

## **Kennziffer 2636: Grundlagenuntersuchungen zur Tribokorrosion passiver Materialien**

**Stipendiat: Herr Andrew Smith**

*Bericht über die Förderperiode 2005-07-01 bis 2007-06-30*

### **Abstract**

Untersuchungen zur Tribokorrosion sind wichtig für das bessere Verständnis des Materialverschleißes in vielen industriellen und maritimen Anwendungen. Der erosive Effekt der in korrosiven Medien aufgeschlammten Abrasivpartikel führt zu einer Verstärkung des Gesamtschadens, der höher ist als die Summe der Einzeleffekte von Abrasion und Korrosion. Mittels einer selbstgebauten SlurryJet-Apparatur ist es möglich, einzelne Partikeltreffer elektrochemisch zu erfassen und so die Schädigungsmechanismen aufzuklären.

### **Einleitung**

Die Tribologie befasst sich mit den Phänomenen der Reibung und dem damit verbundenen Verschleiß eines Werkstoffs. In vielen tribologischen Systemen sind die Materialien zusätzlich einer korrosiven Umgebung ausgesetzt und unterliegen dadurch sowohl der mechanischen als auch der chemischen Degradation. Die Mechanismen des chemischen und mechanischen Materialabtrags sind nicht unabhängig voneinander, so dass synergistische Effekte zu einer Beschleunigung der Korrosionsrate führen können; man spricht von Tribokorrosion oder Erosions-Korrosion [1].

Die Untersuchung der Erosions-Korrosion geschieht auch mit Hilfe sog. „slurry jets“. Bei diesen Apparaturen werden abrasive Partikel in verschiedenen (korrosiven) Medien aufgeschlammmt und mit Pumpen auf Proben gesprüht. Dabei können verschiedene experimentelle Parameter kontrolliert und eingestellt werden. Hierzu gehören vor allem die Partikelgeschwindigkeit und der Auftreffwinkel zwischen Flüssigkeitsstrom und Probe. Diese Methode wurde von den Autoren Zu, Burstein und Hutchings intensiv genutzt und weiterentwickelt [2]. Im Allgemeinen werden Gewichtsverlust, Erosionsrate, Potentialabhängigkeit und Repassivierungstransienten unter verschiedenen Auftreffwinkeln und -geschwindigkeiten untersucht.

Das Auftreffen der Partikel hat – eine entsprechend ausreichende kinetische Energie vorausgesetzt - eine lokale Schädigung der Passivschicht zur Folge. Aus elektrochemischer Sicht äußert sich dies, wenn unter potentiostatischer Kontrolle gearbeitet wird, in einer sprunghaften Änderung des Stroms, gefolgt von einer schnellen Rückkehr zur Ausgangssituation. Unter offenen Bedingungen stellt sich nach einer Depassivierung kurzfristig ein sehr negatives Potential ein, das vom Kontakt der blanken Metalloberfläche mit dem Elektrolyten herrührt. Dieses Potential kehrt mit zunehmender Repassivierung zum stationären Korrosionspotential zurück.

Der Schwellenwert der kinetischen Energie, der notwendig ist, um einen Schaden in der Oxidschicht zu verursachen, ist abhängig von der Masse so wie von der Geschwindigkeit, aber auch von der geometrischen Form der Teilchen; scharfkantige Partikel sind auch mit niedrigerer kinetischer Energie in der Lage, das Oxid zu schädigen. Neben dem Schaden am Oxid treten auch plastische Deformationen der Metalloberfläche auf.

