



**Miskolci Egyetem
Gépészmérnöki Kar**



TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Grafénnel adalékolt Si_3N_4 nanokompozitok kopási viselkedésének jellemzése

Németh Alexandra Kitti
I. éves MSc gépészmérnök hallgató

Konzulens:

Dr. Marosné dr. Berkes Mária
egyetemi docens

Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet

Miskolc
2013

Tartalom

1. Bevezetés, célkitűzés.....	4
2. Az alapanyag tulajdonságai.....	4
2.1. A Műszaki kerámiák jellegzetes alkalmazásai	4
2.2. A Si_3N_4 mátrixanyag sajátosságai.....	7
2.2.1. Szerkezeti típusok és tulajdonságok	7
2.3. A grafén erősítőfázis sajátosságai és alkalmazása kerámia kompozitokban	8
2.3.1. A grafén szerkezeti sajátosságai	9
2.3.2. A grafén tulajdonságai	10
2.3.3. Felhasználási lehetőségek	10
2.3.4. Szilíciumnitrid / C kompozitok és a témaválasztás aktualitása, a dolgozat megválaszolandó kérdései	11
3. A próbatestek gyártási módszerei	12
3.1. A meleg izosztatikus sajtolás módszere	12
3.2. A szikraplazma szinterelés módszere	13
4. A kopás fogalma, jelensége.....	15
5. Kerámiák kopása	16
6. A kerámiák kopásvizsgálati módszerei	18
6.1. A pin-on-disc vizsgálatok elve	19
6.2. Szabványok.....	20
7. A tribológiai vizsgálatok céljából elvégzett mérések és alkalmazott berendezések	21
7.1. Kopásvizsgálatok.....	21
7.2. Profilometriai vizsgálatok.....	23
7.3. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok	26
7.3.1. Lézer-pásztázó mikroszkóp	26
7.3.2. Pásztó elektronmikroszkóp	27
7.3.3. Raman spektrométer	27
7.4. Mechanikai vizsgálatok	28
7.4.1. A mikrokeményység mérése.....	28
7.4.2. A törési szívósság meghatározása.....	29
8. Kísérleti munka	30
8.1. A vizsgált anyagok	30
8.2. Az elvégzett vizsgálatok és azok kiértékelése	33

8.2.1. Pin-on-disc vizsgálatok	33
8.2.2. A kopási viselkedés jellemzése profilometriai jellemzők alapján	34
8.2.3. A súrlódási együtthatók kiértékelése	36
8.2.4. Lézerpásztázó mikroszkóppal (LSM) készült képek elemzése	40
8.2.5. Raman spektrométerrel végzett vizsgálatok eredményei	41
8.2.6. A mikrokeménység vizsgálatok eredményei	42
8.2.7. A törési szívósság vizsgálatának eredményei	44
8.3. A vizsgálati eredmények összegzése	46
9. Összefoglalás	47
10. Az eredmények hasznosíthatósága	48
11. A kutatás további iránya	49
Köszönetnyilvánítás	49
Felhasznált irodalom	50

1. Bevezetés, célkitűzés

A többi anyagcsoporthoz hasonlóan – az új anyagok bevezetése és ezzel szoros összefüggésben az anyagtudományi- és anyagtechnológiai kutatások területén – a kerámiák esetében is a társított anyagok, azaz a kerámia kompozitok fejlesztése irányában figyelhetjük meg a legnagyobb fejlődést. Ennek oka, hogy a monolitikus kerámiák műszaki teljesítőképességében tapasztalható korlátokat csak a célszerűen megválasztott alkotókból álló, társított anyagokkal tudjuk meghaladni [1].

Napjainkban a különleges anyagszerkezetű, kompozit kerámiák – ezen belül is a legújabb irányt képviselő nanofázissal erősített kerámia kompozitok – kutatása az egyik legdinamikusabban fejlődő terület

A szerkezeti és szerszámanyagok tekintetében kiemelkedő szerepet töltenek be a szilícium-nitrid alapú kompozit kerámiák. Ezt az anyagot alkalmazzák csapágyak, gördülőelemek, karbantartásmentes-szelepek, turbinalapátok, belsőégésű motoralkatrészek, kipufogó szelepek, motortéri alkatrészek és turbófeltöltők előállításához.

Ezek az anyagok leginkább koptató igénybevételnek vannak kitéve. A kopással szembeni ellenállás javítására számtalan eljárás létezik. Mivel a monolitikus kerámiák teljesítőképességét hatékonyan már nem tudjuk fokozni, ezért a kutatások legújabb irányát alapvetően a kompozitok, azon belül is a nanofázisokkal erősített kompozitok képezik. Ezeknek az új anyagoknak a kopással szembeni ellenállását az anyagfejlesztés hatékonysága érdekében fontos megvizsgálni, ezért kutatásaim fő témakörét a Si_3N_4 /grafén nanokompozitok hazai fejlesztésű, új képviselőinek kopási viselkedése, ezek tribológiai vizsgálata képezi.

Kutatómunkám során monolitikus és grafénnel adalékolt Si_3N_4 kerámia nanokompozitokon pin-on-disc vizsgálatokat hajtottam végre különböző vizsgálati feltételek mellett azzal az alapvető célkitűzéssel, hogy megvizsgáljam, hogyan befolyásolja a különböző mennyiségű grafén adalékolás, valamint a kerámiagyártásban újszerűnek számító SPS (Spark Plasma Sintering) technológia a vizsgált anyagok tribológiai teljesítőképességét.

2. Az alapanyag tulajdonságai

2.1. A Műszaki kerámiák jellegzetes alkalmazásai

Az ipar szereplői piaci helyzetük megtartása, javítása érdekében a legkorszerűbb anyagokat és technológiákat igyekeznek alkalmazni. A műszaki kerámiák az ipar egyik húzóágazatának, a járműiparnak rendkívül fontos anyagai. Legfontosabb képviselőik a szilícium-nitrid, szilícium-karbid, alumínium-oxid és a cirkónium-oxid [1].

A járművekben található kerámiák vagy kerámia kompozitok alkalmazásának célja a jármű teljesítményének növelése. Erre kiváló példa a SiC -C párosítás alkalmazása a fékrendszerekben (ld. 1. ábra), aminek számos előnye van: a súrlódási együttható állandó és kicsiny, ezáltal hosszú élettartamot biztosít a fékrendszernek, amely rendkívül erős kopásnak van kitéve. Kicsi a tömege, ami az energiafogyasztás és károsanyag kibocsátás csökkenését teszi lehetővé, továbbá stabil mechanikai tulajdonságokat garantál mind szobahőmérsékleten, mind nagyobb hőmérsékleteken.



1. ábra. SiC-C kerámia kompozit féktárcsák különböző járművekben [2]

A műszaki kerámiák közül néhány főbb típust gördülőelemeket (ld. 2. ábra) is tartalmazó alkatrészekben alkalmaznak. Ezek a gördülőelemek legtöbbször a már korábban is említett leggyakoribb műszaki kerámiák valamelyikéből készülnek.



a)



b)

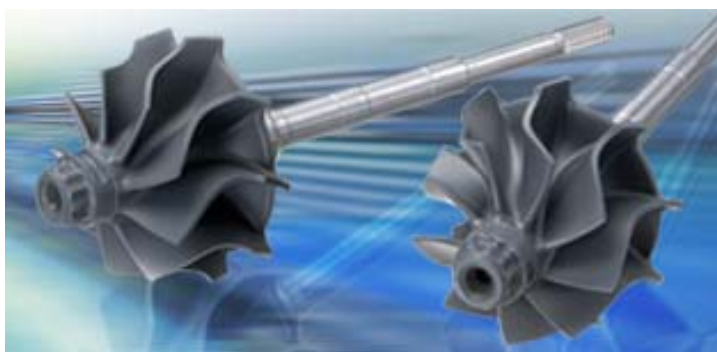


c)

2. ábra. Kerámia gördülőelemek és felhasználásuk termékekben [3]

a) Tisztán ZrO_2 kerámiából készült golyóscsapágy b) ZrO_2 gördülőelemeket tartalmazó acélból készült külső- és belsőgyűrűvel szerelt golyóscsapágy; c) SiC gördülőelemek

A műszaki kerámiák további jellegzetes alkalmazása a szilícium-nitrid turbófeltöltő, amelyet 1985-ben a Nissan kezdett el használni. Ugyancsak ebből a kerámiából készülnek a gépkocsik 3. ábrán bemutatott kipufogó gáz szabályzó szelepei.



a)



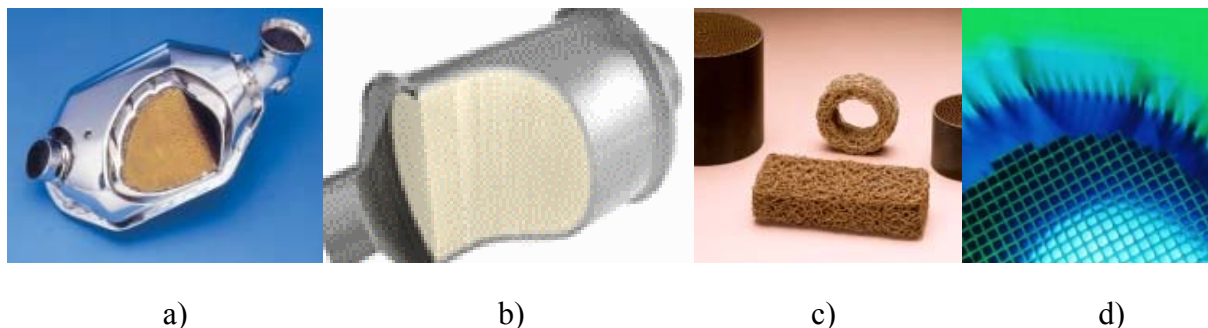
b)

3. ábra. Szilíciumnitrid alkatrészek alkalmazása járművekben [4, 5]

a) Gépkocsi turbófeltöltőjének forgórésze; b) Kipufogó gáz szabályzó szelep.

Az autóiparban a már említett kerámia anyagok mellett gyakran találkozunk még alumínium-nitriddel (AlN), DLC (gyémántszerű réteggént felvitt) bevonatokkal, SiO_2 alapú üveg alkatrészekkel (tömítések) vagy piezo-elektromos kerámiákkal is.

A kerámia alkatrészek alkalmazása tehát igen hatékony a motorok teljesítmény növelése és a szennyezőanyag-kibocsátás csökkentése szempontjából, aminek elsődleges oka a kerámiák által elviselhető nagyobb égési hőmérséklet. Ezért egyre gyakrabban készülnek belőlük szelep-rendszerek, motortéri elektromos szerkezeti elemek és zajscsökkentő elemek, szenzorok, fűvókák és katalizátorok (ld. 4. ábra).



4. ábra. Kerámia szűrőbetétek különféle motorokhoz [2]

*a) benzinüzemű és b) dízelüzemű gépkocsik; c) motorkerékpárok;
d) alternatív (pl. petróleum, folyékony gáz) üzemanyagú motorokhoz*

Ezeknél az alkalmazásoknál maximálisan kihasználjuk a műszaki kerámiák nagymértékű kopásállóságát és hőstabilitását, és többek között ezeket az előnyös tulajdonságokat hasznosítjuk a repüléstechnikai alkalmazások során is, például a következő jellegzetes szerepkörökben:

- gázturbina szerkezeti elemek (pl. szilícium-nitridből) (ld. 5. ábra);



5. ábra. Szilíciumnitridből készült gázturbina alkatrészek [6]

- repülőgép műszerek és ellenőrzési rendszerek;
- piezoelektromos és dielektromos kerámiák;
- szigetelők és termoelemek;
- ionhajtású rendszerek (alumínium-oxid);
- tűzálló anyagok, külső szigetelő elemek (C/C, illetve alumínium-oxid).

A felsoroltakból is látszik, hogy a műszaki kerámiák rendkívül nagy szerepet játszanak a kopásnak kitett anyagok felhasználásában. Ilyen műszaki kerámiák a Si_3N_4 alapú kerámia kompozitok is, amelyek egyik legfontosabb alkalmazási területe a nagyhőmérsékletű kopási károsodásnak kitett alkatrészek. Ezért kutatómunkám tárgyául ezt a sokoldalú anyagot és annak tribológiai jellemzését választottam.

2.2. A Si_3N_4 mátrixanyag sajátosságai

2.2.1. Szerkezeti típusok és tulajdonságok

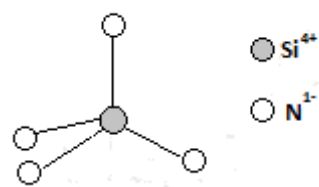
A Si_3N_4 a nitridkerámiák közé tartozó egyik leggyakrabban használt kristályos vegyületkerámia. Összehasonlítva a többi vegyületkerámiával ez az egyik legnagyobb hőszokkállóságú kerámia, ezért elsődleges szerepet a nagyhőmérsékletű alkalmazásokban kaphat.

Legfontosabb tulajdonságai a következők [7]:

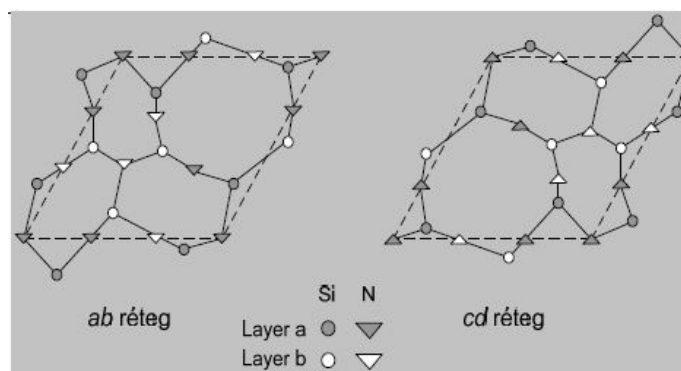
- Sűrűség: $3,1 \text{ Mg/m}^3$;
- Keménység: 14-19 GPa;
- Young-modulus: 320 GPa;
- Törési szívósság: $4\text{-}8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$;
- Hőtágulási együttható: $3\text{--}10\text{-}6/\text{K}$;
- Hővezetés: $35 \text{ W}/(\text{m K})$;
- Fajhő: $800 \text{ J}/(\text{kg K})$.

A Si és a N atomok rövidtávú rendezettségét tetraédes koordináció jellemzi (6. ábra). Az Si_3N_4 hosszútávú rendezettsége szerint háromféle kristályszerkezetű lehet. A legismertebb és a szokásos körülmények között gyártható polimorf változatai a hexagonális β - illetve a trigonális α - Si_3N_4 [8].

A β - Si_3N_4 abab rétegződésű, míg az α - Si_3N_4 abcd rétegekből épül fel (ld. 7. ábra). Az utóbbi keménysége nagyobb: 17-19 GPa, míg törési szívóssága kisebb: $4\text{-}5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, a β - Si_3N_4 esetén pedig ezek ellenkezője igaz: $\text{HV}=12\text{-}16 \text{ GPa}$, $\text{K}_{\text{Ic}}=6\text{-}10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A két fázis különböző tulajdonságait figyelembe kell venni a kerámiák előállításának megtervezésekor, ugyanis a jelenlévő fázisok, a bemutatott jelentős tulajdonságkülönbségek miatt alapvetően befolyásolják az anyag viselkedését [1].



6. ábra. A Si_3N_4 alkotóelemeinek tetragonális koordinációja [1]



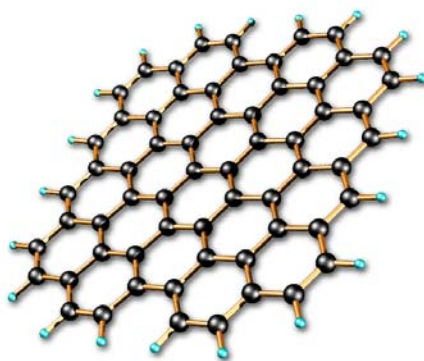
7. ábra. A Si_3N_4 rétegeinek szerkezete [1]

2.3. A grafén erősítőfázis sajátosságai és alkalmazása kerámia kompozitokban

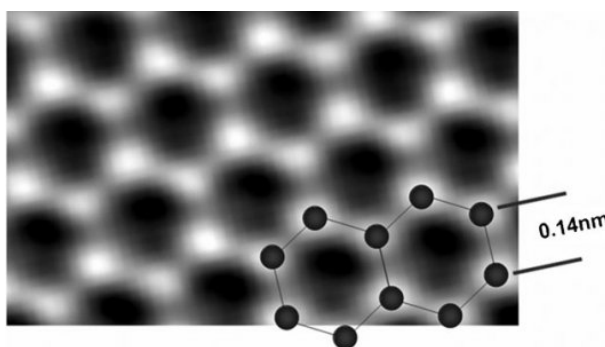
A karbon egyike a napjainkban leggyakrabban alkalmazott és legfontosabb elemeknek, amelyeket erősítő- vagy tulajdonságmódosító fázisként használunk. Számos allotróp módosulata létezik, mint például az amorf szén, a grafén, a grafit, a különböző fullerének, és nanocsövek, valamint a gyémánt és a lonsdaleite. A felsoroltak többségét az ipari gyakorlatban is elterjedten alkalmazzák.

A felsoroltak közül a grafén a szén nanoszerkezetek családjainak egyik napjainkban megismert tagja. Felfedezése Andrej Konsztantyinovics Geim és Konsztantyin Szergejevics Novoszjolov orosz kutatókhoz kötődik, akik munkásságát 2010-ben fizikai Nobel-díjjal jutalmazták [9].

A grafén tulajdonképpen egyetlenegy atom vastagságú grafitréteg (ld. 8. és 9. ábra). A korábban említett két kutató 2004-ben hozta létre az első grafén pikkelyeket ragasztószalag segítségével. Napjainkban a grafén a modern anyagtudomány és fizika egyik leggyakrabban kutatottabb anyaga lett [10].

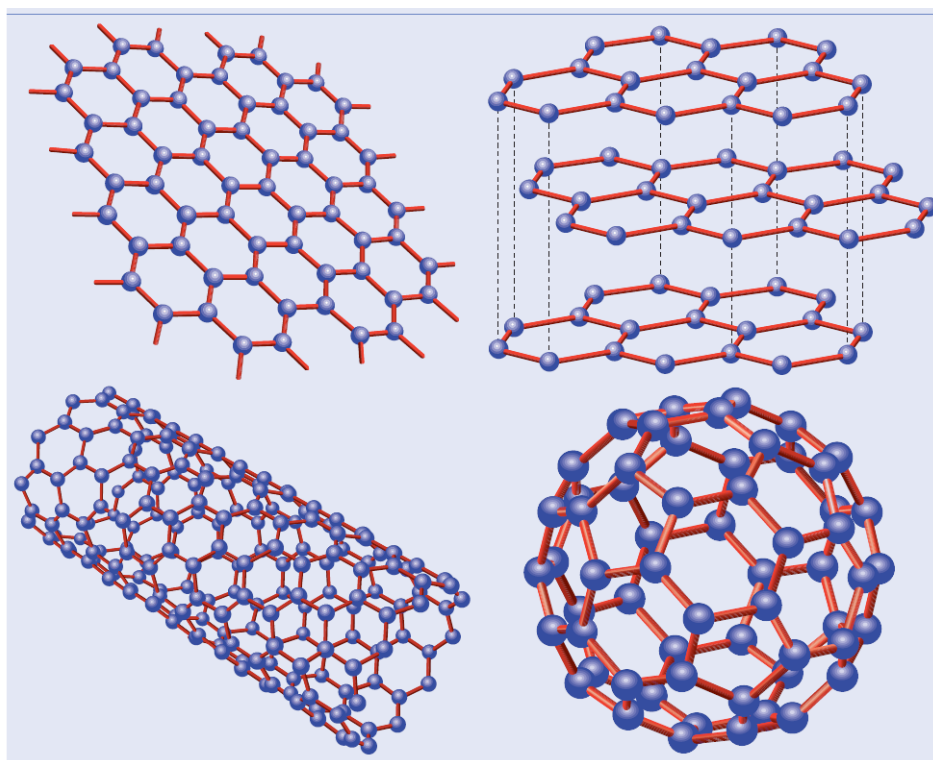


8. ábra. A grafén modellje [11]



9. ábra. A grafén rácsa [12]

A grafén szerkezete egyértelmű kapcsolatot mutat a grafit, a szén nanocső és a fullerén szerkezetekkel abban a tekintetben, hogy mindegyik alapja ez a hatszöges kapcsolódású atomi réteg, amely mind kémiai, mind az elektromos tulajdonságok tekintetében jelentősen különbözik a többi módosulattól (ld. 10. ábra).

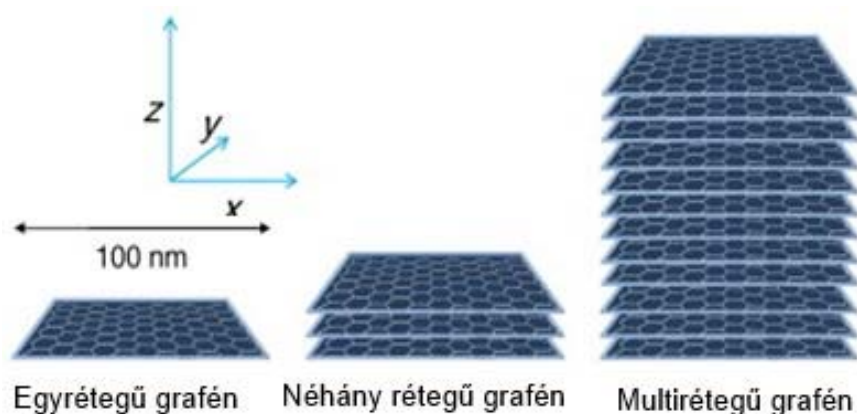


10. ábra. A grafén (balra fent) szerkezete, amely a grafít (jobbra fent), a szén-nanocső (balra lent) és a fullerének (jobbra lent) alapalkotóeleme [13]

2.3.1. A grafén szerkezeti sajátosságai

A grafén különlegessége, hogy megcáfolja azokat az elméleti számításokat, amelyek szerint kétdimenziós anyagban nem létezhet hosszú távú rendezettség [14].

A grafén eredeti definíciója mára kiterjedt az egyatomos rétegű szerkezeten túl a néhány vagy több atomi rétegű hasonló szerkezetekre is. Így találkozhatunk a kétrétegű (bilayer), háromrétegű (trilayer), néhány rétegű (few-layer), illetve multirétegű (multilayer) grafénok fogalmával is (ld. 11. ábra).



