regime A nicht die beobachteten Oxiddicken erklärt. Interessant ist Regime C: Die Diffusionslängen für die hier betrachteten Zeiten/Übergleitung sind um Faktor 7 verschieden. Beispielweise kann ein Atom für 120 s/Übergleitung knapp 100 nm weiter diffundieren als für 2,4 s/Übergleitung (für  $D_{\perp} = 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s). Auf die 1.000 Zyklen übertragen ein beachtlicher Unterschied. Berechnungen für  $L' = 250$  nm und  $t' = 17,4$  h ( $D_{\perp} = 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s) nach Tabelle 2 zeigen für ein Grobkorngefüge, dass unter rein statischen Bedingungen die Regimes B<sub>2</sub> - A kaum erreicht werden. Beispielweise war die Gesamtversuchsdauer für 5 mm/s nur 1,33 h. Die Diffusion in den sehr frühen Stadien (Grobkorngefüge) spielt sich hauptsächlich in Regime C ab. In diesem Regime ist der Einfluss der Zeit/Übergleitung maßgeblich. Da mit steigender Zyklenzahl ein feineres Gefüge erzeugt wird [121] (Ultrafeinkorngefüge) und hier der Übergang von Regime C zu A schneller stattfindet, kann es in den späteren Stadien zu einem stärker durch Diffusionspfade dominiertem Verhalten kommen.

Mit der Zyklenzahl multipliziert, würden sich sehr viel dickere Oxide ergeben als beobachtet (z.B. 30 µm dicke Oxide für 5 mm/s statt den gemessenen ~ 250 nm, Tabelle 9). Dies ist nicht der Fall, da immer neue Pfade durch die tribologische Last geschaffen oder freigeräumt werden

und die Diffusion so hauptsächlich immer wieder von neuem von der Oberfläche ausgeht. Durch Freiräumen der Versetzungen und mehr Pfade steigt so die Sauerstoffkonzentration im Volumen nahe der Oberfläche. Das lineare Verhalten in Abbildung 5.5 ist somit im Wesentlichen auf die längeren Diffusionszeiten nach und vor der Übergleitung der Kugel entlang der zuvor erzeugten oder freigeräumten Pfade zu erklären.

**Einfluss der Defektdichte.** Als Defektdichte soll hier die Summe aller möglichen schnellen Diffusionspfade zu allen Stadien gelten: Versetzungen im Metall und Oxid, Korn- und Phasengrenzen. Der Einfluss der Defektdichte wurde in dieser Arbeit weder direkt durch verschiedene Ausgangsdichten noch indirekt durch verschiedene Dichten mittels gezielter Variation der Zyklenzahlen untersucht. Daher kann über den Einfluss der Defektdichte nur spekuliert werden. Das einfache Hart Modell für die verstärkte Diffusion durch schnelle Pfade besagt, dass:

$$D_{eff} = (1 - f)D_V + fD_{Pfad} \quad \text{Formel 8}$$

mit  $f$  = Volumenanteil der schnellen Pfade. Je höher die Defektdichte, desto größer die Verstärkung des effektiven Diffusionskoeffizienten ( $D_{eff}$ ). Allerdings gilt diese Gleichung nur für lange Diffusionszeiten (Regime A) in der die diffundierende Spezies ausreichend Zeit hatte eine signifikante Anzahl an schnellen Pfaden zu besuchen. Sie gilt außerdem nicht für sich bewegende schnelle Pfade, wie es bei plastischer Deformation der Fall ist [67]. Wie hängt die Defektdichte stattdessen mit der Tribooxidation zusammen? Ein grundlegender Zusammenhang ist Folgender: Mit steigender Zyklenzahl und damit Defektdichte findet ein Wechsel der kinetischen Regimes für Diffusion von Grobkorn- zu Ultrafeinkorngefüge statt (siehe frühe und späte Stadien in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 und Abbildung 2.11a+c). Dies geschieht, da der Abstand zwischen den schnellen Diffusionspfaden mit steigender Dichte kleiner wird und die einzelnen Pfade nun miteinander wechselwirken können. Für die frühen Stadien ist die Mengenzunahme der diffundierenden Spezies für die Regimes C und A durch Volumendiffusion kontrolliert, während für die späten Stadien in beiden Regimes die Pfade dominierend sind [114]. Somit sorgt eine steigende Defektdichte insgesamt dafür, dass die diffundierende Menge zunehmend durch die schnellen Diffusionspfade bestimmt wird.

Eine höhere Defektdichte würde zunächst dickere Oxide erwarten lassen, da ihr Vorhandensein durch die bloße Bereitstellung schneller Diffusionspfade in Summe die Tribooxidation generell begünstigt (siehe auch Abschnitt 5.1). Sind alle Fallen gefüllt, käme es jedoch trotzdem zu

einem Abflachen der Diffusionstiefenzunahme (nach Abbildung 2.11) sofern nicht neue Pfade durch die tribologische Beanspruchung erzeugt oder freigeräumt würden. Auch für eine hohe Defektdichte ist eine gewisse Beweglichkeit von Versetzungen noch vorstellbar: Diese können sich innerhalb von Versetzungsnetzwerken beim Übergleiten der Kugel auch weiterhin in geringem Maße bewegen, sodass auch hier vorstellbar ist, dass diese sich von den Sauerstoffatomen im Kern lösen können, wenn auch gegebenenfalls in geringerem Umfang. Cheng et al. fanden in diesem Zusammenhang, dass bei einem Versetzungsaufstau an Waldversetzungen beim Einstellen einer Gleichgewichtsposition durch Ausbauchen der Versetzung neue Fremdatome entlang der nun verlängerten Versetzungslinie diffundieren können [155]. Eine höhere Defektdichte führt jedoch auch zu einer zunehmenden Interaktion mit anderen Defekten, wodurch das Freiräumen der Versetzungen vermutlich weniger möglich ist (siehe auch Abbildung 5.1h). Es ist denkbar, dass sich die Versetzungsmultiplikation und –interaktion auf das Freiräumen der Versetzungen für hohe Defektdichten hinderlich auswirken, gleichzeitig aber so mehr Pfade geschaffen werden. Versuche mit geschliffenen Proben ( $R_a \sim 30$  nm, 1.000 Zyklen, 1,5 mm/s) ergaben weniger dicke Oxide als für elektropolierte Proben unter gleicher Belastung (siehe Abbildung A.8). Dies spricht dafür, dass die höhere Härte bzw. Defektdichte möglicherweise eher einen hinderlichen Einfluss aufgrund der verringerten Versetzungsbewegung auf die Tribooxidation hat. Insgesamt scheint der Zusammenhang mit der Defektdichte komplex und vermutlich von vielen Einflussparametern wie Zyklenzahl, Last, oder Ausgangsdefektdichte abhängig zu sein. Um den Einfluss der Defektdichte genauer zu untersuchen, müssten Versuche mit verschiedenen Zyklenzahlen oder unterschiedlicher Ausgangsdefektdichten durchgeführt werden.

#### 5.2.4 Oxidation nach der tribologischen Belastung

Bei Zugrundelegung der Modelle aus Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2, ist zu erwarten, dass die Oxidation nach Wegnahme der tribologischen Last nicht mehr stark voranschreitet. In der Tat weist die Oxiddicke einen nahezu konstanten Verlauf mit der Zeit nach Beendigung der tribologischen Last aber weiterer Exposition der Proben an die Umgebungsatmosphäre (Luft, 50 % RH), auf (Abbildung 4.4c). Die Variationen in der Oxiddicke können als statistische Schwankungen oder einem sehr leichten Anstieg mit der Zeit interpretiert werden. Das Oxidwachstum ist daher fast ausschließlich mit dem Vorhandensein der tribologischen Last assoziiert. Die zuvor beschriebenen Vorgänge in den vorherigen Abschnitten erklären dieses Verhalten: Durch die Wegnahme der tribologischen Last bilden sich keine „frischen“

Diffusionspfade mehr; alle schnellen Pfade sind gefüllt und das Oxidationsverhalten verhält sich wie unter nativer Oxidation welche nur sehr langsam voranschreitet [21].

**Umordnungsprozesse innerhalb der Oxide.** Die Mikrostrukturentwicklung zwischen 0 und 48 h Expositionszeit deutet jedoch auf Umordnungsvorgänge innerhalb der Oxide, auch nach Beendigung der tribologischen Last, hin (Abbildung 4.4a+b). STEM-Aufnahmen in HAADF-Modus zeigen zunächst schichtartige Oxide (hier ca. 7 Schichten) direkt nach Versuchsende (Abbildung 4.4a). Nach 48 h sind diese Oxide homogen ausgeprägt und keine individuellen Schichten mehr zu erkennen (Abbildung 4.4b). Umordnungsvorgänge weisen auf einen thermodynamisch instabilen Zustand nach Beendigung der tribologischen Last hin. Ein überraschendes Ergebnis ist, dass in den Oxiden im oberflächennahen Bereich die Kupferkonzentration wieder zunimmt (bis 95 at%, Abbildung 4.7e). Der Kirkendall-Effekt resultiert aus dem bevorzugten Transport von Kupfer im Oxid an die Oberfläche. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass das kupferreiche Oxid die Tendenz haben könnte, sich nach Beenden des Gleitens in Kupfer und  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu zersetzen [176]. Die EDX-Ergebnisse zeigen, dass die Oxide integral leicht kupferreich sind (76 - 79 at% Kupfer, Tabelle 4). Eine kupferreiche Versetzungsstruktur ist außerdem in den APT-Ergebnissen zu beobachten (Abbildung 4.7d+e). Die kupferreiche Oberfläche lässt vermuten, dass dieses nach Zersetzen an die Oberfläche diffundiert ist, möglicherweise durch die in den APT-Ergebnissen gefundenen Pfade, oder durch Platzwechseltausch mit Leerstellen, welche beide durch die tribologische Last induziert wurden. Die Größe der kupferreichen Bereiche nach 48 h ist größer, was dafür spricht, dass mit der Zeit mehr Kupfer an die Oberfläche gewandert ist.

Aus welchem Grund oxidiert das dort hin transportierte Kupfer nicht sofort an der Oberfläche? Über mögliche Gründe kann nur spekuliert werden: (1) Kupfer an der Oberfläche kann noch an Sauerstoff gebunden sein. Die APT-Auflösung ist nicht ausreichend, um zu bestimmen, ob Kupfer an der Oberfläche in metallischem Zustand vorliegt oder nicht. In Bezug auf eine Weiteroxidation mag seine Reaktivität geringer sein als das von reinem, metallischen Kupfer, was zu einer verzögerten Oxidation führen könnte. (2) Des Weiteren könnte eine sehr dünne native Oxidschicht die weitere Oxidation von Kupfer verhindern. (3) Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Oxidationsprozessen sind Oberflächenspannungen. Die Literatur zeigt, dass Oberflächenspannungen die Oberflächenaustauschkinetik [177], Adsorption von Sauerstoff [178], Sauerstoffdiffusion [179] und die Dissoziation von Sauerstoff beeinflussen können

---

[180]. Meyer et al. fanden beispielsweise, dass der Spannungszustand einer Oberfläche eine kritische Rolle für Oxidation innehat, da die Oberflächenaustauschkinetik aufgrund von Spannungen um bis zu einer Größenordnung variieren kann [177]. Des Weiteren kann die Adsorption von Sauerstoff auf einer Kupferoberfläche zu oxidativen Oberflächenspannungen führen, welche in einem andern Oxidationsverhalten resultieren können [178]. Diese Beobachtungen demonstrieren die Relevanz des Spannungszustands einer Oberfläche für dessen Oxidationsverhalten. Für die Tribooxidation von Kupfer ist dieser Zustand weder unter tribologischer Last, noch danach bekannt. Für die hier beobachtete kupferreiche Oberflächenstruktur könnte folglich der Spannungszustand nach Entlastung vorteilhaft sein. Neben Spannungen aufgrund des Oxidations- oder Belastungsvorgangs könnte auch das Spannungsfeld der Versetzung selbst zur Segregation von Kupfer und Sauerstoff innerhalb des Oxids führen. Beispielsweise kann das Spannungsfeld einer Versetzung die Diffusion erleichtern oder verlangsamen, was für 60°- gemischte Versetzungen zu einem anisotropen Diffusionsprofil für die Diffusion von Eisen-Verunreinigungen in kristallinem Silizium führte [181].

(4) Aus Sicht der Probenpräparation für die REM- und APT-Analyse – der Aufbringung einer Pt- oder Cr-Schicht zum Schutz der Probenoberfläche vor Beschädigung – könnte eine reduzierende Wirkung der aufgetragenen Schicht auf  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu den beobachteten kupferreichen Oberflächenbereichen führen. Chrom aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität und Platin aufgrund seiner guten Löslichkeit für Gase und einer nicht auszuschließenden möglichen Platinoxidbildung.

Zusammenfassend ist keine wesentliche Oxiddickenzunahme nach Exposition an Luft nach Entlasten zu beobachten. Das Oxidwachstum ist damit klar mit der tribologischen Last assoziiert. Umordnungsvorgänge innerhalb der Oxide mit der Zeit deuten auf komplexe, thermodynamisch instabile Zustände nach tribologischer Last hin. Weitere Untersuchungen des Spannungszustands an der Oberfläche wären für das Verständnis der kupferreichen Oberflächenbereiche maßgeblich. Denkbar wäre ebenso eine Präparation für die Probenanalyse, bei der keine sauerstoffaffine Schicht auf die Kupferoberfläche aufgebracht wird.

Zusammenfassend können für Abschnitt 5.2.1 - 5.2.4 folgende Stadien unterschieden werden:

- *Frühe Stadien:* Eine beschleunigte Oxidation findet hauptsächlich durch die Erzeugung und das Freiräumen von Defekten als schnelle Diffusionspfade durch plastische Deformation statt. Es ist wichtig zu verstehen, dass hierbei die Dichte der freien Pfade von größerer Bedeutung ist, als die Dichte der Defekte an sich. Diffusion entlang von Versetzungen findet vermutlich so gut wie nicht während der Versetzungsbewegung statt, sondern davor oder danach.
- *Mittlere/späte Stadien:* Vorliegendes Wechselspiel zwischen Defekterzeugung, Freiräumen und Pinnen von Versetzungen. Zusätzlich kommen Diffusionspfade in den Oxiden hinzu, vor allem Phasengrenzen zwischen Kupferoxid und Kupfer. Außerdem wird Porenbildung an der Metall/Oxid-Grenzfläche durch den Kirkendall-Effekt beobachtet.
- Für alle Stadien unter tribologischer Last lautet ein grundlegender Zusammenhang: mehr Zeit für Diffusion vor/nach Übergleiten der Kugel = größere Diffusionslängen und damit Oxiddicken.
- *Nach Wegnahme der tribologischen Last:* Thermodynamisch instabile Oxide ordnen sich um, die Oxiddickenzunahme ist vernachlässigbar.

