

Christian Schröder

Untersuchung tribologischer Systeme mit Y-TZP-Keramiken

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM

Fraunhofer IWM Forschungsberichte
Band 15

Untersuchung tribologischer Systeme mit Y-TZP-Keramik

Christian Schröder

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM
Wöhlerstraße 11
79108 Freiburg
Telefon 0761 5142-0
info@iwf.fraunhofer.de
www.iwf.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN (Print): 978-3-8396-1176-0

D 90

Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2016

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2017

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Untersuchung tribologischer Systeme mit Y-TZP-Keramiken

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Christian Schröder

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2016

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael Hoffmann

Kurzfassung

Aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeit und Bruchzähigkeit werden yttriumstabilisierte Zirkonoxidkeramiken (Y-TZP-Keramiken) für technische Anwendungen eingesetzt. Im Hinblick auf die technische Nutzbarkeit dieser als „Ceramic Steel“ bezeichneten Werkstoffe, kommt der Umwandlung der metastabilen tetragonalen Phase in stabiles monoklines Gefüge eine Schlüsselrolle zu: Einerseits verstärkt Phasenumwandlung, die lokal begrenzt an einer Risspitze durch eine mechanische Beanspruchung generiert wird, die Mikrostruktur, indem Druckspannungen aufgebaut werden, die schädigende Zugspannungen reduzieren. Andererseits bildet die globale, durch ein wässriges Medium initiierte Phasenumwandlung ein Mikrorissnetzwerk aus, das von der Oberfläche ins Werkstoffinnere wächst und die Mikrostruktur der Keramik schwächt. Eine überlagerte Beanspruchung aus mechanischen Spannungen sowie wässrigem Umgebungsmedium tritt in der medizintechnischen Anwendung der Keramik als Dental- oder Hüftgelenksimplantate auf. Vermehrt kam es zu Ausfällen von zirkonoxidbasierten Implantaten, sodass ein hoher Bedarf besteht die mikrostrukturellen Prozesse, die bei einer Beanspruchung entstehen, nachvollziehen zu können. Vor diesem Hintergrund liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Frage, wie sich tribologische Systeme mit Y-TZP-Keramiken unter Berücksichtigung eines wässrigen Umgebungsmediums verhalten und inwiefern Phasenumwandlung die Reib- und Verschleißentwicklung beeinflusst.

Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass Phasenumwandlung bei Reibbelastung zu einem Anstieg des Verschleißes führen kann. Dadurch, dass Phasenumwandlung nicht nur Druckspannungen, sondern auch Mikrorisse erzeugt (die ebenfalls Rissfortschrittsenergie dissipieren und dadurch prinzipiell die Bruchzähigkeit erhöhen), sind insbesondere Systeme mit grobkörnigen Gefügen, die bei einem vergleichsweise geringeren Energieaufwand umwandeln, von erhöhtem Verschleiß betroffen. In früheren Arbeiten führten jedoch die aufgebrachten hohen Kontaktspannungen oftmals zur Überbeanspruchung des Werkstoffs, sodass sich mikrostrukturelle Prozesse, die sich abseits einer massiven Schädigung entwickeln, nur unzureichend nachvollziehen lassen. Daher wurde für die tribologischen Experimente in dieser Arbeit Wert auf niedrige Beanspruchungen gelegt.

Zunächst wurde allerdings das Phasenumwandlungsverhalten von zwei verschiedenen Y-TZP-Keramiken bei ausschließlich hydrothermalen Belastung im Autoklaven aufgeklärt. Die Keramiken waren zum einen Y-TZP mit einer Korngröße von ca. $0,6\ \mu\text{m}$ und zum anderen HY-TZP – eine Y-TZP-Keramik, die bei niedrigeren Temperaturen zunächst vorgesintert und anschließend heißisostatisch gepresst wurde – mit einer Korngröße von ca. $0,4\ \mu\text{m}$. Mit Rasterelektronenmikroskopie und Raman-Spektroskopie ließ sich nachweisen, dass Y-TZP in Abhängigkeit von den Umgebungstemperaturen und Belastungszeiten eine rissbehaftete Zone entwickelt, innerhalb derer Phasenumwandlung in monoklines Gefüge stattfindet. Die Ergebnisse zeigen, dass das Wachstum dieser Zone linearen Gesetzmäßigkeiten folgt. Um die Auswirkungen der hydrothermalen Belastung auf die mechanischen Eigenschaften darzustellen, wurden die Tiefen der Zonen im Werkstoffinneren mit den gemessenen Härten korreliert, die infolge der Mikrorissbildung abnehmen. Im Gegensatz dazu ist HY-TZP für die ausgewählten Belastungsbedingungen vollständig resistent gegen hydrothermal induzierte Phasenumwandlung.

Anschließend wurden zyklische Kugeleindruckversuche mit gesinterten Siliziumcarbid (SSiC)-Kugeln sowohl bei Umgebungsluft als auch mit wässrigem Umgebungsmedium

durchgeführt. Neben den beiden oben genannten Zirkonoxidvarianten wurde zusätzlich eine definiert hydrothermal belastete und dadurch in oberflächennahen Bereichen vollständig umgewandelte Y-TZP-Keramik untersucht. Infolge der zyklischen Laständerung bildet sich am äußeren Rand der Kontaktzone ein ringförmiger Gleitbereich aus. In diesem Bereich entstehen lokal Kontaktschädigungen, die mit zunehmender Zyklenzahl wachsen. Phasenumwandlung, die vergleichsweise intensiv auf der Y-TZP-Oberfläche generiert und bevorzugt in unmittelbarer Nähe zu Schädigungen detektiert wird, erweist sich einerseits als schädigungssteigernd. Andererseits erhöht die Umwandlung durch den oberflächennahen Aufbau von Druckspannungen die Resistenz gegen Materialermüdung, sodass sich umgekehrt bei HY-TZP in zugbeanspruchten Bereichen vereinzelt Zerrüttungserscheinungen erkennen lassen und sich unter der Oberfläche vermehrt Korngrenzen öffnen. Der zyklische Kugeleindruck in die hydrothermal belastete Y-TZP-Keramik bewirkt wiederum lokalen Kornausbruch. Auf den Oberflächen aller Zirkonoxidkeramiken lassen sich nach der Versuchsdurchführung abgelagerte SiO_x -Partikel nachweisen, die sich infolge einer tribochemischen Reaktion ausbildeten. Das wässrige Umgebungsmedium wirkt als Schmiermittel und hat einen schädigungsreduzierenden Effekt.

Mit oszillierenden Gleitreibversuchen bei Umgebungsluft wurde das Reib- und Verschleißverhalten von Tribosystemen, die aus den jeweiligen drei Zirkonoxidvarianten im Kontakt mit einer SSiC-Kugel bestehen, untersucht. Im Unterschied zu den Kugeleindruckversuchen waren die infolge der Belastung generierten Zug- und Schubspannungen durchweg niedriger. Hierbei offenbart Phasenumwandlung erneut seine positive Wirkung auf die Ermüdungsresistenz. Die Oberflächenzerrüttung tritt bei der stärker umwandelbaren Y-TZP-Keramik im Gegensatz zu HY-TZP erst nach verhältnismäßig hohen Zyklenzahlen auf. Eine vorherige hydrothermale Belastung führt wiederum zu intensivem Verschleiß der Y-TZP-Keramik, der sich in Form von Kornausbrüchen manifestiert. Die generierten, oberflächigen Löcher werden durch abgeriebene SiO_x -Partikel aufgefüllt, was ein gesteigertes Wachstum der tribochemischen Schicht erzeugt. Dieses Verschleißverhalten verursacht messbar höhere Reibung im Vergleich zu den Systemen mit den Zirkonoxidkeramiken im Ausgangszustand.

Ähnliche Schlussfolgerungen erbrachten die durchgeführten, rotierenden Gleitreibversuche in wässrigem Medium. Hierbei wurden die verschiedenen Zirkonoxidkeramiken in einen Flächenkontakt mit SSiC-Ringen gebracht und bei variierenden Geschwindigkeiten und Normalkräften tribologisch belastet. Die geringere Schädigungsentwicklung bei Y-TZP im Vergleich zu HY-TZP zeigt sich sowohl anhand der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten beider Keramiken nach der Versuchsdurchführung, als auch in den Resultaten der kontinuierlichen Verschleißmessungen. Das System mit Y-TZP entwickelt zudem ein besseres Reibverhalten bei äußeren Laständerungen. Im Gegensatz dazu hat das System mit hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Keramik die schlechtesten tribologischen Eigenschaften.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM in Freiburg.

Bei Herrn Prof. Scherge möchte ich mich herzlich für die Betreuung der Arbeit und seine eingebrachten konstruktiven Ideen bedanken, die mitunter einen großen Einfluss auf die durchgeführten experimentellen Untersuchungen hatten. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Hoffmann für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Gruppe „Verschleißschutz, Technische Keramik“, die mir durch technische Unterstützung bei Versuchsaufbauten und fachliche Diskussionen sehr geholfen haben und die durch das stets freundliche Miteinander ein sehr angenehmes Arbeiten ermöglichten. Meinem Gruppenleiter Herrn Dr. Andreas Kailer danke ich besonders für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die zahlreichen nützlichen Impulse. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Alexander Renz und Herrn Dr. Christof Koppin, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen, sowie bei Herrn Rahul Raga für die interessanten Einblicke in die Simulationswelt.

Einen Teil der tribologischen Versuche habe ich bei der Gruppe „Angewandte Nanotribologie“ am mittlerweile ehemaligen Standort in Pfinztal durchgeführt. Für die freundliche Unterstützung danke ich den Kolleginnen und Kollegen recht herzlich, insbesondere Herrn André Blockhaus.

Die Finanzierung meiner Arbeit wurde durch die AiF (IGF-Vorhaben 16856 N) sowie die DFG (Projekt KA 2745/6-1) sichergestellt, wofür ich mich ebenfalls bedanken möchte. Das DFG-Projekt war eine Kooperation des Fraunhofer IWM mit der Gruppe „Angewandte Mineralogie“ der Universität Tübingen. Von den Tübinger Kollegen möchte ich mich an erster Stelle bei Herrn Tobias Kiemle bedanken. Unser regelmäßiger fachlicher Austausch war sehr hilfreich. Weiterer Dank gilt Herrn Dr. Christoph Berthold und Herrn Prof. Nickel für die bereichernden Diskussionen während der Projekttreffen sowie Herrn Philipp Schuehle vom NMI Reutlingen für die Durchführung der FIB-Schnitte. Furthermore, I'd like to thank Prof. Swain from the University of Sydney for his valuable advice during his time spent in Germany.

Den größten Dank möchte ich abschließend meiner Familie aussprechen. Ohne ihre großartige Unterstützung wäre all das nicht möglich gewesen. Danke!

Veröffentlichung

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist folgende Veröffentlichung entstanden:

C. Schröder, A. Renz, C. Koplín, A. Kailer, „Assessment of low-temperature degradation of Y-TZP ceramics based on Raman-spectroscopic analysis and hardness indentation,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 34, Nr. 16, pp. 4311-4319, 2014.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Danksagung	III
Veröffentlichung	IV
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung.....	1
2 Stand der Technik.....	3
2.1 Tribologische Grundlagen.....	3
2.1.1 Reibung	4
2.1.2 Verschleiß.....	8
2.2 Zirkonoxidkeramiken.....	10
2.2.1 Kristallstrukturen und Stabilisierung mit Yttrium	10
2.2.2 Phasenumwandlung in Y-TZP-Keramiken.....	13
2.3 Tribologische Belastung von Y-TZP-Keramiken	18
2.3.1 Eindruck mit sphärischem Prüfkörper.....	18
2.3.2 Belastung durch Gleitreibung	20
2.4 Zusammenfassung und Forschungspotenzial	22
3 Materialien und Methoden.....	25
3.1 Materialien	25
3.2 Experimentelle Methoden	27
3.2.1 Hydrothermale Belastung	27
3.2.2 Zyklische Kugeleindruckversuche	28
3.2.3 Oszillierende Gleitreibversuche	31
3.2.4 Rotierende Gleitreibversuche	33
3.2.5 Untersuchung der Phasenzusammensetzung.....	35
3.2.6 Detektion von Fluoreszenzsignalen und Korrelation mit mechanischen Spannungen	37
4 Ergebnisse	39
4.1 Oberflächenbeschaffenheit der ZrO ₂ -Keramiken	39
4.2 Korrelation zwischen Fluoreszenzsignal und uniaxialem Spannungszustand	40
4.3 Hydrothermale Belastung von Y-TZP-Keramiken im Autoklaven	40
4.4 Zyklische Kontaktbelastung	48
4.5 Oszillierende Gleitreibung.....	56
4.6 Rotierende Gleitreibung.....	66

5	Diskussion.....	75
5.1	Oberflächenbeschaffenheit.....	75
5.2	Korrelation zwischen Fluoreszenzsignal und mechanischen Spannungen	75
5.3	Hydrothermale Belastung	76
5.3.1	Umwandlungskinetik.....	76
5.3.2	Änderung der mechanischen Eigenschaften	79
5.3.3	Hydrothermale Beständigkeit von HY-TZP	80
5.3.4	Zusammenfassung	80
5.4	Zyklische Kontaktbelastung	80
5.4.1	Deformationsverhalten.....	80
5.4.2	Kontaktschädigungen	81
5.4.3	Tribochemischer Verschleiß	83
5.4.4	Zusammenfassung	84
5.5	Oszillierende Gleitreibung.....	85
5.5.1	Tribologisches Verhalten in Abhängigkeit vom Beanspruchungskollektiv	85
5.5.2	Kugelverschleiß	91
5.5.3	Tribologisches Verhalten bei Stickstoffatmosphäre	92
5.5.4	Zusammenfassung	93
5.6	Rotierende Gleitreibung.....	94
5.6.1	Geschwindigkeitsabhängiges Reibverhalten	94
5.6.2	Lastabhängiges Reib- und Verschleißverhalten	95
5.6.3	Zusammenfassung	97
5.7	Bewertung der in den Tribosystemen umgesetzten Reibleistungsanteile	98
5.7.1	Entwicklung von Wärme	98
5.7.2	Erzeugung von Verschleiß.....	98
5.7.3	Materialveränderung.....	100
6	Zusammenfassung.....	103
7	Ausblick.....	105
8	Literaturverzeichnis	107
	Anhang A.....	113
	Anhang B.....	117

1 Einleitung

1.1 Motivation

Zirkonoxidkeramiken werden als Konstruktionswerkstoffe für mechanisch hochbeanspruchte Komponenten verwendet, da sie sich durch eine gute mechanische Festigkeit, Bruchzähigkeit und Härte auszeichnen. Bereits in den 1970er Jahren wurde das Potenzial dieser Keramiken für technische Anwendungen erkannt und die Bezeichnung „Ceramic Steel“ formuliert [1], die auf prägnante Art und Weise zum Ausdruck bringt, dass Zirkonoxidkeramiken den Stahlwerkstoffen ebenbürtig sind. Gute Festigkeit und Bruchzähigkeit sind im Wesentlichen die Folge der spannungsinduzierten Umwandlung der metastabilen tetragonalen Gitterstruktur in die monokline Phase, die zur sog. Umwandlungsverstärkung führt. Insofern liegt die Vision nahe, diese Keramiken auch für tribologische Anwendungen zu nutzen, insbesondere dann, wenn sich durch die Materialauswahl Vorteile gegenüber Systemen mit den herkömmlich genutzten metallischen Werkstoffen ergeben können. Betrachtet man bspw. den Wälzlagerstahl 100Cr6 und eine Zirkonoxidkeramik Y-TZP, so stellt man fest, dass die Keramik eine um ca. 20 % geringere Dichte hat. Dies hat zur Folge, dass die gefertigten Wälzkörper bei gleicher Baugröße leichter sind, sodass bei rollender Beanspruchung prinzipiell geringere Oberflächenbeanspruchungen und niedrigere Betriebstemperaturen generiert würden. Vorteilhaft sind darüber hinaus die hohe chemische Resistenz und der elektrische Widerstand der Keramik, die vielversprechende Anwendungsszenarien für Wälzlager in korrosiven Medien eröffnen bzw. in Systemen, die durch elektrischen Stromfluss belastet werden, wie bspw. in Generatoren von Windenergieanlagen. Darüber hinaus sind Zirkonoxidkeramiken biokompatible Werkstoffe und werden in Implantaten eingesetzt. Die industrielle Fertigung von Zirkonoxid-basierten Dental- [2] und Hüftgelenksimplantaten [3] – auch hier sind die Keramiken tribologischen Belastungen ausgesetzt – ist mittlerweile Standard.

Allerdings führte eine Serie katastrophaler Schadensfälle von Hüftgelenksimplantaten im Jahre 2001 zu einer großen Verunsicherung im Hinblick auf die Eignung von Zirkonoxidkeramiken für derartige Anwendungen [4]. Die im Nachgang dieser Ereignisse eingeleiteten Forschungsarbeiten zeigten, dass mitunter ein mit Phasenumwandlung verbundener Degradationsmechanismus für die Ausfälle verantwortlich ist. Dieser als „Low-Temperature Degradation“ (LTD) bezeichnete Prozess wird durch den Kontakt der Keramik mit einem hydrothermalen Medium aktiviert und bildet von der Oberfläche ausgehend ein Netzwerk aus Mikrorissen, das in die unter der Oberfläche liegende Mikrostruktur hineinwächst [5, 6]. Das Risswachstum wiederum schwächt die Mikrostruktur der Keramik und damit dessen mechanische Eigenschaften. Insofern ist es wichtig nachvollziehen zu können, wie sich das Reib- und Verschleißverhalten von tribologischen Systemen mit Zirkonoxidkeramiken, die in einem wässrigen Medium eingesetzt werden, entwickelt. Welchen Einfluss hat die Mikrostruktur der Keramik, bzw. eine vor der tribologischen Belastung eingeleitete LTD? Und wie müssen Tribosysteme beschaffen sein, um Reibung und Verschleiß zu minimieren? Diesen Fragen stellt sich die vorliegende Arbeit.

1.2 Zielsetzung

Zunächst war es wichtig, die Kinetik der hydrothermal induzierten Phasenumwandlung zu untersuchen. Hierzu wurden Zirkonoxidproben mit unterschiedlichen Korngrößen in einem Autoklaven bei definierten Temperaturen und Zeiten im Wasserdampfmedium ausgelagert und anschließend die infolgedessen aktivierte Phasenumwandlung mit Raman-Spektroskopie gemessen. Des Weiteren wurde die Tiefe des ausgebildeten Rissnetzwerkes

bestimmt und mit den Belastungsbedingungen korreliert. Aus diesen Untersuchungen wurde eine Berechnungsformel abgeleitet, anhand derer sich die Schädigungsentwicklung je nach Temperatur und Zeit bestimmen lässt.

Anschließende kontaktmechanische Belastungen von Zirkonoxidproben sowohl im polierten Ausgangszustand als auch nach hydrothormaler Belastung wurden mit einem sphärischen SSiC-Prüfkörper und zyklischer Laständerung aufgebracht. Im Vordergrund dieser Untersuchungen stand die Frage, ob lokale Kontaktschädigungen entstehen bzw. Phasenumwandlung aktiviert wird und wenn ja, wie sich diese in Abhängigkeit von der Belastungsdauer und unter Verwendung eines zusätzlichen wässrigen Umgebungsmediums entwickeln. Da sich infolge der zyklischen Laständerung auf den Zirkonoxidoberflächen eine Zone mit Gleitreibung einstellt, wurde durch diese Experimente bereits eine tribologische Belastung aufgebracht.

Daher wurde mit oszillierenden Gleitreibversuchen ein tribologisches Modellsystem aus SSiC-Kugel gegen ebene Zirkonoxidoberflächen genutzt, um die Reib- und Verschleißentwicklung sowie die Phasenumwandlung auf den Zirkonoxidoberflächen zu untersuchen. Auf diese Weise ließ sich der Einfluss der Mikrostruktur auf die tribologischen Eigenschaften herausarbeiten. In diesem Zusammenhang war es wichtig, niedrige Normalkräfte einzustellen, um die kontaktierenden Oberflächen nicht zu überlasten und dadurch die für Reibung und Verschleiß relevanten Mikrostrukturveränderungen nachvollziehen zu können. Die Verwendung eines Mikrotribometers erwies sich hierbei als zielführend.

Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch rotierende Gleitreibversuche, bei denen ebene SSiC- und Zirkonoxidoberflächen in Kontakt gebracht und mit variierender Normalkraft belastet wurden. Durch den generierten Flächenkontakt konnten sehr niedrige mechanische Beanspruchungen eingestellt werden, was erneut der anschließenden Analyse von Mikrostrukturveränderungen bzw. Phasenumwandlung zugutekam. Des Weiteren wurden die durch den Versuch erzeugten Verschleißpartikel kontinuierlich mit ICP-OES detektiert, sodass Informationen über zeitliche Verschleißentwicklungen gewonnen wurden.

Wie im Kapitel 2.1 näher erläutert wird, sind die Eigenschaften von Tribosystemen stark abhängig von dem auf sie einwirkenden Beanspruchungskollektiv. Insofern können keine allgemeinen Aussagen über das Verschleißverhalten von Systemen, die Zirkonoxidkeramiken enthalten und erst recht nicht über Zirkonoxidkeramiken als solche, getroffen werden. Es wurden daher die Erkenntnisse aus den drei tribologischen Versuchsserien für die jeweiligen Versuchsanordnungen modelliert, sodass sich vergleichende, qualitative Schlussfolgerungen über das tribologische Verhalten ziehen lassen. In der abschließenden Bewertung der durch die tribologischen Belastungen umgesetzten Reibleistungsanteile, wurden die Erkenntnisse aus den unterschiedlichen Versuchen miteinander verknüpft.

2 Stand der Technik

2.1 Tribologische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden tribologische Grundlagen erläutert, die für die Durchführung der experimentellen Untersuchungen sowie die Interpretation der daraus gewonnenen Ergebnisse relevant sind. Von besonderem Interesse ist hierbei die Reibung – die Tribologie ist dem Wortsinn nach schließlich die Lehre von Reibung [7] – und der als Folge von Reibung erzeugte Verschleiß. Ziel soll es sein, wesentliche Reib- und Verschleißphänomene sowie die Zusammenhänge, die zwischen ihnen bestehen, aufzuzeigen. Es soll ein Verständnis dafür entwickelt werden, dass tribologische Fragestellungen nur unter Berücksichtigung der Komplexität dieser Zusammenhänge adäquat beantwortet werden können.

In diesem Hinblick ist es wichtig, Tribologie als Wissenschaft zu begreifen, in der es um die Analyse von Systemen, den sogenannten Tribosystemen, geht. Eine tribologische Analyse von technischen Systemen macht nur dann Sinn, wenn diese in ihrer Ganzheit untersucht werden, also in der Interaktion ihrer Bestandteile. Wie Abbildung 2.1 zeigt, sind diese Bestandteile Eingangsgrößen (Kräfte, Bewegungen, Temperatur), Strukturelemente (Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff, Umgebungsmedium) und Ausgangsgrößen (Bewegungsenergie, Reibenergie) des Systems.

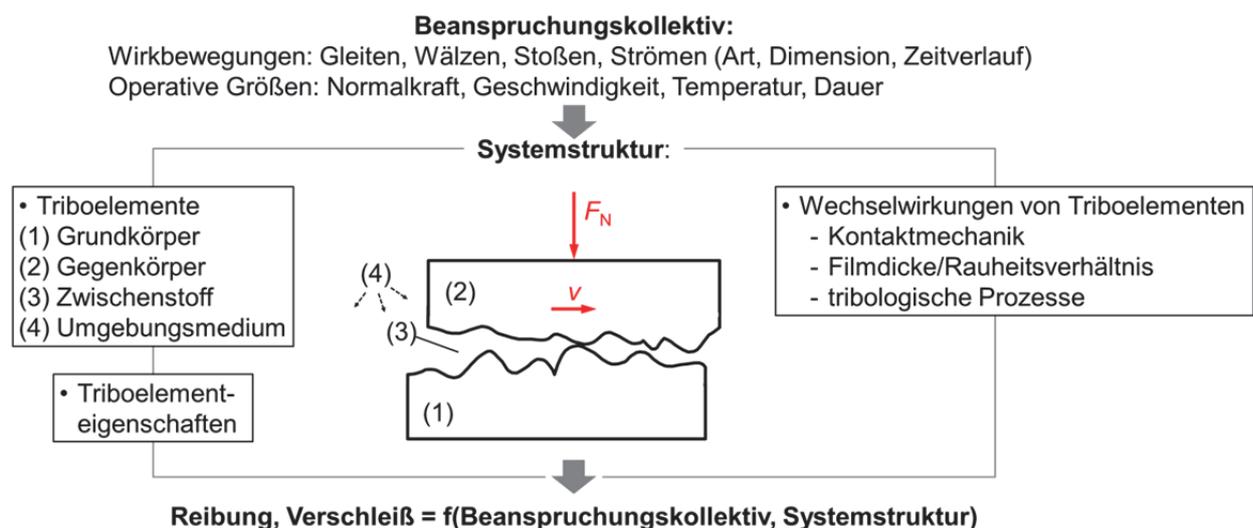


Abbildung 2.1: Bestandteile eines tribologischen Systems nach [7]

In Bezug auf diesen Systemansatz stellt die tribologische Beanspruchung die Eingangsgröße des Tribosystems dar. Wirkbewegungen, im einfachsten Fall das Gleiten, und operative Größen, wie Normalkraft, Gleitgeschwindigkeit, Temperatur und Beanspruchungsdauer, die in das Tribosystem eingehen, werden unter dem Begriff Beanspruchungskollektiv zusammengefasst. Darüber hinaus wirken jedoch auch Störgrößen, wie Vibrationen oder Dissipationseffekte auf das System. Durch die Umsetzung der Eingangsgrößen in der Systemstruktur, im Wesentlichen die Wirkflächen von Grund- und Gegenkörper sowie der Zwischenstoff, resultieren als Ausgangsgrößen nicht nur die technische Funktion des Systems, sondern ebenso Reibung und Verschleiß.

Konsequenterweise haben nur Tribosysteme und nicht die Strukturelemente als solche tribologische Eigenschaften, wie bspw. niedrige Reibung. Die Eigenschaften der Grund- und Gegenkörper sind in werkstofflicher Hinsicht zu bewerten.

2.1.1 Reibung

Zwei kontaktierende Festkörper, die mit einer Normalkraft F_N belastet werden, erzeugen Reibung sobald eine Relativbewegung der Körper eingeleitet wird. Ist die Bewegung der Körper translatorisch, spricht man von Gleitreibung. Die Reibkraft F_R wirkt als Widerstandskraft gegen die Bewegung und ist entsprechend entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung orientiert [7]. Den Zusammenhang zwischen Reibkraft und Normalkraft beschreibt der Reibwert μ nach dem Amontons-Gesetz [8]:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.1)$$

Die Reibenergie E_R , die aufgebracht werden muss, um eine relative, der Reibkraft entgegengesetzte Bewegung um eine definierte Weglänge s durchzuführen, ist entsprechend:

$$E_R = F_R \cdot s = \mu \cdot F_N \cdot s \quad (2.2)$$

Die Gesamtenergie lässt sich in Teilenergien zerlegen, die jeweils wiederum eine Folge von den im Kontakt wirkenden Reibmechanismen sind. Nach Czichos *et al.* [7] wird zwischen vier Mechanismen unterschieden: Adhäsion, Deformation, Furchung und Energiedissipation.

Adhäsion als Reibmechanismus meint „die Bildung und das Zerstören von Adhäsionsbindungen in der wahren Kontaktfläche“ [7]. Die Größe der wahren Kontaktfläche wiederum nimmt bei einer hohen plastischen Deformierbarkeit der Reibpartner zu. Darüber hinaus sind eine hohe Dichte an beweglichen Elektronen, ein unmittelbarer Kontakt der Wirkflächen möglichst ohne Zwischenmedium und hohe Oberflächenenergien der Reibpartner bei niedriger Grenzflächenenergie weitere Bedingungen, die die Adhäsion befördern.

Der Energieanteil, der aufgebracht werden muss, um plastische Deformation zu induzieren, ist modellmäßig im Wesentlichen vom Steigungswinkel der Rauheitshügel, der Scherfestigkeit der Reibpartner sowie der vorliegenden mittleren Scherfestigkeit an der Grenzfläche abhängig.

Mit Furchung ist das Eindringen von Rauheitshügeln des härteren Reibpartners in die Oberfläche des weicheren Reibpartners gemeint. Möglich ist jedoch auch die Furchung einer Oberfläche durch Verschleißpartikel im Kontakt. In beiden Fällen wird durch den Widerstand des weicheren Materials gegen Furchung Reibenergie erzeugt. Der durch diesen Reibmechanismus generierte Energieanteil wird somit hauptsächlich von den E-Moduln und Härten der Reibpartner sowie der Form und Größe von Verschleißpartikeln beeinflusst.

Energiedissipation umfasst all jene Prozesse, die bei der Umwandlung der relativen Bewegungsenergie auftreten, insbesondere die Umwandlung in Wärmeenergie, die Erzeugung mechanischer Schwingungen, die Energieabsorption durch Ausbildung, Bewegung und Vernichtung von Gitterfehlern sowie die Energieemission, die durch Gitterschwingungen, Schallemission sowie Photonen-, Ionen- und Elektronenemission entsteht. Um die Relevanz die-

ses Reibmechanismus zu qualifizieren, sind werkstoffliche Eigenschaften der Reibpartner wie Wärmeleitfähigkeit, die Integrität der Mikrostruktur und die Oberflächenrauheit wichtig.

Die Gesamtenergie ist somit schließlich die Summe der einzelnen Energieanteile:

$$E_R = E_a + E_d + E_f + E_{\text{diss}} \quad (2.3)$$

Die Energieanteile beeinflussen sich wechselseitig. Bspw. könnte eine ausreichend hohe Dissipation von Wärmeenergie zur Veränderung der Elastizität, Scherfestigkeit und Härte der Reibpartner führen. Davon wäre nicht nur die Furchung beeinflusst, sondern ebenso die plastische Deformation. Mit veränderter plastischer Deformation würde sich wiederum, wie oben beschrieben, das Adhäsionsvermögen der Reibpartner ändern. Darüber hinaus haben Schmierstoffe, die die Wirkflächen der Reibpartner voneinander trennen, einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Reibmechanismen. Schmierstoffe können sowohl Fette und Feststoffe als auch flüssige Medien sein. Je nach Geometrie und Oberflächenbeschaffenheit der Reibpartner sowie in Abhängigkeit von der Viskosität des Schmiermittels und dem wirkenden Beanspruchungskollektiv, können Schmierzustände realisiert werden, die den Reibwert des Tribosystems auf ein Minimum reduzieren. Grundsätzlich gilt, dass Oberflächen, die nicht getrocknet bzw. hydrophob sind, von einem Wasserfilm bedeckt werden [9], da in der Umgebungsluft Wasser enthalten ist. Experimentell lässt sich nachweisen, dass sich – aufgrund der wirkenden Kapillarkräfte – die Reibung eines Systems mit einem 10 nm dicken Wasserfilm signifikant unterscheidet von einem System im Vakuum mit lediglich einer Monolage Wasser zwischen den Oberflächen der Reibpartner [9].

Aus der Reibenergie lässt sich die Reibleistung als Quotient aus Energie und Zeit ableiten:

$$P_R = \dot{E}_R = \frac{\mu \cdot F_N \cdot s}{t} = \mu \cdot F_N \cdot v \quad (2.4)$$

In Analogie zu Gleichung (2.3) entspricht die Gesamtreibleistung der Summe der entsprechenden Reibleistungsanteile. Eine andere Bilanzierung der Reibleistungsanteile wurde von Shakhvorostov *et al.* [10] entwickelt. In diesem Modell wird, wie in Abbildung 2.2 dargestellt ist, unabhängig von den oben genannten Mechanismen zwischen den Reibleistungen zur Entwicklung von Wärme, zur Verschleißerzeugung sowie zur Materialveränderung unterschieden.

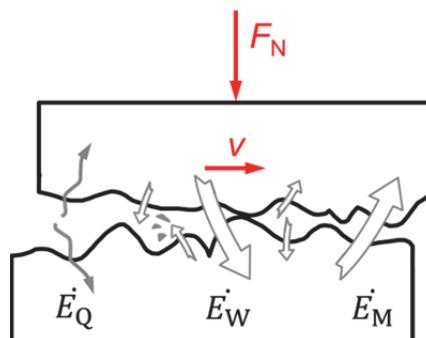


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Reibleistungsanteile im tribologischen Kontakt nach [10]

Die Leistungsbilanz lautet entsprechend:

$$\dot{E}_R = \dot{E}_q + \dot{E}_w + \dot{E}_m \quad (2.5)$$

Mit dieser Unterteilung ist also im Gegensatz zum dargestellten Ansatz in Gleichung (2.3) die Reibleistung zur Erzeugung von Verschleiß berechenbar. Mithilfe von *in-situ*-Verschleißmessungen und unter Berücksichtigung der Energiedichten zur Phasenänderung bzw. Rissbildung der Werkstoffe, konnten gute Abschätzungen über die zeitliche Entwicklung dieses Anteils getroffen werden [10].

Darüber hinaus zeigte sich unter Berücksichtigung der in [10] dokumentierten Versuchsparmeter, dass bei einer mit synthetischem Öl geschmierten Paarung aus Grauguss und verchromten Stahl konstant über 70 % der eingebrachten Reibleistung als Wärmeleistung dissipiert. Dieser Anteil berechnet sich aus den Wärmeleitfähigkeiten, Massen und Temperaturen der Reibpartner sowie der Umgebungstemperatur. Aus diesen beiden experimentell ermittelten Reibleistungsanteilen sowie der bekannten, gesamten Reibleistung berechnet sich letztlich der Anteil zur Mikrostrukturveränderung des Materials. Dieser ist insofern wichtig, als sich Mikrostrukturveränderungen in den Oberflächen der Reibpartner günstig auf das Reib- und Verschleißverhalten auswirken und den Einlauf des Tribosystems ermöglichen können. Ein eingelaufenes System zeichnet sich durch niedrige, stabile Reibwerte und niedrige Verschleißraten bei gleichzeitig geringer Empfindlichkeit gegen äußere Störungen aus [11, 12, 13]. Somit ist prinzipiell berechenbar, wie das Tribosystem ausgelegt werden muss, um einen Einlauf zu generieren.

Für die weitere energetische Analyse von Reibvorgängen ist zu berücksichtigen, dass der Kontakt zweier Festkörper durch die Berührung einzelner Asperiten hergestellt wird [14]. Die auf mikroskopischer Ebene betrachtete, reale Kontaktfläche, über die letztlich die Reibleistung umgesetzt wird, ist erheblich kleiner als die makroskopische, geometrische Kontaktfläche. Typischerweise beträgt das Verhältnis zwischen realer und geometrischer Kontaktfläche ca. 10^{-5} bis 10^{-1} [15].

Die Größe der realen Kontaktfläche wird von der tribologischen Beanspruchung beeinflusst [14]. Der Modellvorstellung von Bowden und Tabor folgend, ist die Größe der realen Kontaktfläche bei metallischen Reibpartnern in einfacher Näherung proportional zur aufgebrauchten Normalkraft [8, 16]:

$$F_R = \tau \cdot A_R \Rightarrow A_R = \frac{\mu}{\tau} \cdot F_N \quad (2.6)$$

mit τ als Annäherung an die werkstoffabhängigen Streckgrenze.

Experimentelle Untersuchungen bestätigen grundsätzlich diesen Zusammenhang. Durch die Verwendung von transparenten Reibpartnern aus Glas konnten Dieterich und Kilgore [17] den Kontakt von Asperiten lichtmikroskopisch nachweisen und zeigen, dass die Größe der realen Kontaktfläche mit steigender Normalkraft und Beanspruchungsdauer zunimmt. Auch wenn auf Grundlage dieser empirisch ermittelten Ergebnisse keine Schlussfolgerungen über physikalische Prozesse im Kontakt gezogen werden können, wurde das im tribologischen Experiment beobachtete, veränderte Reibverhalten auf die Größenzunahme der realen Kontaktfläche zurückgeführt. Die Vergrößerung ist eine Folge sowohl der Flächenzunahme indi-

vidueller Mikrokontakte und der Vereinigung von benachbarten Asperiten als auch der Bildung von neuen Kontaktstellen. Ihre Arbeit erbrachte darüber hinaus den Nachweis, dass die Kontaktflächen einzelner Asperiten bei glatten Oberflächen kleiner sind als bei rauen Oberflächen.

Diesen Aspekt greift das von Greenwood und Williamson [18] entwickelte Modell zur Beschreibung rauer Oberflächen ganz konkret auf. Es basiert auf der Vorstellung, dass sich die Asperiten als Krümmungen mit definierten Radien beschreiben lassen. Es wird des Weiteren angenommen, dass sich diese nicht gegenseitig beeinflussen und ihre Höhe einer Normalverteilung folgt, sodass sich die Anzahl der kontaktierenden Asperiten analytisch berechnen lässt. Davon ausgehend, dass der Kontakt rein elastisch ist, kann die jeweilige Kontaktfläche der kugelförmigen Asperiten sowie die lokal wirkende Normalkraft mit den Hertz'schen Gleichungen [19] bestimmt werden. Nach Popov [8] berechnet sich letztlich die gesamte reale Kontaktfläche einer rauen Oberfläche in guter Näherung mit:

$$A_R = F_N \cdot \sqrt{\frac{\beta}{l}} \cdot \frac{3,3}{E^*} \quad (2.7)$$

mit β , dem angenäherten Radius der Asperiten, l , dem quadratischem Mittelwert der Höhenverteilung und E^* , dem effektivem E-Modul

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

der sich aus den E-Moduln E_1 und E_2 sowie den Poissonzahlen ν_1 und ν_2 der Kontaktpartner berechnet. Wie aus Gleichung (2.7) hervorgeht, nimmt die Größe der realen Kontaktfläche mit zunehmender Normalkraft bzw. steigendem Asperitenradius zu.

Die Hertz'schen Gleichungen gelten, wie oben beschrieben, ausschließlich für den elastischen Kontakt. Ein Kriterium zur Beurteilung des Deformationsverhaltens der Asperiten im Kontakt ist der Plastizitätsindex Ψ [18]:

$$\Psi = \frac{E^*}{H} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\beta}} \quad (2.9)$$

mit σ , der Standardabweichung der Rauheitshügelhöhen.

Für $\Psi < 0,6$ liegt elastische Kontaktdeformation vor. Wie aus Gleichung (2.9) deutlich wird, hängt die Deformation der Asperiten nicht von der wirkenden Normalkraft, sondern lediglich von der Oberflächenbeschaffenheit ab.

Die Kenntnis über die reale Kontaktfläche ist notwendig, um die Reibleistungsdichte, die über die reale Kontaktfläche umgesetzte Reibleistung, zu berechnen:

$$P'_R = \frac{P_R}{A_R} = \frac{\mu \cdot F_N \cdot v}{A_R} \quad (2.10)$$

Die Reibleistungsdichte setzt sich also mit F_N und v aus zwei wesentlichen Größen des Beanspruchungskollektivs zusammen, die im tribologischen Experiment klar definiert eingestellt und gemessen werden können. Gleichzeitig beinhaltet P_R' mit μ und A_R zwei dynamische Größen, die von den oben aufgezeigten Reibmechanismen (die wiederum als Folge des Beanspruchungskollektivs und der Strukturelemente des Tribosystems) sowie den daraus resultierenden Energieflüssen abhängen. Während der Reibwert sich im Versuchsaufbau meist gut und kontinuierlich bestimmen lässt, entzieht sich die reale Kontaktfläche jedoch in der Regel (eine Ausnahme stellt z. B. das oben beschriebene Tribosystem aus transparenten Reibpartnern dar) einer messtechnischen Erfassung, sodass auf kontaktmechanische Modelle „ausgewichen“ wird. Die Abschätzung der eingebrachten Reibleistungsdichte ist wichtig, da der Einlauf des Tribosystems stark von dieser Größe abhängt. Zu hohe bzw. zu niedrige Reibleistungsdichten haben keinen Einlauf zur Folge. Für verschiedene Tribosysteme mit metallischen Grund- und Gegenkörpern konnte gezeigt werden, dass nur in einem definierten Intervall, dem sog. Einlaufkorridor, in dem die idealen Reibleistungsdichten liegen, jene mikrostrukturellen Veränderungen auf den Oberflächen der Reibpartner stattfinden, die zu günstigen Eigenschaften im Hinblick auf Reibung und Verschleiß führen.

Pointiert lässt sich somit folgende Prämisse formulieren: Das Reib- und Verschleißverhalten tribologischer Systeme wird wesentlich durch die Reibleistungsdichte beeinflusst.

2.1.2 Verschleiß

Durch die Relativbewegung der kontaktierenden Reibpartner kann auf den Wirkflächen ein kontinuierlicher Materialabtrag auftreten, der Verschleiß genannt wird [7]. Dieser ist zumeist unerwünscht, da er die Schädigung des Bauteils verursachen kann. Das Verschleißverhalten zweier Wirkflächen hängt vom wirkenden Beanspruchungskollektiv sowie den Strukturelementen des Tribosystems, also bspw. den Werkstoffen der Reibpartner, ab.

In Analogie zu den oben aufgeführten Reibmechanismen kann zwischen verschiedenen Verschleißmechanismen differenziert werden. Diese sind: Abrasion, Adhäsion, tribochemische Reaktion und Oberflächenzerrüttung [7].

Abrasion entsteht durch das Eindringen von harten Rauheitshügeln des einen Reibpartners, bzw. von harten Partikeln zwischen den Wirkflächen, in die vergleichsweise weichere Oberfläche des anderen Reibpartners. Durch die generierten Schubspannungen bei einer Relativbewegung wird Material aus der Oberfläche des weicheren Reibpartners herausgelöst. Der Verschleißmechanismus lässt sich phänomenologisch in die Prozesse Mikropflügen, Mikroermüden, Mikrospanen und Mikrobrechen unterteilen, die jeweils ein charakteristisches Verschleißbild haben [7].

Mit dem Verschleißmechanismus Adhäsion ist die Bildung von Grenzflächenbindungen infolge einer tribologischen Beanspruchung gemeint. Hohe mechanische Flächenpressungen bewirken, dass die schützenden, äußeren Grenzschichten der Reibpartner, die aus Verunreinigungen, Adsorptions- und Oxidschicht aufgebaut sein können [7], durchbrochen werden, sodass sich die darunter liegenden Werkstoffen direkt kontaktieren. Je nach Werkstoffeigenschaften bilden sich adhäsive Grenzflächenbindungen aus, die eine höhere mechanische Festigkeit aufweisen als die kohäsiven Bindungen in den angrenzenden Grundwerkstoffen. Durch die Relativbewegung der Wirkflächen kann infolgedessen Material aus der Oberfläche eines Reibpartners ausbrechen und sich als Materialübertrag auf der Oberfläche des ande-

ren Reibpartners oder als Verschleißpartikel zwischen den Wirkflächen manifestieren. Die Interaktion zwischen den Wirkflächen und dem Umgebungsmedium infolge einer tribologischen Beanspruchung führt bei ausreichend hoher Aktivierung zu tribochemischen Reaktionen. Es bilden sich lokal Bereiche mit chemischen Bindungen aus, die sich in ihren mechanischen Eigenschaften von der umliegenden Struktur unterscheiden. Infolgedessen entsteht wiederum Verschleiß, wenn bspw. mechanische Spannungen nicht mehr durch plastische Deformation reduziert werden, sondern einen lokalen Spröbruch verursachen, wie dies bei Oxidschichten auf metallischen Oberflächen der Fall sein kann [7]. Eine positive Auswirkung auf das Reib- und Verschleißverhalten haben tribochemische Reaktionen dann, wenn sie einen „dritten Körper“ bilden [16, 20].

Die Oberflächenzerrüttung beschreibt den Verschleißmechanismus infolge der werkstofflichen Ermüdung der Oberfläche. Aufgrund einer zyklischen Reibbeanspruchung bilden und bewegen sich mikrostrukturelle Defekte in der Oberfläche und führen schließlich zu einer lokalen Veränderung der mechanischen Eigenschaften und Bildung von Mikrorissen, die schließlich den Ausbruch von Oberflächenpartikeln verursachen können. Da diese, wie in experimentellen Untersuchungen beobachtet, oftmals eine plättchenförmige Kontur haben, kann diese Art des Materialabtrags auch als Delamination bezeichnet werden.

Für die einzelnen Verschleißmechanismen wurden mathematische Modelle zur Berechnung der jeweiligen Verschleißvolumina entwickelt [7, 15]. Prinzipiell ist es bei definierter Versuchsdauer also möglich, eine Abschätzung über die Verschleißrate, die zeitliche Entwicklung des Verschleißes, zu treffen. Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Verschleißmechanismen einerseits und dem Reibleistungsanteil zur Verschleißerzeugung \dot{E}_W andererseits, der sich, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, aus der Verschleißrate berechnen lässt.

Die schematische Darstellung der Reibleistungsanteile in Abbildung 2.2 erweitert sich infolgedessen um die Verschleißmechanismen, wie es in Abbildung 2.3 gezeigt ist.

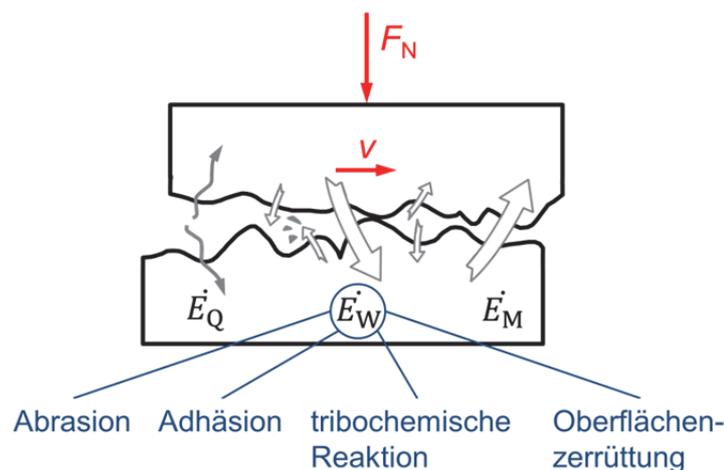


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Reibleistungsanteile und Verschleißmechanismen im tribologischen Kontakt

Abrasion und Adhäsion sind Mechanismen, die typischerweise in kurzer Zeit hohen Verschleiß verursachen [20]. In der realen Anwendung, wie z. B. in Verbrennungsmotoren von Automobilen, liegt die Verschleißrate von Bauteilen jedoch wesentlich niedriger im Bereich

Die Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Mikrostruktur ist ein diffusionsloser, martensitischer Umklappvorgang. Die Distanz, die die Atome bei der Umwandlung zurücklegen, beträgt also weniger als einen Atomdurchmesser. Dies bedingt eine sehr hohe Umwandlungsgeschwindigkeit, die in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit im Kristall liegt. Die Umwandlung ist außerdem displaziv, d. h. sie führt zu einer hohen Scherdehnung von ca. 16 % [29, 30]². Darüber hinaus ist sie mit einer Volumenvergrößerung von ca. 4 % verbunden [30]. Infolgedessen bauen sich hohe Zugeigenspannungen auf, die wiederum Rissbildung in der Mikrostruktur bewirken, sodass Bauteile und Komponenten aus reinem Zirkonoxid für technische Anwendungen nicht geeignet sind.

Daher ist es notwendig, die temperaturgesteuerte Phasenumwandlung in den monoklinen Zustand zu unterdrücken, also die kubische oder tetragonale Phase in einen bei Raumtemperatur metastabilen Zustand zu überführen. Dies ist möglich, indem Zirkoniumionen durch ein stabilisierendes Element, wie bspw. Yttrium, ersetzt werden. Yttrium ist achtfach mit Sauerstoff koordiniert und bildet Yttriumoxid (Y_2O_3) [31, 32]. Die Substitution von Zr^{4+} -Ionen durch niederwertigere Y^{3+} -Ionen erzeugt wiederum Sauerstoffleerstellen [30, 31, 33], die sich bevorzugt in der Nähe der Zirkoniumionen anlagern [32, 34]. Dadurch wird der Abstand der Zirkoniumionen zu den Sauerstoffionen vergrößert und eine siebenfache Koordination begünstigt [35]. Somit kann also bei einer ausreichend hohen Anzahl an Yttriumionen die stabilere, siebenfache Koordination bei kubischer bzw. tetragonaler Gitterstruktur generiert werden.

Die Menge des eingebauten Yttriums sowie die Umgebungstemperatur beeinflussen wesentlich die Phasenstabilität. Diesen Zusammenhang zeigt das Phasendiagramm des Zweiphasensystems Y_2O_3 - ZrO_2 in Abbildung 2.5.

Die blau eingezeichnete Linie bezieht sich auf die Phasenzustände einer Zirkonoxidkeramik, die 3 mol % Yttriumoxid (6 mol % $YO_{1,5}$) enthält. Für eine Keramik mit dieser Yttriumoxidkonzentration liegt bei einer Sintertemperatur von 1500 °C ein zweiphasiges Gefüge aus tetragonaler und kubischer Phase vor. Anhand der grün eingezeichneten Linien lässt sich nachvollziehen, dass die tetragonale Phase im Gleichgewichtszustand mit 3,5 mol % $YO_{1,5}$ und die kubische Phase mit 13,6 mol % $YO_{1,5}$ dotiert sind. Das Abkühlen des Werkstoffs aus diesem Zustand führt bei ca. 600 °C zu einer Phasenumwandlung in ein monoklin/kubisches Gefüge mit entsprechend 3 mol % $YO_{1,5}$ -haltiger monokliner und 17 mol % $YO_{1,5}$ -haltiger kubischer Phase. Die Bildung dieses Phasenverhältnisses bedingt also die Diffusion von Yttrium- und Sauerstoffionen. Die Diffusion von Yttriumionen ist jedoch extrem langsam, sodass es Jahre dauern würde, um einen stabilen Gleichgewichtszustand herzustellen [33]. Beim vergleichsweise schnellen Abkühlen in der industriellen Fertigung stellt sich infolgedessen eine diffusionslose Phasenumwandlung in einen metastabilen Zustand ein.

Die Übergänge der metastabilen Zustände, sowohl von kubisch zu tetragonal als auch von tetragonal zu monoklin, sind im Diagramm mit rot eingezeichneten T_0 -Linien markiert.

² Die hohe Umwandlungsgeschwindigkeit und Scherdehnung sind nach Kelly und Rose [29] die Grundvoraussetzungen für eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit und Bruchzähigkeit durch spannungsinduzierte Phasenumwandlung. Darauf wird im nachfolgenden Kapitel detaillierter eingegangen.

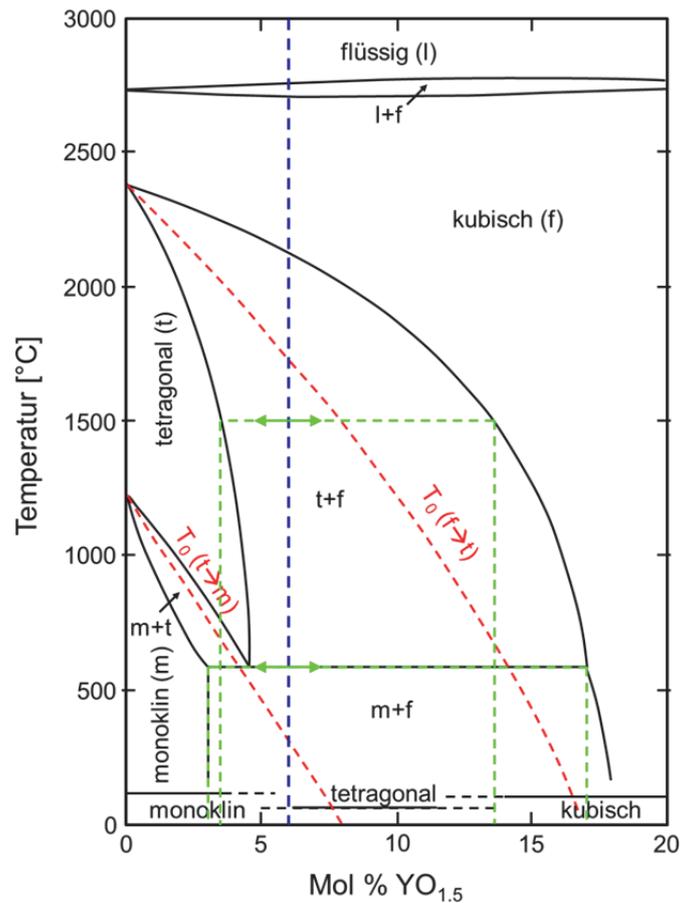


Abbildung 2.5: Phasendiagramm³ des Zweiphasensystems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nach [28, 36, 37]

Für 3 mol % yttriumoxidhaltiges Zirkonoxid sind bei einer Temperatur von ca. 300 °C die metastabile tetragonale und monokline Phase energetisch gleich (Schnittpunkt zwischen der blauen Linie und der $T_0(t \rightarrow m)$ -Linie) [37], weiteres Abkühlen auf Raumtemperatur würde die Bildung der energetisch günstigeren, monoklinen Phase bewirken. Allerdings wird die für eine Umwandlung notwendige Volumenexpansion durch die tetragonale Matrix unterdrückt, sodass das Gefüge bei Raumtemperatur tetragonal bleibt. Die bei Raumtemperatur tatsächlich vorliegenden Phasenzustände sind im Diagramm durch horizontale Linien über der Abszisse gekennzeichnet.

Je nach Yttriumoxidgehalt bilden sich unterschiedliche Arten von phasenstabilisierten Zirkonoxidkeramiken aus. Bei einem Yttriumoxidgehalt von 3 mol % entsteht „Ytria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal“ (Y-TZP), eine Zirkonoxidkeramik, die eine vollständig metastabile tetragonale Phase hat. Diese Keramik ist für die oben skizzierten, technischen Anwendungen qualifiziert, da sie sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften auszeichnet. Eine wesentliche Ursache für die guten mechanischen Eigenschaften ist die lokal begrenzte Umwandlung des tetragonalen Gefüges in die monokline Phase.

³ Der Buchstabe f als Abkürzung für kubisch leitet sich aus der Bezeichnung Fluorit-Typ ab. Der Buchstabe l für flüssig entspricht der Abkürzung des lateinischen Wortes *liquid*.

2.2.2 Phasenumwandlung in Y-TZP-Keramiken

Um die metastabile, tetragonale Phase in die thermodynamisch stabilere, monokline Phase umzuwandeln, muss die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen überwunden werden. Nach Lange [38] setzt sich die Energiedifferenz pro Volumeneinheit $\Delta G_{t \rightarrow m}$ aus drei Anteilen zusammen:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G^c + \Delta U_{se} + \Delta U_s \quad (2.11)$$

mit der spezifischen Änderung der freien, chemischen Energie ΔG^c , der Dehnungsenergie ΔU_{se} und der Oberflächenenergie ΔU_s . Phasenumwandlung kann nur dann aktiviert werden, wenn $\Delta G_{t \rightarrow m} < 0$ gilt. Für die Dehnungsenergie $\Delta U_{se} = U_{se}^m - U_{se}^t$ ist unter der Annahme eines spannungsfreien Gefüges $U_{se}^t = 0$, sodass gilt:

$$\Delta U_{se} = U_{se}^m = \frac{1}{2} \sigma_{ij}^I \cdot \varepsilon_{ij}^t \quad (2.12)$$

mit σ_{ij}^I dem auf ein Volumenelement wirkenden Spannungstensor und ε_{ij}^t der spannungsfreien Umwandlungsdehnung [38]. Gleichung (2.12) zeigt, dass die tetragonale Phase prinzipiell durch eine von außen aufbrachte, mechanische Spannung umwandeln kann.

Phasenumwandlung tritt, wie Abbildung 2.6 zeigt, bspw. in der Nähe einer zugbelasteten Risspitze auf. In dieser Prozesszone ist die Spannungsintensität ausreichend hoch, um die zur Umwandlung notwendige Energiedifferenz pro Volumeneinheit nach Gleichung (2.11) zu überwinden. Analytisch lässt sich berechnen, dass die initiale Umwandlung keinen Beitrag zur Änderung der Spannungsintensität leistet [39]. Der Riss schreitet infolgedessen in die Transformationszone fort, sodass diese die Rissoberfläche umschließt.

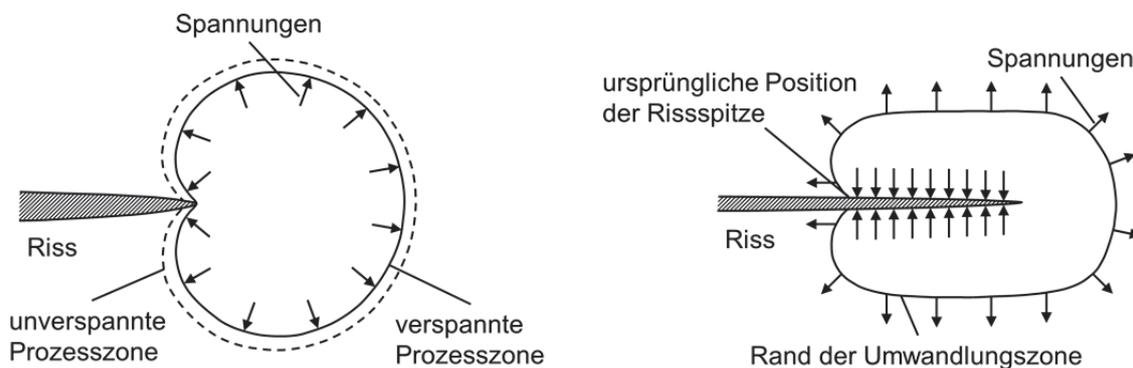


Abbildung 2.6: Links: Schematische Darstellung der initialen Umwandlungszone an einer Risspitze; Rechts: Durch die Umwandlungszone fortschreitender Riss nach [39]

An der Rissoberfläche wirken Kräfte, die durch die irreversible Ausdehnung der Transformationszone verursacht und der Zugbelastung entgegengesetzt orientiert sind. Dadurch reduziert sich die Spannungsintensität der umliegenden Mikrostruktur, was eine Erhöhung der Bruchzähigkeit zur Folge hat [39]. Der ursächliche Mechanismus wird daher als Umwandlungsverstärkung bezeichnet.