11. ábra. Példák többrétegű grafén szerkezetekre [15]

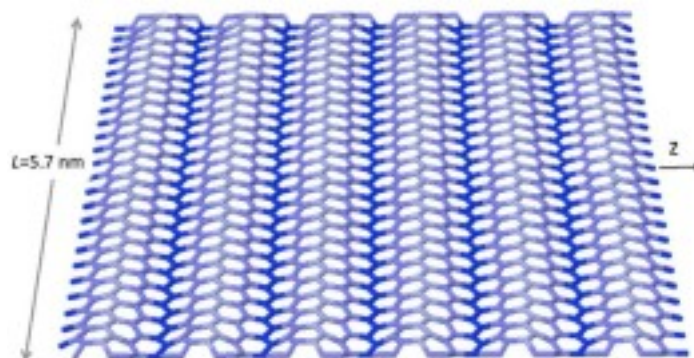
A néhány rétegből álló grafénra szintén sokféle elnevezés és ennek megfelelő jelölés is létezik a szakirodalomban. Ezek közül néhány: graphene platelets (GPL), graphene nanoplatelets (GNP), multilayer graphene nanosheet (MGN), illetve graphene nanosheet (GNS) [16, 14].

2.3.2. A grafén tulajdonságai

A grafén egyik legnyilvánvalóbb sajátossága a szerkezetéből következő anizotrópia, ami a mechanikai jellemzőkben is megnyilvánul, azaz a síkbeli, illetve az arra merőleges irányban mért mechanikai tulajdonságai eltérnek egymástól. E tekintetben nagyon hasonló a grafithoz. A síkokban található kötések erősebbek még a gyémántban található kötésekénél is [10], ezek következtében a legerősebb anyag, amit valaha ember létrehozott. A Young-féle rugalmassági modulusa 0,5-1,0 TPa közötti, a szakítószilárdsága pedig 130 GPa [17].

A grafén elektronszerkezetéből adódik, hogy kiváló elektromos vezető. Ez annak köszönhető, hogy a grafén minden atomja kovalens kötéssel kapcsolódik a másik három szomszédjához, ezért a szén vegyérték elektronjából egy szabadon marad. Így az elektronok mozgékonyága nagyságrendekkel nagyobb, mint a Si esetében [18, 19].

Amennyiben a grafén szerkezeti hullámokat tartalmaz, az elektromos tulajdonságai megváltoznak (ld. 12. ábra). Magyar kutatóknak sikerült a világon elsőként 0,7 nanométeres hullámokat előállítani. Ezek a hullámok nemcsak a hatszögletű atomi rács szerkezetét követik, hanem a hullámokét is. A legtöbb anyag, hevítés közben kitágul, azonban a grafén külön módjára viselkedik. Ugyanis, amennyiben ezt az anyagot nagy hőmérsékletre hevítve (kb. 1000 °C) ránövesztik réz felületre, majd hirtelen lehűtik mechanikai feszültség keletkezik, amely hullámossá teszi a szerkezetét [20].



12. ábra. A magyar kutatók által előállított hullámos grafén modellje [21]

Ez a 2D-s anyag érdekes és értékes optikai tulajdonságokat is mutat. Optikailag átlátszó és negatív a törésmutatója, mindemellett kiváló hővezető. (Hővezetési tényezője eléri az 5000 W/mK-t) [21, 22].

2.3.3. Felhasználási lehetőségek

Annak ellenére, hogy a grafént csak nemrég fedezték fel, már most számos potenciális alkalmazási lehetőséggel rendelkezik a hidrogén-tároló berendezésektől egészen az akkumulátorokig. Az a felhasználási terület, amelyet a szakemberek szerint a grafén előreláthatólag forradalmasítani fog, az elektronika lesz. Segítségével a tranzisztorok gyorsabbak és kisebbek lehetnek, kevesebb energiát veszíthetnek és a hőelnyelésük gyorsabb, mint a szilícium-alapú társaiké.

További lehetőség a grafén hasznosítására napelemek filmrétegeinél, illetve a folyadékkristályos eszközöknél való felhasználására. A grafén-alapú kémiai szenzorok érzékelhetik olyan gázok molekuláit, mint például a nitrogén-dioxid és az ammónia, továbbá képesek kimutatni az egyatomos gázok molekuláit is. A kémiaileg módosított grafént használják az optikai (OWLS) immunszenzorokban biokémiai célokra ún. „label-free” DNA szenzor formájában [23] vagy a nagyméretű akkumulátorok előállítására.

A grafén terahertz nagyságú frekvenciák kezelésére is alkalmasnak ígérkezik. Továbbá alkalmas anyag lehet az ún. "terahertz gap" kitöltésére. Leggyakoribb felhasználási területei a következők:

- Integrált áramkörök [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]
- Elektro-kromatikus berendezések [33, 34]
- Átlátszó vezető elektródák [35, 36, 37, 38, 39]
- Etanol desztilláció [40, 41]
- Sótalanítás [42, 43]
- Napelemek [44, 45, 46, 47, 48]
- Egy molekulából álló gázok érzékelése [49]
- Áramköri összekötők [50, 51, 52]
- Kvantum nanokristályok [52, 53, 54]
- Tranzisztorok [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]
- Frekvenciasokszorozó [67, 68]
- Optikai modulátor [69]
- Hűtőközeg adalék [70, 71]
- Referencia anyagok [72, 73]
- Hőszabályozó anyagok [74]
- Ultrakondenzátorok [75]
- Elektróda Li-ion elemekben (mikroelemek) [76, 77, 78, 79]
- Műszaki piezoelektromos alkatrészek [80, 81]
- Bio-egységek [82, 83].

A grafén nanorészecskéket tartalmazó kerámiák felhasználási területe ma még nem teljesen feltérképezett, a számtalan felsorolt hasznosítási lehetőségén kívül a tapasztalatok bővülésével még sok-sok egyéb újabb alkalmazás is várható.

2.3.4. Szilíciumnitrid / C kompozitok és a témaválasztás aktualitása, a dolgozat megválaszolandó kérdései

A különféle szilíciumnitrid / karbon kompozitok kifejlesztésének elsődleges célja a szilíciumnitrid, mint szerkezeti kerámia kedvező termikus, szilárdsági, szívóssági és kopási jellemzőinek kihasználása mellett a C származékok olyan sajátosságainak hasznosítása, mint pl. az elektromos vezetőképesség, ezáltal bonyolult alakú alkatrészek, vagy szerszámok szikraforgácsolhatósága, csúszó felületeknél szilárd fázisú kenés, vagy például a kerámiák szinterelésének nagyhőmérsékletű folyamatában keletkező új, kedvezőbb tulajdonságú (keményebb, kopásállóbb) fázisok, pl. SiC létrehozása. A különféle C-származékok közül az elmúlt évtizedek legintenzívebben kutatott anyaga a különféle szén nanocsövek voltak, de ezek rendkívül magas ára, továbbá a kerámiákban való diszperz eloszlásának gyártási nehézségei miatt nem igazán voltak eredményesek az újabb, gazdaságosabb és nagyobb teljesítőképességű alkalmazások feltárására irányuló törekvések.

A szilíciumnitrid kerámia kompozitok kutatásának fő iránya ezután egy másik C származékkal – a grafénnel – adalékolt Si_3N_4 kompozitokra tevődött át. A grafén miközben szintén számos kedvező tulajdonságokkal rendelkezik – kiemelkedő termikus, mechanikai és elektromos jellemzői vannak – alkalmazása olyan további előnyökkel is jár, mint a könnyebb előállítása, ezért alacsonyabb ár, a szilícium-nitridben való diszperzebb eloszlása, vagy a mátrix szemcsékhez való erős kötődése.

A dolgozat keretében tanulmányozott Si_3N_4 /grafén nanokompozitok napjaink anyagfejlesztési törekvéseinek egyik legújabb képviselői. A nanorészecskék méretüknél fogva megfelelően diszpergálva segítik az idegen fázis mátrixban való egyenletesebb eloszlását, jobb integrálódását, kötődését a mátrixhoz.

A vizsgálati minták előállításához választott technológiát a következő szempontok indokolták:

A HIP eljárás egy jól ismert, a műszaki kerámiák előállítására a gyakorlatban legelterjedtebben alkalmazott alakadó- és kötészialakító technológia.

Az SPS pedig egy új, ígéretes technológia, melynek előnyei:

- A rendkívül gyors hevítési sebességek, igen rövid idejű szinterelési folyamatot tesznek lehetővé, ennek köszönhetően, a mikroszerkezet nemkívánatos módosulásai, pl. szemcsedurvulás elkerülhetők.
- Szintén sajátossága a technológiának, hogy Si_3N_4 kerámiák esetén megtartja a gyártáshoz alkalmazott kiinduló kerámia por alfa polimorf szerkezetét, amely ugyan kevésbé szívós, mint a HIP eljárással kialakult tűs szerkezetű béta szilíciumnitrid, azonban, megfelelő szívósságnövelő eljárással a jóval keményebb alfa szerkezet hasznosabb lehet a kopás szempontjából.

Ezek alapján a munkám legfontosabb megválaszolandó kérdései az alábbiak voltak:

- Hogyan hat az alkalmazott 1 és 3% mennyiségű MLG adalék a monolitikus szilíciumnitrid kopásállóságára és az azzal összefüggő egyéb – megmunkálhatósági, mikrogeometriai, súrlódási, mechanikai, stb. jellemzőkre?
- Milyen módon befolyásolja a választott két gyártási eljárás – HIP és SPS technológia a szilíciumnitrid/grafén nanokompozitok tribológiai viselkedését?

Dolgozatomban ezekre a kérdésekre kerestem a választ az elvégzett kísérleti munka segítségével. A továbbiakban ezek eredményeit mutatom be részletesen, ismertetve a kapott eredményeket, és a feltett kérdésekre adható válaszokat, valamint a megválaszolatlan vagy felmerült további kérdéseket is.

3. A próbatestek gyártási módszerei

Az általam vizsgált kerámia kompozitok két különböző szinterelési eljárással készültek. Az egyik típusukat a meleg izosztatikus sajtolással (*Hot Isostatic Pressing, HIP*) gyártották, a másik sorozat próbatestjei szikraplazma szintereléses (*Spark Plasma Sintering, SPS*) technológiával készültek.

A továbbiakban ezt a két szinterelési technológiát mutatom be és hasonlítom össze a dolgozat keretében tárgyalt vizsgálati anyagok tekintetében.

3.1. A meleg izosztatikus sajtolás módszere

Meleg izosztatikus sajtolás továbbiakban HIP eljárás során a szinterelt darabok előállítása nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson történik.

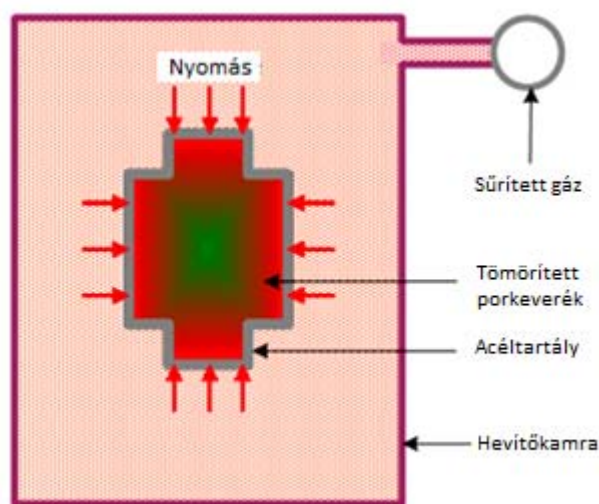
A HIP eljárással készült próbatestek gyártási eljárása a következő volt: A grafént nem tartalmazó referencia próbatestek Si_3N_4 alapanyagát a szinterelési adalékokkal – AlN (H.C. Starck, grade C), Al_2O_3 (Alcoa, A16) és Y_2O_3 (H.C. Starck, grade C). – összekeverték és 4000 1/min fordulatszámon örlték 5 órán keresztül. A golyósmalomban 2 mm átmérőjű Si_3N_4 örlőgolyókat használtak a megfelelő szemcsenagyság eléréséhez szükséges örlési időtartamig.

A próbatestek gyártásához felhasznált sokrétegű grafént (MLG) grafit alapanyagból 10 órán keresztül tartó örléssel állították elő. Ezek után hozzákeverték az Si_3N_4 mátrixanyaghoz,

majd 4,5 órán keresztül 4000 1/min fordulatszámú attritor malomban őrlték a keveréket. Ezt követően a malom fordulatszámát lecsökkentették 600 1/min-ra, majd folytatták az őrlést fél órán keresztül.

Az elkészült porkeveréket egy órán keresztül ultrahangos ethanol-fürdőben tisztították, majd polietilén-glikolt (PEG) adagoltak hozzá. Ezt követően a keveréket 150 μm lyukátmérőjű szitán átszitálták. A nyerskerámia vizsgálati mintákat 220 MPa nyomáson száraz sajtolással készítették. Ezután oxidációt alkalmaztak rendkívül lassú hevítéssel 400 °C-ig, hogy eltávolítsák a PEG adalékot.

A kerámiák szinterelése 1500 °C -on és 20 MPa nyomáson történt, 3 órán keresztül nagy tisztaságú nitrogén gázban, BN beágyazó por felhasználásával [84]. A hevítési sebesség nem haladta meg a 25°C/min értéket. Az eljárás vázlatát a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra. A meleg izostatikus sajtolás elvi vázlata [85]

3.2. A szikraplazma szinterelés módszere

A szikraplazma szinterelés továbbiakban SPS-technológia – egy folyamatosan fejlődő, új és sokoldalú szinterelési eljárás, amelynek során a HIP eljáráshoz viszonyítva kisebb hőmérsékleten és rövidebb hőntartási idővel történik a szinterelés. Ezzel a módszerrel már a kerámiák széles skáláját (oxidok, nitridek, karbidok és ezek különböző kompozitjait) állították elő, amelyek esetén a gyors tömörítés megvalósítható volt.

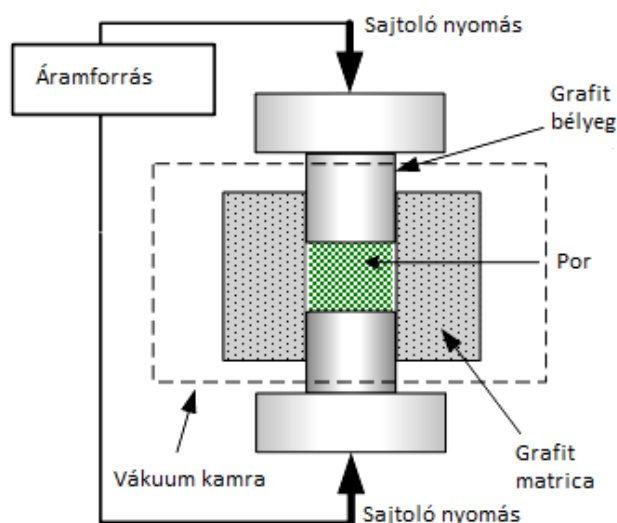
Az SPS módszer hasonló a hagyományos melegsajtoló eljárásokhoz, ahol az előzőleg előállított porok egy matricában egytengelyű terhelés alá kerülnek. A technológia során az elektromosságot és a nyomást használjuk fel a kerámiák szinterelési folyamatához. Az eljárás vázlata a 14. ábrán látható.

A szinterelendő por felhevítésének sebessége a hevítés eltérő módjának köszönhetően nagyobb, mint a melegsajtoló eljárások esetén. (80 °C/min) A szinterelési idő így csökkenthető és a gyártási sebesség is növelhető.

A próbatestek gyártása során a vizsgálati minták alapanyagát egy 20 mm belső átmérőjű hengeres grafit tégelybe töltötték, majd egy Dr. Sinter 2050 (Sumitomo Coal Mining) típusú SPS berendezésben 600 °C -ra hevítették pulzáló egyenárammal, ami lassú 100 °C/min sebességet biztosított. A megadott hőmérsékletet így módon 3 perc alatt érték el. Ezt követően a matrica felületére fókuszált pikométerrel szabályozva növelték tovább a hőmérsékletet 1500 °C-ig. A teljes hevítési-hőntartási idő 5 perc volt, amelynek során 50 MPa nyomást

alkalmazva következett be a szinterelés és a tömörödés. A hűtési fázis során az 1500 - 1000 °C tartományban 400 °C/min sebességgel áthaladva hűtötték le a mintákat.

Az SPS technológia előnyei között említendő a kicsiny energiafelhasználás, a hagyományos eljárásoknál alkalmazott, de a mechanikai tulajdonságok szempontjából általában kedvezőtlen szinterelési adalékok elhagyása. Új, speciális anyagszerkezetek kialakítására is lehetőséget ad ez a módszer a funkcionálisan-gradiens anyagok esetében a hőmérséklet gradiens, vagy a mintadarabok kiválasztott tartományaiban a sűrűség lokális szabályozása révén. További előny az egyetlen lépcsőben végrehajtható szinterelés, azaz kötés-kialakítás, az alkotó szemcsék felületének tisztasága, a nagy hevítési sebesség, vagy az utómegmunkálás nélküli termékek előállításának lehetősége (*near-net-shape forming*).



14. ábra. Az SPS eljárás vázlata [86]

A SPS technológiára jellemző rövid szinterelési idő különösen alkalmas a nanoszerkezet vagy a kiinduló szemcseméret, illetve a szinterelt termékek (pl. fémüvegek) amorf szerkezetének megőrzésére, a részecskék közti kötőszilárdság javítására és a kompozitok esetén a fázisátalakulások és bomlási folyamatok szabályozására.

A SPS technológia berendezésének szerkezeti felépítése nagyon hasonló a meleg izosztatikus eljárásnál használtakéhoz. A port vagy a nyers mintát egy matricában/présben helyezik el, és két ellentétesen mozgó béllyeg segítségével összepréselik. A mechanikai terhelés általában egytengelyű. Egy jól megtervezett meleg izosztatikus eljárás esetében a porkeverék tömörödése az alkalmazott hőmérséklet és nyomás együttes hatásának következménye [84, 87].

A két technológia összehasonlítása

Az SPS és HIP eljárások a számos hasonlóság ellenére jelentősen különböznek egymástól a hevítés módját illetően. A HIP eljárás esetében a hevítő elemek indirekt módon hevíti a béllyeg, a porkeverék és a matrica által alkotott rendszert hőszugárzás, esetenként hővezetés vagy hőátadás révén. Ezzel szemben az SPS technológia során az elektromosan vezető béllyegeket közvetlen Joule hő termelnek, és ez hevíti fel a port [87].

Az SPS technológia 50-80 %-kal költségkímélőbb, mint a hagyományos szinterelési eljárások, elsődlegesen a nagy hevítési sebességnek köszönhetően. Néhány alkalmazásban az SPS technológia akár 20-szor is gyorsabb lehet, mint a hagyományos technológiák [88].

Az SPS segítségével előállított darabok esetén a mátrixot döntően α - Si_3N_4 alkotja, amely keményebb és ridegebb, mint a HIP eljárással előállított mintákban található β - Si_3N_4 , amely egy szívósabb kompozitot eredményez [84].

A kétféle eljárással készült próbatestek összetételét az 1. táblázat szemlélteti:

1. táblázat. A próbatestek összetétele

Kémiai összetétel	Szinterelési eljárás	
	HIP	SPS
Si_3N_4	90 %	90 %
Al_2O_3	4 %	4 %
Y_2O_3	6 %	6 %
PEG	11,1 g/100g	—
Többrétegű (multilayer) grafén, MLG	0; 1; és 3 %	0; 1; és 3%

Látható, hogy a próbatestek alapanyaga (leszámítva a HIP eljárásnál a gyártást segítő PEG formázási adalékot), tökéletesen megegyezik. Így vizsgálataink során kizárólag a gyártástechnológia és az adagolt grafén hatását fogjuk vizsgálni.

4. A kopás fogalma, jelensége

Az egymással kölcsönös mozgási viszonyban lévő felületeket kutató tudományág, ill. ennek eredményeit felhasználó technika a tribológia [89]. Más értelmezés szerint „a tribológia a kölcsönösen egymásra ható és egymáshoz viszonyítva elmozduló felületek tudománya és technológiája, egyben felöleli az ezzel kapcsolatban álló gyakorlati intézkedéseket” [90].

A kopás szilárd testek felületén bekövetkező anyagvesztés, amelyet szilárd, cseppfolyós vagy légnemű ellentesttel, ill. közeggel való érintkezés és relatív elmozdulás okoz [1].

A relatív elmozdulás okozta igénybevétel lehet:

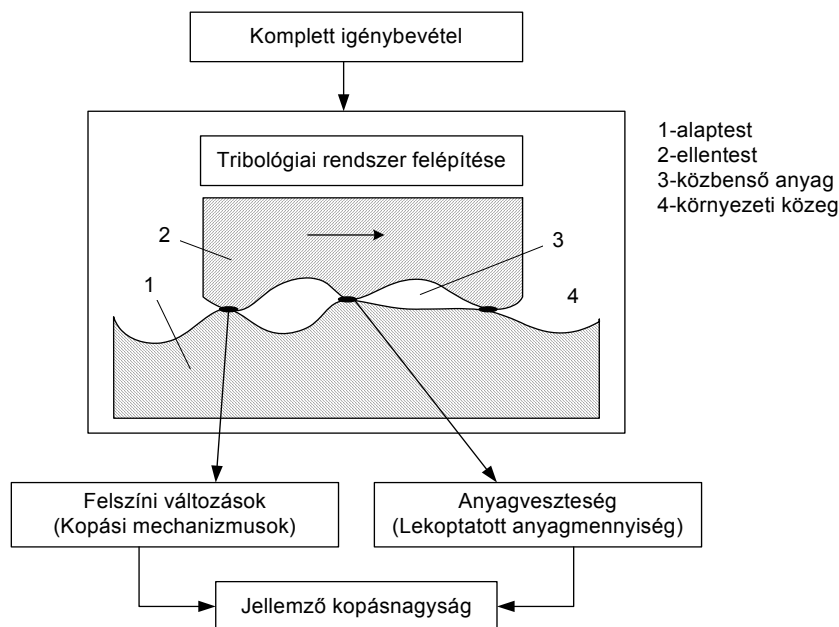
- csúszás,
- gördülés,
- ütközés
- lengés
- abrázio,
- erózió,
- kavitáció,

amelyek külön-külön, vagy kombináltan is jelentkezhetnek.

Kopás során az érintkező és elmozduló felületek között súrlódás lép fel, és a fellépő mechanikai, termikus és vegyi igénybevételek hatására a kölcsönhatásban levő súrlódó felületekről anyagrészecskék válnak le. A folyamat eredményeképpen a felületek alakja, mérete megváltozik és a felületek különböző mértékű károsodást szenvednek. Általában

normálisnak tekintjük és a működés természetes velejárójának, ha a kopási folyamatban az során anyagleválás lassú, fokozatos. Nem megengedhetők azonban a gyorsan létrejövő, és növekvő mértékű felületi károsodások: berágódások, karcolódások, bemaródások, összehegedések.