### 5.2.5 Einflüsse von mechanischen Spannungen und erhöhten Temperaturen

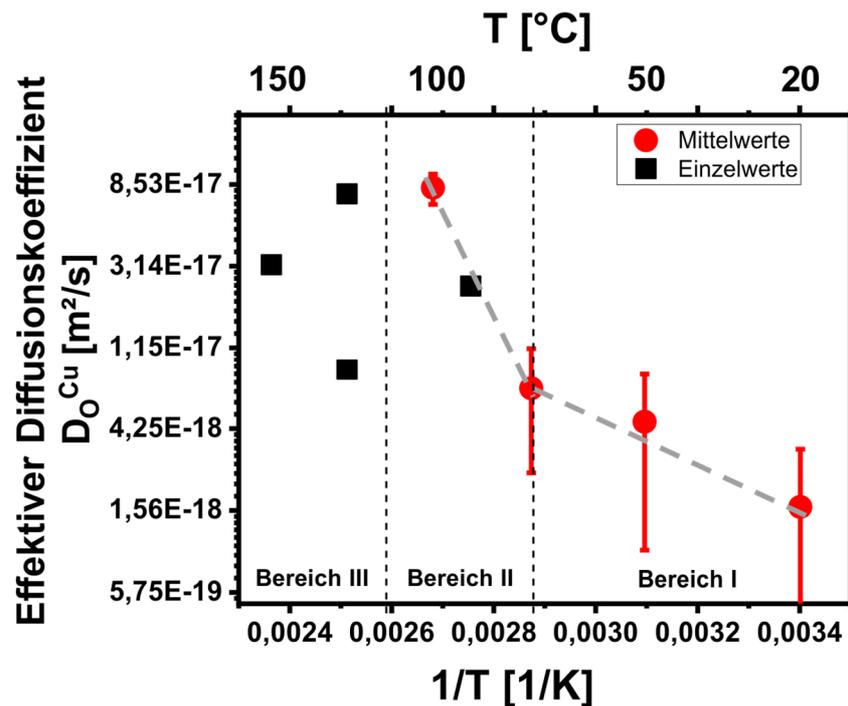
**Einfluss von mechanischen Spannungen.** Im Folgenden werden die Einflüsse der plastischen Deformation auf die Diffusion allgemein sowie die einzelnen Diffusionspfade im vorliegenden Fall diskutiert. In der Literatur wird oft ein Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Diffusion beobachtet [108]. Balluffi und Ruoff untersuchten ausführlich die Diffusion in Metallen unter plastischer Deformation entlang verschiedener Pfade [104]–[107]. Die Betrachtungen gelten für erhöhte Temperaturen ( $T > 0,5 T_M$ ), bei denen makroskopische Diffusionsdistanzen erreicht wurden. Im Wesentlichen unterschieden sie zwischen drei potentiellen Einflüssen der plastischen Deformation auf die Diffusion:

- a. Erzeugung und Migration von Überschuss-Punktdefekten während der Deformation (auch [182]–[184]).
- b. Erzeugung von Versetzungen und Korngrenzen, Bewegung von Versetzungen, die als schnelle Diffusionspfade dienen können (siehe auch Abschnitt 5.2.1).
- c. Schnelle Diffusionspfade entlang von Rissen, die durch plastische Deformation entstehen.

Die Bedeutung von Überschuss-Leerstellen als Beitrag für eine verstärkte Diffusion konnte in keiner der von Ruoff und Balluffi untersuchten Studien nachgewiesen werden. Nach ihnen ist insbesondere der Beitrag von schnellen Pfaden, die durch plastische Deformation erzeugt und bewegt werden, maßgeblich für eine verstärkte Diffusion (siehe auch Abschnitt 5.2.1 - 5.2.3). Den Einfluss von Spannungen innerhalb des Materials konnten Garbrecht et al. beobachten: in Nitrid/Metall-Halbleiter Übergittern war die Diffusion entlang von Durchstoßversetzungen (engl. *threading dislocations*) unabhängig von Konzentrationsgradienten innerhalb des Systems, wohl aber durch die Triebkraft der Spannungsreduktion im Gitter bestimmt [147]. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Kupfer und seinen Oxiden ist eine komplexe Spannungsverteilung in den oberflächennahen Bereichen denkbar, welche, neben den vorliegenden Konzentrationsgradienten, Triebkräfte für die Diffusion bieten können. Versetzungen selbst können aufgrund ihres Spannungsfelds unterschiedliche Wirkung auf diffundierende Fremdatome haben. Beispielsweise haben Veiga et al. dies für die Diffusion von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Eisen anhand einer Stufenversetzung untersucht [185]: Für das Zug- und Druckspannungsfeld der Versetzung wurden zwei verschiedene Diffusionsregime für Kohlenstoff gefunden.

**Einfluss erhöhter Temperaturen.** War die Temperatur bei geringen Gleitgeschwindigkeiten bis 50 mm/s bei Raumtemperatur noch zu vernachlässigen (siehe Abschnitt 5.1), spielt sie in diesem Abschnitt die Hauptrolle. Die Proben temperatur wurde gezielt variiert, um deren Einfluss auf die Tribooxidation zu untersuchen. Finden sich hier die gleichen Diffusionspfade, wie bei Raumtemperatur oder variieren diese je nach Temperatur?

Zunächst sollen mögliche Diffusionspfade anhand der maximalen Oxiddicken mit steigender Temperatur identifiziert werden. Ein Temperaturanstieg führt zunächst zu einem Oxidwachstum (Abbildung 4.10g) bis 100 °C. Höhere Temperaturen führen wiederum überraschenderweise zu einer Abnahme der Oxiddicke. Unter erneuter Verwendung der Einsteinbeziehung und damit einhergehenden Annahmen und Vereinfachungen (siehe Abschnitt 5.1, Formel 5) ergibt sich der in Abbildung 5.6 dargestellte Verlauf der effektiven Diffusionskoeffizienten über der inversen Proben temperatur. Es wird nicht zwischen Oxidbildung und -wachstum entschieden, da die Oxiddicke nach 1.000 Zyklen verwendet wurde. Hier wird wie zuvor angenommen, dass die Oxidation für Temperaturen unterhalb 180 °C hauptsächlich durch die Diffusion bestimmt wird [17].



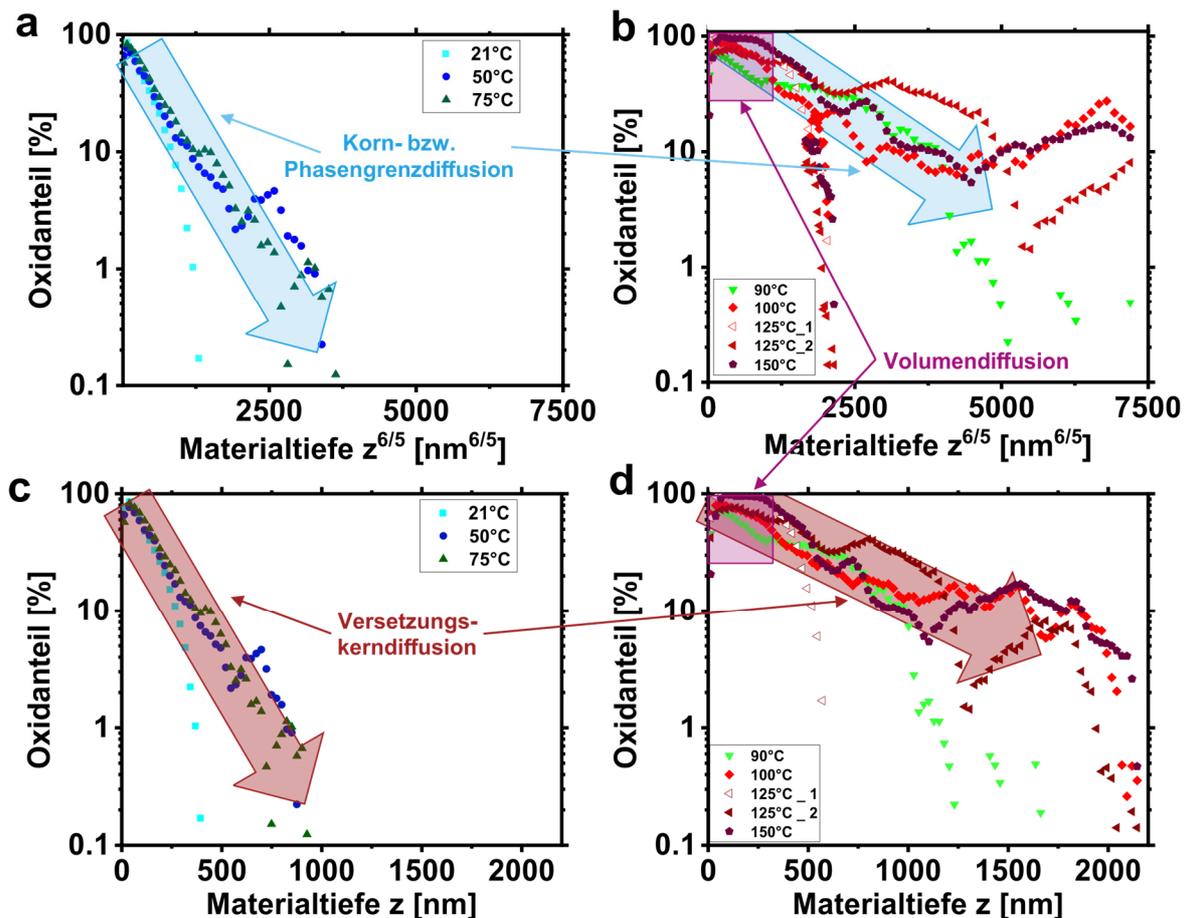
**Abbildung 5.6:** Berechnete effektive Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Kupfer nach 1.000 Zyklen tribologischer Last über der inversen Temperatur. Rote Punkte stellen Mittelwerte aus zwei Versuchen dar, schwarze Punkte Einzelwerte.

Auf den ersten Blick sind drei Bereiche erkennbar: (I) geringe Temperaturen, (II) mittlere Temperaturen und (III) hohe Temperaturen. Bereich III ist bewusst separat gewählt, da hier im oberflächennahen Bereich schwarze Stellen beobachtet wurden, was nur in diesem Temperaturbereich der Fall war (Abbildung 4.10b-d). Unter Annahme eines exponentiellen Verhaltens in den Bereichen I und II, kann mittels der Arrhenius-Beziehung (Formel 2) die Aktivierungsenergie berechnet werden. Die berechneten Aktivierungsenergien in Bereich I und II sind 15 kJ/mol und 107 kJ/mol. Aufgrund der stark vereinfachten Annahmen der Berechnung sind diese Werte mit Vorsicht zu interpretieren und lediglich als grobe Abschätzung zu verstehen. Die zwei verschiedenen Aktivierungsenergien deuten auf unterschiedlich aktive Prozesse in den beiden Bereichen hin. Aktivierungsenergien für die Diffusion von Sauerstoff in Kupfer variieren zwischen 40 – 85 kJ/mol [135], [186]–[190]. Zhou et al. [190] fanden eine Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion von Sauerstoff von 38 kJ/mol zwischen 450 – 650 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 Torr (99,999% einkristalliner Kupferdünnfilm auf NaCl(110)-Substrat gewachsen). Die große Bandbreite an Messergebnissen in der Literatur resultiert aus den verschiedenen Versuchsaufbauten, Materialpaarungen, Parametern und Messmethoden mit denen der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Kupfer bestimmt wird. Sehr oft werden Experimente bei sehr viel höheren Temperaturen durchgeführt (500 – 1.100 °C). Außerdem werden verschiedenste

Probenabmessungen, Mikrostrukturen, Sauerstoffpartialdrücke oder dünne Filme unterschiedlichster Schichtdicken verwendet, was die Vergleichbarkeit erschwert. Aktivierungsenergien für die Sauerstoffdiffusion in  $\text{Cu}_2\text{O}$  (spätere Stadien, siehe Abschnitt 5.2.2) sind noch höher: 106 kJ/mol für Diffusion entlang Phasengrenzen [139], 140 – 150 kJ/mol für Volumendiffusion [136], [191] und 160 kJ/mol an der Oberfläche [192] (800 – 1.120 °C). Wie sind die berechneten Werte einzuordnen? Wie bereits erwähnt stellen diese effektive Werte dar, die aus Volumen-, Korn-/Phasengrenzen- und Versetzungskernndiffusion bestehen. Die berechnete Aktivierungsenergie in Bereich I mit 15 kJ/mol ist überraschend gering. Im Vergleich mit der von Zhou et al. bestimmten Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf Kupfer von 38 kJ/mol [190] liegt der Wert um ca. einen Faktor 2,5 darunter. Dies zeigt die dramatische Wirkung der tribologischen Last auf die Diffusion. Hong et al. beobachteten noch weitaus stärkere Einflüsse der tribologischen Last auf die Aktivierungsenergie: in Edelstahl wurde diese signifikant gegenüber statischen Bedingungen reduziert (20 kJ/mol statt 160 kJ/mol) [50]. In Bereich II ergibt sich mit 107 kJ/mol eine um den Faktor 7 größere Aktivierungsenergie als für Bereich I. Prozesse in diesem Temperaturbereich weisen eine höhere Aktivierungsenergie auf, als für Gleiten bei geringeren Temperaturen. Eine mögliche Erklärung wäre die Aktivierung von Volumendiffusion bei höheren Temperaturen. In der Regel weist die Volumendiffusion im dichter gepackten Gitter eine höhere Aktivierungsenergie auf, als die Diffusion entlang von Defekten. Die Volumendiffusion für Sauerstoff in Kupfer hat für Temperaturen von 600 – 1.030 °C eine Aktivierungsenergie von 67 kJ/mol [189]. Die Berechnungen aus Abbildung 5.6 berücksichtigt jedoch die späteren Stadien des Gleitens, wenn die Oberfläche (fast vollständig) von einem Oxid bedeckt ist. Literaturwerte für die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion von Sauerstoff in  $\text{Cu}_2\text{O}$  müssen berücksichtigt werden. Diese sind mit 140 – 150 kJ/mol [136], [191] ca. ein Faktor 1,5 größer als die hier ermittelten Werte. Dies könnte ein Indiz für eine kombinierte Diffusion im Volumen und entlang schneller Pfade in diesem Temperaturregime, in dem höhere Temperaturen mehr Energie zur Aktivierung von Volumendiffusion bereitstellen. Ein anderer Erklärungsansatz könnte sein, dass in Bereich I im Oxid die Diffusion entlang von Versetzungen hauptsächlich vom ‚schnelleren‘ Kupfer erfolgt, während in Bereich II zusätzlich die Diffusion von ‚langsamerem‘ Sauerstoff entlang der Versetzungskerne im Oxid aktiviert werden könnte. Zuletzt wäre auch eine stärkere Dominanz von

Phasengrenzdiffusion denkbar (siehe auch Abbildung 4.10b). Letztendlich kann nicht abschließend geklärt werden, welcher andere Prozess exakt in Bereich II aktiviert wird.