Nach der Umwandlung bilden sich Mikrorisse an den Korngrenzen der monoklinen Körner aus [40, 41]. Die Initiierung und das Wachstum der Mikrorisse dissipieren einen Teil der Rissfortschrittsenergie und hemmen dadurch das Wachstum des Primärrisses [40]. Darüber hinaus führt die Mikrorissbildung einerseits zu einer Reduzierung des E-Moduls bzw. der Steifigkeit sowie andererseits zum Abbau von Eigenspannungen, die mit der Ausdehnung der Mikrostruktur verbunden sind [41, 42, 43]. Beide bewirken, dass die Zugspannungen innerhalb der Transformationszone sinken. Die Reduzierung des E-Moduls ist im Gegensatz zur Ausdehnung der Mikrostruktur unabhängig von der Größe der Prozesszone und beeinflusst die Änderung des Spannungszustandes in verhältnismäßig kleinerem Maße [42]. Da sich die Spannungsänderung positiv auf die Bruchzähigkeit der Keramik auswirkt, handelt es sich bei diesem Mechanismus um die Mikrorissverstärkung.

Während also die tetragonalen Körner durch Phasenumwandlung zu einer Verstärkung der Mikrostruktur beitragen, erhöhen die Mikrorisse, die sich an den Korngrenzen der umgewandelten monoklinen Körner bilden, ebenfalls die Bruchzähigkeit. Letztgenannter Mechanismus hat in einem rein tetragonalen ZrO_2 -Gefüge keine Relevanz [43]. Umwandlungs- und Mikrorissverstärkung ergänzen einander, wobei die Phasenumwandlung einen größeren Verstärkungseffekt zur Folge hat als die Mikrorissbildung⁴ [30, 42]. Des Weiteren treten sie in zeitlicher Abfolge nacheinander auf, woraus sich schlussfolgern lässt, dass der nach einer Umwandlungsverstärkung reduzierte Spannungszustand in der Prozesszone noch ausreichend hoch ist, um Mikrorisse initiieren zu können [43].

Das Phasenumwandlungsverhalten von Zirkonoxidkeramiken wird u.a. durch die Korngröße sowie die Eigenspannungen in der Mikrostruktur beeinflusst: Bei einer verringerten Korngröße der metastabilen tetragonalen Struktur steigt die aufzubringende mechanische Spannung, um eine Phasenumwandlung zu aktivieren [38, 40]. Der phasenstabilisierende Effekt beruht auf der größeren spezifischen Oberfläche, die ein feinkörniges Gefüge im Vergleich zu einem grobkörnigen Gefüge hat. Mit Blick auf die Energiebilanz in Gleichung (2.11) verändert die Korngröße die spezifische Oberflächenenergie ΔU_s . Je kleiner das Kornvolumen ist, desto größer ist die spezifische Oberflächenenergie und infolgedessen die gesamte aufzubringende Energiedifferenz [38]. Eigenspannungen können sich aufgrund der anisotropen Wärmeausdehnung von tetragonalen ZrO_2 -Körnern im Herstellungsprozess von Y-TZP-Keramiken ausbilden [44]. Darüber hinaus können sie sich durch eine mechanische Belastung, bspw. im technischen Einsatz aufbauen. Wenn Eigenspannungen in der Mikrostruktur vorliegen, ist die oben getroffene Annahme $U_{se}^t = 0$ nicht mehr zulässig und Gleichung (2.12) muss um den Energieterm $U_{se}^t = \frac{1}{2} \sigma_{ij}^r \cdot \varepsilon_{ij}^r$ erweitert werden. Hierbei bezeichnen σ_{ij}^r die auf ein Volumenelement wirkenden Eigenspannungen und ε_{ij}^r die Dehnung eines Volumenelements im spannungsfreien Zustand [38]. Es gilt somit für die Dehnungsenergie:

$$\Delta U_{se} = U_{se}^m - U_{se}^t = \frac{1}{2} (\sigma_{ij}^l \cdot \varepsilon_{ij}^t - \sigma_{ij}^r \cdot \varepsilon_{ij}^r) \quad (2.13)$$

⁴ Bei Hannink *et al.* [30] werden als weitere Verstärkungsmechanismen die Rissumlenkung und Faserpull-out aufgeführt. Außerdem wird die Bruchzähigkeit durch Zwillingsbildung gesteigert [38, 40]. Für die vorliegende Arbeit sind jedoch Phasenumwandlung und Mikrorissbildung als Prozesse, die die Mikrostruktur verändern, von vorrangiger Bedeutung, sodass auf eine Beschreibung der anderen Mechanismen verzichtet wird.

Je nach Richtung des Spannungstensors σ_{ij}^r erhöhen bzw. senken Eigenspannungen die aufzubringende Energie, um eine Phasenumwandlung zu initiieren [38]. Die Größe der Eigenspannungen hängt von der Position des Volumenelements in der Mikrostruktur ab und ist am Rand eines Kornes höher als in dessen Mitte. Daher wird geschlossen, dass mechanisch aktivierte Phasenumwandlung zunächst an den Korngrenzen initiiert wird [45]. Eine Phasenumwandlung des tetragonalen Gefüges wird jedoch nicht nur durch Zugspannungen aktiviert, die infolge von Eigenspannungen oder einer äußeren, mechanischen Belastung in der Mikrostruktur entstehen. Wenn Zirkonoxidkeramiken im Kontakt mit wässrigen Medien sind, können Spannungen durch das Eindringen von Wassermolekülen in das Zirkonoxidgitter generiert werden [28, 46]. In vergangenen Arbeiten wurde nachgewiesen, dass diese Phasenumwandlung von der Temperatur des flüssigen oder dampfförmigen, wässrigen Mediums abhängt [5, 47]. Bei Temperaturen von ca. 250 °C ist die Aktivierung der Phasenumwandlung am höchsten, sie tritt jedoch auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen auf [33]. Des Weiteren bilden sich Rissnetzwerke in der Mikrostruktur, die zu einer gravierenden Schwächung der mechanischen Eigenschaften führen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird die hydrothermal induzierte Phasenumwandlung auch als „Low-Temperature Degradation“ (LTD) bezeichnet [5, 6]. Aus Abbildung 2.7 geht der Ablauf des Umwandlungsprozesses schematisch hervor.

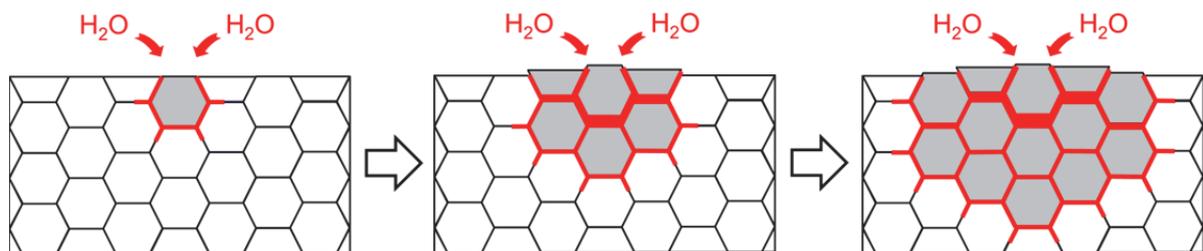


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der „Low-Temperature Degradation“ (LTD) nach [6]

Die Phasenumwandlung beginnt bei einzelnen Körnern, die an der Werkstoffoberfläche in unmittelbarem Kontakt mit dem rot dargestellten, wässrigen Medium sind und daher mit Wassermolekülen infiltriert werden können. Die einzelnen Körner unterscheiden sich im Hinblick auf ihre mikrostrukturellen Eigenschaften, sodass der Energieaufwand zur Initiierung einer Phasenumwandlung lokal durchaus variieren kann. Eine Umwandlung der oberflächennahen Körner wird außerdem dadurch begünstigt, dass sie nicht vollständig vom tetragonalen Gefüge umgeben sind, sodass die elastische Verspannung vergleichsweise geringer ist als im Werkstoffinneren. Durch die umwandlungsbedingte Mikrorissbildung an den Korngrenzen bilden sich Pfade, über die das wässrige Medium ins Werkstoffinnere eindringen kann. Dort setzen sich der Umwandlungsprozess sowie die Bildung von Mikrorissen autokatalytisch und global fort.

Durch die hydrothermale Belastung der Zirkonoxidkeramik wird die Gitterstruktur mit O^{2-} - und OH^- -Ionen infiltriert. Hierbei ist es am wahrscheinlichsten, dass sich die O^{2-} -Ionen in den Sauerstoffleerstellen anlagern und die OH^- -Ionen in benachbarten Zwischenräumen liegen. Die Infiltration bewirkt eine Kontraktion der Gitterstruktur, sodass sich Spannungen in der Größenordnung von ca. 500 MPa aufbauen [46], die sich wiederum auf den spezifischen Energieterm ΔU_{se} (s. Gleichung (2.11)) auswirken. Des Weiteren wird die freie, chemische Energie ΔG_c beeinflusst, da sich die lokale Sauerstoffkonfiguration des infiltrierten Gitters

ändert [33]. Insgesamt sinkt infolgedessen der Energieaufwand zur Initiierung von Phasenumwandlung.

Wie aus Abbildung 2.7 weiterhin deutlich wird, hat die Volumenvergrößerung an der Oberfläche zur Folge, dass sich diese bereichsweise um ca. 30 nm anhebt und sich sog. „Surface Uplifts“ bilden [33]. Durch die umwandlungsinduzierte, globale Bildung von Mikrorissen werden außerdem die Härte, die mechanische Festigkeit und Bruchzähigkeit massiv geschwächt [33]. Diese Umwandlung unterscheidet sich somit in ihren Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften gravierend von der lokal begrenzten, spannungsinduzierten Phasenumwandlung. Die Mikrorissbildung und der durch die Umwandlung entstehende Aufbau von Spannungen im Werkstoffinneren können so groß sein, dass Zirkonoxidproben ohne jeglichen mechanischen Einfluss brechen [48].

Die hydrothermal induzierte Phasenumwandlung ist nicht nur ein temperatur-, sondern auch ein zeitabhängiger Prozess [5, 49], der auf zwei verschiedene Arten beschrieben werden kann. Je nach Beschreibungsart lassen sich unterschiedliche Erkenntnisse über die Umwandlungskinetik ableiten:

Einerseits führt die hydrothermale Belastung zu einer Zunahme an umgewandelter monokliner Phase mit steigender Belastungsdauer. Um diese Charakteristik nachzuweisen, wird der monokline Phasenanteil an der Oberfläche von unterschiedlich hydrothermal belasteten Proben mit Röntgenbeugung (XRD) bzw. Raman-Spektroskopie gemessen. Mit beiden Messmethoden lässt sich ein exponentieller Anstieg des monoklinen Phasenanteils mit zunehmender Belastungsdauer feststellen. Dieser Zusammenhang wird aus Abbildung 2.8 deutlich. Die Kurvenverläufe haben für $T > 80\text{ °C}$ einen gesättigten monoklinen Phasenanteil von ca. 90 %. Dies ist eine Folge von Druckspannungen, die sich durch die Volumenvergrößerung der Mikrostruktur aufbauen und dadurch die Umwandlung von vereinzelt tetragonalen Körnern unterdrücken [50]. Daher kann niemals ein Gefüge generiert werden, das zu 100 % aus monokliner Phase besteht. Die Vollständigkeit der Umwandlung, also der maximale monokline Phasenanteil im Gefüge, hängt von mikrostrukturellen Parametern ab [50]. Während Chevalier *et al.* [5] diesen Wert für 3 mol % Y_2O_3 -haltiges Zirkonoxid auf 88 % beziffern, wird bei Keuper *et al.* [50] für eine vergleichbare Keramik eine Obergrenze von ca. 73 % angegeben.

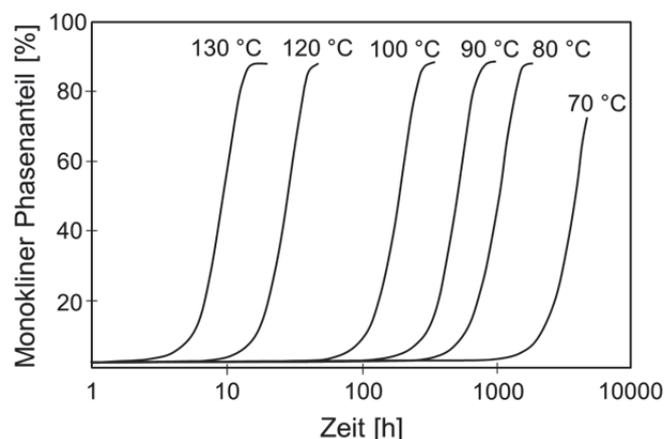


Abbildung 2.8: Monokline Phasenanteile in Abhängigkeit von der Belastungszeit und -temperatur nach [5] für eine mit 3 mol % Yttriumoxid stabilisierte Zirkonoxidkeramik

Die Intensität der gemessenen monoklinen Phasenanteile f folgt in Abhängigkeit von der Belastungsdauer t im hydrothermalen Medium einem Mehl-Avrami-Johnson-Gesetz (MAJ-Gesetz) [5].

$$f = 1 - e^{-(b \cdot t)^n} \quad (2.14)$$

mit n dem Avrami-Exponenten, der von der Umwandlungskinetik abhängt und typischerweise in der Größenordnung von 0,5 bis 3,5 liegt [51]. Die Transformationskonstante b berechnet sich aus einer Arrhenius-Gleichung:

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}} \quad (2.15)$$

mit b_0 dem präexponentiellen Faktor, der vom Reaktionsmechanismus des Umwandlungsprozesses abhängt, R der universellen Gaskonstante sowie Q der Aktivierungsenergie, die von der Mikrostruktur der Keramik und der Belastungstemperatur abhängt [23].

Die oben beschriebene exponentielle Zunahme des monoklinen Phasenanteils mit der Zeit ist jedoch nur für Temperaturen unter ca. 250 °C gültig. Dieser Zusammenhang wird aus den dargestellten, exemplarischen Zeit-Temperatur-Umwandlungskurven (ZTU-Kurven) in Abbildung 2.9 deutlich. Phasenumwandlungen sind bei derartigen Temperaturen durch eine hohe Nukleationsrate, also der zeitabhängigen Menge von lokalen Ausgangspunkten für Phasenumwandlung, charakterisiert. Bei ca. 250 °C ist die Belastungsdauer, um einen bestimmten monoklinen Phasenanteil bilden zu können, am geringsten. Höhere Temperaturen haben zur Folge, dass die Nukleationsrate kontinuierlich sinkt und somit die Zeit zur Umwandlung eines definierten Phasenanteils zunimmt. Bei einer Temperatur von $T = T_0(t \rightarrow m)$ ist schließlich die Rückumwandlung von monokliner in die tetragonale Phase möglich [33].

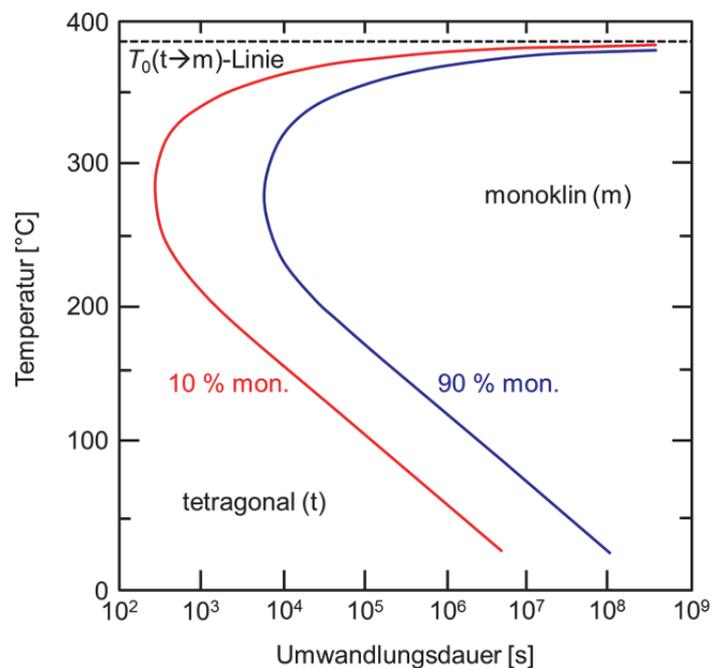


Abbildung 2.9: Zeit-Temperatur-Umwandlungskurven (ZTU-Kurven) nach [52] für eine mit 2,8 mol % Yttriumoxid stabilisierte Zirkonoxidkeramik

Andererseits kann das Phasenumwandlungsverhalten als zeitabhängiges Wachstum der in Abbildung 2.7 schematisch dargestellten, umgewandelten Mikrostruktur von der Oberfläche in das Innere des Werkstoffs beschrieben werden. In diesem Zusammenhang zeigt die Analyse von Querschliffen der hydrothermal belasteten Zirkonoxidproben, dass die monokline Phase in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche dominiert. Bis zu einer definierten Tiefe ist der monokline Anteil am Gesamtgefüge nahezu konstant hoch. In größerer Tiefe nimmt dieser Phasenanteil schließlich sehr stark ab, bis ausschließlich tetragonales Gefüge detektiert wird. Diese Abnahme erfolgt nahezu sprunghaft innerhalb von lediglich ca. 15 μm [53]. Also ist prinzipiell zwischen einer oberflächennahen, monoklinen Transformationszone und dem im Werkstoffinneren liegenden, tetragonalen Gefüge zu unterscheiden, die beide durch einen scharfen Übergang voneinander getrennt sind. Die Tiefe dieses Übergangs im Werkstoffinneren steigt mit zunehmender Dauer der hydrothermalen Belastung [53]. Keuper *et al.* [50] konnten nachweisen, dass die gemessene Tiefe der monoklinen Zone im Werkstoff linear von der Zeit abhängt und somit ein konstantes Wachstum der monoklinen Phase vorliegt: Für eine Temperatur von 134 °C des Wasserdampfmediums wurde eine Wachstumsgeschwindigkeit der monoklinen Zone ins Werkstoffinnere von 0,0624 $\mu\text{m}/\text{h}$ berechnet.

2.3 Tribologische Belastung von Y-TZP-Keramiken

Dieses Kapitel erfüllt eine Schnittstellenfunktion zwischen den beiden ersten Kapiteln. Auf der Grundlage vorangegangener Arbeiten werden einige wesentliche Aspekte aufgezeigt, die für die Analyse von Tribosystemen mit Y-TZP-Keramiken relevant sind. Im Fokus stehen darüber hinaus Fragestellungen, die in diesen Arbeiten nicht berücksichtigt wurden und damit potenzielle Ansatzpunkte für Forschungsvorhaben der vorliegenden Arbeit darstellen. Auf diese Weise wird auch eine Brücke zum nachfolgenden Kapitel geschlagen, das die verwendeten Materialien und Methoden dieser Arbeit beinhaltet.

Es ist naheliegend, dass tribologische Konzepte entwickelt werden, um Reibphänomene im Maschinenbau zu beschreiben und ingenieurmäßige Problemstellungen zu lösen. Oftmals basieren diese Konzepte auf Tribosystemen, die metallische Werkstoffe als Strukturelemente haben. Richtet man den Fokus hingegen auf das tribologische Verhalten von Systemen mit keramischen Werkstoffen, so stellt man fest, dass manchen Reib- und Verschleißmechanismen eine vergleichsweise stärkere oder schwächere Relevanz zukommt. Die Ursachen hierfür sind in den chemischen bzw. mechanischen Eigenschaften zu suchen, die Keramiken von Metallen unterscheiden [54]: Die ionische bzw. kovalente Bindung von Keramiken führt nicht nur zu einer reduzierten plastischen Deformierbarkeit im Vergleich zu Werkstoffen mit metallischen Bindungen, sondern bei tribologischer Belastung auch zu anderen atomaren Wechselwirkungen auf den Wirkflächen. Oder, mit Blick auf die mechanischen Eigenschaften zugespitzt formuliert, hat die hohe Härte und Sprödigkeit von Keramiken zur Folge, dass Verschleiß oftmals durch das Ausbrechen von Körnern gekennzeichnet ist.

2.3.1 Eindruck mit sphärischem Prüfkörper

Keramiken zeigen jedoch nicht ausschließlich sprödes Materialverhalten. Rhee *et al.* [55] wiesen mit statischen Kugeleindruckversuchen nach, dass manche Keramiken in Abhängigkeit von der aufbrachten Normalkraft eine quasi-plastische Schädigung ohne spröde Rissinitiierung erfahren. Auf der Basis von vergleichenden Untersuchungen mit verschiedenen Keramikwerkstoffen wurde ein analytischer Ansatz entwickelt, um das Schädigungsverhalten in Abhängigkeit von den Werkstoffeigenschaften der eindrückenden Kugel sowie der ebenen

Keramikplatte und des Kugelradius bestimmen zu können. Die kritischen Normalkräfte zur Initiierung von plastischem Fließen F_y bzw. Rissbildung F_c berechnen sich entsprechend:

$$F_y = \frac{D \cdot H^3}{E'^2} \cdot r'^2 \quad (2.16)$$

$$F_c = \frac{A \cdot K_{IC}^2}{E'} \cdot r' \quad (2.17)$$

Mit dem effektiven E-Modul⁵ $E' = 1/((1/E_p) + (1/E_i))$ sowie dem effektivem Radius $r' = 1/((1/r_p) + (1/r_i))$, wobei sich die Indizes p und i auf Platte und Kugel (Indenter) beziehen. Die dimensionslosen Konstanten $D = 0,848$ und $A = 8630$ sind empirisch ermittelt, H ist die Härte sowie K_{IC} die Bruchzähigkeit⁶ der Keramikplatte. Mithilfe dieser Gleichungen kann nicht nur die Schädigungsart, sondern außerdem die Grenzbelastung bestimmt werden, bei der das elastische Materialverhalten in plastische Deformation bzw. Schädigung durch Rissbildung übergeht und die Hertz'schen Gleichungen [19, 56] nicht mehr anwendbar sind.

Mit Kugeleindruckversuchen, wie von Peterson *et al.* [57] durchgeführt, lassen sich Rückschlüsse über das Schädigungsverhalten von Y-TZP-Keramiken bei statischer Belastung ziehen. Bei ausreichend hoher Normalkraft trat unter der Oberfläche der keramischen Platte plastisches Fließen auf. Eine weitere Laststeigerung führte schließlich zur Bildung von Ringrissen auf der Oberfläche. Kegelrisse unter der Oberfläche – eine oftmals bei Keramiken zu beobachtende Schädigung nach Kugeleindruckversuchen – bildeten sich bei Y-TZP nicht aus, was auf die Risschließung infolge der t-m-Phasenumwandlung zurück geführt wurde [57]. Darüber hinaus wurde das Materialverhalten von Y-TZP bei zyklischer Belastung mit sphärischem Prüfkörper analysiert [58]. Bei solchen Versuchen wird die Platte mit einer zwischen F_{min} und F_{max} alternierenden Normalkraft belastet. Im Falle, dass die elastischen Materialgrößen von Kugel und Platte unterschiedlich sind, entsteht durch die Kraftänderung Reibung zwischen den kontaktierenden Körpern [59]. Insofern stellt diese Versuchsanordnung ein tribologisches Experiment dar. Unter der Annahme, dass $F_{min} > 0$ gilt, setzt sich die Kontaktzone, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, aus zwei Zonen zusammen: Erstens, dem kreisförmigen Haftbereich mit einem Radius a_{min} , dessen Größe von der niedrigsten Normalkraft F_{min} abhängt sowie zweitens, dem ringförmigen, dynamisch veränderlichen Gleitbereich, der jenen Bereich einschließt, der zwischen den inneren und äußeren Radien a_{min} und a_{max} bei maximal aufgebrachtener Normalkraft F_{max} liegt [60].

⁵ Die effektiven E-Moduln E' und E^* (s. Gleichung (2.8)) unterscheiden sich voneinander.

⁶ Die gemessene Bruchzähigkeit hängt stark vom Prüfverfahren ab, mit dem diese bestimmt wird. Zu beachten ist, dass eine Überschätzung der Bruchzähigkeit eine Überschätzung der kritischen Normalkraft zur Rissinitiierung F_c zur Folge hat. In der Arbeit von Rhee *et al.* [55] wurde mit einer Bruchzähigkeit von $5,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ gerechnet, die Zirkonoxidkeramik enthielt 5,4 Gew. % Yttrium und hatte eine Korngröße von $1 \mu\text{m}$ [57]. Das Prüfverfahren zur Ermittlung der Bruchzähigkeit wurde nicht angegeben. Wie aus Kapitel „3.1 Materialien“ hervorgeht, ist die Bruchzähigkeit in der gleichen Größenordnung wie die Bruchzähigkeiten der in dieser Arbeit verwendeten Zirkonoxidkeramiken.

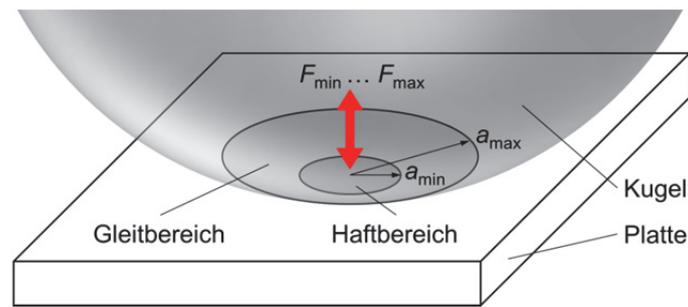


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Kontaktzone bei zyklischem Kugeleindruck

Der zyklische Kugeleindruck hat zur Folge, dass sich die initiierte, quasi-plastische Schädigung weiterentwickelt, sodass die mechanische Festigkeit abnimmt [58]. Darüber hinaus entstehen aufgrund der Relativbewegung von Kugel und Platte oberflächige Kontaktschädigungen innerhalb des ringförmigen Gleitbereichs. Dieses Schädigungsbild, das ganz allgemein durch eine zyklische, mechanische bzw. thermische Belastung zweier kontaktierender Körper entsteht, wird als radialer Gleitreibverschleiß bezeichnet [60]. Die Verteilung und Intensität der Schädigungen korrelieren mit den lokal vorliegenden mechanischen Spannungen im belasteten Zustand: Die intensivste Kontaktschädigung liegt in der Mitte der ringförmigen Zone vor, wo die höchsten Schubspannungen angenommen werden [61]. Da die Verschleißpartikel während der zyklischen Belastung zwischen den Kontaktpartnern verbleiben, könnten sie den bei höheren Zyklenzahlen beobachteten Materialausbruch beschleunigen [58].

2.3.2 Belastung durch Gleitreibung

Die Reib- und Verschleißentwicklung verschiedener Tribosystemen mit Y-TZP-Keramiken bei Gleitreibung wurde in vielfacher Hinsicht untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass die Korngröße der keramischen Mikrostruktur einen Einfluss auf das tribologische Verhalten hat. Der Verschleiß grobkörniger Werkstoffe ist höher im Vergleich zu feinkörnigen Varianten [62, 63, 64, 65]. Die Ursache dafür ist die im Kapitel 2.2.2 beschriebene, höhere Umwandelbarkeit von größeren Körnern, die nicht nur eine höhere Bruchzähigkeit der Keramik, sondern auch eine vergleichsweise stärker ausgeprägte Mikrorissbildung zur Folge hat. Diese Schwächung der Mikrostruktur hat wiederum zur Folge, dass bei kontinuierlicher tribologischer Belastung Partikel aus der Oberfläche ausbrechen [62]. Im Gegensatz dazu ist bei feinkörnigen Materialvarianten die plastische Deformation neben der Mikrorissbildung die dominierende Ursache für den vergleichsweise milden Verschleiß [64, 65]. Somit erscheint zu viel Phasenumwandlung sich eher negativ auf die Verschleißentwicklung auszuwirken. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass eine interessante Korrelation zwischen dem generierten Verschleiß und dem Yttriumoxidgehalt bzw. der Gitterstruktur der Zirkonoxidkeramik besteht. Sie zeigt, dass grundsätzlich Phasenumwandlung einen positiven Effekt auf die Verschleißbeständigkeit hat: Während 3 mol % yttriumoxidhaltiges Zirkonoxid tetragonal stabilisiert ist, bildet sich bei einem Yttriumoxidgehalt von 4 mol % bzw. 6 mol % ein mehrphasiges Gefüge aus tetragonalen und kubischen Anteilen bzw. ein rein kubisches Gefüge aus. Tribosysteme mit beiden letztgenannten Varianten führen zu den höchsten Verschleißmengen, was auf das eingeschränkte bzw. nicht vorhandene Phasenumwandlungsvermögen zurückgeführt wird [66].

Während offenbar Klarheit über den Zusammenhang zwischen Verschleiß und Korngröße besteht, ist die Korrelation zwischen Reibung und Korngröße nicht eindeutig. So wurde einerseits eine Zunahme des Reibwerts mit zunehmender Korngröße festgestellt [62]. Andererseits zeigen Experimente, dass die Korngröße keinen signifikanten Einfluss auf die Reibung hat [63, 65]. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die komplexen Interaktionen zwischen Beanspruchungskollektiv und Strukturelementen bei unterschiedlichen Tribosystemen zu unterschiedlichen Reibverhalten führen können. Sehr anschaulich wird dieser Umstand in den von Zum Gahr *et al.* [64] durchgeführten Untersuchungen, die zeigten, dass sich der funktionale Zusammenhang zwischen Reibung und Korngröße in Abhängigkeit von der Bewegungsart ändert: Während bei oszillierender Gleitbewegung keine Abhängigkeit des Reibverhaltens von der Korngröße besteht, ist im Korngrößenintervall von 0,3 µm bis 0,5 µm bei einseitig gerichteter Gleitbewegung eine Reibsteigerung mit zunehmender Korngröße klar zu erkennen.

Weitere wichtige Erkenntnisse über das tribologische Verhalten beim Einsatz von Y-TZP-Keramiken erbrachten frühere experimentelle Arbeiten, die unterschiedliche Umgebungsmedien berücksichtigten. In trockener Stickstoffatmosphäre entwickeln Tribosysteme mit Grund- und Gegenkörpern aus 3 mol-% yttriumoxidhaltigem ZrO_2 die höchste Reibung im Vergleich zu Luft bei 50 %iger Luftfeuchte, Wasser oder stearinsäurehaltiger Flüssigkeit als Umgebungsmedien [67]. Dies liegt daran, dass die Wirkflächen bei Stickstoffatmosphäre nicht durch ein Fluid räumlich getrennt werden und eine hohe Festkörperreibung entsteht. Die infolgedessen generierten hohen Schubspannungen in den Keramikoberflächen führen jedoch lediglich zu einer Einglättung der kontaktierenden Oberflächen und nicht zu einer besonders stark ausgeprägten Verschleißentwicklung. Vielmehr zeigt sich, dass der Verschleiß bei Stickstoffatmosphäre im Vergleich zu den anderen erwähnten Umgebungsmedien am niedrigsten ist. Die Umgebungsmedien, insbesondere Wasser, reagieren chemisch mit der keramischen Oberfläche und verursachen dadurch einen anderen Verschleißmechanismus. Sie greifen die Oberfläche korrosiv an, verspröden die Mikrostruktur und befördern dadurch die intergranulare Rissbildung, die schließlich in massiver Schädigung resultiert [67]. Es ist davon auszugehen, dass diese Versprödung der in Kapitel 2.2.2 erläuterten LTD entspricht [68, 69]. Eine Änderung des Verschleißmechanismus wird bereits durch die Variation des Luftfeuchtegehalts herbeigeführt [70]. Während der Verschleiß bei 5 %- bzw. 50 %iger Luftfeuchte eine Folge von plastischer Deformation und Delamination ist, liegt bei 85 %iger Luftfeuchte überwiegend tribochemischer Verschleiß vor. Nachweislich sinken der Gesamtverschleiß sowie der Reibwert mit steigendem Luftfeuchtegehalt. In diesem Zusammenhang hat möglicherweise die Bildung einer Oberflächenschicht aus Zr-OH und Y-OH bei sehr hoher Luftfeuchte einen reib- und schädigungsmindernden Effekt auf das Tribosystem [70].

Die Bildung von Oberflächenschichten infolge der tribologischen Belastung wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet [62, 63, 64, 65, 71]. Bei Selbstpaarung bewirkt die Gleitbelastung, dass herausgelöste Verschleißpartikel komprimiert sowie plastisch deformiert werden und sich adhäsiv an die Wirkflächen anbinden [64]. Auf diese Weise kann sich eine schützende Schicht auf der Oberfläche ausbilden, sofern die Adhäsivbindung ausreichend stark ist. Andernfalls erhöht das Losbrechen bzw. die Delamination der Partikel die Verschleißintensität. Tribosysteme mit Gegenkörpern aus Wolframkarbid entwickeln ebenfalls eine Oberflächenschicht, die aus Verschleißpartikeln besteht [62]. Mit XPS wurde der Nachweis erbracht, dass sich infolge der tribochemischen Reaktion eine Schicht aus Wolframoxid und Kobaltoxid auf der Y-TZP-Oberfläche abgelagert. Zu einem Transfer von Verschleißpartikeln

auf die keramische Oberfläche kommt es auch beim Einsatz von Wälzlagerstahl als Gegenkörper [65]. Ähnlich wie bei der Selbstpaarung, hat hierbei die stark plastisch deformierte Schicht eine schützende Funktion gegen Verschleiß, solange sie nicht selbst durch Mikrorisse geschädigt und infolge von Delamination abgetragen wird.

Tribochemisch verursachten Materialübertrag gibt es ebenfalls bei Systemen mit Y-TZP als Grund- und SiC-Keramik als Gegenkörper unter trockenen Umgebungsbedingungen. Die gebildeten Schichten wirken sich sowohl reib- als auch verschleißmindernd auf das jeweilige Tribosystem aus [63, 71]. Während die Reibminderung auf den Anstieg der hydrodynamischen Schmierung infolge des gebildeten Tribofilms zurückgeführt wird, sinkt die Verschleißrate der ZrO₂-Keramik dadurch, dass sich die auf der Oberfläche anhaftenden Verschleißpartikel des SiC-Gegenkörpers wie eine Schutzschicht auswirken. Gleichwohl wird beobachtet, dass diese Schicht nicht stabil ist und während der Versuchsdurchführung kontinuierlich delaminiert. EDX-Messungen zeigen, dass sich die auf der ZrO₂-Oberfläche adhäsiv anbindende Schicht aus Zr, Si, O und C zusammensetzt. Infolge der Gleitreibbelastung und unterstützt durch die dabei generierte Wärmeentwicklung kommt es außerdem zu einer nicht näher beschriebenen tribochemischen Reaktion von SiC zu SiO_x [71]. Für die Verschleißerzeugung des Systems ist diese tribochemische Reaktion von Bedeutung. Dies wird in dem von Presser *et al.* [72] entwickelten vierstufigen Modell deutlich, welches die mikrostrukturellen Vorgänge innerhalb eines Tribosystems mit Grund- und Gegenkörper aus SiC im wässrigen Medium beschreibt: Erstens, sobald die Wirkflächen in Kontakt sind, kommt es bei einer Reibbelastung zur Kollision der Asperiten, sodass dort lokal hohe mechanische Spannungen entstehen, die zur Zerrüttung der oberflächennahen Mikrostruktur führen. Infolgedessen bilden sich lokal Gitterverzerrungen und Rissbildung in der SiC-Keramik aus, an denen chemische Reaktionen mit dem hydrothermalen Medium begünstigt werden. Des Weiteren lagern sich Verschleißpartikel innerhalb oder außerhalb der Reibspur an. Durch die fortgesetzte Reibbelastung vergrößern sich zweitens die mikrostrukturellen Schäden, sodass die Keramik durch das wässrige Umgebungsmedium infiltriert wird. Einmalig initiierte Risse können jedoch auch bei nächster Kollision wieder geschlossen werden. In einem solchen Fall ist es drittens denkbar, dass in die Mikrostruktur eingedrungenes Wasser eingeschlossen bleibt. Bei ausreichend hohem Druck und hoher Temperatur, die sich durch Energiedissipation im Werkstoffinneren entwickelt, findet die Oxidationsreaktion von SiC statt. Öffnet sich der Riss anschließend erneut, dringt nicht nur Wasser aus der Mikrostruktur zurück in die Kontaktzone, sondern ebenso das gebildete SiO_x, welches sich an der Oberfläche anlagert und eine Schicht aufbaut. Viertens, Verschleißpartikel aus SiC werden im Kontakt durch die kontinuierliche Reibbelastung plastisch deformiert sowie zermahlen und abgerundet. Sie lagern sich ebenso wie die SiO_x-Partikel bevorzugt in Senken und Spalten auf der Oberfläche an und schützen diese vor weiterem Verschleiß. Jedoch sind diese Bereiche bevorzugte Ausgangspunkte für weitere chemische Reaktionen. Dadurch, dass die Belastbarkeit der gebildeten Triboschicht begrenzt ist, bleibt deren Dicke bei kontinuierlicher Reibbelastung im Submikrometerbereich [73].

2.4 Zusammenfassung und Forschungspotenzial

In obigen Ausführungen wurde dargelegt, dass Kugeleindruckversuche auf Y-TZP-Oberflächen eine quasi-plastische Schädigung unter der Oberfläche erzeugen. Auf der Oberfläche wiederum wird durch zyklische Belastung Reibung initiiert, die Kontaktschädigungen und Materialausbrüche verursachen kann. Außerdem wurde der Fokus auf den Einfluss der Korngröße sowie des Umgebungsmediums auf das tribologische Verhalten beim Einsatz von

Y-TZP-Keramiken bei Gleitreibbelastung gelegt. Einerseits steigt der Verschleiß der Keramik durch eine Kornvergrößerung aufgrund der höheren Umwandelbarkeit und der damit intensivierte Mikrorissbildung. Andererseits nimmt der Verschleiß beim Einsatz eines wässrigen Umgebungsmediums im Vergleich zur trockenen Umgebung zu, was auf einen umwandlungsinduzierten Degradationsprozess – die LTD – infolge einer tribochemischen Reaktion zwischen Umgebungsmedium und Grundkörper, zurückzuführen ist. In beiden Fällen hat also die Phasenumwandlung einen Einfluss auf die Verschleißentwicklung. Darüber hinaus wurde dargelegt, dass sich je nach Reibpartner und Umgebungsmedium unterschiedliche Triboschichten auf den Y-TZP-Oberflächen ausbilden können. Im Fall von SiC als Reibpartner erfüllt die gebildete SiO_x -Schicht bisweilen eine reib- und verschleißmindernde Funktion.

Die in Abbildung 2.3 gezeigte Darstellung kann entsprechend der in Abbildung 2.11 skizzierten Art und Weise erweitert werden: Die Phasenumwandlung in Y-TZP-Keramiken ist eine mikrostrukturelle Veränderung und dementsprechend dem Reibleistungsanteil \dot{E}_m zuzuordnen. Aus der Phasenumwandlung und Oberflächenzerrüttung resultieren Mikrorisse bzw. Kornausbruch. Infolge einer tribochemischen Reaktion bilden sich SiO_x -haltige Verschleißpartikel, die wiederum adhäsiv auf der ZrO_2 -Oberfläche anhaften.

Für nachfolgende Untersuchungen ist zu beachten, dass die aufgebrachten Normalkräfte der zyklischen Kugeldruckversuche früherer Arbeiten oftmals zur Überlastung der Mikrostruktur führten. Unter Berücksichtigung der Kugelradien und Abschätzung der mechanischen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe, waren die Belastungen bisweilen größer als die kritischen Normalkräfte zur Schädigungsinitiierung F_y und F_c ⁷.

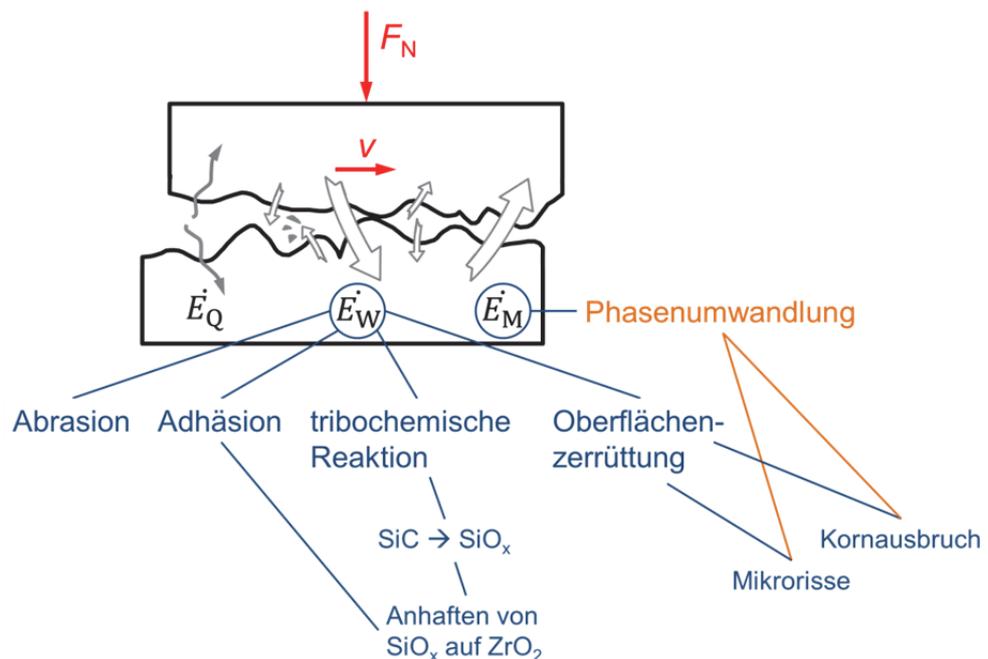


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Reibleistungsanteile und Verschleißmechanismen im tribologischen Kontakt von Y-TZP- und SiC-Keramiken

⁷ Die Berechnung der kritischen Normalkräfte F_y und F_c sowie die Hertz'schen Pressungen für die in der Literatur beschriebenen Kugeldruck- und Gleitreibversuche sind im Anhang A dieser Arbeit aufgeführt.

Sobald jedoch eine Schädigung vorliegt, ist von lokalen Spannungskonzentrationen auszugehen, sodass der Spannungszustand bei Belastung nicht mehr analytisch berechenbar ist. Darüber hinaus können keine klaren Rückschlüsse über das Ermüdungsverhalten der Mikrostruktur gezogen werden, wenn der Werkstoff infolge von rissinduzierten Spannungskonzentrationen lokal überlastet wird und versagt. Des Weiteren wurde der Einfluss einer trockenen bzw. wässrigen Umgebung auf die Schädigungsentwicklung bei zyklischem Kugeleindruck nicht aufgeklärt. Ebenso sind die aktivierte Phasenumwandlung infolge der Belastung sowie die generierten Spannungen auf der Oberfläche nicht untersucht worden.

Bei den beschriebenen Gleitreibversuchen wurden Grund- und Gegenkörper ebenfalls mit zu hohen Normalkräften belastet. Die resultierenden Kontaktspannungen lagen überwiegend in der Größenordnung von 1 GPa bis 10 GPa. Grundsätzlich sind auch hier niedrigere Kontaktspannungen anzustreben, um mikrostrukturelle Prozesse, wie Phasenumwandlung, Spannungsänderungen sowie Reib- und Verschleißmechanismen, nachvollziehen zu können. Zielführend ist des Weiteren die Untersuchung des Verschleißes *in-situ*, um die dynamische Verschleißentwicklung abbilden zu können. Da sich die Mikrostruktur der Y-TZP-Keramiken auf das tribologische Verhalten auswirkt, sollten vergleichende Untersuchungen mit unterschiedlichen Korngrößen durchgeführt werden. Außerdem sind der Einfluss einer hydrothermalen Belastung bzw. LTD und die damit verbundene Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf die Reib- und Verschleißentwicklung zu prüfen.

3 Materialien und Methoden

Dieses Kapitel geht sowohl auf die ausgewählten Materialien als auch auf die experimentellen Methoden und Analyseverfahren nach der Versuchsdurchführung ein. Für die tribologischen Untersuchungen wurden zwei ZrO_2 -Keramiken sowie gesinterte SiC-Keramiken (SSiC) als jeweilige Grund- und Gegenkörper verwendet. Der Einsatz von SSiC ist aus zweierlei Hinsicht motiviert. Zum einen weist SSiC, wie unten erwähnt, eine höhere Härte als ZrO_2 auf und erscheint daher ein vielversprechender Werkstoff zu sein, um eine Phasenumwandlung der ZrO_2 -Oberfläche infolge einer kontaktmechanischen bzw. tribologischen Belastung herbeiführen zu können. Zum anderen liegen, wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt wurde, interessante Forschungsergebnisse früherer Arbeiten mit Tribosystemen aus ZrO_2 und SiC-Werkstoffen vor. Dadurch wird sowohl ein Vergleich mit den eigenen Ergebnissen als auch eine Abgrenzung und Erweiterung des bereits vorhandenen Wissens über diese Werkstoffpaarungen in tribologischer Hinsicht ermöglicht.

3.1 Materialien

Zwei von der FCT Ingenieurkeramik GmbH (Frankenblick, Deutschland) unterschiedlich gesinterte Y-TZP-Keramiken mit jeweils 3 mol % Yttriumoxid- sowie 0,2 - 0,3 Gew. % Aluminiumoxid wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht: Einerseits das „Standardmaterial“ Y-TZP mit einer Korngröße⁸ von ca. 0,6 μm und andererseits die feinkörnige Variante HY-TZP mit einem mittleren Korndurchmesser von ca. 0,4 μm . Das „H“ bezieht sich auf den modifizierten Herstellungsprozess dieser Keramik, die im Gegensatz zu Y-TZP nach einer Vorsinterung bei niedrigeren Temperaturen zusätzlich heißisostatisch gepresst („gehipt“) wurde. Die Kornstrukturen der Keramiken zeigt Abbildung 3.1.

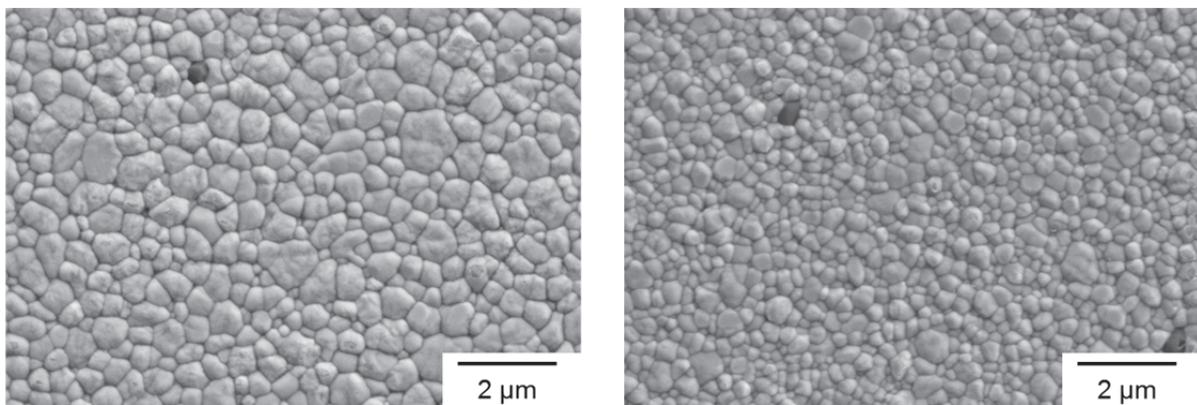


Abbildung 3.1: Kornstrukturen der untersuchten ZrO_2 -Keramiken. Links: Y-TZP; Rechts: HY-TZP

Die Proben wurden als 4-Punkt-Biegebalken mit der Höhe $h = 3$ mm, der Breite $b = 4$ mm und der Länge $l = 45$ mm sowie als quadratische Platten mit den Abmaßen $h = 3$ mm und $b = l = 40$ mm geliefert. Darüber hinaus wurden zylindrische Y-TZP-Wälzprüfkörper mit Innenradius $r_i = 8$ mm, Außenradius $r_a = 20$ mm und Höhe $h = 10$ mm untersucht. Jeweils eine breite Seite der Biegebalken, eine quadratische Seite der Platten und eine Stirnseite der Wälzprüfkörper wurden in einem mehrstufigen Prozess poliert. Die durchgeführte Probenpräparation ist Tabelle 3.1 zu entnehmen.

⁸ Die Korngröße berechnet sich aus den mit Linienschnittverfahren gemessenen Längen der Kornsegmente und einem Korrekturfaktor nach Mendelson [103] von 1,56.

Tabelle 3.1: Polierschritte zur Präparation des ZrO_2 -Probenmaterials

Polierschritt	Größe der Diamantkörner	Polierzeit
1	30 μm	20 min
2	9 μm	10 min
3	3 μm	15 min
4	1 μm	5 min

Für zyklische Kugeleindruckversuche sowie für Gleitreibversuche wurden Kugeln mit einem Radius von 3 mm aus einer SSiC-Keramik (Wilk Motion, Forchheim, Deutschland) eingesetzt. Darüber hinaus erfolgten Gleitreibversuche mit industriell geläpften SSiC-Ringen (EKasic®F, 3M Deutschland GmbH (eh. ESK Ceramics GmbH & Co. KG), Kempten, Deutschland). Die ringförmige Kontaktfläche hatte einen Innenradius $r_i = 10$ mm und Außenradius $r_a = 15$ mm. Diesen Proben ist eine geringe Menge B_4C als Sinterhilfsmittel beigelegt. Die Korngröße der Keramik beträgt ca. 5 μm [72]. Zur Übersicht zeigt Abbildung 3.2 die verwendeten Probenkörper.

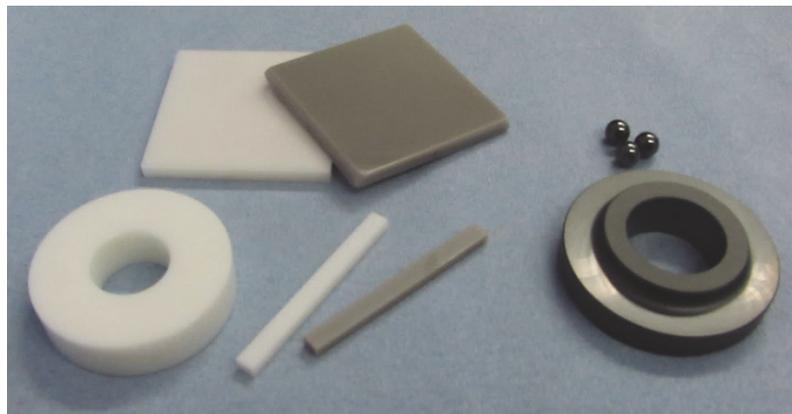


Abbildung 3.2: Verwendete Probenkörper aus Y-TZP, HY-TZP und SSiC

Die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Der effektive E-Modul E' ist somit 136,51 GPa für Y-TZP bzw. 138,81 GPa für HY-TZP im Kontakt mit SSiC. Unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften der Probenwerkstoffe und des Kugelradius sind nach den Gleichungen (2.16) und (2.17) die kritischen Prüflasten zur Erzeugung von plastischem Fließen $F_y = 707,73$ N für Y-TZP bzw. $F_y = 870,10$ N für HY-TZP sowie die kritischen Prüflasten zur Rissinitiation $F_c = 2457,98$ N für Y-TZP und $F_c = 2484,67$ N für HY-TZP.

Tabelle 3.2: Mechanische Eigenschaften der Probenmaterialien

	Härte ¹ H [GPa]	Bruchzähigkeit ² K_{IC} [MPa·m ^{1/2}]	E-Modul ³ E [GPa]	Poissonzahl ³ ν
Y-TZP	12	3,6	200	0,3
HY-TZP	13	3,65	205	0,3
SSiC (Kugel)	22,56	/	430	0,17
EKasic [®] F	/	/	430	0,17

¹ Die Härten der ZrO₂- und SSiC-Keramiken basieren auf Hersteller- bzw. Lieferantenangaben

² Die Bruchzähigkeit wurde mit dem „Vickers Indentation Fracture (VIF) Test“ nach Anstis *et al.* [74] bestimmt.

³ Die Werte für E-Modul und Poissonzahl basieren auf Hersteller- bzw. Lieferantenangaben.

Mit Weißlichtinterferometrie (Wyko NT1100, Veeco, Tucson, USA) wurden die Rauheiten R_a der polierten ZrO₂-Oberflächen sowie die Standardverteilungen der Höhen der Rauheitshügel σ bestimmt. Zudem wurden die Asperitenradien β mithilfe eines 3-Punkte-Spitzen-Kriteriums nach Pogačnik und Kalin [75] aus den gewonnenen Messdaten ermittelt. Unter weiterer Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften der Keramiken wurden die Plastizitätsindices ψ nach Gleichung (2.9) berechnet und das Deformationsverhalten der ZrO₂-Asperiten abgeschätzt.

3.2 Experimentelle Methoden

3.2.1 Hydrothermale Belastung

In einem Autoklaven (Autoclave DD 050 SS 33, Autoclave Engineers, Erie, USA) wurden 4-Punkt-Biegeproben aus Y-TZP und HY-TZP in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten gelagert und auf diese Weise hydrothermal belastet. Die Umgebungsbedingungen sowie die Belastungszeiten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Hydrothermale Belastungsbedingungen im Autoklaven

Temperatur T [°C]	Zeit t [h]
175	4, 8, 16, 24
200	2, 4, 8, 16, 24
225	4, 8, 16

Darüber hinaus wurden zylindrische Wälzkörper aus Y-TZP bei 225 °C für 4 h hydrothermal belastet.

Nach der hydrothermalen Belastung von Y-TZP und HY-TZP-Proben bei 225 °C und 4 h wurden die Rauheiten R_a der polierten Oberflächen sowie die Asperitenradien β in der oben beschriebenen Art und Weise mit Weißlichtinterferometrie bestimmt.

Zur Analyse der geschädigten Mikrostruktur und der veränderten mechanischen Eigenschaften der durch die hydrothermale Belastung generierten Umwandlungszone sowie zur Untersuchung des Phasenumwandlungsverhaltens und der Fluoreszenzsignale unter der Oberfläche wurden Querschliffe der hydrothermal belasteten 4-Punkt-Biegebalken hergestellt. Hierzu wurden die Biegebalken nach der Entnahme aus dem Autoklaven mit einer diamantbeschichteten Bandsäge parallel zu der aus den Kantenlängen b und h aufgespannten Fläche getrennt und die herausgearbeiteten Segmente separat in einem auf modifiziertem Polyesterharz basierenden Kunststoff (Demotec 15 plus, Demotec Demel e.K., Nidderau, Deutschland) eingebettet. Die Oberflächen der einzelnen Querschliffe wurden entsprechend den in Tabelle 3.1 aufgeführten Schritten poliert. Die räumliche Ausdehnung der geschädigten Mikrostruktur von der Oberfläche ins Werkstoffinnere wurde mit Digitalmikroskopie (VHX 500 F, Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) vermessen. Für die detaillierte Analyse des Gefüges wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM, ZeissSupra 40VP, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) angewendet.

Um die mechanischen Eigenschaften der Mikrostruktur zu charakterisieren, wurden jeweils 25 Mikrohärteeindrücke (FischerscopeH100C, Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland) nach Vickers an einem Querschliff sowohl im mikrostrukturell veränderten Bereich als auch in der unveränderten, tetragonalen Struktur gemacht. Diese Messungen wurden an einer bei 200 °C für 16 h hydrothermal belasteten Y-TZP-Probe durchgeführt. Die mechanische Belastung wurde mit einer konstanten Laststeigerung von 500 mN/min bis zu einer maximalen Prüflast von 500 mN aufgebracht und anschließend entlastet. Die Auswertungssoftware des Prüfstandes gab die gemessenen Werte für die Eindringtiefen h_c und h_{max} aus. Anhand dieser Werte wurden nach der Methode von Oliver und Pharr [76, 77] die Härte H , die Steifigkeit S sowie der effektive E-Modul E^* berechnet.

Die Härte der hydrothermal belasteten Keramiken wurde ebenfalls nach Vickers mit einer Prüflast von 50 N gemessen. Hierzu wurden jeweils 5 Härteprüfungen (Dia Testor 2RC, Otto Wolpert-Werk GmbH, Ludwigshafen, Deutschland) auf den polierten Probenoberflächen durchgeführt und die aus den Eindrücken berechneten Härten arithmetisch gemittelt.

3.2.2 Zyklische Kugeleindruckversuche

Die zyklische, sinusförmige Belastung der polierten Oberflächen der jeweiligen ZrO_2 -Probenkörper mit SSiC-Kugel wurde mit einem servohydraulischen Ermüdungsprüfstand (Modell 8501, Instron Structural Testing GmbH, Darmstadt, Deutschland) aufgebracht. Die zyklische Kraftänderung erfolgte mit einer Frequenz von 25 Hz. Aus Abbildung 3.3 gehen die aufgebrachten Lasten und resultierenden Kontaktspannungen für die Paarung SSiC/Y-TZP in Abhängigkeit von der Zeit hervor.

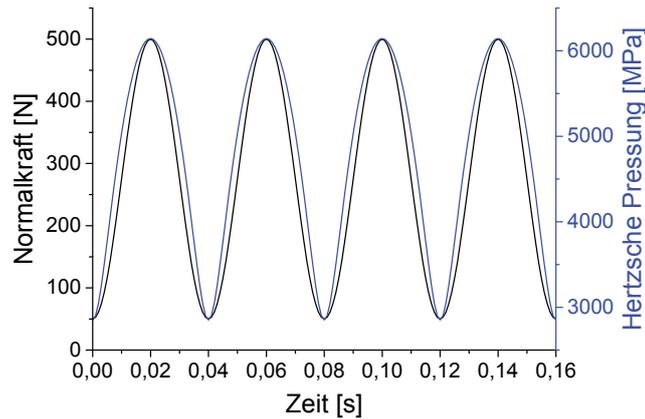


Abbildung 3.3: Normalkraft und Hertz'sche Pressung für die Paarung SSiC/Y-TZP beim zyklischen Kugeleindruckversuch in Abhängigkeit von der Zeit

Die untere Prüflast betrug 50 N, sodass ein stetiger Kontakt zwischen Kugel und ZrO_2 -Probenkörper gewährleistet wurde. Die obere Prüflast war mit 500 N unterhalb der kritischen Prüflasten F_y und F_c . Daher kann von einer elastischen Kontaktsituation ausgegangen werden.