A kopási folyamatot leíró tribológiai rendszer felépítését a 15. ábra illusztrálja [91]. A tribológiai rendszer jellegzetes elemei az alaptest (1), az ellentest (2), az érintkező testek közötti köztes anyag (3) és a környezeti közeg.



15. ábra A kopást okozó igénybevételek és a kopási károsodás elemeinek kapcsolata az elvi tribológiai rendszerben [91]

5. Kerámiák kopása

A kopással kapcsolatos szakirodalmak döntően a fémek anyagok kopási jelenségeit tárgyalják. Kerámiás anyagok súrlódási-kopási károsodására kevesebb a rendelkezésre álló ismeretanyag.

A kopási károsodás egymással kölcsönhatásban lévő bonyolult folyamatok eredménye. Függ az anyagok minőségétől és a tribológiai rendszer működési feltételeitől. A különféle anyagok kopással szembeni ellenállását ezért általában többféle mérőszámmal, tulajdonsággal komplexen szoktuk jellemezni. Fémek anyagok kopásállósága az anyag keménységével hozható elsősorban kapcsolatba, jellemzően az abraszív kopási folyamatokban, kerámiáknál a keménység mellett más anyagjellemzők elsősorban a szívósság, rugalmassági modulus és szilárdsági jellemzők együttesen határozzák meg a kopással szembeni ellenállást.

A kerámiák és fémek kopási viselkedése alapvetően eltér, amelyre a szakirodalom számos példát ismertet [90, 92, 93]. Ezeknek az anyagoknak az eltérő mechanikai viselkedése az atomjaik közti eltérő kötéseikből és szerkezetükből ered. Ez a különbség a kopási viselkedés során is meghatározó.

A képlékeny fémekkel szemben a kerámiák kopását nem túlzottan nagy igénybevételek esetén inkább a ridegtörés és az azzal kapcsolatba hozható anyagi sajátosságok irányítják.

Ismétlődő igénybevétel során a rideg anyagok hajlamosabbak a korai tönkremenetelre. Ezt tapasztalhatjuk például pin-on-disc kopási vizsgálat során. A kerámia szerszámot rideg fémrel párosítva a tű (pin) kopása gyorsabb, mint a tárcsa (disc) kopása, rideg kerámiák párosításakor pedig a tárcsa kopik gyorsabban, mivel a tárcsán a tű ismétlődő elcsúszása ciklikus feszültséget halmoz fel [92], amely, ha a tárcsa ridegebb anyagból készül, gyorsabban vezet kopásos tönkremenetelhez.

Nagyobb terheléskor azonban a fellépő jelentős mértékű súrlódási hő olyan feltételeket teremt, amelynek hatására a kerámiák reakcióba lépnek a környezettel és új vegyületek alakulnak ki. Ezek a vegyületek hatással vannak a súrlódási együtthatóra, csak úgy, mint a fémek esetében. Olvadt vagy lágy állapotban pl. kenési jelenséget okozhatnak, míg rideg törmelékként a súrlódó felületek között maradván intenzív abrazív kopáshoz vezethetnek.

Az anyagok felületén lejátszódó kémiai reakciók intenzitása súrlódás esetén megnő. A kerámiák súrlódási folyamatainál megjelenhet a helyi képlékeny alakváltozás, a tribokémiai reakciók módosíthatják a csúszási felületet és egy köztes filmréteg kialakulásához vezethetnek. A felsoroltak közül a kerámiáknál leginkább a tribokémiai hatások és azok következtében fellépő kopási károsodások a jellemzőek.

Kerámiáknál az összetétel mellett rendkívül fontos a porozitás mértéke is, ami alapvetően rontja a kopással szembeni ellenállást. Ugyanilyen kedvezőtlen a felületi érdesség romlása.

A különböző környezeti tényezők (pl. levegő páratartalma, atomszféra) hatása azok mértéke, jellege függvényében anyagtípusonként igen eltérő lehet, és a hőmérséklet növekedése sem olyan egyértelműen befolyásolja kopási károsodást, mint a fémeknél. Esetenként a képlékenységi javulása a szívósság és kopásállóság egyidejű növekedéséhez, vagy a kenés kialakulása révén a súrlódás csökkenéséhez és a kopási károk enyhüléséhez vezethet.

A kerámiáknál előforduló kopási formákat, mechanizmusokat számos szakirodalom vizsgálja. A legjellemzőbb kopási mechanizmusok az abrazív, adhézios, tribooxidációs és eróziós kopás. Az általam is vizsgált szívóssabb nem-oxid típusú kerámiák jóval nagyobb ellenállást mutatnak az eróziós kopással szemben, mint az oxidkerámiák [94].

A kerámiáknál a kopási folyamatokat intenzitásuk és az okozott károsodás mértéke alapján két csoportba soroljuk, ezek az enyhe és erős kopás jelenségei. Az egyes csoportok sajátosságait, amelyeket a kopásnyomok morfológiai vizsgálata során felismerhetők a 2. táblázat szemlélteti [94]. Ezek alapján a kopási károsodás mechanizmusa könnyebben azonosítható.

2. táblázat. A enyhe és az erős kopás összehasonlítása [94]

	Enyhe kopás	Erős kopás
Kopási tényező	Kicsi	Nagy
Kopási mechanizmus	Képlékeny alakváltozás/ Tribokémiai reakció	Ridegtörés
Súrlódási nyom	Egyenletes	Hullámzó
Felület	Sima	Érdes
Kopási törmelék	Finom eloszlású, kémiai összetételét tekintve különbözik a tömbanyagtól	Szögletes alakú, kémiai összetételét tekintve nem különbözik a tömbanyagtól

6. A kerámiák kopásvizsgálati módszerei

A kopásnak kitett alkatrészek teljesítőképességének, kopással szembeni ellenállásának vizsgálatára számtalan eljárás létezik. A tribológiai vizsgálatokat céljuk szerint irányulhatnak

- meglévő anyagok minősítésére (pl. üzemelő szerkezetekben való ellenőrzésük, vagy a működési feltételek optimalizálása céljából a különféle kopási és súrlódási mérőszámok meghatározása révén);
- új fejlesztésű anyagok tribológiai teljesítőképességének felmérésére (pl. új alkalmazási területek feltárása, vagy új konstrukciókhoz végzett anyagválasztás céljából);
- a kopási károsodási folyamatok különféle terhelési feltételek közötti tanulmányozására, modellkísérletek szimulációs vizsgálatok formájában (a károsodást befolyásoló különféle külső és belső tényezők vizsgálata céljából).

A különféle célokra eltérő vizsgálatok alkalmasak, mind a tribológiai rendszert alkotó súrlódó anyagpárok minősége, mind az alkalmazási területet legjobban megtestesítő igénybevételi viszonyok tekintetében. A választott vizsgálati módszert nagymértékben befolyásolják továbbá a rendelkezésre álló vizsgálattechnikai feltételek és pénzügyi források valamint a kitűzött célok időbeli megvalósításának kötöttségei.

A dolgozatban elvégzendő kísérleti munka célja a másodikként említett anyagfejlesztési kutatásokhoz, az alkalmazási lehetőségek felméréséhez kapcsolódik. Az új anyag tribológiai teljesítőképességének jellemzéséhez az anyagi viselkedés megértése, a károsodási folyamat tanulmányozása is hozzátartozik.

A kopási mechanizmus leírására és jellemzésére számos vizsgálati módszer ismeretes, amelyek alkalmazása a vizsgálat céljától és körülményeitől (laboratóriumi vagy üzemi) nagymértékben függ. A dolgozat keretében a célkitűzésnek megfelelően laboratóriumi modellkísérletek segítségével kerestem választ a feltett kérdésekre.

A laboratóriumi kopásvizsgálati modellek és modellkísérletek a próbatestek geometriai és mozgásvizonyaik alapján sokfélék lehetnek. A [95] munka a 16. ábrán bemutatott táblázat formájában átfogóan és személetesen mutatja be a leggyakoribb tribológiai modellkísérletek elrendezését, geometriai és mozgásvizonyait.

Az ábrából is látható, hogy a valós üzemi körülményeknek és különféle céloknak megfelelően rendkívül változatos vizsgálati módszerek léteznek.

Az alkalmazott kopásvizsgálati módszert nyilvánvalóan egyrészt az anyagminőség, másrészt az fogja meghatározni, hogy a vizsgált anyag a gyakorlati életben, milyen feltételek között fog felhasználásra kerülni. A bemutatott eljárások közül a kerámiák vizsgálatára a pin/ball-on-disc eljárást alkalmazzák a legszélesebb körben, amelynek vizsgálati előírásait az ISO 20808:2004 „Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method” c. szabvány tartalmazza.

A továbbiakban annak a módszernek az ismertetésével foglalkozom, amelyet a kutatásaimnak otthont adó Intézetben – a Miskolci Egyetem Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézetében – lehetőségem nyílt hasznosítani. A módszer a műszaki kerámiák modellkísérleteinél elterjedten alkalmazott fentiekben is említett pin-on-disc rendszerű kopásvizsgálati eljárás volt.

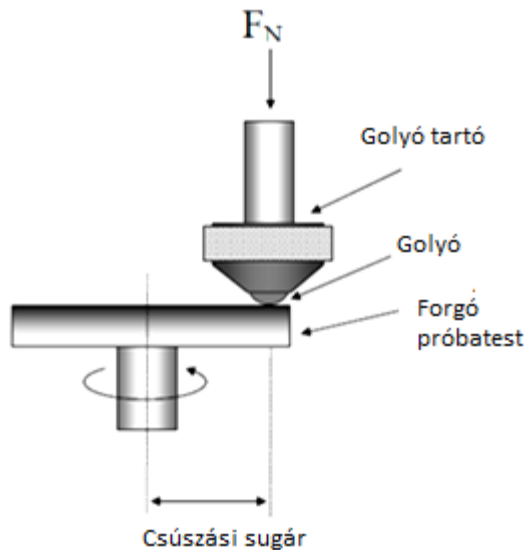
Laboratóriumi modell vizsgálatok (száraz vagy kent rendszerekhez)						
TEST - SÍK modell vizsgálatok (adott frekvenciával egy tengelyű alternáló mozgás)						
FRETTING vizsgálatok (adott frekvenciával, rezgőmozgás)						
TEST - SÍK modell vizsgálatok (adott frekvenciával több tengelyű alternáló mozgás)						
RÚD (TŰ) - TÁRCSA modell vizsgálatok (körmozgás, ált. egyirányú, folyamatos súrlódás)						
TEST - HENGER modell vizsgálatok (ált. egyirányban forgó henger palást és nem illeszkedő érintkezés, a próbadarabok között)						
NÉGYGOLYÓS készülék és KÉT - GYŰRŰ modell vizsgálatok						
ABRÁZIÓS vizsgálati rendszerek (koptatószemcsés, mikroabrázíós és gázeróziós)						
SPECIÁLIS alkalmazásokhoz (tengelycsukló, könyök, kuplungtárcsa)						
Zárt rendszerű laboratóriumi kenőanyag vizsgálatok						
KENŐANYAG vizsgáló rendszerek, folyamatos és/vagy szakaszos kenés utánpótlással						

16. ábra. A különböző célú tribológiai modellek vizsgálati elrendezései [95]

6.1. A pin-on-disc vizsgálatok elve

A vizsgálat során egy golyót, mint ellentestet egy előre meghatározott nyomóerővel szorítunk a vizsgálandó próbatesthez, úgy, hogy a súrlódó felületek között egy pont formájú érintkezési kapcsolat keletkezzen, amely a kopás mértékének növelésével egyre növekvő felületté alakul.

A pin-on-disc elrendezésű vizsgálat berendezésének működési elvét a 17. ábra szemlélteti.



17. ábra. A pin-on-disc vizsgálat vázlata[96]

A vizsgálat során a golyó idézi elő a kopást, míg a tárcsa egy megadott, állandó sebességgel forog a golyó alatt. A forgatás sebessége és a terhelőerő is változtatható a vizsgálat során.

A vizsgálat végrehajtásakor külön figyelmet kell szentelni a páratartalom és a hőmérséklet pontos meghatározásának és állandó értéken tartásának, ugyanis e paraméterek megváltozása nagymértékben befolyásolhatja a vizsgálat eredményeit. Továbbá figyelni kell arra, hogy bármilyen másfajta forgó mozgás kizárható legyen, illetve hogy tiszta súrlódás valósuljon meg a golyó és a próbatest felülete között.

6.2. Szabványok

A kopásvizsgálatok eredménye rendkívüli módon függ a tribológiai rendszer elemeitől, az alkalmazott módszertől, berendezéstől, és a vizsgálati feltételektől. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében, az azonos típusú vizsgálatokat is célszerűen szabványok útmutatásai alapján végezzük. A különféle országokban használt, általános és pin-on-disc eljárásra vonatkozó néhány szabványra mutat példát az alábbi felsorolás.

- ASTM G 99: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disc Apparatus
- DIN 50320:1979-12 Verschleiß; Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes
- DIN 50321: Verschleiß-Meßgrößen
- DIN 50322:1986-03 Verschleiß; Kategorien der Verschleißprüfung
- DIN 50323-1:1988-11 Tribologie; Begriffe
- DIN 50323-2:1995-08 Tribologie, Verschleiß, Begriffe
- DIN 50323-3:1993-12 Tribologie, Reibung, Begriffe, Arten, Zustände, Kenngrößen
- DIN 50324: Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System)

A kerámiák kopásvizsgálatával a ISO 20808 jelű szabvány foglalkozik [97].

A szabvány a kopást a következőképpen definiálja: „Folyamatos tömeg/anyagmennyiség eltávolítása a szilárd anyag felületéről az anyag vagy anyagok érintkezése közben történő folyamatos mozgás segítségével”.

Kopásvizsgálatoknak pedig azokat a módszereket nevezi, amely segítségével a csúszó kontaktus súrlódási és kopási viselkedése meghatározható.

A súrlódási együttható, a kopási folyamat jellemzésér használt egyik legfontosabb mérőszám, amelyet a következő képlettel határozhatunk meg:

$$\mu = F_f / F_p,$$

ahol: F_f a súrlódási erő és F_p a normális irányú terhelőerő.

A kerámiák kopásának jellemzésére szolgáló pin-on-disc vizsgálatok a keramikus anyagféleségek széles skáláján alkalmazhatók. A vizsgálathoz használt golyó átmérőjének a szabvány szerint nagyobbnak kell lennie, mint 5 mm, a felületi érdességét jelölő R_a értéke nem lehet nagyobb, mint 0,1 μm (ISO 4287).

A vizsgált próbatestnek vastagabbnak kell lennie, mint 2 mm, illetve elég nagy felületűnek, hogy a csúszási kör meg tudja haladni a 30 mm átmérőt. A próbatesttel szemben elvárás, hogy sík felületű és párhuzamos lapokkal határolt legyen. A felület érdessége (R_a), ebben az esetben sem lehet nagyobb 0,1 μm -nél (ISO 4287).

A szabványos vizsgálóberendezésnek a következők egységekből kell felépülnie:

- Próbatest tartó, a próbatest rögzítéséhez
- Forgatórendszer, a próbatest forgatásához
- Golyótartó, a golyó leszorításához
- Terhelő mechanizmus, a golyó benyomásához a próbatestbe
- Berendezés, amely mérés a súrlódási erő és a kopást
- Berendezés, amely kontrolálja a vizsgáló atmoszférát
- További kiegészítő eszközök

A próbatest tartónak a horizontális vagy vertikális tengely körül kell forognia az rögzítés céljára szolgáló alapon. A meghajtó-rendszernek alkalmasnak kell lennie a sebesség szabályozására.

A vizsgáló helyiség atmoszféráját szabályozni kell. A hőmérséklet megengedett változása: $\pm 2^\circ\text{C}$, míg a páratartalom megengedett értéke $50\% \pm 10\%$ [97].

7. A tribológiai vizsgálatok céljából elvégzett mérések és alkalmazott berendezések

7.1. Kopásvizsgálatok

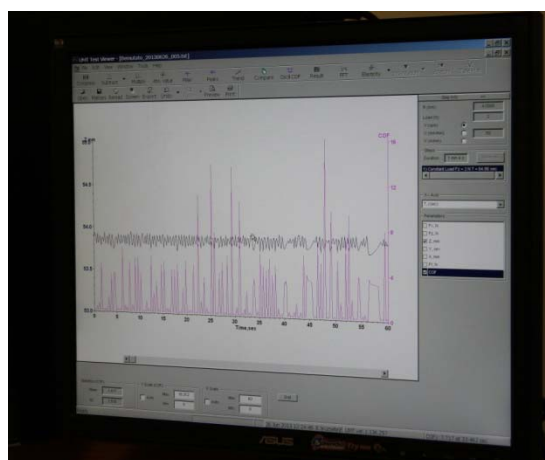
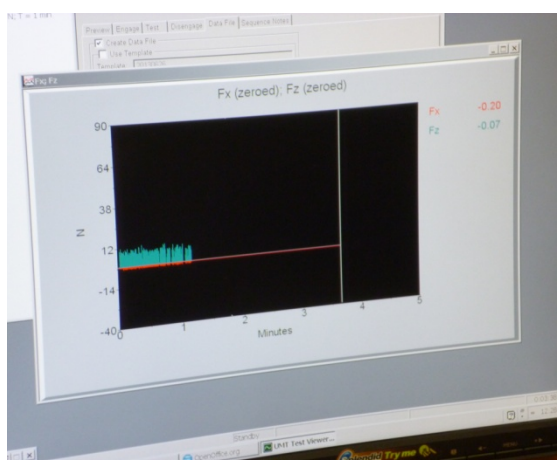
A kopási kísérletek első lépcsőjét szakmai gyakorlat keretében 2013 őszén a freiburgi *Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, IWM*, Intézetben végeztem el egy CETR gyártmányú UNMT-2 típusú kopásvizsgáló berendezésen (ld. 18. ábra). Ez a vizsgálórendszer hasonló felépítésű és működési elvű, mint amelyet a Miskolci Egyetemen kutatásaimhoz a későbbiekben – a kísérleti munkám második lépcsőjében – alkalmazni fogok. Jelen dolgozat keretében az időigényes tribológiai vizsgálatoknak azokat az eredményeit ismertetem, amelyet a külföldi partnerintézményben végrehajtott mérések alapján kaptam.

Az elvégzett és a dolgozat keretében bemutatott vizsgálatok egy hosszabb távú – nemzetközi együttműködés keretében tervezett – tribológiai kutatási program végrehajtásának első fázisát képviselik, amelyeket előkísérletként és tapasztalatszerzőként is hasznosítani szeretnék a jövőre beadandó diplomatervemhez és azt követő PhD kutatásaimhoz kapcsolódó munkák során.



18. ábra. UNMT-2 vizsgálóberendezés

Az alkalmazott kopásvizsgáló berendezés a vizsgálat során online módon rögzíti a normál irányú terhelőerőt, a tangenciális erőt, valamint a kettő alapján számítható súrlódási együttható értékeit a megtett távolság függvényében. A mért értékekből azután a 19. ábrán is látható diagramokat hozza létre.



19. ábra. A kopásvizsgálat során felvett regisztrátumok balra: normál és érintő irányú terhelőerő; jobbra: a normálerő és a súrlódási együttható együttes képe

7.2. Profilometriai vizsgálatok

Az próbatestek felületi topográfiája erősen befolyásolja az adott felületek funkcionális viselkedését. Ahhoz hogy pontosabb képet kaphassunk egy felület kopási viselkedéséről, kiegészítő vizsgálatokra van szükség, ilyen a profilometriás vizsgálat, amely az egyik legrégebb óta használatos felületek érdességének meghatározására. Segítségével elemezhetőek a tribológiai vizsgálatok során keletkezett kopásnyomok is.

Az általam használt *Altisurf 520* típusú felületgeometriai vizsgálóberendezés (ld. 20. ábra) háromdimenziós felülettopográfiai berendezés felületi egyenetlenségek elemzését teszi lehetővé. A vizsgálatok a Miskolci Egyetem Gépgyártástechnológiai Tanszékén zajlottak.

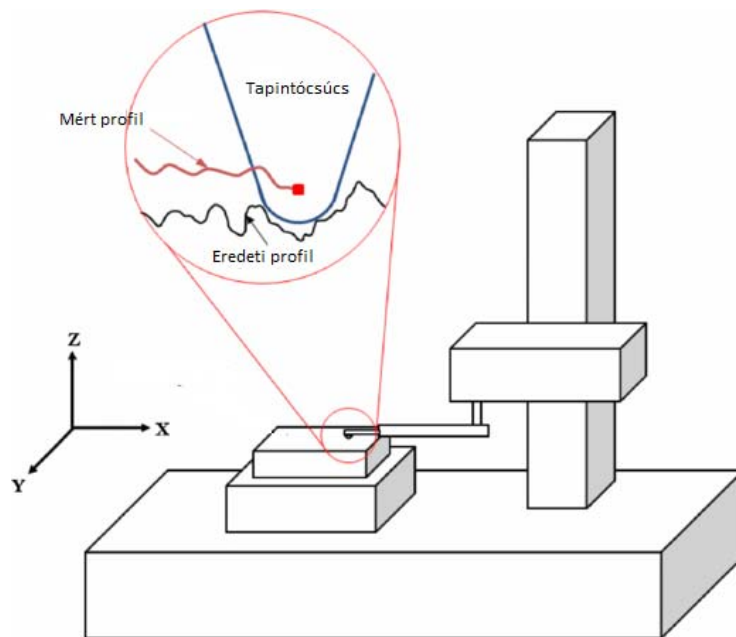
A profildíagramok két dimenzióban adnak információt a vizsgált felületről. A vizsgálatok során széles körben elismert mérőszámokhoz juthatunk, gyorsan. Azonban a vizsgálatok hátránya, hogy csak egy-egy metszetet tudunk egyszerre vizsgálni, így nem nyújt a vizsgálat a teljes felületről információt.



20. ábra. *Altisurf 520* háromdimenziós felülettopográfiai berendezés [98]

A berendezésben található egy gyémánt tűs induktív fej, amely állandó sebességgel, vízszintesen mozog a felületen, miközben a felület egyenlőtlenségeit érzékeli és kirajzolja (ld. 21. ábra). Az induktív fej függőleges felbontása $0,2 - 4 \mu\text{m}$, vízszintes felbontása $2 \mu\text{m}$. Tartozik a berendezéshez továbbá egy *LK-G32* lézeres mérőfej, amelynek függőleges felbontása $1 - 3 \mu\text{m}$, továbbá egy optikai konfokális fej, amelynek maximális függőleges felbontása $0,012 \mu\text{m}$. A berendezés szerves része egy nagyfelbontású CCD kamera is.

