

Berichte aus dem Institut für Werkstoffkunde II

Band 1/2005

Erik Peter

**Lasermodifizieren von Al_2O_3 -Keramiken und
tribologische Charakterisierung im ungeschmierten
und mediengeschmierten Gleitkontakt**

Shaker Verlag
Aachen 2005

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

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

Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2005

Copyright Shaker Verlag 2005

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-4586-3

ISSN 1861-826X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Lasermodifizieren von Al₂O₃-Keramiken und tribologische Charakterisierung im ungeschmierten und mediengeschmierten Gleitkontakt

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Erik Peter
aus Ravensburg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2005

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr

Korreferent: Prof. Dr. phil. habil. H. Holleck

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe (TH) und wurde großzügig durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 483 *Hochbeanspruchte Gleit- und Friktionssysteme auf Basis ingenieurkeramischer Werkstoffe* gefördert.

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr bedanken, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Seine sehr gute fachliche Betreuung sowie die aus Diskussionen hervorgegangenen Anregungen waren eine wesentliche Bereicherung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Holleck danke ich für das rege Interesse an der Arbeit, das er bei der Übernahme des Korreferates entgegenbrachte sowie Herrn Prof. Dr. A. Wanner für Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Sehr viel Freude hat mir die Zusammenarbeit mit den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe gemacht, stellvertretend möchte ich mich bei Frau Dr.-Ing. S. Schreck, Frau P. Severloh, Herrn H. Besser und Herrn Dr. M. Rohde herzlich bedanken, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffkunde II bedanke ich mich sehr herzlich für die angenehme Zusammenarbeit, großartige Hilfsbereitschaft und hervorragende Unterstützung, die sich nicht nur auf den fachlichen Bereich beschränkte. Besonders wichtig für das Gelingen dieser Arbeit waren die fachlichen Diskussionen und die freundschaftliche Zusammenarbeit mit meiner Kollegin Frau U. Dulias und dem Akademischen Oberrat des Instituts Herrn Dr.-Ing. J. Schneider sowie meinen Kolleginnen und Kollegen Frau K. Poser, Frau B. Herz, Herrn J. Herz sowie Herrn Dr. D.-H. Hwang. Frau K. Messerschmid danke ich besonders herzlich für die gemeinsame Arbeit am Rasterelektronenmikroskop, Herrn F. Keller für die freundliche Unterstützung im Laserlabor und Herrn H. Franz für die Hilfe bei der Probenvorbereitung. Weiterhin möchte ich mich namentlich bei meinen Kolleginnen und Kollegen Frau A. Breuer, Frau A. Gottschalk, Frau J. Howell, Frau P. Riegel, Herrn W. Dörfler, Herrn H. Iwanek und Herrn I. Zengerle bedanken.

Unserem chinesischen Gastwissenschaftler Herrn Dr. D. Li danke ich sehr für die produktive Zusammenarbeit sowie den Studenten Herrn N. Friedrich, Herrn N. Graf und Herrn M. Lutz, die meine Arbeit als wissenschaftliche Hilfskräfte oder im Rahmen der Studienarbeit unterstützten. Mein spezieller Dank gilt Herrn M. Rastetter, der bei messtechnischen Angelegenheiten durch seinen unermüdlichen Einsatz alle meine Vorstellungen zur vollsten Zufriedenheit umsetzen konnte.

Frau T. Vogel, Frau J. Thomsen und Herrn K. Rohlfss gilt mein herzlicher Dank für die sorgfältige und kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Kurzfassung

Ingenieurkeramische Werkstoffe zeichnen sich durch ihre hohe Härte und Steifigkeit, niedrige Dichte sowie gute Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit gegenüber metallischen Werkstoffen aus. Ein Anwendungsbeispiel für technische Keramiken sind mediengeschmierte Gleitsysteme, insbesondere bei chemisch aggressiven und niedrigviskosen Flüssigkeiten. Monolithische Keramiken bergen jedoch aufgrund ihrer inhärenten Sprödigkeit unter hohen tribologischen Belastungen bei Mangelschmierung das Risiko, durch bruchkontrollierten schweren Verschleiß zu versagen. Da tribologische Wechselwirkungen sich auf eine relativ dünne Oberflächenzone beschränken, ist es technisch und wirtschaftlich sinnvoll, eine Steigerung des Verschleißwiderstandes auf die hochbeanspruchte Randzone zu beschränken.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte an einer handelsüblichen monolithischen Al_2O_3 -Keramik durch Zulegieren von oxidischen Stoffen (3Y-ZrO_2 , SiO_2) eine lasergestützte Randschichtmodifikation. Die an einfacher Geometrie an der Al_2O_3 -Keramik durchgeführte Materialentwicklung wurde auf eine höherfeste Al_2O_3 - ZrO_2 -Substratkeramik (ZTA) übertragen und in einem Scale Up erfolgte die Weiterentwicklung der Laserprozesstechnik für planare Flächen und darauf aufbauend für komplexe bauteilähnliche Geometrien am Beispiel von zylindrischen Probekörpern.