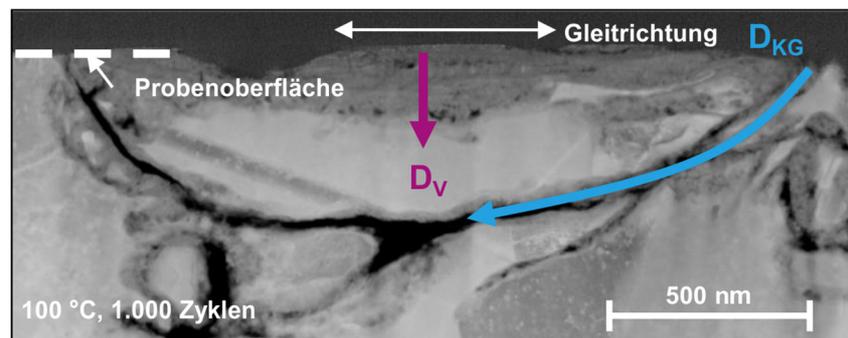
**Quantitative Poren- und Oxidanalyse.** Die bisherige Analyse berief sich auf die maximale Oxiddicke. Mehr Einblicke, welche Pfade in welchen Bereichen aktiv sind, sind über eine quantitative Poren- und Oxidanalyse erzielbar (Abbildung 3.3, Abbildung 5.7, Abbildung A.1). Pro Versuch wurden vier repräsentative Querschnittsbilder untersucht. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass die Anzahl der im jeweiligen Bildausschnitt vorliegenden Pfade variieren kann. Anhand Abbildung A.1h wird exemplarisch für eine Temperatur (150 °C) das Ergebnis der Poren- und Oxidanalyse diskutiert. Der Oxidanteil ist, wie bei allen Temperaturen, im oberflächennahen Bereich am höchsten. Gegensätzlich verhält es sich mit dem Porenanteil, dieser nimmt mit steigender Materialtiefe zu. Da der Porenanteil immer auf den ganzen Bildausschnitt – und nicht auf den Oxidanteil pro Bildausschnitt – bezogen wird, wird der Porenanteil im Oxid mit steigender Materialtiefe aufgrund der zumeist halbkugelförmigen Oxidform unterschätzt. Der Gesamtanteil an Oxiden und Poren stieg am stärksten zwischen 75 – 100 °C im Vergleich mit Temperaturen < 75 °C (Abbildung A.2b). Das gleiche Verhalten zeigt sich in der Arrhenius-Analyse (Abbildung 5.6). Ein Wechsel im Diffusionsmechanismus zwischen Bereich I und II wird hier erwartet. Die Aktivierungsenergien legen nahe, dass in Bereich I hauptsächlich schnelle Diffusionspfade genutzt werden und im Bereich II ein weiterer Prozess auftritt. Sind aus den Profilen in Abbildung A.1 manche dieser Pfade ableitbar? Eine Analyse nach Abbildung 2.10d wurde mittels Verwendung der Profile in Abbildung A.1 durchgeführt. In Annäherung an die Konzentration  $c$  wurde der Oxidanteil verwendet, welcher den Anteil an Oxid in einer gewissen Materialtiefe  $z$  darstellt. Abbildung 5.7 zeigt, in Anlehnung an Mehrer [108] (Abbildung 2.10d), die Ergebnisse des Oxidanteils logarithmisch über  $z^{6/5}$  (Korngrenzdiffusion, Abbildung 5.7a+b) und  $z$  (Versetzungskernndiffusion, Abbildung 5.7c+d) aufgetragen. Die Pfeile markieren (nahezu) lineare Bereiche für Korn-/Phasengrenzen- und Versetzungskernndiffusion für die Bereiche I (Abbildung 5.7a+c) und II (Abbildung 5.7b+d).



**Abbildung 5.7:** Oxidanteil über der Materialtiefe. Die Kurven ergeben sich aus der quantitativen ImageJ-Bildanalyse (siehe auch Abbildung 3.3 und Abbildung A.1). (a+b) Materialtiefe  $z^{6/5}$ , (c+d) Materialtiefe  $z$ . Das Vorhandensein eines linearen Verlaufs deutet auf Korngrenzen (blaue Pfeile,  $z^{6/5}$ ) oder Versetzungskernndiffusion (rote Pfeile,  $z$ ) hin. Violette Bereiche markieren Volumendiffusion von der Oberfläche aus. Die Profile repräsentieren Mittelwerte aus zwei Versuchen, außer 90, 125 und 150 °C mit jeweils einem Versuch.

Bis 75 °C zeigen die Profile innerhalb der ersten 1,5  $\mu\text{m}$  ein lineares Verhalten für  $z^{6/5}$  und  $z$  (Abbildung 5.7a+c). Die Steigung innerhalb des ersten Drittels der Penetrationstiefe ist fast identisch für alle drei Temperaturen und für 50 und 75 °C sogar bis fast zwei Drittel der Tiefe. Solch ein Verhalten wird mit Korngrenzen- und Versetzungskernndiffusion assoziiert, wobei die Unterscheidung zwischen beiden im vorliegenden experimentellen Aufbau kaum möglich ist [108]. Eine Möglichkeit beide zu unterscheiden, wäre die Zeitabhängigkeit: Korngrenzen-Anteile sollten proportional zu  $t^{1/4}$  sein, während die Steigungen der Versetzungs-Anteile fast zeitunabhängig sind [108]. Alle Versuche wurden mit gleicher Versuchszeit durchgeführt, es kann somit keine Zeitabhängigkeit untersucht werden. In Bereich I sind daher ausschließlich schnelle Pfade für die Diffusion maßgeblich, was auch mit der berechneten Aktivierungsenergie von 15 kJ/mol korreliert. Ab 90 °C werden im oberflächennahen Teil Bereiche geringerer Steigung erkennbar, die nach Mehrer mit Volumendiffusion assoziiert sind [108] (violette

Bereiche, Abbildung 5.7c+d), was auch mit der Aktivierungsenergie (107 kJ/mol) von Bereich II vereinbar wäre. Zudem wird die Volumendiffusion an der Oberfläche mit steigender Temperatur ausgeprägter. Für  $T > 75 \text{ °C}$  ist die absolute Steigung der Profile verringert, diese sind weniger stetig und zeigen mehr Sprünge. In der Regel wird diese Art der Analyse für eine einzelne Versetzung oder Korngrenze durchgeführt. Die Anwesenheit vieler Pfade durch tribologische Last innerhalb der untersuchten Querschnitte erklärt die Abweichungen zum idealen Verhalten. Durch die Temperaturvariation in Abschnitt 4.3 war es somit möglich durch die in Abbildung 5.7 dargestellte Analyse, verschiedene Pfade bei verschiedenen Temperaturen zu identifizieren. Abbildung 5.8 veranschaulicht die möglichen verschiedenen Diffusionspfade anhand einer realen Querschnittsaufnahme: Zwei Pfade sind in einer HAADF-STEM-Aufnahme nach 1.000 Zyklen bei  $100 \text{ °C}$  zu unterscheiden. Zunächst direkt an der Oberfläche möglicherweise Volumendiffusion und tieferreichende Oxide durch Diffusion entlang einer Korngrenze, begleitet von Porenbildung. Der Pfad verläuft vermutlich entlang einer früheren Kupfer-Subkorngrenze. Dieser weist beinahe einen Risscharakter auf, welche nach Ruoff und Balluffi zu schnellerer Diffusion führen können [107].



**Abbildung 5.8:** HAADF-STEM Aufnahme eines Polykristalls nach 1.000 Zyklen bei  $100 \text{ °C}$ . Oberflächennaher Bereich, welcher vermutlich von Volumendiffusion dominiert wurde. Porenpfad weit in die Tiefe des Kupfers, umrandet von Bereichen mit erhöhter Sauerstoffkonzentration welcher vermutlich von Korngrenzendiffusion dominiert wurde.

**Vereinfachte CuO-Bildung.** Überraschenderweise sinkt die Oxiddicke für Temperaturen  $> 100 \text{ °C}$ . Des Weiteren wird ein binäres Verhalten in der Oxiderscheinung beobachtet: dunkle Stellen und dünne Oxide vs. keine dunklen Stellen und dicke Oxide (Abbildung 4.10c+d). Was sind die Ursachen dieses Verhaltens? Bereich III wurde bewusst separat betrachtet, da das Verhalten abweichend von dem zu erwartenden war. Aufgrund der erhöhten Mobilität der diffundierenden Atome bei höheren Temperaturen wären dickere Oxide zu erwarten. In den Verschleißspuren der Kupferproben formen sich keine Verschleißpartikel, die ein solches Verhalten durch eventuelle Abplatzer erklären könnten.

Ab 100 °C bilden sich dunkle Stellen in der Verschleißspur im oberflächennahen Bereich (Abbildung 4.10b-d), welche bei geringeren Temperaturen nicht beobachtet wurden. Der Anteil an dunklen Stellen steigt mit zunehmender Proben­temperatur (Abbildung A.2c). In TEM-EDX und -EELS Untersuchungen konnten die dunklen Stellen als CuO identifiziert werden (Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12) [193]. Direkt im oberflächennahen Bereich herrscht CuO vor, Cu<sub>2</sub>O findet sich näher zum Kupfervollmaterial [193]. Die geringere Sauerstoffkonzentration der 125 °C Probe erklärt sich durch Absorptionsphänomene aufgrund der größeren Probendicke der TEM-Lamelle. Überraschend ist, dass die Bildung von CuO unterhalb von Temperaturen stattfindet, die für die Bildung von CuO bei thermischer Oxidation bekannt sind [17]. Beispielsweise fanden Fujita et al. kein CuO bei Temperaturen unterhalb von 180 °C bei Exposition eines hochreinen Kupfereinkristalls an Ar<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> für 24 Stunden [17]. Weiter untersuchten O'Reilly et al. die Oxidation von hochreinem Kupfer für bis zu 300 min in trockener Luft zwischen 50 – 500 °C [194]. Unterhalb von 150 °C wurde nur Cu<sub>2</sub>O beobachtet, während der Anteil von CuO bei Temperaturen > 250 °C überwiegt. Native Oxidation bei Raumtemperatur erreicht nur eine wenige nm dünne Schicht von CuO auf der Cu<sub>2</sub>O-Schicht [21]. Im Gegensatz zeigt Abbildung A.2c eine bis zu 250 nm dicke CuO-Schicht bei 100 °C und eine 500 – 1.000 nm dicke Schicht für 125 und 150 °C. Das Auftreten der CuO-Schicht könnte mit den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Vorgängen erklärt werden. Im zunächst gebildeten Cu<sub>2</sub>O-Oxid können sauerstoffreiche Versetzungen zur Übersättigung des Cu<sub>2</sub>O mit Sauerstoff führen. Bei Bewegung der Versetzungen kann der nun im Oxidvolumen zurückgelassene Sauerstoff zur CuO-Bildung beisteuern. Durch diesen Prozess ermöglicht die tribologische Belastung das Entstehen von bis zu 2 µm dicken CuO-Schichten bei Temperaturen unterhalb der zu erwartenden.

Was unklar bleibt ist das binäre Verhalten für Temperaturen > 100 °C. Es scheint Bereiche zu geben, die günstigere Voraussetzungen für die CuO-Bildung aufweisen, was in lokal unterschiedlich dicken Oxiden resultiert. Das binäre Verhalten zeigt sich auch in den ImageJ-Bildauswertungen (Abbildung 5.7b): Interessanterweise ist dieses Verhalten hauptsächlich für die Korngrenzenanalyse zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass manche Körner möglicherweise so orientiert sind, dass die Korngrenzendiffusion vereinfacht ist (siehe Abbildung 5.8). In Bereichen, in denen die Diffusion entlang eines schnellen Pfads stattfindet könnte im Temperaturbereich III nicht genug Sauerstoff an der Oberfläche vorliegen, um CuO

zu bilden. Die Orientierung und Anzahl an schnellen Diffusionspfaden innerhalb des untersuchten Bereichs könnte auch die un stetigen Kurvenverläufe bei höheren Temperaturen erklären (Abbildung 5.7).

Eine weitere Erklärung für die CuO-Bildung bei  $T > 90 \text{ °C}$  ist der Verbleib von Wasser im Kontakt bei erhöhten Temperaturen. Wasser verdampft ab  $100 \text{ °C}$  und könnte daher indirekt durch Fehlen eines dünnen Schmierfilms oder Härteänderung der Saphirkugel durch veränderte Luftfeuchtigkeit [195] für lokal höhere Kontakttemperaturen sorgen. Jedoch fanden Greiner et al. Wasser-Kapillarbrücken in Rasterkraftspitzen aus Silizium für Kontakttemperaturen bis  $120 \pm 20 \text{ °C}$  [196]. In einer weiteren Studie fanden die selben Autoren erst oberhalb von Temperaturen der Spitze von  $152 \pm 15 \text{ °C}$  keine Kapillarbrücken mehr [197]. Solche Kapillarbrücken bilden sich, sobald zwei Oberflächen nah genug in Kontakt stehen und Wasser dazwischen kondensieren kann [198]. Gkouzou et al. argumentieren sogar, dass Wasser bis zu viel höheren Temperaturen von maximal  $360 \text{ °C}$  in Kontakten gefangen bleiben kann, was die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins für flüssiges Wasser erhöht [199].

Für den Proben temperatureinfluss ist zusammenfassend festzustellen, dass Tribooxidation temperaturabhängig und daher diffusionskontrolliert ist. Relevante Diffusionspfade sind analog zu Raumtemperaturexperimenten Korngrenzen, Phasengrenzen und Versetzungen. Insgesamt findet mit steigender Proben temperatureine Beschleunigung der Oxidation statt. Ab  $100 \text{ °C}$  findet die Bildung von CuO statt, was vermutlich auf die Übersättigung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oxids mit Sauerstoff durch schnelle Diffusionspfade (analog zu Abbildung 5.1) zurückzuführen ist.

### 5.3 Folgen der Tribooxidation

Die beschleunigte Oxidation durch tribologische Last wurde unter anderem in Abbildung 4.1 gezeigt. Dieser Abschnitt widmet sich nun der Frage, was die Folgen der stärkeren Oxidation auf das tribologische Verhalten und Anwendung von Tribosystemen sind. Da eine Oxidation veränderte Kontaktbedingungen hervorruft, ist eine Veränderung der tribologischen Antwort des Systems, zusammen mit der Oxidbildung zu erwarten. Zunächst wird dies anhand der Reibung untersucht. Abbildung 4.8a zeigt die Reduktion des Reibungskoeffizienten  $\mu$  für längere Zyklenzahlen von im Mittel 0,5 zu 0,37 (5.000 – 10.000 Zyklen). Eine Untersuchung reiner Kupferoxide (Abbildung 4.9) erklärt dieses Verhalten: Reine Oxide weisen einen um bis zu 50 % reduzierten Reibungskoeffizienten im Vergleich zu reinem Kupfer auf (Abbildung

4.9). Dies konnte nach [122] hauptsächlich einer Härtezunahme der Oxide zugeschrieben werden. Generell lässt sich festhalten, dass das tribologische Verhalten der reinen Oxide anders ist, als das der in der Verschleißspur gebildeten Oxide. Dies ist vermutlich auf die andere Oxidgröße und Morphologie zurückzuführen [122]. Die Bildung von Kupferoxiden wirkt sich folglich positiv auf eine Verringerung des Reibungskoeffizienten aus (Abbildung 4.8a und Abbildung 4.9).

Neben dem veränderten Reibungskoeffizienten treten Verschleißerscheinungen zusammen mit der Oxidbildung auf. In Abbildung 4.3d+e ist eine Schuppe am Ende der Verschleißspur sowie ein Riss, der innerhalb der Oxidschicht verläuft, abgebildet. Solche Erscheinungen können zum partiellen Abplatzen der Oxidschicht und somit zu Verschleißpartikeln im Kontakt führen. Dieses Verhalten erklärt die in Abbildung 4.3d dargestellte geringeren Oxiddicken für zwei Versuche nach 67 h. Eine Reduktion der Oxiddicke folgt unmittelbar durch die Rissbildung und Abplatzen der Oxidschicht aber nicht in der Oxidation selbst. Im Gegenteil, sprechen die Risse für sehr dicke Oxidschichten. Der Ursprung dieser Risse liegt vermutlich in den Poren, die häufig an der Grenzfläche Metall/Oxid beobachtet wurden. In Abschnitt 5.2.2 wurde als Ursache der Porenbildung der Kirkendall-Effekt identifiziert. Die Porenbildung kann damit unmittelbar mit Diffusionsprozessen in Zusammenhang gebracht werden. Mit zunehmender Porenzahl können sich langgestreckte Poren und Porenpfade ausbilden (Abbildung 4.4b und Abbildung 4.10a-e). Solche länglichen Poren können Vorläufer für spätere Verschleißpartikelbildung darstellen. Somit lässt sich die Verschleißpartikelbildung nicht nur empirisch beschreiben, sondern direkt auf elementare Diffusionsprozesse zurückführen.

