



**Miskolci Egyetem**  
**Gépészmérnöki és Informatikai Kar**



## **TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT**

### **$\text{Si}_3\text{N}_4$ /MLG kerámia nanokompozitok mikro-makro szintű integrált tribológiai vizsgálata**

**Németh Alexandra Kitti**  
II. éves MSc gépészmérnök hallgató

**Tervezésvezető:**

Dr. Marosné dr. Berkes Mária  
egyetemi docens

**Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet**

Miskolc  
2014

# Tartalomjegyzék

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1..Irodalom feldolgozás .....                                                                             | 8  |
| 1.1. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> műszaki kerámiák főbb tulajdonságai és jellegzetes alkalmazásai ..... | 8  |
| 1.2. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámiák teljesítőképességének növelése .....                       | 10 |
| 1.2.1. A teljesítmény növelése az összetétel módosításával, kompozitok alkalmazásával .....               | 11 |
| 1.2.1.1. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámiák anyagszerkezeti sajátosságai .....                       | 11 |
| 1.2.1.2. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kompozitok kopásálló alkalmazásokra .....                         | 12 |
| 1.2.1.3. A grafén, mint erősítőfázis sajátosságai és alkalmazása kerámia kompozitokban .....              | 13 |
| 1.2.2. Az anyagszerkezet módosítása, technológia fejlesztés .....                                         | 15 |
| 1.2.2.1. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámiák hagyományos gyártási eljárása .....                    | 15 |
| 1.2.2.2. Új szinterelési eljárás: a szikraplazma szinterelés (SPS) .....                                  | 16 |
| 1.3. A kerámiák kopása és vizsgálati módszerei .....                                                      | 19 |
| 1.3.1. A kopás fogalma, jelensége .....                                                                   | 20 |
| 1.3.2. A kopási modellek és mechanizmusok .....                                                           | 20 |
| 1.3.2.1. A csúszás .....                                                                                  | 23 |
| 1.3.3. Kerámiák kopása .....                                                                              | 24 |
| 1.3.3.1. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámiák kopásának sajátosságai .....                           | 26 |
| 1.3.3.2. SiC kopási folyamatának jellemzői .....                                                          | 27 |
| 1.3.3.3. A tribokémiai mechanizmus .....                                                                  | 29 |
| 1.3.4. A tribológiai vizsgálatok .....                                                                    | 30 |
| 1.3.4.1. Érintkezési feszültség .....                                                                     | 32 |
| 1.3.5. A ball-on-disc vizsgálatok elve .....                                                              | 34 |
| 1.3.6. Kerámiák kopásvizsgálatára vonatkozó szabványok .....                                              | 34 |
| 1.3.6.1. A próbatestek felületének előkészítése .....                                                     | 36 |
| 1.3.7. A tribológiai vizsgálatok kiegészítő vizsgálati módszerei .....                                    | 38 |
| 1.3.7.1. Profilometriai vizsgálatok .....                                                                 | 38 |
| 1.3.7.2. Kopási mérőszámok meghatározása .....                                                            | 42 |
| 1.3.7.3. Mikroszkópos vizsgálatok .....                                                                   | 43 |
| 1.3.7.4. Mechanikai vizsgálatok .....                                                                     | 45 |
| 1.4. A témaválasztás aktualitása, a dolgozat megválaszolandó kérdései .....                               | 47 |
| 2..Kísérleti munka .....                                                                                  | 48 |
| 2.1. Vizsgált próbatestek gyártási eljárása és összetétele .....                                          | 48 |
| 2.1.1. A polírozott minták érdességi jellemzői és azok információtartalma .....                           | 53 |
| 2.1.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok .....                                                                  | 55 |
| 2.1.3. A mechanikai vizsgálatok eredményei .....                                                          | 57 |

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2. Tribológiai vizsgálatok.....                                           | 58 |
| 2.2.1. Ball-on-disc vizsgálatok.....                                        | 59 |
| 2.2.2. A súrlódási együtthatók elemzése.....                                | 62 |
| 2.2.3. A kikopott térfogat és az abból származtatott kopási jellemzők ..... | 65 |
| 2.2.3.1. Fajlagos kopási sebesség .....                                     | 65 |
| 2.2.3.2. A dimenziótlan kopási tényező .....                                | 66 |
| 2.2.4. A kopásnyomok morfológiai vizsgálata.....                            | 68 |
| 2.2.4.1. Optikai mikroszkópos vizsgálatok.....                              | 68 |
| 2.2.4.2. A pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek elemzése ..... | 71 |
| 3..Összefoglalás.....                                                       | 75 |
| Köszönetnyilvánítás .....                                                   | 75 |
| Felhasznált irodalom .....                                                  | 78 |

## Bevezetés, célkitűzés

Napjainkban minden anyagcsoportban így a kerámiáknál is újabb és újabb anyagok jelennek meg, amelyek új területeket nyitnak meg az anyagtudományi- és anyagtechnológiai kutatásokban. A műszaki kerámiák egyik legelterjedtebb és legkiválóbb képviselője a szilíciumnitrid, amely a többi kerámia közül kitűnik nagy szilárdságával, jó szívósságával, keménységével, kopásállóságával és hőállóságával. Előnyös tulajdonságai miatt elterjedten használják szerkezeti és szerszámanyagként, például motoralkatrészek, turbinalapátok, forgácsoló lapkák, csapágyak, kipufogó szelepek, motortéri alkatrészek, turbófeltöltők is készülnek belőle. Ezekben az alkalmazásokban elsősorban koptató igénybevételnek van kitéve. Az ilyen termékek teljesítőképességének növelése elsősorban a kopásállóság további javítására irányul.

A kerámiák kopásállóságának fokozására számtalan eljárás létezik. Az elsőgenerációs fejlesztések a monolitikus kerámiák mechanikai tulajdonságainak javítását célozták, pl. a szemcseméret csökkentése, az alapanyag tisztasági fokának növelése, a termékek porozításának csökkentése révén. A legjobb minőségű műszaki kerámiák előállítására hagyományosan a melegsajtolás vagy meleg izosztatikus sajtolás módszerét alkalmazzák, amelyekkel a monolitikus kerámiák teljesítőképessége hatékonyan már nem növelhető. Egyes újabb gyártási eljárásokkal viszont olyan új, sajátos anyagszerkezetek is előállíthatók, amelyek egy adott felhasználás szempontjából előnyösebb tulajdonságokat biztosítanak. Ilyen korszerű, gazdaságos és környezetbarát technológia a szikraplazma szinterelés. Az anyagfejlesztések másik lehetséges iránya a minél inkább testreszabott tulajdonságú kompozitok előállítása. Ebben a vonatkozásban ma a legígéretesebb anyagok a nanofázisokkal erősített kompozitok.

Dolgozatom központi témája a többrétegű grafénnel (multilayer graphene: MLG) adalékolt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú nanokompozitok tribológiai teljesítőképességének növelése. Munkám célkitűzése különböző összetételű, két különböző gyártási eljárással – meleg izosztatikus sajtolással és szikraplazma szintereléssel – előállított  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /MLG nanokompozitok kopási viselkedésének összehasonlítása. Dolgozatom első részében áttekintem a témával kapcsolatos hazai és nemzetközi szakirodalmat, a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák és nanokompozitok jellegzetes anyagszerkezetét, mechanikai tulajdonságait, hagyományos, illetve újszerű gyártási eljárásait. A kopási folyamatok elemzéséhez áttekintem a kopási jelenségek alapvető fogalmait, a tribológiai rendszerek jellemzőit, és a kerámiák kopásának sajátosságait továbbá kopásvizsgálataikra leggyakrabban alkalmazott ball-on-disc elvű vizsgálati eljárást és a kopásvizsgálatokhoz kapcsolódó kiegészítő mérési módszereket.

Kísérleti munkám keretében a különböző gyártású és összetételű  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /MLG nanokompozitok kopását egy UNMT-1 típusú korszerű moduláris anyagvizsgáló berendezésen ball-on-disc vizsgálatok segítségével tanulmányoztam, amelynek során elemeztem az összetétel (MLG adalék), a gyártási eljárás (HIP és SPS) és a súrlódópár anyagának (SiC és  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) hatását a vizsgált kerámia tribológiai teljesítőképességére.

A téma újdonságértékét részben a vizsgált kompozit adalékának típusa, azaz a többrétegű grafén használata, részben az alkalmazott gyártási eljárás, a szikraplazma szinterelés adja. Az elvégzett elméleti és kísérleti kutatómunka a vizsgált anyag tribológiai viselkedésének sajátosságaira vonatkozóan számos új megfigyelésre és következtetésre adott lehetőséget, amelyek hozzájárulhatnak, hogy a kopásálló szilíciumnitrid kompozit kerámiák előállítási módszereit hatékonyabbá és gazdaságosabbá tegyük, teljesítőképességüket tovább növeljük.

## 1. Irodalom feldolgozás

A szakirodalmi áttekintés célja kísérleti kutatómunka elméleti háttérének megismerése és részletes célkitűzésének megfogalmazása. Ennek érdekében először tanulmányozom a vizsgált anyag anyagszerkezetét, mechanikai és fizikai tulajdonságait, lehetséges felhasználási módjait és szokásos gyártási eljárását. Ezt követően bemutatom az előállítás egy lehetséges új módszerét, amelynek kopásállóságra gyakorolt hatását kívánom vizsgálni. A vizsgálandó károsodási mód, azaz a kopás jelenségének és általános jellemzőinek bemutatása után ismertetem a kerámiák kopási viselkedésének sajátosságait, az alkalmazni kívánt kopásvizsgálati módszert és a károsodás elemzéséhez jellemzően használt kiegészítő vizsgálatokat.

### 1.1. $\text{Si}_3\text{N}_4$ műszaki kerámiák főbb tulajdonságai és jellegzetes alkalmazásai

Szerkezeti kerámiának szokás nevezni azokat, amelyek nagy szilárdságúak és teherviselő szerkezetekben kerülnek felhasználásra. A leggyakrabban alkalmazott három szerkezeti kerámia az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és a  $\text{SiC}$ .

A nitridkerámiák közé tartozó  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kiemelkedik a többi műszaki kerámia közül kopásállóságával, hősokkállóságával és hőstabilitásával.

Legfontosabb tulajdonságai a következők [1]:

- 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:  $3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ;
- Hővezetés:  $35 \text{ W}/(\text{m K})$ ;
- Fajhő:  $800 \text{ J}/(\text{kg K})$ .

Előnyös tulajdonságait már 20. század közepén felismerték, amikor belsőégésű motorokban használt ki előnyös tulajdonságait. Az autóipari alkalmazását Nissan 1985-ben kezdte el, amikor elkészítette első szilíciumnitridből készült turbófeltöltőjét. Ezt követően felfedezték, hogy előnyös tulajdonságainak kiválóan funkcionálhat a rakétákba való beépítéskor is. Az első teljesen tömör, pórusmentes, melegen sajtolt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiákat 1961-ben állították elő.

Ebből az anyagból készítik a legkiválóbb kipufogó szabályozó szelepeket, csapágyakat szelep-rendszerek, motortéri elektromos szerkezeti és zajcsökkentő elemeket, szenzorokat, fűvókákat és katalizátorokat a repüléstechnikában, továbbá gázturbinák szerkezeti elemeit (ld. 1. ábra). A kerámia alkatrészek alkalmazása igen hatékony a motorok teljesítmény növelése és a szennyezőanyag-kibocsátás csökkentése szempontjából, aminek elsődleges oka a kerámiák által elviselhető nagyobb égési hőmérséklet.

Kis súrlódási együtthatójuk, a többi kerámiához képest kis rugalmassági modulusuk, kis sűrűségük és kicsiny gördülési ellenállásuk lehetővé teszi nagy hőmérsékleten üzemelő, kenőanyagok nélküli csapágyakba való beépítésüket. Oxidáló közegben csak

kis nyomásig stabil a szilíciumnitrid, levegőn könnyedén képződik a felületén szilícium-oxid réteg. Ez a réteg védi meg az anyagot a későbbi oxidációtól, amennyiben ez eltávolításra kerül például koptató igénybevétel esetén viszonylag rövid idő alatt újra oxidréteg képződik.