Durch Zusatz von 5 mol-% SiO_2 in der Vorbeschichtung und Verbesserung der Verfahrenstechnik konnte die Gefahr der thermisch induzierten Rissbildung infolge des Laserprozesses reduziert und ein homogener Aufbau der modifizierten Randschicht erreicht werden. Die Biegefestigkeit der randschichtmodifizierten ZTA-Keramik lag um ein Viertel über dem der unbehandelten ZTA-Keramik. Im Vergleich zu einer monolithischen Al_2O_3 -Referenzkeramik wiesen die modifizierten Randschichten eine bis zu 20% höhere Risszähigkeit auf. Durch die reduzierte Neigung zu Kornausbrüchen musste bei den randschichtmodifizierten Keramiken im Vergleich zu der Al_2O_3 -Referenzkeramik ein geringerer Aufwand bei der Hartbearbeitung zum Erreichen einer geforderten Oberflächenqualität betrieben werden.

Unter ungeschmierter reversierender Gleitbeanspruchung im tribologischen Modellsystem Ring/Platte trat bei den als Referenz untersuchten Al_2O_3 - und SiC -Selbstpaarungen schwerer Verschleiß auf. Die Paarungen mit lasermodifiziertem Ring oder Platte zeigten hingegen einen um ein bis zwei Größenordnungen geringeren Verschleiß, da das Ausbrechen von Kornfragmenten reduziert oder vermieden werden konnte. Unter Wasserschmierung konnte sich bei der SiC -Selbstpaarung durch tribochemische Reaktionen ein reibungsmindernder SiO_x -Film bilden, womit ein Rückgang des linearen Verschleißbetrags verbunden war. Hohe Pressungen und geringe Gleitgeschwindigkeiten führten zum Versagen des reibungsmindernden SiO_x -Films und zu schwerem Verschleiß. Die oxidischen Paarungen zeigten unter Wasserschmierung ebenfalls infolge tribochemischer Reaktionen, bei der sich reibungsmindernde Al-Hydroxide bildeten, einen Rückgang der Reibungszahl und des Verschleißbetrags. In den chemisch aggressiven Medien Natronlauge und Salzsäure ergab sich bei der Selbstpaarung der Al_2O_3 -Referenzkeramik durch eine verstärkte tribochemische Reaktion bei abnehmender Reibungszahl eine Zunahme des Verschleißbetrags. Die mit ZrO_2 modifizierten Keramiken besaßen hingegen insbesondere in Wasser und Natronlauge einen deutlich höheren Verschleißwiderstand.

Abstract

Laser surface modification of Al₂O₃ ceramics and tribological properties under unlubricated and media lubricated sliding contact

Engineering ceramics are distinguished owing to their low density, high stiffness and hardness, good temperature stability and corrosion resistance compared to metallic materials. Sliding guides, bearings and seal rings in pumps for the chemical industry are examples of the use of engineering ceramics in media lubricated sliding systems, particularly in presence of chemically aggressive liquids with low viscosity. However, inherent brittleness and lack of defect tolerance due to low fracture toughness of monolithic ceramics can result in severe wear under high tribological loads and mixed lubrication conditions. Considering the fact that all tribologically induced interactions are concentrated on a relatively thin surface zone, it makes sense technically and economically to improve the wear resistance in a surface zone of a few hundred micrometers in thickness only.

In the present work, commercially available monolithic alumina ceramic was surface modified by alloying with oxides (3Y-ZrO₂, SiO₂) using a CO₂ laser. The same laser modification process was then carried out on an Al₂O₃-ZrO₂ substrate ceramic (ZTA) with a higher bending strength. In a scale up, specimens with planar surfaces were modified and then based upon that specimens with cylindrical geometry.