Des Weiteren wurden für verschiedenste Versuchsparameter Reaktionen mit der Saphirkugel festgestellt (z.B. Abbildung 4.3f, Abbildung 4.10e+f). Die Reaktionen treten verstärkt auf für: langes Gleiten (10.000 Zyklen, Abbildung 4.8c), hohe Temperaturen (100 – 150 °C, Abbildung 4.10e+f) und die reinen Oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , Abbildung A.6 und [122]). Eine XPS-Analyse einer Saphirkugel im Kontakt mit  $\text{CuO}$  für 5.000 Zyklen ist in Abbildung A.7 dargestellt. Auf der Saphirkugel lässt sich Kupfer nachweisen. Die Bildung von metallischem Kupfer auf der Saphirkugel nach 5.000 Zyklen gegen  $\text{CuO}$  zeigt, dass nicht nur tribologisch-induzierte Oxidation, sondern noch weitere, komplexe chemische Reaktionen im Reibkontakt stattfinden. Vermutlich findet eine Reaktion mit der Saphirkugel erst nach Bildung der Kupferoxide und nicht bereits mit dem reinen Kupfer statt. Es kann nicht abschließend geklärt werden, ob die

Reaktionen schon mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder erst mit dem sich später bildenden  $\text{CuO}$  stattfinden. Die sich bildenden Verschleißpartikel hatten in der Mehrzahl keinen Einfluss auf den Reibungskoeffizienten [122].

Ob gebildete Tribooxide vor- oder nachteilig sind, muss im individuellen Anwendungsfall entschieden werden. Eine vorteilhafte Auswirkung kann der geringere Reibungskoeffizient sein. Eine reibungsreduzierende Oxidschicht kann beispielsweise durch gezielte Oxidation mittels Wärmebehandlung eingestellt werden. Nachteilig an Oxidschichten sind die geänderten elektrischen und thermischen Eigenschaften, aufgrund derer Kupfer gerne in der Elektronikindustrie eingesetzt wird. Zu dicke Oxidschichten können außerdem abplatzen und Verschleiß verursachen. Abhilfemaßnahme ist hier das Verändern der Atmosphäre unter Ausschluss von Sauerstoff. Lässt sich eine Oxidbildung nicht vermeiden, bietet sich möglicherweise die Verwendung von Oberflächen mit höheren Randschichthärten- oder Defektdichten, oder die Bildung von dünneren Oxidschichten durch Reduktion der Zeiten für Diffusion an.

**Übertragbarkeit der Ergebnisse.** Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Metalle ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Ähnliche Oxide fanden sich jedoch auch in einem  $\text{CuMn}_5$ -Saphir-Reibkontakt unter ähnlicher Belastung [200]. Die vorgestellten Theorien der Diffusionsvorgänge entlang von Defekten (siehe Abbildung 2.11) sind ähnlich derer in vielen Metallen, daher ist für andere Metalle möglicherweise ein ähnliches Verhalten unter gleichen tribologischen Lasten erwartbar. Die Ausprägung der Tribooxidation ist vermutlich unter anderem durch folgende wahrscheinliche Einflussfaktoren geprägt: Duktilität des Metalls, Mobilität von Versetzungen, Oxidationsverhalten, Eigenschaften der sich bildenden Oxidschicht und Einfangwirkung der Defekte. Ist die sich bildende Oxidschicht nicht schützend, ist die stark beschleunigende Wirkung der tribologischen Last gegebenenfalls geringer, da die Oxidation auch ohne die permanente Defekterzeugung in stärkerem Maße stattfindet. Oxidiert das Metall nicht, können keine chemischen Triebkräfte aufgrund von sich bildenden stabilen Oxiden entstehen. Ist die Versetzungsbewegung und/oder -bildung stark erschwert, können die Pfade schwer freigeräumt werden und die Diffusion findet nach Auffüllen insgesamt langsamer statt oder es werden insgesamt weniger neue, freie Defekte erzeugt. Dies konnte beispielweise von P. Messer beobachtet werden: Für  $\text{CuZn}_5$ ,  $\text{CuZn}_{15}$  und  $\text{CuZn}_{36}$  in Kontakt mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  war unter ähnlichen tribologischen Lasten nach 5.000 Zyklen nur ca. 6 – 10 at% Sauerstoff in der Verschleißspur messbar [201], [202], was möglicherweise auf

den Einfluss von Mischkristallverfestigung und Stapelfehlerenergie auf die Versetzungsbewegung zurückzuführen ist. Zu beachten sind hier auch die anderen Oxidationseigenschaften von  $\alpha$ -CuZn – zumeist wird an der Oberfläche ZnO im Gegensatz zu Cu<sub>2</sub>O beobachtet [203]. Auch die Einfangwirkung der Defekte für die diffundierende Spezies kann die Diffusion maßgeblich verlangsamen oder verstärken. Beispielsweise fanden Surholt und Herzig, dass bereits kleinste Schwefel-Verunreinigungen an Korngrenzen in hochreinem Kupfer die Selbstdiffusion von Kupfer entlang der Korngrenzen um den Faktor 15 reduzieren können [169]. Verunreinigungen sowie Legierungselemente können daher das Diffusionsverhalten entlang von Defekten in Abhängigkeit von der Höhe des Segregationsfaktors ändern.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Für die Untersuchung der Mechanismen tribologisch-induzierter Oxidation wurden Modellversuche im reversierenden, ungeschmierten Kupfer-Saphir Kontakt mit variierender Zyklenzahl, Atmosphäre, Zeit- und Temperatureinfluss durchgeführt. Des Weiteren wurden neben reinem Kupfer auch Kupferoxide verwendet, welche die späten Stadien der Tribooxidation darstellen. Die Parameterwahl erfolgte zur Prüfung folgender Hypothese: Tribologisch-induzierte Defekte beschleunigen die Oxidation in Kupfer. Die mittels hochauflösender mikrostruktureller und chemischer Analysen gewonnenen Erkenntnisse liefern die folgenden Schlussfolgerungen:

Zusätzlich zum bisherigen Forschungsstand zeigte sich, dass nicht nur die rein mechanische Triebkraft oder die Temperatur zu beschleunigter Oxidation führten, sondern dass außerdem der Faktor Zeit für Diffusion maßgeblich für die resultierenden Oxide ist. Bis 50 mm/s Gleitgeschwindigkeit hatte die Zeit einen größeren Einfluss auf die Oxiddicke als die Geschwindigkeit. Insgesamt war eine wesentliche Beschleunigung der Oxidation unter tribologischer Last im Vergleich zu nativer Oxidation unter sonst gleichen Bedingungen beobachtbar.

Mit einsetzender plastischer Deformation entstanden Defekte, welche die Hauptpfade für die Diffusion darstellten. Genauer konnten Korngrenzen, Versetzungen und Phasengrenzen als wichtige Pfade für Diffusion identifiziert werden. Mittels APT war der direkte Nachweis von röhrenartigen Strukturen, welche als Versetzungskerne interpretiert wurden, als Diffusionspfade in späten Stadien der tribologischen Last möglich. Die Erzeugung und Bewegung von neuen, für die Diffusion freien, Pfaden wurde als elementar notwendig für die beschleunigte Oxidation unter tribologischer Last beobachtet. Die Diffusion von Sauerstoff entlang schneller Diffusionspfade führte zu hohen Übersättigungen der Sauerstoffkonzentration im Vergleich zur maximalen Löslichkeit von Sauerstoff in Kupfer.

Durch Variation der Zeit (Gleitgeschwindigkeit, -weg und Zyklenzahl sowie Expositionszeit nach Wegnahme der tribologischen Last), konnten die einzelnen Stadien der Tribooxidation in Kupfer untersucht werden. Zunächst findet die Diffusion entlang von Versetzungen und Korngrenzen im Metall, dann zunehmend in den Oxiden und entlang deren Phasengrenzen statt. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen hat sich gezeigt, dass der Großteil der Oxidation

nicht unmittelbar im Kontakt, sondern sehr wahrscheinlich davor und danach passiert, wenn mehr Zeit für die Diffusion entlang freier Pfade vorhanden ist. Insgesamt wirkte sich die Bildung von Tribooxiden im Kupfer-Saphir Kontakt vorteilhaft auf die Reduzierung des Reibungskoeffizienten aus.

Das sich unter tribologischer Last gebildete Oxid war thermodynamisch instabil und ordnete sich auch nach Wegnahme der tribologischen Last um. Die Oxiddickenzunahme war jedoch im Wesentlichen mit der tribologischen Last assoziiert. Eine integral höhere Kupferkonzentration innerhalb der Oxide sorgte vermutlich dafür, dass sich das unterstöchiometrische Oxid zersetzen will.

Die Verschleißpartikelbildung konnte direkt auf den Kirkendall-Effekt zurückgeführt werden. Die Bildung von Kirkendall-Poren zwischen dem Oxid und dem Vollmaterial deutet auf ein komplexes Zusammenspiel von Diffusionsflüssen innerhalb des Oxids hin, welche unmittelbar mit dem Beginn des Oxidwachstums einsetzen.

Unter tribologischer Last kam es im vorliegenden Kontakt nicht nur zu einer allgemein beschleunigten Oxidation, sondern auch zu weiteren komplexen chemischen Reaktionen. Unter anderem war metallisches Kupfer in einem CuO-Saphir-Kontakt beobachtbar. Des Weiteren wurde CuO-Bildung in hochreinem Kupfer bereits für Temperaturen  $> 90\text{ °C}$  beobachtet, während die Literatur über CuO-Schichten relevanter Dicke erst ab  $180$  bzw.  $250\text{ °C}$  berichtet.

Die teils überraschenden Ergebnisse dieser Arbeit öffnen die Tür für ein fundamentales – und damit nicht nur empirisches – Verständnis von Oxidation in tribologischen Kontakten. Die Erkenntnisse erlauben es, erste Vorhersagen bezüglich einer Übertragbarkeit auf andere Systeme zu treffen und damit einen wichtigen Schritt in Richtung Design und Verbesserung tribologischer Kontakte zu gehen.

Wichtig für das Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Tribooxidation sind die frühen Stadien, welche in weiteren Untersuchungen, insbesondere im Zusammenhang mit Atomsondentomographie, untersucht werden sollten. In diesem Zusammenhang spielt auch die Untersuchung des Einflusses der Defektdichte eine Rolle. Um verschiedene Stadien und zu unterschiedlichen Zeiten aktive Diffusionspfade zu charakterisieren, bietet sich der gezielte Tausch der Umgebungsluft mit einem Gemisch, welches Traceratome beinhaltet (z.B.  $^{18}\text{O}$ ) an. Durch gesteuertes An- und Abschalten des Gemisches könnten sich die Prozesse gezielt verschiedenen zeitlichen Stadien zuweisen lassen.

Eine Erweiterung des Parameterraums ist hinsichtlich zukünftiger Anwendungen mit beispielsweise höheren tribologischen Lasten, Geschwindigkeiten oder Zyklenzahlen notwendig. Unter anderem stellt sich die Frage, ob die Oxiddicke für Geschwindigkeiten  $> 50$  mm/s immer noch geringer ist als die Oxiddicken bei sehr langsamem Gleiten (0,1 mm/s). Zuletzt ist für die Übertragbarkeit der in dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen auf andere Werkstoffe, z.B. mit anderen Oxidationseigenschaften, Kristallstrukturen oder Oberflächenmorphologien, die Durchführung an anderen Werkstoffen unter Verwendung der gleichen Versuchsparameter nötig. Auch hier bietet es sich zunächst an, mit Modellsystemen zu arbeiten.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Jost, *Lubrication: Tribology; Education and Research; Report on the Present Position and Industry's Needs*. London, UK: Department of Education and Science, H. M. Stationary Office, Working Group, 1966.
- [2] K. Holmberg, A. Erdemir, "Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions," *Friction*, Vol. 5, Nr. 3, 263–284, 2017.
- [3] Bundesministerium für Forschung und Technologie, "Damit Rost und Verschleiß nicht Milliarden fressen," BMFT-Report, Referat Presse und Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, 1983.
- [4] T. F. J. Quinn, "Oxidational Wear," *Wear*, Vol. 18, 413–419, 1971.
- [5] T. F. J. Quinn, "The Effect of 'Hot-Spot' Temperatures on the Unlubricated Wear of Steel," *ASLE Trans.*, Vol. 10, Nr. 2, 158–168, 1967.
- [6] F. H. Stott, "The role of oxidation in the wear of alloys," *Tribol. Int.*, Vol. 31, Nr. 1–3, 61–71, 1998.
- [7] H. Czichos, *Tribologie-Handbuch*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien, 2010.
- [8] P. A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, *Grundlagen der Tribochemie*. Berlin: Akademie Verlag, 1967.
- [9] M. F. Ashby, S. C. Lim, "Overview no. 55 Wear-Mechanism maps," *Acta Metallurgica*, Vol. 35, Nr. 1, 1–24, 1987.
- [10] Q. Y. Zhang, K. M. Chen, L. Wang, X. H. Cui, S. Q. Wang, "Characteristics of oxidative wear and oxidative mild wear," *Tribol. Int.*, Vol. 61, 214–223, 2013.
- [11] H. So, D. S. Yu, C. Y. Chuang, "Formation and wear mechanism of tribo-oxides and the regime of oxidational wear of steel," *Wear*, Vol. 253, Nr. 9–10, 1004–1015, 2002.
- [12] I. I. Garbar, "Gradation of oxidational wear of metals," *Tribol. Int.*, Vol. 35, Nr. 11, 749–755, 2002.
- [13] H. M. Cao, X. Zhou, X. Y. Li, K. Lu, "Friction mechanism in the running-in stage of copper: From plastic deformation to delamination and oxidation," *Tribol. Int.*, Vol. 115, 3–7, 2017.
- [14] W. M. Rainforth *et al.*, "High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface," *Tribol. Int.*, Vol. 35, Nr. 11, 731–748, 2002.
- [15] C. Rynio, H. Hattendorf, J. Klöwer, G. Eggeler, "The evolution of tribolayers during high temperature sliding wear," *Wear*, Vol. 315, Nr. 1–2, 1–10, 2014.
- [16] C. Gattinoni, A. Michaelides, "Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides," *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 70, Nr. 3, 424–447, 2015.
- [17] K. Fujita, D. Ando, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki, "New model for low-temperature oxidation of copper single crystal," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 276, 347–358, 2013.
- [18] C. Pérez León, C. Sürgers, H. V. Löhneysen, "Formation of copper oxide surface structures via pulse injection of air onto Cu(111) surfaces," *Phys. Rev. B*, Vol. 85, Nr. 3, 1–8, 2012.
- [19] F. Besenbacher, J. K. Norskov, "Oxygen chemisorption on metal surfaces: Cu, Ni and Ag," *Prog. Surf. Sci.*, Vol. 44, 5–66, 1993.
- [20] H. Bakker *et al.*, *Landolt-Börnstein, Group III: Crystal and Solid State Physics, Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Springer Berlin Heidelberg, 1990.