Előnyös tribológiai tulajdonságaiknak köszönhetően a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák kiválóan működnek abrazív igénybevételnek kitett közegben is, pl. olajfúró gépek alkatrészeként, vákuum-szivattyúkban, illetve fogászati fúrókban [2, 3].



1. ábra. Szilíciumnitridből készült alkatrészek (turbinaalkatrészek, csúszó és gördülőemelek, gépkocsi turbófeltöltőjének forgórésze,) [4, 5, 6, 7]

A hegesztéstechnológiai alkalmazásokban a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mint a VFI eljárásához használt fűvókák alapanyaga kerül előtérbe. Ezek a kerámia fűvókák jóval nagyobb élettartammal rendelkeznek, mint fém társaik, ritkábban szorulnak cserére vagy tisztításra. Ez elsősorban azért is fontos, mert ahhoz, hogy a gáz állandó áramlását a fűvóka biztosítani tudja, az alkalmazott fűvókának minden esetben tisztának kell maradnia. Ugyanezen okok miatt készítenek plazmahegesztéshez fűvókákat kerámia anyagból [8].



2. ábra.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ből készült VFI fűvókák [9]

A különböző méretű és kialakítású pozicionáló görgőket is előszeretettel készítenek szilíciumnitridből. Hosszirányban hegesztett csövek, például fűtőberendezések és csővezetékek esetén alkalmazzák ezeket a görgőket, ugyanis ezek a kiegészítő eszközök

nagyban elősegítik a biztonságos hegesztést és a pontos hosszirányú varrat készítését. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  továbbító görgők alkalmazása mellett szól, hogy élettartamuk 20-30-szor nagyobb, pontosabbak és energia-hatékonyabbak, mint acél társaik. Továbbá jelentősen kisebb mértékű a felületi kopásuk. Ezen tulajdonságaik miatt alkalmazhatók olyan esetekben is, ahol extrém pontosságú varratokra van szükség [10].  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ből készülnek továbbá befogók és pozícionáló elemek, fűtőelem alkatrészek és vágóeszközök is.



3. ábra.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ből készült pozícionáló görgők [10]

A komplex alakító műveletek kivitelezéséhez napjainkban acél, WC és kerámia gördülőelemeket használnak. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kiváló termikus viselkedése, nagy szilárdsága és keménysége, szívóssága által jobb termékminőséget garantál mind meleg-, mind hidegalakító eljárások esetén, rozsdamentes acél, titán és alumínium megmunkálásakor akár 1050 °C-ig terjedő hőmérsékleteken is [11].



4. ábra.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiából készült hengerek alakító műveletekhez [11]

A szilíciumnitrid kerámiák fentiekben bemutatott alkalmazási példáinak közös vonása, hogy mindegyiknél rendkívül fontos felhasználói tulajdonság a kopásállóság. Ez általában a legtöbb műszaki kerámiára is elmondható.

Várható élettartamuk, hasznos üzemidejük és a kopásos igénybevétellel szembeni ellenállásuk megítélése, és becslése érdekében ezért nagyon fontos, hogy minél részletesebb ismeretünk legyen a kerámiák, köztük a szilíciumnitrid kerámiák kopási tulajdonságaira vonatkozóan [11, 12].

## 1.2. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák teljesítőképességének növelése

Az előzőekben láttuk, hogy a szilíciumnitrid kerámiák rendkívül jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek és kopási tulajdonságaik is kedvezőek, ami jellegzetes, széleskörű kopásálló felhasználásukat indokolja. Ezekben az alkalmazásokban a teljesítőképesség további növelése, azaz a kopásállóság további fokozása érdekében alkalmazható módszereket kell áttekintenünk.

A tulajdonságok javítására irányuló anyagfejlesztés két legfontosabb iránya az összetétel, illetve az anyagszerkezet módosítása. Az előbbi érinti az alapanyag kémiai összetételének változtatását illetve összetett anyagok alkalmazásának vizsgálatát, az utóbbi esetben pedig elsősorban az anyagszerkezetet alapvetően meghatározó gyártási eljárások kapcsán elképzelhető fejlesztési lehetőségeket kell számba vennünk.

A továbbiakban a szilíciumnitrid kerámiák anyagfejlesztésének e két jellegzetes irányával foglalkozom. A fejlesztési lehetőségek tárgyalása során az összetétel módosítási lehetőségeinek vizsgálatakor röviden áttekintem a vizsgált anyag alapvető anyagszerkezeti sajátosságait és az ezen a téren napjainkban leginkább jellemző anyagfejlesztési irányokat, amelyek egyértelműen a kompozitok alkalmazása irányába mutatnak. Ezért itt a fejlesztés legígéretesebb irányaként a jellegzetes szilíciumnitrid alapú kompozitokkal foglalkozom.

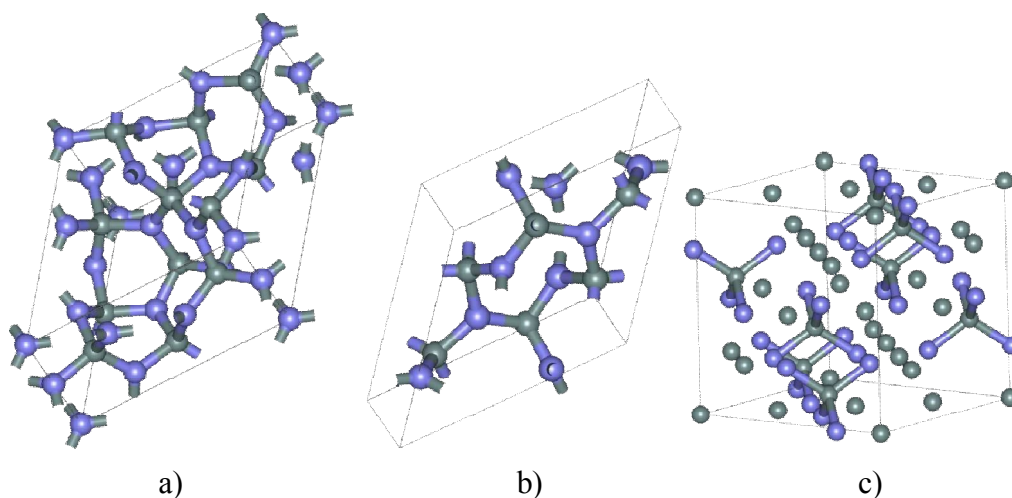
A gyártástechnológiai fejlesztésekkel elérhető anyagszerkezeti módosítások során először szintén a meglévő, hagyományosan alkalmazott előállítási módszereket tekintem át, majd megvizsgálom, hogy vannak-e olyan más előállítási lehetőségek, amelyek új típusú anyagszerkezetet és ezáltal jobb kopási tulajdonságokat biztosíthatnak.

### 1.2.1. A teljesítmény növelése az összetétel módosításával, kompozitok alkalmazásával

#### 1.2.1.1. $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák anyagszerkezeti sajátosságai

A Si és a N atomok rövidtávú rendezettségét tetraéderes koordináció jellemzi. Az  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hosszútávú rendezettsége szerint háromféle kristályszerkezetű lehet. A legismertebb és a szokásos körülmények között gyártható polimorf változatai (ld. 5. ábra) a hexagonális  $\beta$ - , a trigonális  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  és a gyakorlatban kevésbé alkalmazott  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [13].

A  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  abab rétegződésű, míg az  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  abcd rétegekből épül fel. Az utóbbi keménysége nagyobb: 17-19 GPa, míg törési szívóssága kisebb: 4-5 MPa·m<sup>1/2</sup>, a  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  esetén pedig ezek ellenkezője igaz: HV=12-16 GPa,  $K_{Ic}$ =6-10 MPa·m<sup>1/2</sup>.



5. ábra. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  polimorf móduslatainak szerkezete [14]  
a) trigonális  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és b) hexagonális  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ; c) köbös  $\gamma$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$

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 [15]. A  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  termodinamikai szempontból stabilabb, ezért a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ből készült alkatrészek, eszközök többnyire ezt a fázist tartalmazzák, habár a gyártáshoz használt kiinduló por  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázisú.

A  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  a szilíciumnitrid legkevésbé ismert módosulata. Gyakran  $\epsilon$  módosulatként is nevezik a szakirodalomban és szerkezete megegyezik a bór-nitridével. Ennek az allotróp módosulatként a keménysége elérheti a 32-35 HV-t. Előállítása nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson laboratóriumi körülmények között történik [16].

#### *1.2.1.2. $\text{Si}_3\text{N}_4$ kompozitok kopásálló alkalmazásokra*

A kerámia alapú kompozitok előállításának igénye napjainkban több szempontból is szükségszerűnek mondható, mivel az anyagok teljesítőképességével szembeni elvárások a technika fejlődésével egyre inkább növekednek, így egyre speciálisabb elvárásokat támasztunk egy-egy anyaggal szemben. Ezeknek a folyamatosan növekvő igényeknek a kielégítése egynemű anyagokkal már nehezen oldható meg, ezért az anyagfejlesztések legdinamikusabban fejlődő iránya az egyre nagyobb, vagy különleges követelményeknek való megfelelés érdekében a társított anyagok, azaz kompozitok fejlesztése. Igaz ez a kopással szembeni ellenállás javítására, és a komplexen fellépő mechanikai, termikus és egyéb hatásokkal szembeni ellenálló képesség növelésére vonatkozóan is.

A szilíciumnitrid kompozitokban alkalmazott erősítőfázisok anyagminőségüket és hatásukat tekintve rendkívül változatosak lehetnek, amelyekre az alábbi felsorolás ad néhány példát [17]:

- SiC: mechanikai tulajdonságok javítása, a másodlagos fázis szemcseméretének befolyásolása
- Elemi C módosulatok: Mechanikai tulajdonságok, tribológiai viselkedés módosítása, elektromos és termikus tulajdonságok javítása
- Grafit: szemcschatármenti fázisok, fázisátalakulások módosítása befolyásolása, tribológiai viselkedés javítása,
- Szén nanocsövek: elektromos vezetőképesség biztosítása, hőállóság javítása, modulus növelése, szilárdság, törési szívósság, keménység stb. növelése,
- Grafén: törési szívósság, kopásállóság, elektromos vezetőképesség javítása
- SiAlON-t képező fázisok, pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{SiO}_2$ : hősokkállóság és termikus fáradással szembeni ellenállás fokozása
- $\text{MoSi}_2$ : szilárdsági tulajdonságok (főként szívósság) és az elektromos vezetőképesség befolyásolása
- TiN: hősokkállóság, hajlítószilárdság, törési szívósság fokozása
- BN: mechanikai tulajdonságok javítása
- $\text{SiO}_2$ : kisebb dielektromos állandó biztosítása
- SiBC: kis dielektromos állandó, hajlítószilárdság és törési szívósság fokozása

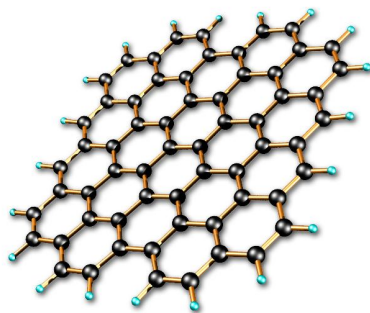
Ezek közül a szerkezeti és szerszáanyag céljára történő felhasználásokban a szilíciumnitrid alapú kompozit kerámiák elsődleges adalékanyagai a különféle karbon származékok – pl. egy- és többfalú karbon nanocsövek, grafén, grafit, karbon szálak [18].