Die mithilfe des kommerziellen Softwarepakets Abaqus durchgeführte numerische Simulation der mechanischen Spannungen bei statischer Belastung der Y-TZP-Oberfläche mit 50 N und 500 N und sphärischem SSiC-Prüfkörper erbrachte die in Abbildung 3.4 präsentierten Spannungsverteilungen.

Innerhalb der Kontaktzone entstehen auf (und unter) der Oberfläche lediglich Druckspannungen. Oberflächige Zugspannungen bilden sich unmittelbar am äußeren Rand der Kontaktzone aus und sind durch einen sehr steilen Anstieg mit zunehmendem Abstand vom Eindruckzentrum gekennzeichnet. Das Spannungsmaximum, welches bei einer Normalkraft von 500 N bei 677 MPa liegt, wird im Abstand von ca. 207 μm vom Kontaktzentrum (dies entspricht einer Distanz von 10 μm vom Rand der Kontaktzone) erreicht. Bei weiterer Entfernung vom Kontaktzentrum nimmt die Zugspannung exponentiell ab, allerdings werden selbst im Abstand von 400 μm noch Zugspannungen in der Größenordnung von ca. 200 MPa generiert.

Auf der Keramikoberfläche ist der Verlauf der Schubspannungen durch einen exponentiellen Anstieg innerhalb der Kontaktzone bis zu dessen Rand gekennzeichnet. Bei einer Last von 500 N liegt entsprechend in einem Abstand von 195 μm vom Eindruckzentrum mit 280 MPa der Höhepunkt vor. In unmittelbarer Nähe dazu stellt sich ein sehr starker Spannungsabfall ein, der bei einem Abstand von ca. 210 μm und 29 MPa in einer weichen, exponentiellen Abnahme der Schubspannungen bis 0 mündet.

Die Kontaktspannungen sind lediglich innerhalb der Kontaktzone lokalisiert und haben im Eindruckzentrum ihre höchsten Werte. Bei einer Last von 500 N erreicht die Hertz'sche Pressung hier einen Wert von ca. 6,1 GPa. Zum Rand der Kontaktzone nehmen die Spannungen exponentiell bis auf 0 ab.

Die Versuche wurden jeweils nach 5×10^5 , 1×10^6 und 5×10^6 Zyklenzahlen beendet. Sie wurden sowohl bei Umgebungsluft als auch im wässrigen Medium jeweils bei Raumtemperatur

durchgeführt. Sowohl Platten aus Y-TZP- und HY-TZP als auch ein bei 225 °C und 4 h hydrothermal belasteter Biegebalken aus Y-TZP wurden mit sphärischem Prüfkörper zyklisch belastet.

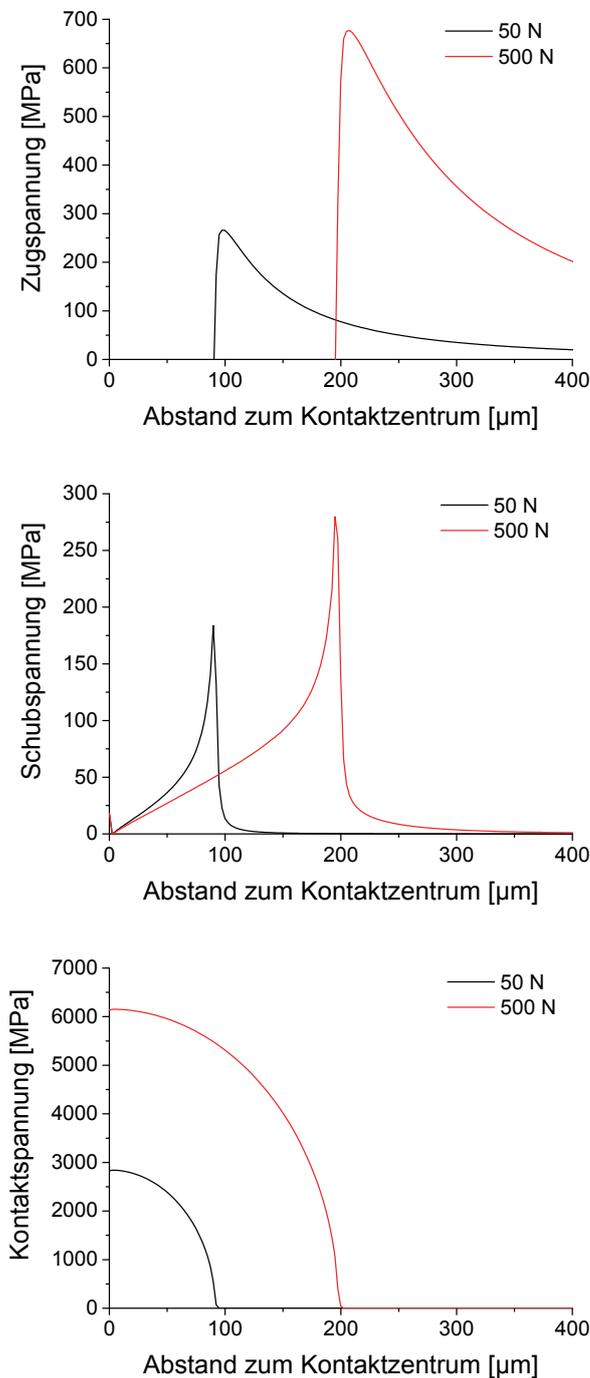


Abbildung 3.4: Oberflächige Spannungszustände in Abhängigkeit vom Abstand zum Eindruckzentrum bei statischer Belastung mit 50 N und 500 N. Oben: Zugspannungen; Mitte: Schubspannungen; Unten: Kontaktspannungen

Im Anschluss an die Versuchsdurchführungen wurden die Tiefen der sichtbaren Eindrücke mit Weißlichtinterferometrie vermessen sowie Kontaktschädigungen und Materialüberträge mit Lichtmikroskopie, REM (Zeiss Supra 40VP, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) und EDX aufgeklärt. Darüber hinaus wurde mit FIB (Zeiss AURIGA 60 CrossBeam Worksta-

tion, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Deutschland) sowohl außerhalb der Kontaktzone als auch an einzelnen, geschädigten Bereichen lokal Material abgetragen, um mögliche kontaktinduzierte Schädigungen unter der sichtbaren Oberfläche identifizieren zu können.

3.2.3 Oszillierende Gleitreibversuche

Oszillierende Gleitreibversuche wurden mit einem Mikrotribometer (Basalt PT, Tetra GmbH, Ilmenau, Deutschland) realisiert. Der Aufbau basiert auf einer Parallelfeder aus Federstahl, einer Faseroptik zur Detektion der Federauslenkung in x- und z-Richtung sowie einem in x-Richtung beweglichen Probenstisch. Für jeden Versuch wurde eine SSiC-Kugel an die Feder geklebt, mit einem auf dem Probenstisch eingespannten Biegebalken aus ZrO₂ in Kontakt gebracht und mit einer definierten Normalkraft, 250 mN, 500 mN oder 750 mN, belastet. Dies geschah bei Raumtemperatur und Umgebungsluft. Durch die oszillierende Bewegung des Probenstisches wurde eine tribologische Belastung auf Kugel und Biegebalken erzeugt. Die Wegstrecke eines Zyklus (Summe aus Hin- und Rückweg) betrug 2 mm, die maximale Gleitgeschwindigkeit in der Mitte der Reibspur lag bei 0,01 m/s. Die Zyklenzahlen waren jeweils 2500, 5000 und 10000, wobei die generierten Normal- und Reibkräfte alle 50 Zyklen aufgezeichnet wurden. Ein exemplarischer Reibkraft-Weg-Verlauf ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

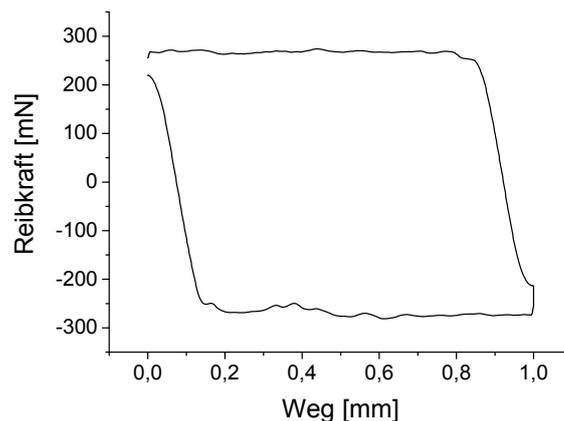


Abbildung 3.5: Exemplarischer Reibkraft-Weg-Verlauf bei oszillierender, gleitender Reibbelastung. Hier: SSiC-Kugel gegen Y-TZP-Platte, $F_N = 750$ mN, Zyklenzahl = 100

Der Kurvenverlauf der Hysterese zeigt einen Vorzeichenwechsel nach einem halben Zyklus, was auf die Richtungsänderung der Bewegung zurückzuführen ist. Dies bedingt eine betragsmäßige Reibkraftabnahme in der Nähe der Wendepunkte. Für die Berechnung des Reibwerts pro Zyklus wurden daher nur die Normal- und Reibkräfte berücksichtigt, die innerhalb des Intervalls zwischen 0,2 mm und 0,8 mm gemessen wurden. Die jeweiligen Reibwerte wurden aus den Beträgen der gemessenen Daten bestimmt und arithmetisch gemittelt. Auf diese Weise lässt sich die Entwicklung des Reibwerts mit steigender Zyklenzahl nachvollziehen. Für die Untersuchungen wurden Biegebalken aus Y-TZP und HY-TZP sowie Biegebalken aus Y-TZP nach hydrothormaler Belastung bei 225 °C und 4 h im Autoklaven verwendet. Die Anzahl der absolvierten Zyklen in Abhängigkeit von der Normalkraft und Keramik sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.4: Aufgebrachte Normalkräfte und Anzahl der Zyklen für die durchgeführten Gleitreibversuche mit Mikrotribometer

Normalkraft	Anzahl Zyklen		
	Y-TZP	HY-TZP	Y-TZP hydr. bel.
250 mN	2500	2500	2500
500 mN	2500	2500	2500
750 mN	2500	2500	2500
	5000	5000	5000
	10000	10000	10000

Auf Grundlage der Berechnungsformeln nach Hamilton [78] lassen sich die generierten mechanischen Spannungen bei definierter Reibung bestimmen. Entsprechend ist in Abbildung 3.6 der aus der Gleitbelastung generierte Normalspannungszustand in x-Richtung (in Bewegungsrichtung) sowie der Schubspannungszustand auf der Oberfläche für verschiedene Reibwerte dargestellt.

Unabhängig von der Größe des Reibwerts liegt die Kontaktzone im Bereich zwischen $22,5 \mu\text{m}$ und $-22,5 \mu\text{m}$. Die Gleitbewegung, in diesem Fall die Bewegung der Kugel in positiver x-Richtung, bewirkt die unsymmetrische ausgeprägte Spannungsverteilung in der Kontaktzone: Die höchsten Zugspannungen bauen sich am Rand der Kontaktzone bei $-22,5 \mu\text{m}$ auf und können bei einem Reibwert von 0,6 auf ca. 750 MPa ansteigen. Im Gegensatz dazu liegen die höchsten Druckspannungen im Bereich $x > 0$, bspw. für einen Reibwert von 0,6 bei $16,5 \mu\text{m}$ und -881 MPa . Im Kontaktzentrum beträgt die mechanische Beanspruchung konstant -562 MPa . Die höchsten Schubspannungen entwickeln sich ebenfalls am Rand der Kontaktzone und liegen bei $-22,5 \mu\text{m}$ und für $\mu = 0,6$ mit ca. 282 MPa deutlich niedriger als die an gleicher Position generierten Zugspannungen. Innerhalb der Kontaktzone ändern die Schubspannungen ihre Richtung, sodass im Kontaktzentrum selbst keine Schubbeanspruchung vorliegt. Bei $22,5 \mu\text{m}$ liegt die Schubbeanspruchung entsprechend bei -282 MPa .

Um den möglichen Einfluss der wasserhaltigen Umgebungsluft auf das tribologische Verhalten auszuschließen, wurden Gleitreibversuche der Reibpartner SSiC und Y-TZP mit einer Normalkraft von 750 mN für 2500 sowie 10000 Zyklen in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Nach den Gleitreibversuchen wurden die Reibspuren mit Weißlichtinterferometrie charakterisiert. In Analogie zu den postexperimentellen Untersuchungen nach den zyklischen Kugeldruckversuchen erfolgte zudem eine Untersuchung der generierten Schädigungen und der Materialüberträge mit Lichtmikroskopie, REM und EDX.

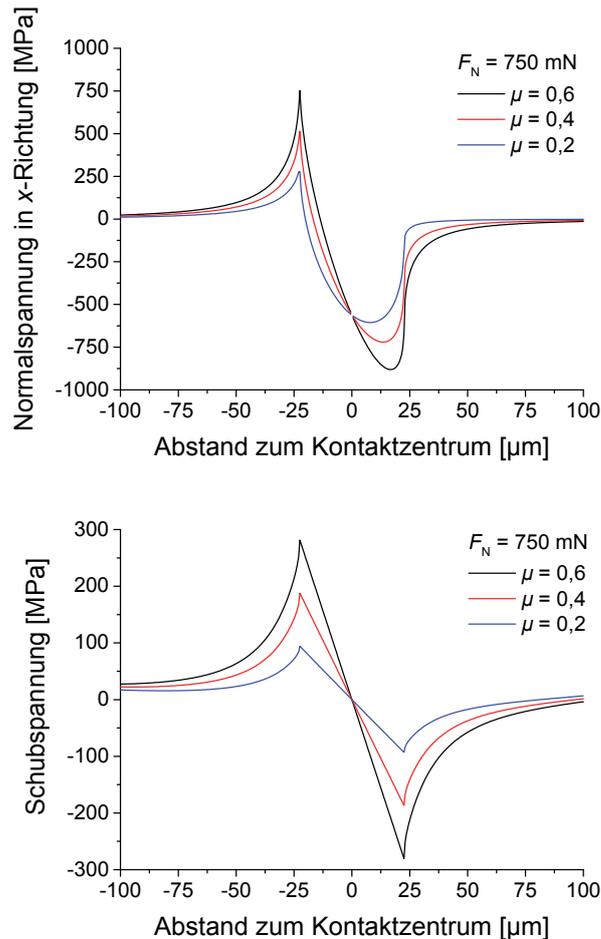


Abbildung 3.6: Spannungsverteilung bei gleitender Reibbelastung mit SSiC-Kugel gegen Y-TZP-Platte für verschiedene Reibwerte. Oben: Normalspannung in x-Richtung; Unten: Schubspannung

3.2.4 Rotierende Gleitreibversuche

Rotierende Gleitreibversuche, sog. Ring-on-Ring-Versuche, erfolgten mit einem stufenlos regelbaren Tribometer (TRM 1000, Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH, Berlin, Deutschland).

Die ZrO_2 -Probenkörper, die Y-TZP-Wälzkörper – mit und ohne vorheriger hydrothormaler Belastung – bzw. die HY-TZP-Platten, wurden auf einer kardanischen Lagerung fixiert und in Kontakt mit den ringförmigen SSiC-Proben gebracht.

Zur Analyse des geschwindigkeitsabhängigen Reibverhaltens des Tribosystems SSiC gegen Y-TZP wurde die Gleitgeschwindigkeit bei konstanter Normalkraft im wässrigen Medium dynamisch verändert. Bei $v = 0$ beginnend, wurde die Geschwindigkeit linear innerhalb von 60 s auf $v = 3 \text{ m/s}$ erhöht, danach für 1 s gehalten und abschließend innerhalb von 60 s wieder auf $v = 0$ reduziert. Insgesamt wurden jeweils 5 solcher Zyklen bei Normalkräften von 50 N, 100 N und 150 N mit einer Probenpaarung durchgeführt, ohne die Kontaktsituation der Reibpartner für die Laständerungen zu lösen. Aus Abbildung 3.7 gehen die eingestellten Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer hervor.

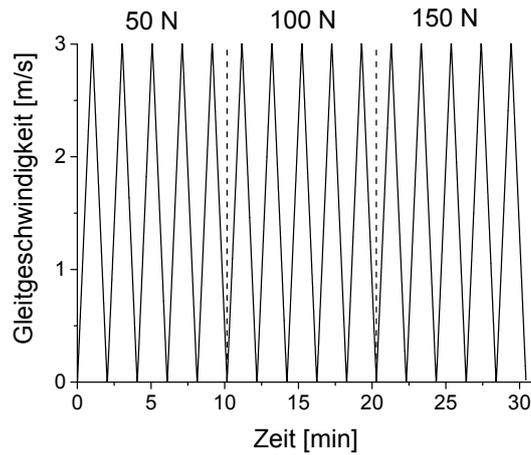


Abbildung 3.7: Gleitgeschwindigkeiten und Prüfkräfte in Abhängigkeit von der Zeit zur Untersuchung des geschwindigkeitsabhängigen Reibverhaltens des Tribosystems SSiC gegen Y-TZP im wässrigen Medium

In nachfolgenden Versuchen wurde eine konstante Gleitgeschwindigkeit von $v = 1$ m/s eingestellt. Die tribologische Belastung wurde durch die Rotation des SSiC-Rings bei definierter Normalkraft eingeleitet. Hierbei wurde zunächst eine Normalkraft von 50 N aufgebracht und diese nach einer Versuchsdauer von 90 min auf 100 N erhöht. Anschließend wurde diese Last erneut 90 min konstant gehalten, in einem nächsten Schritt auf 150 N gebracht und der Versuch nach weiteren 90 min beendet. Abbildung 3.8 zeigt die eingestellten Normalkräfte und die infolgedessen generierten Flächenpressungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

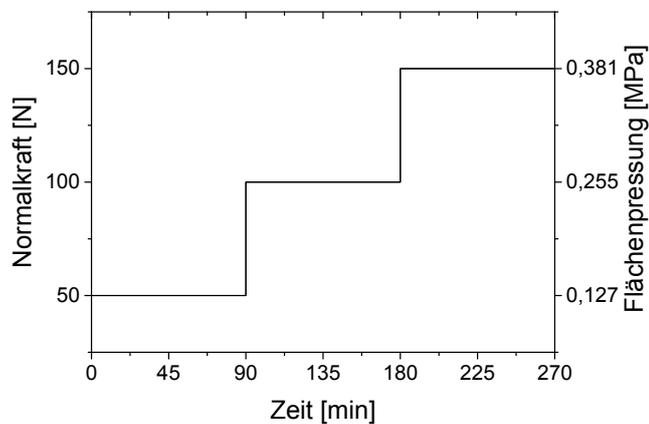


Abbildung 3.8: Eingestellte Normalkraft und Flächenpressung in Abhängigkeit von der Zeit zur Untersuchung des lastabhängigen Reibverhaltens des Tribosystems SSiC gegen Y-TZP im wässrigen Medium

Diese Versuche wurden in einem wässrigen Medium durchgeführt, was die *in-situ*-Verschleißmessung mit ICP-OES (Optima 7000 DV, Perkin Elmer, Waltham, USA) ermöglichte. Im Anschluss an die Versuchsdurchführungen wurden oberflächige Schädigungen und Materialüberträge mit Lichtmikroskopie, REM sowie EDX untersucht.

3.2.5 Untersuchung der Phasenzusammensetzung

Die Phasenzusammensetzungen der ZrO_2 -Proben wurden im polierten Zustand sowie nach hydrothormaler und tribologischer Belastung mit Raman-Spektroskopie (InVia, Renishaw, Gloucestershire, UK) analysiert.

In Abbildung 3.9 sind die Spektren für tetragonales und monoklines Zirkonoxid für einen definierten Wellenzahlenbereich dargestellt. Während das Spektrum des tetragonalen Gefüges zwei charakteristische Raman-Banden bei 147 cm^{-1} und 265 cm^{-1} aufweist (+), hat der Kurvenverlauf des monoklinen Gefüges eine ausgeprägte Doppelbande bei 181 cm^{-1} und 190 cm^{-1} (··). Der mittlere Kurvenverlauf ist einem Mehrphasengefüge zuzuordnen und zeigt entsprechend vier charakteristische Raman-Banden. Folglich steigen mit zunehmendem, monoklinem Phasenanteil die Intensitäten der Frequenzverschiebungen bei 181 cm^{-1} und 190 cm^{-1} , während die Intensität der Signalspitzen, die bei tetragonalem Gefüge auftreten, sinkt.

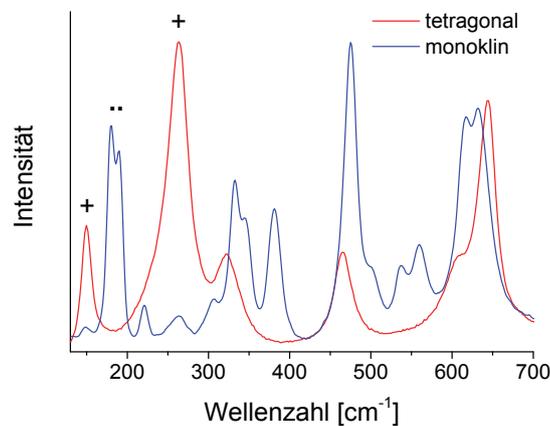


Abbildung 3.9: Raman-Spektren der bei Raumtemperatur metastabilen tetragonalen und stabilen monoklinen Gitterstruktur von ZrO_2 -Keramiken. Die Flächen unter den mit + bzw. ·· gekennzeichneten Raman-Banden werden zur Berechnung des monoklinen Phasenanteils eines Mehrphasengefüges nach Clarke und Adar [79] ausgewertet

Im Wellenzahlenbereich ab 300 cm^{-1} überlappen die tetragonalen und monoklinen Raman-Banden [80]. Aus diesem Grund werden für die Auswertung von Raman-Spektren zur Bestimmung der vorliegenden Phasenanteile lediglich die vier oben genannten, der Gitterstruktur klar zuzuordnenden, Banden verwendet.

Durch einen einfachen, linearen Ansatz, der die Intensitäten I_m^{181} und I_m^{190} der monoklinen Raman-Banden sowie die Intensitäten I_t^{147} und I_t^{265} der tetragonalen Raman-Banden in ein Verhältnis setzt, lässt sich der monokline Phasenanteil f eines mehrphasigen Gefüges berechnen [79]:

$$f = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{k \cdot (I_t^{147} + \delta \cdot I_t^{265}) + I_m^{181} + I_m^{190}} \quad (3.1)$$

Die Vorfaktoren k und δ sind empirisch ermittelte Größen. Der lineare Ansatz mit $k = 0,97$ und $\delta = 1$ geht auf Clarke und Adar [79] zurück.

Es ist zu berücksichtigen, dass das Laserlicht ein undefiniert großes Werkstoffvolumen anregt, d. h. das inelastisch rückgestreute Licht wird in einem nicht klar abzugrenzenden Bereich generiert. In diesem Zusammenhang stellen Presser *et al.* [81] fest, dass die Eindringtiefe des monochromatischen Lichts ins Material von Geräteeinstellungen (wie Objektiv-einstellung und Laserenergie) sowie der Lichtbrechung der Zirkonoxidkeramik abhängt und bis zu mehreren zehn μm betragen kann.

Die notwendige Gitterschwingung der Zirkonoxidkristalle wurde durch einen Nd:YAG (SHG) Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt. Die Raman-Spektren wurden in Anlehnung an Dorn [80, 82] mit definierten Gauß-Lorentz-Kurven angepasst. Die Intensitäten bei 147 cm^{-1} und 265 cm^{-1} sowie 181 cm^{-1} und 190 cm^{-1} entsprachen den angepassten Flächen unter den jeweiligen Raman-Banden. Aufgrund der erläuterten Unzulänglichkeiten der Raman-Spektroskopie im Hinblick auf die undefinierte Tiefenauflösung, wird der monokline Phasenanteil in den weiteren Ausführungen als Phasenintensitätsverhältnis (zwischen monokliner und tetragonaler Phase) bezeichnet. Basierend auf den senkrecht zur Oberfläche der Y-TZP-Proben gemessenen Raman-Spektren, wurden die Phasenintensitätsverhältnisse nach hydrothormaler Belastung im Autoklaven in Anlehnung an Chevalier *et al.* [5] ausgewertet:

Das MAJ-Gesetz in Gleichung (2.14) lässt sich zu einer Geradengleichung umformen:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right) = n \cdot \ln(b) + n \cdot \ln(t) \quad (3.2)$$

In der Auftragung von $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right)$ über $\ln(t)$ entspricht die Geradensteigung dem Avrami-Exponenten n . Mit diesem Wert sowie dem Schnittpunkt mit der Ordinate lässt sich die Reaktionskonstante b bestimmen. Der Arrhenius-Ausdruck aus Gleichung (2.15) kann nach $\ln(b)$ aufgelöst werden:

$$\ln(b) = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(b_0) \quad (3.3)$$

Somit gibt es unter der Annahme, dass die Aktivierungsenergie Q konstant ist, einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln(b)$ und $1/T$. Die Aktivierungsenergie Q sowie der Vorfaktor b_0 , die beide temperaturunabhängig sind, berechnen sich aus der Geradensteigung bzw. dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate.

Das Phasenintensitätsverhältnis wurde im Anschluss an die in Tabelle 3.1 beschriebene Probenpräparation auf den polierten Oberflächen der jeweiligen Probenmaterialien bestimmt. Nach hydrothormaler Belastung erfolgten Raman-spektroskopische Messungen nicht nur senkrecht zur polierten Oberfläche, sondern auch quer dazu auf den entsprechend präparierten Querschliffen sowohl in mikrostrukturell veränderten als auch unveränderten Bereichen. Des Weiteren wurden Raman-Spektren großflächig sowohl auf den Oberflächen von ZrO_2 -Proben nach zyklischen Kugeleindruckversuchen als auch nach Gleitreibversuchen innerhalb und außerhalb der Reibspuren gemessen.

3.2.6 Detektion von Fluoreszenzsignalen und Korrelation mit mechanischen Spannungen

Die Anregung von Cr^{3+} -Ionen mit monochromatischem Licht erzeugt Fluoreszenz dieser Ionen. Sie sind als Verunreinigungen in Al_2O_3 enthalten, welches wiederum in industriell hergestellten ZrO_2 -Keramiken und wie oben beschrieben, auch in den untersuchten Y-TZP- und HY-TZP-Keramiken vorliegt. Abbildung 3.10 zeigt exemplarisch das Fluoreszenzsignal, das auf einer Y-TZP-Oberfläche detektiert wurde.

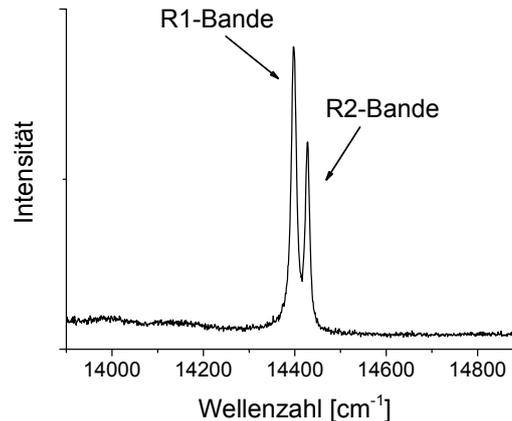


Abbildung 3.10: Auf einer Y-TZP-Oberfläche gemessenes Fluoreszenzspektrum

Aus der Abbildung geht hervor, dass das gemessene Signal durch zwei charakteristische Banden, die R1- und R2-Bande, gekennzeichnet ist. Eine Verschiebung des Fluoreszenzsignals zu niedrigeren oder höheren Wellenzahlen entsteht durch Verzerrungen im Gitter, die wiederum von Eigenspannungen verursacht sein können. Auf dieser Grundlage wurde von Grabner [83] eine Methode entwickelt, um die Eigenspannungen in reinem Al_2O_3 anhand der gemessenen Fluoreszenzsignale bestimmen zu können. Für einen einzelnen Kristall gilt folgende Korrelation zwischen Signalverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ und Spannungszustand σ_{ij} :

$$\Delta\tilde{\nu} = \Pi_{ij} \cdot \sigma_{ij} \quad (3.4)$$

mit Π_{ij} , einem Tensor, der piezospektroskopische Koeffizienten beinhaltet. Aufgrund der Punktsymmetrie des Cr^{3+} -Ions sind die deviatorischen Anteile des Tensors gleich null [84]. Aus diesem Grund können die deviatorischen Spannungsanteile vernachlässigt werden, sodass die Signalverschiebung unabhängig von der Orientierung der Kristallstruktur ist. Daher kann ein Zusammenhang zwischen Signalverschiebung und hydrostatischem Spannungsanteil hergestellt werden. Ma und Clarke [85] entwickelten Gleichung (3.4) weiter zu Gleichung (3.5):

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{3} (\Pi_{11} + \Pi_{22} + \Pi_{33}) \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (3.5)$$

mit den Normalspannungsanteilen σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} . Für den hydrostatischen Spannungszustand gilt $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, sodass der Spannungstensor auf eine skalare Größe σ^A reduziert werden kann. Gleiches gilt für Π_{ij} , der dem Skalar Π_{uni} entspricht.

Infolgedessen gilt folgende lineare Korrelation zwischen der gemessenen Signalverschiebung $\Delta\tilde{\nu}^A$ und der aufgetragenen hydrostatischen Spannung:

$$\Delta\tilde{\nu}^A = \Pi_{\text{Uni}} \cdot \sigma^A \quad (3.6)$$

Bei definierter mechanischer Beanspruchung kann also die detektierte Signalverschiebung eindeutig einem Spannungszustand zugeordnet werden. Aus diesem Grund wurden 4-Punkt-Biegebelastungen an Y-TZP- sowie HY-TZP-Probenkörpern im Raman-Spektroskop durchgeführt, *in-situ* die Fluoreszenzsignale an verschiedenen Positionen der uniaxial beanspruchten Oberfläche gemessen und mit den berechneten lokalen mechanischen Spannungen korreliert. Aus Abbildung 3.11 geht der Aufbau im Raman-Spektroskop sowie eine schematische Darstellung des Spannungszustands im belasteten Biegebalken hervor.

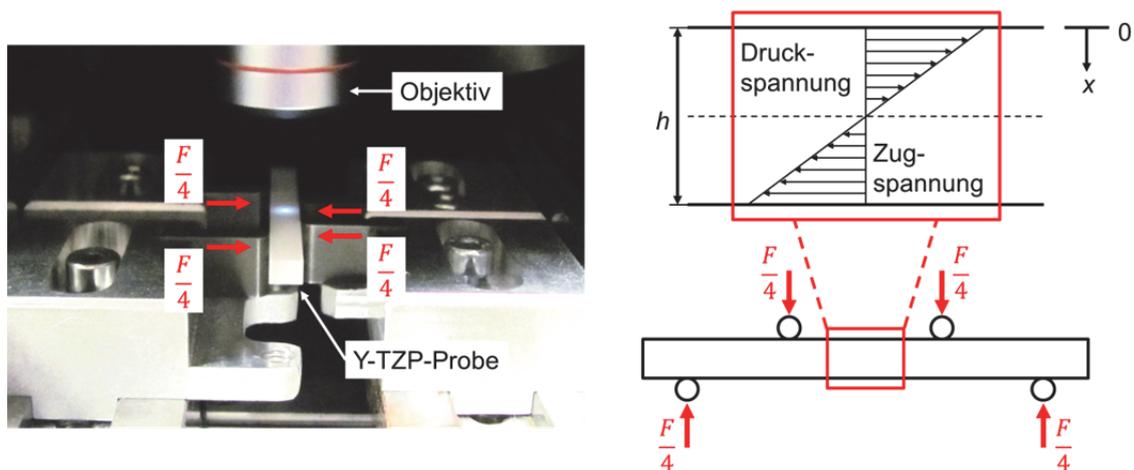


Abbildung 3.11: Links: 4-Punkt-Biegeprüfung im Raman-Spektroskop; Rechts: Schematische Darstellung der belasteten Biegeprobe und der generierten, uniaxialen Spannungen

Die Abbildung zeigt, dass – anders als in der Norm DIN EN 843-1 [86] zur Bestimmung der Biegefestigkeit vorgesehen – die schmale Seite der Biegeprobe im Kontakt mit den Lagern ist. Für die maximale Spannung, die „effektive nominelle Höchstspannung“ [86] an der zugbeanspruchten Oberfläche, gilt somit:

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{3 \cdot F \cdot d}{h \cdot b^2} \quad (3.7)$$

Die mechanische Spannung $\sigma(x)$ an einem beliebigen Punkt x im uniaxial verspannten Bereich berechnet sich nach Gleichung (3.8):

$$\sigma(x) = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{max}}}{b} \cdot x - \sigma_{\text{max}} \quad (3.8)$$

Auf Grundlage der ermittelten Korrelationen zwischen Signalverschiebung und mechanischer Spannung wurden Schlussfolgerungen über oberflächige Spannungen der tribologisch belasteten Y-TZP- und HY-TZP-Proben gezogen. Darüber hinaus wurden Fluoreszenzsignale im Querschliff einer hydrothermal belasteten Probe gemessen.

4 Ergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Untersuchungen dargelegt. Zunächst wird auf die Analyse der Oberflächenbeschaffenheit der ZrO_2 -Probenkörper vor der Durchführung von tribologischen Experimenten eingegangen. Daran anschließend wird die Korrelation zwischen uniaxialen Spannungszustand und Verschiebung des charakteristischen Fluoreszenzsignals bei Y-TZP- und HY-TZP-Keramiken geprüft. Diesen Voruntersuchungen folgen die Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens von ZrO_2 -Probenkörpern nach hydrothormaler Belastung im Autoklaven sowie die Analyse der infolgedessen veränderten mikrostrukturellen und mechanischen Eigenschaften. Als erste tribologische Untersuchung wird die zyklische Belastung der ZrO_2 -Keramiken mit sphärischem SSiC-Prüfkörper bei Umgebungsluft und bei wässriger Umgebung vorgestellt. Infolge der kontinuierlichen Laständerung sowie der unterschiedlichen E-Moduln von Grund- und Gegenkörpern stellt sich hierbei eine Gleitbelastung ein. Anknüpfend an diese Experimente werden die Gleitreibung mit oszillierendem, sphärischem Gegenkörper und niedrigen Lasten < 1 N sowie der dadurch generierte Verschleiß untersucht. Abschließend wird auf die Untersuchung von Tribosystemen aus ZrO_2 und SSiC bei rotierender Gleitreibung eingegangen.

4.1 Oberflächenbeschaffenheit der ZrO_2 -Keramiken

Die auf Grundlage der Messungen mit Weißlichtinterferometrie ermittelten Rauheiten R_a , die Werte für die Standardabweichung der Höhen der Rauheitshügel σ , die Radien der Rauheitshügel β sowie die aus diesen Werten mit Gleichung (2.9) berechneten Plastizitätsindizes Ψ sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Oberflächenbeschaffenheiten der Y-TZP- und HY-TZP-Proben nach der in Tabelle 3.1 aufgeführten Probenpräparation⁹

	Rauheit R_a [nm]	Standardabweichung der Höhen der Rau- heitshügel σ [nm]	Radius der Rauheitshügel β [μ m]	gemittelter Plastizitäts- index Ψ
Y-TZP	2,9	3,7	758 ± 428	0,027
HY-TZP	2,6	3,2	683 ± 400	0,025

Die Plastizitätsindizes $\Psi < 0,6$ lassen somit auf eine elastische Deformation der Asperiten schließen.

Die Raman-spektroskopischen Messungen auf den polierten Oberflächen der verschiedenen ZrO_2 -Proben erbrachten den Nachweis, dass das Gefüge nahezu ausschließlich tetragonal ist. An vereinzelt Messpunkten konnten die für monokline Phase typischen Raman-Banden bei 181 cm^{-1} und 190 cm^{-1} in sehr geringer Intensität detektiert werden. Nach Gleichung (3.1) von Clarke und Adar [79] liegt der monokline Phasenanteil an diesen Stellen lediglich bei bis zu 4 %.

⁹ Die höchsten und niedrigsten 5 % der berechneten Radien der Rauheitshügel wurden bei der Bestimmung der Mittelwerte und Standardabweichungen der Höhen der Rauheitshügel nicht berücksichtigt.

4.2 Korrelation zwischen Fluoreszenzsignal und uniaxialen Spannungszustand

Abbildung 4.1 bringt die durch 4-Punkt-Biegung generierten uniaxialen Spannungen in einen Zusammenhang mit den lokal gemessenen Verschiebungen der charakteristischen R1-Bande.

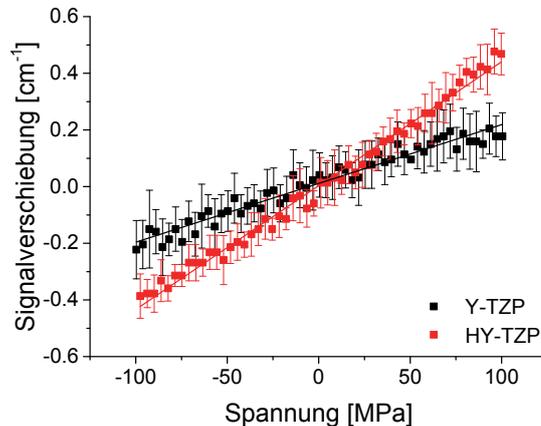


Abbildung 4.1: Berechnete Signalverschiebungen der R1-Banden für Y-TZP und HY-TZP in Abhängigkeit von den durch 4-Punkt-Biegung lokal wirkenden, uniaxialen Spannungen

Die linearen Beziehungen zwischen den Signalverschiebungen und den uniaxialen Spannungen entsprechen den folgenden Gleichungen:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2,07 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}} \cdot \sigma \quad (4.1)$$

mit $R^2 = 0,95$ und $\tilde{\nu}(\sigma = 0) = 14399,4 \text{ cm}^{-1}$ für Y-TZP sowie

$$\Delta\tilde{\nu} = 4,37 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}} \cdot \sigma \quad (4.2)$$

mit $R^2 = 0,99$ und $\tilde{\nu}(\sigma = 0) = 14399,7 \text{ cm}^{-1}$ für HY-TZP.

4.3 Hydrothermale Belastung von Y-TZP-Keramiken im Autoklaven

Die hydrothermale Belastung von Y-TZP bei 225 °C und 4 h wirkt sich auf die Oberflächenbeschaffenheit aus. Der Radius der Rauheitshügel β reduziert sich um ca. 30 % auf $514 \pm 274 \mu\text{m}$ im Vergleich zum Ausgangszustand. Darüber hinaus erhöhen sich sowohl die Rauheit R_a sowie die Standardabweichung der Höhen der Rauheitshügel σ auf 10,3 nm bzw. 13,0 nm. Im Gegensatz dazu kann für HY-TZP nach Lagerung im Wasserdampfmedium keine relevante Änderung der Oberflächenbeschaffenheit festgestellt werden.

Infolge der hydrothermalen Belastung von Y-TZP bilden sich an der Oberfläche mikrostrukturell veränderte Bereiche aus, die sich, wie aus Abbildung 4.2 hervorgeht, mikroskopisch deutlich erkennbar von der Struktur im Werkstoffinneren abgrenzen. Innerhalb dieser Bereiche wurde Phasenumwandlung aktiviert, daher werden diese Bereiche im Folgenden als

Transformationszone sowie deren Übergänge zur tetragonalen Struktur als Transformationsfront bezeichnet.

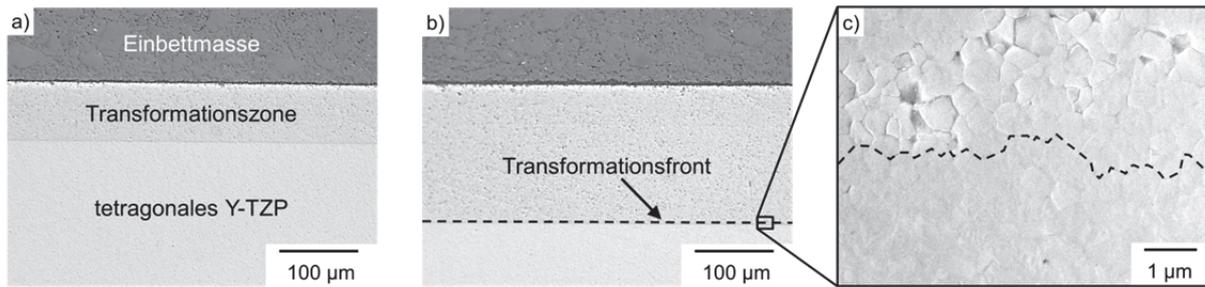


Abbildung 4.2: Mikroskopische Querschnitte von unterschiedlich hydrothermal belasteten Y-TZP-Probenn: a) $T = 175\text{ °C}$, $t = 24\text{ h}$; b) + c) $T = 225\text{ °C}$, $t = 4\text{ h}$

Die Transformationsfront verläuft parallel zur Oberflächenkante der Probe, sodass die Tiefe der Transformationszone exakt bestimmbar ist. Der Vergleich zwischen Abbildung 4.2 a) und Abbildung 4.2 b) zeigt, dass die Zonen unterschiedlich tief sind, was auf die verschiedenen hydrothermalen Belastungsbedingungen als Ursachen der Mikrostrukturveränderungen zurückzuführen ist. Des Weiteren zeigt die REM-Aufnahme in Abbildung 4.2 c), dass die Mikrostruktur der Transformationszone durch aufgeweitete Korngrenzen und Mikrorisse gekennzeichnet ist. Die Grenze zwischen mikrostrukturell veränderter und unveränderter Struktur ist intergranular. Der gestrichelt eingezeichnete Übergang markiert ebenso die Grenze zwischen vollständig umgewandelter und nicht umgewandelter Struktur. Dies wird aus Abbildung 4.3 deutlich, die das Phasenintensitätsverhältnis in verschiedenen Tiefen nach unterschiedlich langer hydrothermalen Belastung von Y-TZP-Probenn bei 200 °C zeigt.

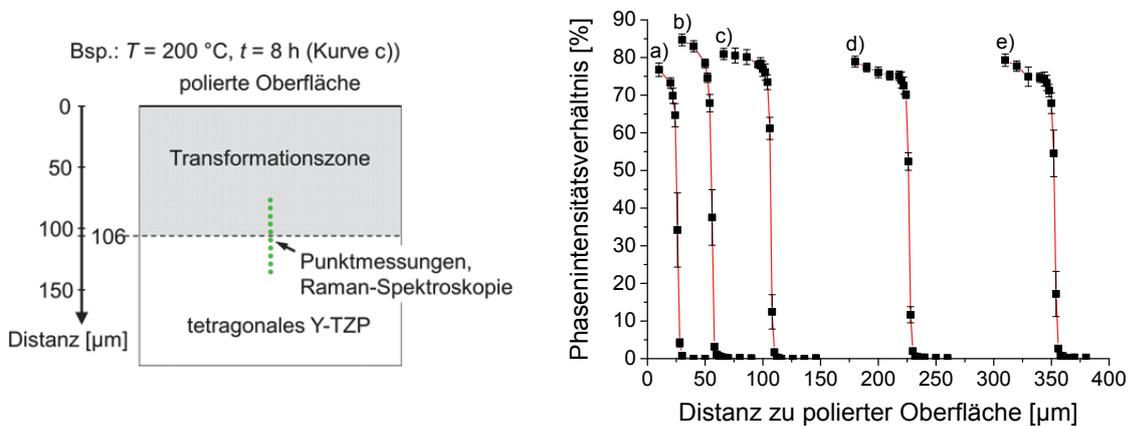


Abbildung 4.3: Links: Schematische Darstellung eines Probenquerschnitts nach hydrothermalen Belastung bei $T = 200\text{ °C}$ und $t = 8\text{ h}$ zur Darstellung der Messpositionen; Rechts: Berechnete Phasenintensitätsverhältnisse für verschiedene Abstände zur Oberfläche nach hydrothermalen Belastung von Y-TZP-Probenn bei $T = 200\text{ °C}$ für: a) $t = 2\text{ h}$; b) $t = 4\text{ h}$; c) $t = 8\text{ h}$; d) $t = 16\text{ h}$; e) $t = 24\text{ h}$

Zum einen zeigen die Kurvenverläufe einen scharfen Übergang des Phasenintensitätsverhältnisses von $f > 70\%$ zu $f = 0\%$ bei definierten Tiefen. Diese Tiefen entsprechen exakt den jeweils mikroskopisch identifizierten Übergängen zwischen mikrostrukturell veränderter

und unveränderter Zone. Zum anderen weisen die sehr hohen Phasenintensitätsverhältnisse innerhalb der veränderten Bereiche auf vollständige Phasenumwandlung hin.

Abbildung 4.4 stellt einen Zusammenhang zwischen den hydrothermalen Belastungsbedingungen und den Tiefen der Transformationszonen in Y-TZP her.

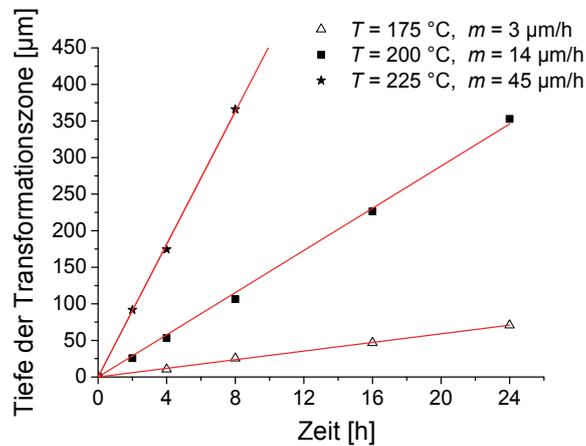


Abbildung 4.4: Auftragung der Tiefen der Transformationszonen in Abhängigkeit von der Dauer der hydrothermalen Belastung für Y-TZP

Zwei wichtige Aspekte gehen aus dieser Darstellung hervor: Erstens, das zeitabhängige Wachstum der Transformationszone ist bei konstanten hydrothermalen Belastungsbedingungen linear. Entsprechend kann das Verhältnis aus Wachstum der Transformationszone (in eine Raumrichtung) und Zeiteinheit, also die Steigung der dargestellten Geraden, als Wachstumsgeschwindigkeit m interpretiert werden. Zweitens, ist diese Wachstumsgeschwindigkeit eine von der Umgebungstemperatur abhängige Größe, die bei höheren Temperaturen vergleichsweise größer ist. Entsprechend beträgt die Wachstumsgeschwindigkeit $3 \mu\text{m/h}$ bei 175 °C sowie $14 \mu\text{m/h}$ bzw. $45 \mu\text{m/h}$ bei 200 °C und 225 °C .

In Analogie zur Auswertung der Raman-Spektren nach Chevalier *et al.* [5], zeigt Abbildung 4.5 die Auftragung von $\ln(\ln(\frac{1}{1-f}))$ über $\ln(t)$. Die Avrami-Exponenten n sowie die Reaktionskonstanten b wurden aus den rot gezeichneten Geraden für jede Temperatur bestimmt und sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Der lineare Zusammenhang zwischen $\ln(b)$ und $1/T$ ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die aus der Geradengleichung ermittelte Aktivierungsenergie Q sowie der präexponentielle Vorfaktor b_0 gehen ebenfalls aus Tabelle 4.2 hervor.

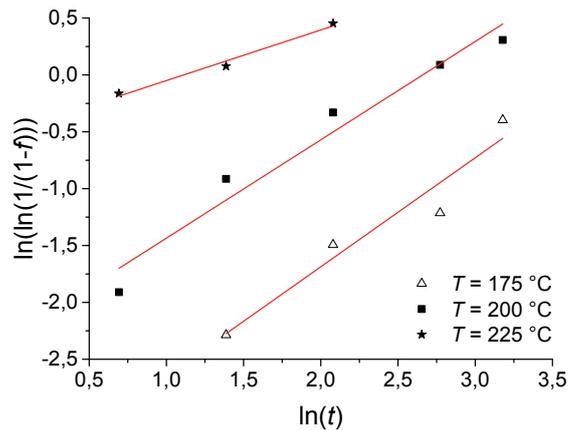


Abbildung 4.5: Auftragung von $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right)$ über $\ln(t)$ zur Bestimmung des Avrami-Exponenten n und $\ln(b)$ für Y-TZP

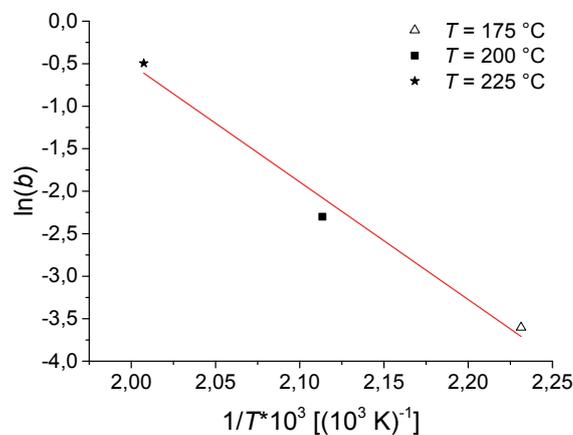


Abbildung 4.6: Auftragung von $\ln(b)$ über $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q des Phasenumwandlungsprozesses für Y-TZP

Tabelle 4.2: Berechnete Avrami-Exponenten n und Reaktionskonstanten b sowie die ermittelte Aktivierungsenergie Q und der präexponentielle Vorfaktor b_0 für Y-TZP und verschiedene Temperaturen T

T [°C]	n [-]	b [1/h]	Q [kJ/mol]	b_0 [1/h]
175	0,96	0,02		
200	0,87	0,07	98,00	$5,68 \times 10^9$
225	0,45	0,33		

Die Phasenintensitätsverhältnisse, die nach verschiedenen hydrothermalen Belastungsbedingungen gemessen wurden, sind in Abbildung 4.7 in Abhängigkeit von der Belastungsdauer dargestellt. Die rot eingezeichneten Korrelationen zwischen Phasenintensitätsverhältnis und Zeit entsprechen MAJ-Gesetzmäßigkeiten, die mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Werten für n und b berechnet wurden.

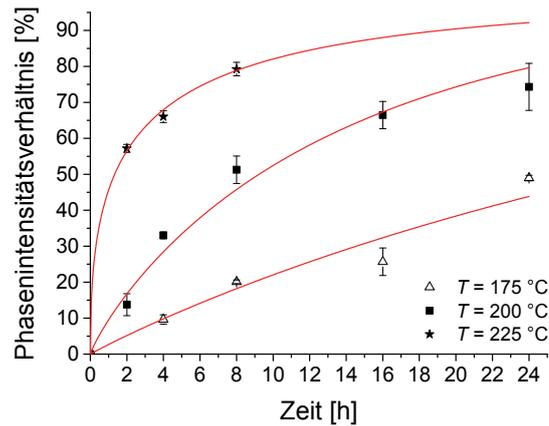


Abbildung 4.7: Auftragung der Phasenintensitätsverhältnisse über der Zeit für Y-TZP nach hydrothormaler Belastung bei 175 °C, 200 °C und 225 °C¹⁰

Die Messergebnisse zeigen für alle drei Temperaturen eine klare Zunahme des jeweiligen Phasenintensitätsverhältnisses mit steigender Belastungsdauer. Darüber hinaus wird aus der Abbildung die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Änderung des Phasenintensitätsverhältnisses deutlich. Diese Änderung ist insbesondere bei geringen Belastungszeiten $t < 4$ h bei 225 °C sehr intensiv, sodass die Steigung der Kurve entsprechend steil ist, während für 175 °C ein vergleichsweise flacherer Kurvenanstieg vorliegt. Mit zunehmender Belastungsdauer nehmen die Steigungen aller Kurven kontinuierlich ab.

Auf Grundlage der in Tabelle 4.2 aufgelisteten Parameter wurden des Weiteren die Belastungsdauern zur Generierung eines Phasenintensitätsverhältnisses von 5 % und 75 % bei gegebener Temperatur berechnet. Die resultierenden ZTU-Kurven zeigt Abbildung 4.8. Die zu erwartenden Phasenintensitätsverhältnisse zwischen zwei Datenpunkten wurden jeweils durch Strecken angenähert. Die Steigungen der beiden Strecken je Phasenintensitätsverhältnis sind in der logarithmischen Darstellung sehr ähnlich.

Das Phasenumwandlungsverhalten von Y-TZP wird mit Abbildung 4.4 sowie Abbildung 4.7 in zwei grundverschiedenen und bereits in Kapitel 2.2 eingeführten Arten, beschrieben: Einerseits, das linear fortschreitende Wachstum einer vollständig umgewandelten Transformationszone in den Werkstoff und andererseits, die einer MAJ-Gesetzmäßigkeit entsprechende Zunahme der umgewandelten Bereiche an der Oberfläche. Beide Ansätze werden in Abbildung 4.9 vereint, die eine Auftragung des Phasenintensitätsverhältnisses, das an der Oberfläche gemessen wurde, über der Tiefe der Transformationszone darstellt. Die gemessenen Phasenintensitätsverhältnisse steigen mit zunehmender Größe der Transformationszone exponentiell an.

¹⁰ Die Messergebnisse für $T = 200$ °C sowie für $T = 175$ °C und $t = 4$ h und 16 h sind bereits in der unveröffentlichten Diplomarbeit „Untersuchung der mechanisch und hydrothermal induzierten Phasenumwandlung in Zirkondioxid-Keramiken“, Universität Siegen, 2012 von Christian Schröder dargestellt worden.

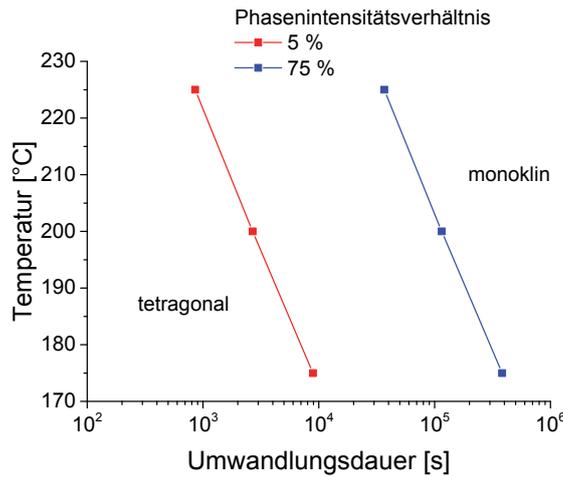


Abbildung 4.8: Auftragung der ZTU-Kurven für Y-TZP im Temperaturintervall von 175 °C bis 225 °C

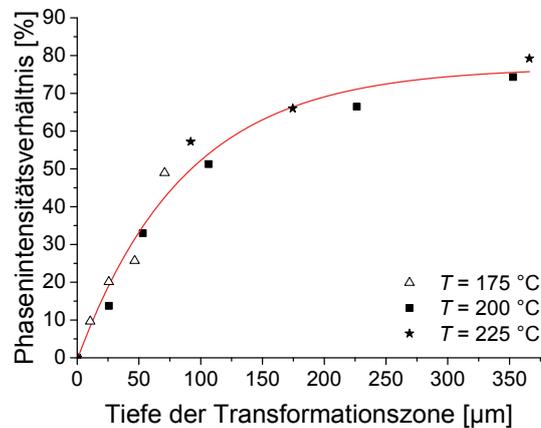


Abbildung 4.9: Auftragung der an den Oberflächen von Y-TZP bestimmten Phasenintensitätsverhältnisse über den jeweils im Querschliff ermittelten Tiefen der Transformationszonen nach hydrothermaler Belastung

Im Gegensatz zu Y-TZP wird eine hydrothermal induzierte Phasenumwandlung bei HY-TZP vollständig unterdrückt. So konnte nach diversen im Autoklaven hergestellten Belastungsbedingungen weder Phasenumwandlung mit Raman-Spektroskopie nachgewiesen noch eine Transformationszone im Querschliff identifiziert werden.

Im Querschliff der bei 225 °C für 4 h hydrothermal belasteten Y-TZP-Probe lässt sich eine lokale Verschiebung der charakteristischen Fluoreszenzsignale hin zu höheren Wellenzahlen in der Transformationszone nachweisen. Unter der Annahme, dass im Abstand von 100 µm bis 150 µm (Abstand von der Oberfläche: 275 µm bis 325 µm) unterhalb der Transformationsfront ein spannungsfreies Keramikgefüge vorliegt, lässt sich der Zusammenhang zwischen Signalverschiebung und Messposition in der in Abbildung 4.10 gezeigten Art und Weise darstellen. Die Signalverschiebung zwischen monokliner Transformationszone und tetragonalem Gefüge beträgt ca. $5,8 \text{ cm}^{-1}$.

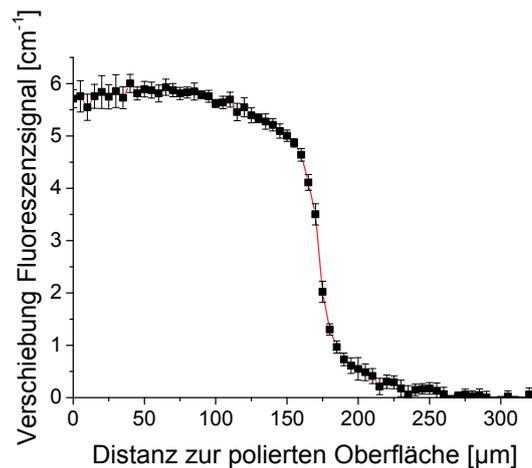


Abbildung 4.10: Gemessene Verschiebung des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit vom Abstand zur polierten Oberfläche einer Y-TZP-Keramik nach hydrothermalen Belastung bei 225 °C und 4 h

Die Werte für Härte, Steifigkeit und effektivem E-Modul, die auf Grundlage von Nanoindentationsversuchen in der Transformationszone sowie in der tetragonalen Struktur berechnet wurden, sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Berechnete Werte für Härte H , Steifigkeit S und effektiven E-Modul E^* nach Nanoindentationsversuchen in der polierten Oberfläche des Querschliffs einer hydrothermal belasteten Y-TZP-Probe

	H [HV 0,5]	S [mN/µm]	E^* [GPa]
Transformationszone	872 (\pm 9,3 GPa)	1286	148,3
Tetragonale Struktur	1535 (\pm 16,4 GPa)	1262	192,6

Die Härte und der effektive E-Modul der Transformationszone sind im Vergleich zur tetragonalen Struktur deutlich reduziert. Ergänzend zeigt Abbildung 4.11 die Kraft-Weg-Verläufe während der Be- und Entlastung der Probe mit pyramidenförmigem Prüfkörper. Die Kurven zeigen in beiden Fällen einen stetigen An- und Abstieg der Prüflast.