- [21] I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum, "Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, Nr. 4, 1101–1108, 2008.
- [22] J. Iijima, J. W. Lim, S. H. Hong, S. Suzuki, K. Mimura, M. Isshiki, "Native oxidation of ultra high purity Cu bulk and thin films," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, Nr. 5, 2825–2829, 2006.
- [23] L. De Los Santos Valladares *et al.*, "Crystallization and electrical resistivity of Cu<sub>2</sub>O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates," *Thin Solid Films*, Vol. 520, Nr. 20, 6368–6374, 2012.
- [24] T. Matsumoto, R. A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowker, "Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu(111)," *Surf. Sci.*, Vol. 471, Nr. 1–3, 225–245, 2001.
- [25] G. Zhou, L. Wang, J. C. Yang, "Effects of surface topology on the formation of oxide islands on Cu surfaces," *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, Nr. 063509, 1–6, 2005.
- [26] J. C. Yang, M. Yeadon, B. Kolasa, J. M. Gibson, "The Limited Role of Surface Defects as Nucleation Sites for Cu<sub>2</sub>O on Cu(001)," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, Nr. 6, 2103–2106, 1999.
- [27] K. Heinemann, D. B. Rao, D. L. Douglass, "Oxide Nucleation on Thin-Films of Copper During Insitu Oxidation in an Electron-Microscope," *Oxid. Met.*, Vol. 9, Nr. 4, 379–400, 1975.
- [28] J. Li, J. W. Mayer, E. G. Colgan, "Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films," *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, 2820–2827, 1991.
- [29] N. B. Pilling, R. E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperatures," *J. Inst. Met.*, Vol. 29, 1923.
- [30] G. K. P. Ramanandan, G. Ramakrishnan, P. C. M. Planken, "Oxidation kinetics of nanoscale copper films studied by terahertz transmission spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, Vol. 111, Nr. 123517, 1–6, 2012.
- [31] C. Zhong, Y. M. Jiang, Y. F. Luo, B. Deng, L. Zhang, J. Li, "Kinetics characterization of the oxidation of Cu thin films at low temperature by using sheet resistance measurement," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, Vol. A 90, 263–266, 2008.
- [32] N. F. Mott, "Oxidation of Metals and the Formation of Protective Films," *Nature*, Vol. 145, 996–1000, 1940.
- [33] J. Bardeen, W. H. Brattain, W. Shockley, "Investigation of Oxidation of Copper by Use of Radioactive Cu Tracer," *J. Chem. Phys.*, Vol. 14, 714–721, 1946.
- [34] M. Fink, "Chemische Aktivierung, nicht durch Temperatur, sondern durch plastische Verformung, als Ursache reibchemischer Reaktionen bei Metallen.," *Fortschritt-Berichte VDI-Zeitschrift*, Vol. 5, Nr. 3, 1967.
- [35] M. D. Lechner, *Einführung in die Kinetik*. Berlin: Springer Spektrum, Springer Verlag GmbH, DE, 2018.
- [36] M. O. Reilly *et al.*, "Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 91, 152–156, 1995.
- [37] L. Deters, A. Fischer, E. Santner, "GfT Arbeitsblatt 7," in *Gesellschaft für Tribologie*, Aachen, 2002.
- [38] B. Bhushan, B. K. Gupta, *Handbook of Tribology, Materials, Coatings, and Surface Treatments*. New York, NY: McGraw-Hill, 1991.
- [39] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*. Amsterdam: Elsevier, 1897.
- [40] A. Moshkovich, V. Perfilyev, T. Bendikov, I. Lapsker, H. Cohen, L. Rapoport, "Structural

- evolution in copper layers during sliding under different lubricant conditions,” *Acta Mater.*, Vol. 58, Nr. 14, 4685–4692, 2010.
- [41] N. Argibay, M. Chandross, S. Cheng, J. R. Michael, “Linking microstructural evolution and macro-scale friction behavior in metals,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 52, Nr. 5, 2780–2799, 2017.
- [42] D. A. Rigney, X. Y. Fu, J. E. Hammerberg, B. L. Holian, M. L. Falk, “Examples of structural evolution during sliding and shear of ductile materials,” *Scr. Mater.*, Vol. 49, 977–983, 2003.
- [43] F. P. Bowden, D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*. New York: Oxford Univ. Press, 1950.
- [44] T. E. Fischer, “Tribiochemistry,” *Ann. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 18, 303–323, 1988.
- [45] M. Carey-Lea, “On Endothermic Reactions effected by Mechanical Force,” *Amer. J. Sci.*, Vol. 46, 1893.
- [46] C. Soc *et al.*, “Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis,” *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41, 413–447, 2012.
- [47] G. Heinicke, K. Sigrist, “Tribiochemical reactions of some industrially important metals with CO and CO<sub>2</sub>,” *Z. Chem.*, Vol. 6, 291–296, 1966.
- [48] M. Fink, “Wear Oxidation - A new component of Wear.,” *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, Vol. 18, 1930.
- [49] T. E. Fischer, H. Tomizawa, “Interaction of Tribiochemistry and Microfracture in the Friction and Wear of Silicon Nitride,” *Wear*, Vol. 105, 29–45, 1985.
- [50] H. Hong, R. F. Hochman, T. F. J. Quinn, “A New Approach to The Oxidational Theory of Mild Wear,” *STLE Trans.*, Vol. 31, Nr. 1, 71–75, 1988.
- [51] M. Woydt, A. Skopp, D. K. Witke, “Wear engineering oxides/anti-wear oxides,” *Wear*, Vol. 218, 84–95, 1998.
- [52] H. Hong, “The role of atmospheres and lubricants in the oxidational wear of metals,” *Tribol. Int.*, Vol. 35, 725–729, 2002.
- [53] J. L. Sullivan, T. F. J. Quinn, D. M. Rowson, “Developments in the oxidational theory of mild wear,” *Tribol. Int.*, Vol. 13, Nr. 4, 153–158, 1980.
- [54] R. A. Poggie, J. J. Wert, “The role of oxidation in the friction and wear behavior of solid solution Cu-Al alloys in reciprocating sliding contact with sapphire and D2 tool steel,” *Wear*, Vol. 156, Nr. 2, 315–326, 1992.
- [55] I. L. Singer, R. A. Jeffries, “Surface chemistry and friction behavior of Ti-implanted 52100 steel,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 1, 317–321, 1983.
- [56] G. A. Tomlinson, “The rusting of steel surfaces in contact,” *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, Vol. 115, Nr. 771, 699–701, 1927.
- [57] J. F. Archard, W. Hirst, “The Wear of Metals under Unlubricated Conditions,” *Proc. Roy. Soc.*, Vol. A236, 394–410, 1956.
- [58] S. C. Lim, “The relevance of wear-mechanism maps to mild-oxidational wear,” *Tribol. Int.*, Vol. 35, 717–723, 2002.
- [59] G. Straffelini, D. Trabucco, A. Molinari, “Oxidative wear of heat-treated steels,” *Wear*, Vol. 250, 485–491, 2001.
- [60] X. H. Cui, S. Q. Wang, F. Wang, K. M. Chen, “Research on oxidation wear mechanism of the cast steels,” *Wear*, Vol. 265, Nr. 3–4, 468–476, 2008.

- [61] T. S. Eyre, D. Maynard, "Surface aspects of unlubricated metal-to-metal wear," *Wear*, Vol. 18, 301–310, 1971.
- [62] S. Q. Wang, M. X. Wei, Y. T. Zhao, "Effects of the tribo-oxide and matrix on dry sliding wear characteristics and mechanisms of a cast steel," *Wear*, Vol. 269, Nr. 5–6, 424–434, 2010.
- [63] H. S. Burris, D. L. Khare, "The Effects of Environmental Water and Oxygen on the Temperature-Dependent Friction of Sputtered Molybdenum Disulfide," *Tribol. Lett.*, Vol. 52, 485–493, 2013.
- [64] J. K. Lancaster, "A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear," *Tribol. Int.*, Vol. 23, 371–389, 1990.
- [65] H. Goto, D. H. Buckley, "The influence of water vapour in air on the friction behaviour of pure metals during fretting," *Tribol. Int.*, Vol. 18, 237–245, 1985.
- [66] J. Yeon, A. C. T. Van Duin, S. H. Kim, "Effects of Water on Tribochemical Wear of Silicon Oxide Interface: Molecular Dynamics (MD) Study with Reactive Force Field (ReaxFF)," *ACS Publ.*, Vol. 32, 1018–1026, 2016.
- [67] A. F. Smith, "The sliding wear of 316 stainless steel in air in the temperature range 20 - 500°C," *Tribol. Int.*, Vol. 18, 35–43, 1985.
- [68] T. F. J. Quinn, "Oxidational wear modelling Part III. The effects of speed and elevated temperatures," *Wear*, Vol. 216, 262–275, 1998.
- [69] G. Straffelini, A. Molinari, "Dry sliding wear of Ti – 6Al – 4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions," *Wear*, Vol. 236, 328–338, 1999.
- [70] N. C. Welsh, "The dry wear of steels: Part I. The general pattern of behaviour," *Phil. Trans. R. Soc. London*, Vol. 257, 31–50, 1965.
- [71] T. F. J. Quinn, J. L. Sullivan, D. M. Rawson, "New development in the oxidation theory of mild wear of steels," in *Proc. Int. Conf. Wear Mater.*, Publications of the American Society of Mechanical Engineering, Dearborn, Mich, USA, 1–11, 1979.
- [72] F. H. Stott, G. C. Wood, "The influence of oxides on the friction and wear of alloys," *Tribol. Int.*, Vol. 11, Nr. 4, 211–218, 1978.
- [73] J. E. Wilson, F. H. Stott, G. C. Wood, "The development of wear-protective oxides and their influence on sliding friction," *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, Vol. 369, 557–574, 1980.
- [74] J. Jiang, F. H. Stott, M. M. Stack, "Some frictional features associated with the sliding wear of the nickel-base alloy N80A at temperatures to 250°C," *Wear*, Vol. 176, 185–194, 1994.
- [75] A. W. Batchelor, G. W. Stachowiak, A. Cameron, "The relationship between oxide films and the wear of steels," *Wear*, Vol. 113, Nr. 2, 203–223, 1986.
- [76] F. H. Stott, J. Glascott, G. C. Wood, "Models for the generation of oxides during sliding wear," *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, Vol. 402, 167–186, 1985.
- [77] A. Iwabuchi, "The role of oxide particles in the fretting wear of mild steel," *Wear*, Vol. 151, 301–311, 1991.
- [78] M. Long, H. J. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective," *Biomaterials*, Vol. 19, 1621–1639, 1998.
- [79] W. M. Rainforth, R. Stevens, J. Nutting, "Deformation structures induced by sliding contact," *Philos. Mag. A*, Vol. 66, Nr. 4, 621–641, 1992.
- [80] M. Grandin, U. Wiklund, "Wear phenomena and tribofilm formation of copper/copper-graphite sliding electrical contact materials," *Wear*, Vol. 398–399, 227–235, 2018.
- [81] M. X. Wei, K. M. Chen, S. Q. Wang, X. H. Cui, "Analysis for wear behaviors of oxidative wear,"

- Tribol. Lett.*, Vol. 42, Nr. 1, 1–7, 2011.
- [82] A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, T. Bacci, “Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy,” *Wear*, Vol. 208, 105–112, 1997.
- [83] A. Bouchoucha, S. Chekroud, D. Paulmier, “Influence of the electrical sliding speed on friction and wear processes in an electrical contact copper – stainless steel,” *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 223, 330–342, 2004.
- [84] T. M. Chandrashekharaiyah, S. Kori, “Effect of grain refinement and modification on the dry sliding wear behaviour of eutectic Al – Si alloys,” *Tribol. Int.*, Vol. 42, 59–65, 2009.
- [85] T. Hattori, Y. Kaneko, S. Hashimoto, “Wear-induced microstructure in Ni/Cu nano-multilayers,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 43, Nr. 11, 3923–3930, 2008.
- [86] D. A. Hughes, N. Hansen, “Graded nanostructures produced by sliding and exhibiting universal behavior,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, Nr. 13, 2–5, 2001.
- [87] Z. P. Luo, G. P. Zhang, R. Schwaiger, “Microstructural vortex formation during cyclic sliding of Cu/Au multilayers,” *Scr. Mater.*, Vol. 107, 67–70, 2015.
- [88] P. Stoyanov *et al.*, “Nanoscale sliding friction phenomena at the interface of diamond-like carbon and tungsten,” *Acta Mater.*, Vol. 67, 395–408, 2014.
- [89] D. A. Rigney, J. P. Hirth, “Plastic deformation and sliding friction of metals,” *Wear*, Vol. 53, Nr. 2, 345–370, 1979.
- [90] S. Korres, T. Feser, M. Dienwiebel, “In situ observation of wear particle formation on lubricated sliding surfaces,” *Acta Mater.*, Vol. 60, Nr. 1, 420–429, 2012.
- [91] D. A. Hughes, N. Hansen, “Exploring the limit of dislocation based plasticity in nanostructured metals,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, Nr. 13, 1–5, 2014.
- [92] D. A. Hughes, N. Hansen, “Deformation structures developing on fine scales,” *Philos. Mag.*, Vol. 83, Nr. 31–34, 3871–3893, 2003.
- [93] X. Chen, Z. Han, K. Lu, “Wear mechanism transition dominated by subsurface recrystallization structure in Cu-Al alloys,” *Wear*, Vol. 320, Nr. 1, 41–50, 2014.
- [94] D. M. Turley, L. E. Samuels, “The nature of mechanically polished surfaces of copper,” *Metallography*, Vol. 14, 275–294, 1981.
- [95] D. A. Hughes, D. B. Dawson, J. S. Korellis, L. I. Weingarten, “A microstructurally based method for stress estimates,” *Wear*, Vol. 181–183, 458–468, 1995.
- [96] R. W. Carpick, Q. Dai, D. F. Ogletree, M. Salmeron, “Friction force microscopy investigations of potassium halide surfaces in ultrahigh vacuum: structure, friction and surface modification,” *Tribol. Lett.*, Vol. 5, 91–102, 1998.
- [97] S. Kopta, M. Salmeron, “The atomic scale origin of wear on mica and its contribution to friction,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, Nr. 18, 8249–8252, 2005.
- [98] Z. Liu, T. Höche, P. Gumbsch, C. Greiner, “Stages in the tribologically-induced oxidation of high-purity copper,” *Scr. Mater.*, Vol. 153, 114–117, 2018.
- [99] P. J. Blau, “Elevated-temperature tribology of metallic materials,” *Tribol. Int.*, Vol. 43, Nr. 7, 1203–1208, 2010.
- [100] S. Y. Tarasov, V. E. Rubtsov, E. A. Kolubaev, “A proposed diffusion-controlled wear mechanism of alloy steel friction stir welding (FSW) tools used on an aluminum alloy,” *Wear*, Vol. 318, Nr. 1–2, 130–134, 2014.
- [101] C. Greiner, Z. Liu, L. Strassberger, P. Gumbsch, “Sequence of Stages in the Microstructure

- Evolution in Copper under Mild Reciprocating Tribological Loading,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, Nr. 24, 15809–15819, 2016.
- [102] Y. Zhang, J. Michael Shockley, P. Vo, R. R. Chromik, “Tribological Behavior of a Cold-Sprayed Cu–MoS<sub>2</sub> Composite Coating During Dry Sliding Wear,” *Tribol. Lett.*, Vol. 62, Nr. 9, 1–12, 2016.
- [103] X. Chen, Z. Han, X. Li, K. Lu, “Lowering coefficient of friction in Cu alloys with stable gradient nanostructures,” *Sci. Adv.*, Vol. 2, Nr. 12, e1601942–e1601942, 2016.
- [104] R. W. Balluffi, A. L. Ruoff, “On Strain-Enhanced Diffusion in Metals. I. Point Defect Models,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Nr. 6, 1634–1647, 1963.
- [105] A. L. Ruoff, R. W. Balluffi, “Strain-Enhanced Diffusion in Metals. II. Dislocations and Grain-Boundary Short-Circuiting Models,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Nr. 7, 1848–1853, 1963.
- [106] A. L. Ruoff, “Enhanced Diffusion during Plastic Deformation by Mechanical Diffusion,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, Nr. 10, 1967.
- [107] A. L. Ruoff, R. W. Balluffi, “On Strain-Enhanced Diffusion in Metals. III. Interpretation of Recent Experiments,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Nr. 9, 2862–2872, 1963.
- [108] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2007.
- [109] J. C. Fisher, “Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 22, Nr. 1, p. 74, 1951.
- [110] R. Smoluchowski, “Theory of grain boundary diffusion,” *Phys. Rev.*, Vol. 87, Nr. 1948, 482–487, 1952.
- [111] L. G. Harrison, “Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides,” *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 57, 1191–1199, 1961.
- [112] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S. V. Divinski, *Thermodynamics, diffusion and the kirkendall effect in solids*. Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2014.
- [113] A. Fick, “V. On liquid diffusion,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, Vol. 10, Nr. 63, 30–39, 1855.
- [114] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*, Third, Rev. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons, 1995.
- [115] B. S. Bokshtein, I. A. Magidson, I. L. Svetlov, “On diffusion in volume and along grains boundaries,” *Phys. Met. Met.*, Vol. 6, 1958.
- [116] G. B. Gibbs, “Grain boundary impurity diffusion,” *Phys. status Solidi*, Vol. 16, K27–K29, 1966.
- [117] M. Pierantoni, B. Aufray, F. Cabane, “Segregation and diffusion of sulphur in some polycrystals and bicrystals: influence of crystallography factors,” *J. Phys. Colloq.*, Vol. 46, Nr. C4, 517–522, 1985.
- [118] S. Divinski, J. Ribbe, G. Schmitz, C. Herzig, “Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu,” *Acta Mater.*, Vol. 55, Nr. 10, 3337–3346, 2007.
- [119] S. Divinski, M. Lohmann, C. Herzig, “Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: Measurements in the types B and C diffusion regimes,” *Acta Mater.*, Vol. 49, 249–261, 2001.
- [120] T. Rhodin Jr, “Low Temperature Oxidation of Copper. II. Reaction Rate Anisotropy,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 73, 3143–3146, 1951.
- [121] Z. Liu, “Microstructure evolution under tribological loading and its elementary mechanisms,” Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Doktorarbeit, 2018.