A különféle szilíciumnitrid/karbon kompozitok kifejlesztésének elsődleges célja a kerámia mátrixanyag kedvező termikus, szívóssági és kopásállósági jellemzőinek maximális kihasználása ötvözve a karbon származékok sajátosságainak hasznosítása mellett, mint pl. az elektromosan vezető kerámiák előállítása (így bonyolult szerkezetű anyagok szikraforgácsolással is előállíthatóvá válnak), szilárd fázisú kenőanyag biztosítása csúszó felületeknél, továbbá új, kedvezőbb tulajdonságú (keményebb, kopásállóbb) fázisok, pl. SiC létrehozása a nagy hőmérsékletű szinterelés közben. A nanokristályos C fázisok adagolása javíthatja a kerámiák gyakorlatilag kicsiny húzó- és hajlítószilárdságát, illetve törési szívósságát, stb. lehetővé téve ezáltal a kerámiák újabb alkalmazási célokra való felhasználását.

A legelső és legelterjedtebben vizsgált karbon adalékok az egy- és többfalú nanocsövek voltak, amelyekről mára bebizonyosodott, hogy a felsorolt szempontok alapján alkalmazásuk kevésbé hatékony, pl. a mátrixban való diszperz eloszlásuk nehézsége miatt, továbbá előállításuk is bonyolult és költséges [19, 20, 21]. Ezért a kutatók figyelme a legutóbbi időkben az MLG adalékok felé fordult, amelyek ma a legintenzívebben vizsgált karbon adalékok. Előnyeik közé tartozik, hogy sokkal olcsóbbak, és egyszerűbben előállíthatók, mint a nanocsövek, és bár kopási viselkedésükre vonatkozóan még kevés kísérleti eredmény található a szakirodalomban, de már több publikáció is beszámolt a nagyfinomságú grafén adalékokkal kapcsolatos ígéretes eredményekről [22].

#### *1.2.1.3. A grafén, mint erősítőfázis sajátosságai és alkalmazása kerámia kompozitokban*

A grafén a szén nanoszerkezetek családjának egyik napjainkban megismert tagja. Felfedezése Andrej Konsztantyinovics Geim és Konsztantyin Szergejevics Novoszjolov orosz kutatókhoz kötődik (2004), akik munkásságát 2010-ben fizikai Nobel-díjjal jutalmazták [23].



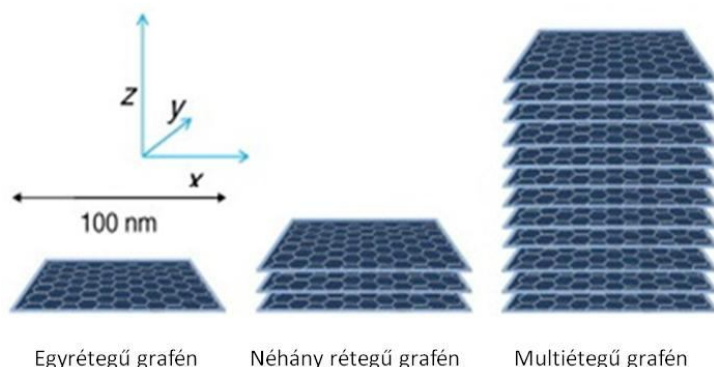
6. ábra. A grafén modellje [24]

A grafén egyetlen atom vastagságú grafitrétegnek tekinthető. Különleges mechanikai és fizikai tulajdonságaival az anyagtudomány és az elektrotechnika egyik legkutatottabb anyagává vált. A grafén eredeti definíciója mára kiterjedt az egyatomos rétegű szerkezeten túl a néhány vagy több atomi rétegű hasonló szerkezetekre is. Ez annak köszönhető, hogy az egyetlen egy síkból álló grafén előállítása meglehetősen nehézkes, sokkal egyszerűbb ún. örlési módszerrel többretegű grafént előállítani. Így

találkozhatunk a kétrétegű (*bilayer*), háromrétegű (*trilayer*), néhány rétegű (*few-layer*), illetve multirétegű (*multilayer*) grafénok fogalmával is. Néhány típust a 7. ábra szemléltet.

A grafén szerkezetét az anizotrópia, vagyis a tulajdonságok irányfüggése jellemzi. Ennek az anyagnak a síkokban található kötési 200× erősebbek az acélnál (szakítászilárdsága 130 GPa), ennek következtében a legerősebb anyag, amit valaha az emberiség létrehozott. A Young-féle rugalmassági modulusa pedig 0,5 TPa [25].

A grafén adalékolás elsődleges célja kompozitokban az elektromos vezetőképesség biztosítása. Kiválóan elektromos tulajdonságainak köszönhetően valószínűleg az elektronikai ipar fogja forradalmasítani. Ezt a tulajdonságot hasznosítják pl. elektródákban, fűtőelemekben, ellenállásokként vagy szikraforgácsoló szerszámként való alkalmazásokban.



7. ábra. Példák többrétegű grafén szerkezetekre [26]

Kutatók felfedezték, hogy a grafén hővezető képessége logaritmikusan nő a minta méretétől függően. Vagyis, minél nagyobb a minta hossza, annál nagyobb a hosszegységre eső hővezetési képessége. Ez szöges ellentétben áll a Jean Baptiste Joseph Fourier által 1822-ben leírtakkal, vagyis, hogy a hővezetési képesség olyan tulajdonság, amely a mérettől és alaktól független [27]. Ez az elmélet a grafén esetében max. azokban az esetekben helytálló, amikor a grafén részecskék mérete megközelíti a mikrométeres nagyságrendet.

Ennek az anyagnak további érdekes és forradalmi tulajdonsága, hogy ha a grafén rácsában lyukak vagy hibák keletkeznek, akkor fémek jelentében a keletkezett kristályszerkezeti hibákat az anyag spontán módon kijavítja a szomszédos atomok felhasználásával [28]. Ez a különleges tulajdonsága is új kapukat nyithat meg a jövőben az alkalmazások területén.

A felsoroltakon kívül tribológiai szempontból előnyös sajátossága, hogy kis súrlódási együtthatójának köszönhetően kiváló szilárd fázisú kenőanyagként szolgálhat. További hatása lehet kompozitokban, hogy az alapanyaggal reagálva új komplex C tartalmú erősítőfázisok keletkezhetnek.

Ha tribológiai igénybevételre szánt termékeket gyártunk a karbon származékok erősítőfázisként való felhasználásával kapcsolatos legfontosabb szempontok a következők: az alkalmazott grafén típusa, méretei, a mátrixban való eloszlása (diszperzitása), kölcsönhatása a mátrixanyaggal (pl. hatása a porozitásra). Mindezek jelentős hatással vannak a kialakuló szerkezetre és tulajdonságokra.

Az általam vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokerámiák örlési módszerrel készült többrétegű grafént tartalmaztak, amelyek hatását kopási kísérletek során értékeltem.

### 1.2.2. Az anyagszerkezet módosítása, technológia fejlesztés

Az összetétel, a kialakuló anyagszerkezet és az ezáltal meghatározott anyagtulajdonságok nagymértékben függenek attól, hogy milyen gyártási módszert választunk.

A szilíciumnitrid típusai a leggyakrabban alkalmazott gyártástechnológiai eljárás szerint a következők: *hidegsajtólást követően szinterelt* (röviden szinterelt), *melegen sajtolt* (Hot Pressed, HP), és *meleg izosztatikus sajtolással* (Hot Isostatic Pressing, HIP) készült illetve *reakció szinterelt* (Reaction Bonded, RB).

Az olyan mechanikai tulajdonságok, mint pl. a szilárdság, a keménység és a törési szívósság a kereskedelmi forgalomban kapható hideg sajtolással és azt követő szintereléssel készült  $\text{Si}_3\text{N}_4$  termékek esetén gyengébbek, mint a meleg sajtolással készült változatoknál, amelyek általában  $\text{MgO}$  vagy  $\text{Y}_2\text{O}_3$  adalékokat tartalmaznak. Ez utóbbiaknál a szinterelés közben alkalmazott nyomás közel elméleti sűrűség elérését teszi lehetővé és kiváló mechanikai tulajdonságokat eredményez. Azoknak az alakzatoknak a választéka azonban, amelyeket meleg izosztatikus sajtolással és gáznyomású szintereléssel készíthetünk korlátozott és viszonylag drágák. Ezen kívül a meleg sajtolásos eljárások hátránya, hogy a hosszú idejű hőntartás következtében a nanokerámiák finom szemcséi eldurvulhatnak, a kompozitok gyártása esetén pedig az adalékok, különösen a karbon származékok szerkezeti károsodásához, és ez tulajdonságromláshoz vezethet.

A legjobb minőségű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  termékeket melegsajtolással és meleg izosztatikus sajtolással készítik. A legfontosabb szerkezeti elvárás ilyenkor, hogy a porozitás minél kisebb legyen, mivel ez a mechanikai tulajdonságokat rontja. Amennyiben oxid adalékanyagokat adunk a kiinduló szilícium porhoz és ezt követően meleg sajtolást vagy meleg izosztatikus sajtolást alkalmazunk, akkor a porozitás csökkenthető és a mechanikai tulajdonságok is javíthatók. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  porból formázással (sajtolással) létrejött ún. nyers kerámia pórusmentesre szinterelhető, ha ritkaföldfém oxidokat és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szinterelési adalékanyagokat használunk.

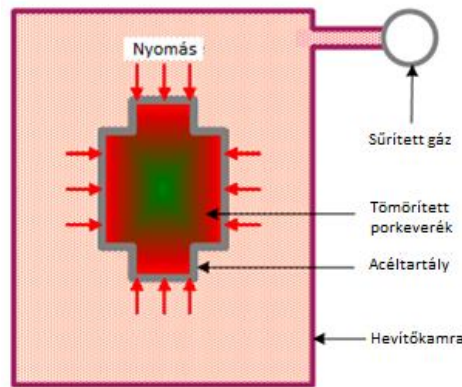
Emellett a kerámiák teljesítőképességének további növelésére, a gazdaságosság javítására egyre újabb, fejlettebb technológiák kerülnek kifejlesztésére. Egy ilyen új technológia például a *szikraplazma szinterelés* (Spark Plasma Sintering, SPS) vagyis a szikraplazma szinterelés.

A továbbiakban ezt a technológiát mutatom be és hasonlítom össze a hagyományos HIP eljárásokkal.

#### 1.2.2.1. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák hagyományos gyártási eljárása

Az igényes kivitelű, finom szerkezetű, kiváló mechanikai tulajdonságú műszaki kerámiák előállítására a gyakorlatban jelenleg egyik legelterjedtebben alkalmazott, egyidejű alakadó- és szinterelési technológia tehát a meleg izosztatikus sajtolás módszere.

A meleg izosztatikus sajtolás továbbiakban HIP eljárás során a szinterelt darabok előállítása nagy hőmérsékleten és nagy nyomáson porkohászati úton történik. Az eljárás vázlatát a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra. A meleg izosztatikus sajtolás elvi vázlata [29]

A HIP eljárás esetében a hevítő elemek indirekt módon hevítik a bélyeg, a porkeverék és a matrica által alkotott rendszert hőszugárzás, esetenként hővezetés vagy hőátadás révén [30]. A szilíciumnitrid kerámiák szinterelése gyártási eljárástól függően HP és HIP esetében 1700-1800 °C -on és 100-200 MPa nyomáson történik, 1-3 órán keresztül nagy tisztaságú nitrogén gázban, BN beágyazó por felhasználásával [31].

A monolitikus szilíciumnitrid kerámiák esetében az alapporon kívül egyéb tulajdonságjavító adalékokat pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot, valamint a diffúzió gyorsítása céljából az ún. folyadék fázisú szinterelés érdekében  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -ot,  $\text{La}_2\text{O}_3$ -ot,  $\text{SiO}_2$ -ot vagy  $\text{MgO}$ -ot adnak a kiinduló porkeverékhez. Az eljárás során az  $\alpha$ -fázisú kiinduló porból jellegzetes tús morfológiájú szívós  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  keletkezik, amely nagyobb szívósságú, mint a kiinduló fázis, ezért szívós kerámiák esetén ez a módosulat a kedvező. A  $\beta$  fázis mennyisége a szinterelés hőmérsékletével és időtartamával együttesen szabályozható [32].