Abbildung 4.12 zeigt die exponentielle Abnahme der Makrohärte, die sich infolge einer Intensivierung der hydrothermalen Belastungsbedingungen einstellt. Der Kurvenabfall ist bei niedrigen Belastungsdauern und hohen Temperaturen vergleichsweise stärker ausgeprägt. Alle drei Kurvenverläufe flachen nach bestimmten Zeiten ab. Für eine hydrothermale Belastung bei 200 °C nähert sich die Makrohärte einem Grenzwert von ca. 850 HV 5 an. Bei manchen Vickers-Eindrücken, die in die Probenoberflächen von besonders langer Dauer bei hohen Temperaturen hydrothermal belasteten Proben gemacht wurden, gibt es Materialausbrüche an den Kanten. Ein solcher exemplarischer Härteeindruck ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Aus dieser Abbildung ist des Weiteren zu erkennen, dass die von den Ecken ausgehenden Risse nicht gleichmäßig radial ausgebildet und außerdem unterschiedlich lang sind. Bei HY-TZP ist die Makrohärte nach unterschiedlichen hydrothermalen Belastungen unverändert.

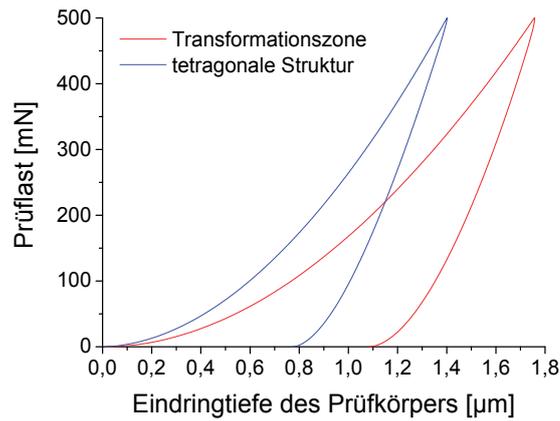


Abbildung 4.11: Gemittelte Be- und Entlastungskurven bei Nanoindentation einer Y-TZP-Probe im Querschliff innerhalb der Transformationszone (rot) sowie in der tetragonalen Struktur (blau) nach hydrothermaler Belastung bei $T = 200\text{ °C}$ und $t = 16\text{ h}$

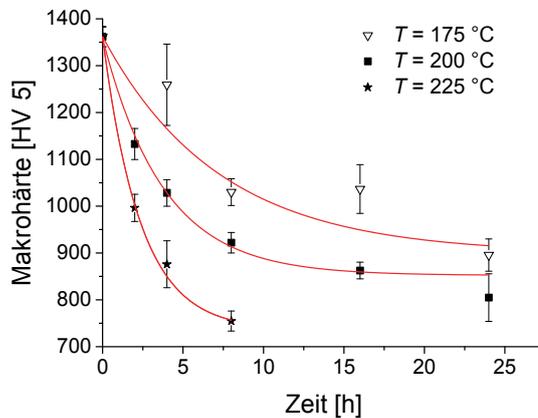


Abbildung 4.12: Entwicklung der Makrohärte von Y-TZP in Abhängigkeit von der Dauer der hydrothermalen Belastung¹¹

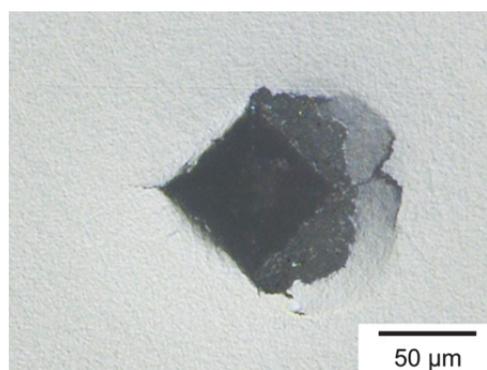


Abbildung 4.13: Materialausbrüche an den Kanten eines Vickers-Eindrucks in der polierten Oberfläche einer bei $T = 225\text{ °C}$ und $t = 8\text{ h}$ hydrothermal belasteten Y-TZP-Probe

¹¹ Die gemessene Makrohärte von Y-TZP im Ausgangszustand sowie die Messergebnisse für $T = 200\text{ °C}$ sind bereits in der unveröffentlichten Diplomarbeit „Untersuchung der mechanisch und hydrothermal induzierten Phasenumwandlung in Zirkondioxid-Keramiken“, Universität Siegen, 2012 von Christian Schröder dargestellt worden.

Zusammenfassung

Die Kinetik der hydrothermal induzierten Phasenumwandlung in Y-TZP lässt sich auf zwei Arten beschreiben: Einerseits wächst die vollständig in monokline Phase umgewandelte Transformationszone von der Oberfläche ins Werkstoffinnere hinein. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser rissbehafteten Zone steigt mit zunehmender Temperatur des hydrothermalen Mediums an. Andererseits lässt sich die zeitabhängige Entwicklung der Phasenumwandlung als Prozess beschreiben, der einer MAJ-Gesetzmäßigkeit folgt. Diese Beschreibung basiert auf Raman-spektroskopischen Messungen an der Probenoberfläche. Die Verknüpfung beider Beschreibungsarten ermöglicht es also mithilfe der Raman-Spektroskopie zerstörungsfrei Rückschlüsse über die Tiefe der Transformationszone zu ziehen. Darüber hinaus wurde eine exponentielle Abnahme der Makrohärte mit zunehmender Belastungsdauer nachgewiesen. Die hydrothermale Belastung der feinkörnigen HY-TZP-Keramik aktiviert keine Phasenumwandlung.

4.4 Zyklische Kontaktbelastung

Sowohl bei Versuchsdurchführung in Umgebungsluft als auch im wässrigen Medium erzeugt die zyklische Belastung mit SSiC-Kugel eine Deformation der ZrO_2 -Oberfläche. Während bei Y-TZP und HY-TZP nach verschiedenen Zyklenzahlen eine kalottenförmige, plastische Deformation mit einer maximalen Tiefe von lediglich 15 ± 5 nm entsteht, gibt es auf der Oberfläche der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Probe jeweils einen verbleibenden Eindruck mit einer Tiefe von ca. 3 μ m. Abbildung 4.14 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen der jeweiligen Eindrücke nach Versuchsdurchführung bei Umgebungsluft.

Nicht nur die Eindrucktiefen sind auf den Oberflächen der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik vergleichsweise größer, sondern auch die jeweiligen Kontaktzonen selbst: Während der berechnete Radius der Kontaktzone bei 500 N für Y-TZP bei 197,1 μ m liegt, ist der gemessene Radius auf der hydrothermal belasteten Oberfläche ca. 261 μ m groß.

Aus den jeweiligen Ansichten für Y-TZP wird deutlich, dass sich Kontaktschädigungen innerhalb des ringförmigen Gleitbereichs ausbilden, während der Haftbereich auch nach hohen Zyklenzahlen keine derartigen Schädigungen aufweist. Die Menge bzw. Größe der Schädigungen nimmt mit steigender Zyklenzahl zu. Abbildung 4.15 zeigt exemplarisch eine vergrößerte Aufnahme eines durch zyklischen Kontakt geschädigten Bereichs. Das Schädigungsbild zeigt unregelmäßig verteilte und unterschiedlich große Mikroausbrüche, die auf Oberflächenermüdung hinweisen. Darüber hinaus lassen sich dunkle, oberflächige Phasenabscheidungen detektieren, die sich bevorzugt in der Nähe der Mikroausbrüche anlagern. Die EDX-Analyse offenbart, dass die Si- und O-Konzentrationen auf den Abscheidungen signifikant erhöht sind im Vergleich zu Bereichen, in denen keine Abscheidungen vorliegen. Die Abscheidungen resultieren somit von abgeriebenen Partikeln der SSiC-Kugel.

Für das Schädigungsverhalten von HY-TZP nach zyklischer Indentation gilt qualitativ das bereits für Y-TZP Gesagte. Es ist jedoch festzustellen, dass die Größe und Menge der kontaktgeschädigten Bereiche sowie der Bereiche, in denen sich Abriebpartikel der Kugel anhaften, insbesondere nach 5×10^6 Zyklen vergleichsweise etwas geringer ausfällt. Im Unterschied zu Y-TZP ist des Weiteren zu erkennen, dass bei HY-TZP nach 5×10^6 Zyklen ein ringförmiger Schädigungsbereich am äußeren Rand der maximalen Kontaktzone vorliegt. Diese Struktur geht aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.16 deutlicher hervor.

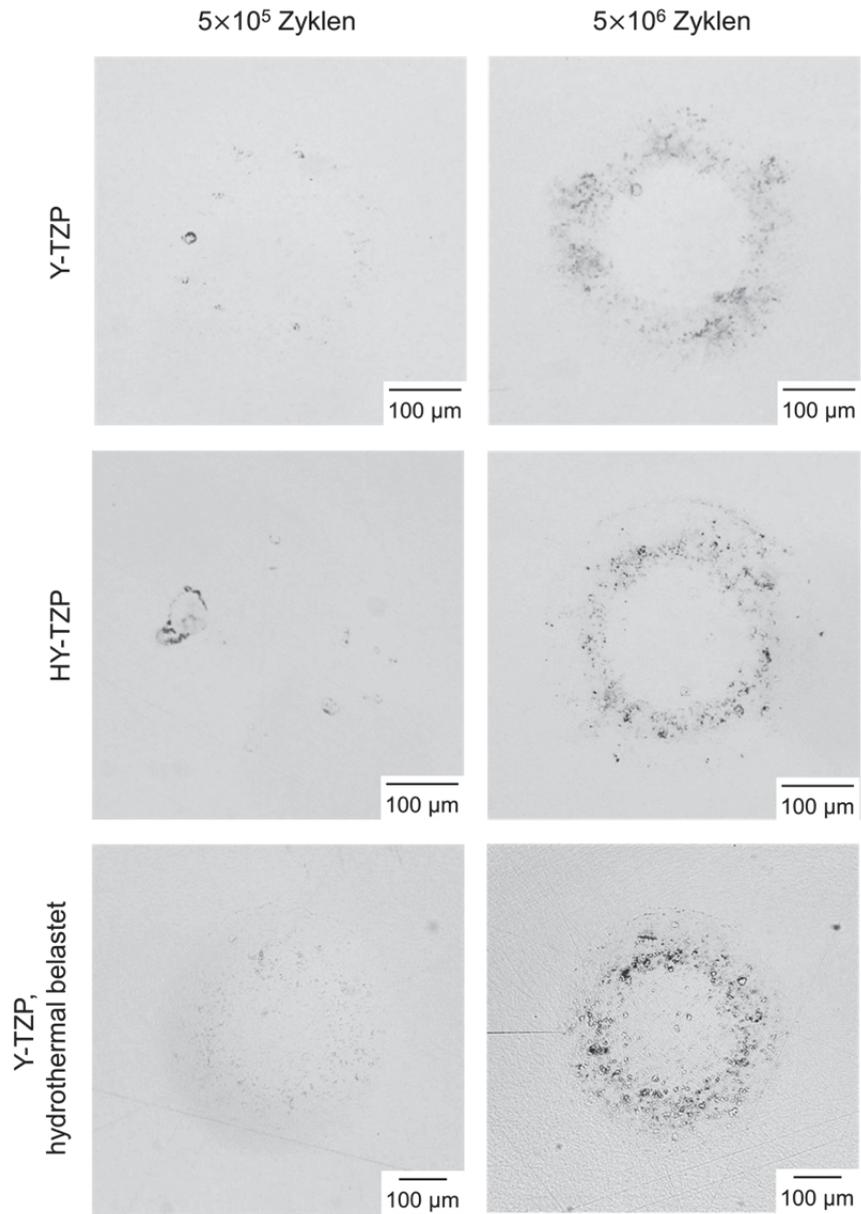


Abbildung 4.14: Kontaktzonen in den ZrO_2 -Keramiken nach zyklischem Kugeleindruck und Versuchsdurchführung ohne wässriges Umgebungsmedium

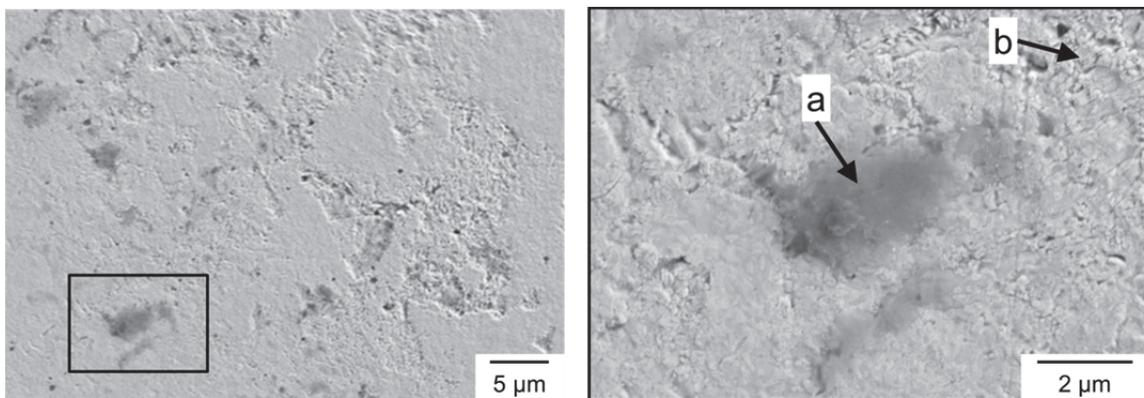


Abbildung 4.15: Verschleiß nach zyklischer Belastung von Y-TZP: a) tribochemischer Verschleiß und b) Oberflächenzerrüttung innerhalb des Gleitbereichs

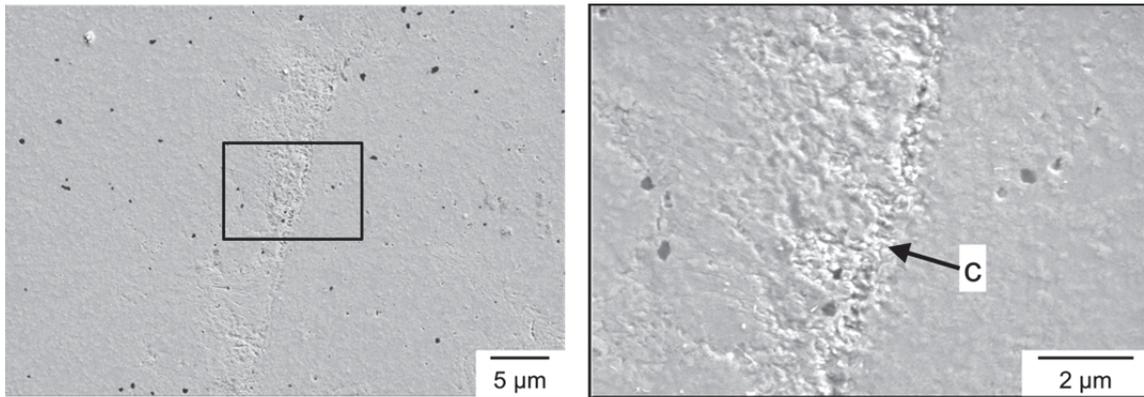


Abbildung 4.16: Verschleiß nach zyklischer Belastung von HY-TZP: c) ringförmige Schädigung am äußeren Rand der Kontaktzone

Wie aus der vergrößerten Aufnahme hervorgeht, ist die Oberflächenzerrüttung in diesem Bereich stark intensiviert. Ein oberflächiger Makroriss ist jedoch nicht eindeutig zu erkennen.

Die zyklische Belastung der hydrothermal vorgeschädigten Y-TZP-Oberfläche führt mit steigender Zyklenzahl ebenfalls zu einer Akkumulation der Schadensereignisse innerhalb des Gleitbereichs. Abbildung 4.17 zeigt lokal angehobene Körner sowie Kornausbrüche bzw. Delamination der Oberfläche als resultierende Schadensmechanismen.

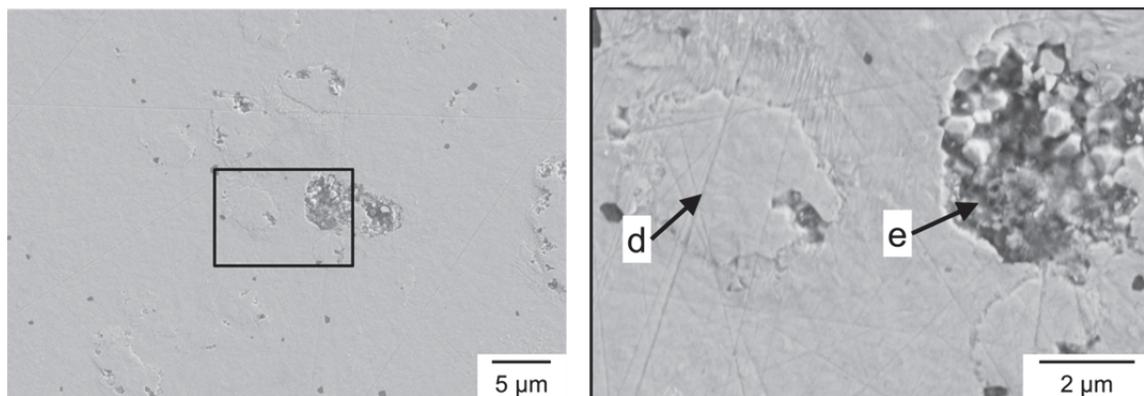


Abbildung 4.17: Verschleiß nach zyklischer Belastung von Y-TZP, hydrothermal belastet: d) lokale Anhebung und e) Ausbruch von oberflächennahen Körnern/Delamination innerhalb des Gleitbereichs

Des Weiteren lassen sich tribochemischer Verschleiß und Oberflächenzerrüttungen sowie, ähnlich wie bei HY-TZP nach 5×10^6 Zyklen, die bereichsweise Ausbildung einer ringförmigen Schädigung am äußeren Rand der Kontaktzone feststellen.

Ergänzend zur Analyse der Kontaktschädigungen an den Oberflächen erlauben die in Abbildung 4.18 gezeigten FIB-Schnitte eine Bewertung der Mikrostruktur unter der Oberfläche. Vor der zyklischen Kontaktbelastung weisen vereinzelte oberflächennahe Körner der Y-TZP-Keramik eine Lamellenstruktur auf. Sie sind in der Abbildung mit einer weiß gestrichelten Linie von dem darunterliegenden homogenen Gefüge abgegrenzt. Vergleichbar unterschiedliche Kornstrukturen liegen bei HY-TZP nicht vor. Im Gegensatz dazu hat die hydrothermal belastete Y-TZP-Keramik im gesamten Bildausschnitt Körner, die lamellar strukturiert sind. Zudem sind einige geöffnete Korngrenzen erkennbar, die weitestgehend parallel zur Oberfläche orientiert sind. Nach der zyklischen Kontaktbelastung gibt es bei den Varianten Y-TZP

und HY-TZP bereichsweise lamellar strukturierte Körner in den oberen Kornlagen. Bei Y-TZP liegen diese Kornstrukturen bis zu einer Tiefe von ca. 3 μm unter der Oberfläche und damit vergleichsweise tiefer als bei HY-TZP. Makrorissbildung ist anhand der Darstellungen für beide Materialien auszuschließen. Insbesondere für HY-TZP können in der Nähe der Oberfläche lokal geöffnete, parallel zur Oberfläche verlaufende Korngrenzen detektiert werden. Im Inneren der Transformationszone der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik sind die Körner, wie auch schon vor der Kontaktbelastung überwiegend lamellar strukturiert. In Analogie zu den beiden Keramiken im Ausgangszustand gibt es geöffnete Korngrenzen. Diese sind jedoch nicht nur separiert voneinander im Gefüge, sondern zusammenhängend entlang mehrerer Körner.

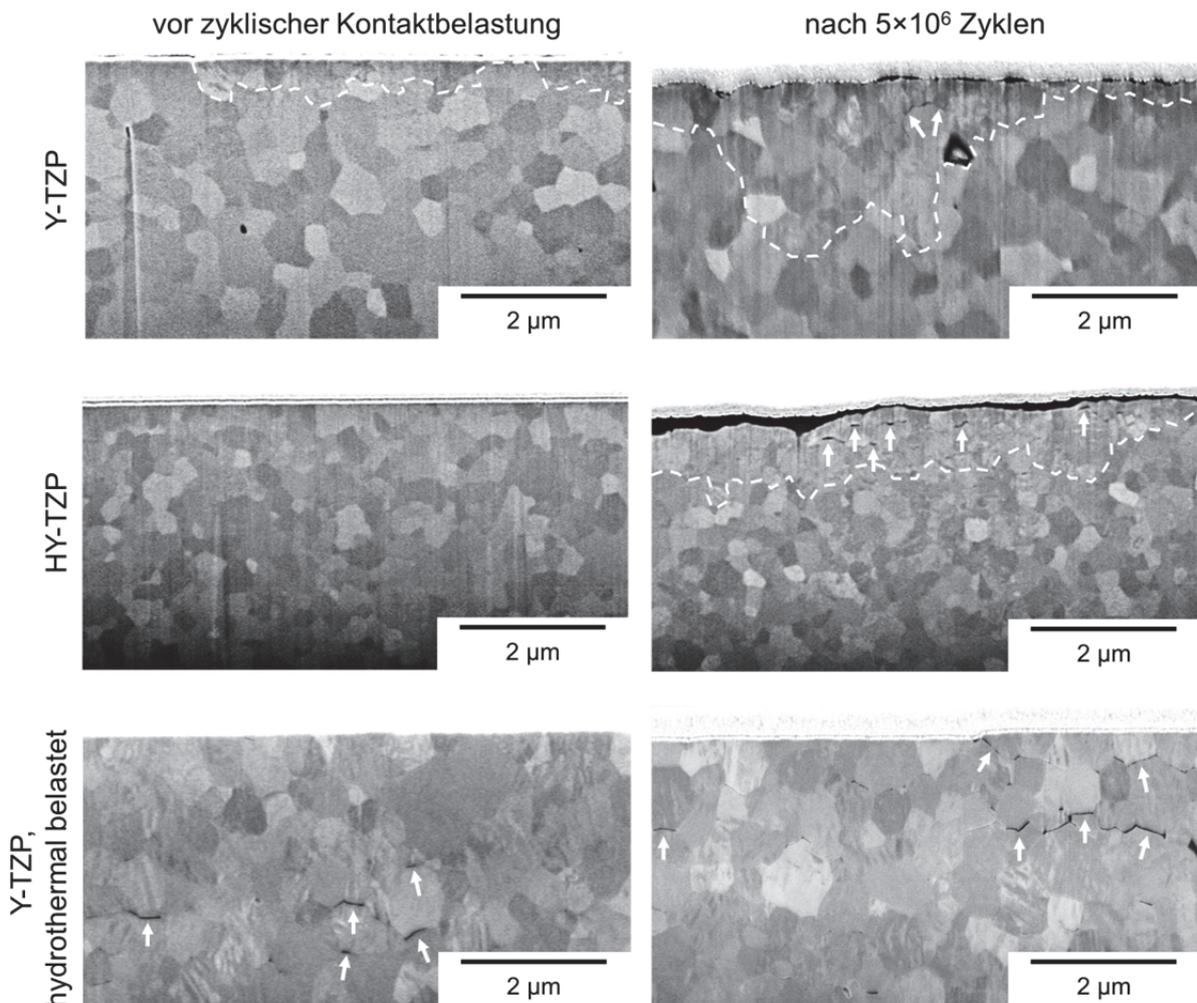


Abbildung 4.18: Mikrostruktur der ZrO_2 -Probenmaterialien unter der Oberfläche vor (links) und nach (rechts) zyklischer Kontaktbelastung mit sphärischem Prüfkörper bei Raumtemperatur

Raman-Spektroskopie erbrachte den Nachweis, dass im Haftbereich und in sonstigen Bereichen außerhalb der Kontaktzone überwiegend tetragonales Gefüge vorliegt. Die Umwandlung in die monokline Phase findet bevorzugt lokal innerhalb des Gleitbereichs statt. In Abbildung 4.19 ist entsprechend die Verteilung der berechneten Phasenintensitätsverhältnisse in einem exemplarischen Ausschnitt des Gleitbereichs dargestellt. Aus Abbildung 4.20 gehen die gemessenen Raman-Spektren an ausgewählten Positionen hervor.

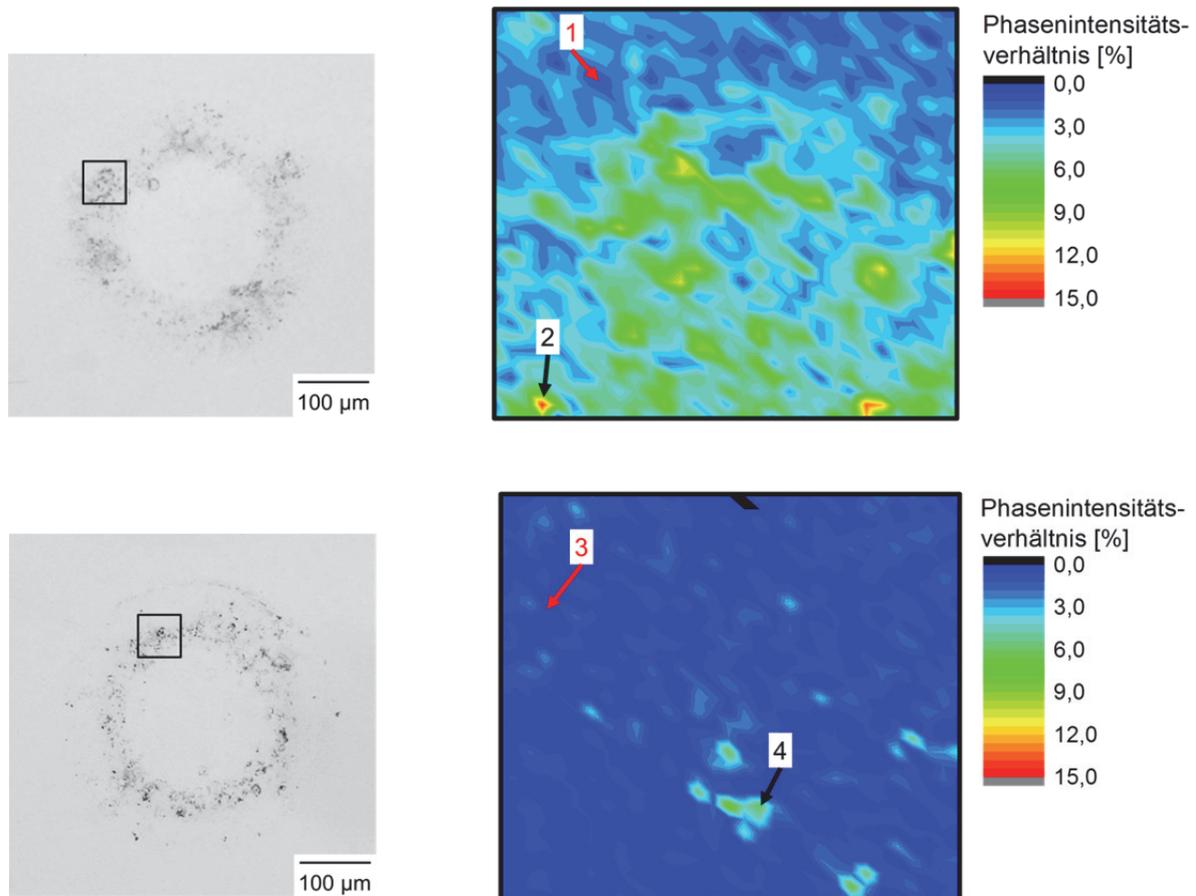


Abbildung 4.19: Berechnete Phasenintensitätsverhältnisse im Bereich einer Kontakt-schädigung nach zyklischer Belastung mit 500 N und 5×10^6 Zyklen. Oben: Y-TZP; Unten: HY-TZP

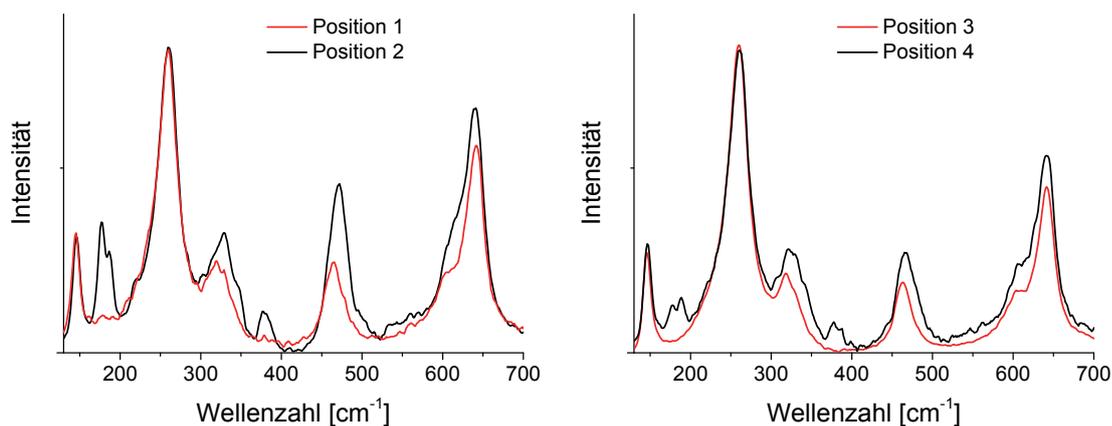


Abbildung 4.20: Exemplarische Raman-Spektren nach zyklischer Belastung mit 500 N und 5×10^6 Zyklen. Position 1 und 2: Y-TZP; Position 3 und 4: HY-TZP

Die Stellen, in denen Phasenumwandlung detektiert werden kann, stimmen mit den Positionen von Kontakt-schädigungen überein. So weisen die gemessenen Spektren insbesondere an den Positionen 2 und 4 auf ein Mehrphasengefüge hin. Mitunter sind die aus den Spektren ermittelten Phasenintensitätsverhältnisse in einem kontaktgeschädigten Bereich lokal sehr unterschiedlich und können für Y-TZP bis zu 14 % betragen. Unter Berücksichtigung des in Abbildung 4.9 dargestellten Kurvenverlaufs entspricht dieses Phasenintensitätsverhältnis einer Umwandlungstiefe von ca. 18 µm. Im Gleitbereich der zyklisch belasteten HY-

TZP-Keramik lässt sich ebenfalls Phasenumwandlung nachweisen. Die Anzahl der umgewandelten Bereiche sowie die Intensität der Umwandlung sind allerdings vergleichsweise niedriger. Die maximalen Phasenintensitätsverhältnisse betragen 8 %.

Aus Abbildung 4.21 gehen die Resultate der Fluoreszenzmessungen in kontaktgeschädigten Bereichen hervor. Die Positionen der R1-Banden, die auf der Y-TZP-Keramik gemessen wurden, unterscheiden sich voneinander und schwanken im Messbereich innerhalb von $0,8 \text{ cm}^{-1}$, was lokalen Unterschieden des uniaxialen Spannungszustands von ca. 390 MPa entsprechen. Tendenziell ist festzustellen, dass niedrige Wellenzahlen in stärker umgewandelten Bereichen detektiert werden, während höhere Wellenzahlen in eher nicht umgewandelten Bereichen vorliegen. Berücksichtigt man die Position der R1-Bande im spannungsfreien Zustand ($14399,4 \text{ cm}^{-1}$) und vergleicht diese mit dem niedrigsten gemessenen Wert innerhalb des Messbereichs ($14398,5 \text{ cm}^{-1}$), dann wäre von einer lokalen Spannungsreduktion in der Größenordnung von ca. 435 MPa auszugehen.

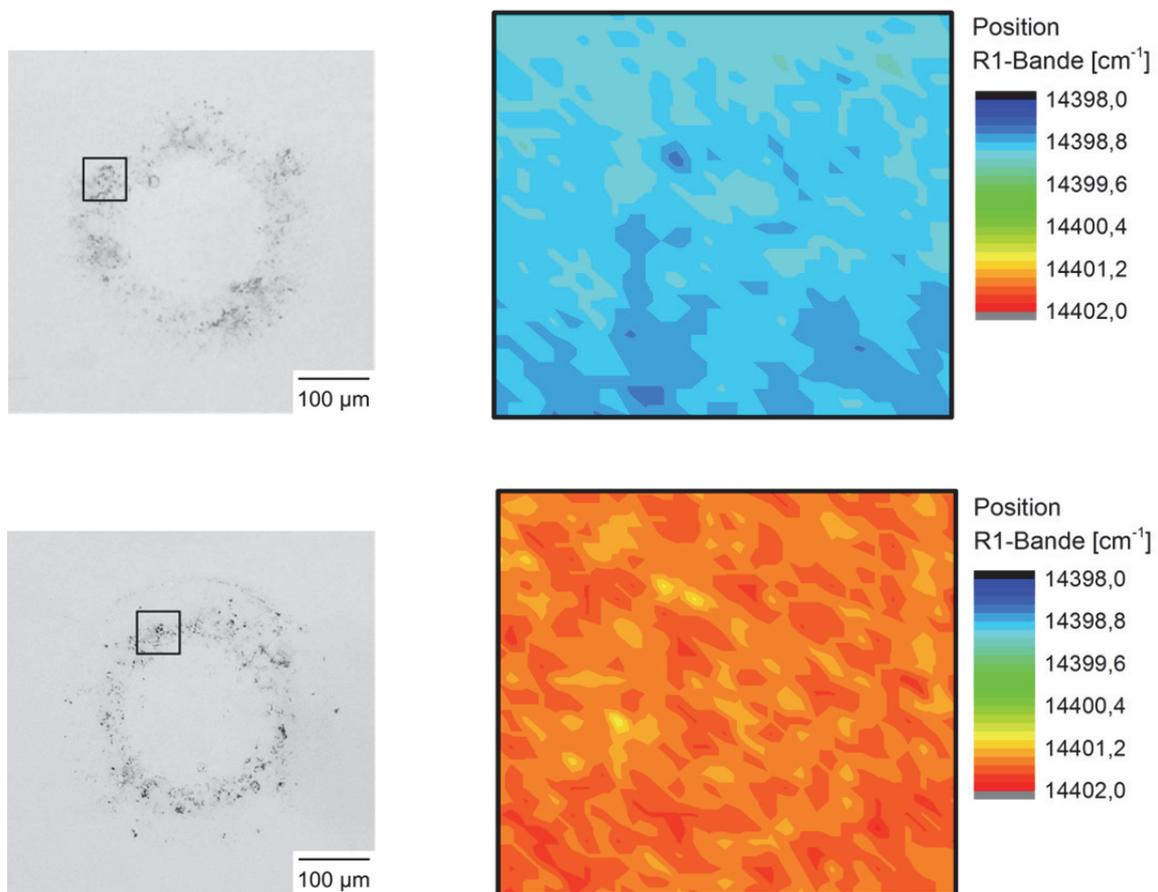


Abbildung 4.21: Gemessene Verschiebungen der charakteristischen R1-Banden nach zyklischer Belastung mit 500 N und 5×10^6 Zyklen. Oben: Y-TZP; Unten: HY-TZP

Die gemessenen Banden-Positionen auf der HY-TZP-Oberfläche, die absolut zu vergleichsweise höheren Wellenzahlen verschoben sind, variieren innerhalb eines Wellenzahlenbereichs von $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Unter Berücksichtigung des vergleichsweise größeren piezospektroskopischen Koeffizienten Π_{uni} dieses feinkörnigeren Materials nach Gleichung (4.2) liegt ein Spannungsunterschied von ca. 230 MPa vor. Aus dem Vergleich zwischen der Bandenposi-

tion im mechanisch unbelasteten Zustand ($14399,7 \text{ cm}^{-1}$) und der niedrigsten gemessenen Wellenzahl ($14400,9 \text{ cm}^{-1}$) beträgt die Spannungserhöhung ca. 275 MPa.

In Abbildung 4.22 sind die ZrO_2 -Oberflächen nach zyklischem Kugeleindruck im wässrigen Umgebungsmedium dargestellt. Bei allen drei Materialvarianten ist die Schädigung innerhalb des Gleitbereichs weniger intensiv ausgeprägt wie nach den Versuchen ohne wässriges Medium. Die Schädigungsmechanismen unterscheiden sich im Vergleich zum trockenen Fall jedoch nicht. Die ringförmige Schädigung am Rand der Kontaktzone bei HY-TZP und der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik tritt deutlicher hervor.

Abbildung 4.23 zeigt die entsprechenden mikrostrukturellen Beschaffenheiten von Y-TZP und HY-TZP unter der Oberfläche. Wie schon oben beschrieben, sind bei Y-TZP im Gegensatz zu HY-TZP vor der Versuchsdurchführung vereinzelt lamellar strukturierte Körner unmittelbar an der Oberfläche zu erkennen. Nach der Kontaktbelastung mit 5×10^6 Zyklen gibt es derartige Körner bei beiden Materialien in den obersten Kornlagen, wobei die Ausdehnung der lamellaren Mikrostruktur bei Y-TZP erneut größer ist als bei HY-TZP. Im Vergleich zu den Versuchen bei Umgebungsluft sind diese Bereiche jedoch kleiner.

Für die berechneten Phasenintensitätsverhältnisse in der Kontaktzone gilt prinzipiell das Gleiche: In der Nähe von lokalen Zerrüttungen kann anhand der Raman-Spektren eine Umwandlung in monoklines Gefüge nachgewiesen werden, jedoch ist die Intensität im Vergleich zu den in Abbildung 4.19 dargestellten Resultaten wesentlich geringer.

Zusammenfassung

Die jeweiligen Mikrostrukturen der ZrO_2 -Keramiken beeinflussen das Schädigungs- bzw. Phasenumwandlungsverhalten nach zyklischer Kontaktbelastung: Während die grobkörnigere Y-TZP-Keramik eine intensivere Oberflächenzerrüttung und Phasenumwandlung entwickelt, bilden sich bei der feinkörnigen HY-TZP-Keramik vermehrt Mikrorisse unter der Oberfläche, Schädigungen im mechanisch hoch beanspruchten Rand der Kontaktzone sowie monokline Phasenanteile in geringerer Intensität aus. Die zyklische Kontaktbelastung der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik hat wiederum den Ausbruch von oberflächennahen Körnern zur Folge. Auf den Oberflächen der ZrO_2 -Keramiken lagert sich zudem tribochemischer Verschleiß in Form von SiO_x ab. Die Intensitäten der Zerrüttungserscheinungen, der tribochemischen Ablagerungen sowie der aktivierten Phasenumwandlung sinken bei Verwendung eines wässrigen Umgebungsmediums.

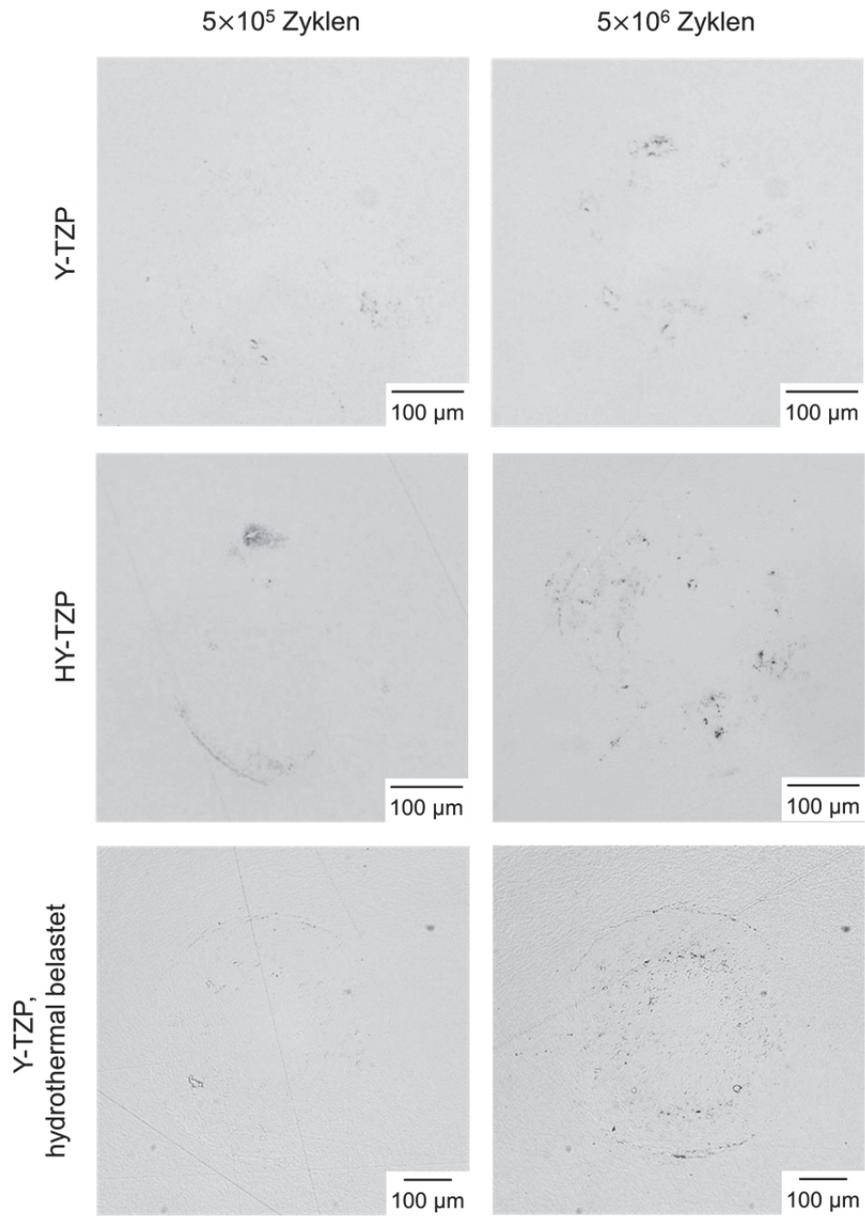


Abbildung 4.22: Kontaktzonen in den ZrO₂-Keramiken nach zyklischem Kugeleindruck und Versuchsdurchführung mit wässrigem Umgebungsmedium

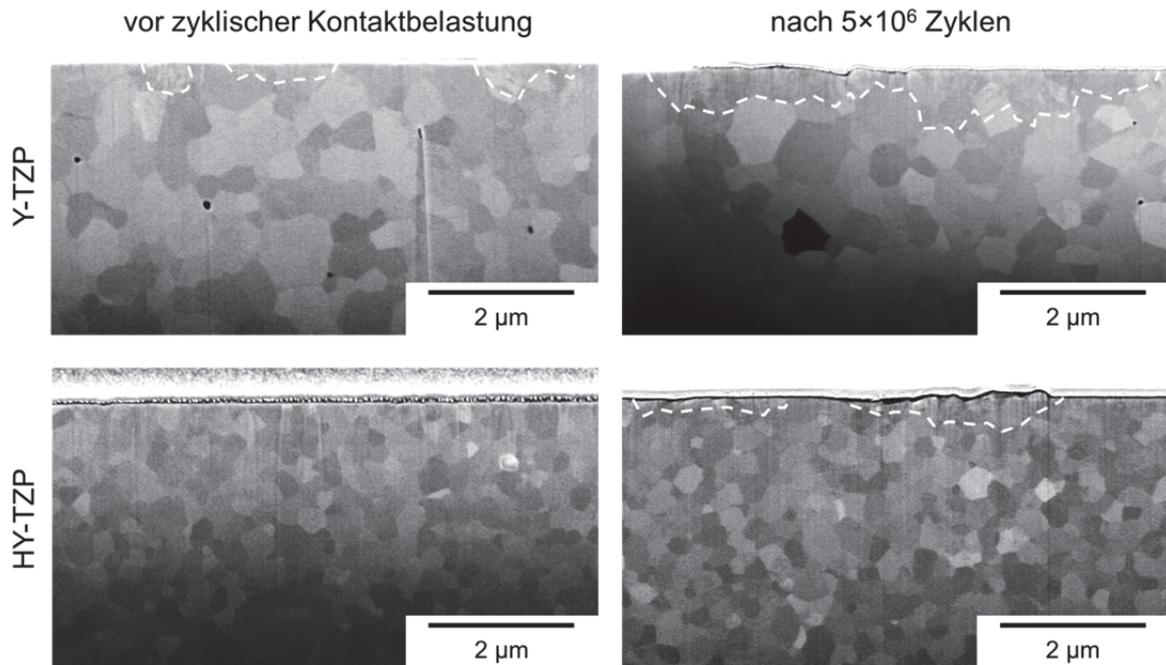


Abbildung 4.23: Mikrostruktur der ZrO_2 -Probenmaterialien unter der Oberfläche vor (links) und nach (rechts) zyklischer Kontaktbelastung mit sphärischem Prüfkörper im wässrigen Medium

4.5 Oszillierende Gleitreibung

Die Reibverhalten der drei untersuchten Materialpaarungen – SSiC-Kugel als Grundkörper und jeweils Y-TZP, HY-TZP sowie Y-TZP nach vorheriger hydrothormaler Belastung als Gegenkörper – sind bei oszillierender Gleitbewegung und einer Normalkraft von 250 mN, 500 mN und 750 mN in Abbildung 4.24, Abbildung 4.25 und Abbildung 4.27 dargestellt¹². Außerdem sind den jeweiligen Abbildungen die zugehörigen, lichtmikroskopisch aufgenommenen Reibspuren nach 2500 Zyklen zu entnehmen.

Zu Beginn der Reibbelastung, bis ca. 250 Zyklen, steigen die Reibwerte für die Tribosysteme mit Y-TZP und HY-TZP als Gegenkörper stark an und erreichen bei ca. 0,47 ihren Höhepunkt. Bei fortgesetzter Reibbelastung sinken die Reibwerte und erreichen schließlich ca. 0,4 für Y-TZP bzw. 0,3 für HY-TZP nach 2500 Zyklen. Das Tribosystem mit hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Keramik als Gegenkörper hat wiederum den höchsten Reibwert nach 500 Zyklen bei ca. 0,57. Der Reibwert sinkt im weiteren Verlauf kontinuierlich auf 0,4 ab. Auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen sind die Reibspuren gut zu erkennen. Insbesondere die Reibspur auf der Y-TZP-Oberfläche ist aufgrund dunkler, parallel zur Gleitrichtung verlaufender Strukturen deutlich von unbelasteten Bereichen unterscheidbar. Die Tiefen der Reibspuren betragen in allen drei Fällen ca. 40 nm.

Bei einer Normalkraft von 500 mN zeigt sich bei allen Tribosystemen ein qualitativ ähnliches Reibverhalten, welches durch einen anfänglichen Anstieg des Reibwerts bis ca. 0,45 gekennzeichnet ist und der im weiteren Verlauf nahezu konstant gehalten wird. Aufgrund der bereits oben erwähnten schwarzen Strukturen, sind die Reibspuren optisch gut erkennbar.

¹² Die aus den oszillierenden Gleitreibversuchen gewonnenen Rohdaten sind im Anhang B dieser Arbeit aufgeführt.

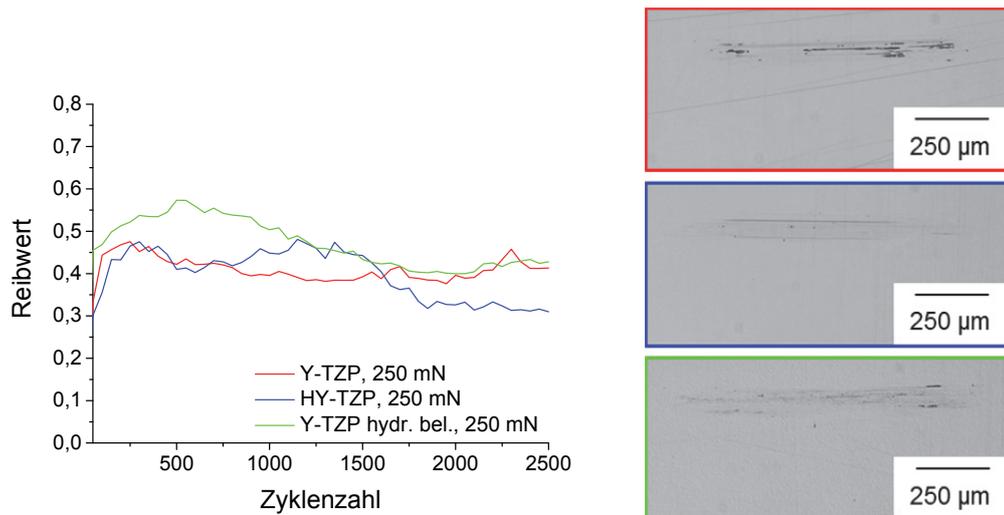


Abbildung 4.24: Reibverhalten der drei SSiC/ZrO₂-Tribosysteme bei oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 250 mN; Lichtmikroskopaufnahmen der jeweiligen Reibspuren nach 2500 Zyklen

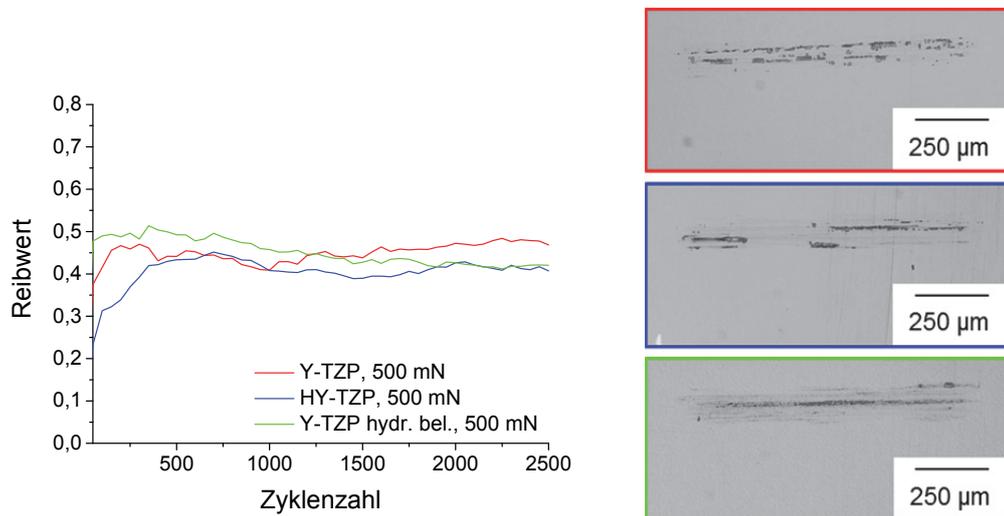


Abbildung 4.25: Reibverhalten der drei SSiC/ZrO₂-Tribosysteme bei oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 500 mN; Lichtmikroskopaufnahmen der jeweiligen Reibspuren nach 2500 Zyklen

Gleichzeitig offenbaren die Topografiemessungen mit Weißlichtinterferometrie nicht nur einen Materialabtrag von ca. 100 nm an den tiefsten Stellen der Reibspuren, sondern darüber hinaus einen Materialübertrag an eben diesen schwarzen Bereichen.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.26 zeigt eine detaillierte Ansicht dieser oberflächigen Strukturen in der Reibspur der Y-TZP-Keramik. Die EDX-Analysen ergaben, dass in entsprechenden Bereichen erhöhte Si- und O-Konzentrationen vorliegen. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei dem Materialübertrag mitunter um Abrieb der SSiC-Kugel handelt. Die maximale Höhe des Abriebs beträgt auf der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche in der Mitte der Reibspur ca. 400 nm.

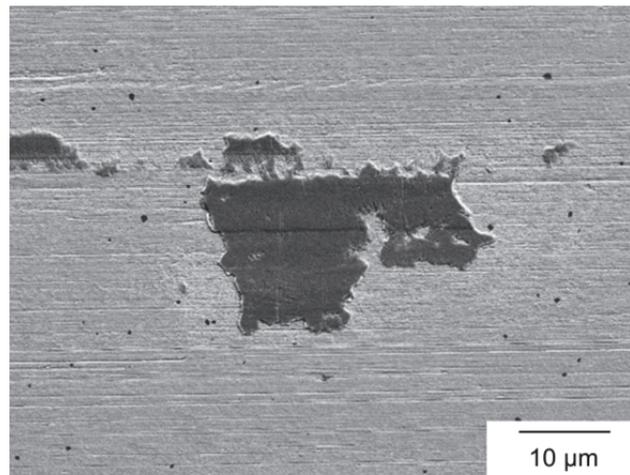


Abbildung 4.26: Detaillierte Ansicht der Reibspur auf der Y-TZP-Oberfläche nach 2500 Zyklen und einer Normalkraft von 500 mN

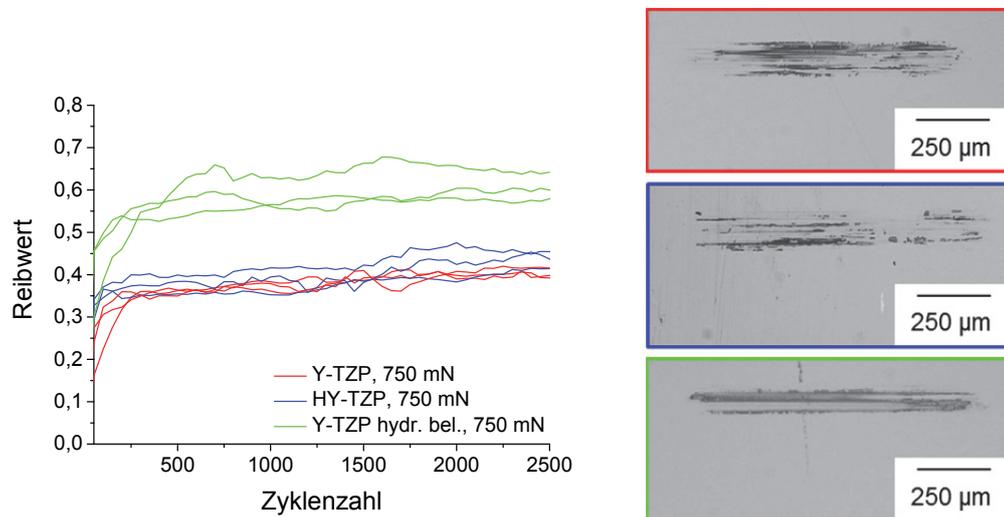


Abbildung 4.27: Reibverhalten der drei SSiC/ZrO₂-Tribosysteme bei oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 750 mN; Lichtmikroskopaufnahmen der jeweiligen Reibspuren nach 2500 Zyklen

Die Reibverläufe bei einer Normalkraft von 750 mN sind im Hinblick auf ihre Form – also der anfängliche Anstieg des Reibwerts auf ein Maximum, welches bis 2500 Zyklen nahezu konstant beibehalten wird – zu den in Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 gezeigten Verläufen weitestgehend ähnlich. Allerdings ist zahlenmäßig ein signifikanter Unterschied zwischen den Reibwerten des Tribosystems mit hydrothermal vorbelasteter Oberfläche gegenüber den Systemen mit ZrO₂-Keramiken im Ausgangszustand festzustellen. So wird bei erstgenanntem System ein maximaler Reibwert von ca. 0,65 erreicht während die Systeme mit Y-TZP- bzw. HY-TZP-Gegenkörper bei lediglich ca. 0,4 die höchsten Reibwerte haben. Die größten Tiefen der Reibspuren betragen ca. 100 nm. Die Materialüberträge sind bei allen drei ZrO₂-Varianten in der Größenordnung von ca. 250 nm. Tribologisch erzeugte Phasenumwandlung ließ sich mit Raman-Spektroskopie auf den Y-TZP- und HY-TZP-Oberflächen nicht nachweisen.

Um die Ursachen des bei 750 mN divergierenden Reibverhaltens des Tribosystems mit hydrothermal vorbelasteter Oberfläche zu analysieren, wurden weitere Versuche bei dieser Normalkraft und höheren Zyklenzahlen durchgeführt. Entsprechend beinhalten Abbildung

4.28 und Abbildung 4.29 nicht nur die bereits in Abbildung 4.27 dargestellten Kurvenverläufe bis 2500 Zyklen, sondern auch die jeweiligen Reibverhalten, die sich bei neuen Versuchen bis 5000 Zyklen bzw. 10000 Zyklen einstellten. Die den Zyklenzahlen entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen der tribologisch belasteten Oberflächen werden ebenfalls dargestellt.