### **Experimentelles**

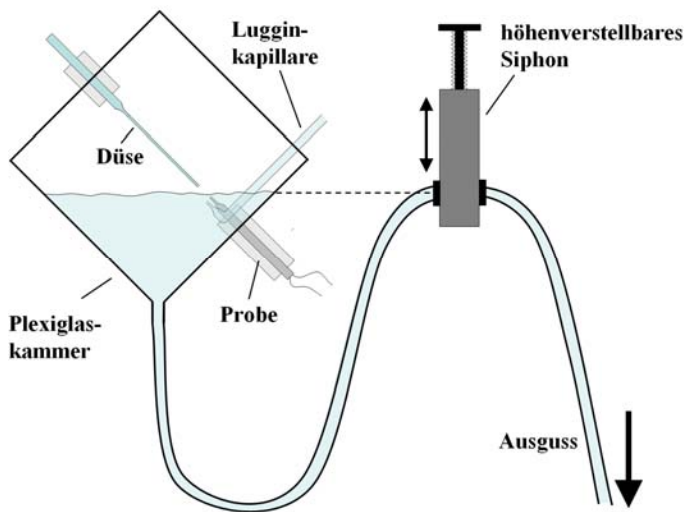
Um die Mechanismen der Erosions-Korrosion genauer untersuchen zu können und um eine Korrelation zwischen umgesetzter Ladung und entstandenem Schaden zu erhalten, ist es wünschenswert, diskrete Ereignisse zu erfassen. Die Voraussetzungen für die Detektion von **Einzelpartikeltreffern** sind:

- ausreichende Partikelhärte zur Zerstörung des Oxids
- hohe Partikelgeschwindigkeit
- geringe Partikelkonzentration
- kleine Arbeitselektrode
  - seltene Ereignisse
  - vernachlässigbare hydrodynamische Störungen
  - kleine Hintergrundströme

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden in einer selbst gebauten SlurryJet-Apparatur  $\mu$ -Scheibenelektroden verwendet [3]. Durch geeignete Wahl von Probendurchmesser und Partikelgröße ist die Wahrscheinlichkeit von mehreren gleichzeitigen Treffern sehr gering. Hierbei ist es wichtig sicherzustellen, dass die Zeit zwischen zwei Ereignissen viel größer ist als die zur Repassivierung benötigte Zeit. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von  $\mu$ -Elektroden ist der sehr kleine Hintergrundstrom. Bei zu hohen Hintergrundströmen heben sich die Repassivierungstransienten nicht mehr ab.

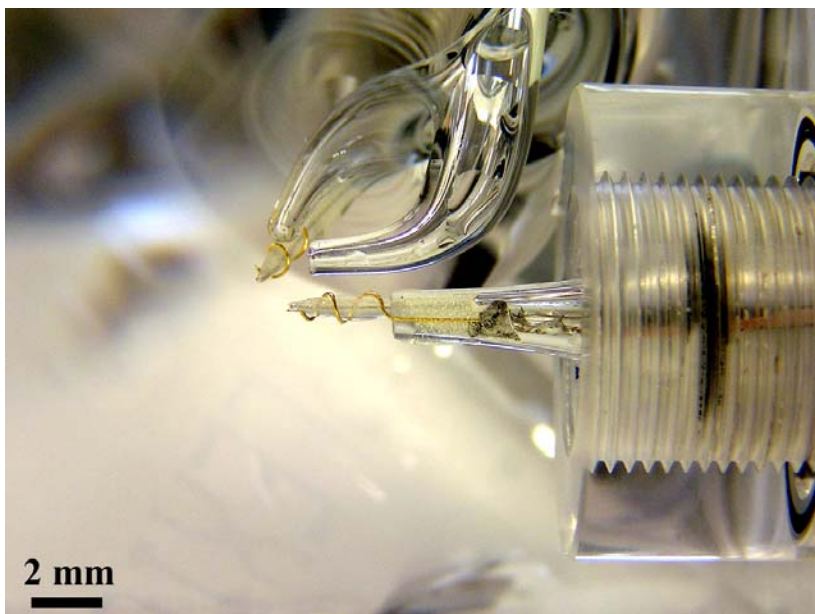
Der experimentelle Aufbau besteht aus einem Elektrolytreservoir, einer Pumpe, einem Mischpfad zur Einbringung der Abrasivteilchen, einer Düse und einer Probenhalterung (Abb. 1).