A szinterelt termék mechanikai tulajdonságait a gyártási paraméterek széles skáláján változtathatjuk. meghatározó például a kiinduló por szemcsemérete, amely a legkorszerűbb kerámiákban kisebb, mint 200 nm, fontos a porszemcse alakja, amely a legkedvezőbb esetben közel gömb alakú. A kiinduló porszemcsék agglomerálódása minden esetben kedvezőtlen. A szinterelési adalékok önálló folyadékfázist képeznek a szemcsehatárokon, illetve a pórusokban. Ez részben hasznos, mivel a pórusok kitöltése révén csökken a feszültséggyűjtő helyek száma, azaz a szívósságot, szilárdságot javítja. Ugyanakkor a szemcseközi üvegfázisok, amelyek a mechanikai tulajdonságok szempontjából kisebb teherbírású helyek, ha túl nagy mennyiségben vannak jelen, a terhelhetőséget, szilárdságot csökkentő helyekké válnak.

A HIP eljárás hátránya, hogy a nagy hőmérsékletű technológiai lépcső, azaz a szinterelés viszonylag nagy időszükségletű (több óra), emiatt költséges, továbbá, a hosszú hűtési idő káros lehet a mikroszerkezetre, részben a szemcsedurválás veszélye miatt, kompozitok gyártásakor pedig az erősítőfázis lehetséges szerkezeti degradációja miatt.

#### 1.2.2.2. Új szinterelési eljárás: a szikraplasma szinterelés (SPS)

A technológia története a 1930-as években indult az Egyesült Államokból, amikor először használták az elektromos energiát szinterelésre. Ugyanebben az időben Japánban hasonló váltóárammal működő eljárást fejlesztettek ki, majd szabadalmaztatták. 1960-as években jelent meg az a technológia, amit ma szikraplasma szinterelés néven ismerünk. Azonban ez az eljárás még nem terjedt el, mivel nem volt lehetséges a technológia gyakorlatba történő átültetése, mivel hiányzott a technológia

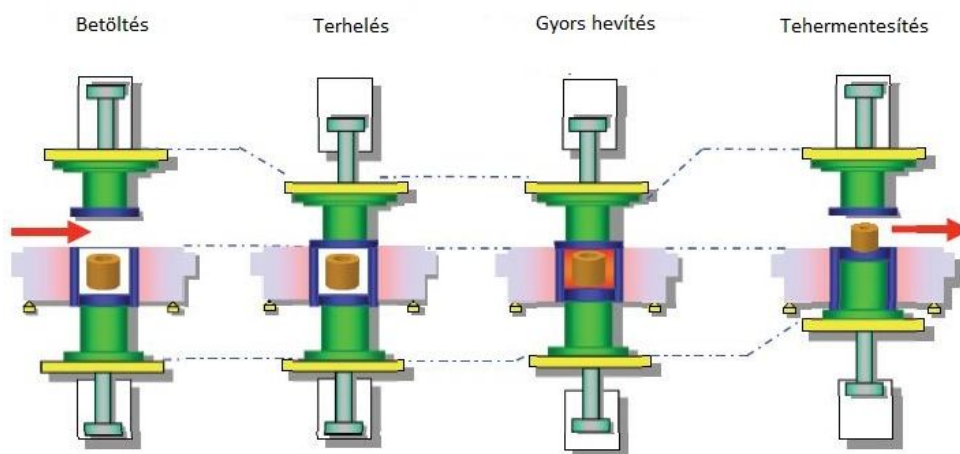
hátter, valamint kevés területen lehetett alkalmazni, mindemellett nagyon költséges eljárásnak bizonyult és alacsony hatékonysági fokkal működött. Ezen okok miatt a '70-es évek második feléig csak kevés irodalom és szakember foglalkozott ezzel a technológiával.

A technológia második generációja a '80-as évek közepe és a '90-es évek első felében került kifejlesztésre. Ezek a berendezések még kisméretű kísérleti eszközök voltak. Az SPS technológia igazi debütálása a harmadik generációs berendezések megjelenése volt. Ezek a rendszerek már nagyteljesítményű pulzáló egyenáramú generátorokkal voltak ellátva, 0,1-1MN nyomóerőt tudnak kifejteni és 2-20 kA közötti áramerősséggel működnek. Az eljárás széleskörű elismertségét akkor szerezte meg, amikor gradiens és kompozit anyagok előállítására kezdték használni. Napjainkban mind a gyártásban dolgozó mérnökök, mind a kutatók egyaránt nagy figyelmet szentelnek ennek a technológiának, amely az új szerkezetű és tulajdonságú anyagok előállításában óriási lehetőséget rejt [33, 34].

A szikraplazma szinterelés szabályozott hőmérsékleten történik, anyagminőségtől függően széles, 200-2400 °C-os hőmérséklettartományban. Egy adott termék esetében az alkalmazott szinterelési hőmérséklet jellemzően 200-500 °C-kal kisebb, mint a hagyományos szinterelési eljárásoknál. A gyártás során a porszemcsék között elektromos ívkiülés jön létre az elektromos áram hatására, ami több ezer amper erősségű is lehet. A technológiai eljárás végrehajtása – a nyomás ráadása, a felhevítés, és a nyomás fenntartása – rövid idő alatt történik meg. Egy alkatrész előállításának időtartalma átlagosan 5-25 perc között változik. A szinterelés során a viszonylag kis hőmérséklet és rövid szinterelési idő biztosítja a szemcsenövekedés és a mikrostruktúra szabályozásának lehetőségét.

Az erő (vagyis a nyomás) fontos és meghatározó szerepet játszik a részecskék növekedésének és a sűrűség végső értékének szabályozásában, ezért az SPS eljárás során az erő pontos meghatározása fontos elem a technológia eljárás hatékonyságának növelése szempontjából. Ahogy a szemcsék mozognak nyomás alatt, az erő növelésével a szikra (plazma) behatolási mélysége megsokszorozódik, különösen az elgőzölgés (lefúvatás) szakaszában. Minden esetben a túl kicsi és túl nagy nyomás is negatívan befolyásolhatja az eljárás eredményét. A nagyméretű daraboknál, ahol nagy sűrűségre törekednek, az erőt szakaszosan növelik, hogy elősegítsék az elgőzölgést (lefúvatás) és az elektromos diffúziót (itt a szikra behatolását) [35, 36].

A gyártási eljárás fázisait a 9. ábra szemlélteti:



9. ábra. Az SPS technológia lépései [37]

Az SPS eljárás jellegzetessége a rendkívül nagy termikus hatások, amely a szinterelést végző grafit önfőforma és behelyezett por alapanyag szikrahevitésének köszönhető. A technológia egyenletes hevítést biztosít a próbatest egész felületén, nagytisztaságú végterméket eredményez kellő hatékonyság mellett, így egyszerű előállítási módszert kínál a homogén, kiváló minőségű szilárd anyagok előállítására

Ennek a technológiának az előnye a többi szinterelési eljáráshoz képest, hogy alkalmazásával javíthatók a kerámiák tulajdonságai, továbbá elkerülhetőek a nem kívánt mikroszerkezeti változások, mint pl. a szemcsedurvulás. További előnye, hogy szinterelés közben új fázisok létrehozására van lehetőség, amely javíthatja az anyagok kopással szembeni ellenállását és csökkenthetik az alapanyag gyártási költségeit (pl. SiC esetén). Az SPS alkalmazásával a kiinduló por megőrizheti  $\alpha$  polimorf szerkezetét, amely egy kemény fázis és megfelelő szívósságnövelő eljárással jóval hasznosabb lehet a kopás szempontjából.

Az SPS technológia alkalmas továbbá az anyagtulajdonságok javítására, fejlesztésére és lehetővé válik a nanokerámiák nagyüzemi előállítása. Ez eddig azért is ütközött nehézségekbe, mert a hagyományos szinterelési eljárások hibákat okoztak az anyag szerkezetében. Az SPS technológia másik előnye, hogy segítségével anélkül tudjuk szinterelni az anyagokat, hogy ehhez kötőanyagot használnánk. A legtöbb hagyományos szinterelési eljárás megköveteli az előformázást és a kötőanyag használatát, továbbá néhány esetben a kötőanyag meglehetősen drága eltávolítását. A kötőanyagok jellemzően gyengítik az anyagot, mivel hajlamosak a kémiai kopásra, csökkentik a keménységet és a szilárdságot és hajlamossá teszik az anyagot az oxidációra. Azzal, hogy az SPS technológia révén elérhetővé vált a kötőanyagmentes szinterelés, az olyan termékek előállítása előtt is megnyílik az út, mint pl. a kobalt mentes wolfram-karbid, a nagy porozitású üzemanyag cellák és az optikai kerámiák.

Az SPS technológia hatékonyan tömöríti a részecskéket, ennek köszönhetően néhány fém és kerámia esetében és mindezek kompozit változatánál is elérhető akár a 100%-os elméleti sűrűség is. Ennek technológiai és fizikai hátterét az adja, hogy a minta elemi részei közötti kötések erőssége befolyásolható a nyomás és a hőmérséklet pontos szabályozásával, ezáltal az anyag porozitása jobban kontrollálható. A SPS technológia segítségével tökéletes atomi kapcsolatokat hozhatunk létre (száraz és folyadékfázisú szinterelés esetén is). További előny, hogy a kémiai kötés létrehozható azonos és nem azonos anyagok között is, noha a teljesen különböző anyagok esetén számolni kell a rétegek és az eredeti anyag közötti termikus feszültségek létrejöttével. A durva felületek közötti kötések kialakításához laza porokat használunk az erős kötés biztosítása érdekében.

A technológia segítségével lehetővé vált bonyolult geometriájú alkatrészek egylépcsős előállítása, továbbá megmunkálás nélküli (*near net shape*) és funkcionális anyagok előállítása is. Továbbá az SPS technológia 50-80 %-kal költségkímélőbb, mint a hagyományos szinterelési technológiák, elsődlegesen a nagy hevítési sebességnek köszönhetően. Néhány alkalmazási területen az SPS technológia 20x gyorsabb gyártási sebességet eredményez, mint a hagyományos eljárások.

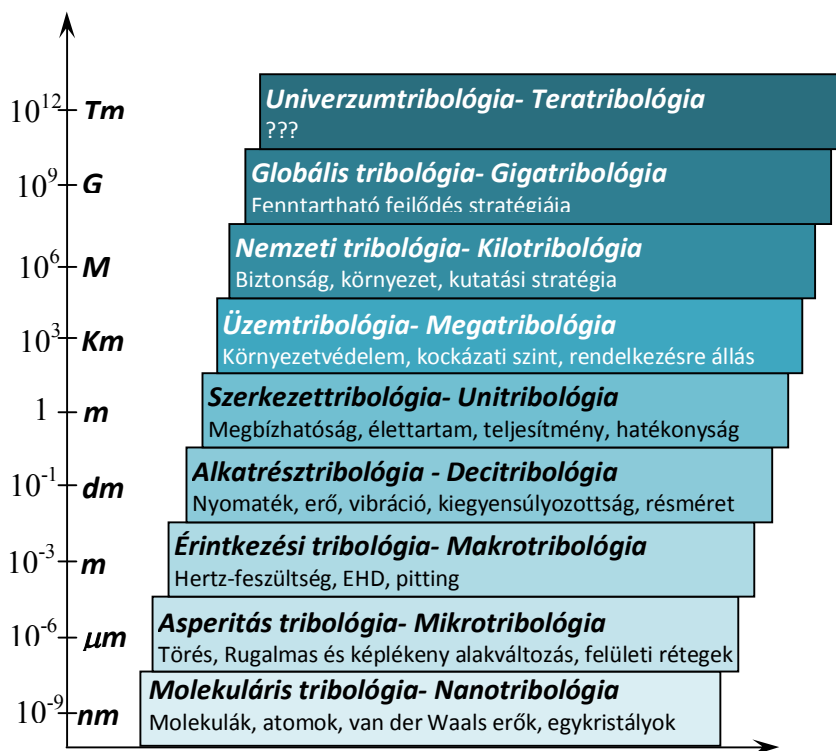
Az SPS technológia nagyon ígéretes eljárás lehet a kerámia nanokompozitok előállítása területén. Alkalmazása számos olyan előnnyel jár, amely nemcsak kiküszöböli a hagyományos gyártástechnológiák hátrányait, de fejleszt is a szinterelt anyag tulajdonságait [30, 34, 35, 38, 39, 40, 41, 42].