A használt berendezés tűjének sugara $2\text{ }\mu\text{m}$. Ez a paraméter egyben azt is jelenteti, hogy ennél a sugárnál kisebb egyenetlenségeket a berendezés nem képes érzékelni, ezáltal elmondható, hogy a vízszintes irányú felbontóképességet a tű mérete határozza meg.



21. ábra. A profilometriai vizsgálat vázlata [99]

A vizsgálatok során meghatározásra kerültek a következő jellegzetes felületérdességi mérőszámok:

- R_a – átlagos érdesség;
- R_z – egyenetlenség magasság;
- R_t – maximális érdesség.

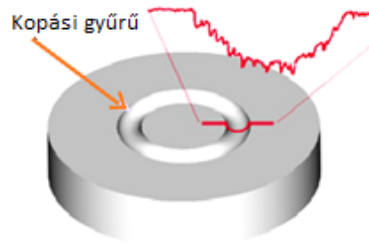
Azonban a lényeges különbségek feltárására szükség van a hordfelületgörbék, vagyis a Abbott-Firestone-féle görbék és a hozzájuk tartozó paraméterek alkalmazására. Ezekből a paraméterekből következtetni lehet egy alkatrész működés közbeni viselkedésére, sőt várható élettartamára is.

- R_{pk} – redukált csúcsmagasság, a gyorsan kopó réteg nagyságát jellemzi (A károsodási folyamat kezdeti szakaszában jelenik meg)
- R_k – az érdesség magmélysége, a felület élettartamát jellemzi (Az állandósult kopási szakaszban jelenik meg)
- R_{vk} – redukált árokmélység, az olaj és törmelék megtartó képességet jellemzi

Mivel a széles körben használt felületérdességi mérőszámok – R_a , R_z , R_t – nem minden esetben alkalmasak a felület mikrogeometriájának jellemzésére, ezért a mérőszámok megválasztásánál nagyon körültekintően kell eljárni [98].

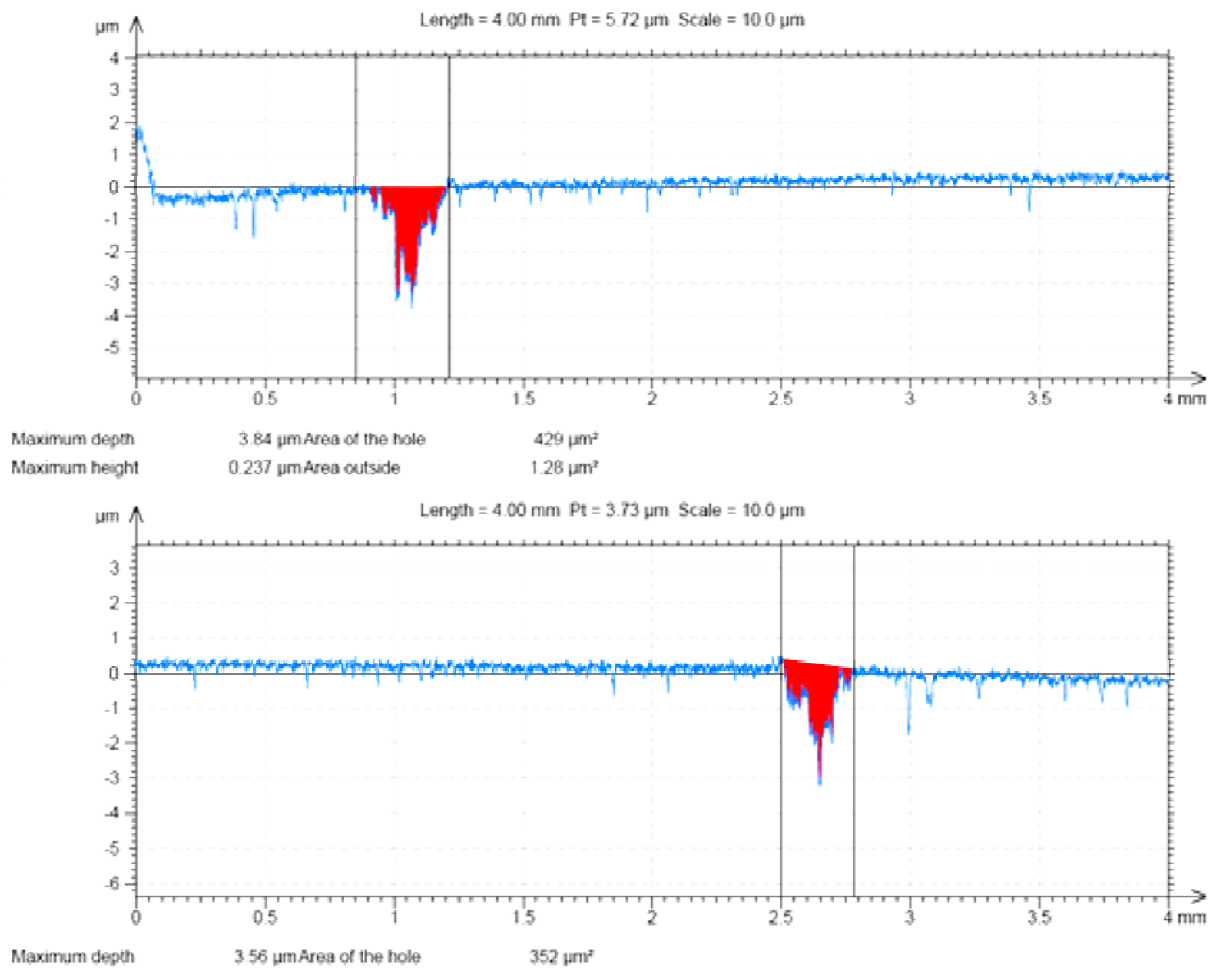
A vizsgálatok során lehetőségünk van a kikopott keresztmetszet (ld. 22. ábra) meghatározására, amiből következtethetünk a vizsgált anyagok kopási viselkedésére.

A használt berendezés tűjének sugara $2\text{ }\mu\text{m}$. Ez a paraméter egyben azt is jelenteti, hogy ennél a sugárnál kisebb egyenetlenségeket a berendezés nem képes érzékelni, ezáltal elmondható, hogy a vízszintes irányú felbontóképességet a tű mérete határozza meg.



22. ábra. A kikopott keresztmetszet [94]

A 23. ábra pirossal szemlélteti a kikopott profilnak megfelelő keresztmetszetet:



23. ábra. A kikopott keresztmetszet meghatározása [100]

A kikopott keresztmetszetből a következő képlettel, számítható a kopás mértékét jellemző kopási együttható:

$$k = \frac{V_w}{L \cdot F_N} = \frac{A_w \cdot l}{L \cdot F_N} \quad (1)$$

ahol F_N a terhelőerő, L a teljes csúszási úthossz, l a kopásnyom hossza és A_w a kikopott keresztmetszet.

A k kopási mérték a kopási keresztmetszethez képest egy ahhoz hasonló, de a terhelőerőre vonatkoztatott olyan fajlagos mutatószám, amely az egyetlen terhelési ciklusban bekövetkező károsodást testesíti meg [94, 98, 101].

7.3. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok

7.3.1. Lézer-pásztázó mikroszkóp

A kopásvizsgálat közben keletkezett kopásnyomokat lézerpásztázó mikroszkóp – a továbbiakban LSM segítségével megvizsgáltuk. A vizsgálathoz alkalmazott berendezés egy *Color 3D Laser Scanning Microscope VK-9700* típusú konfokális pásztázó mikroszkóp (ld. 24. ábra), amelyet a freiburgi *Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, (IWM)* Intézetben használtam.



24. ábra. *Color 3D Laser Scanning Microscope VK-9700* [102]

A konfokális képalkotás lényege, hogy a rendszer csak a fókuszsikból jövő fényt detektálja. A hagyományos mikroszkópokkal szemben, ahol a minta egy területét éri a megvilágítás, a konfokális mikroszkópnál egyszerre csak a minta egy pontját világítják meg. A lézer fényforrás fényét az objektív lencse a minta egy pontjára fókuszálja (ez esetben az objektív játssza a kondenzor szerepét is), majd a mintából eredő fluoreszcens ill. visszavert fényt ugyancsak az objektív gyűjti össze. A minta egy adott síkjából jövő fény az optikai rendszeren való áthaladás után egy adott fókuszpontban összpontosul, majd a detektorba jut. Mivel egyszerre csak a minta egyetlen pontját világítja meg, a konfokális elrendezés önmagában nem ad képet. Ahhoz, hogy képet kapjunk, sorra végig kell pásztázzuk a vizsgálandó terület minden egyes pontját. A detektor minden egyes pontban megméri a fény intenzitását, ezekből egy számítógép összerakja a képet [103].

A LSM esetén a tárgyat megvilágító lézerfény egy lyuk-diafragmán át lép be a mikroszkópba, majd az objektíven keresztül fókuszálva érkezik be a tárgy egy kiválasztott pontjára. A lézer által megvilágított tárgypontból visszaszóródott fényt egy részben áteresztő tükör közvetítésével egy másik lyuk-diafragma gyűjti, azaz leképezi a tárgypontot. A két diafragma (átlátszatlan, fekete lemez) azonos távolságra van az objektívtől (ezt nevezik konfokális diafragmának). A konfokális elrendezés biztosítja, hogy a leképezendő tárgypont fókuszált megvilágítást kap, és csak a tárgypont képe éles a második diafragmán, tehát főleg a tárgypontból jövő fény jut át a diafragmán a detektorra, amely még akkor is megfelelő jelet

szolgáltat a számítógép számára, ha a tárgypontra és az objektív között a tárgynak további, a fényt szétszóró és fényt elnyelő részletei vannak. A pásztázás vezérlését és a fényesség adatainak rendszerezett gyűjtését és tárolását a számítógép végzi [104]. Az alkalmazott berendezés maximális nagyítása: 1000-szeres volt.

7.3.2. Pásztó elektronmikroszkóp

A pásztázó elektronmikroszkóp – továbbiakban SEM egy olyan eszköz, amelyet elsősorban fémtani vizsgálatoknál alkalmaznak széleskörűen. Segítségével vizsgált tárgy felszínének meghatározott területét irányított, vékony elektronnyalábbal pontos minta szerint végigpásztázza, az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásából származó jeleket erre alkalmas detektorokkal érzékeli, és ezeket megfelelően feldolgozva, az elektronsugár mozgásával szinkronizálva képileg (esetleg más formátumban, például spektrum) kijelzi [105].

A berendezés 4 fő részből épül fel: elektronoptikai oszlop, mintakamra, vákuumrendszer és elektronika [100].

A vizsgálathoz elengedhetetlen, hogy a próbatestek felszíne tiszta legyen, por és szennyeződés mentes, mivel ezek a szemcsék a vizsgálat során feltöltődhetnek. Amennyiben a vizsgálandó próbatesteket arannyal, vagy arany-palládium bevonattal látjuk el, a képalkotás jelentősen javul. Nemfém anyagoknál nélkülözhetetlen a darabok bevonása, mivel bevonat nélkül nem vezet az áramot.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok célja a súrlódási és kopási mechanizmusok azonosítása, illetve a vizsgálat alapanyagok mikroszerkezetének elemzése volt.[94].

7.3.3. Raman spektrométer

A Raman-spektroszkópia a rezgési spektroszkópiás mérések egyike. Ezek a vizsgálatok a molekulákban vagy kristályos anyagokban lévő kötések rezgéseit vizsgálják. A Raman-szórás a látható fény rugalmatlan szóródása egyes kötések, illetve atomcsoportok rezgőmozgásán alapszik [106]. A mérés nagyon érzékeny a vékonyrétegek tulajdonságaira [107].

A vizsgálatok során alkalmazott berendezés típusa *inVia Raman Microscope, ReniShaw* (ld. 25. ábra) volt. A berendezést a freiburgi Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, IWM, Intézetében használtam.



25. ábra. A vizsgálatokhoz használt Raman spektrométer

Kerámia nanokompozitok gyártási eljárása és a gyártás során kialakult anyagszerkezet és tulajdonságok elemzésekor fontos információ az II. fázis – pl. MLG – homogén eloszlásának vagy annak ismerete, hogy milyen lehetséges reakciók játszódnak le a kompozitok alkotói között. A Raman spektroszkópia alkalmazása egyre nagyobb teret hódít, ugyanis kiválóan és gyorsan alkalmazható a karbon nanostruktúrák elemzésére, mint például az Si_3N_4 -grafén kompozitok esetében, ahol az alkotófázisok nem fedik el egymást és jól kimutathatók, ezáltal feldolgozható információkat adnak mindkét komponensről, így segítve az anyag szerkezetének megértését. A grafén és egyéb karbon nanostruktúrák intenzív csúcsokat mutatnak a vizsgálatok során [108], ezt használtam ki a kísérleti anyagok vizsgálatakor [109].

7.4. Mechanikai vizsgálatok

7.4.1. A mikrokeménység mérése

A Vickers-keménység anyagok keménységének összehasonlítására szolgáló empirikus mérőszám.

A mikrokeménység-vizsgálatokat a Miskolci Egyetem Mechanikai Technológiai Tanszékének *Mitutoyo* típusú mikrokeménység-mérő berendezésén végeztem el.

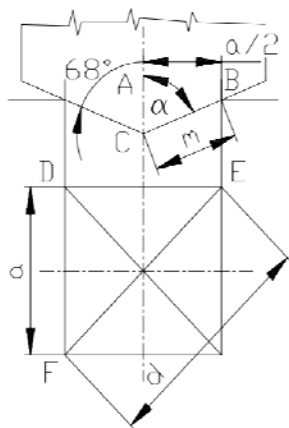
A mérésre vonatkozó előírásokat az ISO 6507 jelű szabvány tartalmazza. Ez a szabvány három különböző terhelőerő-tartományba sorolja a Vickers-keménységmérést (ld. 3. táblázat)

3. táblázat. Terhelőerő-tartományok Vickers-keménységmérés esetén [110]

Terhelőerő-tartomány F, N	Keménységi jel	Korábbi megnevezés (ISO 6507-1:1982)
$F \geq 49,03$	$\geq \text{HV } 5$	Vickers-keménységmérés
$1,961 \leq F < 49,03$	$\text{HV } 0,2 - < \text{HV } 5\text{-ig}$	Kisterhelésű Vickers keménységmérés
$0,098 \text{ 07} \leq F < 1,961$	$\text{HV } 0,01 - < \text{HV } 0,2\text{-ig}$	Mikrokeménységmérés Vickers szerint

A mérés során a behatolótest egy gyémántból készült négyzet alapú szabályos gúla, amelynek szemközti lapjai által bezárt lapszöge egyezményes (136°). Méréskor a szerszámot F terhelőerővel a próbatest felszínébe nyomjuk, majd meghatározzuk a két egymásra merőleges lenyomat átlójának hosszát.

A fej geometriai paramétereit a következő 26. ábra szemlélteti:



26. ábra. A Vickers-keménységmérés geometriai jellemzői [111]

A vizsgálat előnye, hogy a szűrőszerszám gyémántból készül, így a legkeményebb anyagok vizsgálatára is alkalmas. Továbbá az alkalmazott terhelés és a szerszám annyira kicsi, hogy alig észrevehető nyomot hagy, így nem károsítja az anyagot. Mindemellett a lenyomat felülete arányos az erővel, így az alkalmazott terhelés kis- és normál terhelésű vizsgálatok esetén nem befolyásolja a mért keménység értékét. Mikrokeménység mérés esetén azonban a rugalmas alakváltozás arányának növekedése miatt a mérési eredmények terhelőerő függése jellemző.

A Vickers-keménységen a Brinell keménységhez hasonlóan a terhelőerő és a gúla alakú lenyomat felületének viszonyát értjük.

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{1,854 \cdot 0,102 \cdot F}{d^2} = \frac{0,189 \cdot F}{d^2}, \quad (2)$$

ahol az F terhelő erő, az S a lenyomat felülete, a d lenyomat átlója.

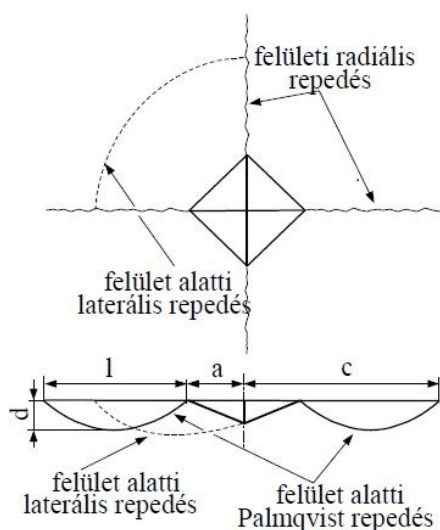
A lenyomat átlóit 0,001 mm pontossággal, tehát mikroszkóp segítségével kell megmérni. A felület előkészítésnél figyelembe kell venni, hogy a felület olyan sima legyen, hogy megmunkálási barázdák ne rontsák a leolvasás pontosságát. További fontos előírás, hogy a próbatest két szemközti párhuzamos síklappal rendelkezzen, különben a lenyomat aszimmetrikus lesz, ami a mérés pontosságát rontja.

Az eljárást laborban ajánlatos használni, mivel viszonylag hosszú terhelési idővel rendelkezik (15 sec), amely nagyban lassítja a vizsgálat sebességét [110, 111].

7.4.2. A törési szívósság meghatározása

Amennyiben a Vickers keménységmérés során megnöveljük a terhelőerőt, a benyomódás hatására a rugalmas húzófeszültségek a rideg anyagokban repedéseket hoznak létre a nyom környezetében. Ezek a repedések lehetőséget adnak arra, hogy a keménységmérés segítségével az anyag törési szívósságát meghatározzuk. Kerámiáknál ez az egyik legolcsóbb és leggyakrabban használatos eljárás a törési szívósság mérésére, az egyébként költséges törésmechanikai próbatesteket használó egyéb eljárások helyett.

Szívós kerámiák esetén a Vickers-nyom körül ún. Palmqvist-repedés jön létre (ld. 27. ábra).



27. ábra. Palmqvist-repedés modell; (l : repedéshossz, a : a Vickers-lenyomat félátlója) [112]

A repedés a nyom sarkából indul ki és a minta felszínén a nyom átlójának egyenesébe esik. Az ilyen típusú repedések esetén a törési szívósság a Palmquist-repedésképre kidolgozott empirikus összefüggésekkel számítható, amelyek elsősorban az anyagi minőségtől függő konstans értékében különböznek [112].

Az K_{Ic} értékét az általam vizsgált kerámiákra a következő összefüggéssel számoltam [101]:

$$K_c = \beta (HW)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

ahol

$$\beta = \frac{1}{3(1-\nu^2) \left(2^{\frac{1}{2}} \pi \tan \psi \right)^{\frac{1}{3}}}, \quad (4)$$

ahol

- ν : a Poisson-tényező; értéke a vizsgált kerámiára: 0,23;
- ψ : a gyémánt gúla laphoz képesti szöge 136° ;
- $W=P/4l$, a repedés-ellenállás.

Más hasonló összefüggésekkel szemben ennek az egyenletnek a használatát az indokolta, hogy nem tartalmazza a vizsgált anyag rugalmassági modulusát, amely jellemzően előfordul az ilyen összefüggésekben. A modulus értékét azonban a méréseim során nem volt lehetőségem meghatározni [101].

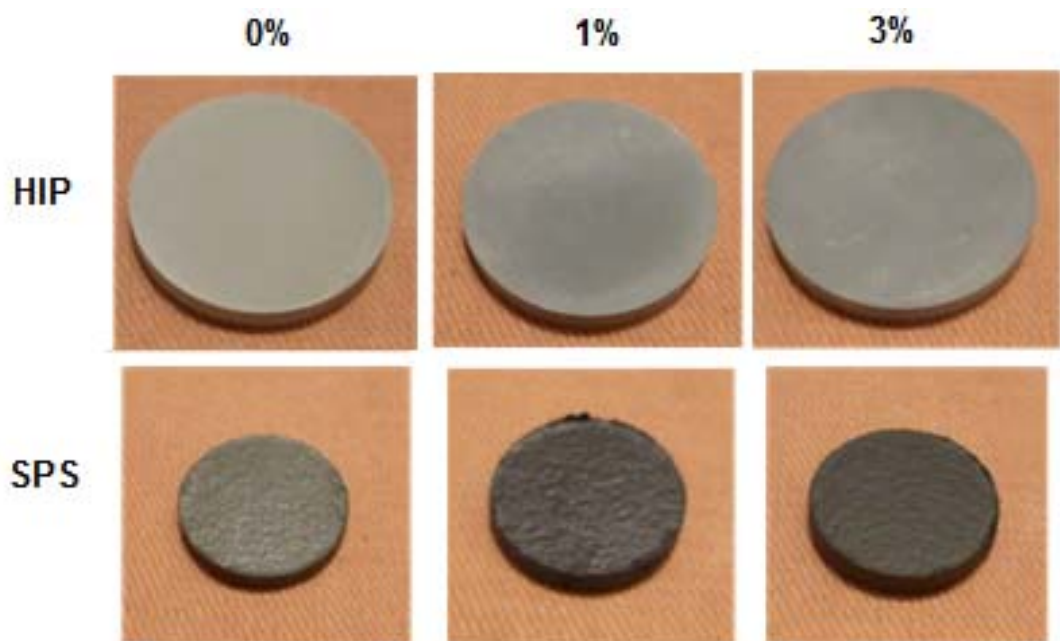
8. Kísérleti munka

A kísérleti munka célja a sokrétegű grafénnel adagolt Si_3N_4 mátrixú kerámia kompozitok tribológiai tulajdonságainak, súrlódási és kopási viselkedésének elemzése volt eltérő próbatest összetétel és gyártási technológiai alkalmazása esetén. A kísérletek részben közvetlen kopásvizsgálatok voltak – a korábbiakban említett pin-on-disc típusú vizsgálatok formájában –, részben a tribológiai viselkedést befolyásoló tényezők – pl. felületgeometria jellemzők, mechanikai tulajdonságok vizsgálatára irányultak. Az összetételbeli eltérések és a gyártási eljárás anyagszerkezetet befolyásoló hatásának elemzéséhez, mikroszerkezeti és analitikai vizsgálatokat terveztem, amelyek a dolgozat beadásáig csak részben fejeződtek be, ugyanígy a kutatások hosszútávú célkitűzéséhez tartozik a kopási mechanizmusok vizsgálata a kopásnyomok morfológiai elemzésével, amely nagy gyakorlatot és mélyebb ismereteket igényel, ezért ezek a vizsgálatok csak említés szintjén szerepelnek a jelen dolgozatban.