The risk of thermal induced crack formation could be reduced by adding 5 mol-% SiO₂ to the precoating powder and by improving the laser process. The bending strength of the surface modified ZTA ceramic could be increased by 25% compared to the untreated ZTA ceramic. In comparison to a monolithic alumina reference ceramic, the fracture toughness of the surface modified ceramics was up to 20% higher. As a result of the reduced tendency to grain pull-outs, the surface modified ceramics resulted in lower surface roughness values after grinding compared to that of the commercial alumina ceramic.

Under unlubricated oscillating sliding contact using a ring-on-plate laboratory tribometer, the reference sliding pairs of the self mated Al₂O₃ and SiC ceramics showed severe wear. Whereas the wear resistance of the sliding pairs with surface modified ring or plate could be improved up to 10 – 100 times compared to the reference sliding pairs. Lubricated with water, the self mated SiC ceramic showed a decrease in friction and wear due to the formation of a friction reducing SiO_x-film. High pressure and low sliding velocity lead to a breakdown of the friction reducing SiO_x-film and to severe wear. The alumina containing sliding pairs showed in water also lower wear as a result of tribochemical reactions and formation of friction reducing Al-hydroxides. Due to the higher intensity of the tribochemical reactions in caustic soda and aqueous hydrochloric solution, the self mated alumina reference ceramic showed lower values of the friction coefficient owing to the low shear strength of the tribochemical films but simultaneously greater wear intensity. Due to the additions of ZrO₂, the surface modified ceramics showed significantly higher wear resistance, particularly in water and caustic soda.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Monolithische Al ₂ O ₃ -Keramik	2
1.2 Mehrphasige Al ₂ O ₃ -Keramik	3
1.3 Materialbearbeitung mit Lasern	5
1.4 Tribologie	7
1.4.1 Grundbegriffe	7
1.4.2 Tribologisches Verhalten von Al ₂ O ₃ -Gleitpaarungen	10
1.5 Zielsetzung und Inhalt	12
2. Versuchsmaterial und experimentelle Methoden	13
2.1 Ausgangsstoffe und Materialien	13
2.1.1 Keramiken	13
2.1.2 Pulverzusätze	14
2.2 Lasergestützte Randschichtmodifizierung	14
2.2.1 Laser und Laseroptiken	14
2.2.2 Laserprozesstechnik	17
2.2.3 Legierungssysteme und Probenomenklatur	20
2.3 Gefüge- und Oberflächencharakterisierung	21
2.3.1 Keramographische Untersuchungen	21
2.3.2 Mechanische Kennwerte	23
2.3.3 Hartbearbeitung und Charakterisierung der Oberflächen	24
2.4 Tribologische Charakterisierung	26
2.4.1 Langhubtribometer	26
2.4.2 Auswertung der Messdaten	28
3. Versuchsergebnisse	33
3.1 Lasergestützte Randschichtmodifizierung der Al ₂ O ₃ -Keramik	34
3.1.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Spurbreite und -tiefe	34
3.1.2 Einfluss der Prozessparameter auf das Gefüge	38
3.1.3 Legierungssysteme	39
3.2 Lasergestützte Randschichtmodifizierung der Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Keramik	42
3.2.1 Laserumschmelzen: SN80U	42
3.2.2 Laserlegieren: SN80ZY und SN80ZYS	43

3.3 Randschichtmodifizierung von bauteilähnlichen Probekörpern.....	45
3.3.1 Planare Flächen	45
3.3.2 Zylindrische Probekörper	48
3.4 Werkstoff- und Oberflächeneigenschaften der tribologisch untersuchten Keramiken	51
3.4.1 Mechanische Eigenschaften.....	51
3.4.2 Materialeinfluss auf die Oberflächenqualität	52
3.5 Reibungs- und Verschleißverhalten	55
3.5.1 Materialpaarung.....	55
3.5.2 Zwischenmedium	61
3.5.3 Gleitgeschwindigkeit.....	69
3.5.4 Belastung.....	70
3.5.5 Oberflächenqualität	74
4. Diskussion	79
4.1 Laserprozess und Gefüge.....	79
4.2 Tribologische Eigenschaften.....	92
5. Zusammenfassung.....	111
6. Literaturverzeichnis.....	117