Az általunk vizsgált próbatestek másik csoportjának választott gyártástechnológiája a szikraplazma szinterelés volt.

### 1.3. A kerámiák kopása és vizsgálati módszerei

A tribológiai folyamatok során két felület relatív elmozdulása valósul meg, amely egyidejűleg magába foglalja a különböző nagyságrendű és típusú súrlódást, a kopást és a deformációs mechanizmusokat. A szakirodalom a tribológiai jelenségeket a paraméterek karakterisztikájával írja le, amelyek általában csak a vizsgált nagyságrendben érvényes, tulajdonságai nagyban eltérhetnek a skála megelőző vagy következő lépcsőjén. Az 10. ábra szemlélteti a tribológia nagyságrendjeit az atomi dimenzióktól kezdve, egészen a globális, univerzális dimenzióig.

- A nanotribológia vagy molekuláris tribológia a molekulák, az atomok közötti kapcsolatok között fellépő jelenségeket például a van der Waals erőket vizsgálja, vagy például az egykristályok szerkezetét.
- A mikrotribológia vagy „asperitás”-tribológia definiálása Bowden and Taylor (1950) tanulmányához köthető, amelyben a súrlódás, a kopás és adhézió jelenségét a felületi topográfia oldaláról közelítették meg. A mikrotribológia középpontjában a rugalmas és képlékeny deformáció, a törés, a roncsolódások (törmelék képződés), a tribofilm képződés és topográfiai hatások állnak.
- Makrotribológia vagy érintkezési tribológia a 20. század kezdetéhez kapcsolódó kutatásokban játszott jelentős szerepet. Ez a terület foglalkozik a fogaskerek, görgők, csapágyak érintkezési problémáival, továbbá a Hertz feszültséggel és elasztó-hidrodinamikai (EHD) kenéssel. Ehhez a területhez tartozik a szabad szemmel látható kopási mechanizmusok tanulmányozása is (pl. berágódás, pitting).
- Az alkatrész-tribológia feladatköre az olyan jellegzetes paraméterek mérése és meghatározása, amelyek az alkatrészek, szerkezeti elemek kölcsönhatásával kapcsolatosak. Ilyenek például a nyomaték, a résméret, a kiegyenlítetttség [43].



10. ábra. A tribológiai folyamatok és elemzések nagyságrendjei [43]

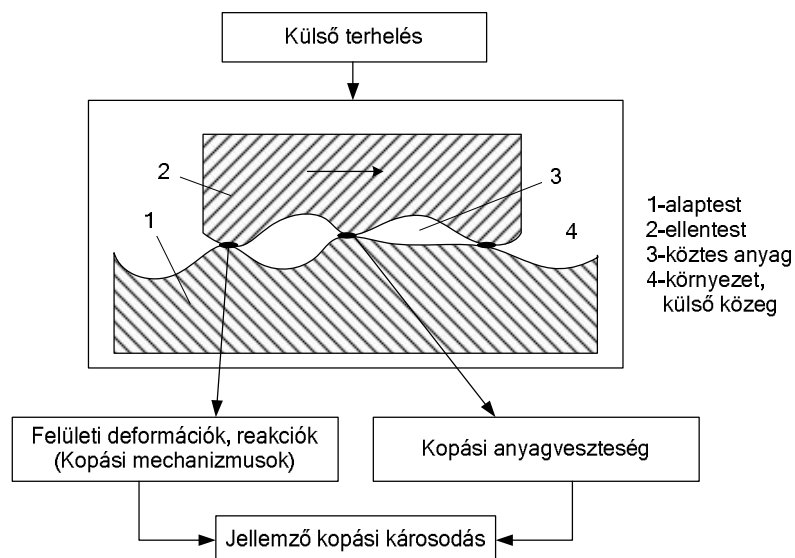
### 1.3.1. A kopás fogalma, jelensége

Az egymással kölcsönös mozgási viszonyban lévő felületeket kutató tudományág, ill. ennek eredményeit felhasználó technika a tribológia [44]. 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” [45].

A kopás szilárd testek felületén bekövetkező anyagvesztés, amelyet szilárd, cseppfolyós vagy légnemű ellentesttel, ill. közeggel való érintkezés és relatív elmozdulás okoz [46]. A relatív elmozdulás okozta igénybevétel lehet: csúszás, gördülés, ütközés, lengés, abrázió, 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, karcosodások, bemarkások, összehegedések.

A kopási folyamatot leíró tribológiai rendszer felépítését a 11. ábra illusztrálja [47]. A tribológiai rendszer jellegzetes elemei az alaptest (1), az ellentest (2), az érintkező testek közötti köztes anyag (3) és a környezeti közeg.



11. ábra A kopást okozó igénybevételek és a kopási károsodás elemeinek kapcsolata az elvi tribológiai rendszerben [47]

### 1.3.2. A kopási modellek és mechanizmusok

A kopás nem tekinthető anyagtulajdonságnak. Egy anyag kopási sebessége  $10^{-3}$  és  $10^{-10}$  mm<sup>3</sup>/Nm között változhat függően az érintkezési feltételektől, vagyis az érintkező anyagok tulajdonságaitól, az érintkezési nyomástól, a csúszási sebességtől, az érintkező felületektől, a felület érdességétől, a környezettől, a kenés meglététől és minőségétől.

A kopási sebesség állandó terhelőerő és elmozdulási sebesség mellett is változik az érintkezési folyamatok ismétlődése során. Általánosságban elmondható, hogy a kezdeti, tranziens szakaszban nagyobb értéket vesz fel, mint az állandósult szakaszban.

A kezdeti kopás és az állandósult kopás fogalmakat azért különböztetjük meg, hogy jellemezzük az ismételt érintkezések okozta kopás sebességének változását. Acél-acél érintkezési felületek kopása esetén ezt a változást az okozza, hogy a kopási mód megváltozik, az adhéziós kopást korróziós (oxidációs) kopás váltja fel. A bekopás fogalmát pedig a kerámia jelenlétében kezdeti nagy sebességű kopási folyamatok leírására használjuk.

SiC/SiC érintkező párok esetén víz jelenlétében a kopási sebesség pl.  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm értékről  $10^{-8}$  értékre csökken. Ennek oka, hogy az érdességi csúcsok lekopása következtében az érintkező felületek jobban illeszkednek. Ennek során a kezdeti stádiumban a kopást rideg mikrotörési folyamat kontrollálja, mégpedig a felületi szemcsék mikro törésének folyamata, míg a későbbi szakaszt a tribokémiai reakció. A kenőanyag jelenléte csökkenti az adhéziós kopást a felületek összetapadásának megakadályozása révén, de komplex módon hat az abrazív kopás folyamatára. Az adhéziós kopás is lehet kedvező, ha ennek hatására átmeneti réteg képződik az érintkező felületek között csökkentve a súrlódási együtthatót.

A korai szakaszban bekövetkező korróziós folyamatok, ugyancsak csökkenthetik a későbbi korróziós kopás mértékét, ha a felületek simábbá, illeszkedésük kedvezőbbé válik. Összességében tehát a kopás egy olyan összetett rendszerjelenség, amelyet ún. sokparaméteres folyamatnak tekinthetünk.

A kopási mechanizmusok tekintetében Kato szerint megkülönböztetünk mechanikai, kémiai és termikus kopást [43]. Ezek a mechanizmusok tovább oszthatók kopási módokra vagy kopástípusokra, amelyeken belül hét különböző alosztály található. A többségük kopási modellek segítségével leírható és matematikai képletek segítségével számítható a kopási sebességük, de sok kopástípus esetében még nincs megbízható kopási modell és a károsodás mértékének számszerűsítése is nehézségekbe ütközik.

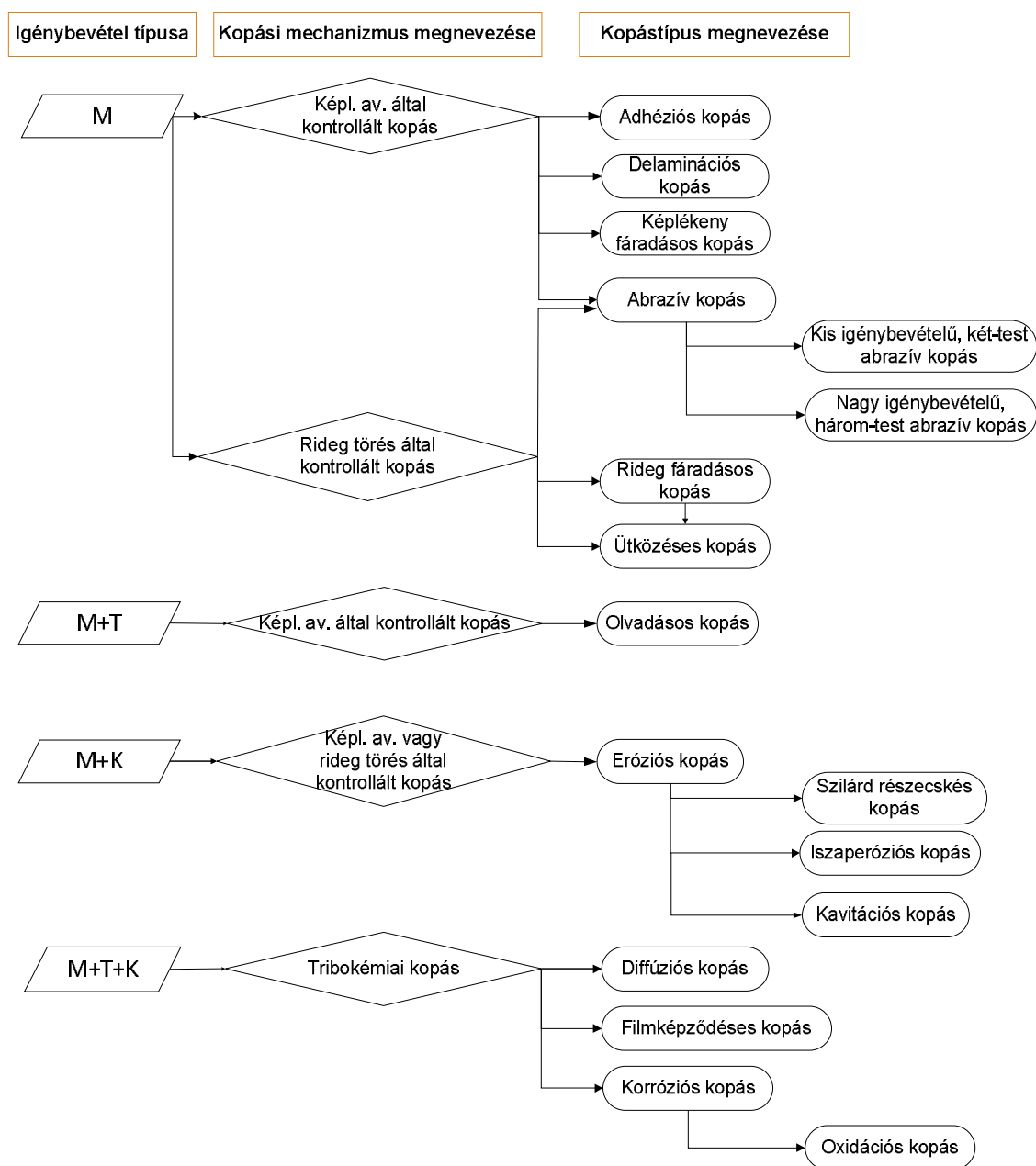
Itt kell megjegyezni, hogy a különféle szakirodalmakban a tribológiával foglalkozó szakemberek a kopási folyamatok osztályozására, leírására vonatkozóan rendkívül eltérő terminológiát használnak, amelyek egymásnak is sokszor ellentmondanak. A tribológiai folyamatok károsodási módok, mechanizmusok, kopástípusok egységes leíráshoz egy olyan új egységes rendszer kidolgozása és alkalmazása szükséges, mint amelyet pl. a [17] munka szerzője is javasol. A 12. ábrán bemutatott rendszer elemzése és alkalmazása meghaladja a dolgozat célkitűzéseit, ezért a továbbiakban, a kopás folyamatok sajátosságainak jellemzésekor elsősorban a hivatkozott szakirodalmi forrásokban található terminológiát használom.