8.1. A vizsgált anyagok

A vizsgálatokhoz különböző grafén-tartalmú és különböző gyártási eljárással gyártott próbatesteket használtam, amelyek két különböző – HIP és SPS – technológiával készültek és különböző százaléokban (0%, 1% és 3%) homogén eloszlású grafént tartalmaztak. A HIP technológiával készült próbatestek gyártója a MTA TTK MFA Kerámia és Nanokompozitok Osztálya, az SPS technológiával gyártott próbatestek pedig MTA TTK Funkcionális és Szerkezeti Anyagok Osztályon készültek.

A próbatestek felületelőkészítés előtti képe a 28. ábrán látható:



28. ábra. A próbatestek felületelőkészítés előtt (a %- értékek az MLG tartalomra utalnak)

A tárcsa alakú próbatestek méreteit a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. A próbatestek méretei

Geometriai jellemző	Szinterelési eljárás	
	HIP	SPS
Átmérő, d, mm	27,3-29	20,55-20,7
Vastagság, v, mm	3,2-3,85	2,7-3,15

A felületelőkészítés a freiburgi Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Intézetben történt automata polírozó berendezésen, fokozatos csökkenő szemcseméretű csiszolóanyagok alkalmazásával. Az SPS próbatestek durvább kiinduló felületminőségét először köszörüléssel le kellett munkálni, ezt követően mindkét – HIP és SPS – próbatest sorozat felületét azonos lépésekben finomítottuk.

A felület előkészítést követően meghatároztam minták a felületi érdességét, amelyek értékét az 5. táblázat tartalmazza.

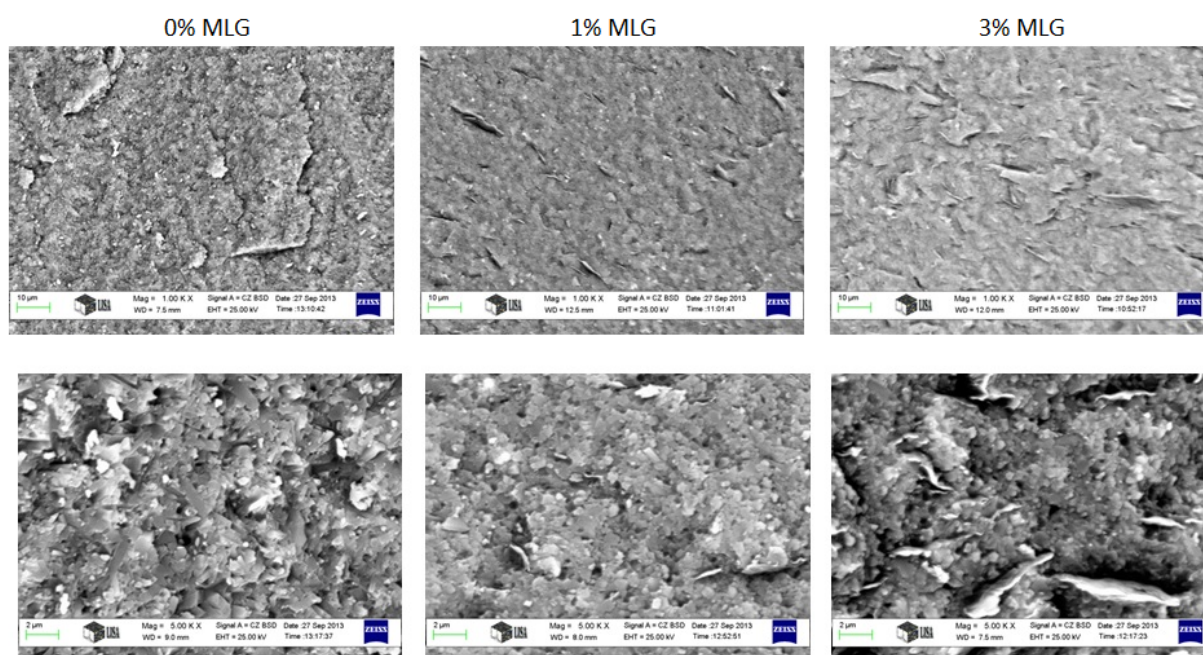
5. táblázat. A próbatestek felületi érdessége felületelőkészítés után

Próbatest típusa (gyártási elj. _grafén tart.)	R_a , μm	R_z , μm
HIP_G0	0,014	0,149
HIP_G1	0,046	0,767
HIP_G3	0,109	1,052
SPS_G0	0,021	0,173
SPS_G1	0,024	0,580
SPS_G3	0,059	1,135

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy ugyanaz a felületelőkészítési módszer, különösen az SPS gyártású mintákon sokkal finomabb, a szabványosan előírt minimális felületi érdességhez képest egy nagyságrenddel kisebb átlagos érdességet eredményezett.

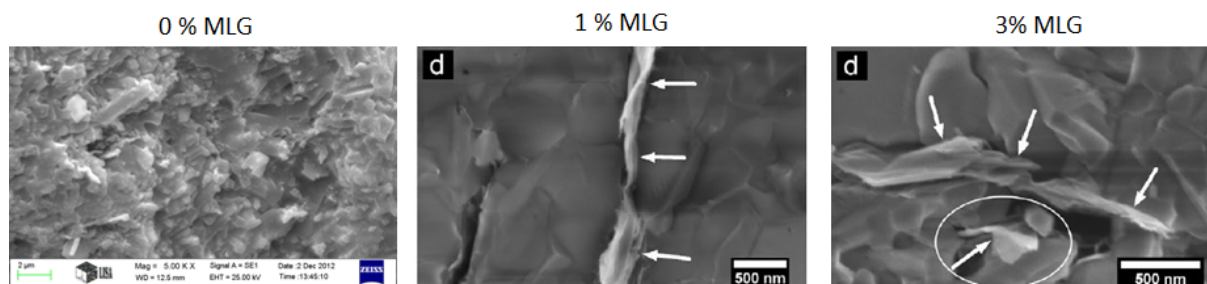
A mikroszerkezeti felvételek a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében, AMRAY-1830-I típusú berendezéssel készültek.

Az SPS eljárással készült próbatetek mikroszerkezeti képei a 29. ábrán láthatók. A felvételeken jól látszik, hogy az MLG adalék egyenletesen oszlik el a mátrixban.



29. ábra. A SPS próbatetek mikroszerkezeti képei (1000x és 5000x nagyítás)

A HIP eljárással készült minták mikroszerkezeti képei a 30. ábrán láthatók. A 0% grafén tartalmú minta képe saját korábbi felvétel, az 1% és 3% grafénnel adalékolt minták mikroszerkezeti fotói szakirodalomból [113] vett illusztrációk. A grafén egyenletes oszlik el ebben a minta típusban is, ezt más szerzők is publikálták [114].



30. ábra. A HIP próbatetek mikroszerkezeti képei (5000x nagyítás)

8.2. Az elvégzett vizsgálatok és azok kiértékelése

A kísérleti munka kiértékelésénél nagyon körültekintően kell eljárni, ugyanis a kopási rendszer viselkedését, a kopási károsodás jellemzőit a vizsgálati paraméterek vagy körülmények bármilyen megváltozása befolyásolhatja.

8.2.1. Pin-on-disc vizsgálatok

A tribológiai vizsgálatokat 2013. augusztusában a freiburgi *Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM)* Intézetben végeztem.

A kopási ellenállás vizsgálatára *UNMT-2* berendezést használtam. Ez az eszköz lehetővé teszi a súrlódási erő online mérését körpálya mentén megvalósuló egyirányú csúszás esetén. A vizsgálóberendezés teljesen számítógép-vezérelt.

A szerszám és a próbatest relatív elmozdulását a szerszám tengelyére merőleges síkban forgó tárcsán mechanikusan rögzített próbatest körpályát leíró folyamatos mozgása biztosítja.

A vizsgálatok során minden HIP-eljárással gyártott próbatesten 3 darab kenőanyag nélküli vizsgálatot hajtottam végre. A SPS-eljárás segítségével készült próbatestek mindegyikén 2 darab vizsgálat zajlott.

A vizsgálati paraméterek a következők voltak:

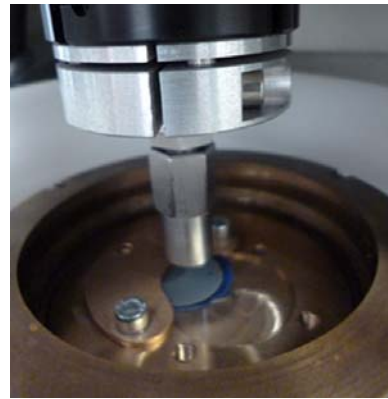
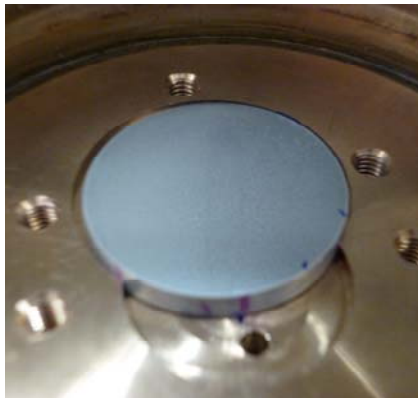
- Csúszási úthossz: $L = 100\text{ m}$
- Csúszási sebesség: $v_{\text{ker}} = 200\text{ mm/s}$
- A próbatest fordulatszáma: $n = 636,94\text{ 1/min}$
- Vizsgálati idő: $t = 8,3\text{ min}$
- Normálirányú terhelés: $F = 40\text{ N}$
- Csúszási sugár: $r = 3\text{ mm}$
- Golyó (ellentest) anyaga: SiC
- Golyó (ellentest) átmérője: $d = 5,93\text{ mm}$

A vizsgálatok során nem változott a csúszási sebesség, a hőmérséklet, a terhelőerő, a csúszási hossz és a fordulatszám sem. Így ezek állandó értéken tartásával következtetéseket tudtam levonni a gyártástechnológia és az adalékolt grafén hatására vonatkozóan.

A mérésekhez a próbatesteket a vizsgálatokhoz készített speciális befogó készülékben rögzítettem (ld. 31. ábra), ügyelve arra, hogy a próbatest vízszintesen helyezkedjen el, illetve, hogy a vizsgálathoz használt ellentest, vagyis a golyó ne érjen hozzá a befogóhoz.

A befogó sajátossága, hogy egyrészt benne a tárcsa alakú próbatestek helyzete excentrikus, ami lehetővé teszi, hogy egy adott próbatesten több kopásnyomot is létre tudjak hozni, vagyis a drága és kisszámú próbatesteket hatékonyabban tudjuk felhasználni. Másrészt anyagtakarékossági okokból ugyanazon befogólap szolgál a nagyobb méretű HIP és a kisebb méretű SPS próbatestek rögzítésére a mérés során.

A vizsgálatokhoz használt SiC golyót minden mérés után elforgattam illetve mintaváltáskor kicseréltem. Erre azért volt szükség, mert a golyó felülete vizsgálat közben az érintkezési tartományban elkopik.



31. ábra. Az excentrikus befogó (balra) és a benne rögzített minta (jobbra) a vizsgálat előtt
A vizsgálat után a próbatesteken a 32. ábrán látható típusú kopásnyomok jelentek meg:

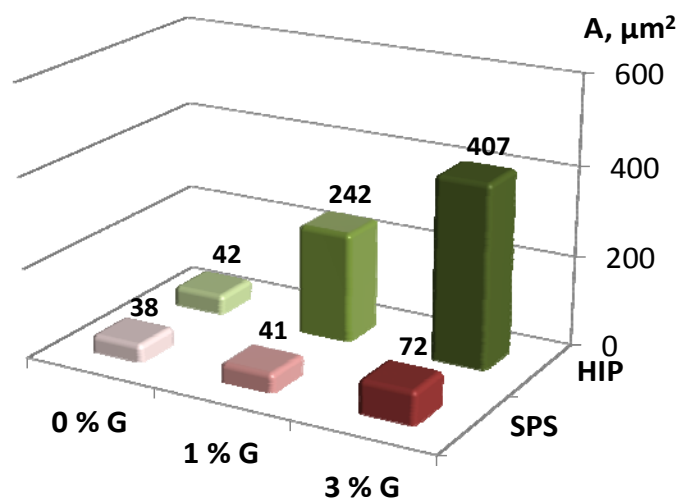


32. ábra. Az 1% grafén tartalmazó SPS eljárással készült próbatest felülete a kopásvizsgálat után

8.2.2. A kopási viselkedés jellemzése profilometriai jellemzők alapján

A profilometriai vizsgálatok a Miskolci Egyetem, Gyártástudományi Intézetének segítségével egy *AltiSurf 520* típusú háromdimenziós felülettopográfiai berendezésen zajlottak.

A vizsgálatok során a felvett profilokból a 7.2. fejezetben ismertetett módon kiszámítottam a kopásnyomokból kikopott anyagrészek keresztmetszetét. Az ily módon meghatározott értékeket szintén az 1. sz. melléklet tartalmazza. A táblázat adatait személetesen a 33. ábra jeleníti meg, amely alapján a következő megállapítások tehetők:



33. ábra. A kikopott keresztmetszetek értékei

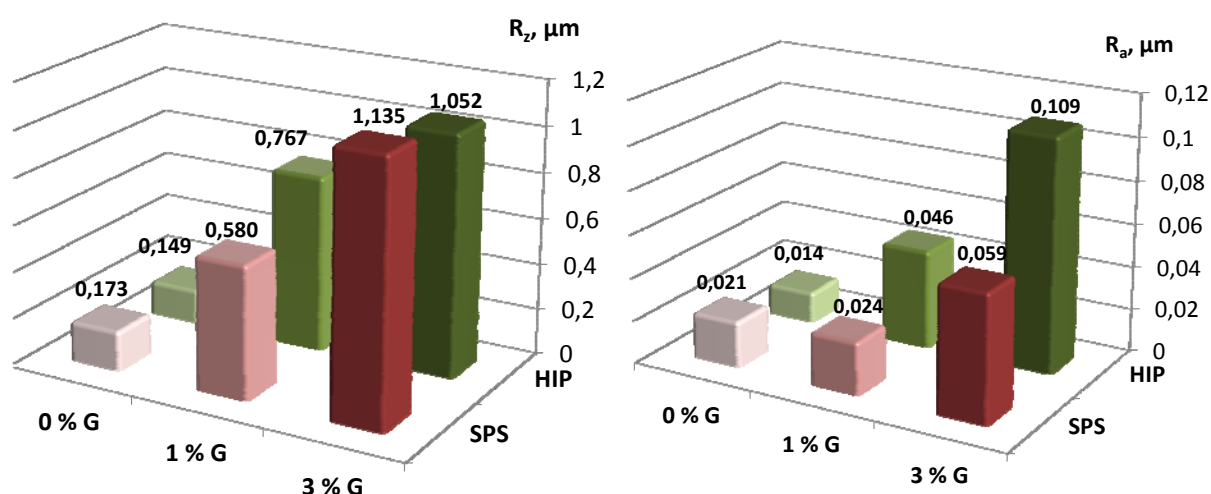
Az MLG tartalom növelésével mindkét gyártási eljárás esetén növekszik a kikopott keresztmetszet. Az SPS technológiával készült minták esetében értéke minden mintaösszetétel esetében kisebb, és ez a különbség a grafénnel adalékolt mintáknál igen jelentős, mintegy ötször-hatszor kisebb, mint a HIP eljárással készült mintáknál.

A kisebb kikopott keresztmetszet értékek alapján megállapítható, hogy az SPS technológiával készült vizsgálati próbatesteknek kedvezőbb a kopással szembeni ellenállása, ami különösen a grafénnel adalékolt mintáknál érvényesül.

A profilometriai vizsgálatokat a felület előkészítést követően minden próbatesten elvégeztük a kopási vizsgálatok előtt, a kiinduló felületminőség jellemzésére.

A mért legfontosabb mikrogeometriai jellemzőket – R_a , R_z , R_{mr} , W_z , P_z – és a 7.2. fejezetben említett Abbott-Firestone paramétereket az 1. melléklet tünteti fel.

A felületelőkészítés után mért R_a és R_z mikrogeometriai jellemzők értékét szemléletesen a 34. ábra mutatja.



34. ábra. A felületelőkészítés után mért R_a és R_z értékek

Mivel a felület előkészítés különböző polírozási folyamatokból áll, ezért ezeket a megmunkálásokat együttesen egy abrazív koptatásnak is tekinthetjük.

Az érdességi mérőszámok ennek az abrazív megmunkálásnak az eredményét mutatják, vagyis hogy hogyan hatott a polírozás az egyes minták felületminőségére, de egyben jellemzik az anyagnak az abrazív megmunkálással szembeni ellenállását is.

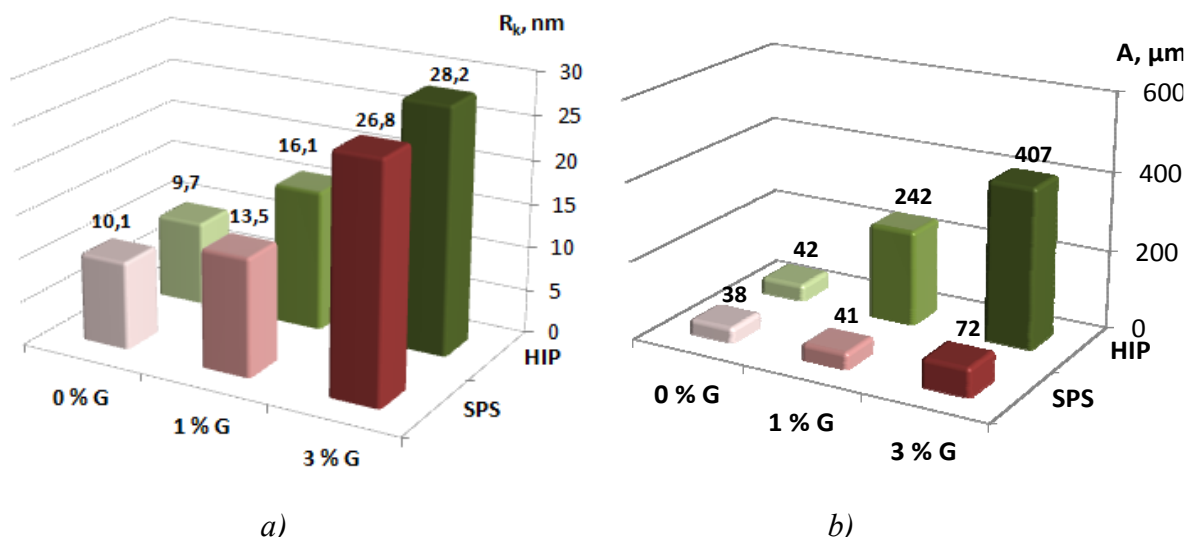
Ezek alapján érdekes megfigyelések tehetők:

- Az MLG tartalom növelésével növekszik az érdesség, az anyag érzékenyebbé válik az abrazív megmunkálásra;
- Az SPS minták kevésbé érzékenyek az abrazív megmunkálásra.

Érdekes megfigyelés volt ezek után, hogy a 34. ábrán bemutatott érdességi jellemzők változása, hasonló, mint a 33. ábrán bemutatott kikopott keresztmetszet változása. Vagyis a vizsgált anyagok abrazív megmunkálással szembeni ellenállása hasonló volt, mint a pin-on-disc típusú koptatással szembeni ellenállásuk.

Az Abott-Firestone paraméterek részletes elemzése most nem volt célom, de a jelenlegi mérési eredmények alapján is megállapítható, hogy a kikopott keresztmetszettel legszorosabb kapcsolatot az R_k értékek mutatták, amelyek az állandósult kopási szakaszra jellemző viselkedéssel hozhatók kapcsolatba.

A 35. ábra a) részletén bemutatott R_k jellemzők nagy hasonlóságot mutatnak a b) ábrarészleten bemutatott kikopott keresztmetszet értékekkel, mind az összetétel szerinti változásukat, mind pedig a gyártási eljárás tekintetében.



35. ábra. Az R_k Abbott-Firestone paraméterek és a kikopott keresztmetszetek összehasonlítása

Összességében az érdekességi vizsgálatokból nyert legfontosabb tapasztalat, hogy a polírozással előkészített minták mikrogeometriai jellemzőiből az anyag abrazív kopási viselkedésére vonatkozóan hasznos információk nyerhetők.

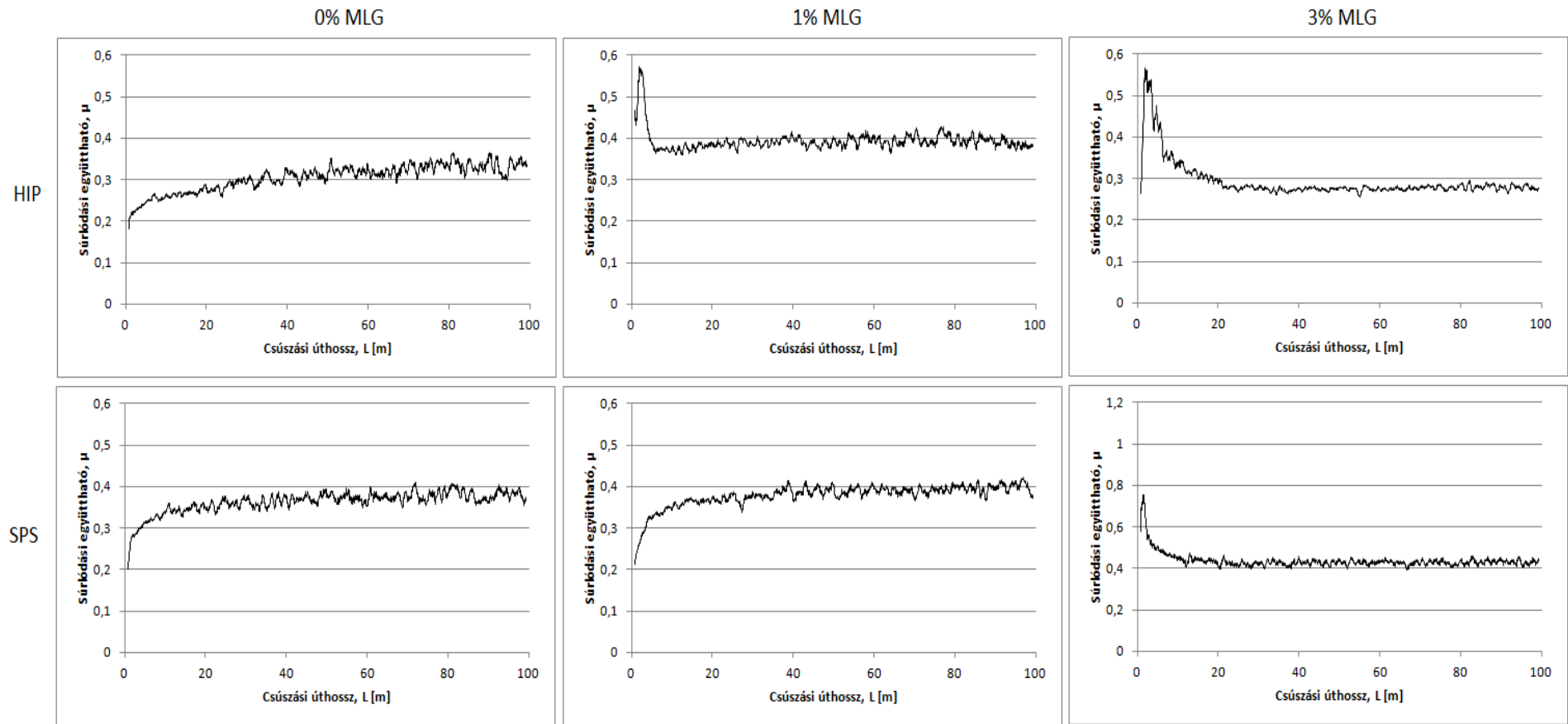
8.2.3. A súrlódási együtthatók kiértékelése

A súrlódási együttható mérés – mint a kopásvizsgálat egyik legfontosabb kiegészítő mérése – sok hasznos információt szolgáltat a vizsgált anyag kopási viselkedéséről.