Durch die Wahl eines auf der Spitze stehenden Würfels als Probenkammer wird gewährleistet, dass Düse und Probe gegenüberliegend und senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Die Düse ist zur besseren Ausrichtung zur Probe auf einem manuell getriebenen xy-Tisch montiert. Mit Hilfe eines verstellbaren Siphons lässt sich der Flüssigkeitspegel in der Probenkammer präzise einstellen.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung des SlurryJet-Aufbaus

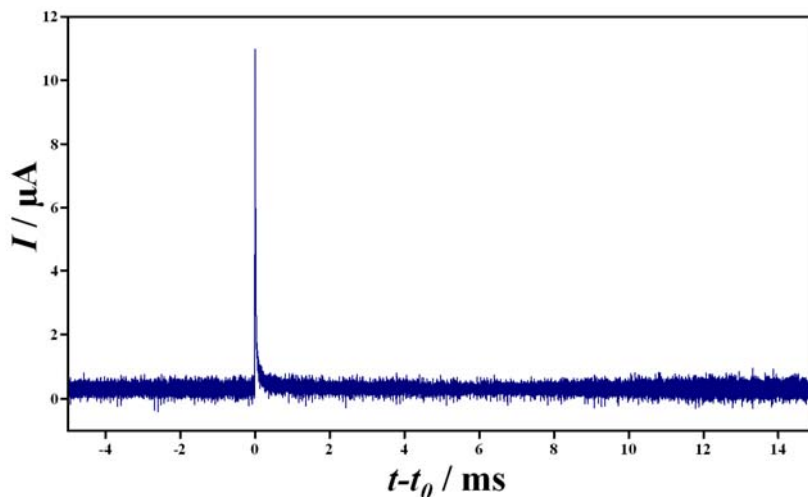
Die Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus  $\mu$ -Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, Au-Draht als Gegenelektrode und Lugginkapillare zur Verbindung mit der Referenzelektrode ist in Abb. 2 dargestellt.



**Abb. 2:** Dreielektrodenanordnung: mittig, der eingebettete Al-Draht (AE); aussen, der Au-Draht (GE); die Kapillare führt zur Hg/Hg<sub>2</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Elektrode (RE); im oberen Teil des Bildes ist die Spiegelung der Elektroden in der ruhenden Flüssigkeit zu erkennen.

Das auf die Probe auftreffende Teilchen verursacht einen Schaden der Oxidschicht, so dass es zu einem sprunghaften Anstieg des Stroms kommt. Bei den gewählten Bedingungen heilt diese Schicht sehr schnell, wobei der Strom dann schnell abfällt, bis er nach ca. 200  $\mu$ s wieder den Untergrundwert erreicht hat.

In Abb. 3 ist ein typischer Transient gezeigt. Der Untergrundstrom beträgt ca. 400 nA. Das Auftreffen des Abrasivpartikels verursacht einen sprunghaften Anstieg des Stromes, woraus folgt, dass eine Schädigung der Passivschicht eingetreten ist. Der maximale Strom wird nach wenigen  $\mu\text{s}$  erreicht; anschließend erfolgte die Repassivierung, welche durch einen exponentiellen Abfall des Stromes gekennzeichnet ist.



**Abb. 3:** Stromtransient;  $U=2$  V SHE, Auftreffwinkel:  $90^\circ$

Eine weiterführende Auswertung der hier beschriebenen Ergebnisse ist in [3] beschrieben. Statische Indentationsexperimente unter ganz ähnlichen chemischen und geometrischen Bedingungen erlaubten ein erweitertes Verständnis der mechanischen Verhältnisse während des dynamischen Experiments. Ein selbst konstruierter Aufbau, bei dem die gleichen Abrasivpartikel verwendet wurden, ermöglicht es Schädigungen am Material bei genau definierten Kräften zu verursachen [4]. Ein Vergleich der erhaltenen Daten aus beiden Experimenten liefert eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungen. Die kinetische Energie der beschleunigten Partikel entspricht im Rahmen der Massegenauigkeit der aufgewendeten Arbeit im statischen Fall [5].