A kopási paraméterek osztályozása a kopási mechanizmusok leírásával a 13. ábrán látható. A gördülő kopás, csúszási kopás, a fretting kifejezéseket gyakran használják mind a gyakorlatban, mind a szakirodalomban. Ezek a fogalmak hasznosak a kopást okozó relatív elmozdulás jellemzésére, de nem adnak felvilágosítást a lehetséges kopási mechanizmusról. Ezek leírására a mechanikai, a kémiai és a termikus kopás fogalmait használják.

Az alakítási folyamatoknál és gyártási eljárásoknál a mechanikai kopás az uralkodó kopási mechanizmus. A kémiai kopás fogalma az olyan kopási folyamatok leírására használatos, amelyet elsősorban a kémiai reakcióban keletkező filmréteg növekedésének sebesség irányít. A film növekedési sebességét a súrlódás

mechanikailag gyorsítják, azért a kémiai kopás nevezhető tribokémiai kopásnak is. A termikus kopás fogalmát azokban az esetben használjuk, amikor a súrlódási hő okozta lokális megolvadás irányítja a kopási folyamatot.

A diffúziós kopás a termikus kopások közé sorolható, mivel az csak nagy hőmérsékleten következik be. Ugyancsak a termikus kopások közé sorolhatók a rideg anyagok kopásának azon folyamatai, amikor a kopási károsodást a hősokk miatt bekövetkező törés irányítja [43].



12. ábra A tribológiai rendszer igénybevételeinek, kopási mechanizmusainak, kopástípusainak rendszerezése Koncsik szerint [17]

| Osztályozási szempont                        | Kopási jellemző                                                                                                                                                                                                                                                                 |               |                   |                     |                    |              |                         |                  |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------|-------------------------|------------------|
| Súrlódás típusa                              | Gördülés                                                                                                                                                                                                                                                                        |               | Gördülés-csúszás  |                     | Csúszás            | Fretting     |                         | Benyomódás       |
| Érintkező felületek                          | Gömb/Gömb                                                                                                                                                                                                                                                                       | Henger/Henger |                   | Sík/Sík             | Gömb/Sík           |              | Henger/Sík              | Nyomófej/Sík     |
| Érintkezési feszültség                       | Elasztikus                                                                                                                                                                                                                                                                      |               |                   | Elaszto-plasztikus  |                    |              | Plasztikus              |                  |
| Csúszási vagy terhelési sebesség             | Kicsi                                                                                                                                                                                                                                                                           |               |                   | Közepes             |                    |              | Nagy                    |                  |
| Lobbanáspont                                 | Alacsony                                                                                                                                                                                                                                                                        |               |                   | Közepes             |                    |              | Nagy                    |                  |
| Súrlódó pár anyaga                           | Megegyező                                                                                                                                                                                                                                                                       |               | Keményebb         |                     | Puhább             | Kompatibilis |                         | Nem kompatibilis |
| Környezet                                    | Vákuum                                                                                                                                                                                                                                                                          |               | Gáz               |                     | Folyadék           |              |                         | Sűrű szuszpenzió |
| Kopási ciklusok számai ciklusszám            | Kicsi                                                                                                                                                                                                                                                                           |               |                   | Közepes             |                    |              | Magas                   |                  |
| Érintkezési hossz                            | Rövid                                                                                                                                                                                                                                                                           |               |                   | Közepes             |                    |              | Hosszú                  |                  |
| Kopás fázisa                                 | Szilárd                                                                                                                                                                                                                                                                         |               | Folyadék          |                     | Gáz                | Atom         |                         | Ion              |
| Kopási törmelék szerkezete                   | Eredetivel megegyező                                                                                                                                                                                                                                                            |               |                   | Mechanikusan kevert |                    |              | Tribokémiai úton kevert |                  |
| A kikopott részecske állapota                | Szabad                                                                                                                                                                                                                                                                          |               | Feltapadt         |                     | Beágyazott         |              |                         | Agglomerált      |
| Kopás méret-tartománya                       | mm                                                                                                                                                                                                                                                                              |               |                   | μm                  |                    |              | nm                      |                  |
| A kopás fizikai és kémiai folyamatai         | Fizikai adszorpció, kémiai abszorpció, tribokémiai aktiváció és tribofilm képződés, oxidáció és delamináció, oxidáció és visszaoldódás, oxidáció és gáz képződés, fázisátalakulás, újrakristályosodás. repedés keletkezés és terjedés, adhéziós anyagátvitel és visszaszállítás |               |                   |                     |                    |              |                         |                  |
| A kopási folyamat alapvető rendszerjellemzői | Függőleges rezgés                                                                                                                                                                                                                                                               |               | Vízszintes rezgés |                     | Öngerjesztő rezgés |              | Harmonikus rezgés       | Csúszás-tapadás  |
| Uralkodó kopási folyamat                     | Törés                                                                                                                                                                                                                                                                           |               | Képlékeny folyás  | Olvasztás           | Visszaoldódás      |              | Oxidáció                | Elgőzölgés       |
| Kopás módja                                  | Abrazív                                                                                                                                                                                                                                                                         | Adhéziós      | Képlékeny         | Fáradásos           | Korróziós          |              | Olvasztás               | Diffúziós        |
| Kopás típusa                                 | Mechanikai                                                                                                                                                                                                                                                                      |               |                   | Kémiai              |                    |              | Termikus                |                  |

13. ábra. Kopási jellemzők különféle osztályozási szempontok alapján Kato szerint [43]

A dolgozat keretében elvégzendő ball-on-disc típusú modellkísérletek során csúszás jellegű érintkezési/súrlódási igénybevétel valószínűleg megvalósul, ezért részletesebben ezzel a kopási folyamattal foglalkozom.

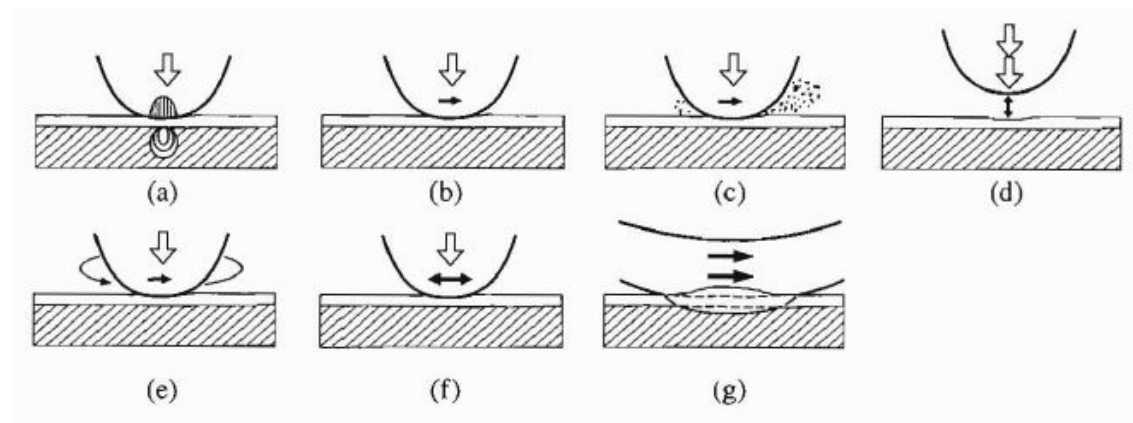
#### 1.3.2.1. A csúszás

A csúszás az egyik legáltalánosabb érintkezési állapot.

Jól illeszkedő felületek, mint például sík/sík érintkezés esetén, ami számos tömítési feladat esetén fennáll, az érintkezési állapotot kis nyomás jellemzi, de nagy érintkezési hőmérséklet alakulhat ki és a kopási törmelék eltávolítása nehézkes, ami nagy mértékű súrlódást és kopást okozhat. Ilyen esetekben a bevonatok alkalmazásának célja súrlódás, kopás csökkentése, hosszú élettartam biztosítása és kiterjedt érintkezési tartomány

jöjjön létre. Ennek gyakran az az oka, hogy a felületen egy olyan köztes réteg képződik, amely lehetővé teszi, hogy a csúszásból eredő nyírás jelentősebb kopás nélkül menjen végbe.

A 14. ábrán látható esetben az érintkezés körülményeit az jellemzi, hogy egy pontban, azaz érintkezési pontban nagy nyomás ébred és folyamatosan nagy hőfejlődés jelentkezik, emellett nagymértékű kopási törmelék is képződik. Az vonatkozó érintkezési feltételek, feszültségek és a fellépő alakváltozások modellezése Holmberg és munkatársai [48] munkájában található. Az elsődleges célunk általában az, hogy csökkentsük érintkező testek súrlódását és kopását, és kiemelten fontos a képlékeny alakváltozás megelőzése.



14. ábra. Jellemző érintkezési állapotok tribológiai alkalmazásokhoz használt bevonatolt felületeken: a) érintkezési feszültség normál irányú terhelésnél, b) csúszás, c) abrázio, d) ütközés, e) felületi kifáradás, f) fretting, g) kémiai visszaoldódás [43]

A kis súrlódási együttható elérése céljából különösen hatékony a DLC-, gyémánt és  $\text{MoS}_2$  alapú bevonatok alkalmazása. Ennek oka, hogy a keménybevonatokon egy kis nyírószilárdságú mikrofilm képződik, így gyakorlatilag az érintkezési állapot olyan lesz, mintha a kemény bevonaton még egy lágy extra bevonat is lenne [43, 48, 49, 50].

Hasonló jelenség figyelhető meg egyes nagy keménységű rideg anyagok, pl.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és  $\text{SiC}$  kerámiák felületének kopásakor is. Erről a kerámiák kopása c. fejezetben szólok részletesebben.

### 1.3.3. Kerámiák kopása

A kopással kapcsolatos szakirodalmak döntően a fémek anyagok kopási jelenségeit tárgyalják. Keramikus 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 abrazív 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 [45, 51, 52]. 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 vizsgálatok végrehajtásakor. 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 [51], 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. Olvadó vagy lágy állapotban pl. kenési jelenséget okozhatnak, míg rideg törmelékként a súrlódó felületek között maradva intenzív abrazív kopáshoz vezethetnek.

Az anyagok felületén lejáró kémiai reakciók intenzitása súrlódás esetén megnő. A kerámiák súrlódási folyamatainál megjelenhet a helyi képlékeny alakváltozás, a tribokémia 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, adhéziós, tribo-oxidációs és eróziós kopás. Az általam is vizsgált szívósság nem-oxid típusú kerámiák jóval nagyobb ellenállást mutatnak az eróziós kopással szemben, mint az oxidkerámiák [53].

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, amelyek a kopásnyomok morfológiai vizsgálata során felismerhetők az 1. táblázat szemlélteti [53]. Ezek alapján a kopási károsodás mechanizmusa könnyebben azonosítható.