A mérés során az UNMT-2 berendezéshez kapcsolt számítógép folyamatosan rögzíti és méri a terhelőerőt, valamint a súrlódó erőt az elmozdulási úthossz függvényében, majd ez alapján határozza meg a súrlódási együtthatót. A vizsgálatok végén lehetőségünk van a súrlódási együttható-úthossz diagram megjelenítésére, a mérőszám átlagértékeinek meghatározására.

A súrlódási együttható átlagértékei helyett, amelyet a kezdeti bekopási szakasz és a véletlenszerű hatások is befolyásolnak a kopási viselkedés jellemzésére alkalmasabb a súrlódási együttható állandósult tartománya, ezért meghatároztam az állandósult tartomány utolsó száz értékének átlagát is. Ezeket az értékeket az 1. sz. melléklet tünteti fel.

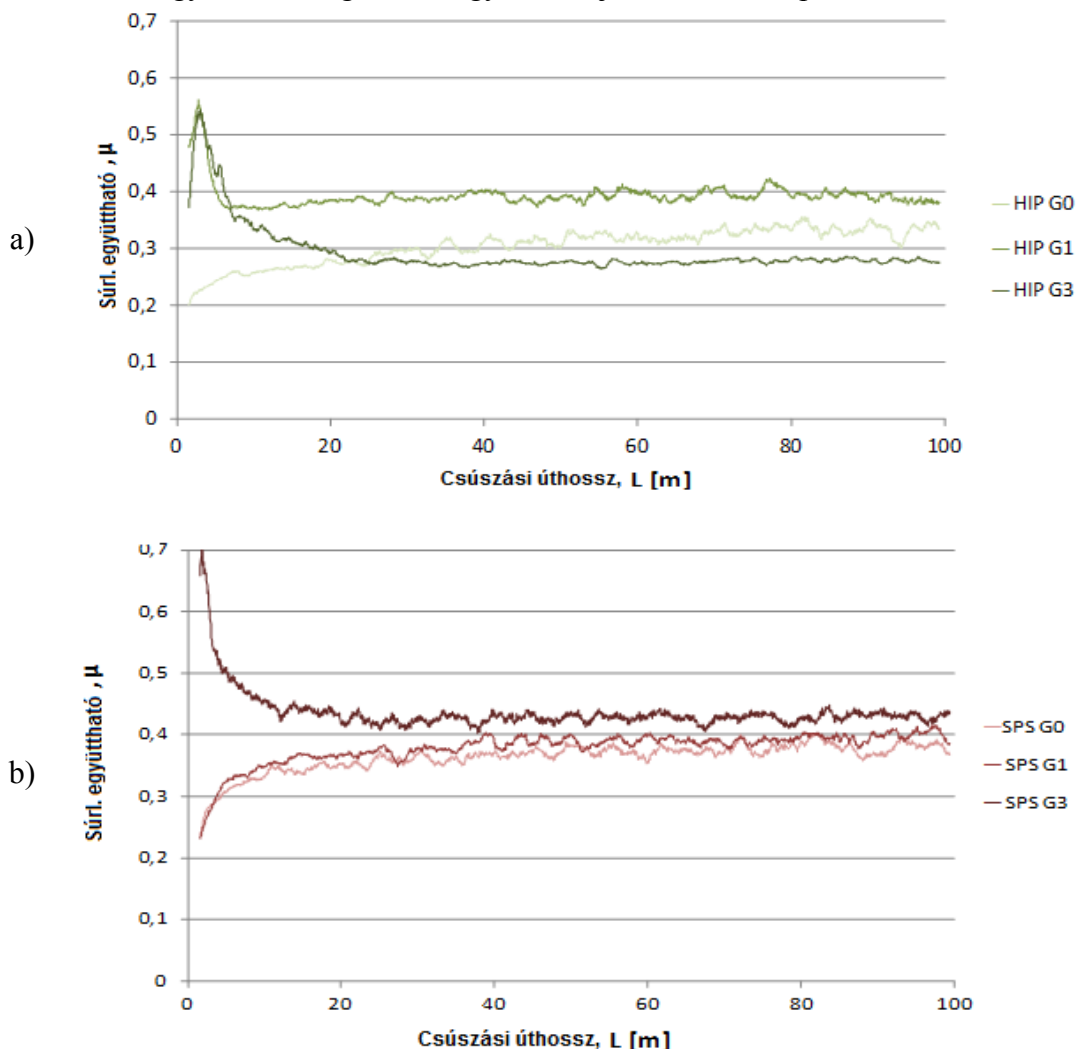
A különböző összetételű és gyártási eljárású mintadarabokra felvett súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramokat a 36. ábra mutatja, amely a különféle mintákon végzett 3-3 mérés közül egy-egy jellemző esetet mutatnak be.



36. ábra A pin-on-disc vizsgálatok során a különböző összetételű és gyártási eljárású mintadarabokra felvett súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramok

Látható, hogy az SPS technológiával készült próbatestek közül a 0% és 3 % grafén tartalmú mintáknál nagyobb súrlódási együtthatók adódtak, mint a HIP eljárással készült társaiknál, ezzel szemben az 1% többletű grafénnel adalékolt próbatestek esetén a súrlódási együtthatók értékei közel azonosak voltak.

A súrlódási együttható diagramokat gyártási eljárásenként csoportosítva a 37. ábra mutatja.



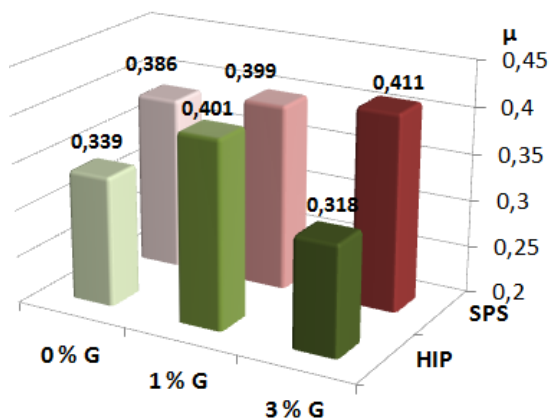
37. ábra Az állandósult szakaszon mért súrlódási együtthatók átlagos értékei
a) HIP eljárással készült próbatestek; b) SPS eljárással készült próbatestek esetén

A diagramokból megállapítható, hogy az összetétel változása – azaz az 1 és 3% grafén hozzáadása a szilíciumnitrid mátrixhoz a HIP eljárás esetén erősebben befolyásolja a súrlódási együttható változását, mint az SPS minták esetén. A részletes diagramoknál szemléletesebben mutatható be az összetétel hatása a súrlódási együtthatóra a 38. ábrán bemutatott oszlopdiagramok segítségével. Ezek alapján további észrevételek is tehetők.

Az összetétel és a súrlódási együttható kapcsolata

- Az SPS próbatestek súrlódási együtthatója jellemzően mindenhol nagyobb, vagy közel azonos a HIP minták súrlódási együtthatójával, ugyanakkor az összetétel változásával – amint az már a diagramokon is látszott – az SPS minták esetében kevésbé módosulnak a súrlódási együttható értékek, mint a HIP mintáknál.

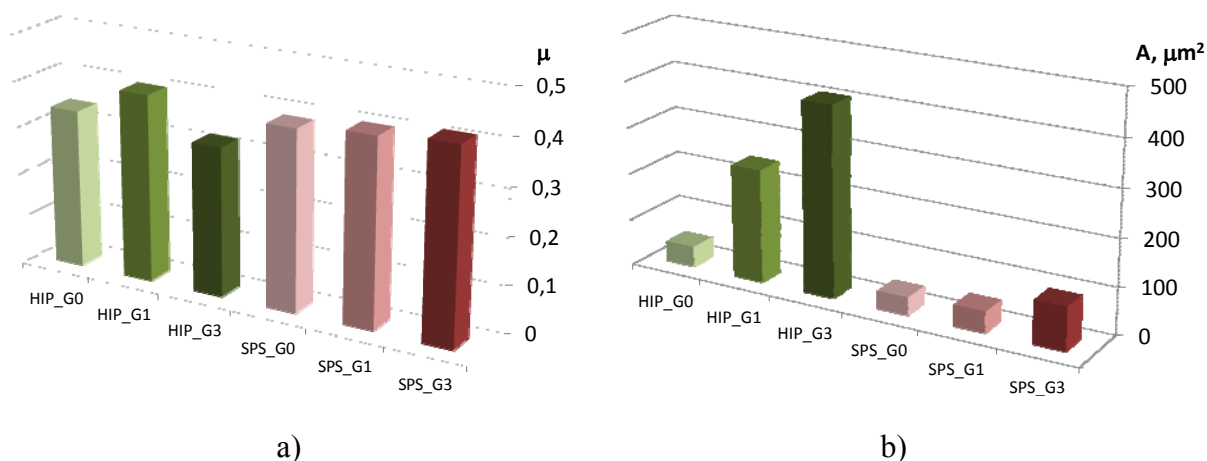
- A súrlódási együttható változása a grafén tartalom növelésével az SPS mintáknál folyamatos növekedést mutat. Ezzel szemben a HIP mintáknál az 1% grafén tartalom esetén jóval nagyobb a súrlódási együttható, mint monolitikus mintáknál, viszont nem növekszik tovább, hanem csökken a grafén tartalom 3% -ra növelésekor. Vagyis az összetétel és a súrlódási együttható kapcsolatára vonatkozóan az elvégzett vizsgálatok alapján nem lehet egyértelmű következtetéseket levonni.



38. ábra. A súrlódási együttható és az összetétel kapcsolata HIP és SPS minták esetén

A súrlódási együttható és kikopott keresztmetszet kapcsolata

A súrlódási együttható és a kikopott keresztmetszet értékeinek összevetésekor (ld. 39. ábra a) és b) részletének zöld színű oszlopai) szintén nem fedezhető fel egyértelmű kapcsolat a HIP minták esetében, míg az SPS mintáknál mért súrlódási együtthatók és a kikopott keresztmetszet, vagyis a kopással szembeni ellenállás között hasonló tendenciájú, és egyaránt kismértékű változást tapasztaltam. Ennél az összehasonlításnál azonban fontos megjegyezni, hogy míg a kétféle módon gyártott próbatestek súrlódási együtthatói alig térnek el egymástól, addig a kikopott keresztmetszetek (kopási ellenállás) értéke igen jelentősen különbözik, amit a 39. ábrán célszerűen ábrázolt eredmények szemléletesen mutatnak.



39. ábra A súrlódási együttható (a) és a kikopott keresztmetszet (b) értékeinek összehasonlítása

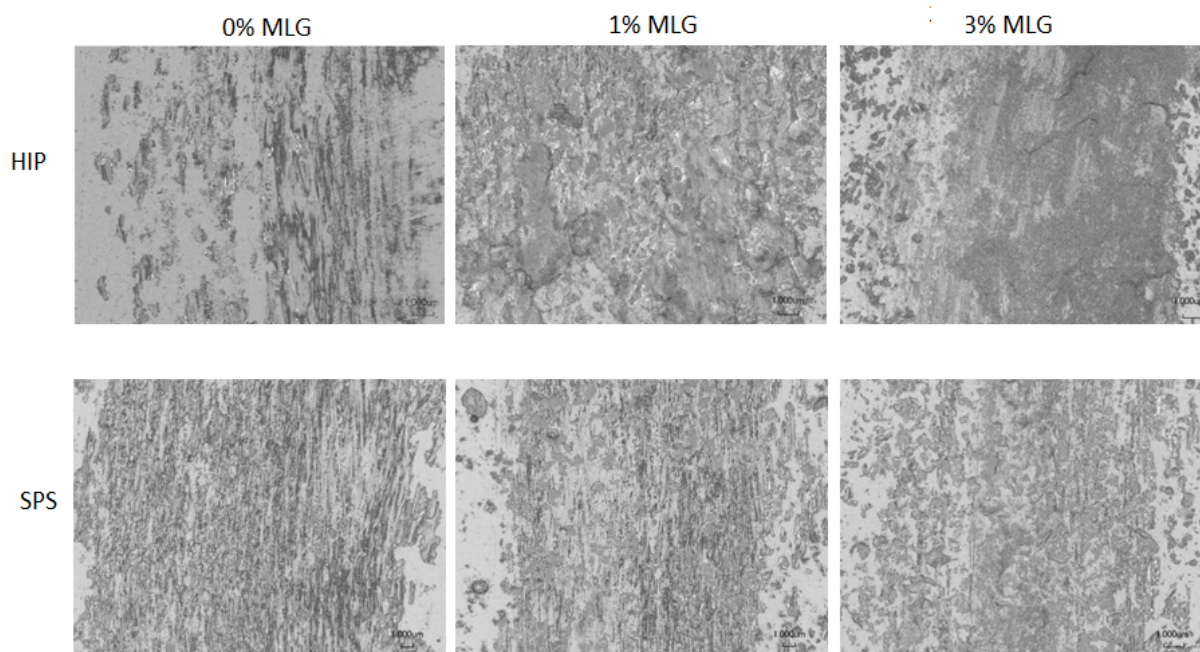
Az a tapasztalat, hogy az SPS eljárással készített próbatestek esetében a kikopott keresztmetszet jelentősen kisebb volt, mint a HIP minták esetében, de a súrlódási együttható

növekedett, arra utal, hogy a kétféle módon szinterelt minták alapvetően másképpen viselkednek ugyanolyan koptatási körülmények között. Ennek oka, hogy a HIP minták döntően szívós, kisebb keménységű β -szilíciumnitridből, míg az SPS minták túlnyomórészt rideg, kemény, α -szilíciumnitrid szemcsékből állnak. Ez utóbbiak jobban ellenállnak a koptató hatásoknak, de a rideg szemcsék kitöredezése miatt keletkező törmelék valószínűleg kedvezőtlenebb súrlódási körülményeket, nagyobb súrlódási együtthatót okoz.

Ezeket a feltételezéseket egy későbbi munka során újabb szisztematikus vizsgálatokkal és a kopásnyomok gondos morfológiai vizsgálatával lehet és kell ellenőrizni.

8.2.4. Lézerpásztázó mikroszkóppal (LSM) készült képek elemzése

A 7.3.1 fejezetben ismertetett lézerpásztázó mikroszkóppal felvételeket készítettem a kopásnyomok felületéről. A 40. ábra kenőanyag nélküli vizsgálatok során keletkezett kopásnyomokat ábrázol. A felvételek alapján összehasonlított kopásnyomokból további információt kaphatunk az egyes anyagok viselkedéséről.



40. ábra. A kenőanyag nélküli koptatásból származó kopásnyomokról készült LSM képek

Mint, ahogy az ábra mutatja az SPS technológiával készült próbatesteken kevésbé vehető észre a kopás okozta károsodás. A felületi roncsolódás mértéke az MLG nélküli próbatesteken mindkét gyártási eljárás esetén közel azonos volt, viszont az 1 és 3% grafént tartalmazó minták közül az SPS technológiával előállított darabok jóval kisebb mértékben károsodtak, mint a HIP technológiával készültek.

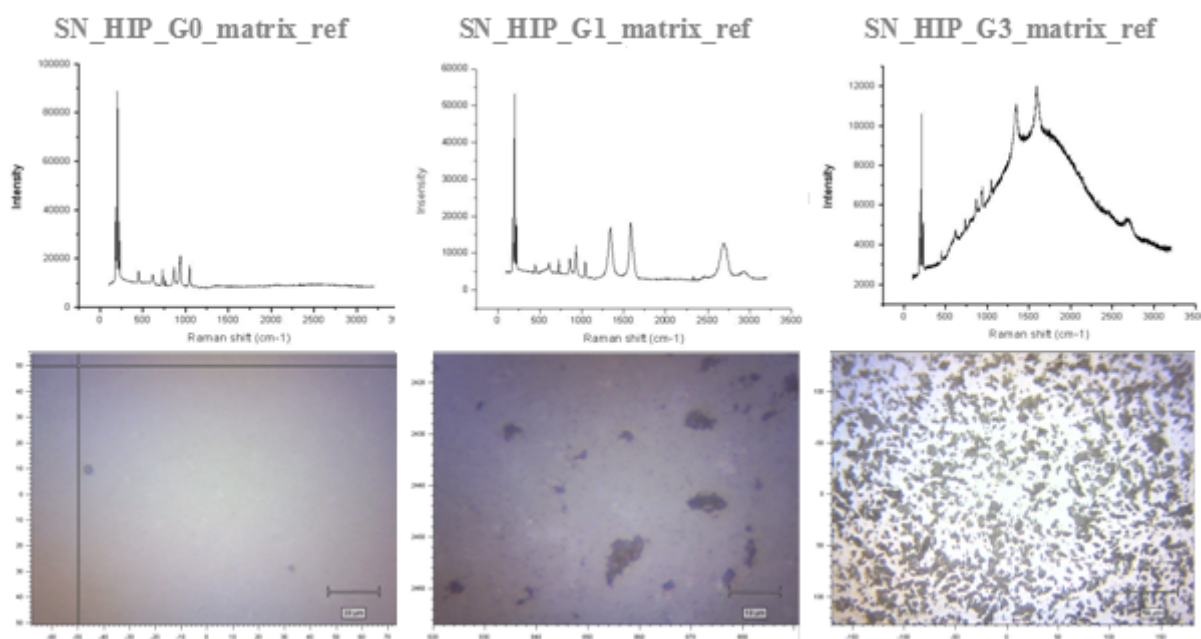
A morfológiai vizsgálatok első megállapításai tehát összhangban vannak a kopásvizsgálatok mérési eredményeivel, amelyek ugyancsak az SPS minták kedvezőbb kopásállóságára utaltak. Az előzőekben már utaltam rá, hogy ennek hátterében az állhat, hogy az SPS próbatestek egy keményebb, ridegebb fázist tartalmaznak, amely a koptató igénybevételnek jobban ellenáll. Erre utal az is, hogy a grafénnel adalékolt HIP minták kopásnyomaiban nagy mértékben képlékenyen alakváltozott területek fedezhetők fel, míg az azonos összetételű SPS minták felületén jellemzően csak rideg kitöredezések, karcok láthatók.

A kopásnyomok mélyebb morfológiai elemzéséhez nagyobb felbontású – költséges és időigényes – elektronmikroszkópi vizsgálatok szükségesek, amelyek alapján az egyes minták károsodását meghatározó kopási mechanizmusok azonosítása is lehetségessé válik.

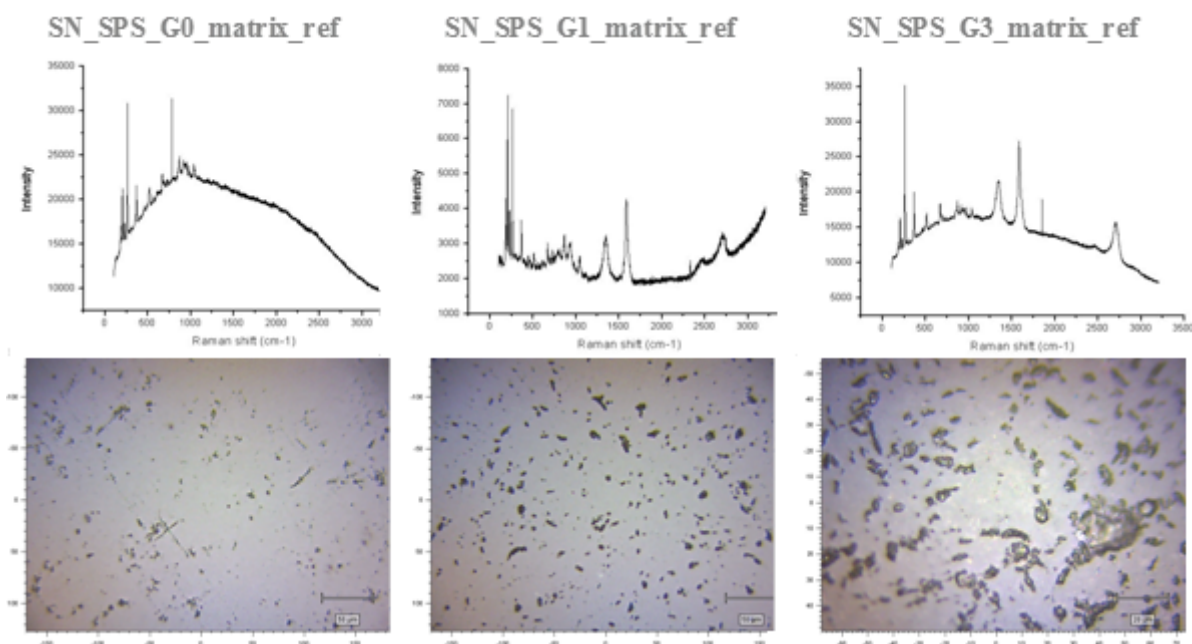
8.2.5. Raman spektrométerrel végzett vizsgálatok eredményei

A Raman spektrométer használatának célja a kétféle minta mátrixanyagának fázis meghatározása volt. Erre azért van szükség, mivel a két minta eltérő polimorf szerkezetű Si_3N_4 -et tartalmaz és ezek mellett szintereléskor új fázisok kialakulása is feltételezhető.