### Anwendungen

Die Charakteristik der Schädigung des Materials gefolgt von einer schnellen Heilung kann auch von Nutzen sein, beispielsweise bei der industriellen Herstellung von „printed circuit boards“ (pcb's), bei denen mit Cu überfüllte Epoxidträger planarisiert werden müssen. Hierzu wird das Verfahren des „chemical-mechanical planarization“ (cmp) angewendet. Die überschüssigen Cu-Schichten werden mit einem Schleifmittel und einem Schleifaufsatz unter elektrochemischer Kontrolle abgetragen. Um diesen Prozess zu optimieren wurden erfolgreich Experimente mit dem SlurryJet durchgeführt [6].

Desweiteren wurden die SlurryJet Experimente auch unter verschiedenen Auftreffwinkeln durchgeführt um dem Schädigungsprozess im industriellen Kontext näher zu kommen. Die erhaltenen Transienten für die untersuchten Auftreffwinkel ( $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $30^\circ$ ) sowie die verursachten Schäden sind in Abb. 4 dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, wie die Krater bei immer flacheren Winkeln größer werden und die Morphologien der Schäden längliche Formen annehmen. Dies entspricht den Erwartungen; die Partikel verursachen bei nicht senkrechtem Auftreffen Kratzschäden auf der Probenoberfläche. Aus den Ergebnissen wurde ein einfaches Modell abgeleitet, welches die Schadwirkung der normalen und der lateralen Impulskomponente berücksichtigt [7]. Diese Ergebnisse wurden ebenfalls auf die Untersuchung und Verbesserung des cmp-Prozesses angewendet [8].

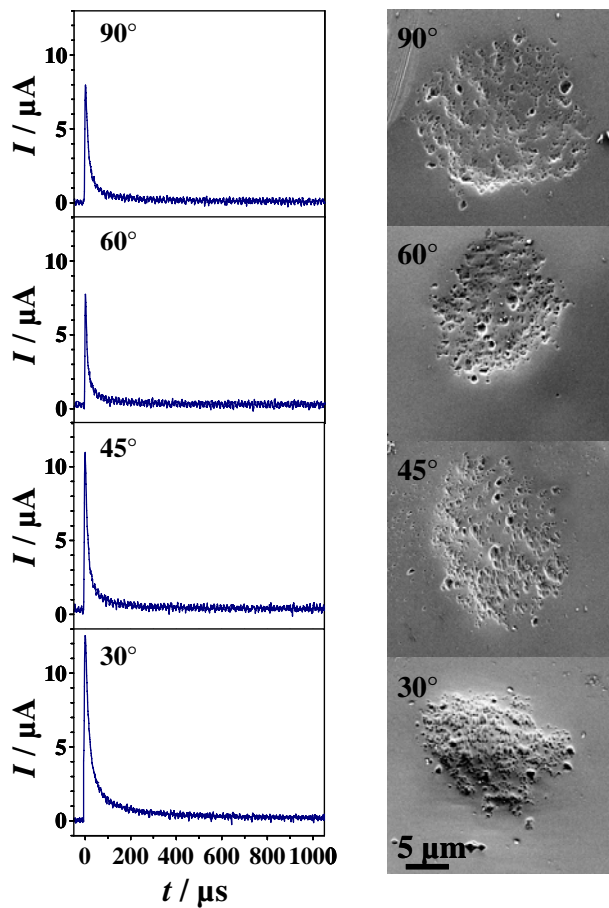


Abb. 4: Stromtransienten bei verschiedenen Auftreffwinkeln mit den dazugehörigen REM-Aufnahmen..