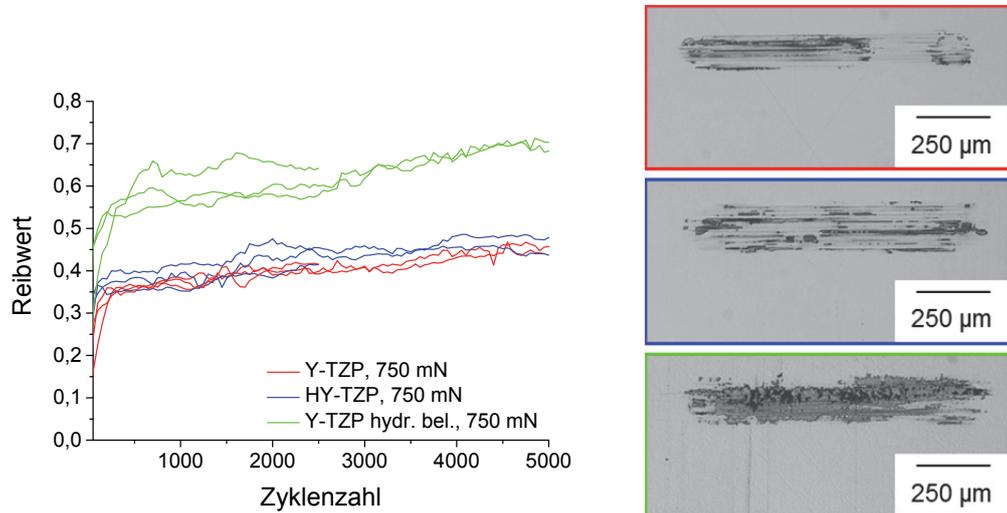


Abbildung 4.28: Reibverhalten der drei SSiC/ZrO₂-Tribosysteme bei oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 750 mN; Lichtmikroskopieaufnahmen der jeweiligen Reibspuren nach 5000 Zyklen

Mit steigender Zyklenzahl nehmen die Reibwerte der Tribosysteme mit Y-TZP- bzw. HY-TZP-Oberfläche als Gegenkörper in geringem Maße von ca. 0,4 nach 2500 Zyklen auf ca. 0,45 nach 5000 Zyklen zu. Einen etwas stärkeren, kontinuierlichen Reibanstieg von 0,6 auf 0,7 verzeichnet das Tribosystem mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche als Gegenkörper. Während die tiefsten Stellen in den Reibspuren der Y-TZP- und HY-TZP-Oberflächen ca. 100 nm betragen, liegt der gemessene maximale Materialübertrag bei ca. 220 nm. Im Gegensatz dazu kann auf der Reibspur der hydrothermal belasteten Oberfläche kein Materialabtrag nachgewiesen werden. Die Reibspur ist, wie aus der lichtmikroskopischen Ansicht deutlich wird, vollständig mit abgeriebenem Material der Kugel bedeckt und erreicht lokal eine maximale Höhe von ca. 650 nm.

Nach 5000 Zyklen verläuft der Reibwert des Tribosystems mit Y-TZP-Oberfläche weiterhin nahezu konstant und beträgt ca. 0,4. Bei HY-TZP als Gegenkörper wird ein bisweilen sprunghafter Anstieg und Abfall des Reibwerts festgestellt, der schließlich bei 10000 Zyklen einen Wert von ca. 0,5 erreicht. Das Reibverhalten des Tribosystems mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche zeigt hingegen zunächst einen kontinuierlichen Abfall des Reibwerts bis ca. 0,57 bei 7000 Zyklen. Anschließend steigt der Reibwert an und erreicht bei 10000 Zyklen einen Wert von ca. 0,65. Die Lichtmikroskopieaufnahmen zeigen erneut den Materialabtrag der Kugeln in den jeweiligen Reibspuren. Während sich dieser auf der Y-TZP-Oberfläche nach 5000 Zyklen noch bereichsweise großflächig in der Reibspur manifestierte, sind nach 10000 Zyklen überwiegend nicht zusammenhängende Fragmente des Abriebs zu erkennen.

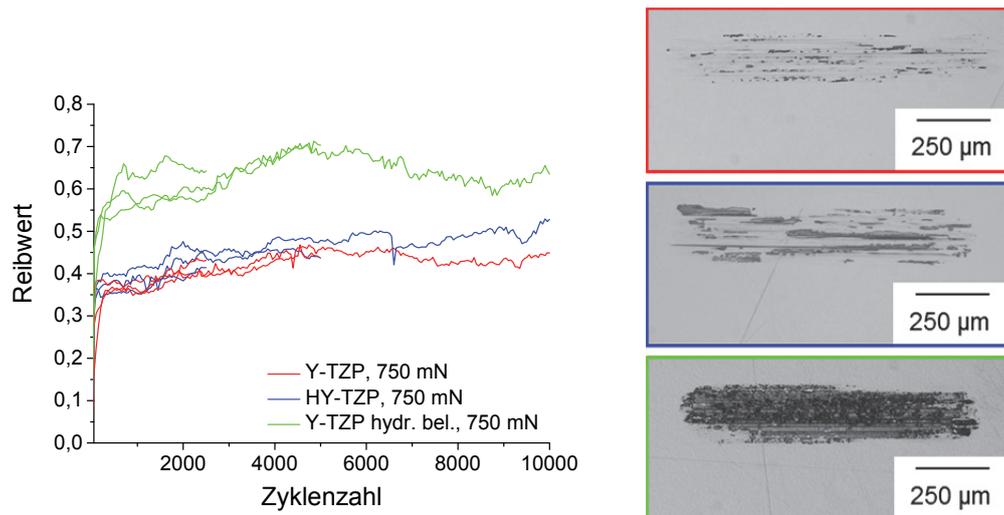


Abbildung 4.29: Reibverhalten der drei SSiC/ZrO₂-Tribosysteme bei oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 750 mN; Lichtmikroskopaufnahmen der jeweiligen Reibspuren nach 10000 Zyklen

Die Höhe des Abriebs ist mit ca. 100 µm entsprechend reduziert. Der Kugelabrieb auf der HY-TZP-Oberfläche scheint im Vergleich dazu optisch weitestgehend ähnlich zu der in Abbildung 4.28 gezeigten Ansicht zu sein und hat folgerichtig mit ca. 160 µm die gleiche maximale Höhe. Bei beiden Materialien werden vergleichbare maximale Reibspurtiefen von ca. 100 µm gemessen. Im Gegensatz dazu ist die Ablagerung von tribochemischen Verschleißpartikeln auf der Oberfläche der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik stark intensiviert. Es bildet sich eine bereichsweise ca. 3 µm hohe Triboschicht.

Zur Aufklärung der infolge der oszillierenden Belastung auftretenden Verschleißmechanismen, zeigt Abbildung 4.30 detaillierte REM-Aufnahmen der Reibspuren auf den drei ZrO₂-Oberflächen nach 2500 und 10000 Zyklen.

Nach 2500 Zyklen sind auf der Reibspur der Y-TZP-Oberfläche unterschiedlich breite Riefen in Gleitrichtung zu erkennen. Des Weiteren zeigt sich der gebildete Materialübertrag lokal in unterschiedlicher Intensität. Bereiche, in denen verhältnismäßig viel Kugelabrieb vorliegt, treten als dunkle, parallel zur Gleitrichtung verlaufende Streifen deutlich hervor, während jene Bereiche, in denen sich weniger Abrieb angelagert hat, die darunterliegende Y-TZP-Oberfläche stärker erkennen lassen. Auf den Abriebspuren gibt es senkrecht zur Gleitrichtung verlaufende Mikrorisse. Die Oberfläche der Reibspur weist nach 10000 Zyklen sowohl Riefen in Gleitrichtung als auch Merkmale einer Oberflächenzerrüttung auf. Darüber hinaus sind die Mikrorisse auf den Abriebstrukturen bei höherer Zyklenzahl vergleichsweise intensiver ausgeprägt.

Der dargestellte Ausschnitt der Reibspur auf der HY-TZP-Oberfläche weist nach 2500 Zyklen ebenfalls Riefenbildung auf, jedoch ist hier im Gegensatz zu Y-TZP bereits schon deutlicher die Zerrüttung der Oberfläche erkennbar. Der bisweilen großflächige Kugelabtrag ist von Mikrorissen durchsetzt, die die äußere Kontur des gezeigten Bereichs ausfransen lassen. Nach 10000 Zyklen kann keine signifikante Änderung der Oberflächenbeschaffenheit im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Zustand festgestellt werden. Lediglich der durch Kugelabrieb generierte Materialübertrag zeigt sich lokal am Rand stärker geschädigt.

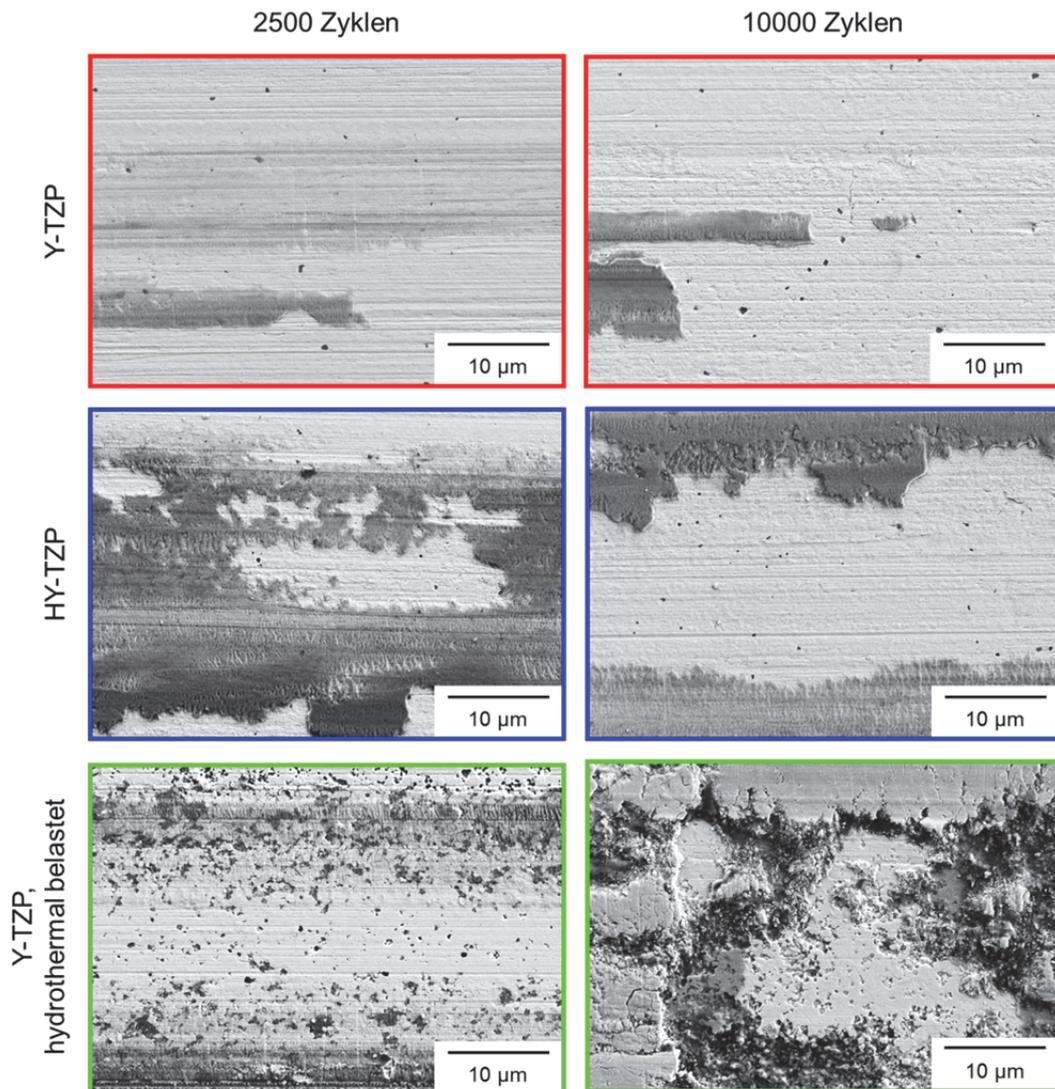


Abbildung 4.30: Vergrößerte Ausschnitte der Reibspuren nach oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 750 mN

Die oszillierende Belastung der hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-Oberfläche hat, abgesehen von der gut zu erkennenden Riefenbildung, eine im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien andere Schädigung zur Folge. Wie bereits nach 2500 Zyklen deutlich wird, brechen infolge der tribologischen Belastung vereinzelte Körner aus der Oberfläche aus. In den dadurch entstandenen Löchern lagert sich abgeriebenes Material der SSiC-Kugel an. Die Struktur der oberflächlich gebildeten Schicht ist sehr inhomogen und weist umfangreiche Schädigung durch Mikrorisse auf. Mit fortschreitender Versuchsdauer nimmt der Kornausbruch zu, wie die Ansicht der Oberfläche nach 10000 Zyklen zeigt. Der Ausbruch nicht nur vereinzelter und räumlich voneinander getrennter Körner, sondern von zusammenhängenden, großflächigen Bereichen schädigt die Oberfläche massiv. Gleichzeitig nimmt die Bildung der aus Abriebpartikeln generierten und strukturell stark geschädigten Schicht zu. Abbildung 4.31 zeigt die vergrößerte Ansicht eines exemplarischen Bereichs. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich aus der Oberfläche herausgelöste Y-TZP-Partikel auf der Schichtoberfläche bzw. in der Schicht anlagern. Dies wird, wie die Auswertung in Tabelle 4.4 zeigt, durch die EDX-Analyse der entsprechenden Bereiche bestätigt. So wird an den Messpunkten 1 und 3 jeweils ein erhöhter Zirkoniumgehalt detektiert. Zudem verdeutlicht Abbildung 4.31 den durch

die Vermischung mit herausgebrochenen Y-TZP-Partikeln und infolge der starken Fragmentierung besonders zerrütteten Charakter der Schicht.

Nach 10000 Zyklen und Belastung mit einer Normalkraft von 750 mN können monokline Phasenanteile innerhalb der Reibspuren der Y-TZP- und HY-TZP-Keramik nachgewiesen werden. Die Farbdarstellungen in Abbildung 4.32 zeigen, dass Umwandlung an lokal bevorzugten, parallel zur Gleitrichtung orientierten Bereichen stattfindet. In diesem Zusammenhang gehen aus Abbildung 4.33 ausgewählte Raman-Spektren hervor, die auf den Keramikoberflächen detektiert wurden. Während die berechneten Phasenintensitätsverhältnisse für Y-TZP in der Größenordnung von bis zu ca. 5 % liegen, was nach Abbildung 4.9 einer Umwandlungstiefe von ca. 6 μm entspricht, ist die Phasenumwandlung bei HY-TZP geringer und entsprechend betragen die maximalen Phasenintensitätsverhältnisse ca. 2 %. Die Spektren, die auf der Y-TZP-Oberfläche gemessen wurden, weisen deutlich erkennbar die charakteristischen Raman-Banden für monoklines Gefüge auf. Gleiches gilt für das Spektrum an Position 3 auf der HY-TZP-Oberfläche, jedoch ist die Signalqualität aufgrund der abgelagerten Triboschicht geringer.

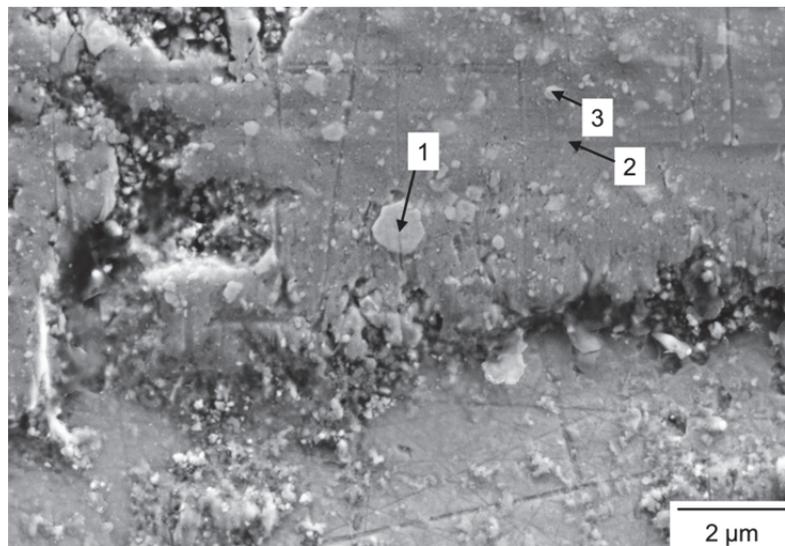


Abbildung 4.31: Detaillierte Ansicht der Reibspur auf der hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-Oberfläche nach 10000 Zyklen und einer Normalkraft von 750 mN

Tabelle 4.4: Auflistung der lokal mit EDX gemessenen Elemente

		Zr	Si	O	C
Mol %	Messpunkt 1	15,54	0,51	36,32	47,63
	Messpunkt 2	11,14	7,51	45,81	35,54
	Messpunkt 3	14,45	1,47	39,37	44,70

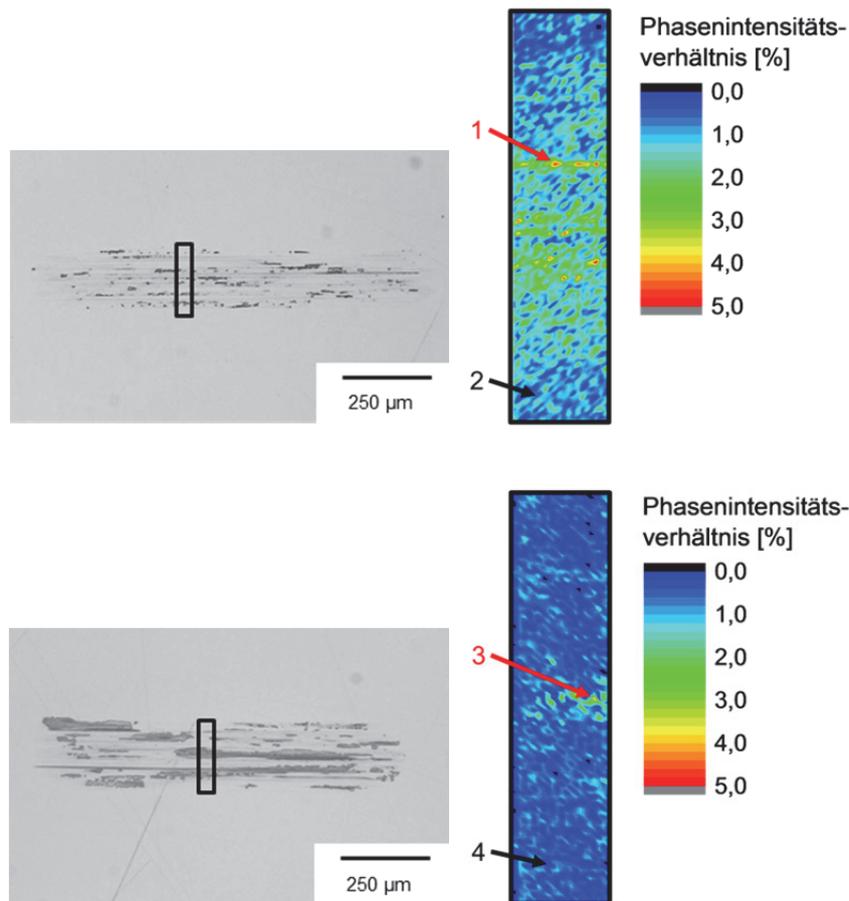


Abbildung 4.32: Darstellung der Phasenintensitätsverhältnisse innerhalb der Reibspuren nach 10000 Zyklen und einer Normalkraft von 750 mN. Oben: Y-TZP; Unten: HY-TZP

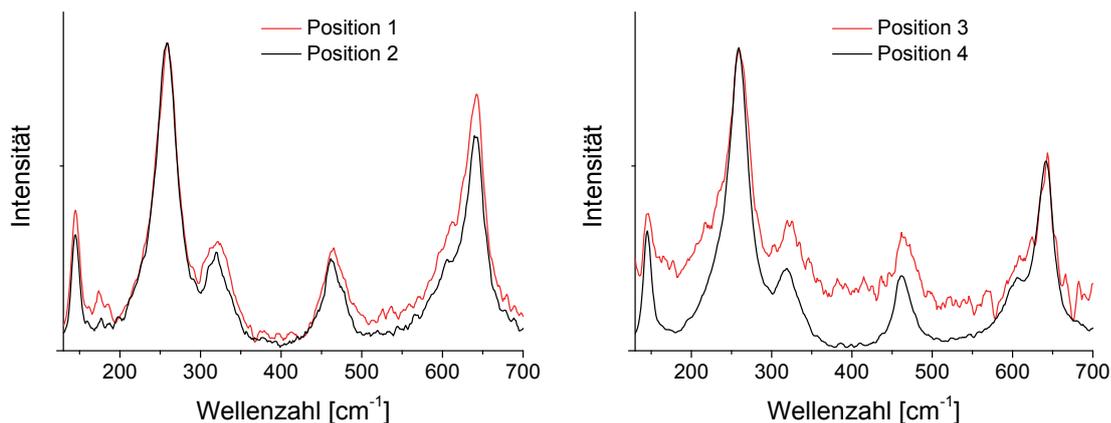


Abbildung 4.33: Exemplarische Raman-Spektren nach 10000 Zyklen und einer Normalkraft von 750 mN. Position 1 und 2: Y-TZP; Position 3 und 4: HY-TZP

Darüber hinaus hat die tribologische Belastung der Y-TZP- und HY-TZP-Oberflächen, wie aus Abbildung 4.34 hervorgeht, lokal Verschiebungen der Fluoreszenzsignale zur Folge. Innerhalb einzelner Riefen lassen sich niedrigere Wellenzahlen messen. Für beide Materialien liegt die maximale Signalverschiebung in den Messbereichen bei ca. 1 cm^{-1} , was bei Y-TZP bzw. HY-TZP jeweils mit einem Spannungsunterschied von 483 MPa bzw. 229 MPa übereinstimmen würde. Die niedrigste gemessene Wellenzahl auf der Reibspur der Y-TZP-

Keramik liegt bei $14399,5 \text{ cm}^{-1}$, sodass im Vergleich zum mechanisch unbelasteten Zustand der Oberfläche von einer Spannungserhöhung um mindestens ca. 48 MPa auszugehen wäre. Qualitativ ähnlich lässt sich auch bei HY-TZP auf eine Erhöhung der mechanischen Spannungen schließen. Der niedrigste gemessene Wert von $14400,9 \text{ cm}^{-1}$ hätte eine Zunahme von 275 MPa im Vergleich zum Ausgangszustand zur Folge.

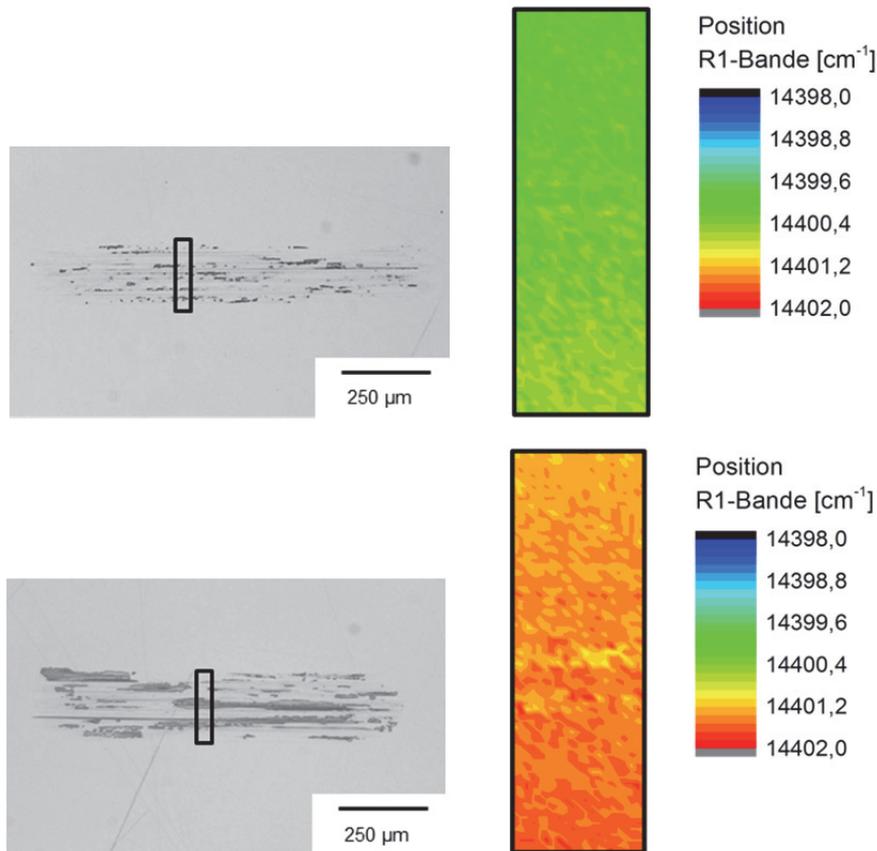


Abbildung 4.34: Positionen der charakteristischen R1-Banden nach oszillierender Gleitreibung. Oben: Y-TZP; Unten: HY-TZP

Infolge der tribologischen Belastungen verschleifen nicht nur die ZrO_2 -Oberflächen, sondern auch die SSiC-Kugeln. Die nach oszillierender Belastung mit 750 mN und 10000 Zyklen auf der Y-TZP-, HY-TZP- sowie der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche generierten Verschleißflächen auf den Kugeln sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Die gemessenen Durchmesser der sichtbaren Kreisflächen sowie die daraus ermittelten Verschleißvolumina gehen aus Tabelle 4.5 hervor. Der Kugelverschleiß ist nach tribologischer Belastung auf der Y-TZP-Oberfläche niedriger als nach Belastung auf der HY-TZP-Oberfläche. Im Tribosystem aus SSiC-Kugel und hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche wird wiederum ein nur leicht erhöhter Kugelverschleiß im Vergleich zum System mit HY-TZP-Oberfläche generiert.

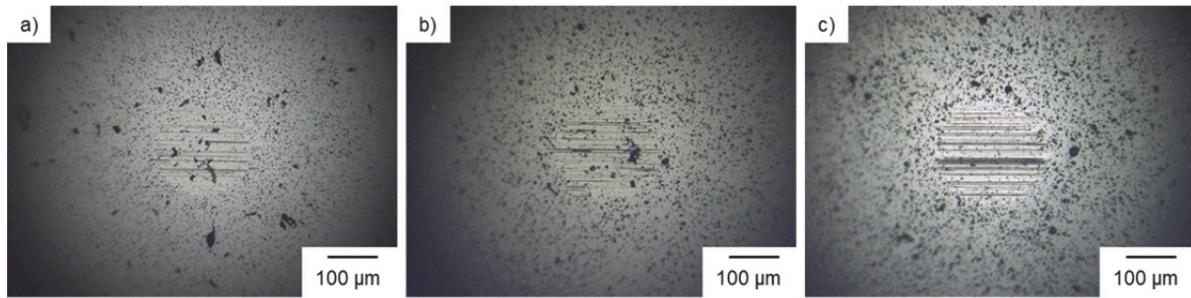


Abbildung 4.35: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Verschleißflächen auf den SSiC-Kugeln nach oszillierender Gleitreibung. a) Y-TZP; b) HY-TZP und c) Y-TZP hydrothermal belastet

Tabelle 4.5: Kugelverschleiß nach oszillierender Gleitreibung auf den Oberflächen der drei ZrO₂-Keramiken und 10000 Zyklen

	SSiC vs. Y-TZP	SSiC vs. HY-TZP	SSiC vs. Y-TZP, hydr. bel.
Durchmesser Verschleißfläche [µm]	190	215	220
berechnetes Verschleißvolumen [µm ³]	21,3	35,0	38,3

Unter der Annahme, dass durch die generierte Verschleißfläche ein ebener Flächenkontakt mit den ZrO₂-Oberfläche hergestellt wird, lässt sich die zum anfänglichen Punktkontakt veränderte Kontaktspannung berechnen: Durch den Kugelverschleiß stellt sich für Y-TZP eine Abnahme der Spannung von 703 MPa zu Beginn des Versuchs auf 26 MPa bei Versuchsende ein, bzw. für HY-TZP von 711 MPa auf 21 MPa.

Aus Abbildung 4.36 gehen die Reibwertverläufe der Tribosysteme aus SSiC-Kugel und Y-TZP in Stickstoffatmosphäre und einer Normalkraft von 750 mN sowie die entsprechenden Lichtmikroskopaufnahmen der Reibspuren hervor. Zur besseren Vergleichbarkeit sind ebenfalls die bereits in Abbildung 4.29 gezeigten Kurvenverläufe für die Tribosysteme SSiC gegen Y-TZP dargestellt. Qualitativ sind die Reibwertverläufe ähnlich zueinander. Sie sind gekennzeichnet durch einen Anstieg des Reibwerts zu Beginn der Belastung bis ca. 2000 Zyklen, der im weiteren Verlauf weitestgehend konstant gehalten wird.

Quantitativ unterscheiden sich die Kurvenverläufe, da die Reibwerte der Systeme in Stickstoffatmosphäre durchgehend um ca. 0,1 bis 0,15 höher liegen. In den Reibspuren lagern sich ebenfalls die schon oben beschriebenen tribochemischen Verschleißpartikel der SSiC-Kugel ab. Die EDX-Analyse erbringt erhöhte Si- und O-Konzentrationen in diesen Bereichen. Im Hinblick auf die Verschleißmechanismen konnte nach 10000 Zyklen vereinzelter Kornausbruch nachgewiesen werden. Ähnlich wie bei den Tribosystemen mit Y-TZP und normaler Umgebungsluft dominieren jedoch die Oberflächenzerrüttung und Bildung von Riefen.

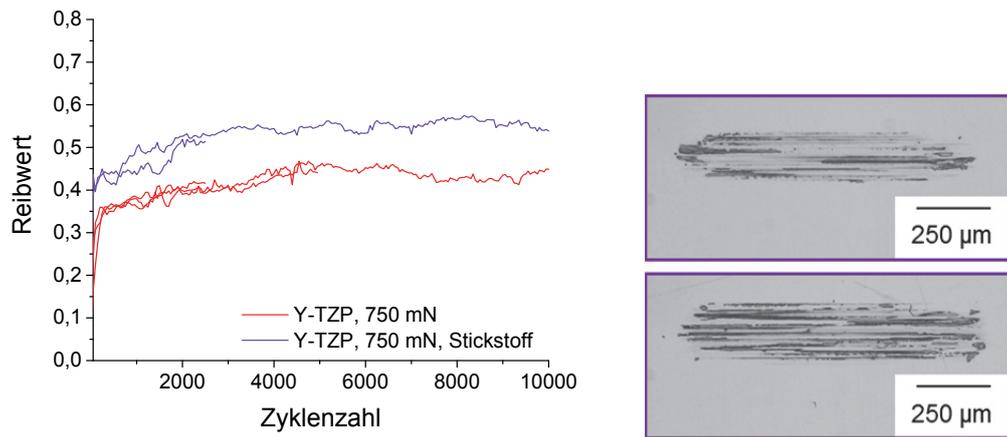


Abbildung 4.36: Reibverhalten des Tribosystems SSiC-Y-TZP bei oszillierender Gleitreibung mit einer Normalkraft von 750 mN in Stickstoffatmosphäre und unter normalen Umgebungsbedingungen; Lichtmikroskopaufnahmen der Reibspuren nach Versuchsdurchführung in Stickstoffatmosphäre. Oben: 2500 Zyklen; Unten: 10000 Zyklen

Zusammenfassung

Während die verschiedenen, oszillierenden Tribosysteme bei relativ niedrigen Normalkräften von 250 mN und 500 mN ähnliche Reibentwicklungen haben, stellen sich bei einer Normalkraft von 750 mN veränderte tribologische Verhalten ein. Hierbei ist die wesentlich erhöhte Reibung der Tribosysteme mit hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Keramik hervorzuheben. Die Oberfläche der Y-TZP-Keramik ohne vorherige hydrothermale Belastung weist nach der Versuchsdurchführung milde Zerrüttungsmerkmale auf, die mit steigender Belastungsdauer zunehmen. Des Weiteren lagert sich in geringem Maße tribochemisch gebildetes SiO_x auf der Oberfläche ab. Phasenumwandlung wird an lokalen Positionen innerhalb der Reibspur aktiviert. Die Versuchsdurchführung in Stickstoffatmosphäre hat eine höhere Reibung zur Folge. Die tribochemischen Ablagerungen setzen sich hierbei ebenfalls aus SiO_x zusammen. Auf der HY-TZP-Keramik tritt Oberflächenzerrüttung bereits nach kürzerer Versuchsdauer auf als bei Y-TZP. Während sich auf der Oberfläche vergleichsweise mehr tribochemischer Verschleiß abgelagert, ist die Intensität der Phasenumwandlung niedriger. Schließlich ist die hydrothermal vorbelastete Y-TZP-Keramik nach der tribologischen Belastung durch Kornausbruch gekennzeichnet und weist eine wesentlich intensiver ausgeprägte tribochemische Schicht auf, die sich aus ZrO_2 - und SiO_x -Partikeln zusammensetzt.

4.6 Rotierende Gleitreibung

Bei drei verschiedenen Lasten wurde das geschwindigkeitsabhängige Reibverhalten des Tribosystems aus rotierendem SSiC-Ring und Y-TZP-Ring im wässrigen Medium untersucht. Die gemessenen Reibwerte sind entsprechend in den grafischen Darstellungen der Abbildung 4.37 aufgeführt.

Die kontinuierliche Geschwindigkeitsänderung, d. h. die fünfmalige Beschleunigung bei konstanter Last von $v = 0$ bis $v = 3$ m/s und anschließende Entschleunigung auf $v = 0$ innerhalb von 60 s, führt zu der dargestellten periodischen Änderung des Reibwerts mit zunehmender Versuchsdauer. Bei einer Normalkraft von 50 N sind die niedrigsten Reibwerte bei ca. 0,1 und maximaler Geschwindigkeit. Im Gegensatz dazu werden höhere Reibwerte von ca. 0,37 bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten gemessen. Qualitativ und quantitativ ist das Reibverhalten bei einer Last von 100 N hierzu sehr ähnlich, jedoch weist der Kurvenverlauf zahlrei-

che Reibwertspitzen auch bei sehr hohen Geschwindigkeiten auf. Eine weitere Lasterhöhung auf 150 N führt lediglich im ersten Zyklus zu einem vergleichbaren Reibverhalten. Die Beschleunigung der Gleitgeschwindigkeit erhöht im zweiten Zyklus die Reibung, sodass bei maximaler Geschwindigkeit ein Reibwert von 0,2 vorliegt. In der folgenden Entschleunigungsphase liegt der Reibwert bei 0,4. Das erhöhte Reibwertniveau klingt bei den weiteren Zyklen kontinuierlich ab, allerdings werden auch hier bei höheren Geschwindigkeiten durchweg Reibwertspitzen aufgezeichnet.

Die untere Ansicht der Abbildung 4.37 zeigt die gemittelten Reibwerte und Standardabweichungen aus den fünf Zyklen pro Last in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Wie bereits ausgeführt, werden die höchsten Reibwerte mit ca. 0,35 bis 0,4 bei niedrigen Geschwindigkeiten gemessen, während höhere Gleitgeschwindigkeiten zur Reibabnahme führen.

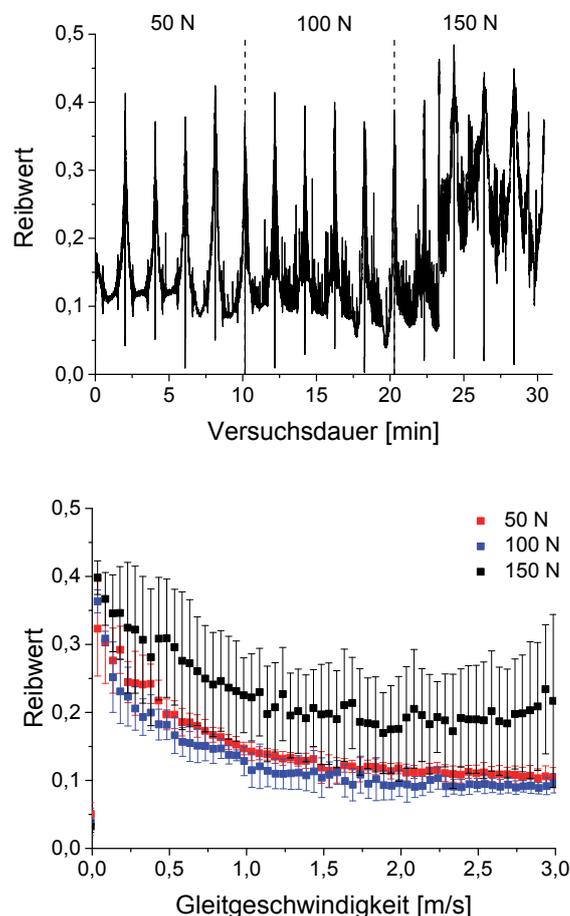


Abbildung 4.37: Oben: Reibverhalten bei dynamischer Geschwindigkeitsänderung für drei verschiedene Prüflasten; Unten: Geschwindigkeitsabhängige Mittelwerte und Standardabweichungen der Reibwerte für drei verschiedene Prüflasten

Bei Lasten von 50 N und 100 N lässt sich für alle Gleitgeschwindigkeiten > 2 m/s ein nahezu konstantes Reibwertniveau von ca. 0,1 erkennen. Bei einer Last von 150 N ist im Gegensatz dazu bei 2 m/s der im Mittel niedrigste Reibwert mit 0,17 erreicht. Höhere Geschwindigkeiten haben einen Anstieg der Reibung zur Folge. Die Standardabweichungen sind insbesondere bei 50 N sehr niedrig, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen schließen lässt.

Ähnliches gilt für eine Last von 100 N, jedoch werden bei Geschwindigkeiten $> 1,5$ m/s vereinzelt größere Standardabweichungen berechnet. Die deutlichsten Abweichungen zeigen sich über den gesamten Geschwindigkeitsbereich bei einer Normalkraft von 150 N. Dies ist eine Folge der bereits oben beschriebenen Änderung des Reibwertniveaus nach dem ersten Zyklus.

Aus Abbildung 4.38 gehen die Reibverhalten der drei Tribosysteme aus rotierendem SSiC-Ring gegen die jeweiligen ZrO_2 -Materialien Y-TZP, HY-TZP und Y-TZP mit vorheriger hydrothermalen Belastung hervor. Die Gleitgeschwindigkeit lag konstant bei $v = 1$ m/s. Darüber hinaus sind die Ergebnisse der Elementmessungen mit ICP-OES für jeden Versuch dargestellt.

Der Reibwertverlauf des Tribosystems mit Y-TZP-Keramik zeigt einen Anstieg innerhalb der ersten 15 min der Versuchsdurchführung bis zu einem Reibwert von ca. 0,2. Anschließend fällt der Reibwert exponentiell stark ab und erreicht nach ca. 75 min einen Wert von ca. 0,01, der bis zum Ende der ersten Laststufe konstant gehalten wird. Die Laständerung auf 100 N hat einen sprunghaften Anstieg des Reibwerts auf ca. 0,175 zur Folge, dem sich unmittelbar ein Abfall zurück auf 0,01 anschließt. Bei diesem Wert bleibt die Reibung bis zur weiteren Laststeigerung auf 150 N nach insgesamt 180 min. Erneut ist der Kurvenverlauf durch einen starken Reibanstieg auf einen Reibwert von ca. 0,15 sowie dem unmittelbar darauf folgenden Abfall auf 0,01 geprägt. Bis zum Ende des Versuchs ist dieser Wert konstant. Das mit ICP-OES gemessene Zr-Signal zeigt bis zu einer Dauer von ca. 45 min innerhalb der ersten Laststufe eine relativ starke Streuung. Im weiteren Verlauf bis zum Versuchsende bleibt die Signalintensität auf einem weitestgehend konstanten Niveau. Im Gegensatz dazu ist die Entwicklung des Si-Signals durch einen kontinuierlichen, linearen Anstieg charakterisiert.

Das Tribosystem aus SSiC gegen HY-TZP lässt zu Beginn eine beständige Abnahme des Reibwerts von ca. 0,1 auf 0,01 innerhalb der ersten 30 min erkennen. In dieser Phase sind vereinzelte Reibwertspitzen vorhanden. In den folgenden 60 min steigt die Reibung leicht an und erreicht schließlich nach 90 min einen Reibwert von ca. 0,02. Die Laststeigerung auf 100 N geht mit einer Steigerung der Reibung einher, die jedoch, trotz vereinzelt hoher Reibwertspitzen, kontinuierlich auf einen Reibwert von ca. 0,01 absinkt. Nach insgesamt ca. 127 min wird eine sprunghafte Zunahme des Reibwerts auf ca. 0,2 gemessen, unmittelbar gefolgt von einem Abfall auf 0,05. Bei diesem Wert verbleibt das Tribosystem für 20 min, um in den folgenden 15 min nahezu linear auf einen Wert von ca. 0,15 anzusteigen. Während des Anstiegs sind erneut einzelne Reibwertspitzen erkennbar. Im weiteren Verlauf fällt der Reibwert sehr stark auf ca. 0,01 ab. Selbst die Laststeigerung nach 180 min auf 150 N und die folgende Gleitreibbelastung bis zum Ende des Versuchs wirken sich nicht auf die Reibung aus. Wie schon beim Tribosystem aus SSiC gegen Y-TZP, weist das gemessene Zr-Signal in den ersten 45 min des Versuchs eine relativ starke Streuung auf. Die Signalintensität sinkt tendenziell innerhalb der ersten Laststufe, obwohl zeitweise ein konstantes Niveau gehalten werden kann. In der zweiten Laststufe ist die Intensität bis ca. 130 min weitestgehend konstant. Anschließend fällt die Intensität ab, um in den folgenden 75 min und über die Laständerung auf 150 N hinaus, linear anzusteigen. In den letzten 60 min sinkt die Signalintensität kontinuierlich bis zum Versuchsende. Die Intensität des Si-Signals steigt während der Versuchsdurchführung weitestgehend linear an. Eine Steigungsänderung an den Zeitpunkten der Laststeigerungen ist nicht zu erkennen.

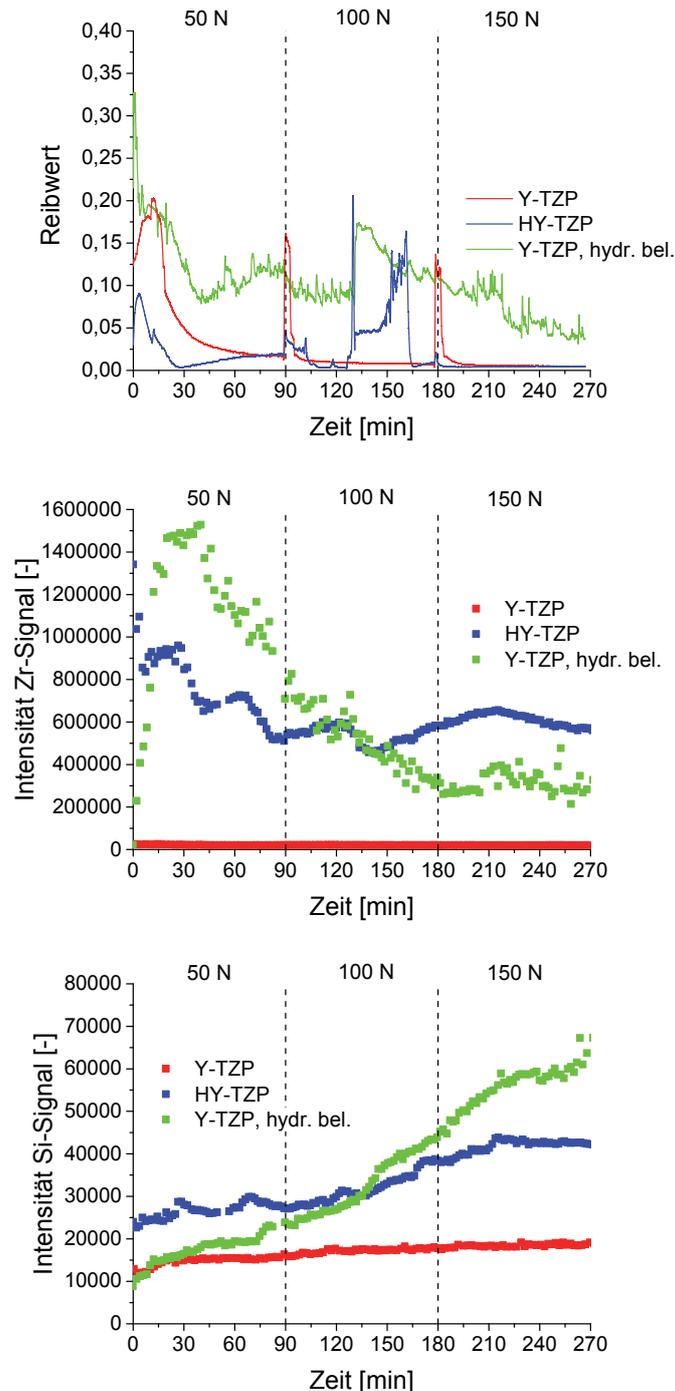


Abbildung 4.38: Oben: Zeit- und lastabhängige Reibverhalten der Tribosysteme aus SSiC-Ring gegen ZrO_2 im wässrigen Medium; Mitte und unten: Mit ICP-OES gemessene Intensitäten der Zr- und Si-Signale in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Der Reibwert des Tribosystems aus SSiC gegen Y-TZP nach vorheriger hydrothormaler Belastung hat zu Beginn des Versuchs mit ca. 0,32 den höchsten Wert. In den ersten 40 min nimmt dieser Wert kontinuierlich bis ca. 0,075 ab. In den verbleibenden 50 min der ersten Laststufe steigt die Reibung auf einen Wert von ca. 0,12 an. Hierbei ist der Kurvenverlauf durch zahlreiche Reibwertspitzen charakterisiert. Die Laständerung auf 100 N hat keinen erkennbaren Einfluss auf das Reibverhalten. In den folgenden 40 min ist die Reibung im Mittel und trotz der ungemindert auftretenden Reibwertspitzen bei ca. 0,075 weitestgehend kon-

stant. In der Mitte der zweiten Laststufe steigt der Reibwert sprungartig auf ca. 0,17 an und nimmt in den folgenden 60 min, unbeeinflusst von der erneuten Laständerung nach insgesamt 180 min, kontinuierlich auf 0,10 ab. Die anschließende Phase bis zum Ende des Versuchs, in der der Reibwert bis auf 0,05 weiter absinkt, weist erneut eine hohe Anzahl an Reibwertspitzen auf. In den ersten 30 min des Versuchs steigt die Intensität des Zr-Signals sehr stark an, um anschließend bis zur zweiten Laständerung nach 180 min nahezu linear abzufallen. Während der dritten Laststufe bleibt die Intensität auf einem konstanten Niveau. Insgesamt ist die Streuung der Intensität relativ groß. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität des vergleichsweise gering streuenden Si-Signals während der gesamten Versuchsdauer linear an.

Um Rückschlüsse über wirkende Verschleißmechanismen ziehen zu können, wurden die ZrO_2 - und $SSiC$ -Oberflächen nach der Versuchsdurchführung mit REM analysiert. Die Abbildung 4.39, Abbildung 4.41 und Abbildung 4.43 zeigen entsprechend die jeweiligen Oberflächenbeschaffenheiten der ZrO_2 -Keramiken und Abbildung 4.40, Abbildung 4.42 und Abbildung 4.44 die Verschleißflächen auf den $SSiC$ -Ringen.

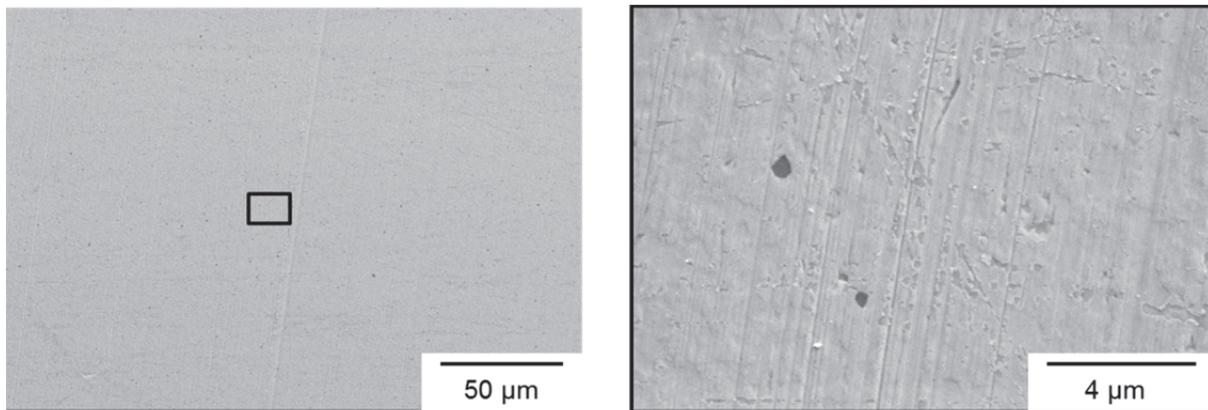


Abbildung 4.39: REM-Aufnahmen der Reibspur auf Y-TZP-Oberfläche nach rotierender Gleitreibung

Die Reibspur der Y-TZP-Oberfläche ist durch die in Gleitrichtung verlaufenden Riefen von der nicht belasteten Oberfläche unterscheidbar. In der Reibspur ist Oberflächenzerrüttung vorhanden. Abrieb des $SSiC$ -Rings infolge der tribologischen Belastung ist nicht zu erkennen. In der Reibspur der Y-TZP-Keramik lässt sich lokal Phasenumwandlung nachweisen. An vereinzelt Stellen liegen Phasenintensitätsverhältnisse in der Größenordnung von ca. 4 % vor. Die Umwandlungstiefe liegt somit in diesen Bereichen bei ca. 5 µm. Eine Verschiebung der Fluoreszenzsignale ist nicht detektierbar.

Die Oberflächenbeschaffenheit der $SSiC$ -Keramik ist nach der Versuchsdurchführung sehr inhomogen. Wie aus den in Tabelle 4.6 aufgelisteten Ergebnissen der EDX-Messungen deutlich wird, lassen sich zwei oberflächige Phasen ausmachen: Zum einen eine glatte, SiC -haltige Phase (dunkelgrau) und zum anderen eine zerrüttete, überwiegend SiO_x - und ZrO_2 -haltige Phase (hellgrau). Mit Raman-Spektroskopie konnte nicht nachgewiesen werden, ob die Gitterstruktur der ZrO_2 -Partikel umgewandelt ist. Darüber hinaus sind in der SiC -haltigen Phase lokal Borcarbidausscheidungen vorhanden.

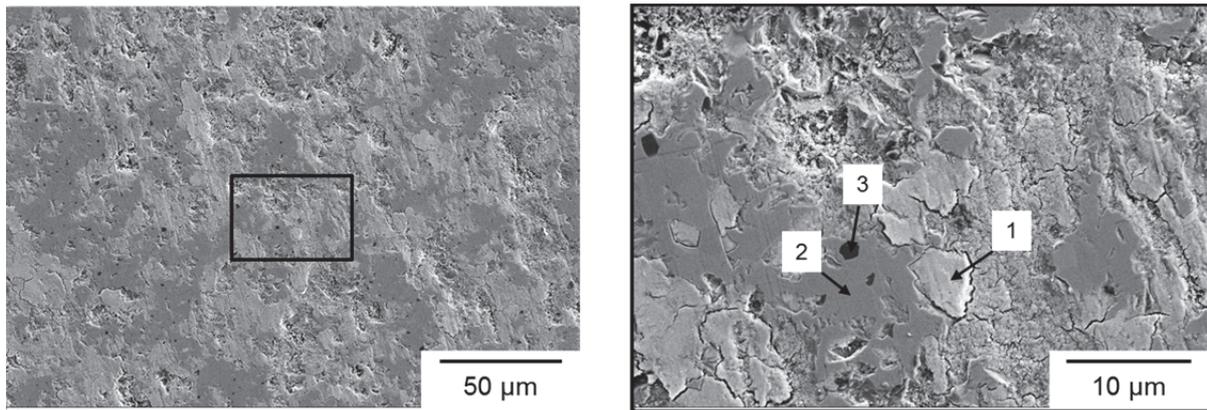


Abbildung 4.40: REM-Aufnahmen der Reibspur auf der SSiC-Oberfläche nach rotierender Gleitreibung mit Y-TZP-Keramik

Tabelle 4.6: Auflistung der lokal mit EDX gemessenen Elemente

		Zr	Si	O	C	B
Mol %	Messpunkt 1	9,48	16,57	56,50	17,45	/
	Messpunkt 2	/	31,03	2,40	66,57	/
	Messpunkt 3	/	/	0,27	11,57	88,16

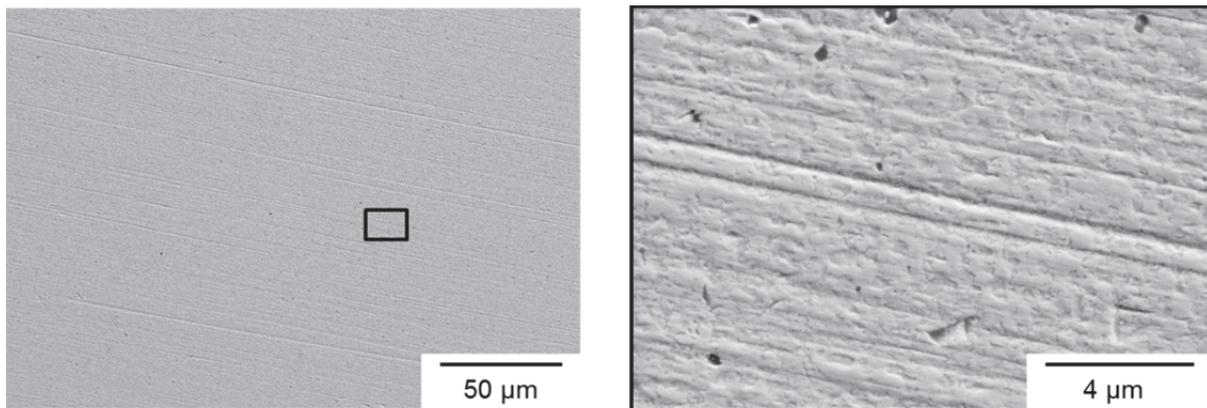


Abbildung 4.41: REM-Aufnahmen der Reibspur auf HY-TZP-Oberfläche nach rotierender Gleitreibung

Der Verschleiß auf der HY-TZP-Oberfläche manifestiert sich vorrangig in Form von Oberflächenzerrüttung. Dieser Mechanismus tritt im Vergleich zur verschlissenen Y-TZP-Oberfläche intensiver auf, ebenso sind die gebildeten Oberflächenriefen stärker ausgeprägt. Verschleißpartikel des SSiC-Rings sind in der Reibspur nicht nachweisbar. Auf der belasteten HY-TZP-Oberfläche können keine charakteristischen Raman-Banden gemessen werden, die auf monoklines Gefüge hinweisen. Ebenso sind in der Reibspur keine Verschiebungen der Fluoreszenzsignale messbar.

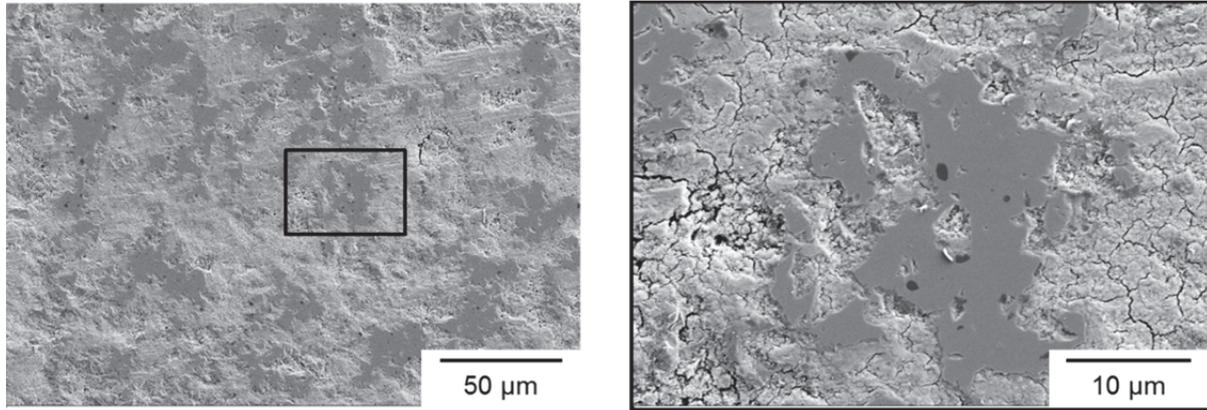


Abbildung 4.42: REM-Aufnahmen der Reibspur auf der SSiC-Oberfläche nach rotierender Gleitreibung mit HY-TZP-Keramik

Der SSiC-Ring weist nach der Versuchsdurchführung mit der HY-TZP-Keramik eine sehr ähnliche Oberflächenbeschaffenheit auf wie nach der Versuchsdurchführung mit der Y-TZP-Keramik.

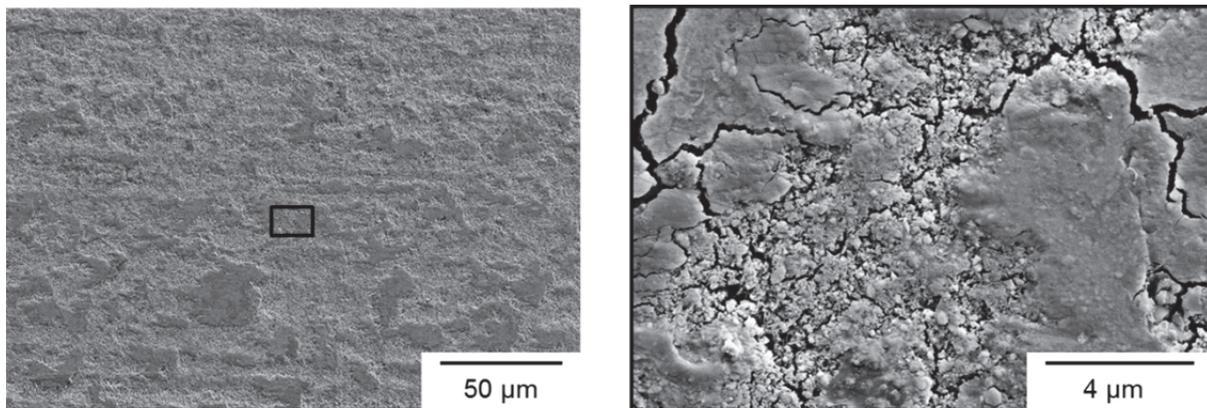


Abbildung 4.43: REM-Aufnahmen der Reibspur auf hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Oberfläche nach rotierender Gleitreibung

Auf der Oberfläche der hydrothermal belasteten Oberfläche sind nach der tribologischen Belastung sehr intensive Zerrüttungsmerkmale zu erkennen. Ausgebrochene und fragmentierte Y-TZP-Partikel lagern sich neben Abriebpartikeln des SSiC-Rings auf der Oberfläche an. Die Si-haltigen Partikel haften lokal an und bilden unterschiedlich große, SiO_x -haltige Schichtbereiche, welche wiederum selbst von zahlreichen Mikrorissen durchsetzt sind.