1. táblázat. A enyhe és az erős kopás összehasonlítása [53]

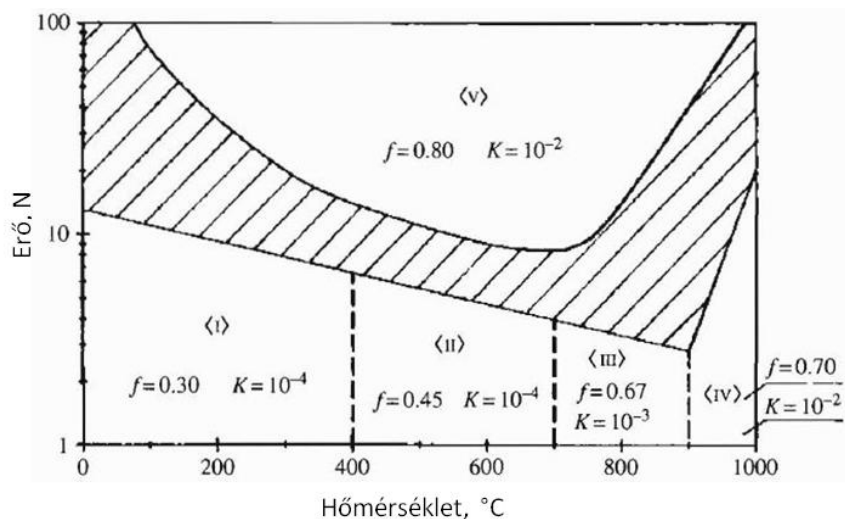
| Összehasonlítási szempont | Enyhe kopás                                                             | Erős kopás                                                                      |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Kopási tényező, K         | $K < 10^{-4}$                                                           | $K > 10^{-4}$                                                                   |
| Kopási mechanizmus        | Képlékeny alakváltozás/<br>Tribokémiai reakció                          | Ridegtörés                                                                      |
| Súrlódási nyom            | Egyenletes                                                              | Hullámzó                                                                        |
| Felület                   | Sima                                                                    | Érdes                                                                           |
| Kopási törmelék           | Finom eloszlású, kémiai összetételét tekintve különbözik a tömbanyagtól | Szögletes körvonalú, kémiai összetételét tekintve nem különbözik a tömbanyagtól |

### 1.3.3.1. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák kopásának sajátosságai

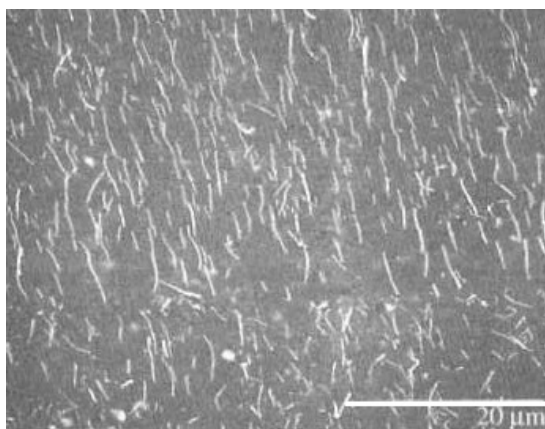
Amint azt a korábbiakban bemutattam, a szerkezeti kerámiákat széles körben alkalmazzák triboanyagokként. Az ilyen célú felhasználások során a legfontosabb kérdés, hogy egy adott üzemi körülmény esetén milyen mértékű kopásra számíthatunk, mekkora lehet a hasznos élettartam, illetve melyek azok a terhelési feltételek, amelyek az enyhe és az erős kopás tartományát elválasztják. A kutatások másik fontos kérdésköre továbbá, hogy kenőanyagok segítségével hogyan tudjuk a kopási károsodás mértékét csökkenteni és a hasznos élettartamot meghosszabbítani. Az enyhe és az erős kopás tartományát jól megkülönböztethetjük a törési folyamat sajátosságai alapján. Az enyhe kopás során a kopási anyagvesztés egy kvázi-képlékeny törési folyamat során keletkezik, oly módon hogy az érintkezési felületek alatt nagyszámú mikropedés keletkezik, majd fokozatosan összeszűrve és kijutva a felszínre anyagleválást okoz. Ezzel szemben az erős kopást jellemzően klasszikus ridegtörési folyamat okozza, amikor a repedés a Hertz-féle érintkezési kúp mentén jön létre és kijutva a felszínre pikkelyszerű kipattogzást, anyagleválást okoz.

Meleg izosztatikus sajtolással gyártott  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiákra az enyhe és erős kopás tartománya közötti átmenetet ábrázolja a 15. ábra kis sebességű, saját anyagával megegyező ellentesttel végzett, kenés nélküli ball-on-flat típusú kopásvizsgálata esetén. Az ábra öt tartományt foglal magába. Az öt tartományt elválasztó határterületek (sraffozott tartományok) kiterjedtebbek, mint például  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nál. Kis terhelésnél és alacsony hőmérsékleten ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) az I. tartomány érvényes, ahol a tribológiai viselkedést a szilícium-hidroxid kopásnyomban való képződése kontrollálja [16]. Az I. régióban a súrlódási együttható 0,3 körüli értéket vesz fel, míg a kopási sebesség  $10^{-4}$  nagyságrendű. A szilíciumhidroxid képződését FTIR spektroszkópiával, (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia) röntgen diffrakciós vizsgálattal, és Auger spektroszkópiával mutatták ki [54]. A hidroxidrétegből képződött hengerszerű kopási törmelék képlékenyen alakváltozott jellegzetes mintázatát mutatja a 16. ábra.

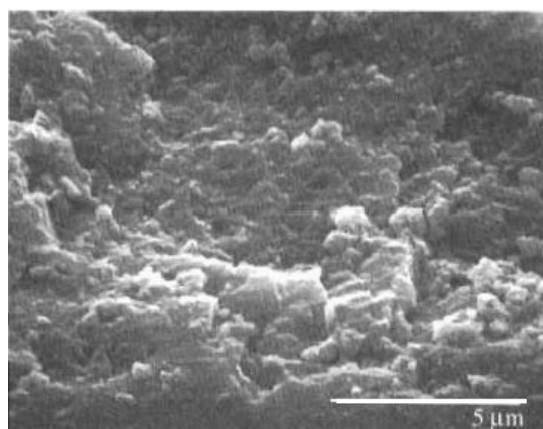
A II-III-IV. tartományokban a hőmérséklet növekedésével a különféle összetevők oxidációs folyamatai és a keletkező oxidok leválása irányítja a kopást, egyre növekvő súrlódási együttható ( $\mu=0,7$ ) és kopási tényező ( $K=10^{-2}$ ) mellett, elérve ezzel az erős kopás tartományát.



15. ábra. Meleg izosztatikusan sajtolt (HIP)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kopási diagramja  
Kenőanyag nélküli, levegőn végzett ball-on-flat vizsgálat saját anyagú ellentesttel, ,  
egyenesszalós, alternáló mozgással; csúszási sebesség: 1,4mm/s, golyóátmérő: 12,7  
mm, polírozott felület  $R_a = 0,1-0,2 \mu\text{m}$  [43]



a)



b)

16. ábra. Mikrofelvételek a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kopásnyom károsodásairól a) I. tartomány:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /víz tribokémiai reakciója; b) V. tartomány: a tribofilm mikrotöréses feldarabolódása [43]

Az V. jelű tartományban a domináns kopási mechanizmus a mikrotörés az erős kopás tartományára jellemző  $K$  értékekkel ( $\mu=0,8$ ;  $K=10^{-2}$ ). Szobahőmérsékleten az enyhe és erős kopás közötti átmenethez tartozó határterhelés 14 N, amely a hőmérséklet növelésével jelentősen csökken és 900°C-on már csak 3 N, miközben a kopási tényező két nagyságrenddel növekszik. A szakirodalmak szerint a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiáknál az erős/enyhe kopás közötti átmenetet a csúszási sebesség csak kevésbé befolyásolja, ugyanakkor a kritikus határterhelés értékét akár 100 N-ra is növelhetjük kenőanyagok, például faggyú, paraffin olaj alkalmazásával [43, 54, 55].

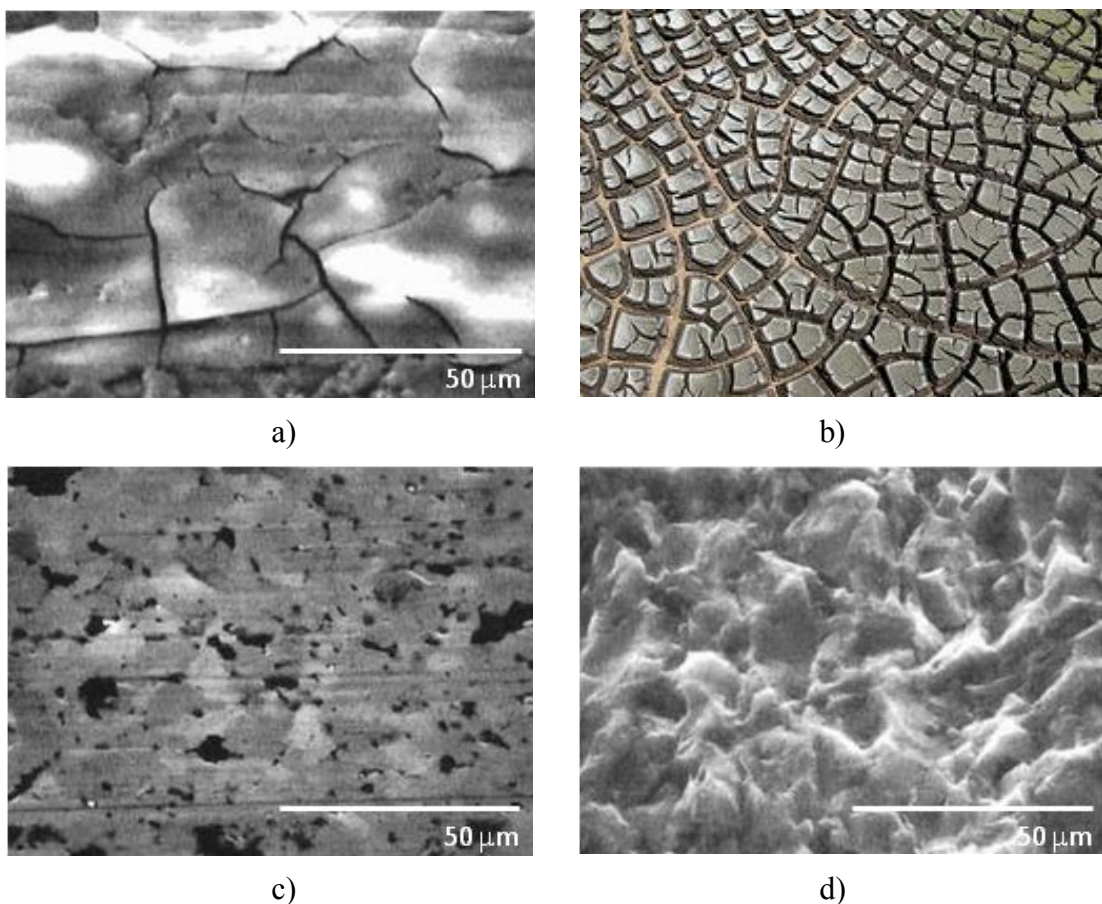
### 1.3.3.2. SiC kopási folyamatának jellemzői

A SiC kerámiák kopása során a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hez hasonlóan ugyancsak megfigyelhető a kerámia és a víz tribokémiai reakciója és tribofilm képződése a kopásnyomban, amint azt a 17. ábra a) részlete mutatja. Szobahőmérsékleten, nagy relatív páratartalom mellett és nagy terhelőerővel végzett vizsgálatok esetén ennek a tribofilmmnek köszönhetően a

súrlódási együttható és a kopási tényező értéke kicsi. SiC kerámián kis sebességű, azonos anyagú ellentesttel a 15. ábrán megadott körülményekkel azonos módon – végzett ball-on-flat vizsgálatok során felvett kopási diagramot mutat a 18. ábra. Az I. tartományban, ahol tribokémiai reakció kontrollálja a kopási mechanizmust a vízpára és a SiC közötti reakció miatt, a súrlódási együttható értéke 0,24, a kopási tényező  $10^{-3}$ . A tribofilm összefüggő filmréteget képez a kopásnyomban, amely nagyobb terheléseknél összetöredezik és részlegesen leválk a felületről. A megmaradó összefüggő tribofilm pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat során vákuumban megrepedezik és mikrorepedések hálózata jön létre, hasonló mintázatot mutatva, mint a kiszáradt agyag (ld. 17. b) ábra). A páratartalom 70%-ról 30%-ra csökkenésekor a kenőanyagként szolgáló filmképződés gyengül és a súrlódási együttható értéke 0,7-re növekszik.