A HIP minták mátrix anyagában végzett területelemzés Raman spektrumait és a vizsgált területek mikroszkópi felvételeit a 41. ábra mutatja be, az SPS mintákét pedig a 42. ábra.



41. ábra. Területelemzés a mátrix anyagban (HIP)



42. ábra. Területelemzés a mátrix anyagban (SPS)

A vizsgálatok kiértékelése jelenleg még folyamatban van, azonban összetettebb elemzés nélkül is láthatók a Si_3N_4 és a grafén csúcsai, illetve bizonyos esetekben SiC is felfedezhető, ami az eredeti összetételhez képest új fázisként jelenik meg.

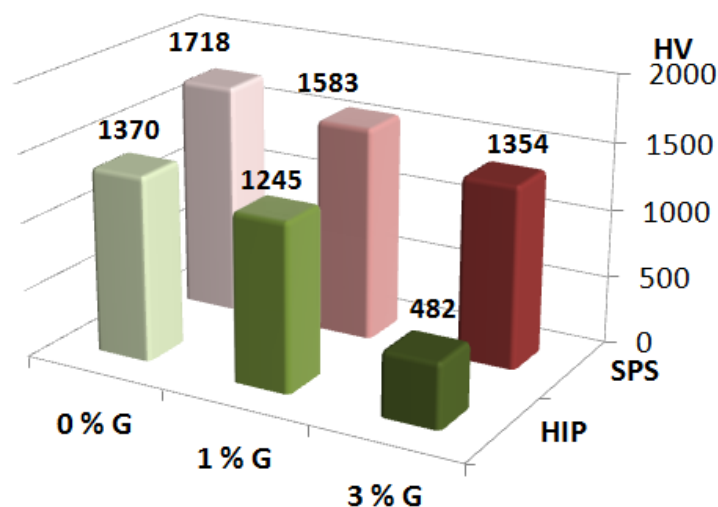
A mátrixanyag Raman spektrométeres vizsgálatán túlmenően folyamatban van a kopásnyomok vonalelemzése is. Ezekről a vizsgálatokról elsősorban azt az információt várom, hogy milyen új fázisok kialakulása történt meg az elvégzett – nagy (40 N) terhelésű és nagy fordulatszámú vizsgálatok során.

8.2.6. A mikrokeménység vizsgálatok eredményei

A kerámiák esetében a fémekkel ellentétben, nem lehet egyértelműen a keménység adatokból a kopásállóságukra következtetést levonni, mivel más anyagi sajátosságok, mint pl. a szívósság, rugalmassági modulus, stb. is döntően befolyásolják (ld. 5. fejezet). Ugyanakkor a keménységvizsgálatok számos, a kopási viselkedéssel összefüggő jellemzőre vonatkozóan adhatnak hasznos információt.

A mikrokeménység meghatározása minden próbatesten a már korábban is ismertetett módszerrel történt. A terhelőerő a vizsgálat során 5 N volt. A mért eredményeket a 2. sz. melléklet tartalmazza. A mérési eredmények megbízhatósága többnyire igen jónak mondható, a variancia együttható értéke HIP-eljárással gyártott próbatestek esetén 1,3; 2,6; 2,5%, míg az SPS gyártástechnológiával készült próbatesteknél 1,2; 3,5; 10%.

A 43. ábrán látható oszlopdiagram a Vickers-keménység átlagértékeit szemlélteti a különböző grafén-tartalmú különböző gyártástechnológiával előállított próbatesteken:



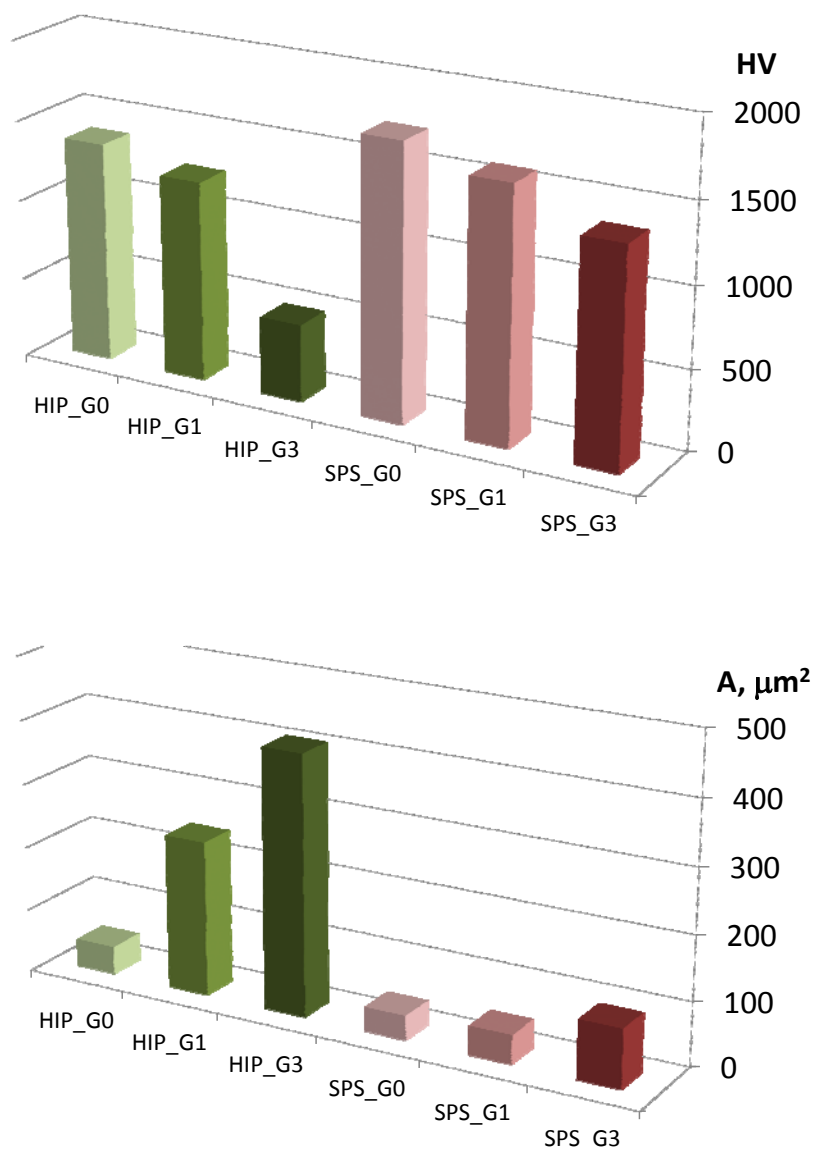
43. ábra. Vickers keménység értékei

Mint ahogyan az ábra mutatja, az MLG tartalom növekedésével csökken a mikrokeménység mindkét vizsgált gyártástechnológia vonatkozásában. Az SPS technológiával előállított minták esetében ez a csökkenés kisebb mértékű volt és a grafén tartalommal egyenletesen változott, míg a HIP-eljárással előállított minták esetében nagyobb mértékű keménységcsökkenést figyeltem meg, különösen a 3% grafént tartalmazó minta vizsgálatakor.

Ennek a csökkenésnek a magyarázata feltehetően nem csak grafén kémiai összetételt módosító hatása, hanem a viszonylag nagyméretű MLG részecskék miatt szintereléskor visszamaradó jelentősebb porozitás. A porozitás növekedés a hosszú idejű HIP-eljárásoknál nagyobb a valószínűséggel következik be, mint a nagyságrenddel rövidebb hőntartási idejű

SPS szinterelésnél. A két technológiát összehasonlítva jól látható, hogy az SPS technológiával előállított próbatestek jóval keményebbek (a 3%-os grafén tartalomnál csaknem 3-szoros), mint a HIP eljárással előállított próbatesteknek, aminek magyarázata tehát nemcsak a kristályszerkezetbeli, hanem a porozitásbeli eltérés is. Jelen dolgozat keretében ezt ugyan nem tudtam megmérni, de erre számos szakirodalom utal, amely hasonló kerámia kompozit vizsgálatával foglalkozott [114].

Amennyiben a korábban már meghatározott kikopott keresztmetszet értékét hasonlítjuk össze a Vickers keménység értékeivel (ld. 44. ábra), megállapíthatjuk, hogy az MLG tartalom növelésével csökken a keménység és a kopási ellenállás, (a kikopott keresztmetszet növekszik). Ez a hatás azonban a gyártási eljárástól függő mértékű. Az SPS eljárással készült minták nagyobb kopási ellenállást tanúsítottak, mint a HIP eljárással készültek.



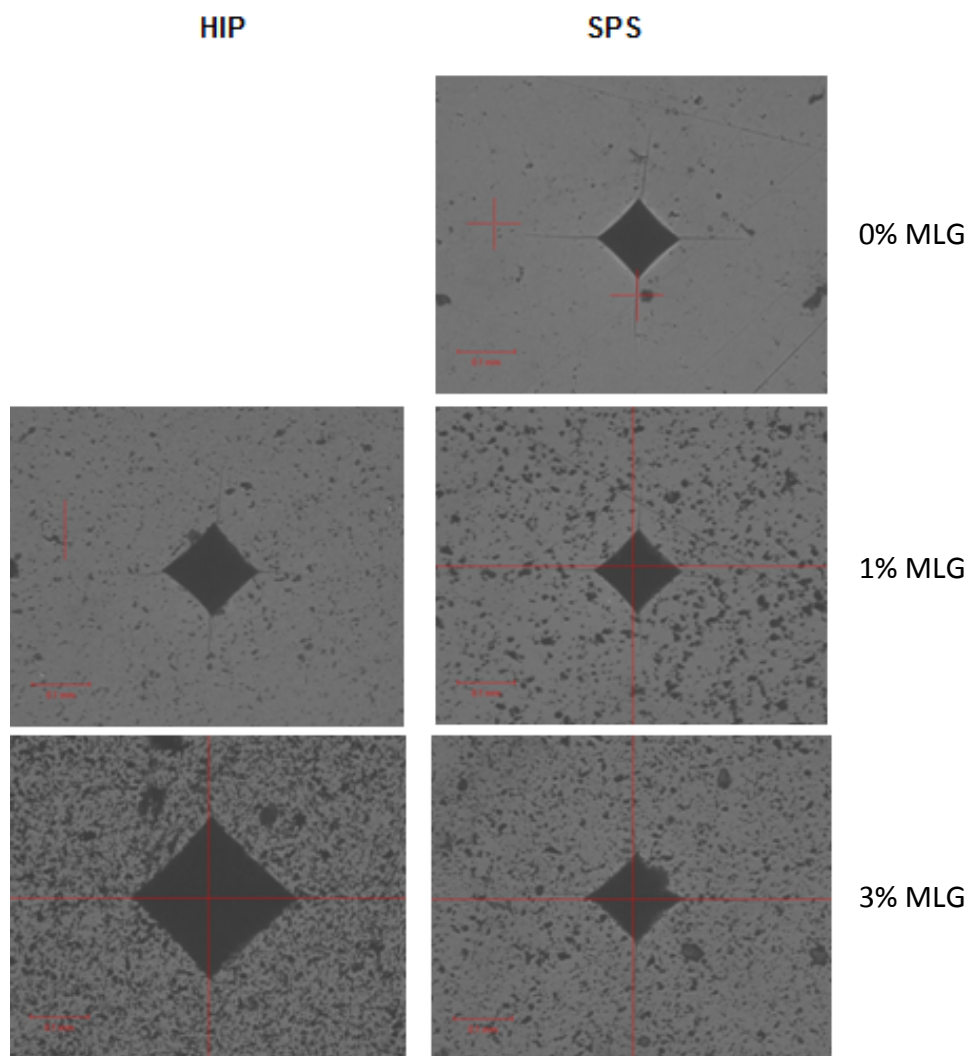
44. ábra. A kikopott keresztmetszet és a Vickers keménység összehasonlítása

Összességében megállapítható, hogy a keménység, mint anyagi tulajdonság meghatározó szerepet játszik a kopással szembeni ellenállás szempontjából. A nagyobb keménység jobb kopási ellenállást eredményezett minden minta esetében.

8.2.7. A törési szívósság vizsgálatának eredményei

A vizsgálatok ebben az esetben is a már ismertett módszerrel történtek, 10 N terhelőerővel. Ez a terhelés már repedéseket eredményez a Vickers-lenymat sarkaiból kiindulva (ld. 45. ábra), így alkalmas a törési szívósság meghatározására.

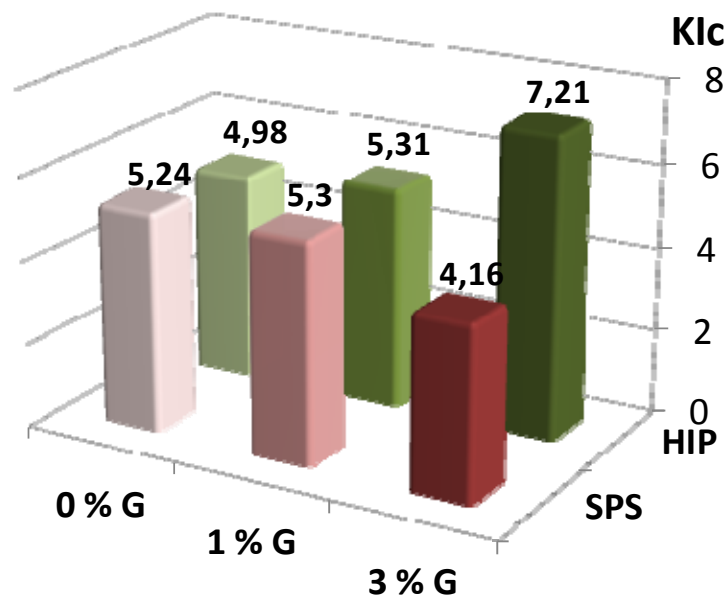
A részletes mérési eredményeket és az azokból kiszámított törési szívósság értékeket a 2. sz. táblázat tartalmazza.



45. ábra. A törési szívósság vizsgálatokor kapott lenyomatok

A Vickers lenyomatos törési szívósság értékeit szemléletesen a 46. ábra mutatja be. Az ábrából jól látható, hogy a két különböző gyártástechnológia összehasonlítva a 3% grafént tartalmazó minták esetében figyelhető csak meg jelentős szívósság változás. Ez a változás a HIP szinterelésű mintáknál egy jelentős (növekedés, míg az SPS gyártású mintáknál egy kisebb mértékű csökkenés (SPS).

A HIP eljárással előállított 3%-os próbatestek szívóssága a 0% és 1% MLG tartalmú próbatestekhez képest 36-45%-os, míg a SPS technológiával előállítottaknál a csökkenés mértéke 21-22%-os.



46. ábra. A törési szívósság értékei

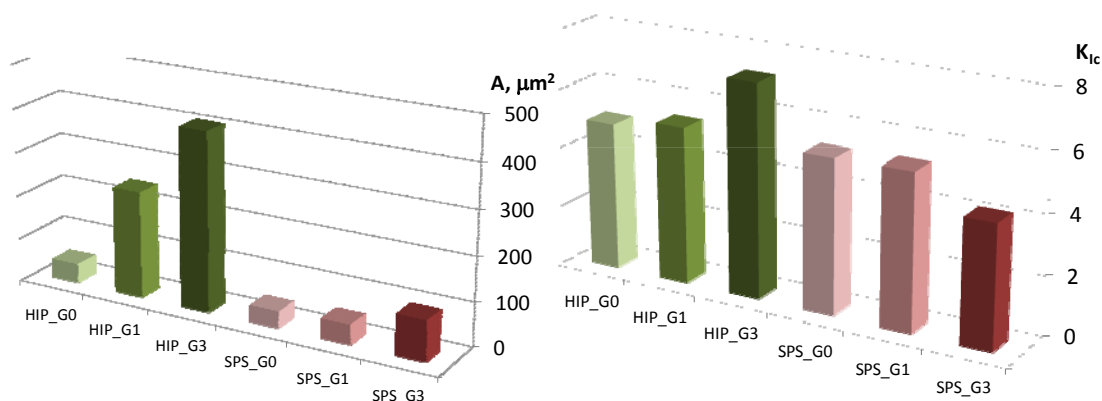
A kapott eredmények egyrészt ellentmondásban vannak azzal az ismeretünkkel, hogy a kétféle módon gyártott mintáknak különböző a mikroszerkezete és ennek köszönhetően jelentősen eltérő szívósságúak a kompozitok mátrix anyagai. Ugyanis a HIP-eljárással gyártott β -szilíciumnitrid alapvetően nagyobb szívósságú fázis lenne, mint az SPS-gyártású α -szilíciumnitrid mátrix anyag. Ugyanakkor ilyen irányú különbséget csak a 3% grafén-tartalmú mintáknál tapasztaltam.

Ennek oka többirányú lehet:

- nem ismerjük a minták porozitását, ami minden mechanikai tulajdonságot jelentősen befolyásol;
- a szinterelés során változhat a szemcseméret, ami szintén hat a szívósságra;
- a szinterelés során nem zárható ki új fázisok keletkezése, amelyek szintén módosíthatják a tulajdonságokat.
- a Vickers lenyomatos törési szívósság meghatározása sokkal kevésbé megbízható eljárás a keménységméréshez képest, mivel egyrészt a graféntartalom növekedésével a repedések hosszamérése optikailag egyre nehezebb, másrészt a kiértékelő képlet empirikus jellege sok bizonytalanságot hordoz. Ez utóbbi közismert a szakemberek körében is.

Mivel jelentős eltérést a szívóssági értékekben csak a 3% grafén-tartalmú minták mutattak feltételezhető, hogy a fenti tényezők közül grafén-jelenlétével összefüggő hatást kell keresnünk. Ilyen jellegű elemzéseket azonban a TDK-munka keretein belül nem végeztem.

A törési szívósság és a súrlódási együttható közötti kapcsolatot vizsgálva a 47. ábrán bemutatott diagramokon jelentős eltérést láthatunk a HIP- és az SPS-minták esetében. A nagyobb törési szívósság-értékekhez a HIP-technológiával készült minták esetén rosszabb kopási jellemzők társultak. Az SPS-minták esetében pedig éppen fordított a tendencia: kisebb keresztmetszetet, kisebb kopási anyagvesztés a nagyobb törési szívósságú próbánál adódott kaptunk [101].



47. ábra. A kikopott keresztmetszet és a törési szívósság értékeinek összehasonlítása

A törési szívósság és a kopási viselkedés között nem állapítható meg olyan általános kapcsolat, mint a Vickers keménység esetében. A szívósság-kopásállóság összefüggése a gyártási eljárással változott.

8.3. A vizsgálati eredmények összegzése

6. táblázat. Összefoglaló táblázat a vizsgálatok eredményeiről

Próbatestek		Súrlódási együttható μ	Kikopott keresztmetszet, A, μm^2	HV	K_{Ic} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Palmquist repedés hossz, l, μm
Gyártási eljárás	Grafén tartalom, %					
HIP	0	0,339	43	1370	7,42	101
	1	0,401	242	1245	7,91	81
	3	0,318	407	482	10,74	18
SPS	0	0,386	38	1718	7,8	117
	1	0,399	45	1583	7,89	106
	3	0,411	92	1354	6,19	123

A vizsgálat során kapott értékekből és szerzett tapasztalatokból a következő megállapításokat tettem:

- Az MLG tartalom növelése egyértelműen hatással van a nanokompozitok kopási viselkedésére. Ugyanis a próbatestek grafén tartalmának növelésével megnőtt a kikopott keresztmetszet értéke, mind a HIP, mind az SPS gyártástechnológiával készült minták esetén.
- A gyártási eljárás szintén befolyásolja a vizsgált kerámia nanokompozitok kopási viselkedését, mivel az SPS technológiával készült próbatestek minden esetben kisebb kopási anyagvesztést mutattak. A különbség a monolitikus mintáknál

kisebb mértékű (10% körüli) volt, de a graféntartalmú mintáknál az eltérés már egy nagyságrendnyi volt. Ez elsősorban annak köszönhető, hogy az SPS technológia alkalmazása során a rövidebb szinterelési idő miatt a mátrix anyaga nem alakul át, így megmarad a keményebb α -szilíciumnitrid fázis.

- A keménység és a kopási ellenállás között egyértelmű kapcsolat állapítható meg: a nagyobb keménység minden összetétel és gyártási eljárás esetén kedvezőbb kopási ellenállást eredményezett.
- A törési szívósság és a kopási ellenállás között kapcsolat ellentétes a HIP és az SPS minták esetén. Az elvárt viselkedés, amely szerint nagyobb a szívóssághoz kisebb kikopott térfogat társul, csak az SPS minták esetén volt megfigyelhető.
- A súrlódási együttható és a kopás mértéke a vizsgált esetekben nem mutatott összefüggést.
- A polírozott minták mikrogeometriai jellemzése hasznos információt nyújthat a kopási viselkedésről.

9. Összefoglalás

Monolitikus és 1% ill. 3% grafénnel adalékolt szilíciumnitrid nanokompozitok kopási viselkedésének jellemzésére pin-on-disc típusú vizsgálatokat hajtottam végre külföldi (IWM, Freiburg) szakmai gyakorlat keretében. A vizsgálatokat UNMT-2 típusú felületvizsgáló berendezésen, szobahőmérsékleten, állandó $F=40$ N terheléssel és $v=200$ mm/s vizsgálati sebességgel végeztem. A vizsgált minták kétféle gyártási eljárással készültek HIP és SPS technológiával, amelyek közismerten eltérő szövetszerkezetet eredményeznek a mintákban.

Az alapvető célkitűzés az összetétel és a gyártási eljárás hatásának vizsgálata volt a tribológiai viselkedésre.

A vizsgálatok során regisztráltam a súrlódási együtthatót, továbbá a kopásnyomok profilometriai vizsgálatával meghatároztam a felület jellemzésére alkalmas különböző mikrogeometriai jellemzőket, valamint a kopási károsodás mértékét jellemző kikopott keresztmetszet nagyságát. A mechanikai tulajdonságok közül a vizsgált anyagok törési szívósságát és keménységét mértem meg.