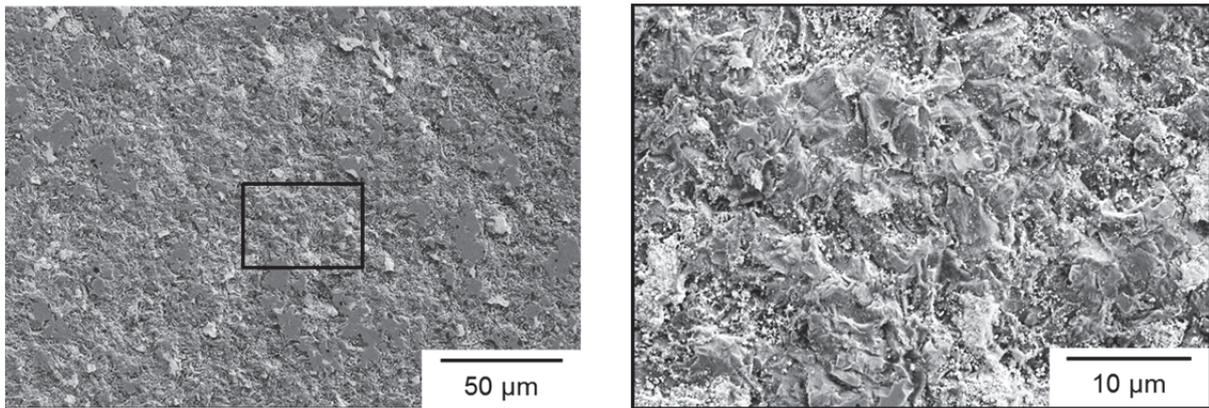


Abbildung 4.44: REM-Aufnahmen der Reibspur auf der SSiC-Oberfläche nach rotierender Gleitreibung mit hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Keramik

Die Oberfläche des SSiC-Rings ist größtenteils ebenfalls durch starke Zerrüttung gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass sich zerriebene Materialpartikel auf der zerklüfteten Oberfläche anlagern. Vereinzelt Bereiche der Oberfläche haben wiederum das in Abbildung 4.40 und Abbildung 4.42 gezeigte und bereits beschriebene Aussehen.

Zusammenfassung

Die Reibung des Tribosystems aus SSiC und Y-TZP im wässrigen Medium sinkt mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit und weist somit ein geschwindigkeitsabhängiges Verhalten auf. Des Weiteren ist die Reibung, die bei wechselnder Gleitgeschwindigkeit und Normalkräften von 100 N oder 150 N auftritt, durch stärkere Schwankungen gekennzeichnet als bei 50 N. Bei konstanter Gleitgeschwindigkeit von $v = 1$ m/s und stufenförmig ansteigender Normalkraft bis 150 N entwickelt das Tribosystem mit Y-TZP-Keramik sehr niedrige Reibwerte und ein lastunabhängiges Reibverhalten. Sehr geringe Zerrüttungen bilden sich auf der Y-TZP-Oberfläche aus. Das System hat insgesamt den geringsten Verschleiß. Darüber hinaus lässt sich mit Raman-Spektroskopie lokal Phasenumwandlung in niedriger Intensität nachweisen. Das Tribosystem mit HY-TZP-Keramik weist im Gegensatz dazu eine ungleichmäßigere Reibung insbesondere bei hohen Lasten auf. Nach der Versuchsdurchführung sind die Zerrüttungsmerkmale auf der Oberfläche sowie der Gesamtverschleiß des Systems vergleichsweise stärker ausgeprägt. Messbare Phasenumwandlung wird nicht aktiviert. Die höchsten Reibwerte hat das System mit hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Keramik. Ebenso ist der Verschleiß des Systems, der durch Kornausbruch und tribochemische Schichtbildung gekennzeichnet ist, am intensivsten.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die Oberflächenbeschaffenheiten der ZrO_2 -Probenkörper vor den Versuchsdurchführungen bewertet. Danach wird auf die Korrelation zwischen mechanisch induzierter Spannung und der dadurch resultierenden Verschiebung des charakteristischen Fluoreszenzsignals eingegangen und diese erörtert. Anschließend folgen die Interpretation des Phasenumwandlungsverhaltens der ZrO_2 -Keramiken nach hydrothormaler Belastung und die Diskussion der sich infolge der Umwandlung verändernden mikrostrukturellen und mechanischen Eigenschaften. Die Resultate der mit den ZrO_2 -Keramiken im Ausgangszustand und nach hydrothormaler Belastung durchgeführten zyklischen Kugeleindruckversuche stehen im Mittelpunkt der nachfolgenden Erläuterungen. Darauf aufbauend werden die Ergebnisse der oszillierenden und rotierenden Gleitreibversuche diskutiert. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Bewertung der Reibleistungsanteile, die durch die tribologischen Beanspruchungen eingebracht werden.

5.1 Oberflächenbeschaffenheit

Die gemessenen niedrigen Rauheiten R_a machen deutlich, dass die durchgeführte Polierprozedur zu sehr glatten Oberflächen führt. Dies hat zur Folge, dass im Vorfeld oder während eines tribologischen Versuchs im wässrigen Medium die Anlagerung von Wasser in oberflächigen Riefen, die das Reibverhalten beeinflussen würden, reduziert ist. Des Weiteren wird die gute Homogenität der polierten Flächen durch die sehr niedrige Standardabweichung der Höhen der Rauheitshügel wiedergegeben. Die Radien der Rauheitshügel β sind infolge der Politur relativ groß, gleichzeitig sinkt durch den Polierprozess die mittlere Höhenverteilung. Daher kann nach Gleichung (2.7), die für die Berechnung der realen Kontaktfläche bei rauen Oberflächen zulässig ist, zumindest qualitativ von einer vergleichweisen Vergrößerung der realen Kontaktfläche ausgegangen werden. Dennoch ist festzustellen, dass die Größen der Asperitenradien durchaus schwanken, also sehr inhomogen sind. Dies könnte durch die Messmethode verursacht sein, da der Abstand zwischen zwei Messpunkten bei Weißlichtinterferometrie mit $1,6 \mu\text{m}$ sehr groß ist und somit eine ungenaue Abbildung der Oberflächenkontur zur Folge hat.

Berücksichtigt man einen reduzierten Radius von lediglich $250 \mu\text{m}$, so ist der berechnete Plastizitätsindex $\psi = 0,047$, was immer noch eindeutig einer elastischen Kontaktdeformation entspricht. Die Gefügestruktur ist überwiegend tetragonal, nur an vereinzelten Positionen gibt es Hinweise auf monokline Phase. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch die mechanische Beanspruchung der Oberflächen infolge der Politur nur sehr wenig Phasenumwandlung erzeugt wurde. Wie jedoch aus den Darstellungen der Mikrostruktur unter der Oberfläche in Abbildung 4.18 hervorgeht ist es denkbar, dass vermehrte Phasenumwandlung in der obersten Kornlage aktiviert wurde, die allerdings aufgrund der hohen Informationstiefe des Raman-Signals nur in geringem Maße detektiert werden kann.

5.2 Korrelation zwischen Fluoreszenzsignal und mechanischen Spannungen

Im Hinblick auf die Korrelation zwischen dem gemessenen charakteristischen Fluoreszenzsignal und der aufgebrachten uniaxialen Spannung unterscheiden sich die Keramikvarianten Y-TZP und HY-TZP voneinander. Die lineare Steigung des letztgenannten Materials verläuft steiler, d. h. dass das feinkörnigere HY-TZP sensitiver auf eine mechanische Beanspruchung

reagiert. Die größere Verzerrung der Gitterstruktur bei gleicher mechanischer Spannung ist eine Folge der größeren Korngrenzendichte des feinkörnigen Werkstoffes, also der größeren Menge an Korngrenzen pro Volumeneinheit. Die mechanische Beanspruchung führt somit vermehrt zur Öffnung von Korngrenzen. Umgekehrt wird die mechanische Spannung in einem grobkörnigeren Gefüge gleichmäßiger innerhalb der Körner verteilt und dadurch lokal mit geringerer Verzerrung umgesetzt. Insofern sind vergleichende Untersuchungen mit Keramiken und unterschiedlichen Korngrößen interessant, um die Beziehung zwischen Korngröße und Verschiebung des Fluoreszenzsignals bei definierten Spannungen genauer aufzuklären. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Größe von Π_{uni} neben der Korngröße auch von anderen herstellungsbedingten Materialgrößen wie Phasenanteil oder Porosität des Werkstoffes abhängt [87]. Quantitativ liegen die berechneten Zahlenwerte für Π_{uni} in der gleichen Größenordnung wie die in anderen Arbeiten ermittelten piezospektroskopischen Koeffizienten, die ebenfalls auf 4-Punkt-Biegeversuchen mit zirkonoxidhaltigen Werkstoffen [87] bzw. Aluminiumoxid [84, 85] basieren. Das sowohl bei Y-TZP als auch bei HY-TZP berechnete hohe Bestimmtheitsmaß belegt grundsätzlich den funktionalen Zusammenhang zwischen Signalverschiebung und uniaxialer Spannung und die Eignung der durchgeführten Biegeversuche. Des Weiteren ist das Bestimmtheitsmaß ein Indikator für die Gefügehomoogenität. Aufgrund der Beobachtung, dass bei unterschiedlichen Korngrößen unterschiedliche lineare Steigungen folgen, lässt sich folgerichtig bei einem inhomogeneren Gefüge ein vergleichsweise niedrigeres Bestimmtheitsmaß berechnen. Da bei der Variante HY-TZP schon relativ niedrige Beanspruchungen zu einer messbaren Signalverschiebung führen, könnte die höhere Wellenzahl im mechanisch unbelasteten Zustand eine Folge der durch das Schleifen und Polieren eingebrachten mechanischen Spannungen sein.

5.3 Hydrothermale Belastung

5.3.1 Umwandlungskinetik

Die Phasenumwandlung von Y-TZP wurde, wie in anderen Publikationen auch, mit Raman-spektroskopischen Messungen auf der hydrothermal belasteten Probenoberfläche analysiert. Die berechneten Phasenintensitätsverhältnisse lassen sich als Funktion der Zeit mit einer MAJ-Gesetzmäßigkeit anpassen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Berechnungen von n , b , b_0 und Q auf einer relativ geringen Datenmenge basieren.

Die Größen der berechneten Avrami-Exponenten n entsprechen weitestgehend den berechneten Werten von Schneider [23] und lassen auf eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung mit zeitlich abnehmender Keimbildungsrate schließen. Der Avrami-Exponent selbst nimmt also mit zunehmender Belastungsdauer ab [23]. Diese Schlussfolgerung kann nur eingeschränkt aus den in Abbildung 4.5 dargestellten Messwerten gezogen werden. Die Steigungen zwischen zwei Messpunkten nehmen lediglich für $T = 200 \text{ °C}$ tendenziell mit zunehmender Belastungsdauer ab, für $T = 175 \text{ °C}$, bzw. 225 °C ist diese Systematik nicht erkennbar. Prinzipiell ist die Vorstellung von einer konstanten Keimbildungsrate plausibler, da durch das kontinuierliche Wachstum der Transformationszone neue bevorzugte Orte generiert werden, an denen sich monokline Keime bilden können. Lediglich bei einem finiten Volumen ist eine Ratenabnahme bzw. eine Sättigung nach ausreichend langer Belastungsdauer zu erwarten. Die Berechnung für n basiert bei einer Temperatur von 225 °C lediglich auf drei Messpunkten, weshalb sich dieser Wert von den Werten für 175 °C und 200 °C unterscheidet. Die berechneten Transformationskonstanten b nehmen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Diese temperaturabhängige Entwicklung der Transformationskonstante wurde bereits von Schneider [23] für niedrigere Wasserdampftemperaturen beo-

bachtet. Quantitativ liegen die Werte in der gleichen Größenordnung. Der präexponentiellen Vorfaktor b_0 weicht hingegen aufgrund der geringen Datenmenge von den in [23] dargestellten Werten ab. Es ist eine zulässige Annahme, dass die Aktivierungsenergie innerhalb des Temperaturintervalls von 175 °C bis 225 °C konstant ist, da die drei Datenpunkte in Abbildung 4.6 mit einer Geraden gut angepasst werden können. Die Aktivierungsenergie Q ist mit ca. 100 kJ/mol vergleichbar mit den ermittelten Werten vorheriger Arbeiten [5, 23]. Interessanterweise entspricht diese Energie der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Sauerstoffleerstellen im Gefüge [33]. Prinzipiell könnten die in Abbildung 4.7 gezeigten Fehlerbalken also auf eine inhomogene Verteilung von Sauerstoffleerstellen hinweisen, die dazu führte, dass verschiedene Phasenintensitätsverhältnisse gemessen wurden. Plausibler ist jedoch die Annahme, dass die Probenoberfläche nicht immer genau mit der Fokusebene des Lasers übereinstimmte, was unterschiedlichen Messintensitäten und vereinzelte Unterschiede in der rechnergestützten Kurvenanpassung zur Folge hatte.

Die ZTU-Kurven in Abbildung 4.8 zeigen, dass im Temperaturintervall zwischen 175 °C und 225 °C ein tendenziell linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und logarithmisch aufgetragener Belastungszeit besteht. Eine Änderung der Umwandlungskinetik, so wie sie in Abbildung 2.9 bei Erreichen des C-förmigen Kurvenverlaufs bei ca. 200 °C zu erkennen ist, ist auszuschließen. Auf Basis der Mess- und Berechnungsergebnisse ist somit die Anwendung des MAJ-Gesetzes im Temperaturintervall zwischen 175 °C und 225 °C zulässig, das Umwandlungsverhalten ist bei diesen relativ niedrigen Temperaturen durch eine hohe Nukleationsrate gekennzeichnet [33]. Weitere hydrothermale Belastungstemperaturen wären notwendig, um eine vollständigere Darstellung der ZTU-Kurven zu erlangen.

Wie aus den mikroskopischen Aufnahmen der Querschliffe in Abbildung 4.2 deutlich wird, ist die Transformationszone durch eine parallel zur Probenoberfläche verlaufende Transformationsfront vom tetragonalen Werkstoff abgegrenzt, was auf homogene hydrothermale Belastungen der Proben hinweist. Darüber hinaus wurde in Übereinstimmung mit Keuper *et al.* [50] eine vollständige Phasenumwandlung innerhalb der Transformationszone nachgewiesen. Die aufgeweiteten Korngrenzen und Mikrorisse in der Transformationszone bestätigen die Vorstellung, dass das hydrothermale Medium über diese Pfade in den Werkstoff eindringt, sodass sich dort der Umwandlungsprozess fortsetzt. Unter konstanten hydrothermalen Bedingungen ist von einem autokatalytischen Wachstum der Transformationszone auszugehen [50], da die Mikrostruktur stetig mit Wasser infiltriert wird. Diese Annahme wird durch das zeitlich lineare Wachstum der Transformationszone in Analogie zu Keuper *et al.* [50] bestätigt, die einen im Hinblick auf die Zusammensetzung, Dichte und Korngröße ähnlichen Werkstoff zu der von der FCT Ingenieurkeramik GmbH gelieferten Y-TZP-Keramik untersuchten.

Die Abhängigkeit zwischen Wachstumsgeschwindigkeit m und Temperatur T folgt einem Arrhenius-Gesetz [23]:

$$m = A \cdot e^{\frac{-Z}{T}} \quad \text{Gl. 5.1}$$

$$\Rightarrow \ln(m) = -Z \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad \text{Gl. 5.2}$$

mit A , einem konstanten Vorfaktor (dieser entspricht der theoretischen Wachstumsgeschwindigkeit für $T \rightarrow \infty$) und Z , einem Faktor, der unter der Annahme, dass die Reaktionskinetik temperaturunabhängig ist, ebenfalls konstant ist. Entsprechend zeigt Abbildung 5.1 die

logarithmische Darstellung der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Hierbei wurde die von Keuper *et al.* [50] berechnete Wachstumsgeschwindigkeit ergänzt.

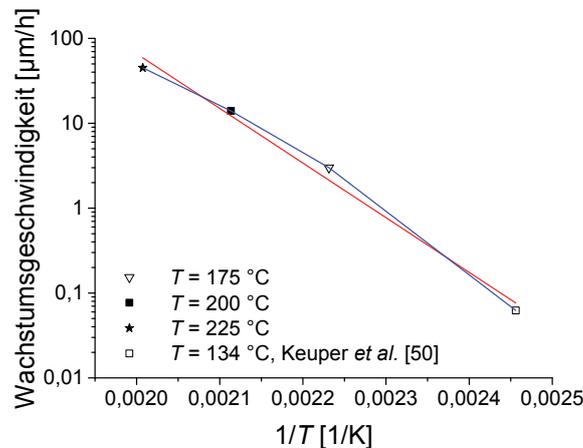


Abbildung 5.1: Logarithmische Auftragung der ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten für verschiedene Temperaturen über $1/T$ für Y-TZP

Aufgrund des gut korrelierenden ($R^2 = 0,98$), linearen Kurvenverlaufs, hier rot eingezeichnet, ist davon auszugehen, dass den jeweiligen Wachstumsprozessen die gleiche Kinetik zugrunde liegt. Andernfalls wäre eine starke Änderung des linearen Verlaufs zu erwarten. Wie in Kapitel 2.2 bereits erläutert wurde, hat eine hydrothermale Belastung bei Temperaturen $T > 250$ °C ($\Rightarrow 1/T < 0,00191$) eine zeitliche Entschleunigung der Phasenumwandlung zur Folge. Somit ist bei derartigen Temperaturen anzunehmen, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten vergleichsweise niedriger sind und mit zunehmender Annäherung an $T_0(t \rightarrow m)$ gegen 0 gehen. Möglicherweise weisen die leicht abfallenden Steigungen der blau eingezeichneten Strecken zwischen jeweils zwei Datenpunkten bereits auf eine sich ändernde Wachstumskinetik hin. Nichtsdestotrotz ist die Wachstumsgeschwindigkeit im Temperaturintervall zwischen 134 °C und 225 °C anhand der Ergebnisse gut vorhersagbar, was es wiederum ermöglicht die Größe der hydrothermal induzierten Transformationszone genau zu berechnen.

Zwischen Phasenintensitätsverhältnis und Tiefe der Transformationszone gibt es, wie Abbildung 4.9 zeigt, eine gute Korrelation. Somit können auf eine zerstörungsfreie Art und Weise mit Raman-spektroskopischen Messungen zuverlässige Informationen über die Größe des mikrostrukturell veränderten Bereichs gewonnen werden. Der Kurvenverlauf veranschaulicht darüber hinaus, dass die Eindringtiefe des Lasers und die daraus resultierende Anregung eines undefinierten Volumens, einen großen Einfluss auf das Messergebnis haben. Das gemessene Phasenintensitätsverhältnis entspricht nicht dem tatsächlich an der Oberfläche vorliegendem, monoklinen Phasenanteil, da innerhalb der Transformationszone vollständige Phasenumwandlung vorliegt. Prinzipiell ist daher mit einem ideal sensitiven Messverfahren und unabhängig von der Tiefe des umgewandelten Bereichs die Bestimmung eines konstant hohen monoklinen Phasenanteils zu erwarten. Ein nahezu konstanter Phasenanteil liegt jedoch erst bei einer ca. 250 μm tiefen Transformationszone vor. Bei flacheren Transformationszonen könnte das Messergebnis infolgedessen fehlinterpretiert werden.

Die Verschiebung der charakteristischen Fluoreszenzsignale zu höheren Wellenzahlen, die innerhalb der Transformationszone gemessen werden, ist als eine Folge der veränderten

Gitterstruktur zu bewerten. Die Ursache für die Verschiebung allein in den durch Umwandlung erzeugten mechanischen Spannungen zu suchen, die bei einer Verschiebung von ca. $5,8 \text{ cm}^{-1}$, wie in Abbildung 4.10 gezeigt, um 2,8 GPa zunehmen würden, ist irreführend. Vielmehr ist die Durchführung einer 4-Punkt-Biegeprüfung mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Probe in Analogie zu der in Kapitel 3.2.6 dargestellten Versuchsbeschreibung notwendig, um Aussagen über veränderte Spannungszustände treffen zu können. Diese gestalten sich jedoch als schwierig, da eine ausreichend tiefe Transformationszone notwendig ist, um Messsignale ausschließlich aus umgewandeltem Gefüge detektieren zu können. Allerdings nimmt die Festigkeit des Werkstoffs und damit die Beanspruchbarkeit der Probenkörper bei 4-Punkt-Biegung entsprechend stark ab.

5.3.2 Änderung der mechanischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der Transformationszone mit Nanoindentation zeigt, dass sowohl die Härte als auch der E-Modul im Vergleich zum tetragonalen Gefüge reduziert sind. Dies wurde bereits in früheren Arbeiten nachgewiesen, in denen die Abnahme von Härte und E-Modul auf die Mikroriss- und Zwillingsbildung zurückgeführt wird [88, 89, 90]. Wahrscheinlich ist die Zwillingsbildung dominierend, denn die Be- und Entlastungskurven haben einen stetigen Verlauf, was einen geringen Einfluss der Mikrorisse auf das Materialverhalten vermuten lässt. Andernfalls wäre ein inhomogenes Deformationsverhalten zu erwarten. Des Weiteren ist die Steifigkeit der Transformationszone in der gleichen Größenordnung wie die der tetragonalen Struktur. Ein steifigkeitsmindernder Effekt von Mikrorissen [40], der eher bei mechanischer Anregung eines größeren Probenvolumens auftritt, lässt sich mit dieser Methode nicht nachweisen. Es ist dennoch davon auszugehen, dass die strukturelle Integrität der Keramik geschwächt ist. So kam es nach hydrothermalen Belastungen bei 200 °C und 24 h bzw. 225 °C und 8 h zum spontanen Bruch von Probenkörpern, da sich durch die Mikrostrukturveränderungen interne Spannungen aufbauten, die die kritische Spannungsintensität der Probenkörper überschritten. Darüber hinaus hat die Erhöhung der Oberflächenrauheit eine Kerbwirkung zur Folge, die die Bildung von kritischen Rissen begünstigte [91].

Abbildung 5.2 verdeutlicht, dass die Makrohärte, eine Größe, die von den Eigenschaften der lokalen Mikrostruktur beeinflusst wird, mit der Größe des monoklin umgewandelten Bereichs korreliert. Der Härteverlauf folgt entsprechend einer exponentiellen Abnahme mit zunehmender Tiefe der Transformationszone.

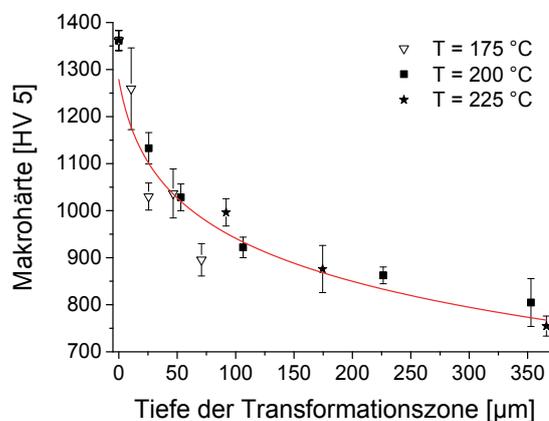


Abbildung 5.2: Auftragung der Makrohärte über der Tiefe der Transformationszone nach hydrothermaler Belastung von Y-TZP

Die exponentielle Abnahme der Makrohärte mit zunehmender Größe der Transformationszone ist eine Folge der veränderten mikrostrukturellen Beschaffenheit des Werkstoffs. Durch den Härteeindruck entsteht ein Spannungsfeld, das je nach Elastizität der Struktur Dehnung verursacht. Die Größe des Spannungsfeldes bei elastischem Punktkontakt eines isotropen Materials, das sog. Boussinesq-Problem, lässt sich analytisch berechnen [92]. Für einen Werkstoff mit $\nu = 0,3$ betragen die durch eine Normalkraft von 50 N in 100 μm Tiefe generierten Zugspannungen ca. 160 MPa. Die Berechnung für diesen vereinfachten Fall verdeutlicht, dass die mechanischen Spannungen, die Deformationen verursachen, nicht ausschließlich in oberflächennahen Bereichen wirken. Insbesondere bei sehr flachen Transformationszonen wird die resultierende plastische Deformation stark von der vergleichsweise höheren Elastizität der tetragonalen Mikrostruktur beeinflusst. Mit zunehmendem Wachstum der Transformationszone nimmt der Einfluss der mechanischen Eigenschaften dieser Zone entsprechend zu, sodass die Makrohärte abnimmt. Die entstandenen Materialausbrüche sind auf eine Überlastung der Transformationszone zurückzuführen, da diese in ihrer Elastizität geschwächt ist¹³.

5.3.3 Hydrothermale Beständigkeit von HY-TZP

Die hydrothermale Beständigkeit von HY-TZP wird auf die feinkörnigere Mikrostruktur zurückgeführt. Wie im Kapitel 2.2 erläutert wurde, erhöhen beide die kritische Energiedifferenz, die zur Initiierung von Phasenumwandlung überwunden werden muss.

5.3.4 Zusammenfassung

Die hydrothermal induzierte Phasenumwandlung der Y-TZP-Keramik lässt sich für die Temperaturen 175 °C, 200 °C und 225 °C gut mit MAJ-Gesetzen modellieren. Bei diesen Temperaturen folgt die Phasenumwandlung der gleichen Umwandlungskinetik. Infolge der hydrothermalen Belastung entsteht eine mikrorissbehaftete Transformationszone, die mit zunehmender Belastungsdauer gleichmäßig von der Oberfläche ins Werkstoffinnere fortschreitet. Das Wachstum dieser Zone, innerhalb derer vollständig monokline Phase vorliegt, erfolgt mit einer konstanten, temperaturabhängigen Geschwindigkeit. Daher lässt sich die zu erwartende Tiefe der Transformationszone bei bekannten Belastungsbedingungen gut vorhersagen. Mit zunehmender Tiefe der Transformationszone nimmt die Härte der Keramik exponentiell ab. Dies ist eine Folge der in ihrer Integrität zunehmend geschwächten Mikrostruktur. HY-TZP ist aufgrund der im Vergleich zu Y-TZP veränderten Mikrostruktur für die untersuchten Temperaturen hydrothermal beständig und wandelt nicht um.

5.4 Zyklische Kontaktbelastung

5.4.1 Deformationsverhalten

Auf Grundlage der berechneten Plastizitätsindizes, kann, wie bereits ausgeführt wurde, eine elastische Deformation der Asperiten angenommen werden. Darüber hinaus wurden die Prüflasten so ausgewählt, dass sie unterhalb der kritischen Lasten zur Initiierung von Rissen F_c bzw. plastischem Fließen F_y liegen. Allerdings ist es möglich, dass sich das Deformationsverhalten während der Versuchsdurchführung änderte. Entsprechend konnte plastische Deformation auf den ZrO_2 -Oberflächen nach verschiedenen Zyklenzahlen gemessen werden. Konsequenterweise ist von einer Materialermüdung und infolgedessen von einer reduzierten kritischen Grenze zur Initiierung von plastischer Deformation unter der Oberfläche auszuge-

¹³ Darüber hinaus ist die Form der sich an den Ecken des Eindrucks bildenden Mikrorisse nicht mehr gleichmäßig radial. Die Anwendung des auf der Risslängenmessung basierenden Vickers Indentation Fracture (VIF) Tests [74] ist dann nicht mehr zulässig.

hen. Einen Spezialfall stellt die Deformation der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberflächen infolge der Belastung mit sphärischem Prüfkörper dar. Die mikrostrukturelle Integrität der Transformationszone (s. Abbildung 4.2) ist aufgrund der geöffneten Korngrenzen und Mikrorisse geschwächt. Das tiefere Eindringen der SSiC-Kugel beim zyklischen Kugeleindruck ist also eine Folge dieser Schwächung. Die Belastung der Oberfläche führt dann zu einer Verdichtung der darunter liegenden Körner.

5.4.2 Kontaktschädigungen

Aus Abbildung 4.14 wird deutlich, dass die Größen der kontaktgeschädigten Bereiche auf den Oberflächen sämtlicher ZrO₂-Keramiken mit steigender Zyklenzahl zunehmen. Dies lässt auf ein kontinuierliches Wachstums der Schädigung schließen, das seinen Ausgangspunkt z. B. an einem plastisch deformierten Asperiten oder einem Gitterdefekt, der eine Spannungskonzentration verursachte, hatte. Die lokale Überlastung führte bei weiterer zyklischer Belastung zu einer sich fortpflanzenden Schädigung.

Bei Y-TZP liegt eine intensivere Kontaktschädigung als bei HY-TZP vor. Es wurde bereits in einer früheren Arbeit dargelegt, dass die Verschleißbeständigkeit von ZrO₂-Keramiken im Gleitkontakt und trockener Umgebung bei steigender Korngröße abnimmt [63]. Der größere Verschleiß wiederum resultiert aus der größeren Anzahl an Mikrorissen, die als Folge der vergleichsweise größeren Phasenumwandlung gebildet werden [62]. Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen erbringen den Nachweis, dass Phasenumwandlung bei Y-TZP an lokal begrenzten Stellen innerhalb des Gleitbereichs stattfindet. So werden höhere Phasenintensitätsverhältnisse an vereinzelt Stellen in unmittelbarer Nähe zu Kontaktschädigungen gemessen. Es ist plausibel, dass an diesen Stellen Spannungskonzentrationen vorlagen, die zur Schädigung der Struktur bzw. zur Phasenumwandlung führten. Bei wassergeschmierter Umgebung sind die Reibkräfte auf der Oberfläche niedriger als im trockenen Fall, da das Wasser als Schmiermittel wirkt und auf diese Weise den direkten Kontakt zwischen Grund- und Gegenkörper reduziert [93]. Infolge der geringeren Reibkräfte sinken die Zug- und Schubspannungen, die sowohl Phasenumwandlung als auch Schädigungen auf und unter der Oberfläche generieren. Die in Abbildung 4.21 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in umgewandelten Bereichen tendenziell eher charakteristische R1-Banden mit niedrigen Wellenzahlen gemessen werden. Dies steht im scheinbaren Widerspruch zu der in Kapitel 4.3 beschriebenen Erkenntnis, dass die monokline Phase aufgrund ihrer veränderten Gitterstruktur eine größere Verzerrung hat, sodass daher in diesen Bereichen die Fluoreszenzsignale eher zu höheren Wellenzahlen hin verschoben sind. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die durch zyklischen Kugeleindruck induzierte Phasenumwandlung lokal beschränkt ist und vor allem oberflächennah auftritt, sodass mit Fluoreszenzspektroskopie auch die darunter liegenden Bereiche gemessen und ausgewertet werden (im Gegensatz dazu wird bei den Messungen innerhalb der hydrothermal induzierten Transformationszone (Abbildung 4.10) ausschließlich umgewandeltes, monoklines Gefüges detektiert). Der Spannungszustand einer lokal umgewandelten und überwiegend intakten Mikrostruktur ist des Weiteren nicht zu vergleichen mit dem Spannungszustand eines durch globale Phasenumwandlung und Mikrorisse zerrütteten Gefüges. Phasenumwandlung, die auf der Y-TZP-Oberfläche durch zyklischen Kugeleindruck generiert wird, hat demnach eine Verschiebung der R1-Banden zu niedrigen Wellenzahlen zur Folge. Dies lässt auf den Abbau von Zug- bzw. Schubspannungen in der Mikrostruktur, also auf die Umwandlungsverstärkung schließen. Auf diese Weise erhöht sich wiederum die Festigkeit und Bruchzähigkeit der Mikrostruktur. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Zug- und Schubspannungen beim zyklischen

Kugeleindruck nicht statisch, sondern dynamisch auf der Oberfläche wirken. Die mechanische Spannung wird also nach einer Phasenumwandlung im anschließenden Zyklus nicht in die umwandelbare, tetragonale Mikrostruktur eingebracht, sondern in das bereits umgewandelte, monokline Gefüge. Die generierte Spannung kann lokal somit nicht erneut durch eine Phasenumwandlung reduziert werden, darüber hinaus liegen in unmittelbarer Nähe umwandlungsinduzierte Mikrorisse vor. Infolgedessen ist bei fortschreitender dynamischer Belastung von einer Spannungskonzentration in geschädigten Bereichen auszugehen, die wiederum weitere Schädigungen zur Folge hat.

Während Y-TZP eine im Vergleich zu HY-TZP intensivere Kontaktschädigung aufweist, bildet HY-TZP zusätzliche Risse und Zerrüttungen am äußeren Rand der Kontaktzone. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass mechanische Spannungen im feinkörnigen Gefüge von HY-TZP aufgrund der größeren Korngrenzendichte eher zur Öffnung von Korngrenzen führen als bei Y-TZP. Außerdem ist der Gradient der Schubspannungen am äußeren Rand der Kontaktzone sehr hoch, wie aus Abbildung 3.4 hervorgeht. Eine Laständerung, wie sie beim zyklischen Eindruck eintritt, führt somit am Rand zu einer schlagartigen Änderung des lokalen Spannungszustandes. Darüber hinaus sind die Zugspannungen am äußeren Rand am höchsten. Die Beanspruchung aus beiden Spannungsanteilen in Kombination hat also im Randbereich der Kontaktzone eine Materialermüdung des feinkörnigen HY-TZP zur Folge, die sich in Form von Oberflächenrissen bzw. Zerrüttungen äußert. Im wässrigen Medium ist es zudem plausibel, dass Wasser in einen derartigen geöffneten Riss eindringt und dadurch die Rissflanken räumlich voneinander trennt. Eine mögliche Riss-schließung bei Entlastung wird dadurch unterbunden und begünstigt vielmehr das weitere Fortschreiten des Risses. Dies erklärt das intensivere Auftreten von oberflächigen Rissen nach der Versuchsdurchführung in wässrigen Medien. Die FIB-Schnittbilder in mechanisch hoch beanspruchten Bereichen zeigen überdies zahlreiche Mikrorisse unter der Oberfläche, die auf die Überlastung der durch Materialermüdung geschwächten Struktur hinweisen. Die beobachtete reduzierte Schädigung nach zyklischer Kontaktbelastung im wässrigen Medium ist erneut auf den spannungsreduzierenden bzw. schmierenden Effekt des Wassers zurückzuführen. Auf der Oberfläche der HY-TZP-Keramik lassen sich die für monoklines Gefüge charakteristischen Raman-Banden nur vereinzelt in der Nähe von Schädigungen nachweisen. Die Phasenintensitätsverhältnisse fallen im Vergleich zur Y-TZP-Keramik niedriger aus, was eine Folge der kleineren Körner ist, die Phasenumwandlung stärker hemmen. Im Gegensatz zu Y-TZP sind weiterhin die Positionen der gemessenen charakteristischen R1-Banden im Vergleich zum Ausgangszustand zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies weist unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.2 beschriebenen Ergebnisse auf die Erzeugung von Zugspannungen hin. Offenbar ist die Intensität der aktivierten Phasenumwandlung zu gering und vermag keine Druckspannungen in der Mikrostruktur aufzubauen wie dies vergleichsweise bei Y-TZP der Fall ist.

Im Unterschied zu den Materialien im Ausgangszustand gibt es bei der hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-Keramik den lokalen Kornausbruch und die Delamination der obersten Kornlagen als weitere Verschleißmechanismen. In vorangegangenen Arbeiten konnte mikroskopisch gut nachgewiesen werden, dass sich in der Transformationszone Risse ausbilden, die überwiegend parallel zur Oberfläche verlaufen [50, 94, 95]. Dieser Befund wird durch die in Abbildung 4.18 gezeigten FIB-Schnittbilder bestätigt. Schubspannungen in oberflächennahen Bereichen erzeugen dann eine Bewegung dieser Körner, sodass sie schließlich vereinzelt ausbrechen können. Delamination wiederum ist die Folge der Bewegung und Anhebung

eines vergleichsweise großflächigen Bereichs also mehrerer benachbarter Körner. Die Ausbildung von ringförmigen Rissen am Rand der äußeren Kontaktzone ist in Analogie zu den Rissen und Zerrüttungen auf der belasteten HY-TZP-Oberfläche durch die aus Schub- und Zugspannungen überlagerte Beanspruchung verursacht. Auch hier sind Risse nach der Versuchsdurchführung in Wasser deutlicher zu erkennen als im trockenen Fall. Dies ist ebenso auf das Eindringen von Wasser in bereits geöffnete Risse zurückzuführen.

Innerhalb des Haftbereichs liegen bei allen drei ZrO_2 -Varianten jeweils nahezu keine oberflächigen Schädigungen vor. Dies liegt daran, dass die infolge der Belastung mit sphärischem Prüfkörper generierten hydrostatischen Spannungen in diesem Bereich dominieren. Die Hauptspannungsanteile sind hierbei gleich groß, dementsprechend gibt es keine bevorzugte Spannungsrichtung, die eine Zug- oder Schubbeanspruchung erzeugen würde. Die allseitige Druckbeanspruchung hat vielmehr zur Folge, dass mögliche Risse innerhalb der Mikrostruktur geschlossen werden.

5.4.3 Tribochemischer Verschleiß

Tribochemische Reaktionsprodukte gibt es bei allen drei ZrO_2 -Varianten bevorzugt in der Nähe von Oberflächenschädigungen sowohl nach zyklischem Kugeleindruck in trockener Umgebung als auch im wässrigen Medium. Es ist anzunehmen, dass Verschleißpartikel der SSiC-Kugel auf der ZrO_2 -Oberfläche eine SiO_x -Schicht bildeten. Der Bildungsmechanismus könnte in Analogie zu der im Kapitel 2.3.2 beschriebenen tribochemischen Reaktion nach Presser *et al.* [72] erfolgt sein, die davon ausgehen, dass die Oxidation durch das umgebende wässrige Medium ermöglicht wird. Im Gegensatz dazu werden SiO_x -Partikel jedoch auch auf den Y-TZP und HY-TZP-Oberflächen nach Versuchsdurchführung bei Umgebungsluft detektiert. Wie ebenfalls im Kapitel 2.3.2 dargelegt wurde, konnte eine tribochemische Reaktion in trockener Umgebung bereits in vorangegangenen Experimenten beobachtet werden [63, 71]. Der für die Reaktion notwendige Sauerstoff wird aus der Luftfeuchte bzw. dem stets vorhandenen Wasserfilm auf den Oberflächen der Kontaktpartner bezogen. Alternativ ist eine Reaktion des SSiC mit den oberflächennahen Sauerstoffatomen der ZrO_2 -Keramiken möglich. Es ist festzustellen, dass auf der Y-TZP-Oberfläche optisch tendenziell mehr tribochemischer Verschleiß detektiert wird als auf der HY-TZP-Oberfläche. Dies lässt sich aufgrund der vorrangigen Anlagerung von Verschleißpartikeln in der Nähe von Oberflächenschädigungen erklären, die bei Y-TZP vergleichsweise häufiger sind. An solchen Stellen ist die Oberflächenrauheit erhöht. Dies bewirkt zum einen, dass lokale Spannungskonzentrationen entstehen, die den tribochemischen Verschleiß begünstigen. Zum anderen ist die Kontaktfläche lokal größer, sodass sich die Asperiten im Kontakt einfacher verhaken können, was den Abtrag von tribochemisch erzeugten SiO_x -Partikeln befördert. Auf der Oberfläche der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik ist der tribochemische Verschleiß wiederum vergleichsweise geringer. Die Ursache dafür liegt darin, dass die eingebrachte Reibenergie eher in die Bewegung der oberflächennahen Körner umgesetzt wird. Dadurch reduziert sich außerdem die für die Bildung von Ablagerungen notwendige Relativbewegung zwischen den kontaktierenden Oberflächen.

5.4.4 Zusammenfassung

Die wesentlichen Erkenntnisse der zyklischen Kugeleindruckversuche werden zusammenfassend anhand der nachfolgenden Abbildung 5.3 dargestellt.

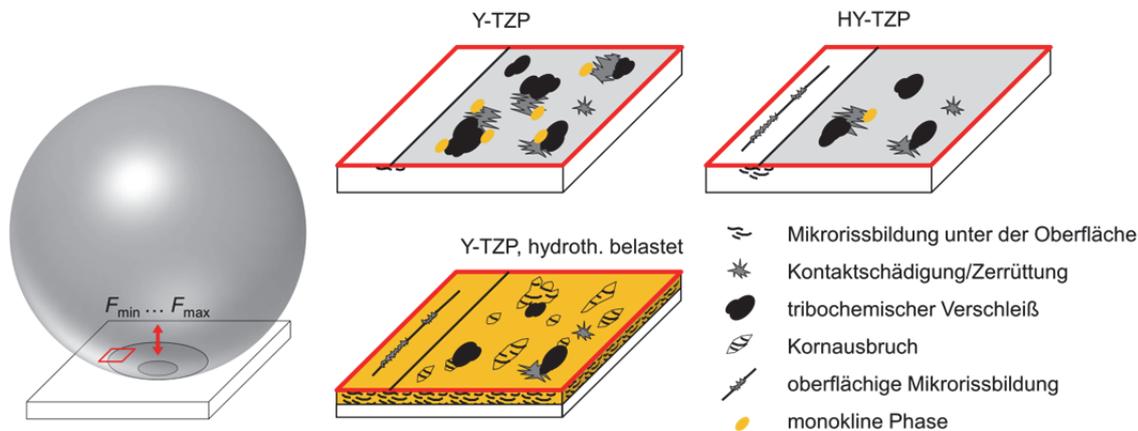


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der aus den zyklischen Kugeleindruckversuchen resultierenden Oberflächenbeschaffenheiten

Kontaktschädigungen entwickeln sich lokal innerhalb des Gleitbereichs an Stellen, die infolge von mikrostrukturellen Inhomogenitäten durch Spannungskonzentrationen überlastet sind. Mit zunehmender Zyklenzahl wachsen die Kontaktschädigungen ausgehend von diesen Stellen in umliegende Bereiche. Für Y-TZP führen die Spannungskonzentrationen zusätzlich zu erhöhter Phasenumwandlung, sodass die Kontaktschädigungen und umgewandelte Bereiche in unmittelbarer Nähe zueinander lokalisiert sind. Durch die Umwandlung werden zusätzliche Mikrorisse generiert, die insgesamt die Kontaktschädigung auf der Oberfläche steigern. Entsprechend lassen sich weniger Schädigungsereignisse auf der Oberfläche der HY-TZP-Keramik erkennen, die Phasenumwandlung stärker unterdrückt. Allerdings können sich die Phasenumwandlung und die damit verbundene Umwandlungsverstärkung, die sich als Verschiebung der charakteristischen R1-Banden zu niedrigen Wellenzahlen beschreiben lässt, positiv gegen Materialermüdung auswirken. Bei HY-TZP bilden sich im Gegensatz zu Y-TZP bevorzugt im Randbereich der Kontaktzone Zerrüttungserscheinungen und unter der Oberfläche verstärkt Mikrorisse aus. Der Randbereich ist durch den zyklischen Wechsel von hohen Schub- und Zugspannungen mechanisch besonders stark beansprucht. Eine hydrothermale Belastung der Y-TZP-Oberfläche und anschließende kontaktmechanische Belastung hat zur Folge, dass sich neben Oberflächenzerrüttung und Rissbildung im hochbeanspruchten Rand der Kontaktzone zusätzlich Kornausbruch und Delamination im Gleitbereich einstellen. Die Ursache dafür liegt in den überwiegend parallel zur Oberfläche verlaufenden Mikrorissen in der Transformationszone, die die strukturelle Integrität der Y-TZP-Keramik schwächen. Auf allen drei ZrO_2 -Oberflächen können nach zyklischem Kugeleindruck Abriebpartikel der SSiC-Kugel identifiziert werden. Hierbei gibt es eine vermehrte Anlagerung in der Nähe von Kontaktschädigungen, die aufgrund der erhöhten Oberflächenrauheit bevorzugte Bereiche darstellen. Die Elementzusammensetzung der Partikel lässt auf SiO_x schließen, das sich infolge einer von Presser *et al.* [72] beschriebenen tribochemischen Reaktion ausbildete. Unter wassergeschmierten Bedingungen ist der generierte Verschleiß (und bei Y-TZP auch die aktivierte Phasenumwandlung) geringer als im trockenen Fall, da Wasser als Schmiermittel wirkt. Auf diese Weise werden die Kontaktflächen besser voneinander getrennt und die auf den ZrO_2 -Oberflächen wirkenden mechanischen Spannungen reduziert.

5.5 Oszillierende Gleitreibung

5.5.1 Tribologisches Verhalten in Abhängigkeit vom Beanspruchungskollektiv

Die Reibwertverläufe der Tribosysteme mit Y-TZP, HY-TZP und der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik sind sich bei oszillierender Gleitreibung sowohl bei einer Normalkraft von 250 mN als auch bei 500 mN jeweils qualitativ und quantitativ ähnlich. Wie aus den Auftragsungen in Anhang B hervorgeht, ist das Reibverhalten über dem Gleitweg bei allen Tribosystemen und verschiedenen Zyklenzahlen relativ unstetig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der niedrigen Normalkräfte bereits geringe Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit bspw. zu Verhakungen und damit zu einer unregelmäßigen Gleitbewegung führen. Die Tiefen der Reibspuren der jeweiligen Tribosysteme sind ebenfalls ähnlich. Die verschiedenen Mikrostrukturen und Oberflächenbeschaffenheiten der drei ZrO_2 -Keramiken führen somit zu keinen relevanten Unterschieden im Hinblick auf Reibung und Verschleiß, zumindest nicht während der dargestellten Versuchsdauer. Die tribologische Belastung führt bei niedrigen Normalkräften bereits zu einer Anlagerung von Abriebpartikeln der SSiC-Kugel auf den ZrO_2 -Oberflächen, wie sie auch in vorangegangenen Arbeiten beobachtet wurde [63, 71]. Der mit EDX gemessene hohe Sauerstoffanteil in diesen Bereichen lässt in Analogie zu den Beobachtungen beim zyklischen Kugeleindruck die Oxidation der SSiC-Keramik zu SiO_x nach Presser *et al.* [72] vermuten. Die Initiierung dieser Reaktion ist also bereits bei niedrigen Lasten möglich, wobei zu berücksichtigen ist, dass die mechanischen Spannungen in der realen Kontaktfläche durchaus höher sind. Versuchsbedingt können jedoch keine Aussagen über die Größen der realen Kontaktfläche bzw. der tatsächlich lokal wirkenden Spannungen getroffen werden.

Erst durch eine weitere Lasterhöhung auf 750 mN kann ein verändertes Reibverhalten in Abhängigkeit von der jeweiligen ZrO_2 -Oberfläche festgestellt werden, Hierbei hat das Tribosystem mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche vergleichsweise deutlich höhere Reibwerte. Ursächlich für die höhere Reibung sind die veränderten mechanischen Eigenschaften infolge der vorherigen hydrothermalen Belastung, die die einzelnen vier Reibleistungsanteile nach Czichos *et al.* [7] beeinflussen: Der niedrigere effektive E-Modul der Transformationszone (s. Tabelle 4.3) führt zwangsläufig zu einem tieferen Eindringen des sphärischen Prüfkörpers. Hinzu kommt, dass die Steifigkeit, also der Widerstand der Y-TZP-Keramik gegen Deformation, in der oberflächennahen Transformationszone aufgrund der hydrothermal induzierten Mikrorisse makroskopisch reduziert ist. Insofern ist davon auszugehen, dass der Reibleistungsanteil für plastische Deformation und Furchung im Tribosystem mit Transformationszone höher ist, als im System mit Y-TZP ohne vorherige hydrothermale Belastung. Das tiefere Eindringen des sphärischen Prüfkörpers hat prinzipiell zur Folge, dass die Furchung der Oberfläche mit einem höheren Energieaufwand, also mit höherer Reibung, verbunden ist. Schließlich ist denkbar, dass zusätzliche Reibarbeit für die Verdichtung der durch Mikrorisse zerrütteten Mikrostruktur aufgebracht wird. Es ist in diesem Zusammenhang festzustellen, dass die Gleitbewegung für die verschiedenen Zyklenzahlen dennoch sehr regelmäßig ist, dass also die generierten oberflächigen Veränderungen keine lokale Reibkraftänderungen zur Folge haben.

Des Weiteren resultierenden die unterschiedlich hohen Reibwerte aus den unterschiedlichen Verschleißmechanismen. Bei Y-TZP bilden sich vorrangig parallel zur Gleitrichtung verlaufende Oberflächenriefen. Außerdem werden Zerrüttungserscheinungen in geringem Ausmaß festgestellt. Wahrscheinlich führt die Aktivierung von Phasenumwandlung in sehr oberflä-

chennahen Bereichen zur Schließung von Rissen, die sich infolge der Gleitreibbelastung gebildet haben könnten. Zwar wird in einer anderen Arbeit (und wie im Kapitel 2.3) dargelegt, dass Phasenumwandlung sich negativ auf das Risswachstum und die folgende Verschleißentwicklung auswirkt [62]. Dennoch ist zu unterscheiden, dass die aufgebrachte tribologische Belastung in dieser Arbeit wesentlich niedriger ist, sodass Mikrostrukturveränderungen nicht bereits infolge einer frühen mechanischen Überlastung des Werkstoffs resultieren, sondern vielmehr eine Folge von Ermüdungserscheinungen nach oszillierender Belastung sind. Diese vergleichsweise milde, tribologische Belastung lässt es realistisch erscheinen, dass sich nur sehr lokal Phasenumwandlung einstellt, die dann wiederum einen positiven Effekt auf die Mikrostruktur hat. Entsprechend kann mit Raman-Spektroskopie nur geringe Phasenumwandlung auf der Y-TZP-Oberfläche nachgewiesen werden, was grundsätzlich oberflächige Umwandlung nicht ausschließt, sondern vielmehr einen Beleg für eine nicht großvoluminöse und im Werkstoffinneren vorliegende, monokline Phase darstellt. Tribochemischer Verschleiß manifestiert sich auf der Oberfläche in Form von sehr dünnen, bereichsweise intakten und homogen strukturierten Schichten. Da keine Ausbrüche oder größere Zerrüttungserscheinungen auf der Y-TZP-Oberfläche vorliegen, gibt es keine exponierten Stellen an denen die Schichtbildung begünstigt würde, sodass die Schicht vergleichsweise gleichmäßig wächst. Folgerichtig ist die Gleitbewegung des Tribosystems für verschiedene Zyklen sehr regelmäßig (s. Anhang B).

Auf der HY-TZP-Oberfläche bilden sich ebenfalls Riefen, des Weiteren sind jedoch auch stärker ausgeprägte Oberflächenzerrüttungen sowie vermehrt tribochemischer Verschleiß klar zu erkennen. Die Ursachen für die intensivere Oberflächenzerrüttung sind die vergleichsweise höhere Anzahl an Korngrenzen, die bei einer dynamischen Kontaktbelastung geöffnet werden und dadurch eine Schädigung der Mikrostruktur befördern sowie die geringer ausgeprägte Phasenumwandlung, sodass gebildete Risse nicht geschlossen werden können. Für letzteres wurde eine ähnliche Schlussfolgerung bereits in [63] gezogen. Die Mikroausbrüche haben schließlich zur Folge, dass sich dort tribochemischer Verschleiß bevorzugt anlagert (wie schon bei [71] beschrieben), sich dort mechanisch fester verankern kann und nicht nur adhäsiv auf der glatten Oberfläche haftet. Dies würde das beobachtete, lokal intensivierte Schichtwachstum zur Folge haben. Die gebildete Struktur ist vergleichsweise wesentlich inhomogener strukturiert. Dies zeigt sich nicht nur an ihrer Kontur, sondern auch an den klar zum Vorschein kommenden, senkrecht zur Gleitrichtung verlaufenden Mikrorissen. Der Grund für die inhomogene Struktur liegt zum einen in der unregelmäßigen Ausbildung von Zerrüttungserscheinungen auf der ZrO_2 -Oberfläche und damit einhergehend im lokal unterschiedlich begünstigten Schichtwachstum. Zum anderen weisen die Risse auf der Schichtoberfläche auf die Instabilität derselben hin. Es ist somit von einer kontinuierlichen Delamination und Neubildung der Schicht auszugehen. Die im Vergleich zum System mit Y-TZP unregelmäßigere Gleitbewegung, d. h. die gemessene schwankende Reibkraft auf verschiedenen Positionen des Gleitwegs, untermauert diese Vorstellung.

Die verschlissene Oberfläche der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik unterscheidet sich wiederum von den anderen beiden Keramiken. Neben den bereits ausgeführten Verschleißmechanismen tritt bei dieser Variante zusätzlich verstärkter Materialausbruch auf. Hierbei handelt es sich nicht um Mikroausbrüche (die lokal ebenfalls auftreten können), sondern wie deutlich zu erkennen ist, um das Ausbrechen ganzer Körner. In Analogie zum beobachteten Kornausbruch nach zyklischem Kugeleindruck der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik, ist dieser Verschleißmechanismus auf die geschädigte Mikrostruktur infolge von parallel zur Oberfläche verlaufenden Rissen sowie der Reibbelastung, die oberflächen-

nahe Schubspannungen generiert, zurückzuführen. Nichtsdestotrotz führen die oberflächigen Schädigungen zu keinen gravierenden Schwankungen in der Gleitbewegung des Tribosystems, d. h. die Reibkraft ist auf verschiedenen Positionen des Gleitwegs weitestgehend konstant. In den gebildeten Ausbrüchen können sich Verschleißpartikel der tribochemisch oxidierten Kugeloberfläche bevorzugt anlagern und mechanisch anbinden. Interessant ist der scheinbare Widerspruch, dass Partikel der harten SSiC-Kugel sich auf der weicheren Y-TZP-Oberfläche abreiben (22,56 GPa vs. 12 GPa, s. Tabelle 3.2), zumal die Härte der hydrothermal induzierten Transformationszone, wie im Kapitel 4.3 beschrieben, noch niedriger ist. Die Ursache für den Kugelabrieb liegt zum einen in der Oxidation des SSiC zu SiO_x und der damit verbundenen Härteabnahme der Kugeloberfläche. Zum anderen könnten die aus der Oberfläche herausgebrochenen Y-TZP-Körner als abrasive Partikel zwischen den Kontaktpartnern wirken, sodass entsprechender Verschleiß der weicheren Kugeloberfläche erzeugt wird.

Bei weiterer Erhöhung der Zyklenzahl zeigen Y-TZP und HY-TZP einen geringen Anstieg der Reibwerte. Die Ursache dafür liegt im kontinuierlichen tribochemischen Verschleiß, also der Bildung von SiO_x -Partikeln sowie deren Anlagerung auf den ZrO_2 -Oberflächen und deren Abtrag. Die Vermutung, dass SiO_x -Partikel nicht dauerhaft auf der Oberfläche anhaften und permanent gelöst werden, wird dadurch erhärtet, dass die Menge der optisch erkennbaren Partikel sowie deren mit Weißlichtinterferometrie gemessenen Höhen nicht mit höherer Zyklenzahl steigen. Darüber hinaus wurde die Delamination der Schicht bereits in einer früheren Arbeit beobachtet [71]. Interessanterweise sind die Kurvenverläufe beider Tribosysteme auch quantitativ ähnlich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die mikrostrukturellen Unterschiede der Keramiken, also insbesondere die kleinere Korngröße von HY-TZP (und das daraus resultierende verminderte Phasenumwandlungsvermögen sowie die gesteigerte Zerrüttung der Oberfläche) keinen wesentlichen Einfluss auf das Reibverhalten haben. Für die hydrothermal belastete Keramik lässt sich ein etwas stärkerer Anstieg des Reibwerts nachweisen. Darüber hinaus ist eine Zunahme der gebildeten Schicht aus Abriebpartikeln der SSiC-Kugel deutlich zu erkennen. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Reibung mitunter infolge der intensivierten Schichtbildung größer wird.

Das Reibverhalten im Intervall zwischen 5000 Zyklen und 10000 Zyklen ist für das Tribosystem mit Y-TZP als Grundkörper nahezu konstant, die gemessene Reibkraft ist auf verschiedenen Positionen des Gleitwegs überwiegend stetig. Dies lässt auf eine gleichmäßige tribochemische Verschleißentwicklung schließen. Der permanente Abtrag der Schicht zeigt sich darin, dass die Dicke der Triboschicht nach 10000 Zyklen im Vergleich zur Dicke nach 5000 Zyklen reduziert ist. Dass die gebildete Schicht eine kritische Dicke hat, wurde bereits in einer anderen Arbeit erkannt [73]. Darüber hinaus sind überwiegend voneinander separierte Schichtfragmente zu erkennen, während sich bei niedrigeren Zyklenzahlen mitunter bereichsweise großflächige Schichtbereiche ausbilden. Die REM-Aufnahme der Y-TZP-Oberfläche zeigt Oberflächenzerrüttung nach 10000 Zyklen in einer größeren Intensität als nach 2500 Zyklen, was auf den Beginn von Materialermüdung hinweist. Die senkrecht zur Gleitrichtung verlaufenden Risse weisen ebenfalls auf eine allmähliche Schwächung der Mikrostruktur infolge der oszillierenden Belastung hin. Mit Raman-Spektroskopie kann Phasenumwandlung in der Reibspur nachgewiesen werden. Die Vorzugsrichtung der umgewandelten Bereiche verläuft parallel zu den gebildeten Riefen und somit in Richtung der höchsten mechanischen Beanspruchung. Womöglich führte hier die Umwandlung zu einer Schließung von Mikrorissen. Die fortschreitende Beanspruchung der Oberfläche und des lokal mono-

klinen Gefüges, das keine weitere Mikrostrukturverstärkung durch Umwandlung bewirken kann, führt jedoch auf längere Sicht vermutlich zur Ausbildung von weiteren Oberflächenschädigungen. Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen erbringen den Nachweis, dass die detektierten, charakteristischen R1-Banden innerhalb vereinzelter Riefen zwar zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, insgesamt jedoch eher eine Spannungserhöhung im Vergleich zum mechanisch unbelasteten Ausgangszustand vorliegt. Die Intensität der Phasenumwandlung ist aufgrund der niedrigen Kontaktspannungen offenbar zu gering, um einen Aufbau von Druckspannungen, in Analogie zum zyklischen Kugeleindruck, herbeiführen zu können.