- [122] J. Lehmann, R. Schwaiger, M. Rinke, C. Greiner, "How tribo-oxidation alters the tribological properties of copper and its oxides.," *Adv. Mater. Interfaces*, Vol. 2001673, 1–11, 2020.
- [123] C. Greiner, M. Schäfer, U. Popp, P. Gumbsch, "Contact splitting and the effect of dimple depth on static friction of textured surfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6, Nr. 11, 7986–7990, 2014.
- [124] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael, "TEM Sample Preparation and Damage," *MRS Bull.*, Vol. 32, Nr. 5, 400–407, 2007.
- [125] O. Schmidt, "Einfluss der Temperatur auf die Oxidation von hochreinem Kupfer durch tribologische Beanspruchung," Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien – Computational Materials Science (IAM-CMS), Masterarbeit, 2019.
- [126] L. Frazer, K. B. Chang, K. R. Poepplmeier, J. B. Ketterson, "Cupric oxide inclusions in cuprous oxide crystals grown by the floating zone method," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 16, Nr. 111, 1–8, 2015.
- [127] J. Wang, W. D. Cho, "Oxidation Behavior of Pure Copper in Oxygen and/or Water Vapor at Intermediate Temperature," *ISIJ Int.*, Vol. 49, Nr. 12, 1926–1931, 2009.
- [128] D. Kuhlmann-Wilsdorf, "Flash temperatures due to friction and joule heat at asperity contacts," *Wear*, Vol. 105, 187–198, 1985.
- [129] H. A. Abdel-Aal, "Temperature Rise in Sliding Solids: Influence of Contact Pressure and Temperature on Thermal Conduction," *Tribol. Lett.*, Vol. 68:31, 1–20, 2020.
- [130] J. C. Yang, B. Kolasa, J. M. Gibson, M. Yeadon, "Self-limiting oxidation of copper," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, Nr. 19, 2841–2843, 1998.
- [131] Y. V. R. K. Prasad, K. P. Rao, "Kinetics of high-temperature deformation of polycrystalline OFHC copper and the role of dislocation core diffusion," *Philos. Mag.*, Vol. 84, Nr. 28, 3039–3050, 2004.
- [132] Z. Han, L. Lu, H. W. Zhang, Z. Q. Yang, F. H. Wang, K. Lu, "Comparison of the Oxidation Behavior of Nanocrystalline and Coarse-Grain Copper," *Oxid. Met.*, Vol. 63, Nr. 5/6, 261–275, 2005.
- [133] E. Volin, K. H. Lie, R. W. Balluffi, "Measurement of rapid mass transport along individual dislocations in aluminum," *Acta Metallurgica*, Vol. 19, 263–274, 1971.
- [134] E. Navickas *et al.*, "Dislocations Accelerate Oxygen Ion Diffusion in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films," *ACS Nano*, Vol. 11, 11475–11487, 2017.
- [135] Kirchheim R., "Metals as sinks and barriers for interstitial diffusion with examples for oxygen diffusion in copper, niobium and tantalum," *Acta Metall.*, Vol. 27, 869–878, 1979.
- [136] F. Perinet, S. Barbezat, C. Monty, "TRANSPORT IN OXIDES New investigation of oxygen self-diffusion in Cu<sub>2</sub>O," *J. Phys. Colloq.*, Vol. 41, Nr. C6, 315–318, 1980.
- [137] R. Haugsrud, T. Norby, "Determination of thermodynamics and kinetics of point defects in Cu<sub>2</sub>O using the Rosenberg method," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, Nr. 3, 999–1004, 1999.
- [138] Z. Grzesik, M. Migdalska, "Oxidation mechanism of Cu<sub>2</sub>O and defect structure of CuO at high temperatures," *High Temp. Mater. Process.*, Vol. 30, Nr. 4, 277–287, 2011.
- [139] J. Li, S. Q. Wang, J. W. Mayer, K. N. Tu, "Oxygen-diffusion-induced phase boundary migration in copper oxide thin films," *Phys. Rev. B*, Vol. 39, Nr. 16, 12367–12370, 1989.
- [140] J. Sommer, C. Herzig, "Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics," *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, Nr. 7, 2758–2766, 1992.

- [141] T. Nakagawa *et al.*, “Oxygen Pipe Diffusion in Sapphire Basal Dislocation,” *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, 1013–1017, 2006.
- [142] J. Rabier, M. P. Puls, “Calculations of pipe diffusion coefficients in MgO,” *Radiat. Eff.*, Vol. 75, 193–201, 1983.
- [143] R. J. Gaboriaud, “Dislocation core and pipe diffusion in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, Vol. 42, 1–7, 2009.
- [144] L. Sun, D. Marrocchelli, B. Yildiz, “Edge dislocation slows down oxide ion diffusion in doped CeO<sub>2</sub> by segregation of charged defects,” *Nat. Commun.*, Vol. 6:6294, 1–10, 2015.
- [145] V. Metlenko *et al.*, “Do dislocations act as atomic autobahns for oxygen in the perovskite oxide SrTiO<sub>3</sub> ?,” *Nanoscale*, Vol. 6, 12864–12876, 2014.
- [146] R. A. Yund, B. M. Smith, J. Tullis, “Dislocation-Assisted Diffusion of Oxygen in Albite,” *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 7, 185–189, 1981.
- [147] M. Garbrecht, B. Saha, J. L. Schroeder, L. Hultman, T. D. Sands, “Dislocation-pipe diffusion in nitride superlattices observed in direct atomic resolution,” *Sci. Rep.*, Vol. 7, 1–7, 2017.
- [148] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, “Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides,” *Acta Cryst.*, Vol. B25, 925–946, 1969.
- [149] M. Kuzmina, M. Herbig, D. Ponge, S. Sandlobes, D. Raabe, “Linear complexions: Confined chemical and structural states at dislocations,” *Science*, Vol. 349, Nr. 6252, 1080–1083, Sep. 2015.
- [150] P. Kontis, Z. Li, D. M. Collins, J. Cormier, D. Raabe, B. Gault, “The effect of chromium and cobalt segregation at dislocations on nickel-based superalloys,” *Scr. Mater.*, Vol. 145, 76–80, 2018.
- [151] C. Greiner, Z. Liu, R. Schneider, L. Pastewka, P. Gumbsch, “The origin of surface microstructure evolution in sliding friction,” *Scr. Mater.*, Vol. 153, 63–67, 2018.
- [152] J. Gagel, D. Weygand, P. Gumbsch, “Discrete Dislocation Dynamics simulations of dislocation transport during sliding,” *Acta Mater.*, Vol. 156, 215–227, 2018.
- [153] D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 5. Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011.
- [154] J. Guo *et al.*, “Oxygen-mediated deformation and grain refinement in Cu-Fe nanocrystalline alloys,” *Acta Mater.*, Vol. 166, 281–293, 2019.
- [155] J. Cheng, S. Nemat-Nasser, “Model for experimentally-observed high-strain-rate dynamic strain aging in titanium,” *Acta Mater.*, Vol. 48, Nr. 12, 3131–3144, 2000.
- [156] F. C. Larche, J. W. Cahn, “The effect of self-stress on diffusion in solids,” *Acta Metall.*, Vol. 80, 1835–1845, 1982.
- [157] A. D. Vasilyev, “Dislocation mechanism of diffusion in Pd/Ag monocrystalline system,” *Thin Solid Films*, Vol. 289, Nr. 1–2, 205–206, 1996.
- [158] A. R. Wazzan, J. E. Dorn, “Analysis of enhanced diffusivity in nickel,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, Nr. 1, 222–228, 1965.
- [159] Q. Yu *et al.*, “Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium,” *Science*, Vol. 347, Nr. 6222, 635–639, 2015.
- [160] J. Guo *et al.*, “Oxygen-mediated deformation and grain refinement in Cu-Fe nanocrystalline alloys,” *Acta Mater.*, Vol. 166, 281–293, 2019.
- [161] F. Mompiau, M. Legros, A. Sedlmayr, D. S. Gianola, D. Caillard, O. Kraft, “Source-based

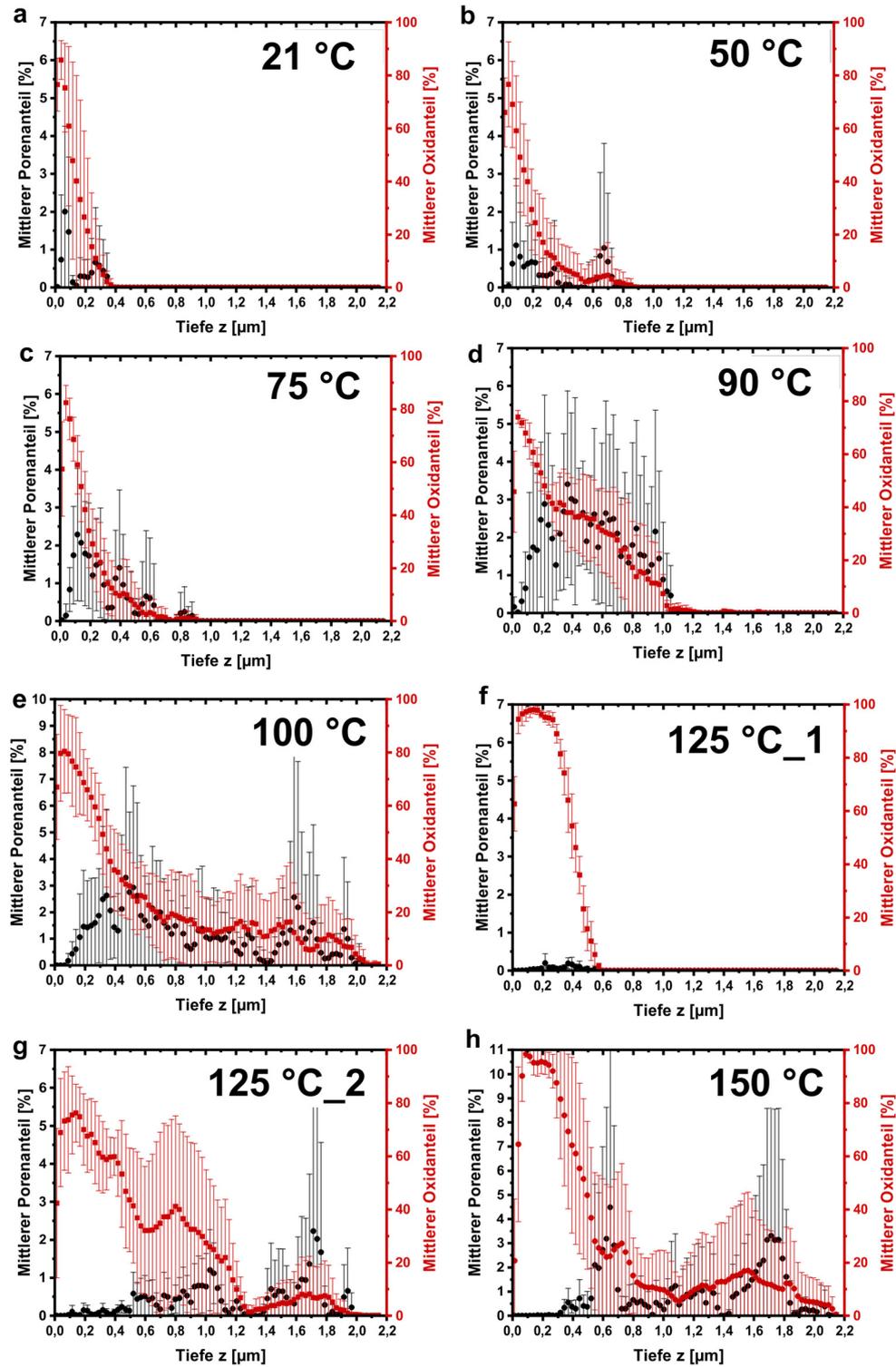
- strengthening of sub-micrometer Al fibers,” *Acta Mater.*, Vol. 60, Nr. 3, 977–983, 2012.
- [162] D. E. Kramer, K. B. Yoder, W. W. Gerberich, “Surface constrained plasticity: Oxide rupture and the yield point process,” *Philos. Mag. A*, Vol. 81, Nr. 8, 2033–2058, 2001.
- [163] S. V. Prasad, C. C. Battaile, P. G. Kotula, “Friction transitions in nanocrystalline nickel,” *Scr. Mater.*, Vol. 64, Nr. 8, 729–732, 2011.
- [164] L. Chen, S. H. Kim, X. Wang, L. Qian, “Running-in process of Si-SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> pair at nanoscale—Sharp drops in friction and wear rate during initial cycles,” *Friction*, Vol. 1, Nr. 1, 81–91, 2013.
- [165] Y. Dong, A. T. Motta, E. A. Marquis, “Atom probe tomography study of alloying element distributions in Zr alloys and their oxides,” *J. Nucl. Mater.*, Vol. 442, 270–281, 2013.
- [166] H. S. Kitaguchi, M. P. Moody, H. Y. Li, H. E. Evans, M. C. Hardy, S. Lozano-perez, “An atom probe tomography study of the oxide – metal interface of an oxide intrusion ahead of a crack in a polycrystalline Ni-based superalloy,” *Scr. Mater.*, Vol. 97, 41–44, 2015.
- [167] H. Kim, A. Emge, S. Karthikeyan, D. A. Rigney, “Effects of tribooxidation on sliding behavior of aluminum,” *Wear*, Vol. 259, 501–505, 2005.
- [168] D. A. Rigney, S. Karthikeyan, “The Evolution of Tribomaterial During Sliding: A Brief Introduction,” *Tribol. Lett.*, Vol. 39, Nr. 1, 3–7, 2010.
- [169] T. Surholt, C. Herzig, “Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity,” *Acta Mater.*, Vol. 45, Nr. 9, 3817–3823, 1997.
- [170] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, “Zinc Diffusion in Alpha Brass,” *Trans. AIME*, Vol. 171, 130–142, 1947.
- [171] M. Le Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, J. Bernardini, “Self-diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 30, Nr. 1, 201–211, 1995.
- [172] D. Prokoshkina, V. A. Esin, G. Wilde, S. V. Divinski, “Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity,” *Acta Mater.*, Vol. 61, Nr. 14, 5188–5197, 2013.
- [173] M. Wuttig, H. K. Birnbaum, “Self-Diffusion along Edge Dislocations in Nickel,” *Phys. Rev.*, Vol. 147, Nr. 2, 495–504, 1966.
- [174] H. Gleiter, “Nanocrystalline Materials,” *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 33, 223–315, 1989.
- [175] M. J. Hordon, B. L. Averbach, “X-ray measurements of dislocation density in deformed Copper and Aluminum single crystals,” *Acta Metall.*, Vol. 9, Nr. 3, 273–246, 1961.
- [176] B. Hallstedt, D. Risold, L. J. Gauckler, “Thermodynamic Assessment of the Copper - Oxygen System,” *J. Phase Equilibria*, Vol. 15, Nr. 5, 483–499, 1994.
- [177] T. L. Meyer *et al.*, “Strain control of oxygen kinetics in the Ruddlesden-Popper oxide La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>,” *Nat. Commun.*, Vol. 9, Nr. 92, 1–7, 2018.
- [178] D. Kramer, Y. Wang, J. Wharton, “Mechano-electrochemistry effects due to deformation of copper oxide films,” *Faraday Discuss.*, Vol. 180, 137–149, 2015.
- [179] M. Kubicek, Z. Cai, W. Ma, B. Yildiz, H. Hutter, J. Fleig, “Tensile Lattice Strain Accelerates Oxygen Surface Exchange and Diffusion in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub>  Thin Films,” *ACS Nano*, Vol. 7, Nr. 4, 3276–3286, 2013.
- [180] L. C. Ciacchi, D. J. Cole, M. C. Payne, P. Gumbsch, “Stress-Driven Oxidation Chemistry of Wet Silicon Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, 12077–12080, 2008.
- [181] B. Ziebarth, M. Mrovec, C. Elsässer, P. Gumbsch, “Influence of dislocation strain fields on the diffusion of interstitial iron impurities in silicon,” *Phys. Rev. B*, Vol. 92, Nr. 115309, 1–11, 2015.