A vizsgálatok eredményei alapján tett legfontosabb megállapításaim a következők:

- Kimutatható, hogy a szilíciumnitrid mintákhoz adalékolt grafén megváltoztatja a kopási tulajdonságokat. A vizsgált mintákhoz adott sokrétegű grafén – MLG – részecskék – általában kedvezőtlenül hatott a kopási ellenállásra. Ennek elsődleges oka, hogy az adalék miatt megnövekedhet a minták porozitása, ami káros az anyag kopási és mechanikai viselkedése szempontjából. Fontos megemlíteni, hogy szakirodalmi adatok azonban utalnak arra, hogy finomabb méretű grafén részecskékkal a kopási tulajdonság javítható.
- A két különböző szinterelési eljárás – HIP és SPS – eltérő anyagszerkezetet és kopási viselkedést eredményezett. Az újszerű SPS technológiával készült minták kopási károsodása minden esetben kedvezőbb volt, különösen az MLG-vel adalékolt kompozitok esetében, amelyeknél a HIP mintákhoz képest sokkal kevésbé romlott a kopási ellenállás. A tapasztalt viselkedés magyarázata összetett, de meghatározó lehet, hogy a HIP minták döntően szívós, kisebb keménységű β - szilíciumnitridből, míg az SPS minták túlnyomórészt rideg, kemény,

α - szilíciumnitrid szemcsékből állnak. Ez utóbbiak jobban ellenállnak a koptató hatásoknak.

- A kopásnyomok morfológiai vizsgálatainak megállapításai összhangban voltak a kopásvizsgálatok mérési eredményeivel, mind a gyártási eljárás, mind az összetétel hatását illetően.
- A mechanikai tulajdonságok vizsgálata részben megerősítette, részben cáfolta a különféle anyagokra vonatkozó eddigi tapasztalatokat:
 - A keménység és a kopásállóság között egyértelmű összefüggést mutattam ki. A nagyobb keménységű mintáknál minden esetben kisebb kikopott keresztmetszetet kaptam, vagyis nagyobb kopásállóságot. Ez az eredmény a különféle anyagokra megszokott eddigi tapasztalatokkal összhangban áll.
 - A törési szívósság és a kopási viselkedés között nem állapítható meg olyan általános kapcsolat, mint a Vickers keménység esetében, és csak az SPS minták esetében javult a kopási ellenállás a szívósság növekedésével. A HIP mintáknál a tendencia ellentétes, ami az eddigi ismereteinknek ellentmondó viselkedés, de oka nagy valószínűséggel, hogy más olyan tényezők, amelyek a jelenlegi munka során nem kerültek elemzésre – pl. porozitás, új fázisok, stb. – elfedték a szívósság és kopási ellenállás összefüggésének hatását.
- A profilometriai és kopási vizsgálatokból levonható legfontosabb következtetés, hogy a vizsgált esetekben nem állapítható meg egyértelmű összefüggés a súrlódási együttható és a kopási ellenállás között.
- A pin-on-disc jellegű terhelés során várható kopási viselkedés, kopási ellenállás – előzetesen igen jól becsülhető a kopásvizsgálat előtt elvégzett felületelőkészítést követően mért mikrogeometriai jellemzőkből, vagyis az érdességi jellemzők hasznos információ szolgáltathatnak a minták várható kopási viselkedéséről.

A TDK dolgozatomban bemutatott kutatómunkámat az egy év múlva beadandó Diplomamunkám keretében szeretném folytatni, amelynek sikeres megvédése után PhD. tanulmányokra szeretnék jelentkezni. Úgy gondolom, hogy a doktori kutatások kiváló lehetőséget biztosíthatnak arra, hogy a témakört mélyebben tanulmányozva és további kísérleti tapasztalatokat gyűjtve a dolgozatban felvetett számos, jelenleg még nyitott kérdést tovább elemezhessek és választ találjak rájuk.

10. Az eredmények hasznosíthatósága

A két különböző gyártási technológiával gyártott próbatesteken mért vizsgálati eredmények figyelembevételével kijelölhető a grafénnal adalékolt Si_3N_4 nanokompozitok további fejlesztésének iránya, a gyártási technológiák előnyös tulajdonságainak maximális kihasználása érdekében.

Az SPS technológiával gyártott szilíciumnitrid/grafén kompozitok kiválthatják a hagyományos HIP eljárással készült csúszó alkatrészeket szerkezeti elemeket olyan helyeken, ahol a kedvező szívósság megtartása mellett még nagyobb kopásállóságra van szükség.

A grafén adalékolás által elérhető elektromos vezetőképesség számos újabb alkalmazási lehetőséget rejt, ezek egyike, hogy lehetővé válik a bonyolult geometriájú, összetett alakú termékek előállítás szikraforgácsoló megmunkálással.

11.A kutatás további iránya

A kutatás folytatásaként a tapasztalt tribológiai viselkedés mikroszerkezeti hátterének megértéséhez és feltárásához szeretnénk a folyamatban lévő vizsgálatokat befejezni, illetve a dolgozatban is jelzett kérdések megválaszolására új vizsgálatokat végrehajtani. A további kutatások fókuszában az alábbi kísérleti feladatok állnak:

- Kenőanyag –víz – jelenlétében végzett pin-on-disc vizsgálatok végrehajtása az eddig vizsgált összes próbatesten;
- A terület-, vonal- és pontelemzéssel készült Raman spektrumok kiértékelése és elemzése;
- Porozitás mérés, amely segítségével kielemezhetők a trendtől eltérő HV és K_{Ic} értékek;
- A kopásnyomok morfológiai vizsgálata a kopási mechanizmusok azonosítása.

Köszönetnyilvánítás

- **A kutatómunka irányításáért, a szakmai tanácsokért, támogatásért és a vizsgálatok elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségért:**
Dr. Marosné dr. Berkes Máriának (Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)
- **A profilometriás mérésekért:**
Dr. Maros Zsoltnak (Gyártástudományi Intézet, Miskolci Egyetem)
- **Az SPS technológiával készült próbatestekért:**
Funkcionális és Szerkezeti Anyagok Osztálya, MTA, TTK, Budapest munkatársainak: Károly Zoltánnak és Bódis Eszternek
- **A HIP technológiával készült próbatestekért és a szakmai konzultációért:**
Kerámia és nanokompozitok Osztálya, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet, MTA, TTK, Budapest, munkatársainak: Balácsi Csabának, Lábár Jánosnak, Wéber Ferencnek, Tapasztó Orsolyának és Balácsi Katalinnak
- **A felületelőkészítésért, a tribológiai vizsgálatokért, Raman spektroszkópiáért és az LSM-mel készült fotókért, továbbá az értékes szakmai tanácsért és közös munkáért:**
a Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Intézet munkatársainak: Andreas Kailer, Kirsten Tirier, Georg Konrath, Christian Schröder, Alexander Renz kutatóknak; Freiburg, Németország
- **A SEM felvételekért:**
Kovács Árpádnak (Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)
- **A szakmai konzultációért és a hasznos tanácsokért:**
az Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences munkatársainak: Jan Dusza, Frank Lofaj és Pavol Hvizdos kutatóknak; Kassa, Szlovákia
- **A témához kapcsolódó szakmai utakhoz és konferencia részvételekhez nyújtott anyagi támogatásért a Campus Hungary ösztöndíjnak.**

„A cikkben/előadásban/tanulmányban ismertetett kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2/A-11/1-KONV-2012-0029 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv kereitében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.”

Felhasznált irodalom

- [1] Dr. Marosné dr. Berkes Mária, Anyagtudomány, GEMTT0001M, elektronikus előadásanyag, 2011, Miskolci Egyetem, Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézet, e-learning portál, <http://edu.uni-miskolc.hu/moodle/course/view.php?id=63>
- [2] <http://www.ms-productioncompositetechnology.com>
- [3] <http://www.vxb.com>
- [4] <http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/turbo.html>
- [5] <http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/exhaust.html>
- [6] http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/gas_t.html
- [7] Dr. Marosné dr. Berkes Mária, Koncsik Zsuzsanna: Nemfémek anyagok a járműiparban: Motivációk, fejlesztési trendek, következmények, Miskolc, 2013
- [8] Ralf Riedel: Handbook of Hard Ceramic Materials
- [9] A. K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nature Materials 6, 183 - 191 (2007) , doi:10.1038/nmat1849
- [10] Tapasztó Orsolya: Szén nanoszerkeztettek adalékolt szilícium-nitrid nanokompozitok, PhD értékezés, Budapest, 2012
- [11] http://www.quirkyscience.com/wp-content/uploads/2012/05/LBL-graphene_sheet1.jpg
- [12] http://ipon.hu/_userfiles/Image/Gabriel/General/Images/graphene_layers-nagy.jpg
- [13] A.C. Neto, F. Guines, N.M. Perse: Drawing conclusions from graphene, Physics World, 19, 2006, <http://physics.bu.edu/documents/pw1106.pdf>
- [14] M.I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, Materials Today, 10 [1-2] (2007) 20.
- [15] <http://origin-ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S138824811000322X-gr1.jpg>
- [16] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj: Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, Angew. Chem. Int. Ed., 48 (42) (2009) 7752–7777.
- [17] Ch. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene J. Hone, Science 321 (2008) 385.
- [18] V.V. Cheianov, V. Fal'ko, B.L. Altshuler, The Focusing of Electron Flow and a Veselago Lens in Graphene p-n Junctions, Science 315, (2007) 1252.
- [19] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, Nano Lett. 8 (2008) 902.
- [20] Tartós hullám, HVG, 2012. augusztus 29. Internetes cikk, http://www.nanotechnology.hu/magyarul/2012/2012_09_nat_phys/2012_08_29_hvg.pdf
- [21] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, Nano Lett. 8 (2008) 902.

-
- [22] V.V. Cheianov, V. Fal'ko, B.L. Altshuler, The Focusing of Electron Flow and a Veselago Lens in Graphene p-n Junctions, *Science* 315, (2007) 1252.
 - [23] Keresztes Zs., Kálmán E., Ernst A., Székács A.: Atomierő mikroszkóp alkalmazása OWLS alapú immunszenzor felületének vizsgálatára, *BIOKÉMIA*, 28: 7–15 (2004), pp2-4
 - [24] Chen, J., Ishigami, M., Jang, C., Hines, D. R., Fuhrer, M. S., and Williams, E. D. (2007). "Printed graphene circuits". *Advanced Materials* 19
 - [25] Ponomarenko, L. A. et al. (2008). "Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots". *Science* 320 (5874): 356–8.
 - [26] Graphene transistors clocked at 26 GHz Arxiv article". *Arxivblog.com*. 2008-12-11. Retrieved 2009-08-15.
 - [27] Wang, X.; Li, X.; Zhang, L.; Yoon, Y.; Weber, P. K.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. (2009). "N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia". *Science* 324(5928): 768–71.
 - [28] Traversi, F.; Russo, V.; Sordan, R. (2009). "Integrated complementary graphene inverter". *Appl. Phys. Lett.* 94
 - [29] "European collaboration breakthrough in developing graphene". *NPL*. 2010-01-19. Retrieved 2010-02-21.
 - [30] Bourzac, Katherine (2010-02-05). "Graphene Transistors that Can Work at Blistering Speeds". *MIT Technology Review*.
 - [31] IBM shows off 100GHz graphene transistor – *Techworld.com*. *News.techworld.com*. Retrieved on 2010-12-10.
 - [32] First graphene integrated circuit". *IEEE Spectrum*. 2011-06-09. Retrieved 2011-06-14.
 - [33] Ekiz, O.O., et al. (2011). "Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide". *ACS Nano* 5 (4): 2475–2482.
 - [34] Ekiz, O.O., et al. (2011). "Supporting information for Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide". *ACS Nano* 5 (4): 2475–2482.
 - [35] Wang, X.; et al. (2007). "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells". *Nano Letters* 8 (1): 323–7.
 - [36] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M (2008). "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material". *Nat Nanotechnol* 3
 - [37] Wang, Yu et al. (2009). "Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices". *Applied Physics Letters* 95
 - [38] Wu, J.B.; et al. (2010). "Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes". *ACS Nano* 4: 43.
 - [39] Matyba, P.; et al. (2010). "Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices". *ACS Nano* 4 (2): 637–42.
 - [40] Nair; Wu; Jayaram; Grigorieva; Geim (2012). "Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes". *Science* 335
 - [41] Waugh, Rob. "Hi-tech 'wonder material' graphene has an unexpected use – it can distill vodka at room temperature". *Daily Mail (London)*.

-
- [42] Nanoporous graphene could outperform best commercial water desalination techniques. Phys.org. Retrieved 2012-07-03.
 - [43] David L. Chandler. "A new approach to water desalination". MIT News.
 - [44] Mukhopadhyay, Prithu (2013). Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group. pp. 202–213. ISBN 978-1-4398-2779-6.
 - [45] Mukhopadhyay, Prithu (2013). Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group. p. 211. ISBN 978-1-4398-2779-6.
 - [46] "Graphene organic photovoltaics: Flexible material only a few atoms thick may offer cheap solar power". ScienceDaily. July 24, 2010.
 - [47] Walker, Sohia. (2010-08-04) Use of graphene photovoltaics as alternate source of energy|Computer Talks. Comptalks.com. Retrieved on 2010-12-10.
 - [48] inhabitat.com cooperating with ICFO (Institute of Photonic Sciences)(2013-04-03)
 - [49] Dan, Yaping; Lu, Ye; Kybert, Nicholas J.; Luo, Zhengtang; Johnson, A. T. Charlie (4 2009). "Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors". Nano Letters 9 (4): 1472–1475.
 - [50] Barone, V., Hod, O., and Scuseria, G. E. (2006). "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons". Nano Lett. 6 (12): 2748–54. Bibcode:2006NanoL...6.2748B. doi:10.1021/nl0617033. PMID 17163699.
 - [51] Han., M.Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., and Kim, P. (2007). "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons". Phys. Rev. Lett. 98 (20): 206805. arXiv:cond-mat/0702511. Bibcode:2007PhRvL..98t6805H. doi:10.1103/PhysRevLett.98.206805.
 - [52] Nihar Mohanty, David Moore, Zhiping Xu, T. S. Sreeprasad, Ashvin Nagaraja, Alfredo A. Rodriguez and Vikas Berry (2012). "Nanotomy Based Production of Transferrable and Dispersible Graphene-Nanostructures of Controlled Shape and Size". Nature Communications 3: 844.
 - [53] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen & Roman Fasel (2010). "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons". Nature 466 (7305): 470.
 - [54] Wang, Z. F., Shi, Q. W., Li, Q., Wang, X., Hou, J. G., Zheng, H., et al. (2007). "Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device". Applied Physics Letters 91 (5): 053109. Bibcode:2007ApPhL..91e3109W. doi:10.1063/1.2761266.
 - [55] Carbon-Based Electronics: Researchers Develop Foundation for Circuitry and Devices Based on Graphite March 14, 2006
 - [56] Lemme, M. C. et al. (2007). "A graphene field-effect device". IEEE Electron Device Letters 28
 - [57] Bullis, K. (2008-01-28). "Graphene Transistors". Cambridge: MIT Technology Review, Inc. Retrieved 2008-02-18.
 - [58] Echtermeyer, Tim. J. et al. (2008). "Nonvolatile Switching in Graphene Field-Effect Devices". IEEE Electron Device Letters 29

-
- [59] Sordan, R.; Traversi, F.; Russo, V. (2009). "Logic gates with a single graphene transistor". *Appl. Phys. Lett.* 94
 - [60] Fiori G., Iannaccone G., "On the possibility of tunable-gap bilayer graphene FET", *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 30, 261 (2009)
 - [61] Fiori G., Iannaccone G., "Ultralow-Voltage Bilayer graphene tunnel FET", *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 30, 1096 (2009)
 - [62] Lin et al.; Dimitrakopoulos, C; Jenkins, KA; Farmer, DB; Chiu, HY; Grill, A; Avouris, P (2010). "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene". *Science (Science)*327 (5966): 662.
 - [63] Ink-Jet Printed Graphene Electronics. Cornell University Library. Retrieved on 2011-29-11.
 - [64] Kawano, Yukio (2013). "Wide-band frequency-tunable terahertz and infrared detection with graphene".*Nanotechnology* 24
 - [65] "Radical new graphene design operates at terahertz speed". KurzweilAI.
 - [66] Britnell, L.; Gorbachev, R. V.; Geim, A. K.; Ponomarenko, L. A.; Mishchenko, A.; Greenaway, M. T.; Fromhold, T. M.; Novoselov, K. S. et al. (2013). "Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors".*Nature Communications* 4
 - [67] Wang, H.; Nezich, D.; Kong, J.; Palacios, T. (2009). "Graphene Frequency Multipliers". *IEEE Electr. Device. L.* 30
 - [68] D. Cricchio, P. P. Corso, E. Fiordilino, G. Orlando, and F. Persico (2009). "A paradigm of fullerene". *J. Phys. B* 42
 - [69] Liu, Ming; Yin, Xiaobo, Ulin-Avila, Erick, Geng, Baisong, Zentgraf, Thomas, Ju, Long, Wang, Feng, Zhang, Xiang (8 May 2011). "A graphene-based broadband optical modulator". *Nature* 474
 - [70] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960111001083>
 - [71] <http://iopscience.iop.org/0957-4484/23/45/455106>
 - [72] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim (2008). "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene". *Science* 320
 - [73] S. Eigler (2009). "A new parameter based on graphene for characterizing transparent, conductive materials". *Carbon*47
 - [74] Qizhen Liang, Xuxia Yao, Wei Wang, Yan Liu, Ching Ping Wong. (2011). "A Three-Dimensional Vertically Aligned Functionalized Multilayer Graphene Architecture: An Approach for Graphene-Based Thermal Interfacial Materials". *ACS Nano* 5
 - [75] Stoller, Meryl D.; Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S. Ruoff (2008). "Graphene-Based Ultracapacitors" (PDF). *Nano Lett* 8 doi:10.1021/nl802558y.PMID 18788793.
 - [76] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am301782h>
 - [77] <http://jes.ecsdl.org/content/159/6/A752.abstract>
 - [78] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja301586m>

-
- [79] <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/faster-and-cheaper-process-for-graphene-in-liion-batteries>
 - [80] "Straintronics: Stanford engineers create piezoelectric graphene". Stanford University. Retrieved 16 April 2012.
 - [81] Ong, M.; Reed, E.J. (2012). "Engineered Piezoelectricity in Graphene". ACS Nano 6 (2): 1387–94.
 - [82] Mohanty, Nihar; Vikas Berry (2008). "Graphene-based Single-Bacterium Resolution Biodevice and DNA-Transistor – Interfacing Graphene-Derivatives with Nano and Micro Scale Biocomponents". Nano Letters 8 (12): 4469–76.
 - [83] Xu, M. S. Xu; D. Fujita and N. Hanagata (2009). "Perspectives and Challenges of Emerging Single-Molecule DNA Sequencing Technologies". Small 5 (23): 2638–49.
 - [84] O. Tapasztó, P. Kun, F. Wéber a, G. Gergely, K. Balázs, J. Pfeifer, P. Arató, A. Kidari, S. Hampshire, C. Balázs: Silicon nitride based nanocomposites produced by two different sintering methods, Ceramics International 37 (2011) 3457–3461
 - [85] http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=hot_isostatic_pressing.png
 - [86] http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=spark_plasma_sintering.png
 - [87] High-Tech Sintering Salvatore Grasso Ph.D. and Mike Reece June 1, 2012
 - [88] Spark Plasma Sintering Robert Aalund, Business, Development Manager, Thermal Technology LLC, Elgin, Ill.
 - [89] Bakos F.: Idegen szavak és kifejezések szótára, Akadémiai kiadó, 1984.
 - [90] Valasek I.: Tribológiai kézikönyv, Tribotechnik kft, 1996.
 - [91] Kiss J.: Si₃N₄ alapú kerámiák mechanikai és tribológiai vizsgálata, Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Miskolc, 2002, diplomamunka, pp65
 - [92] ASM Handbook: Metals Properties and Performance Collection, 1998 ASM International.
 - [93] Fisher T E., Tomizawa H.: Wear of Materials, 1985, ASME, 1985, pp. 22-32.
 - [94] Koncsik Zs., Si₃N₄ nano-kompozitok tribológiai vizsgálat, Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Miskolc, 2007, diplomamunka
 - [95] Zsidai, L.: Műszaki polimerek tribológiai kutatása különböző rendszerekben, Doktori (Ph.D.) értekezés, Szent István Egyetem, Gödöllő, 2005
 - [96] <http://www.metaux.ulg.ac.be/metaux/uploads/Pin1.png>
 - [97] ISO 20808:2004 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method
 - [98] Maros, Zs. A 2D és 3D felületgeometriai jellemzők alkalmazása kerámiák és keramikus rétegek tribológiai vizsgálatakor, szóbeli előadás, OATK 2013. október 13-15. Balatonkenese
 - [99] http://ej.iop.org/images/0957-0233/23/10/105601/Full/mst430231f1_online.jpg

-
- [100] Marosné Berkes M., Szilágyiné Biró A., Kerekes, G., Koncsik, Zs.: Mikroszkópos vizsgálatok, gyakorlati segédlet, 2013., elektronikus jegyzet, Miskolci Egyetem,
- [101] Marosné Berkes Mária, Si₃N₄ kerámiák tribológiai viselkedésének jellemzése, szóbeli előadás, OATK 2013. október 13-15. Balatonkenese
- [102] http://www.sae.org/dlymagazineimages/5524_5220_ART.jpg
- [103] Műszeroldal: Konfokális mikroszkópia, http://www.muszeroldal.hu/measurenotes/konfok_elm.pdf
- [104] http://hu.wikipedia.org/wiki/Konfok%C3%A1lis_p%C3%A1l%C3%A1z%C3%B3_mikroszk%C3%B3p
- [105] <http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/felmi/research/Scanning%20Electron%20Microscopy/Principles%20of%20SEM>
- [106] <http://lrg.elte.hu/ffi-muszerkozpont/raman/altalanos>
- [107] <http://www.kfki.hu/elftvakuum/pub/wplazma/plaz626.htm>
- [108] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. J Chem Phys. 1970;53:1126–30.
- [109] Ramirez, C., Osendi, I. M.: Characterization of graphene nanoplatelets-Si₃N₄ composites by Raman spectroscopy, Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), CSIC, Campus Cantoblanco, Madrid 28049, Spain Received 10 May 2012; accepted 14 September 2012
- [110] <http://www.sasovits.hu/anyag/kemenyseg/vickers/vickers.htm>
- [111] Varga, F., Tóth, L., Pluinage, G.: Anyagok károsodása és vizsgálatai különböző üzemi körülmények között, Miskolc, 1999
- [112] M. B. Maros, M. B. Kocsis: Nemfémek anyagok mechanikai anyagvizsgálatának tapasztalatai, Anyagok Világa, II. évfolyam 1. szám 2002. szeptember Volume 3 - No 1 – szept. 2002. ISSN 1586-0140, online elérhetőség: http://www.materialworld.unimiskolc.hu/tartalom/2002/szept/Marosn_Kocsisn.htm
- [113] Kun, P., Tapasztó, O., Weber, F., Balázs, Cs., 2011 Ceramics International 38 (2012) 2011, pp211–216
- [114] Hvizdoš, Dusza, Balázs, Acta Metallurgica Slovaca– Conference, Vol. 3, 2013, p. 276-281