Beim Tribosystem mit HY-TZP wird ein tendenziell steigendes Reibverhalten gemessen, Überdies verzeichnet das System im Vergleich zum System mit Y-TZP stärkere Schwankungen der Reibkraft an verschiedenen Positionen des Gleitwegs. Auffällig sind die teilweise sprunghaften Abfälle des Reibwerts wie bspw. bei ca. 6200 Zyklen und 9000 Zyklen, die Aufschluss über die Instabilität des Systems geben. Ein Erklärungsansatz dafür basiert auf dem wechselnden Prozess aus Delamination und Neubildung der mechanisch nicht hochbeanspruchbaren Triboschicht: Mit zunehmender tribologischer Belastung steigt das Schichtwachstum bis zu einer kritischen Größe an. An diesem Punkt setzt die Delamination der Schicht ein, er markiert somit den Zeitpunkt mit der höchsten zu erreichenden Schichtdicke. Infolge der Delamination sinkt dann die Reibung schlagartig ab. Anschließend setzt wieder der Schichtaufbau verbunden mit einem Reibanstieg ein. Die Reibspur auf der HY-TZP-Oberfläche zeigt keine wesentliche Zunahme der Ermüdungserscheinungen mit steigender Zyklenzahl. Die Intensität der Oberflächenzerrüttung ist sowohl nach 2500 als auch nach 10000 Zyklen ähnlich, was auf die bereits ausgeführte geringere Resistenz gegen Materialermüdung infolge der gehemmten Umwandelbarkeit zurückzuführen ist. Folglich lässt sich in der Reibspur weniger Phasenumwandlung detektieren. Konsequenterweise ist die spannungsabbauende Umwandlungsverstärkung geringer, sodass die gemessenen R1-Banden im Vergleich zum Ausgangszustand der Oberfläche zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die aus der Signalverschiebung berechnete Spannungszunahme liegt entsprechend höher als diejenige der tribologisch belasteten Y-TZP-Oberfläche, auf der, wie oben ausgeführt, vergleichsweise mehr Phasenumwandlung nachweisbar ist.

Das Reibverhalten des Tribosystems mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche zeigt nach einer anfänglichen Abnahme des Reibwerts bis ca. 8500 Zyklen einen erneuten Anstieg. Die Gleitbewegung ist außerdem durch stärkere Schwankungen gekennzeichnet, was sich anhand der variierenden Reibkräften innerhalb des Gleitwegs bei verschiedenen Zyklenzahlen erkennen lässt. Dieses unstetige Verhalten lässt auf dynamisch veränderliche tribologische Prozesse schließen. Insbesondere der Kornausbruch als spezifischer Verschleißmechanismus dieses Tribosystems sowie der infolgedessen stark erhöhte tribochemische Verschleiß, der sich in Form einer vergleichsweise intensiv ausgebildeten Schicht auf der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche manifestiert, werden als ursächlich für diese Unstetigkeit angesehen. Dass sich eine im Vergleich zu den anderen beiden Tribosystemen so signifikant höhere Schicht ausbilden kann, liegt, wie bereits ausgeführt, in der Anlagerung von SiO_x -Partikeln in oberflächigen Ausbrüchen bzw. in delaminierten Bereichen. Die Bereiche, in denen SiO_x fest verankert sind und die infolge des kontinuierlichen Kornausbruchs weiter wachsen, begünstigen die Anbindung von weiteren abgeriebenen Verschleißpartikeln der Kugel. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass die Oxidation des SSiC durch das in der Transformationszone gespeicherte Wasser zusätzlich befördert wird. Auf

der Oberfläche der hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-Keramik sind nach 10000 Zyklen großflächige Ausbrüche benachbarter Körner erkennbar. Diese Schädigung ist nicht nur auf die obere Kornlage begrenzt, sondern weitet sich auch in tieferliegende Bereiche aus. Des Weiteren weist die tribochemisch gebildete Schicht starke Zerrüttungserscheinung und Risse auf, was auf ihre Instabilität schließen lässt. Abriebpartikel in unterschiedlichen Größen sind ebenfalls in der Triboschicht zu erkennen und durch die EDX-Analyse der verschlissenen Y-TZP-Oberfläche zuzuordnen. Die Ausbildung einer auf Zirkonium- und Siliziumpartikeln basierenden Schicht wurde, wie bereits erwähnt, schon zuvor beobachtet [71].

Der Vergleich der drei Tribosysteme zeigt, dass sich das Reibverhalten und die Verschleißmechanismen in verschiedener Art und Weise ausbilden können. Die größten Unterschiede sind bei dem System mit hydrothermal vorbelasteter Y-TZP-Keramik festzustellen, da sich bei einer Normalkraft von 750 mN nicht nur durchgehend höhere Reibwerte, sondern auch Kornausbruch, Delamination sowie ein signifikant größeres Schichtwachstum einstellen. Da sich bei den drei Tribosystemen mit niedrigeren Normalkräften, also bei 250 mN und 500 mN, sehr ähnliche Reibverhalten ausbildeten, liegt die Vermutung nahe, dass sich auch die Verschleißmechanismen einander sehr ähneln müssen. Daher soll im Folgenden näher auf die Verschleißentwicklung der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche bei niedrigen Lasten eingegangen werden. Abbildung 5.4 gibt entsprechend die REM-Aufnahmen der Reibspuren nach 2500 Zyklen und 250 mN sowie 500 mN wieder.

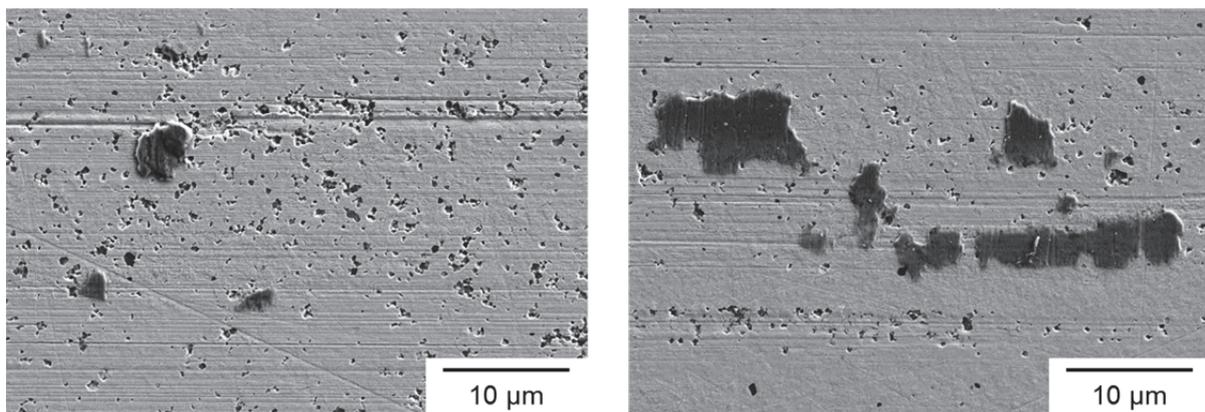


Abbildung 5.4: Detaillierte Ansichten der Reibspuren auf der hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-Oberfläche nach 2500 Zyklen und einer Normalkraft von 250 mN (links) und 500 mN (rechts)

Die Aufnahme links zeigt, dass auch bei einer vergleichsweise niedrigen Last von 250 mN und 2500 Zyklen durchaus Kornausbruch in der Reibspur vorhanden ist. Die ausgebrochenen Körner sind jedoch überwiegend vereinzelt, also räumlich voneinander getrennt und bilden keine großflächigen Abplatzungen der obersten Kornlage. Klar zu erkennen sind darüber hinaus die gebildeten Riefen in Gleitrichtung sowie tribochemischer Verschleiß. Es ist also davon auszugehen, dass der Kornausbruch in diesem Fall eine eher untergeordnete Rolle im Hinblick auf die Reibentwicklung hat. Intensiver Kornausbruch scheint somit eine notwendige Bedingung für eine Steigerung der Reibung zu sein. Nach einer Belastung bei 500 mN und 2500 Zyklen tritt der Kornausbruch, wie in der rechten Ansicht gezeigt, ebenfalls zum Vorschein. Die ausgebrochenen Partikel sind teilweise benachbart, scheinen jedoch räumlich lediglich auf die oberste Kornlage beschränkt, bzw. nicht wesentlich tiefer zu sein. Klar zu erkennen sind Abriebpartikel der SSiC-Kugel, die sich in den ausgebrochenen Stellen anlagern, diese auffüllen und sich fest verankern können. Offenbar ist der Kornausbruch als zu-

sätzlicher Verschleißmechanismus auch in diesem Fall nicht intensiv genug, um eine veränderte Reibung herbeiführen zu können. Die Ursache für den relativ geringen Kornausbruch liegt offenbar in den reduzierten Schubspannungen, die bei den niedrigen Normalkräften in der Oberfläche generiert werden. Reibmindernd könnte sich darüber hinaus die Tatsache auswirken, dass die Eindringtiefe der Kugel in die hydrothermal belastete Y-TZP-Oberfläche aufgrund der niedrigeren Normalkräfte reduziert ist und somit der Reibanteil für Furchung geringer ist.

Es ist aufgrund der beobachteten Verschleißzunahme mit steigender Zyklenzahl bei 750 mN anzunehmen, dass sich fortgesetzte Reibbelastungen bei den niedrigen Normalkräften 250 mN und 500 mN ebenfalls weiter schädigend auf die Oberflächenbeschaffenheit der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik auswirken. Folgerichtig geben die REM-Aufnahmen der Reibspuren in Abbildung 5.5 Aufschluss über die gesteigerte Verschleißentwicklung.

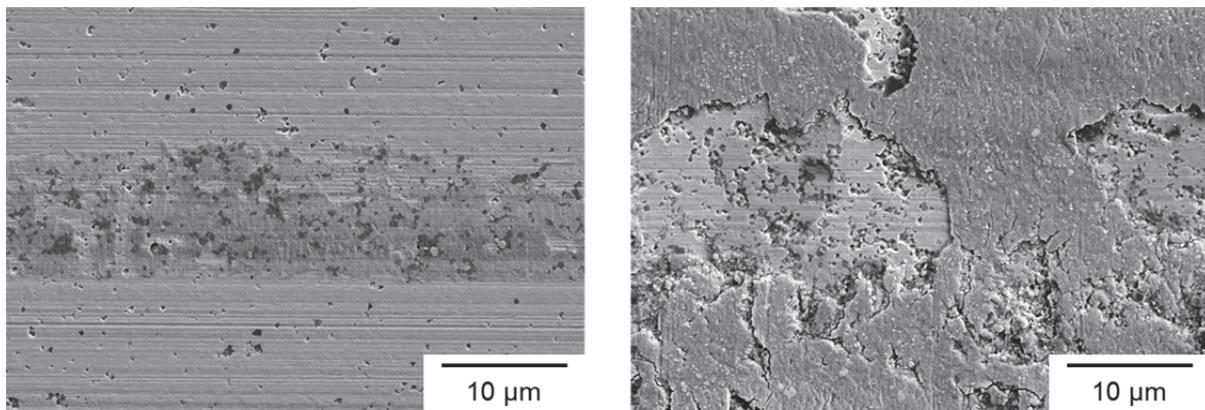


Abbildung 5.5: Detaillierte Ansicht der Reibspur auf der hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-Oberfläche nach 5000 Zyklen und einer Normalkraft von 250 mN (links) und 500 mN (rechts)

Der Kornausbruch ist bei einer Belastung mit 250 mN durch eine Erhöhung der Zyklenzahl auf 5000 nicht relevant verändert. Jedoch lassen die deutlich erkennbare tribochemische Schicht und die mit Abriebpartikel der SSiC-Kugel gefüllten oberflächigen Löcher auf eine Fortsetzung des tribochemisch verursachten Schichtwachstums schließen. Bei Belastung mit 500 mN hat die Erhöhung der Zyklenzahl wiederum ein deutlich gesteigertes Schichtwachstum zur Folge, darüber hinaus ist der Kornausbruch verstärkt.

Dass sich mit der Intensivierung des tribochemischen Verschleißes sowie des Kornausbruchs eine Veränderung des Reibverhaltens einstellt, geht aus Abbildung 5.6 hervor¹⁴. Insbesondere für eine Normalkraft von 500 mN ist eine Zunahme der Reibung mit steigender Zyklenzahl zu erkennen. Zwar liegen die bei 5000 Zyklen erreichten Reibwerte mit ca. 0,45 und ca. 0,55 noch unterhalb der bei 750 mN erreichten Werte, aber dennoch ist aufgrund des Kurvenverlaufs davon auszugehen, dass ein ähnliches Niveau mit steigender Zyklenzahl erreicht wird. Somit bestätigt sich die Annahme, dass die Intensivierung des tribochemischen Verschleißes sowie des Kornausbruchs ursächlich für die vergleichsweise hohen Reibwerte des Tribosystems mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik sind.

¹⁴ Die Versuche mit erhöhten Zyklenzahlen sind nicht in Tabelle 3.4 aufgeführt, da die gewonnenen Resultate nicht im Ergebnisteil präsentiert werden.

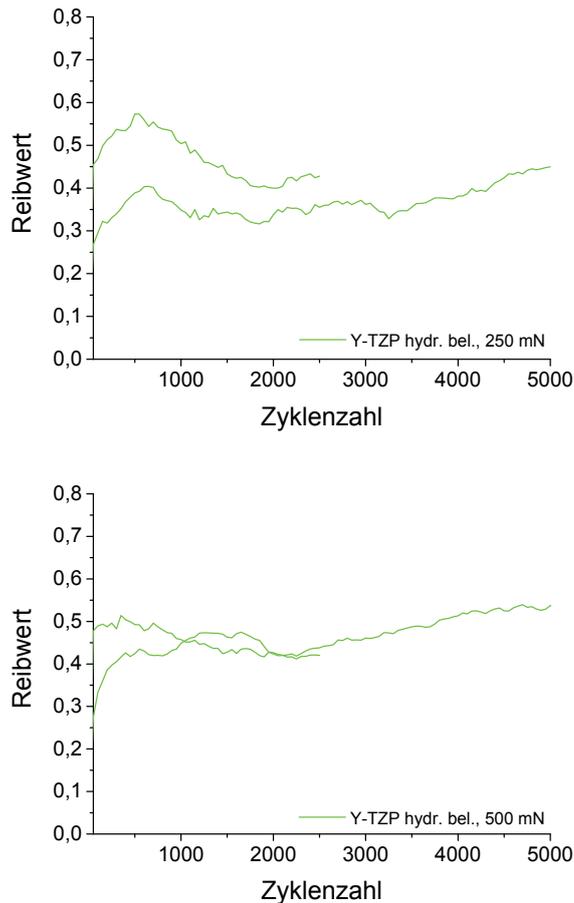


Abbildung 5.6: Reibverhalten des Tribosystems aus SSiC und hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik bei oszillierender Gleitreibung mit definierter Normalkraft; Oben: 250 mN; Unten: 500 mN

5.5.2 Kugelverschleiß

Die Berechnung des Kugelverschleißes basiert auf dem gemessenen Durchmesser der oberflächlich zu erkennenden, kreisförmigen Verschleißflächen¹⁵. Interessanterweise sind die Mengen der Kugelabriebe nach tribologischer Belastung mit HY-TZP-Oberfläche und hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche ähnlich zueinander. Gleichwohl sind die Reibung und die Verschleißmechanismen der beiden Tribosysteme sowie die jeweilige Ausbildung der tribochemischen Schicht grundverschieden, sodass zunächst auch von einem unterschiedlich intensiven Kugelabrieb auszugehen wäre. Außerdem ist die Härte der Transformationszone signifikant niedriger als diejenige von Y-TZP im Ausgangszustand bzw. von HY-TZP. Wie bereits ausgeführt wurde, hat der massive Kornausbruch und die Delamination der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche zur Folge, dass sich dort bevorzugt Abriebpartikel anlagern und fester verankern können als direkt auf den glatten Oberflächen der Keramiken ohne hydrothermale Belastung. Die Stellen, in denen es zur Anlagerung kommt, stellen potenzielle Keimstellen für weitere Anlagerungen von SiO_x dar, weil sich zwischen Anlagerung und SSiC-Kugel vergleichsweise hohe Adhäsionskräfte aufbauen können, die die lokale mechanische Beanspruchung erhöhen und Partikel aus der Kugel „herausreißen“ können.

¹⁵ Hierbei ist zu berücksichtigen, dass anhand dieser Aufnahmen nicht eindeutig zu erkennen ist, ob der jeweils obere und untere Rand dieser Flächen tatsächlich zur Verschleißfläche zuzuordnen ist, zumal die Reibspurbreiten in allen drei Fällen um einige μm kleiner sind. Nichtsdestotrotz stellen die berechneten Verschleißvolumina eine Vergleichbarkeit des Kugelabriebs in Abhängigkeit von der ZrO_2 -Oberfläche her.

Durch die Y-TZP-Partikel, die aus der hydrothermal belasteten Oberfläche herausgebrochen wurden, wird der abrasive Verschleiß der Kugel zusätzlich beschleunigt. Im Gegensatz dazu ist der Kugelabrieb infolge der tribologischen Belastung mit HY-TZP darauf zu zurückzuführen, dass die relativ weiche SiO_x -Schicht auf der harten HY-TZP-Oberfläche abrasiv verschleißt. Auf diese Weise würde SiO_x von der Kugel abgetragen und SSiC freigelegt, sodass der von Presser *et al.* [72] beschriebene tribochemische Prozess kontinuierlich fortgesetzt wird. Ein intensives Schichtwachstum wird dadurch unterbunden, dass die Adhäsivkräfte zwischen SiO_x und HY-TZP nicht hoch genug sind, um eine beständige Anhaftung auf der glatten ZrO_2 -Oberfläche zu gewährleisten. Daher bleibt das Schichtwachstum auf eine kritische maximale Höhe begrenzt, die niedriger ist als die erreichbare Schichthöhe auf hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik, die eine stabilere Verankerung ermöglicht. Die von der HY-TZP-Oberfläche gelösten SiO_x -Partikel werden aus dem Reibkontakt transportiert. Der Unterschied im Kugelverschleiß nach Gleitreibbelastung auf Y-TZP im Ausgangszustand und HY-TZP liegt vermutlich darin, dass sich bei HY-TZP intensivere Oberflächenzerrüttungen einstellen an denen Kugelpartikel bevorzugt abgetragen werden können. Im Gegensatz dazu bleibt die Y-TZP-Oberfläche relativ glatter und bildet weniger Unebenheiten aus, die den Kugelabrieb begünstigen würden. Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Reibung des Tribosystems mit Y-TZP vergleichsweise etwas reduziert ist, sodass der Reibleistungsanteil zur Erzeugung von Verschleiß E'_w ebenso niedriger anzunehmen ist.

5.5.3 Tribologisches Verhalten bei Stickstoffatmosphäre

Die oszillierenden Gleitreibversuche in Stickstoffatmosphäre weisen verschiedene Gemeinsamkeiten zu den Versuchen unter normaler Luftfeuchtigkeit auf. Die Reibverläufe sind qualitativ ähnlich zueinander, in beiden Fällen stellt sich ein weitestgehend konstanter Reibwert mit fortschreitender Versuchsdauer ein. Die Gleitbewegung ist ebenfalls sehr regelmäßig und zeigt keine größeren Schwankungen wie dies teilweise bei den Systemen mit HY-TZP sowie mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik beobachtet wurde. Die Elementkonzentration der tribochemischen Schicht ist ebenfalls gleich, woraus sich schließen lässt, dass der für den Oxidationsprozess benötigte Sauerstoff nicht aus der Umgebungsluft bezogen wird. In einer anderen Arbeit wurde ebenfalls die tribochemische Bildung von SiO_x bei Stickstoffatmosphäre beobachtet [63]. Eine mögliche Sauerstoffquelle stellt der dünne Wasserfilm dar, der sich auf den Probenoberflächen befindet. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieser bei Stickstoffatmosphäre geringer ausgeprägt ist als bei normalen Umgebungsbedingungen. So lassen sich beim System in Stickstoffatmosphäre schon zu Beginn der tribologischen Belastung Reibwerte messen, die in etwa den maximal erreichten Werten entsprechen. Das anfänglich erreichte Reibwertniveau wird im Verlauf des tribologischen Versuchs weitestgehend konstant gehalten. Im Gegensatz dazu ist der Reibwertverlauf beim System mit Y-TZP unter normalen Umgebungsbedingungen am Anfang durch einen Anstieg des Reibwerts gekennzeichnet. Dieser Anstieg wird auf die schmierende und damit reibungsreduzierende Wirkung des Wasserfilms zurückgeführt. Diese nimmt mit zunehmender Versuchsdauer ab, da der Wasserfilm abgetragen wird, sodass sich höhere Reibwerte einstellen. Insofern ist es plausibel anzunehmen, dass eine Reaktion zwischen Sauerstoff, der von der ZrO_2 -Oberfläche gelöst wird und der SSiC -Kugel zu der beobachteten tribochemischen Reaktion und zur Bildung von SiO_x führt. Im Hinblick auf weitere Unterschiede der Tribosysteme ist zu erkennen, dass die Reibspurbreiten verschieden sind. Dies lässt sich anhand der höheren Reibung des Tribosystems in Stickstoffatmosphäre erklären, die einen höheren Kugelverschleiß und damit eine größere geometrische Kontaktfläche verursachte. Der vereinzelte Kornausbruch als weiterer Verschleißmechanismus könnte ebenfalls die Folge der er-

höhten Reibung gewesen sein. Die reibinduzierten mechanischen Spannungen müssen an diesen Stellen einen kritischen Wert überschritten und zu diesen Schädigungen geführt haben.

5.5.4 Zusammenfassung

Abschließend zeigen die in Abbildung 5.7 schematisch dargestellten Oberflächen der ZrO_2 -Keramiken die mikrostrukturellen Veränderungen nach oszillierender Gleitreibung. Aus den Darstellungen lässt sich der folgende Erkenntnisgewinn ableiten.

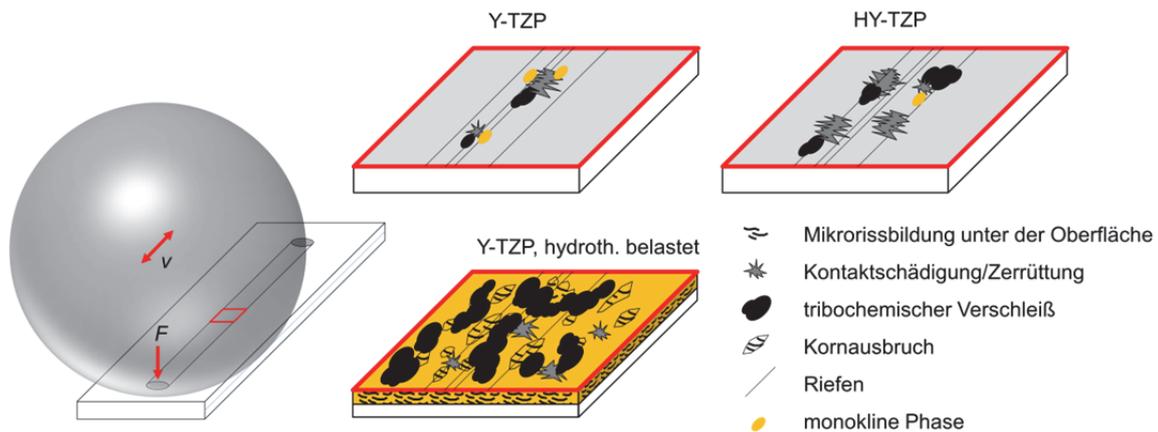


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der aus den oszillierenden Gleitreibversuchen resultierenden Oberflächenbeschaffenheiten

Die tribologisch induzierte Phasenumwandlung hat bei Y-TZP einen positiven Effekt auf die Verschleißentwicklung, da sie der Bildung von Rissen vorbeugen schließt. Im Unterschied zu den zyklischen Kugeleindruckversuchen sind die mechanischen Spannungen, die in die Oberfläche eingebracht werden, niedriger, sodass Menge und Größe der umgewandelten Bereiche geringer sind. Aufgrund dessen werden vergleichsweise weniger umwandlungsinduzierte Mikrorisse generiert. Die Umwandlungsverstärkung hat somit eine größere Wirkung als die Schädigung der Keramik. Erst nach hohen Zyklenzahlen bilden sich Oberflächenzerrüttungen, die auf den Beginn einer Materialermüdung hinweisen. Das Reibverhalten ist dennoch durch weitestgehend konstante Reibwerte bei gleichzeitig stetiger Gleitbewegung charakterisiert. Im Gegensatz dazu sind auf der Oberfläche der HY-TZP-Keramik, die weniger intensiv umwandelt, Oberflächenzerrüttungen in größerem Ausmaß schon nach kürzeren Zyklenzahlen zu erkennen. Aufgrund der geringeren Umwandlung fehlt der Schutz vor Schädigung, was sich auch anhand der im Vergleich zu Y-TZP größeren Verschiebung der charakteristischen Fluoreszenzsignale zu hohen Wellenzahlen und dem daraus berechneten größeren Spannungsaufbau erkennen lässt. Des Weiteren ist die Ablagerung von tribochemisch gebildeten, SiO_x -haltigen Verschleißpartikeln auf der Oberfläche intensiver, da die Anhaftung infolge der stärker ausgeprägten Oberflächenzerrüttung und der damit einhergehenden Erhöhung der Rauheit begünstigt wird. Die vergleichenden Untersuchungen in Stickstoffatmosphäre zeigen, dass der für die Oxidation benötigte Sauerstoff nicht aus dem Umgebungsmedium sondern vorrangig aus der ZrO_2 -Oberfläche stammt. Der Wechsel aus Delamination und Neubildung von tribochemischen Ablagerungen spiegelt sich zum Teil auch im Reibverhalten der Tribosysteme mit HY-TZP wieder, die durch stärkere Schwankungen und sprungartige Reibwertabnahmen bei vergleichsweise un stetiger Gleitbewegung gekennzeichnet sind. Die tribologische Beanspruchung der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik führt zu erhöhtem Verschleiß in Form von Kornausbruch und Delamination, der

auch schon nach zyklischem Kugeleindruck beobachtet wurde. Des Weiteren ist die Bildung der tribochemischen Schicht signifikant erhöht. Abgeriebene und oxidierte Verschleißpartikel der SSiC-Kugel lagern sich bevorzugt in den durch Kornausbruch generierten Löchern der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche an. Dort können sie sich nicht nur, wie auf der Oberfläche von Y-TZP, adhäsiv anbinden, sondern zusätzlich mechanisch fest verankern und dadurch weiteren Kugelverschleiß verursachen. Neben dem Verschleiß ist auch die Reibung im Gleitkontakt im Vergleich zu den anderen beiden Tribosystemen erhöht, was auf die veränderten mechanischen Eigenschaften der Transformationszone sowie die Verschleißmechanismen Kornausbruch und den dadurch begünstigten tribochemischen Verschleiß zurückzuführen ist. Um ein derartiges tribologisches Verhalten mit hoher Reibung und hohem Verschleiß zu vermeiden, ist mit Blick auf die Anwendung in realen Tribosystemen eine hydrothermal induzierte Mikrostrukturveränderung zwingend zu verhindern.

5.6 Rotierende Gleitreibung

5.6.1 Geschwindigkeitsabhängiges Reibverhalten

Die Werkstoffpaarung aus ZrO_2 und SSiC hat, wie aus Abbildung 4.37 hervorgeht, bei Gleitreibbelastung ein geschwindigkeitsabhängiges Reibverhalten. Das wässrige Medium dringt bei hohen Gleitgeschwindigkeiten zwischen die Kontaktflächen der Reibpartner was einen reibmindernden Effekt auf das Tribosystem hat. Vereinzelt Reibwertspitzen, die bei allen drei Prüflasten und bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten auftreten, lassen auf die Initiierung von Verschleiß sowie tribochemische Reaktionen, die die Oberflächenbeschaffenheiten ändern, schließen. Insbesondere bei einer Lasterhöhung auf 150 N erhöhen die oberflächigen Veränderungen den Reibwert deutlich. Entsprechend sind nach der Versuchsdurchführung Riefen und tribochemische Schichtbildung auf der ZrO_2 -Oberfläche optisch erkennbar.

Die ausgewählten Gleitgeschwindigkeiten erzeugen Mischreibung im Tribosystem. Bei allen drei Prüflasten stellt sich ab einer Geschwindigkeit von ca. 1,75 m/s ein weitestgehend konstantes Reibwertniveau ein, d. h. die generierten oberflächigen Veränderungen beeinflussen das Reibverhalten nicht. Bei einer Prüflast von 150 N ist jedoch die Reibung vergleichsweise erhöht, außerdem ist ab 2,5 m/s eine geringe Zunahme des Reibwerts mit steigender Gleitgeschwindigkeit zu erkennen. Dieses Verhalten weist auf intensivierten Verschleiß, also verstärkte Riefenbildung und tribochemische Schichtbildung hin.

Die niedrigen Standardabweichungen bei einer Normalkraft von 50 N indizieren eine gute Reproduzierbarkeit der Messresultate, sodass davon auszugehen ist, dass die Oberflächenbeschaffenheiten bzw. die Eigenschaften des Tribosystems sich infolge der Reibung nicht in einem bedeutsamen Ausmaß verändern. Bei 100 N liegen wiederum vereinzelt größere Standardabweichungen vor, die ihre Ursache in den verstärkten oberflächigen Reaktionen der Reibpartner haben. Schließlich sind die Fehlerbalken bei 150 N am größten ausgeprägt. Dies ist eine Folge der erhöhten Reibung, die ab dem zweiten Zyklus einsetzt. Wie im weiteren Verlauf zu erkennen ist, nimmt der Reibwert im letzten Zyklus tendenziell ab, was auf günstige Veränderungen der kontaktierenden Oberflächen hinweist. Ob die neu generierten Oberflächenbeschaffenheiten beständig sind oder sich eine weitere Reibminderung einstellt, kann auf Basis dieser Versuche nicht abschließend beantwortet werden. Eine Fortsetzung des Versuchs, also eine Erhöhung der Zyklenzahl pro Laststufe, könnte Aufschluss über weitere zeitliche Entwicklungen der Reibwerte geben.

5.6.2 Lastabhängiges Reib- und Verschleißverhalten

Die Oberflächenbeschaffenheiten des Systems mit Y-TZP als Grundkörper werden in der ersten halben Stunde des Versuchs verändert, was anhand der zunächst hohen Reibwerte, die im weiteren Verlauf abfallen, abgeleitet werden kann. Die folgenden sehr niedrigen Reibwerte lassen darauf schließen, dass kein Festkörperkontakt stattfindet, sondern sich vielmehr ein reibmindernder Wasserfilm zwischen den Oberflächen aufbaut. Die kurzzeitige Reibwerterhöhung bei Laständerung verbunden mit der rapiden Abnahme auf den vorherigen Reibwert oder auf sogar niedrigere Werte verdeutlicht, dass das Tribosystem unanfällig auf Änderungen des Beanspruchungskollektivs reagiert. Das gemessene Zr-Signal ist über die gesamte Versuchsdauer relativ konstant. Die hohe Streuung des Signals zu Versuchsbeginn entsteht im Zusammenhang mit der anfänglichen Veränderung der Oberflächen, bei der Verschleißpartikel erzeugt werden. Die im weiteren Verlauf überwiegend gleichbleibende Intensität des Signals weist auf eine sehr geringe Verschleißentwicklung hin. Die konstante Steigung des Si-Signals lässt wiederum auf eine konstante Verschleißrate des SSiC-Rings schließen. Die Erhöhung der Normalkraft wirkt sich nicht auf die Signalintensitäten aus. Demnach ist von keiner beschleunigten Verschleißentwicklung im Zuge der Lasterhöhung auszugehen. Auf der Oberfläche der tribologisch belasteten Y-TZP-Keramik sind Riefenbildung und milde Oberflächenzerrüttung zu erkennen. Unter der Annahme, dass die sehr niedrigen Reibwerte während des Versuchs eine Folge der durch das Wasser im Reibspalt verursachten Schmierung und räumlichen Trennung der Reibpartner ist, wurde der oberflächlich sichtbare Verschleiß zu Beginn der tribologischen Belastung bei vergleichsweise hoher Reibung generiert. Wahrscheinlich wurde die lokal begrenzte Phasenumwandlung ebenfalls in diesem Zeitraum aktiviert, da mit erhöhter Reibung ebenso die mechanischen Spannungen auf den Oberflächen am höchsten sind. In diesem Fall wirkt sich Phasenumwandlung positiv auf die weitere Verschleißentwicklung aus, da die bereits umgewandelten Bereiche im weiteren Verlauf des Versuchs nicht mehr mit hohen mechanischen Spannungen beansprucht werden. Somit entsteht keine großflächige Phasenumwandlung verbunden mit umwandlungsinduzierten Mikrorissen. Sichtbare SiO_x -Partikel haften auf der Oberfläche nicht an. Gleichwohl weisen die EDX-Messungen auf der Oberfläche des verschlissenen SSiC-Rings nach, dass grundsätzlich SiO_x tribochemisch gebildet wird. Aufgrund der vorhandenen Strukturschädigungen in Form von Mikrorissen ist davon auszugehen, dass sich Verschleißpartikel vom SSiC-Ring lösen. Insofern ist denkbar, dass sich durchaus eine tribochemische Schicht mit einer Dicke von einigen nm in der Reibspur der Y-TZP-Keramik abgelagert, die mit REM jedoch nicht detektiert werden kann.

Die Oberflächen des Tribosystems mit HY-TZP-Keramik scheinen zu Beginn des Versuchs ähnliche mikrostrukturelle Veränderungen zu durchlaufen wie das oben beschriebene System mit Y-TZP. Im Anschluss daran stellt sich ebenfalls eine Abnahme des Reibwerts auf ein sehr niedriges Niveau ein. Gleichwohl werden vereinzelte Reibwertspitzen gemessen, die ihre Ursachen in einer verstärkten Verschleißentwicklung und intensivierten tribochemischen Schichtbildung haben. Auf eine Lasterhöhung reagiert das Tribosystem nicht mit einer sprunghaft folgenden Abnahme des Reibwerts wie dies beim System mit Y-TZP der Fall ist. Das Reibverhalten ist vielmehr als unstetig zu beschreiben, was eine Folge der tribologisch erzeugten Oberflächenveränderungen ist. Mit fortschreitender Versuchsdauer und konstanter Normalkraft von 100 N werden die höchsten Reibwerte erreicht, was ebenfalls auf ungleichmäßige Wechselwirkungen des Tribosystems und Oberflächenveränderungen deutet. Die Oberflächen scheinen anschließend so beschaffen zu sein, dass sie die Ausbildung eines stabilen wässrigen Schmierfilms unter den gegebenen Randbedingungen – also unter Be-

rücksichtigung der Gleitgeschwindigkeit und Normalkraft – begünstigen, sodass sich eine deutliche Reibabnahme einstellt. Wie die Reibverhalten bei erneuter Laständerung und im weiteren Verlauf zeigen, ist das Tribosystem anschließend unanfällig und hat konstant niedrige Reibwerte. Die Intensität des mit ICP-OES gemessenen Zr-Signals ist zu Versuchsbeginn relativ hoch, was auf die anfängliche Verschleißerzeugung zurückzuführen ist. Wahrscheinlich sinken die gelösten Partikel der HY-TZP-Oberfläche anschließend im wässrigen Medium ab und werden im weiteren Verlauf des Versuchs nicht mehr detektiert, was die kontinuierlich abnehmende Zr-Intensität erklärt. Insgesamt ist die Intensität jedoch als schwankend zu bewerten, was eine Folge des permanenten Abriebs der HY-TZP-Oberfläche ist. Der Anstieg der Zr-Intensität ab 140 min korreliert weitestgehend mit dem starken Anstieg der Reibung in dieser Phase und deutet auf eine nachhaltige Oberflächenveränderung hin. Die Detektion von Si-Partikeln scheint zeitverzögert zum Reibverlauf zu sein, da selbst bei sehr niedriger Reibung ab 160 min ein Anstieg der Si-Intensität gemessen wird, obwohl zu diesem Zeitpunkt von keiner weiteren Verschleißerzeugung auszugehen ist. Die Zeitverzögerung lässt sich dadurch erklären, dass sich die Verschleißpartikel langsam im wässrigen Medium absetzen und nicht unmittelbar nach ihrer Lösung aus der HY-TZP-Oberfläche von der peristaltischen Pumpe zur ICP-OES angesaugt werden. Das Si-Signal hat über die gesamte Versuchsdauer einen weitestgehend linearen Anstieg, was auf einen kontinuierlichen Verschleiß des SSiC-Rings schließen lässt. Schwankungen in der Signalintensität sind Indikatoren für eine unregelmäßige Verschleißentwicklung des Tribosystems infolge des unstetigen Reibverhaltens. Die Oberfläche der verschlissenen HY-TZP-Oberfläche weist neben Riefen die typischen Merkmale der Oberflächenzerrüttung in hoher Intensität auf. Insofern ist es nachvollziehbar, dass insbesondere in der Phase des Reibanstiegs bei einer konstanten Normalkraft von 100 N permanent Verschleiß generiert wird. Phasenumwandlung kann auf der Oberfläche nicht detektiert werden, da offenbar die mechanischen Spannungen zu gering sind, um eine Umwandlung des feinkörnigen und damit umwandlungshemmenden Gefüges aktivieren zu können. Trotz erhöhter Oberflächenrauheit und damit günstigen Bedingungen für ein Anhaften von SiO_x -Partikeln durch mechanische Verankerung, kann mikroskopisch keine tribochemische Schichtbildung nachgewiesen werden. Für die verschlissene SSiC-Oberfläche, die sich in ihrem Aussehen nicht von der Oberfläche nach rotierender Gleitreibung mit Y-TZP-Keramik unterscheidet, gilt das bereits oben Gesagte.

Das Tribosystem mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik zeichnet sich zu Versuchsbeginn durch eine hohe Reibung aus, die, vermutlich infolge der oberflächigen Veränderungen der Reibpartner, im weiteren zeitlichen Verlauf kontinuierlich abfällt. Wie die Entwicklung des Reibwerts verdeutlicht, kann sich allerdings kein konstantes Reibwertniveau einstellen. Vielmehr steigt die Reibung bspw. bis zum Zeitpunkt der ersten Laständerung kontinuierlich oder während der zweiten Laststufe sprunghaft an. Des Weiteren weisen die Reibwertspitzen, die zu jeder Phase des Versuchs auftreten, auf die fortlaufende Änderung der Oberflächenbeschaffenheiten infolge der Verschleißerzeugung und tribochemischen Schichtbildung hin. Am Anfang der tribologischen Belastung ist die gemessene Zr-Intensität vergleichsweise hoch, was eine Folge des hohen Verschleißes zu Versuchsbeginn ist. Die Ablagerung der Verschleißpartikel im Wasserbehälter verursacht die kontinuierliche Abnahme der Intensität. Die hohen Schwankungen der anschließend gemessenen Intensitäten können auf die weiter anhaltende ungleichmäßige Verschleißerzeugung insbesondere in Form von Kornausbruch zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität des Si-Signals während der gesamten Versuchsdauer weitestgehend linear an, was auf einen konstanten tribochemischen Verschleiß und Abtrag von der SSiC-Oberfläche hinweist. Die zweifache Lastände-

nung lässt keine wesentliche Änderung der Intensitätszunahme erkennen, woraus geschlossen werden kann, dass der zu einem Zeitpunkt generierte Verschleiß nicht von der wirkenden Normalkraft beeinflusst wird. Auf den REM-Aufnahmen der Y-TZP-Oberfläche sind nach der tribologischen Belastung zahlreiche zerrüttete Kornfragmente deutlich zu erkennen. Zusammen mit den tribochemisch oxidierten und abgeriebenen Partikeln des SSiC-Rings bilden sie eine bereichsweise inhomogene und von Mikrorissen durchsetzte Triboschicht aus. Aufgrund ihrer instabilen Beschaffenheit ist jedoch davon auszugehen, dass sie während der tribologischen Belastung permanent abgetragen und neu aufgebaut wird. Die sich dadurch ständig ändernde Oberflächenbeschaffenheit führt zu dem beobachteten, schwankenden Reibverhalten. Die Oberfläche des SSiC-Rings ist überwiegend durch intensive Zerrüttung gekennzeichnet und unterscheidet sich insofern deutlich von den SSiC-Ringen nach tribologischer Belastung mit Y-TZP und HY-TZP. Die Ursache hierfür ist im Kornausbruch der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche zu sehen, der den Verschleiß des SSiC-Rings verstärkt. Auf der Oberfläche des Rings sind folgerichtig ZrO_2 -Partikel zu erkennen, die die tribochemische Reaktion beschleunigen. Aufgrund des geschädigten Zustands der Oberfläche und verbunden mit dem durch Reibwertspitzen und starken Schwankungen geprägten Reibverhalten des Tribosystems ist es nachvollziehbar, dass sich Verschleißpartikel relativ einfach vom SSiC-Ring lösen.

5.6.3 Zusammenfassung

In Abbildung 5.8 sind die verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten der ZrO_2 -Keramiken skizziert. Die nachfolgenden Ausführungen fassen die zentralen Aspekte aus den rotierenden Gleitreibversuchen zusammen.

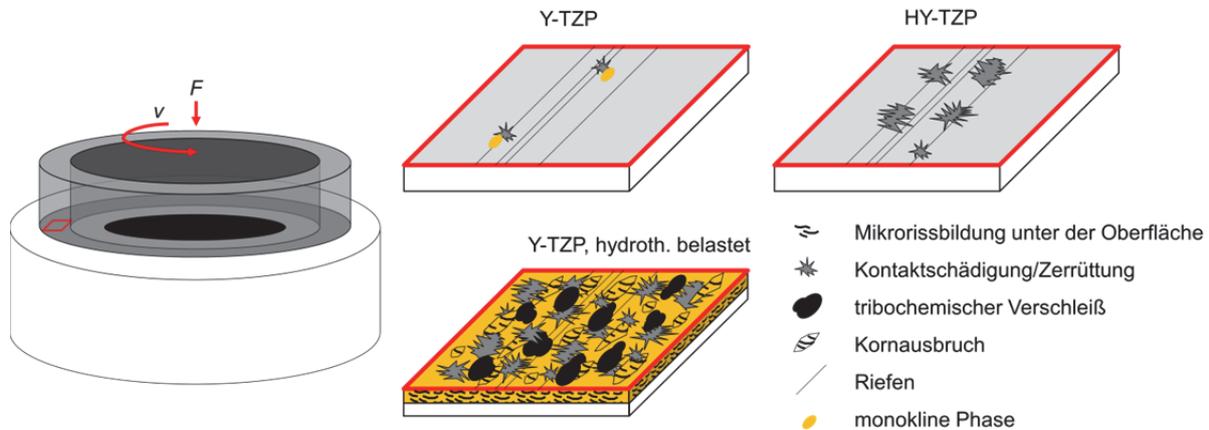


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der aus den rotierenden Gleitreibversuchen resultierenden Oberflächenbeschaffenheiten

Bei Mischreibung hat das Tribosystem aus Y-TZP und SSiC ein geschwindigkeitsabhängiges Reibverhalten mit den niedrigsten Reibwerten bei hohen Geschwindigkeiten. Eine Lasterhöhung führt zur Intensivierung von oberflächigen Veränderungen und schließlich zu einer un stetigen Entwicklung des Reibwerts. Bei konstanter Geschwindigkeit erzeugt die Gleitreibbelastung der ZrO_2 -Keramiken im Ausgangszustand Riefen, Oberflächenzerrüttungen sowie tribochemischen Verschleiß. Tribochemische Reaktionsprodukte in Form von SiO_x lassen sich auf den SSiC-Ringen nachweisen. Während die Oberfläche der Y-TZP-Keramik, auf der lokal monokline Phasenanteile gemessen werden können, weniger stark geschädigt wird, sind Zerrüttungserscheinungen in einem größeren Ausmaß auf der Oberfläche der HY-TZP-Keramik festzustellen, die aufgrund ihrer geringen Korngröße nicht umwandelt. Insofern ist

Phasenumwandlung positiv für den Verschleißwiderstand der Keramik. Diese Feststellung wird durch die Ergebnisse der kontinuierlichen Verschleißmessungen unterstrichen. Ebenso unterscheiden sich die Reibverhalten der Tribosysteme: Während sich das Reibverhalten des Systems mit Y-TZP bei Laständerungen nicht verändert, sind die Reibwerte des Systems mit HY-TZP infolge des erhöhten Verschleißes schwankend. Das Tribosystem mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik zeigt insofern ein verändertes Verschleißverhalten, als dass sich Zerrüttungen der ZrO_2 -Oberfläche in weitaus umfangreichem Maße einstellen. Dies ist auf die mikrostrukturell geschwächte Transformationszone zurückzuführen, die auf die tribologische Belastung mit Kornausbruch reagiert. Auf der hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche bilden sich bereichsweise Triboschichten aus, die aus fragmentierten ZrO_2 - und SiO_x -Partikeln bestehen und die aufgrund zahlreicher Mikrorisse unbeständig sind. Infolge der Delamination und Neubildung der Schichten ändern sich die Oberflächenbeschaffenheiten permanent, was zu einem stark schwankenden Reibverhalten führt.

5.7 Bewertung der in den Tribosystemen umgesetzten Reibleistungsteile

Durch die tribologische Belastung wird Reibleistung als Produkt aus Reibwert, Normalkraft, und Gleitgeschwindigkeit umgesetzt (s. Gleichung (2.4)). Während erstgenannte Größe bei den oszillierenden und rotierenden Gleitreibversuchen berechnet bzw. gemessen werden können, bleibt sie beim zyklischen Kugeleindruck unbekannt. Für alle drei Fälle können jedoch Schlussfolgerungen über die Wege, wie Reibleistung umgesetzt wird, gezogen werden. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt ist, sind dies Entwicklung von Wärme, Erzeugung von Verschleiß und Materialveränderung.

5.7.1 Entwicklung von Wärme

Die Wärmeentwicklung wird von der thermischen Konduktivität der beiden kontaktierenden Körper sowie ggf. des sie umgebenden wässrigen Mediums beeinflusst. Während Y-TZP, HY-TZP und Wasser jeweils niedrige thermische Konduktivitäten von 2 W/mK bzw. 0,55 W/mK haben, beträgt diese Größe bei SSiC 115 W/mK. Insofern ist davon auszugehen, dass der größte Anteil der generierten Wärme von der SSiC-Keramik dissipiert wird. Im geschmierten Fall agiert Wasser darüber hinaus als Hitzebarriere zwischen Grund- und Gegenkörper [10]. Blitztemperaturen lassen sich mit den Gleichungen nach Kloß *et al.* [96] berechnen. Unter Berücksichtigung des Radius der Rauheitshügel der Y-TZP-Keramik, der relevanten Materialeigenschaften – insbesondere der thermischen Diffusivität und der Wärmeleitfähigkeit der Kontaktpartner – sowie den niedrigen Gleitgeschwindigkeiten und der angenommenen geringen Anzahl von Asperiten im Kontakt ist die generierte Temperaturerhöhung bei den Gleitreibversuchen in der Größenordnung < 1 °C und damit vernachlässigbar klein.

5.7.2 Erzeugung von Verschleiß

Die Verschleißerzeugung bzw. Schädigung der Oberfläche tritt bei Y-TZP, HY-TZP und bei zuvor hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik in unterschiedlicher Art und Weise sowie infolge verschiedener Ursachen auf. Aufgrund der tribologisch eingebrachten Spannungssituation wandelt die Mikrostruktur der Y-TZP-Keramik lokal um. Einerseits zeigt sich bei zyklischen Kugeleindruckversuchen ein negativer Effekt dieser Umwandlung auf das Verschleißverhalten bzw. auf die Ausbildung von Kontaktschädigungen. Die generierten Zug- und Schubspannungen sind relativ hoch, sodass nach der mechanischen Belastung vereinzelt hohe Phasenintensitätsverhältnisse auf der Oberfläche gemessen werden können. Mit der vermehrt aktivierten Phasenumwandlung ist die intensivere Ausbildung von oberflächigen

Mikrorissen verbunden, die die Keramikstruktur schwächen. Andererseits werden durch Phasenumwandlung Zugspannungen abgebaut, was sich positiv auf die Mikrostruktur auswirkt. Dies lässt sich anhand der Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen, die teilweise eine Verschiebung der charakteristischen R1-Banden hin zu niedrigen Wellenzahlen in umgewandelten Bereichen zeigen, nachvollziehen. Der Spannungsabbau manifestiert sich unter der Oberfläche und führt dort zu einer Erhöhung der Ermüdungsresistenz. Folgerichtig zeigen die FIB-Schnitte in oberflächlich geschädigten Bereichen der Y-TZP-Keramik nur geringe oder keine Schädigung unter der Oberfläche. Bei den durchgeführten tribologischen Experimenten führen die vergleichsweise geringeren mechanischen Spannungen zu einer geringeren Intensität der Phasenumwandlung. Infolgedessen stellen sich keine vermehrten Oberflächenschädigungen ein, die durch die Umwandlung erzeugt sein könnten. Es kann im Gegenteil davon ausgegangen werden, dass die Phasenumwandlung sich verstärkend auf die Oberflächenbeschaffenheit auswirkt.

Somit hängt die Wirkung, die Phasenumwandlung auf die Oberflächenbeschaffenheit der Keramik hat – eher schädigend oder eher verstärkend – mit der vorliegenden Spannungssituation bzw. mit dem generierten Ausmaß an Phasenumwandlung zusammen. Je mehr bzw. je globaler Phasenumwandlung initiiert wird, desto eher wirkt sie sich schädigend auf die Oberfläche aus.

Die umwandlungshemmende HY-TZP-Keramik verhält sich bei Kontaktbelastung bzw. tribologischer Belastung entsprechend anders als Y-TZP. Die hohen Zug- und Schubspannungen beim zyklischen Kugeleindruck generieren weniger Phasenumwandlung und damit vergleichsweise weniger Kontaktschädigung. Allerdings bilden sich unter der Oberfläche vermehrt Mikrorisse aus, die Materialermüdung beschleunigen. Dass die Resistenz gegen Materialermüdung vergleichsweise reduziert ist, zeigt sich ebenfalls anhand der oberflächigen ringförmigen Schädigungen, die bei HY-TZP außerhalb der Kontaktzone entstehen. Nach oszillierender oder rotierender Gleitreibung lassen sich bei HY-TZP zudem mehr Oberflächenzerrüttungen als bei Y-TZP feststellen. Die Ursache hierfür liegt sowohl in der vergleichsweise höheren Anzahl an Korngrenzen in der Mikrostruktur, die Schwachstellen bei einer dynamischen Belastung darstellen und Schädigungen befördern, als auch in der unzureichenden Phasenumwandlung, die zum Spannungsabbau und zur Rissschließung beitragen würde.

Wie bereits ausgeführt wurde, zeigen die zyklischen Kugeleindruckversuche, dass umgebendes Wasser als Schmiermittel wirkt. Dadurch werden die kontaktierenden Oberflächen voneinander getrennt und eine Spannungsreduktion herbeigeführt, sodass bei der Versuchsdurchführung im Vergleich zu den Versuchen bei Umgebungsluft weniger Kontaktschädigung und Phasenumwandlung entsteht. Eine intensiviertere Schädigung der ZrO_2 -Oberflächen durch das wässrige Medium in Form einer LTD bzw. eine global induzierte Phasenumwandlung ist aufgrund der niedrigen Wassertemperatur und Belastungszeiten auszuschließen.

Dass sich eine globale Phasenumwandlung negativ auf die Mikrostruktur auswirkt, wird insbesondere aus den Resultaten nach hydrothormaler Belastung der Y-TZP-Keramik im Autoklaven deutlich. Infolge der LTD bildet sich eine von Mikrorissen durchsetzte Transformationszone aus, die in ihren mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur Keramik im Ausgangszustand signifikant schwächer ist. Auch in tribologischer Hinsicht haben Systeme mit

dieser Keramik ein schlechteres Reib- und Verschleißverhalten, da die Reibung zumeist höher ist, und sich ungleichmäßiger entwickelt sowie mehr Verschleiß generiert wird. Neben Riefenbildung und Oberflächenzerrüttung weisen die Tribosysteme Kornausbruch und Delamination als weitere Verschleißmechanismen auf. Diese sind eine Folge sowohl der hohen, oberflächennahen Schubspannungen, als auch der durch überwiegend parallel zur Oberfläche verlaufenden Mikrorisse in der Transformationszone. Beide führen dazu, dass die obersten Körner aus der Oberfläche herausbrechen.

Tribochemischer Verschleiß liegt auf den Oberflächen der Y-TZP-, HY-TZP- und hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik nach zyklischen Kugeleindruck- und Gleitreibversuchen mit SSiC-Keramik vor. Die intensivere Kontaktschädigung, die nach zyklischem Kugeleindruck auf Y-TZP bzw. nach Gleitreibung bei HY-TZP festgestellt wird, erhöht lokal jeweils die Oberflächenrauheit und begünstigt dadurch das Anhaften von abgeriebenen Partikeln. Im Gegensatz zu den Keramiken im Ausgangszustand, setzen sich die Verschleißpartikel auf der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik in den durch Kornausbruch generierten Löchern ab, sind dort mechanisch vergleichsweise fester verankert und beschleunigen dadurch das Schichtwachstum. Bei dem tribochemischen Verschleiß handelt es sich um SiO_x , welches offenbar durch den von Presser *et al.* [72] beschriebenen, tribologisch unterstützten Oxidationsprozess gebildet wird. Der für die chemische Reaktion benötigte Sauerstoff wird aus dem oberflächigen Sauerstoff der ZrO_2 -Keramik bzw. der wässrigen Umgebung, bezogen. Während die EDX-Messungen in den Bereichen, in denen es zu tribochemischer Anlagerung kommt, erhöhte Si- und O-Konzentrationen belegen, kann die genaue chemische Verbindung in jenen Bereichen nicht eindeutig bestimmt werden. Die charakteristische Raman-Bande für SiO_2 liegt im Wellenzahlbereich zwischen 430 cm^{-1} und 470 cm^{-1} [97] und überlappt sich mit typischen Banden von ZrO_2 . Zudem ist zu vermuten, dass aufgrund der großen Informationstiefe bei Raman-Spektroskopie kein klares Signal der oberflächigen SiO_x -Abscheidung zu messen ist.

5.7.3 Materialveränderung

Die Materialveränderung infolge einer tribologischen Belastung kann im Hinblick auf das Deformationsverhalten, die generierte Phasenumwandlung sowie die tribochemisch gebildeten Schichten bewertet werden.

Trotz anzunehmender elastischer Kontaktsituation und elastischer Deformation der Asperiten, lässt sich auf den Y-TZP- und HY-TZP-Oberflächen plastische Deformation von wenigen nm nach zyklischen Kugeleindruckversuchen nachweisen. Dies ist auf mikrostrukturelle Veränderungen infolge der dynamischen Belastung zurückzuführen und entspricht somit einer Materialermüdung. Bei der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik stellt sich im Gegensatz dazu eine Verdichtung der durch offene Korngrenzen und Mikrorisse eher als porös zu beschreibenden Mikrostruktur ein. Infolgedessen ist die gemessene Tiefe eines verbleibenden Eindrucks in der Größenordnung von wenigen μm .

Phasenumwandlung liegt nach der tribologischen Belastung bevorzugt an Stellen vor, die in direkter Nachbarschaft zu oberflächigen Schädigungen lokalisiert sind. An diesen Stellen lagen während der Belastung mutmaßlich Spannungskonzentrationen vor, die ihre Ursache in mikrostrukturellen Inhomogenitäten haben. Infolgedessen sind diese Stellen bevorzugte Bereiche für Phasenumwandlung, da die mechanischen Spannungen groß genug sind, um die zur Umwandlung notwendige Energiebarriere zu überwinden. Außerdem wird Phasen-

umwandlung typischerweise an der Spitze eines fortschreitenden Risses initiiert, was die Detektion von monoklinen Phasenanteilen überwiegend in geschädigten Bereichen erklärt. Eine andere Ursache für das sehr lokale und nicht globale Auftreten von Phasenumwandlung innerhalb des Gleitbereichs ist die Tatsache, dass der Kontakt zwischen Grund- und Gegenkörper nur in der realen Kontaktfläche stattfindet, die um ein vielfaches kleiner ist als die geometrische Kontaktfläche. Insbesondere auf der Oberfläche der HY-TZP-Keramik lassen sich die für monoklines Gefüge charakteristischen Banden nur in der Nähe von Schädigungen nachweisen. Auch fallen die Phasenintensitätsverhältnisse bei dieser Keramik vergleichsweise kleiner aus. Dies ist eine Folge der feineren Mikrostruktur und damit der höheren Stabilität der tetragonalen Phase. Hydrothermal induzierte Phasenumwandlung in Analogie zu den in Kapitel 4.3 präsentierten Ergebnissen kann, wie bereits ausgeführt wurde, für die tribologischen Versuche mit wässriger Umgebung vernachlässigt werden. Darüber hinaus sind Blitztemperaturen, auszuschließen. Nichtsdestotrotz spielt die Temperatur des wässrigen Mediums in Kombination mit den wirkenden mechanischen Spannungen grundsätzlich keine unerhebliche Rolle im Hinblick auf das Umwandlungsverhalten der Y-TZP-Keramik. Temperaturgesteuerte Prozesse, wie dies die t-m-Phasenumwandlung ist, können einer Arrhenius-Gesetzmäßigkeit folgen [98]. Die Prozessgeschwindigkeit k lässt sich allgemein folgendermaßen darstellen:

$$k = c \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (5.1)$$

Mit dem konstanten Vorfaktor c , der Aktivierungsenergie E_A , der idealen Gaskonstante R sowie der Prozesstemperatur T .