- [182] J. Heidemeyer, "Influence of the plastic deformation of metals during mixed friction on their chemical reaction rate," *Wear*, Vol. 66, Nr. 3, 379–387, 1981.
- [183] M. J. Zehetbauer, G. Steiner, E. Schafner, A. Korznikov, E. Korznikova, "Deformation Induced Vacancies with Severe Plastic Deformation: Measurements and Modelling," *Mater. Sci. Forum*, Vol. 503–504, 57–64, 2006.
- [184] A. M. Cuitino, M. Ortiz, "Ductile fracture by vacancy condensation f.c.c. single crystals," *Acta Metallurgica*, Vol. 44, Nr. 2, 427–436, 1996.
- [185] R. G. A. Veiga, M. Perez, C. S. Becquart, C. Domain, S. Garruchet, "Effect of the stress field of an edge dislocation on carbon diffusion in  $\alpha$ -iron: Coupling molecular statics and atomistic kinetic Monte Carlo," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, Vol. 82, Nr. 5, 1–11, 2010.
- [186] H. Magnusson, K. Frisk, "Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper," Swedish Nuclear Waste Management Company Technical Report TR-13-24, Stockholm, 2013.
- [187] E. Albert, R. Kirchheim, "Diffusivity of Oxygen in Copper," *Scr. Metall.*, Vol. 15, 673–677, 1981.
- [188] A. D. LeClaire, "Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Vol. 26: Diffusion in Solid Metals and Alloys: 8.2 Diffusion tables for C, N, and O in metals," Vol. 26, 1990.
- [189] M. L. Narula, V. B. Tare, W. L. Worrell, "Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques," *Metall. Trans. B*, Vol. 14, Nr. 4, 673–677, 1983.
- [190] G. Zhou, J. C. Yang, "Temperature effects on the growth of oxide islands on Cu(110)," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 222, Nr. 1–4, 357–364, 2004.
- [191] W. J. Moore, B. Selikson, "The diffusion of copper in cuprous oxide," *J. Chem. Phys.*, Vol. 19, Nr. 12, 1539–1543, 1951.
- [192] G. W. Castellan, W. J. Moore, "Diffusion of radioactive copper during oxidation of copper foil," *J. Chem. Phys.*, Vol. 17, Nr. 1, 41–43, 1949.
- [193] P. L. Potapov, D. Schryvers, "Measuring the absolute position of EELS ionisation edges in a TEM," *Ultramicroscopy*, Vol. 99, Nr. 1, 73–85, 2004.
- [194] M. O'Reilly *et al.*, "Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 91, Nr. 1–4, 152–156, 1995.
- [195] S. J. Bull, N. Moharrami, S. V. Hainsworth, T. F. Page, "The origins of chemomechanical effects in the low-load indentation hardness and tribology of ceramic materials," *J. Mater. Sci.*, Vol. 51, Nr. 1, 107–125, 2016.
- [196] C. Greiner, J. R. Felts, Z. Dai, W. P. King, R. W. Carpick, "Temperature dependence of nanoscale friction investigated with thermal AFM probes," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1226, Nr. 11, 13–20, 2010.
- [197] C. Greiner, J. R. Felts, Z. Dai, W. P. King, R. W. Carpick, "Controlling nanoscale friction through the competition between capillary adsorption and thermally activated sliding," *ACS Nano*, Vol. 6, Nr. 5, 4305–4313, 2012.
- [198] L. Sirghi, "Transport mechanisms in capillary condensation of water at a single-asperity nanoscopic contact," *Langmuir*, Vol. 28, Nr. 5, 2558–2566, 2012.
- [199] A. Gkouzou, J. Kokorian, G. C. A. M. Janssen, W. M. Van Spengen, "Controlling adhesion between multi-asperity contacting surfaces in MEMS devices by local heating," *J. Micromechanics Microengineering*, Vol. 26, Nr. 9, 2016.

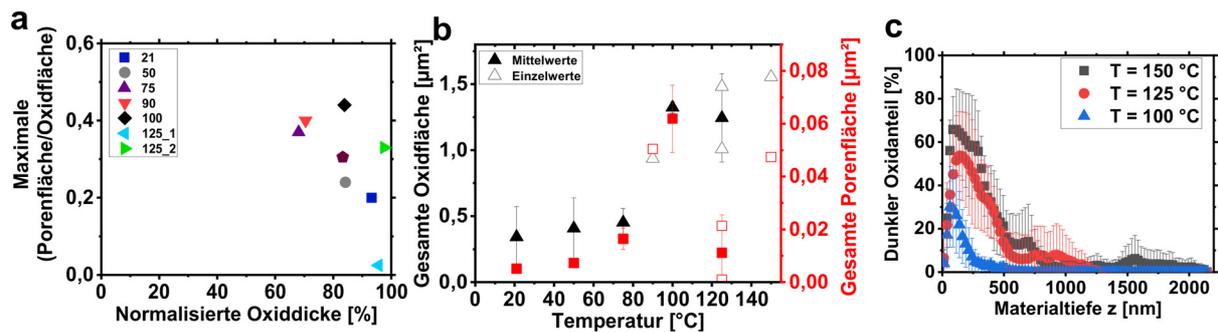
- [200] S. Laube, A. Kauffmann, F. Ruebeling, J. Freudenberger, M. Heilmaier, C. Greiner, “Solid solution strengthening and deformation behavior of single-phase Cu-base alloys under tribological load,” *Acta Mater.*, Vol. 185, 300–308, 2020.
- [201] P. Messer, “Microstructural changes of alpha-brass alloys in an unlubricated reciprocating tribological contact,” Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien – Computational Materials Science (IAM-CMS), Masterarbeit, 2015.
- [202] Z. Liu, P. Messer-Hannemann, S. Laube, C. Greiner, “Tribological performance and microstructural evolution of  $\alpha$ -brass alloys as a function of zinc concentration,” *Friction*, Vol. 8, Nr. 6, 1117–1136, 2020.
- [203] S. Maroie, P. A. Thiry, R. Caudano, J. J. Verbist, “Interaction of O<sub>2</sub> with low index faces of  $\alpha$ -CuZn,” *Surf. Sci.*, Vol. 127, Nr. 2, 200–222, 1983.

## A. Anhang

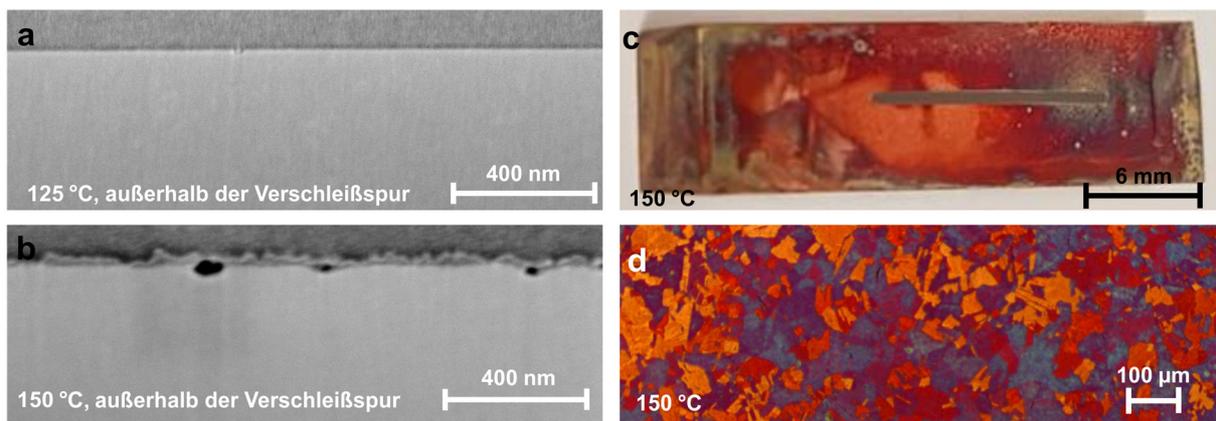
## A.1 Einfluss der Proben temperatur



**Abbildung A.1:** Verlauf des Poren- und Oxidanteils über der Materialtiefe  $z$  für Temperaturen von 21 – 150 °C (Art der Auswertung in Abbildung 3.3 dargestellt). Daten von a, b, c, e stammen aus [125].



**Abbildung A.2:** (a) Maximale Porenfläche/Oxidfläche auf die Oxiddicke normiert. (b) Gesamte Oxid und Porenfläche mit steigender Temperatur. (c) Anteil von CuO über der Materialtiefe mit steigender Temperatur. Ein Teil der Daten stammt aus [125].



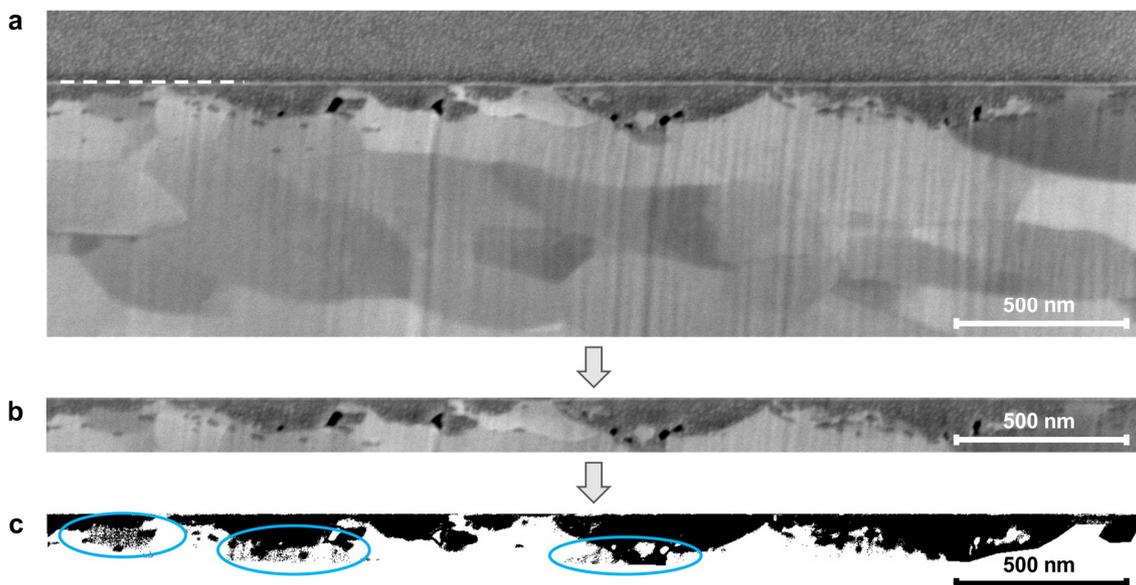
**Abbildung A.3:** (a+b) Querschnitts-REM-Aufnahmen neben der Verschleißspur für Versuche mit 125 (a) und 150  $^{\circ}\text{C}$  (b) Proben temperatur. (c+d) Aufnahmen der gesamten Probe mit 150  $^{\circ}\text{C}$  Proben temperatur. Verfärbungen der Oberfläche.

### Genauigkeit der ImageJ-Bildauswertung.

Anhand der Auswertungsroutine konnten Ergebnisse erzielt werden, deren durchschnittliche Abweichung zur manuellen Messung bezüglich der maximalen Porentiefe und Oxiddicke etwa 13,5 % betrug. Für die Oxid- und Porenauswertung gilt, dass der jeweilige Anteil immer auf die Gesamtlänge des 20 nm großen Bildausschnitts normiert ist. Daher ist der maximale Porenanteil auch nicht nur auf die Oxidfläche bezogen. Die Darstellung in Abbildung A.1 unterschätzt daher den Porenanteil im Oxid mit zunehmender Materialtiefe tendenziell, da die Oxide mit zunehmender Tiefe aufgrund der halbkugelförmigen Form in der Regel schmaler werden. Die maximale Porenfläche pro Oxidfläche ist daher in Abbildung A.2a dargestellt.

**Porenauswertung.** Hinsichtlich der Porenanteile ist zu beachten, dass sehr kleine Poren (im Bereich  $< 30$  nm) aufgrund der begrenzten Auflösung der REM-Aufnahmen und dem daraus resultierenden zu geringen Kontrast im Vergleich zum umliegenden Bildbereich nicht erfasst werden konnten. Daher ist davon auszugehen, dass der erfasste Porenanteil ein Mindestwert für den jeweiligen Tiefenabschnitt darstellt.