## Literatur

- [1] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp „Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal“ *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3913
- [2] J. B. Zu, I. M. Hutchings, G. T. Burstein „Design of a slurry erosion test rig“ *Wear* **140** (1990) 331
- [3] A. W. Hassel, A. J. Smith “Single particle impact experiments for studying particle induced flow corrosion” *Corros. Sci.* **49** (2007) 231
- [4] K. S. Tan, A. W. Hassel, M. Stratmann “Design and construction of a micro-indenter for tribological investigations” *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **36** (2005) 13-17
- [5] A. J. Smith, K. S. Tan, A. W. Hassel “Correlation of Static Indentation and Dynamic Impingement Experiments” *Wear*, submitted
- [6] E. Abelev, A. J. Smith, A. W. Hassel, Y. Ein Eli “Copper Repassivation Characteristics in Carbonate-Based Solutions” *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B337
- [7] A. J. Smith, M. Stratmann, A. W. Hassel, “Investigation of the Effect of Impingement Angle on Tribo-Corrosion using Single Impacts” *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 6521
- [8] E. Abelev, A. J. Smith, A. W. Hassel, Y. Ein-Eli, “Potassium sorbate solutions as copper chemical mechanical planarization (CMP) based slurries” *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5150

## **Vorträge**

A. W. Hassel, A. Smith, M. Stratmann "Schnelle Transientenmessungen zur Detektion von Einzelpartikeltreffern", Bunsenkolloquium „Elektrochemie von tiefsten zu höchsten Temperaturen und von kleinsten zu größten Strömen“

2005.11.03 - 2005.10.04, Dresden, Deutschland

Y. Ein-Eli, E. Abelev, A. J. Smith, A. W. Hassel "Studies on Copper Repassivation Characteristics in Basic Solutions - Another Step towards a "Traditional" CMP", 6<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies

2006.08.22 - 2006.08.25, Bonn, Deutschland

A. J. Smith, M. Stratmann, A. W. Hassel (Award for 2<sup>nd</sup> best students talk) "Studying Passive Materials under Erosion-Corrosion Conditions using Single Particle Impingement Experiments", 56<sup>th</sup> Meeting of the International Society of Electrochemistry

2006.08.27 - 2006.09.01, Edingburgh, Großbritannien

A. J. Smith, M. Stratmann, A. W. Hassel "Investigation of Erosion -Corrosion Phenomena with the Help of Single Impact Impingement Studies", 2007 Spring Meeting of the Japan Society for Corrosion Engineering Materials and Environments

2007.05.09 – 2007.05.11, Tokyo, Japan

## **Poster**

A. J. Smith, A. W. Hassel, M. Stratmann "In-situ Untersuchungen zur Winkelabhängigkeit von Einzelpartikeltreffern in der Partikelinduzierten Strömungskorrosion", GDCh Jahrestagung 2005, Fachgruppe Angewandte Elektrochemie

2005.10.11 - 2005.10.14, Düsseldorf, Deutschland

## **Publikationen** (Sonderdrucke liegen in Papierform und als pdf file auf CD-ROM bei)

A. W. Hassel, A. J. Smith

“Single particle impact experiments for studying particle induced flow corrosion”

*Corros. Sci.* **49** (2007) 231

A. J. Smith, K. S. Tan, A. W. Hassel

“Correlation of Static Indentation and Dynamic Impingement Experiments”

*Wear*, submitted

E. Abelev, A. J. Smith, A. W. Hassel, Y. Ein Eli

“Copper Repassivation Characteristics in Carbonate-Based Solutions”

*J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B337

A. J. Smith, M. Stratmann, A. W. Hassel

“Investigation of the Effect of Impingement Angle on Tribo-Corrosion using Single Impacts”

*Electrochim. Acta*, **51** (2006) 6521

E. Abelev, A. J. Smith, A. W. Hassel, Y. Ein-Eli

“Potassium sorbate solutions as copper chemical mechanical planarization (CMP) based slurries”

*Electrochim. Acta* **52** (2007) 5150

### **Tagungsbeiträge**

A. J. Smith, M. Stratmann, A. W. Hassel

“Investigation of Erosion -Corrosion Phenomena with the Help of Single Impact Impingement Studies“

*Proceed. Japan Soc. Corr. Engineer. Mater. Environments* (2007) B302