Darüber hinaus ist anzunehmen, dass mechanische Spannungen die Aktivierungsenergie beeinflussen: Die Bindungsenergie zwischen Molekülen wird durch die mechanisch induzierte Deformation der Mikrostruktur verringert und damit auch die Schwelle für die Initiierung eines chemischen Prozesses abgesenkt. In analoger Weise ist Phasenumwandlung als ein Prozess zu beschreiben, dessen Geschwindigkeit k_p sowohl von einem thermischen als auch einem mechanischen Energieeintrag $E_{A,therm}$ bzw. $E_{A,mech}$ abhängt und somit Gleichung (5.2) entspricht:

$$k_p = c \cdot e^{-\frac{E_{A,therm} - E_{A,mech}}{R \cdot T}} \quad (5.2)$$

Die Gleichung verdeutlicht, dass der mechanische und thermische Energieeintrag unabhängig voneinander Einfluss auf die Aktivierungsenergie nehmen. Ob dieser vereinfachte Zusammenhang zutrifft bzw. inwiefern die Energieanteile miteinander wechselwirken, könnte ein Schwerpunkt nachfolgender Forschungsarbeiten sein.

Die monoklinen Phasenanteile auf der Y-TZP-Oberfläche können prinzipiell als dritter Körper, also als Partikel mit signifikant anderen mechanischen Eigenschaften als Grund- und Gegenkörper [21], interpretiert werden [88, 90]. Einerseits wird angenommen, dass die geringere Härte und Elastizität eine Folge von gebildeten Zwillingen sind, die sich einfacher deformieren lassen [88]. Daher könnte die Belastung einer derart weichen Struktur zu einer Reduktion von Schubspannungen führen, was sich günstig auf den Verschleiß auswirkt, da Rissfortschrittsenergie dissipiert würde. Darüber hinaus ist ein positiver Einfluss von monoklinen Phasenanteilen denkbar, da diese als Festschmierstoff die Reibung reduzieren. Ande-

rerseits wird die geringe Härte der monoklinen Phase auf Mikrorisse innerhalb der monoklinen Struktur zurückgeführt [89]. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass die umgewandelten Bereiche nicht in der Lage sind Reibbelastungen langfristig zu widerstehen oder durch Deformation gar senken zu können. Die nach der Versuchsdurchführung mit hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramiken analysierten Oberflächen festigen die letztgenannte Vorstellung. Kornausbruch und Delamination lassen auf eine geschwächte Mikrostruktur schließen, die mechanische Spannungen vorrangig nicht zu senken vermag, sondern vielmehr mit Verschleißbildung reagiert. Ebenso zeigen die zyklischen Kugeleindruckversuche, dass sich intensivierete Phasenumwandlung schädigend auf die Oberflächenbeschaffenheit auswirkt.

Die SiO_x -Abscheidungen können sich ebenfalls als dritter Körper und damit grundsätzlich positiv auf das Reibverhalten auswirken. Diese Schlussfolgerung wurde bereits in früheren Arbeiten gezogen [63, 71] und mit der günstigen Wirkung der gebildeten Schicht als hydrodynamisches Schmiermittel begründet. Setzt man voraus, dass die Reibminderung mit zunehmender Menge an gebildeter Schicht ebenfalls zunimmt, würde sich mit fortdauernder Versuchsdurchführung eine kontinuierlich sinkende Reibung einstellen. Diese Annahme kann mithilfe der durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Reibverhalten von Tribosystemen mit HY-TZP, die im Vergleich zu Systemen mit Y-TZP Triboschichten in größerem Maße bilden, sind durch stärkere Schwankungen gekennzeichnet. Dies ist mitunter eine Folge des kontinuierlichen Wechsels aus Delamination und Neubildung der Schichten. Des Weiteren haben die Tribosysteme mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Keramik, die ein signifikant gesteigertes Schichtwachstum aufweisen, eine stark erhöhte Reibung. Der Schicht wird überdies ein verschleißmindernder Effekt zugesprochen. Es wird in anderen Arbeiten ausgeführt, dass sich SiO_x -Partikel in verschlissenen Bereichen auf der ZrO_2 -Oberfläche anlagern und dadurch eine Schutzfunktion vor weiterem Verschleiß einnehmen [71]. Diese Beobachtung wird durch die in Abbildung 4.17 oder Abbildung 5.4 dargestellten Ansichten bestätigt, die eine bevorzugte Anlagerung der tribochemischen Reaktionsprodukte in der Nähe von Kontaktschädigungen zeigen. Ein weiterer verschleißmindernder Einfluss ließe sich ableiten, da SiO_2 einen E-Modul von ca. 68 GPa aufweist [99] und sich eine daraus gebildete Schicht leichter infolge einer mechanischen Spannung verformen und schädigende Schubspannungen auf der Oberfläche abbauen könnte. Dazu wäre es jedoch notwendig, dass die Adhäsivkräfte zwischen ZrO_2 und SiO_x ausreichend hoch sind und die Schicht nicht infolge der tribologischen Belastung delaminiert. Sofern sich die Schicht jedoch – wie beobachtet – kontinuierlich abträgt und stetig neu bilden muss, ist zwar die darunter liegende ZrO_2 -Oberfläche geschützt, die SSiC-Kugel wird allerdings einem permanenten Abrieb ausgesetzt.

6 Zusammenfassung

Im Fokus der Arbeit stand die Analyse von tribologischen Systemen mit 3 mol % Yttriumoxid stabilisierten Zirkonoxidkeramiken (Y-TZP-Keramiken) im Kontakt mit gesintertem Siliziumcarbid (SSiC). Für die experimentellen Untersuchungen wurden zwei Zirkonoxidkeramiken mit verschiedenen Korngrößen ausgewählt: Einerseits Y-TZP mit einer Korngröße von ca. 0,6 μm und andererseits HY-TZP, eine bei niedrigeren Temperaturen vorgesinterte und anschließend heißisostatisch gepresste Variante mit einer Korngröße von ca. 0,4 μm .

Vor dem Hintergrund der durch ein wässriges Medium verursachten Degradation der Mikrostruktur und der daraus resultierenden Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wurde zunächst das Phasenumwandlungsverhalten bei hydrothormaler Belastung analysiert. Die Lagerung von Y-TZP-Proben in einem hydrothermalen Medium generiert eine von der Oberfläche ins Werkstoffinnere fortschreitende Transformationszone. Innerhalb dieser Zone findet vollständige Phasenumwandlung der metastabilen tetragonalen in die stabile monokline Phase statt. Das Wachstum dieser Zone folgt einem zeit- und temperaturabhängigen, linearen Verhalten. Für den ausgewählten Temperaturbereich von 175 °C bis 225 °C ist es möglich, die Tiefe der Transformationszone sowie die jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeiten zu berechnen. Mit Raman-spektroskopischen Messungen auf den Oberflächen der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramiken lässt sich das Phasenintensitätsverhältnis bestimmen, das, einer exponentiellen Gesetzmäßigkeit folgend, mit zunehmender Belastungsdauer ansteigt. Die gemessenen Raman-Spektren lassen jedoch keine Rückschlüsse über die Phasenzusammensetzung der obersten Kornlage zu, da ebenfalls die Gitterstruktur im Werkstoffinneren angeregt wird und Raman-gestreutes Licht emittiert. Nichtsdestotrotz können anhand der gewonnenen Spektren bzw. der daraus berechneten Phasenintensitätsverhältnisse und zusammen mit den experimentell ermittelten mechanischen Eigenschaften der hydrothermal belasteten Werkstoffe Aussagen über den Einfluss der Belastung im Wasserdampfmedium auf die mechanische Beanspruchbarkeit getroffen werden. Im Hinblick auf die Härte der Keramik führt die hydrothermale Belastung zu einer exponentiellen Abnahme mit steigendem Phasenintensitätsverhältnis bzw. mit größerer Tiefe der Transformationszone. Im Gegensatz dazu ist die Variante HY-TZP bei den durchgeführten Belastungsbedingungen beständig gegen hydrothermal induzierte Phasenumwandlung, was auf die geringere Korngröße des Werkstoffs zurückzuführen ist.

Für die tribologischen Untersuchungen – zyklische Kugeleindruckversuche sowie oszillierende und rotierende Gleitreibversuche – ergaben sich somit drei Zirkonoxidvarianten: Y-TZP, HY-TZP und eine unter definierten Bedingungen hydrothermal belastete Y-TZP-Keramik. Als Kontaktpartner wurden Kugeln bzw. Ringe aus SSiC ausgewählt. Die für die Versuche aufgebrachten Kontaktbelastungen waren relativ niedrig, um eine anfängliche mechanische Überbeanspruchung der Keramiken zu vermeiden.

Auf den Oberflächen der tribologisch belasteten ZrO_2 -Keramiken lassen sich Schädigungen bzw. mikrostrukturelle Veränderungen in unterschiedlicher Art und Intensität erkennen. Infolge des zyklischen Kugeleindrucks bilden sich bei Y-TZP und HY-TZP mit steigender Zyklenzahl zunehmend Oberflächenzerrüttungen aus, wobei die erhöhte Phasenumwandlung der erstgenannten Variante zu einer zusätzlichen Beschleunigung dieser Schädigung führt. Die Schädigungsentwicklung unter der Oberfläche zeigt hingegen mehr Mikrorisse bei HY-TZP, was auf den vergleichsweise geringeren Abbau von Zugspannungen durch Phasenumwand-

lung sowie die höhere Dichte an Korngrenzen, die sich bei dynamischer Belastung öffnen und dadurch die Struktur schwächen, zurückzuführen ist. Die Kontaktbelastung der zuvor hydrothermal belasteten Y-TZP-Oberfläche führt zu Kornausbruch und damit zu einem zusätzlichen Verschleißmechanismus.

Eine schädigungssteigernde Wirkung durch ein wässriges Umgebungsmedium in Form einer hydrothermal induzierten Degradation liegt nicht vor. Vielmehr führt das Wasser zwischen den Kontaktflächen zu einer Schmierung des Systems und dadurch zu einer Reduktion der Reibung und des Verschleißes. Lediglich auf den Oberflächen der HY-TZP-Keramik sowie der hydrothermal belasteten Y-TZP-Keramik bilden sich Risse am mechanisch hoch beanspruchten Rand der Kontaktzone. Diese Schädigungsereignisse sind darauf zurückzuführen, dass Wasser in geöffnete Risse eindringt, die Rissflanken räumlich voneinander trennt und somit die Risschließung unterbindet.

Bei Versuchsdurchführung sowohl mit als auch ohne wässrigem Umgebungsmedium stellt sich eine Oxidationsreaktion des SiC zu SiO_x ein. Die notwendige Quelle des Sauerstoffs liegt daher vorrangig im gelösten Sauerstoff der ZrO₂-Oberfläche oder im Wasserfilm, der die Oberfläche von nicht ausgeheizten Proben benetzt. Gebildete SiO_x-Partikel lösen sich von der SSiC-Kugel, verbleiben in der Kontaktzone und haben somit das Potenzial adhäsiv auf den ZrO₂-Oberflächen anzuhafte. Mit steigender Oberflächenzerrüttung, die lokal zur Erhöhung der Rauheit führt, wird das Anhaften begünstigt. Folgerichtig steigt die Menge der anhaftenden Partikel mit fortschreitender Versuchsdauer.

Nach Gleitreibbelastung sind Riefenbildung sowie mit Erhöhung der Belastungsdauer auch Mikroausbrüche in den Reibspuren der Y-TZP-Keramik zu erkennen. In Analogie zu den Oberflächen nach zyklischem Kugeleindruck ist Phasenumwandlung in der Nähe von Schädigungen nachweisbar, d. h. sie wird an lokal bevorzugten Bereichen aktiviert, an denen die mechanischen Spannungen vergleichsweise hoch sind. Im Gegensatz dazu treten Mikroausbrüche bei HY-TZP bereits nach zeitlich kürzerer Belastung auf, während Phasenumwandlung überwiegend unterdrückt wird. Folglich hat Phasenumwandlung hier keine zusätzliche Steigerung der oberflächigen Schädigung zur Folge, da die Intensität der Umwandlung, im Vergleich zur Umwandlung nach zyklischem Kugeleindruck, niedriger ist. Darüber hinaus haben die Tribosysteme mit HY-TZP ein stärker schwankendes Reibverhalten. Dies ist eine Folge des kontinuierlichen Prozesses aus Delamination und Neubildung der SiO_x-haltigen Schicht, die bei diesen Tribosystemen vergleichsweise stärker ausgeprägt ist. Die Gleitreibung auf der hydrothermal belasteten und daher rissbehafteten Keramik führt wiederum zu massivem Ausbruch der oberflächennahen Körner. Außerdem kommt es zu einer stark intensivierten tribochemischen Schichtbildung. Die Ursache hierfür liegt in der beständigeren Anhaftung bzw. mechanischen Verankerung von gelösten SiO_x-Partikeln in den durch Kornausbruch erzeugten Löchern. Tribosysteme mit hydrothermal belasteter Y-TZP-Oberfläche generieren im Vergleich zu den Systemen mit Y-TZP im Ausgangszustand und HY-TZP die höchste Reibung, die sich überdies zeitlich sehr un stetig entwickelt.

7 Ausblick

Wie die experimentellen Untersuchungen zeigen, kann sich Phasenumwandlung positiv auf die Verschleißbeständigkeit bzw. die Resistenz gegen Materialermüdung auswirken. Entscheidend ist die Intensität der spannungsinduzierten Phasenumwandlung: Sie sollte einerseits nicht zu niedrig sein, damit sich die schützende Wirkung der Umwandlungsverstärkung entfalten kann, aber darf andererseits nicht zu hoch sein, um die Mikrostruktur nicht durch ein Rissnetzwerk als Folge der Umwandlung zu schwächen. Insofern ist es grundsätzlich erstrebenswert, wenn das Gefüge der ZrO_2 -Oberfläche metastabile tetragonale Körner aufweist, die umwandeln können. Die mechanische Beanspruchung von bereits umgewandelten, monoklinen Körnern würde sich umgekehrt langfristig schädigend auswirken, da die eingebrachten Spannungen nicht mehr durch weitere Umwandlung abgebaut werden können.

Ein vielversprechender Ansatz, der von Dentalimplantatherstellern empfohlen wird [100], ist in diesem Zusammenhang die Rückumwandlung von monoklinen Körnern in den metastabilen tetragonalen Zustand. Diese lässt sich durch eine Wärmebehandlung bspw. bei 900 °C und ca. 1 h bzw. bei $950\text{ °C} - 1000\text{ °C}$ und 1 min realisieren [101]. Allerdings ist bekannt, dass die Wärmebehandlung zu einer Reduktion der Festigkeit führt, da die Mikrostruktur relaxiert und infolgedessen festigkeitssteigernde Druckspannungen abgebaut werden [100, 102]. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass bereits bestehende Risse durch den Wärmeprozess nicht geschlossen werden [100]. Inwiefern sich jedoch die Rückumwandlung auf das Reib- und Verschleißverhalten von entsprechenden Tribosystemen auswirkt, ist unbekannt.

Des Weiteren ist die detaillierte Analyse von Spannungszuständen ein wichtiger Schritt, um zu verstehen, wie äußere mechanische Beanspruchungen beschaffen sein müssen, um Phasenumwandlung zu aktivieren. Die in Kapitel 3.2.6 beschriebenen 4-Punkt-Biegungen hatten keine mit Raman-Spektroskopie messbare Phasenumwandlung zur Folge. Die bei der Biegebelastung generierten und lokal verschiedenen uniaxialen Zug- bzw. Druckspannungen allein scheinen somit nicht die kritische Energiebarriere für Umwandlung überschreiten zu können. Erst beim Bruch der Probe lassen sich auf den Bruchflächen die typischen Raman-Spektren für ein aus tetragonalen und monoklinen Anteilen bestehendes Gefüge detektieren. Somit ist davon auszugehen, dass es im Wesentlichen die Schubspannungen sind, die Phasenumwandlung ermöglichen. Es gilt zu prüfen, ob die in Abbildung 7.1 skizzierten Mikrostrukturveränderungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Spannungszustand zutreffen.

Die Darstellung zeigt, dass Zugspannungen die Hauptursache für Rissinitiierung und Versagen des Werkstoffs sind. Im Gegensatz dazu ist es bei einem Spannungszustand, in dem Schubspannungen dominieren, energetisch günstiger die einer Phasenumwandlung entsprechenden Scherdehnung von 16 % umzusetzen. Bei einer komplexen mehrachsigen Beanspruchung wäre demnach sowohl von Rissinitiierung als auch von Phasenumwandlung in der Mikrostruktur auszugehen.

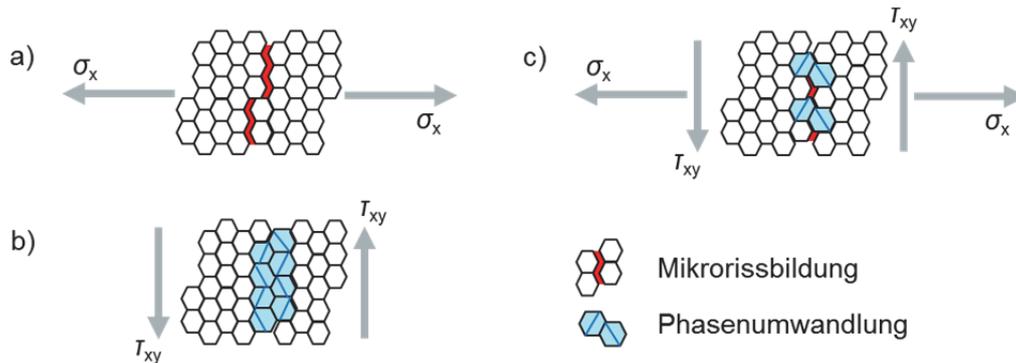


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung verschiedener Spannungszustände innerhalb der ZrO_2 -Mikrostruktur: a) Zugspannungen; b) Schubspannungen; c) mehrachsiger Spannungszustand

Oszillierende Gleitreibversuche, bei denen sehr niedrige Kontaktkräfte und Gleitwege eingestellt werden können, sind zielführend, um die Initiierung von Mikrostrukturveränderungen mit möglichst definierten Spannungszuständen korrelieren zu können. Es ist hierfür erforderlich den Übergang von Haft- in Gleitreibung durch Erhöhung des Drehmoments aufzuzeichnen, da an diesem Punkt möglicherweise schon Phasenumwandlung stattfindet. Eine Versuchswiederholung an derselben Kontaktstelle könnte, sofern der Übergang von Haften zu Gleiten bei einem veränderten Drehmoment stattfindet, zusammen mit mikroskopischen bzw. Raman-spektroskopischen Untersuchungen im Nachgang des Versuchs Aufschluss über mikrostrukturelle Prozesse geben.

Schließlich stellt die Aktivierung von Phasenumwandlung, die als Folge sowohl eines thermischen als auch eines mechanischen Energieanteils (s. Gleichung (5.2)) beschrieben werden kann, einen wichtigen Schwerpunkt weiterer Forschungsarbeiten dar. Beschreiben zu können, wie hoch die Aktivierungsenergien bei definierten hydrothermalen Umgebungsbedingungen bzw. Spannungszuständen sind und nachzuvollziehen, inwiefern die jeweiligen Anteile sich auf die gesamte Aktivierungsenergie auswirken, wäre sicher ein großer Schritt, um Phasenumwandlung je nach technischer Anwendung vorhersagbarer und damit beherrschbarer zu machen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink und R. T. Pascoe, „Ceramic steel?“, *Nature*, Bd. 258, pp. 703-704, 1975.
- [2] P. F. Manicone, P. R. Iommetti und L. Raffaelli, „An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications“, *Journal of Dentistry*, Bd. 35, pp. 819-826, 2007.
- [3] C. Piconi und G. Maccauro, „Zirconia as a ceramic biomaterial“, *Biomaterials*, Bd. 20, Nr. 1, pp. 1-25, 1999.
- [4] J. R. Kelly und I. Denry, „Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview“, *Dental Materials*, Bd. 24, pp. 289-298, 2008.
- [5] J. Chevalier, B. Cales und J. M. Drouin, „Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 82, Nr. 8, pp. 2150-54, 1999.
- [6] J. Chevalier, „What future for zirconia as a biomaterial?“, *Biomaterials*, Bd. 27, pp. 535-543, 2006.
- [7] H. Czichos, K. Habig, J. Celis, R. Cowan, A. Fischer, K. Gerschwiler, T. Gradt, E. Kleinlein, F. Klocke, G. Knoll und andere, *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, Vieweg+Teubner Verlag, 2010.
- [8] V. Popov, *Kontaktmechanik und Reibung: Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik*, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [9] M. Scherge und S. Gorb, *Biological Micro- and Nanotribology: Nature's solutions*, Springer, 2001.
- [10] D. Shakhvorostov, K. Pöhlmann und M. Scherge, „An energetic approach to friction, wear and temperature“, *Wear*, Bd. 257, pp. 124-130, 2004.
- [11] M. Scherge, K. Pöhlmann und A. Gervé, „Wear measurement using radionuclide-technique (RNT)“, *Wear*, Bd. 254, Nr. 9, pp. 801-817, 2003.
- [12] S. Antusch, M. Dienwiebel, E. Nold, P. Albers, U. Spicher und M. Scherge, „On the tribochemical action of engine soot“, *Wear*, Bd. 269, Nr. 1-2, pp. 1-12, 2010.
- [13] M. Scherge, D. Linsler und T. Schlarb, „The running-in corridor of lubricated metal-metal contacts“, *Wear*, Bde. 342-343, pp. 60-64, 2015.
- [14] F. P. Bowden und D. Tabor, „The Area of Contact between Stationary and between Moving Surfaces“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Bd. 169, Nr. 938, pp. 391-413, 1939.
- [15] R. Colaco, „Surface-Damage Mechanisms: from Nano- and Microcontacts to Wear of Materials“, in *Fundamentals of Friction and Wear*, E. Gnecco und E. Meyer, Hrsg., Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 453-480.
- [16] D. Shakhvorostov, K. Pöhlmann und M. Scherge, „Structure and mechanical properties of tribologically induced nanolayers“, *Wear*, Bd. 260, Nr. 4-5, pp. 433-437, 2006.
- [17] J. Dieterich und B. Kilgore, „Direct observation of frictional contacts: New insights for state-dependent properties“, *Pure and Applied Geophysics*, Bd. 143, Nr. 1-3, pp. 283-302, 1994.
- [18] J. A. Greenwood und J. B. P., „Contact of Nominally Flat Surfaces“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Bd. 295, Nr. 1442, pp. 300-319, 1966.
- [19] H. Hertz, „Über die Berührung fester elastischer Körper“, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Bd. 92, pp. 159-171, 1881.
- [20] M. Scherge, D. Shakhvorostov und K. Pöhlmann, „Fundamental wear mechanism of metals“, *Wear*, Bd. 255, Nr. 1-6, pp. 395-400, 2003.

- [21] M. Dienwiebel und M. Scherge, „Nanotribology in Automotive Industry,“ in *Fundamentals of Friction and Wear*, E. Gnecco und E. Meyer, Hrsg., Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 549-560.
- [22] M. Scherge und K. Pöhlmann, „Verschleißmechanismen bei moderater und extremer Grenzreibung,“ *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Bd. 35, Nr. 10-11, pp. 610-613, 2004.
- [23] J. Schneider, „Untersuchungen zum Alterungsverhalten und zur Langzeitstabilität von Y-TZP/Al₂O₃-Dispersionskeramiken (ATZ) für die Anwendung in der Hüft-Endoprothetik,“ Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2012.
- [24] A. F. Holleman und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102 Hrsg., de Gruyter, 2007.
- [25] P. Li, I.-W. Chen und J. E. Penner-Hahn, „X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 48, pp. 10063-10073, Oct 1993.
- [26] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat und R. Alsfasser, Riedel Moderne Anorganische Chemie, De Gruyter, 2007.
- [27] B. Basu, J. Vleugels und O. V. D. Biest, „Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution,“ *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 366, Nr. 2, pp. 338-347, 2004.
- [28] J. Chevalier, L. Gremillard und S. Deville, „Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants,“ *Annu. Rev. Mater. Res.*, Bd. 37, pp. 1-32, 2007.
- [29] P. M. Kelly und L. R. F. Rose, „The martensitic transformation in ceramics - its role in transformation toughening,“ *Progress in Materials Science*, Bd. 47, pp. 463-557, 2002.
- [30] R. Hannink, P. Kelly und B. C. Muddle, „Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 83, Nr. 3, pp. 461-487, 2000.
- [31] P. Li, I.-W. Chen und J. E. Penner-Hahn, „Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 77, Nr. 1, pp. 118-128, 1994.
- [32] I. R. Gibson und J. T. S. Irvine, „Study of the order-disorder transition in yttria-stabilised zirconia by neutron diffraction,“ *J. Mater. Chem.*, Bd. 6, pp. 895-898, 1996.
- [33] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar und D. R. Clarke, „The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 92, Nr. 9, pp. 1901-1920, 2009.
- [34] A. Bogicevic, C. Wolverton, G. M. Crosbie und E. B. Stechel, „Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 64, Nr. 1, p. 014106, Jun 2001.
- [35] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves und L. M. Moroney, „EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 69, Nr. 3, pp. 272-277, 1986.
- [36] H. Scott, „Phase relationships in the zirconia-yttria system,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 10, Nr. 9, pp. 1527-1535, 1975.
- [37] O. Fabrichnaya und F. Aldinger, „Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃,“ *Zeitschrift für Metallkunde*, Bd. 95, pp. 27-39, 2004.
- [38] F. Lange, „Transformation toughening Part 1: Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 17, Nr. 1, pp. 225-234, 1982.
- [39] R. M. McMeeking und A. Evans, „Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 65, Nr. 5, pp. 242-246, 1982.

-
- [40] B. Basu, „Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics,“ *International Materials Reviews*, Bd. 50, Nr. 4, pp. 239-256, 2005.
- [41] J. Hutchinson, „Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids,“ *Acta Metallurgica*, Bd. 35, Nr. 7, pp. 1605-1619, 1987.
- [42] A. Evans und K. Faber, „Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 67, Nr. 4, pp. 255-260, 1984.
- [43] M. Rühle, N. Claussen und A. H. Heuer, „Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO₂-Toughened Al₂O₃,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 69, Nr. 3, pp. 195-197, 1986.
- [44] H. Schubert, „Anisotropic Thermal Expansion Coefficients of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 69, Nr. 3, pp. 270-271, 1986.
- [45] S. Schmauder und H. Schubert, „Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 69, Nr. 7, pp. 534-540, 1986.
- [46] H. Schubert und F. Frey, „Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 25, Nr. 9, pp. 1597-1602, 2005.
- [47] S. Lawson, „Environmental Degradation of Zirconia Ceramics,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 15, pp. 485-502, 1995.
- [48] M. V. Swain, „Impact of oral fluids on dental ceramics: What is the clinical relevance?,“ *Dental Materials*, Bd. 30, Nr. 1, pp. 33-42, 2014.
- [49] V. Lughi und V. Sergo, „Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry,“ *Dental Materials*, Bd. 26, pp. 807-820, 2010.
- [50] M. Keuper, K. Eder, C. Berthold und K. Nickel, „Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP,“ *Acta Biomaterialia*, Bd. 9, Nr. 1, pp. 4826-4835, 2013.
- [51] L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville und G. Fantozzi, „Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 24, pp. 3483-3489, 2004.
- [52] V. Lughi und D. R. Clarke, „Low-temperature transformation kinetics of electron-beam deposited 5 wt.% yttria-stabilized zirconia,“ *Acta Materialia*, Bd. 55, Nr. 6, pp. 2049-2055, 2007.
- [53] J. A. Muñoz-Tabares, E. Jimenez-Pique und M. Anglada, „Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia,“ *Dental Materials*, Bd. 59, pp. 473-484, 2011.
- [54] T. Fischer, Z. Zhu, H. Kim und D. Shin, „Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics,“ *Wear*, Bd. 245, Nr. 1-2, pp. 53-60, 2000.
- [55] Y.-W. Rhee, H.-W. Kim, Y. Deng und B. R. Lawn, „Brittle Fracture versus Quasi Plasticity in Ceramics: A Simple Predictive Index,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 84, Nr. 3, pp. 561-565, 2001.
- [56] B. R. Lawn, „Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 81, Nr. 8, pp. 1977-1994, 1998.
- [57] I. M. Peterson, A. Pajares, B. R. Lawn, V. P. Thompson und E. D. Rekow, „Mechanical Characterization of Dental Ceramics by Hertzian Contacts,“ *Journal of Dental Research*, Bd. 77, Nr. 4, pp. 589-602, 1998.
- [58] Y.-G. Jung, I. M. Peterson, D. K. Kim und B. R. Lawn, „Lifetime-limiting Strength Degradation from Contact Fatigue in Dental Ceramics,“ *Journal of Dental Research*, Bd. 79, Nr. 2, pp. 722-731, 2000.

- [59] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, 1985.
- [60] M. Zhu und Z. Zhou, „An experimental study on radial fretting behaviour,“ *Tribology International*, Bd. 34, Nr. 5, pp. 321-326, 2001.
- [61] M. Zhu, H. Yu und Z. Zhou, „Radial fretting behaviours of dental ceramics,“ *Tribology International*, Bd. 39, Nr. 10, pp. 1255-1261, 2006.
- [62] B. Basu, J. Vleugels und O. V. D. Biest, „Microstructure - toughness - wear relationship of tetragonal zirconia ceramics,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 24, Nr. 7, pp. 2031-2040, 2004.
- [63] Y. He, L. Winnubst, A. J. Burggraaf, H. Verweij, P. G. T. van der Varst und B. de With, „Grain-Size Dependence of Sliding Wear in Tetragonal Zirconia Polycrystals,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 79, Nr. 12, pp. 3090-3096, 1996.
- [64] K.-H. Zum-Gahr, W. Bundschuh und B. Zimmerlin, „Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics,“ *Wear*, Bd. 162, pp. 269-279, 1993.
- [65] B. Kumar, W.-S. Kim, S.-H. Hong, H.-T. Bae und D.-S. Lim, „Effect of grain size on wear behavior in Y-TZP ceramics,“ *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 527, Nr. 3, pp. 474-479, 2010.
- [66] T. E. Fischer, M. P. Anderson und S. Jahanmir, „Influence of Fracture Toughness on the Wear Resistance of Ytria-Doped Zirconium Oxide,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 72, Nr. 2, pp. 252-257, 1989.
- [67] T. Fischer, M. Anderson, S. Jahanmir und R. Salher, „Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid,“ *Wear*, Bd. 124, Nr. 2, pp. 133-148, 1988.
- [68] A. H. De-Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl und R. Torrecillas, „Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses,“ *Biomaterials*, Bd. 23, pp. 937-945, 2002.
- [69] L. Gremillard und J. Chevalier, „Durability of Zirconia-Based Ceramics and Composites for Total Hip Replacement,“ *Key Engineering Materials*, Bde. 361-363, pp. 791-794, 2008.
- [70] B. Basu, R. Vitchev, J. Vleugels, J. Celis und O. V. D. Biest, „Influence of humidity on the fretting wear of self-mated tetragonal zirconia ceramics,“ *Acta Materialia*, Bd. 48, Nr. 10, pp. 2461-2471, 2000.
- [71] M.-S. Suh, Y.-H. Chae und S.-S. Kim, „Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia,“ *Wear*, Bd. 264, Nr. 9-10, pp. 800-806, 2008.
- [72] V. Presser, K. Nickel, O. Krummhauer und A. Kailer, „A model for wet silicon carbide tribo-corrosion,“ *Wear*, Bd. 267, Nr. 1-4, pp. 168-176, 2009.
- [73] V. Presser, O. Krummhauer, K. Nickel, A. Kailer, C. Berthold und C. Raisch, „Tribological and hydrothermal behaviour of silicon carbide under water lubrication,“ *Wear*, Bd. 266, Nr. 7-8, pp. 771-781, 2009.
- [74] G. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn und D. B. Marshall, „A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 64, Nr. 9, pp. 533-538, 1981.
- [75] A. Pogačnik und M. Kalin, „How to determine the number of asperity peaks, their radii and their heights for engineering surfaces: A critical appraisal,“ *Wear*, Bd. 300, pp. 143-154, 2013.
- [76] W. Oliver und G. Pharr, „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,“ *Journal of Materials Research*, Bd. 19, Nr. 1, pp. 3-20, 1 2004.
- [77] Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, F. Soldera, F. Mücklich und M. Anglada, „Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation,“ *Acta Materialia*, Bd. 56, Nr. 16, pp. 4206-4216, 2008.

-
- [78] G. M. Hamilton, „Explicit Equations for the Stresses beneath a Sliding Spherical Contact,“ *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Bd. 197, Nr. 1, pp. 53-59, 1983.
- [79] D. R. Clarke und F. Adar, „Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 65, Nr. 6, pp. 284-288, 1982.
- [80] J. A. Muñoz-Tabares und M. J. Anglada, „Quantitative Analysis of Monoclinic Phase in 3Y-TZP by Raman Spectroscopy,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 93, Nr. 6, pp. 1790-1795, 2010.
- [81] V. Presser, M. Keuper, C. Berthold und K. G. Nickel, „Experimental Determination of the Raman Sampling Depth in Zirconia Ceramics,“ *Applied Spectroscopy*, Bd. 63, Nr. 11, pp. 1288-1292, 2009.
- [82] M. Dorn, „Phasenumwandlung in TZP-ZrO-Zirkonoxid durch lokale mechanische Belastung,“ Dissertation, Universität Tübingen, 2003.
- [83] L. Grabner, „Spectroscopic technique for the measurement of residual stress in sintered Al₂O₃,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 49, Nr. 2, pp. 580-583, 1978.
- [84] S. E. Molis und D. R. Clarke, „Measurement of Stresses Using Fluorescence in an Optical Microprobe: Stresses around Indentations in a Chromium-Doped Sapphire,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 73, Nr. 11, pp. 3189-3194, 1990.
- [85] Q. Ma und D. R. Clarke, „Stress Measurement in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 76, Nr. 6, pp. 1433-1440, 1993.
- [86] DIN EN 843-1. Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit; Deutsche Fassung EN 843-1:2006, 2008.
- [87] G. Portu De, J. Gorauskis, L. Micele, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudin und G. Pezzotti, „Piezo-spectroscopic characterization of alumina-zirconia layered composites,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 41, Nr. 12, pp. 3781-3785, 2006.
- [88] I.-W. Chen, „Implications of Transformation Plasticity in ZrO₂-Containing Ceramics: II, Elastic-Plastic Indentation,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 69, Nr. 3, pp. 189-194, 1986.
- [89] R. A. Cutler, J. R. Reynolds und A. Jones, „Sintering and Characterization of Polycrystalline Monoclinic, Tetragonal, and Cubic Zirconia,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 75, Nr. 8, pp. 2173-2183, 1992.
- [90] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa und H. Suto, „The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 20, Nr. 7, pp. 2399-2407, 1985.
- [91] H. Rashid, „The effect of surface roughness on ceramics used in dentistry: A review of literature,“ *European Journal of Dentistry*, Bd. 8, Nr. 4, pp. 571-579, 2014.
- [92] B. R. Lawn und M. V. Swain, „Microfracture beneath point indentations in brittle solids,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 10, pp. 113-122, 1975.
- [93] V. L. Popov, „Lubricated Systems,“ in *Contact Mechanics and Friction*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 207-229.
- [94] E. Camosilvan, O. Torrents und M. Anglada, „Small-scale mechanical behavior of zirconia,“ *Acta Materialia*, Bd. 80, pp. 239-249, 2014.
- [95] K. Matsui, K. Nakamura, A. Kumamoto, H. Yoshida und Y. Ikuhara, „Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with small amounts of alumina: Effect of grain-boundary energy,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 36, Nr. 1, pp. 155-162, 2016.

- [96] H. Kloß, M. Woydt und G. Willmann, „Berechnung der Blitztemperaturen der Mikrokontakte in künstlichen Hüftgelenken unter Benutzung des Kontaktmodells von Greenwood - Williamson,“ *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Bd. 33, Nr. 9, pp. 534-543, 2002.
- [97] P. McMillan, B. Piriou und R. Couty, „A Raman study of pressure-densified vitreous silica,“ *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 81, Nr. 10, pp. 4234-4236, 1984.
- [98] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Hanser, 1984.
- [99] L. Zheng, A. W. Schmid und J. C. Lambropoulos, „Surface effects on Young's modulus and hardness of fused silica by nanoindentation study,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 42, Nr. 1, pp. 191-198, 2007.
- [100] J. Fischer, P. Grohmann und B. Stawarczyk, „Effect of Zirconia Surface Treatments on the Shear Strength of Zirconia/Veneering Ceramic Composites,“ *Dental Materials Journal*, Bd. 27, pp. 448-454, 2008.
- [101] I. Denry und J. R. Kelly, „State of the art of zirconia for dental applications,“ *Dental Materials*, Bd. 24, Nr. 3, pp. 299-307, 2008.
- [102] T. Kosmac, C. Oblak, P. Jevnikar, N. Funduk und L. Marion, „Strength and Reliability of Surface Treated Y-TZP Dental Ceramics,“ *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Bd. 53, pp. 304-313, 2000.
- [103] M. I. Mendelson, „Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 52, Nr. 8, pp. 443-446, 1969.

Anhang A

Im Folgenden werden die berechneten, kritischen Normalkräfte F_y und F_c bzw. die Hertz'schen Pressungen σ_{Hertz} für die Versuchsbedingungen in verschiedenen zitierten Literaturquellen aufgeführt. Die Berechnungen basieren teilweise auf Annahmen für die Materialeigenschaften der Kontaktpartner.

- [57] I. M. Peterson, A. Pajares, B. R. Lawn, V. P. Thompson und E. D. Rekow, „Mechanical Characterization of Dental Ceramics by Hertzian Contacts,“ *Journal of Dental Research*, Bd. 77, Nr. 4, pp. 589-602, 1998.

ebenso wie:

- [58] Y.-G. Jung, I. M. Peterson, D. K. Kim und B. R. Lawn, „Lifetime-limiting Strength Degradation from Contact Fatigue in Dental Ceramics,“ *Journal of Dental Research*, Bd. 79, Nr. 2, pp. 722-731, 2000.

Statischer und zyklischer Kugeleindruckversuch mit Wolframkarbid (WC)-Prüfkörper gegen Y-TZP

Normalkraft	F_N	=	200 N – 3000 N
Kugelradius	r	=	3,18 mm

Annahmen:

E-Modul	E_{WC}	=	640 GPa
	$E_{\text{Y-TZP}}$	=	200 GPa
Poissonzahlen	ν_{WC}	=	0,21
	$\nu_{\text{Y-TZP}}$	=	0,3
Härte	$H_{\text{Y-TZP}}$	=	12 GPa
Bruchzähigkeit	$T_{\text{Y-TZP}}$	=	3,6 MPa·m ^{1/2}

⇒ Kritische Prüfkräfte

F_y	=	638,16 N
F_c	=	2334,06 N

⇒ Hertz'sche Pressung

σ_{Hertz}	=	4,7 GPa – 11,6 GPa
-------------------------	---	---------------------------

- [63] Y. He, L. Winnubst, A. J. Burggraaf, H. Verweij, P. G. T. van der Varst und B. de With, „Grain-Size Dependence of Sliding Wear in Tetragonal Zirconia Polycrystals,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 79, Nr. 12, pp. 3090-3096, 1996.

Oszillierender Gleitreibversuch mit sphärischem SSiC-Prüfkörper gegen Y-TZP

Normalkraft	F_N	=	8 N
Kugelradius	r	=	2 mm

Annahmen:

E-Modul	E_{SiC}	=	430 GPa
	E_{Y-TZP}	=	200 GPa
Poissonzahlen	ν_{SiC}	=	0,17 GPa
	ν_{Y-TZP}	=	0,3 GPa

⇒ Hertz'sche Pressung $\sigma_{Hertz} = 2,03 \text{ GPa}$

- [66] T. E. Fischer, M. P. Anderson und S. Jahanmir, „Influence of Fracture Toughness on the Wear Resistance of Ytria-Doped Zirconium Oxide,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 72, Nr. 2, pp. 252-257, 1989.

ebenso wie:

- [67] T. Fischer, M. Anderson, S. Jahanmir und R. Salher, „Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid,“ *Wear*, Bd. 124, Nr. 2, pp. 133-148, 1988.

Oszillierender Gleitreibversuch mit sphärischem Y-TZP-Prüfkörper gegen Y-TZP

Normalkraft	F_N	=	9,8 N
Kugelradius	r	=	3 mm

Annahmen:

E-Modul	E_{Y-TZP}	=	200 GPa
Poissonzahl	ν_{Y-TZP}	=	0,3 GPa

⇒ Hertz'sche Pressung $\sigma_{Hertz} = 1,37 \text{ GPa}$

- [70] B. Basu, R. Vitchev, J. Vleugels, J. Celis und O. V. D. Biest, „Influence of humidity on the fretting wear of self-mated tetragonal zirconia ceramics,“ *Acta Materialia*, Bd. 48, Nr. 10, pp. 2461-2471, 2000.

Oszillierender Gleitreibversuch mit sphärischem Y-TZP-Prüfkörper gegen Y-TZP

Normalkraft	F_N	=	8 N
Kugelradius	r	=	5 mm

Annahmen:

E-Modul	E_{Y-TZP}	=	200 GPa
Poissonzahl	ν_{Y-TZP}	=	0,3 GPa

⇒ Hertz'sche Pressung $\sigma_{Hertz} = 0,91 \text{ GPa}$

-
- [71] M.-S. Suh, Y.-H. Chae und S.-S. Kim, „Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia,“ *Wear*, Bd. 264, Nr. 9-10, pp. 800-806, 2008.

Oszillierender Gleitreibversuch mit sphärischem SSiC-Prüfkörper gegen Y-TZP

Normalkraft $F_N = 19,8 \text{ N} - 98 \text{ N}$
Kugelradius $r = 5 \text{ mm}$

Annahmen:

E-Moduln $E_{\text{SiC}} = 450 \text{ GPa}$

$E_{\text{Y-TZP}} = 200 \text{ GPa}$

Poissonzahlen $\nu_{\text{SiC}} = 0,17$

$\nu_{\text{Y-TZP}} = 0,3$

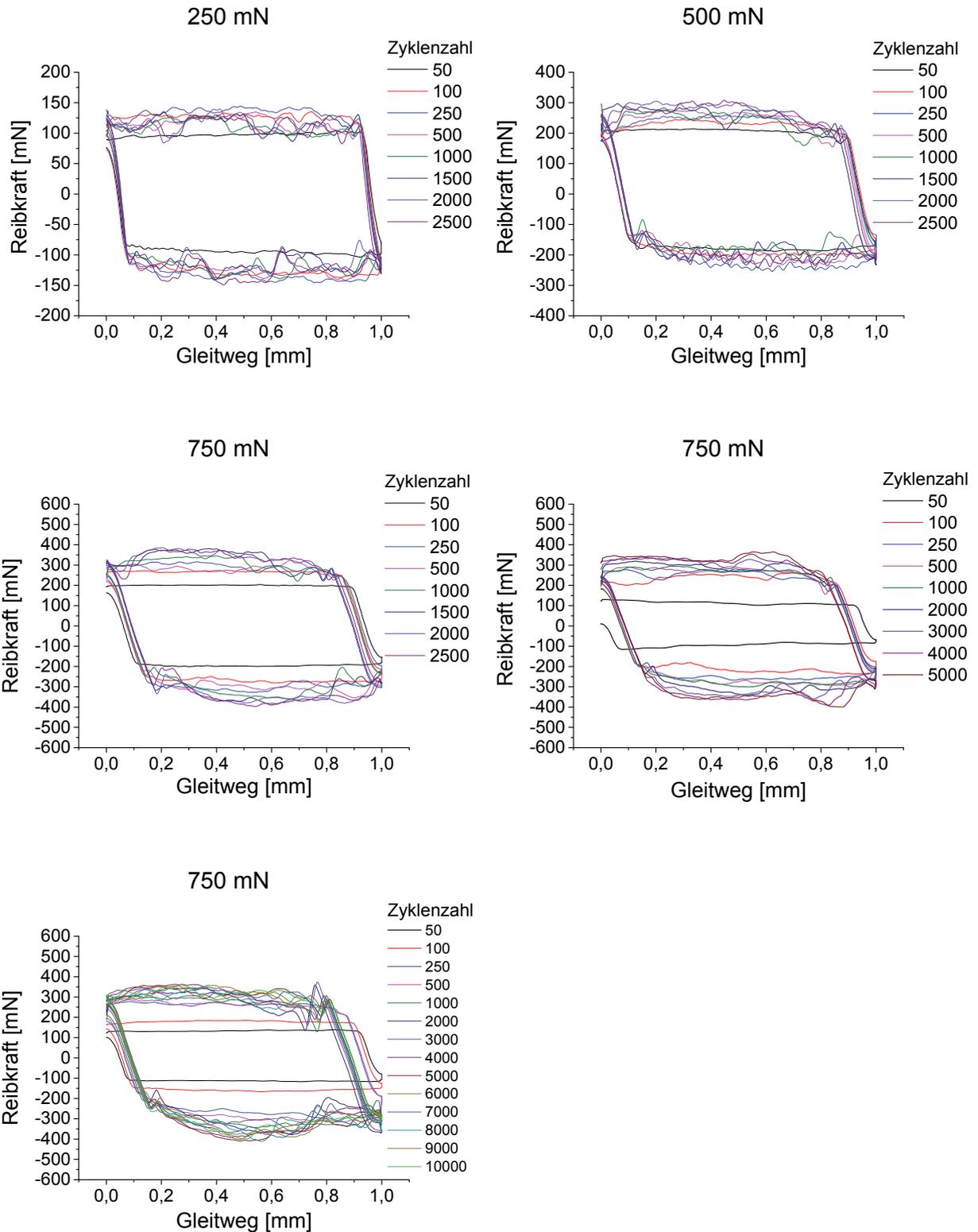
⇒ Hertz'sche Pressung $\sigma_{\text{Hertz}} = 1,5 \text{ GPa} - 2,56 \text{ GPa}$

Anhang B

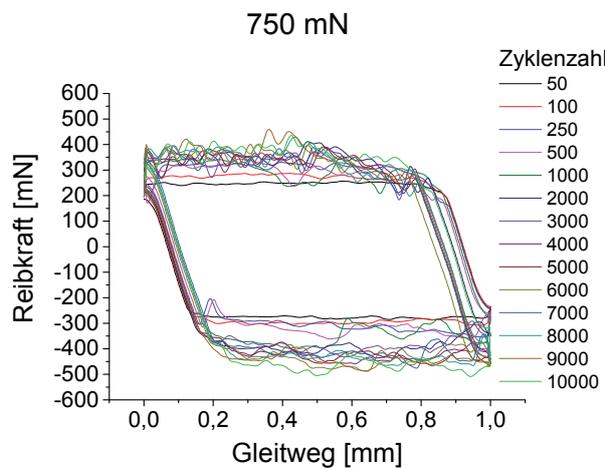
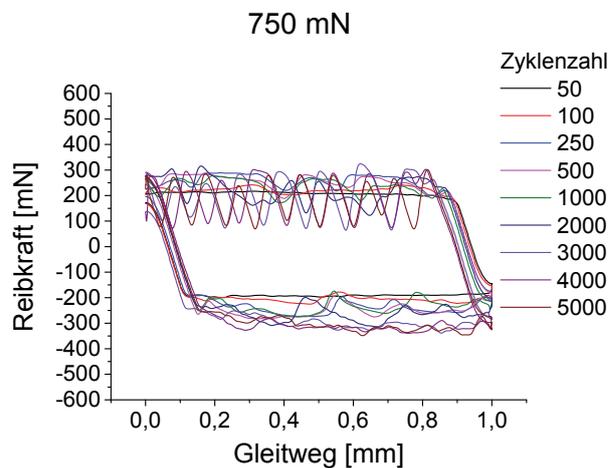
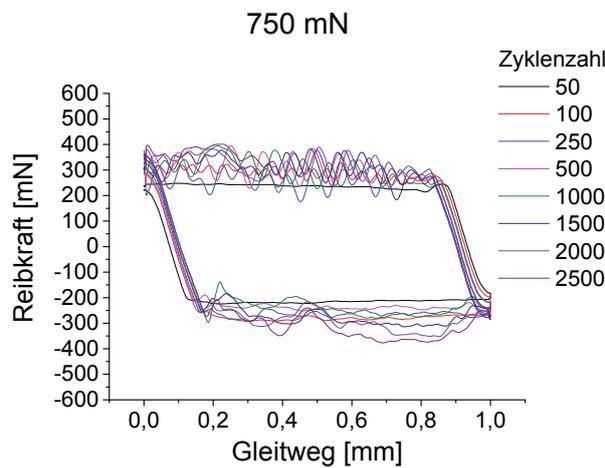
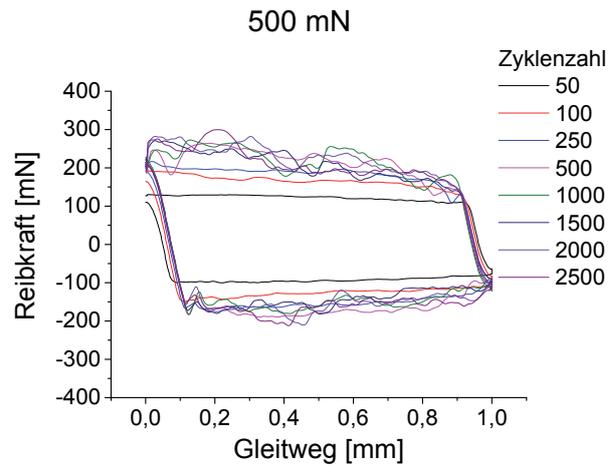
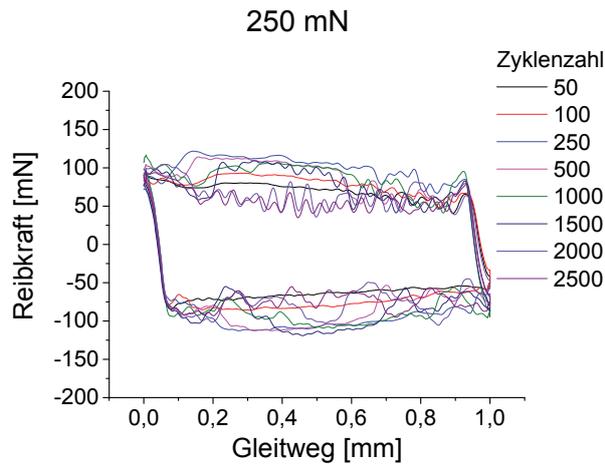
Die nachfolgenden Diagramme zeigen jeweils die gemessenen Reibkräfte in Abhängigkeit vom Gleitweg für verschiedene oszillierende Gleitreibversuche.

Tribosystem:

Y-TZP/SSiC



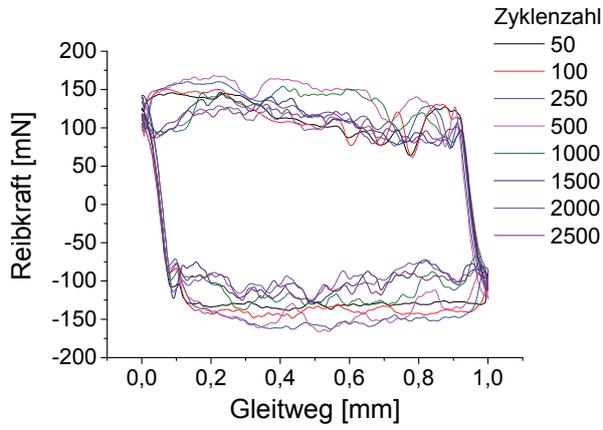
Tribosystem:
HY-TZP/SSiC



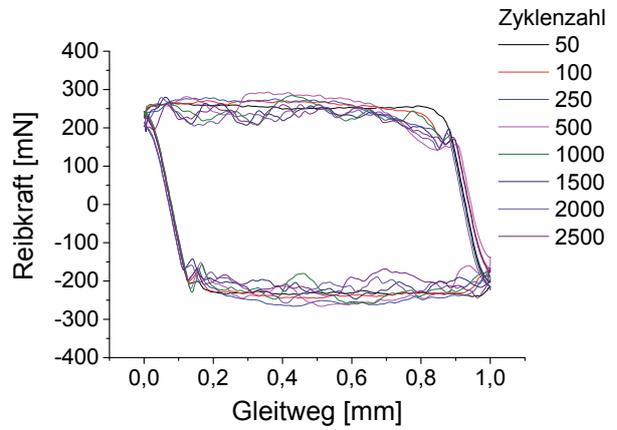
Tribosystem:

Y-TZP, hydrothermal belastet/SSiC

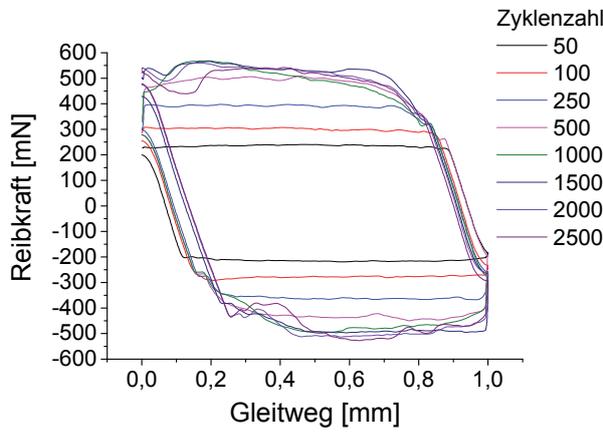
250 mN



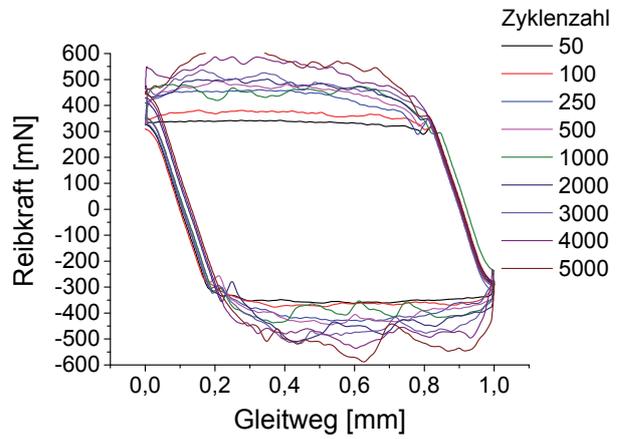
500 mN



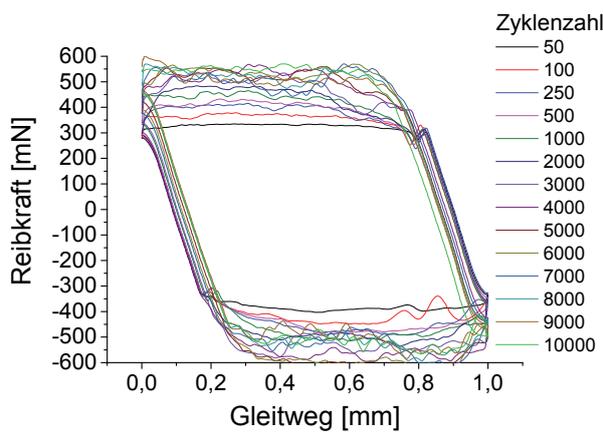
750 mN



750 mN



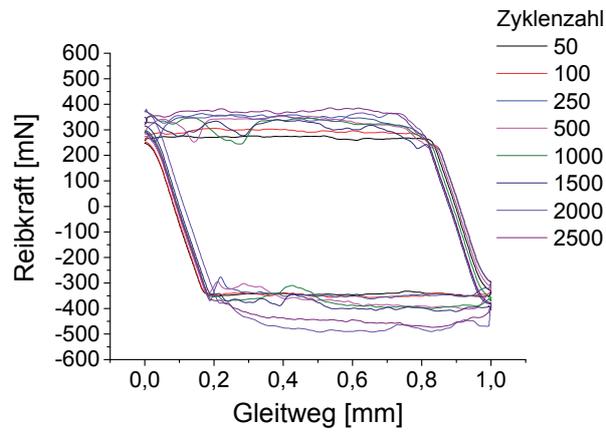
750 mN



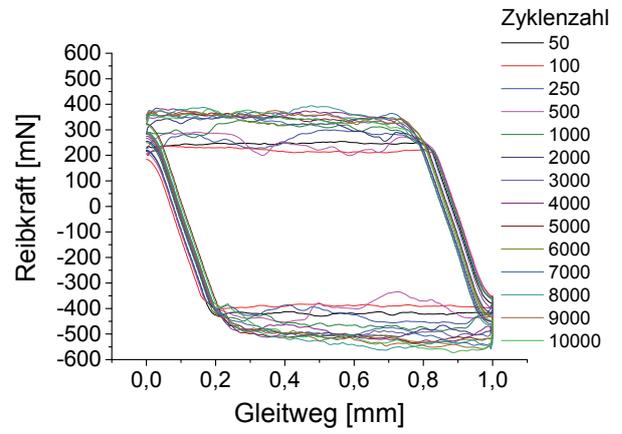
Tribosystem:

Y-TZP/SSiC in Stickstoffatmosphäre

750 mN



750 mN



Im Fokus dieser Arbeit steht die Analyse des Reib- und Verschleißverhaltens von tribologischen Systemen mit Zirkonoxidkeramiken (Y-TZP-Keramiken) im Kontakt mit gesintertem Siliziumcarbid. Die Gleitreibung aktiviert in Abhängigkeit von der Korngröße der Y-TZP-Keramik eine lokale Umwandlung der metastabilen tetragonalen Phase in stabiles monoklines Gefüge. Die Phasenumwandlung wurde mit Raman-Spektroskopie innerhalb der Reibspuren detektiert. Die Intensität der Phasenumwandlung wirkt sich wiederum auf die Schädigungsentwicklung in Form von Oberflächenzerrüttung und tribochemischem Verschleiß aus, die mit REM und EDX untersucht wurden. Mithilfe von FIB-Schnittbildern konnten darüber hinaus mikrostrukturelle Veränderungen unter der Oberfläche aufgeklärt werden. Des Weiteren wurde das Phasenumwandlungsverhalten der Zirkonoxidkeramiken bei hydrothormaler Belastung analysiert. Die Lagerung der Keramiken im Wasserdampf generiert eine rissbehaftete Transformationszone auf der Oberfläche, die mit konstanter Geschwindigkeit ins Werkstoffinnere wächst. Infolgedessen schädigt eine anschließende tribologische Belastung die Mikrostruktur massiv und erzeugt hohe Reibung.

ISBN 978-3-8396-1176-0



9 783839 611760