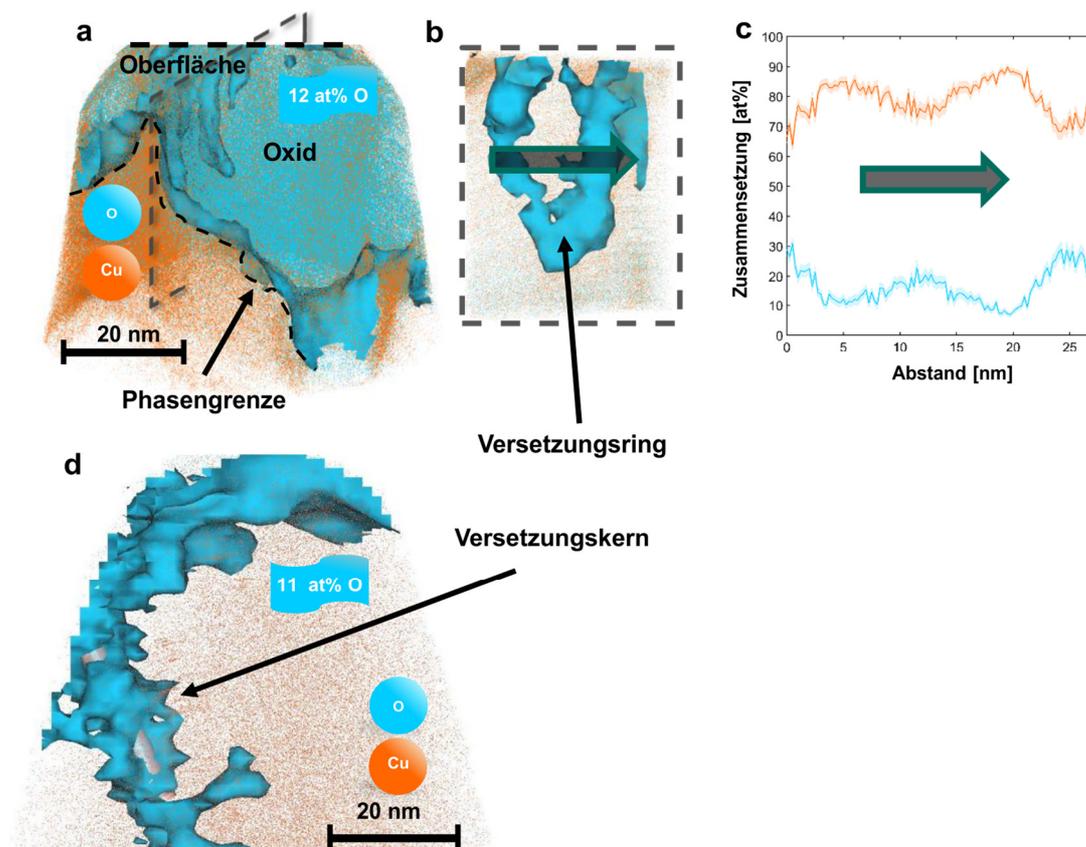
**Oxidauswertung.** Abbildung A.4 stellt die Genauigkeit der Oxidauswertung mittels ImageJ dar. Aufgrund des deutlich geringeren und undeutlicheren Kontrast zwischen Oxiden und Kupfer musste bei der Oxidauswertung der Bildzuschnitt des relevanten Bereichs unter Zuhilfenahme eines manuell gezeichneten Polygons an der Unterkante der Oxide entlang eingegrenzt werden. Zusätzlich wurde der Schwellwert (engl. *threshold*) manuell und individuell angepasst.



**Abbildung A.4:** Messungengenauigkeitsbeispiel der ImageJ Auswertung mit schwierigem Kontrastverhältnis zwischen Oxiden und Körnern des Gefüges im markierten Bereich [125] in (a), dem korrekt zugeschnittenen Bildausschnitt in (b) und dem umgewandelten Bildausschnitt in das binäre (schwarz-weiß) Bild in (c). Hellblaue Ovale kennzeichnen Bereiche größerer Abweichung zur tatsächlichen realen Oxidfläche.

Aufgrund der schwierigen Kontrastverhältnisse konnte für die Oxide nicht in allen Fällen zu 100 % sichergestellt werden, dass die exakte Fläche gemessen wurde (siehe Abbildung A.4c). Hellblaue Bereiche markieren die Abweichungen zur tatsächlichen Oxidfläche, die fälschlicherweise als Oxide identifiziert wurden. Daher sind die Werte untereinander vergleichbar, aber die absolute Fläche entspricht nicht zwingend der realen Fläche. Eine exakte Quantifizierung war aufgrund der stellenweise undeutlichen Grenzen zwischen Oxiden und Kupfer nicht immer möglich.

## A.2 Zwei Datensätze der Atomsondentomographie



**Abbildung A.5:** APT-Analyse eines Kupfer-Einkristalls nach 5.000 Zyklen. Sauerstoff Iso-Fläche von 11 und 12 at%; (a+d) stellen zwei verschiedene Proben dar. (a) Dreidimensionale Rekonstruktion eines Kupferoxids mit Kupferatomen in orange und Sauerstoffatomen in blau. (b) Interessante Stelle innerhalb des Oxids aber verbunden zur Metall/Oxid-Grenzfläche, wo eine ringartige Struktur auftritt. (c) Profil durch den Ring, welches Kupfersegregation entlang des Ringumfangs zeigt. (d) Zweite Probe innerhalb der tribologisch deformierten Mikrostruktur zeigt einen Sauerstoffpfad in Kupfer.

A.3 Verschleißspuren von Cu-OFHC und Kupferoxiden nach 5.000 Zyklen

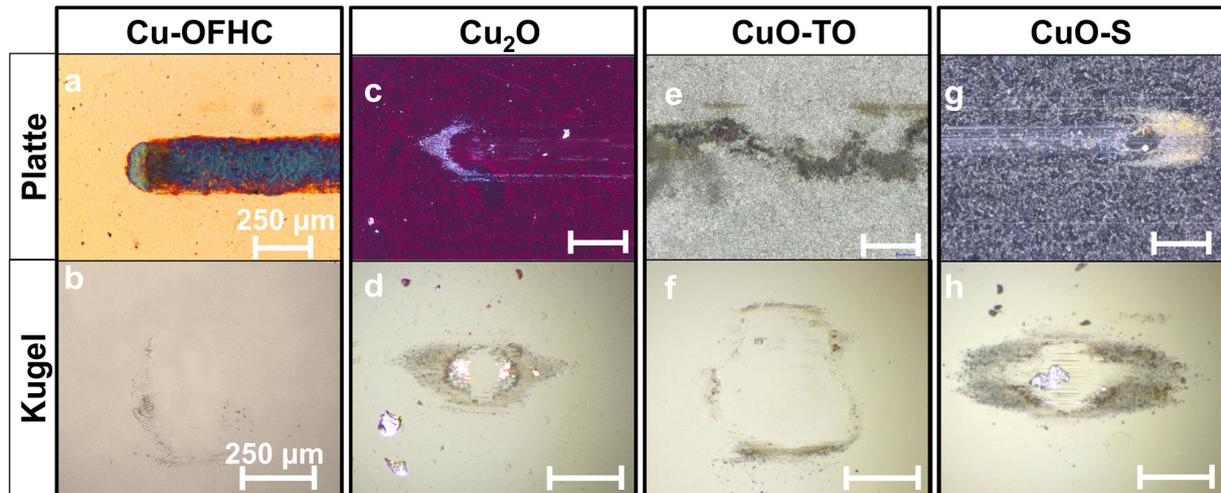
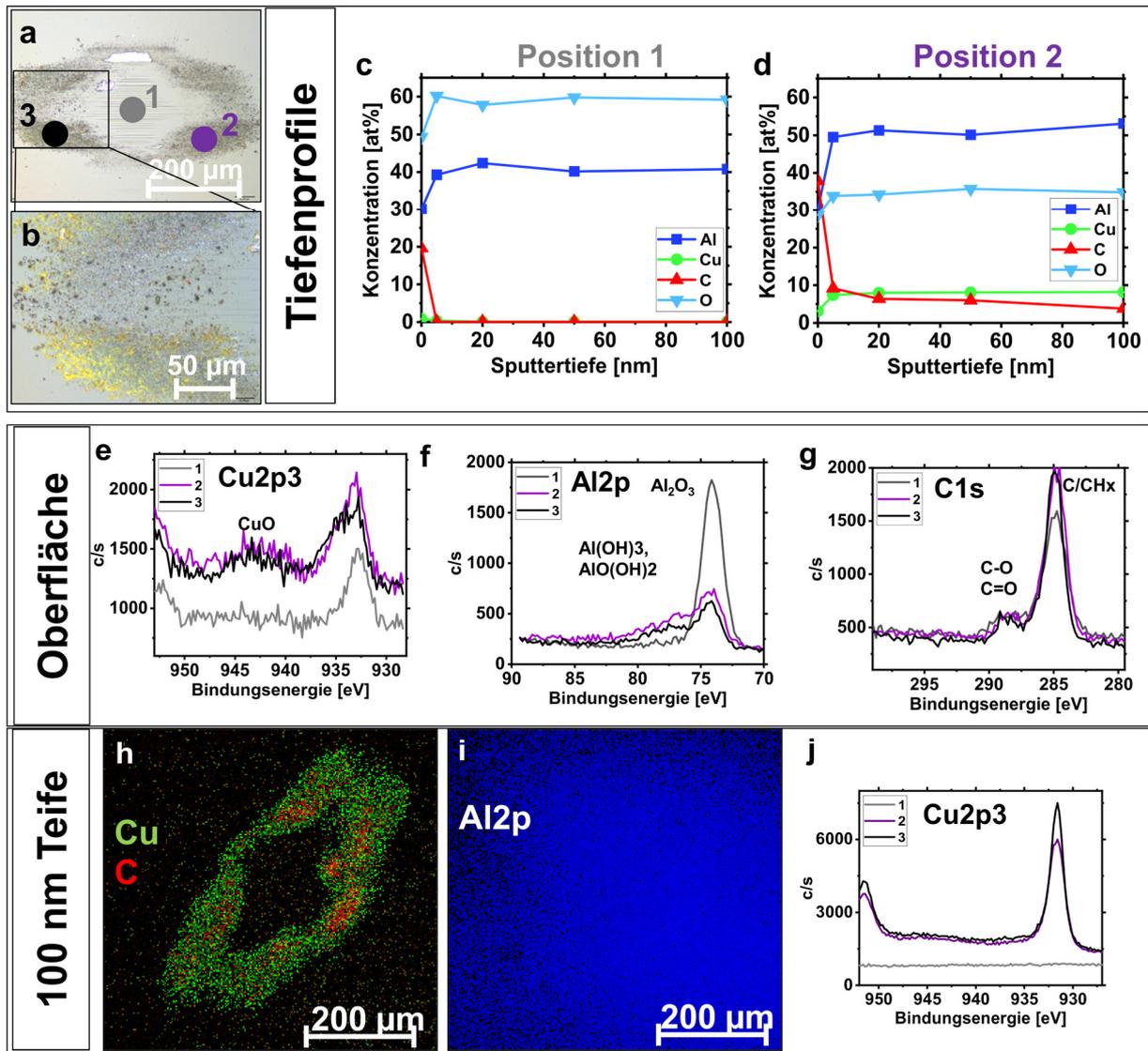
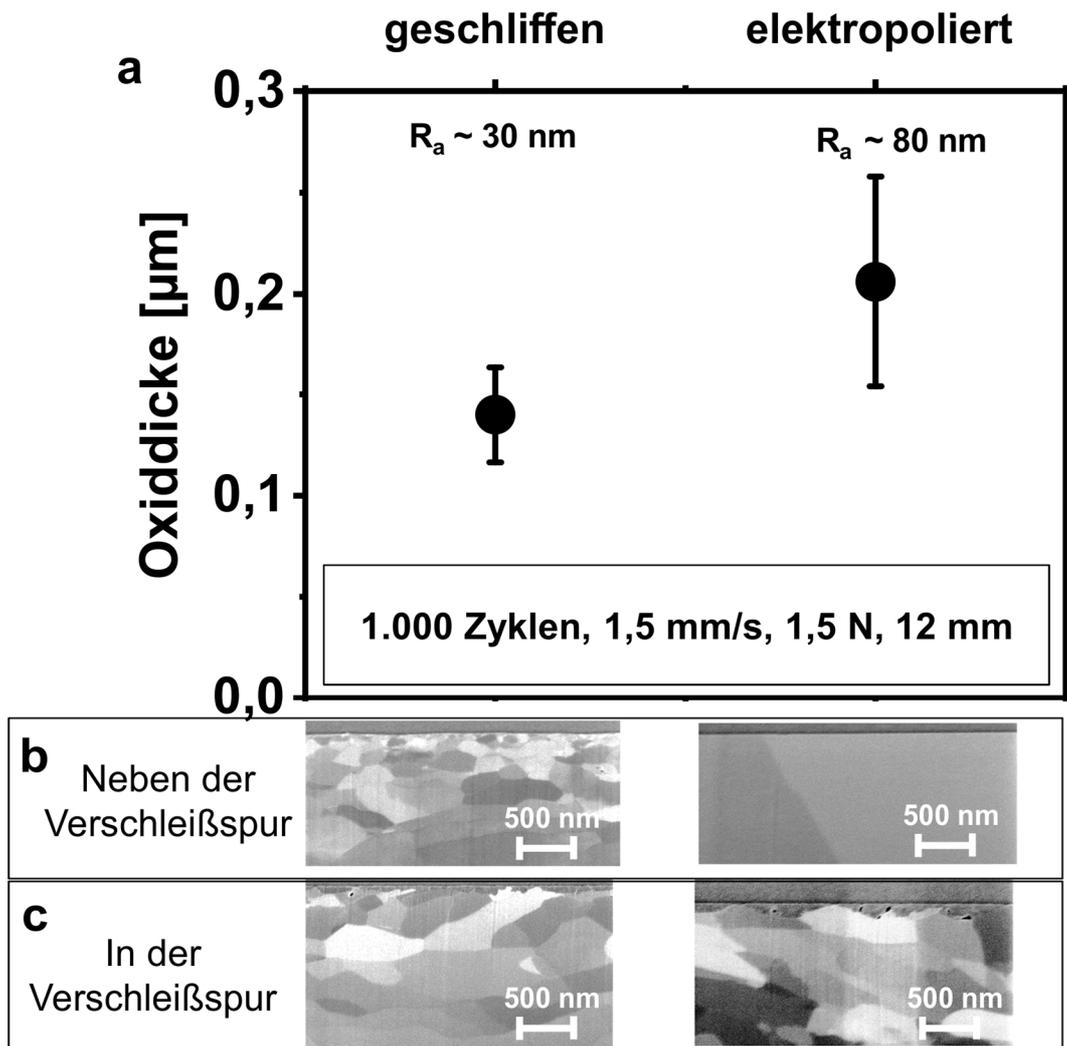


Abbildung A.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Platten und Saphirkugeln nach 5.000 Zyklen [122]. (a+b) Cu-OFHC, (c+d) Cu<sub>2</sub>O, (e+f) CuO-TO und (g+h) CuO-S.



**Abbildung A.7:** Verschleißpartikelanalyse einer Saphirkugel nach 5.000 Zyklen gegen CuO [122]. (a+b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Saphirkugel und Verschleißpartikel. (c-j) XPS-Analyse der Saphirkugel: (c+d) Tiefenprofile für 0 – 100 nm Tiefe. (e-g) Oberflächenspektren für Kupfer, Aluminium und Kohlenstoff; (h-i) Kupfer-, Aluminium-, und Kohlenstoff-Mappings an der Oberfläche; (j) Kupferspektrum in 100 nm Tiefe. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 187 eV und die Elementspektren mit 23 eV gemessen. Das Mapping wurde mit 15 KV, 2,5 W, einem Strahldurchmesser von ~15  $\mu\text{m}$  und einer Passenergie von 187 eV gemessen.

A.4 Einfluss der Probenpräparation auf die Mikrostruktur



**Abbildung A.8:** Oxiddicken und Mikrostrukturvergleich von geschliffenen und elektropolierten Proben. (a) Oxiddicke und Oberflächenrauheit. (b) REM-Querschnittsbilder neben der Verschleißspur und (c) in der Verschleißspur.