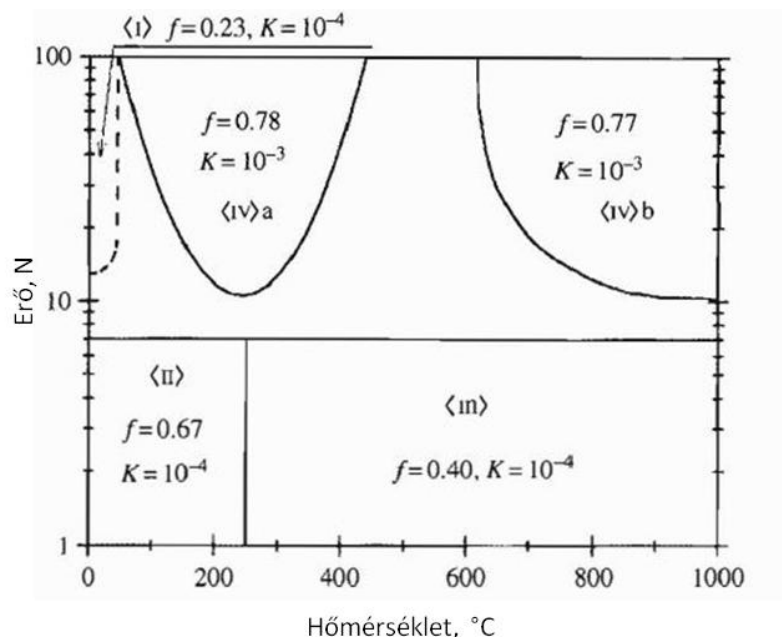
A kopási térkép II. tartományában, ahol kisebb a terhelőerő kb. 250°C-ig a károsodást az ún. szántásos kopás jellemzi, amelynek jellegzetes képe a 17. c) ábrán látható. A barázdált felszínen a súrlódási együttható a páratartalomtól függetlenül megnövekszik ( $\mu=0,67$ ), de a kopási együttható kicsi marad ( $10^{-4}$ ), mivel a kis terhelés miatt az anyagvesztés kismértékű.

Az ilyen kis terhelések esetén, a hőmérséklet növelésekor a SiC oxidációjának köszönhetően az összefüggő filmképződés erősödik és a súrlódás, és a kopás mértéke csökken (III. tartomány).



17. ábra. (a) Összetöredezett tribofilm SiC felületén (b) kiszáradt iszap (c) II. tartomány: szántásos kopás (d) IV. tartomány: mikrotörések [43]

Nagy terhelések esetén különösen nagy hőmérsékleteknél erősödik a tribo-oxidáció, a tribofilm összetöredezik (17. d) ábra) nagy súrlódási együtthatót és erősebb kopást eredményezve (ld. a IV. tartományt a 18. ábrán).



18. ábra. Szinterelt SiC kopási diagramja

*Kenőanyag nélküli, levegőn végzett ball-on-flat vizsgálat saját anyagú ellentesttel, egyenesvonalú, alternáló mozgással; csúszási sebesség: 1,4 mm/s, golyóátmérő: 12,7 mm, polírozott felület  $R_a = 0,1-0,2 \mu\text{m}$  [43]*

Az enyhe és erős kopás tartományát SiC esetében a hőmérséklettől függetlenül a vizsgált körülmények között az  $F=7 \text{ N}$  terhelési szint választja el egymástól. Szakirodalmi eredmények szerint az átmenethez tartozó kritikus terhelés értéke kenőanyag jelenlétében 200 N fölé is növelhető. Jellemző eltérés a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hez képest, hogy SiC kerámiáknál az enyhe és erős kopás között mindössze egy nagyságrendnyi eltérés van a kopási együttható értékében [56].

### 1.3.3.3. A tribokémiai mechanizmus

Csúszó érintkezésnél és ismétlődő igénybevételnél tribokémiai reakciók figyelhetők meg a felületen, amelyek a külső felületi réteg összetételének és mechanikai tulajdonságainak változását okozzák. Ez jelentős hatással van, mind a súrlódásra, mind a kopásra, mert ezeket nagymértékben a felület tulajdonságai határozzák meg, ahol a nyírás, a repedés keletkezés, és az érdességi csúcsok letöredezése végbe megy [57]. A felületi kémiai reakciókat jelentősen befolyásolják a lokálisan kialakuló nyomás- és hőmérsékletcsúcsok. Ez utóbbiak meghaladhatják akár az  $1000^\circ\text{C}$ -ot is, azokon a pontokon, ahol az érdességi csúcsok összeütköznek.

Kemény titán-nitrid bevonatot azonos anyagú súrlódó párral koptatva kicsiny, 0,1 alatti súrlódási együtthatót mértek. Még ennél is kisebb, jellemzően  $\mu=0,05$ -értéket kaptak DLC bevonatok esetén és különböző anyagú ellenpárokkal, akár a  $\mu=0,01$  értéket is elérve [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67].

Tribológiai érintkezéseknél a csúszási folyamat az érintkezés helyén nagy energiabevittel és nagy helyi hőfejlődéssel jár, ugyanakkor a kopási folyamat

eredményeképpen egy tiszta, szennyezésmentes felület keletkezik, amely ki van téve a környezeti hatásoknak. Ez az állapot nagyon kedvező a kémiai reakciók szempontjából, amelyek könnyebben végbemennek az újonnan kialakult vagy deformálódott tiszta felületeken. A kémiai reakciókat befolyásolja az érintkezés környezetében jelenlévő gáz vagy folyadék közeg is [68, 69].

A legtöbb fém felületén, ha oxigén tartalmú közeg van jelen, – mint például a levegő – gyorsan kialakul egy vékony (1-10 nm vastagságú) oxidréteg. Ezek némelyike, mint például a réz-oxid kisebb nyírószilárdságú, mint a fém, míg más típusok, mint például az alumínium-oxid rendkívül kemény réteget képeznek [43].

#### **1.3.4. A tribológiai vizsgálatok**

A tribológiai vizsgálatok célja többféle lehet: minősíthetünk velük már meglévő anyagokat, vizsgálhatjuk az új fejlesztésű anyagok teljesítőképességét és segítségével tanulmányozhatjuk a kopási károsodási folyamat sajátosságait különféle terhelési feltételek mellett.

A tribológiai vizsgálatok számos elrendezésben léteznek, eltérő célokra alkalmasak, mivel a vizsgálatok eltérő igénybevételi viszonyokat modelleznek a változatos valós igénybevételi viszonyoknak megfelelően. A vizsgálati módszer kiválasztása nagyban függ a rendelkezésre álló vizsgálattechnikai feltételekről, a pénzügyi források és a kitűzött célok időbeli megvalósítási kötöttségeitől.

A dolgozatomban bemutatott vizsgálatokkal egy új fejlesztésű kerámia kompozitot kívánok a tribológiai teljesítőképesség szempontjából minősíteni és feltérképezni a lehetséges újabb alkalmazási területeket. Ehhez fontos az anyagi viselkedés megértése a bekövetkező károsodási folyamatok tanulmányozása. A kopásvizsgálatokat modellkísérletek formájában tervezem elvégezni, ezért a továbbiakban röviden áttekintem ezek sajátosságait.

A koptatási modellkísérletek a próbatestek mozgásviszonyai és geometriája szerint sokfélék lehetnek. A [70] munka a 19. ábrán látható táblázat formájában átfogóan és személetesen mutatja be a leggyakoribb tribológiai modellkísérletek elrendezését, geometriai és mozgásviszonyait. Mint ahogyan az az ábrából is kitűnik, számtalan modell létezik, amelyekre azért van szükség, hogy a valós üzemi körülményeket és a legkülönbözőbb kopási rendszereket modellezni tudjuk.

A választott 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 következőkben a ball-on-disc módszer ismertetésével foglalkozom, amelyeket a Miskolci Egyetem Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézetében alkalmaztam kísérleti munkám során.

| Laboratóriumi modell vizsgálatok (száraz vagy kent rendszerekhez)                                                                      |  |  |  |  |  |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| <b>Test-sík modell vizsgálatok</b><br>(adott frekvenciával egy tengelyű alternáló mozgás)                                              |  |  |  |  |  |  |
| <b>Fretting vizsgálatok</b><br>(adott frekvenciával, rezgőmozgással)                                                                   |  |  |  |  |  |  |
| <b>Test-sík modell vizsgálatok</b><br>(adott frekvenciával több tengelyű alternáló mozgás)                                             |  |  |  |  |  |  |
| <b>Rúd (tű)- tárcsa modell vizsgálatok</b><br>(körmozgás, ált. egyirányú, folyamatos súrlódás)                                         |  |  |  |  |  |  |
| <b>Test-henger modell vizsgálatok</b><br>(általában egy irányú, forgó hengerpalást és nem illeszkedő érintkezés a próbadarabok között) |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                                                                        |  |  |  |  |  |  |
| <b>Négygolyós készülék és kétgyűrű modell vizsgálatok</b>                                                                              |  |  |  |  |  |  |
| <b>Abrázíós vizsgálati rendszerek</b><br>(koptatószemcsés, mikroabráziós és gázeróziós)                                                |  |  |  |  |  |  |
| <b>Speciális alkalmazásokhoz</b><br>(tengelycsukló, könyök, kuplungtárcsa)                                                             |  |  |  |  |  |  |
| Zárt rendszerű laboratóriumi kenőanyag vizsgálatok                                                                                     |  |  |  |  |  |  |
| <b>Kenőanyag vizsgáló rendszerek, folyamatos és/vagy szakaszos kenés utánpótlással</b>                                                 |  |  |  |  |  |  |

19. ábra. A különböző célú tribológiai modellek vizsgálati elrendezései [70]

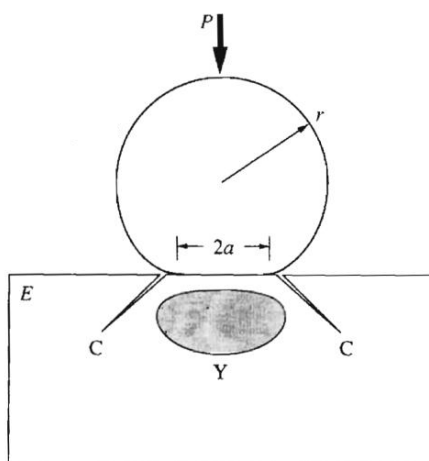
#### 1.3.4.1. Érintkezési feszültség

A szerkezetek megbízható viselkedése érdekében a tribológiai terhelésnek kitett érintkező felületeket úgy kell megtervezni, hogy működésük során károsodásuk a gyenge kopás tartományába essen. Továbbá, már a tervezési folyamat során meg kell becsülnünk, hogy mekkora lesz az a kritikus terhelés, amelyik a gyenge/erős kopás tartományát elválasztja.

A szakirodalomban különféle modellek találhatók a kerámiák kopási sebességének előzetese becslésére, meghatározására. A legtöbb modell esetén a kopási sebességet a keménységgel, a rugalmassági modulussal és a kerámia törési szívósságával hozzák kapcsolatba és ezért a kopási folyamatot az erős kopás, azaz a mikrotörés tartományában modellezzik [71, 72, 73, 74].

Bár ezek a modellek hasznosak abból a szempontból, hogy rávilágítanak a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok fontosságára, azonban azt követően, hogy a károsodás belép a mikrotörés szakaszába, a kopási sebesség elfogadhatatlanul megnövekszik és ettől kezdve nincs szükség a kopási sebesség becslésére. A döntő kérdés inkább az, hogy meg tudjuk-e becsülni annak a kritikus terhelésnek az értékét, amelynek hatására a károsodás az enyhe kopás szakaszából az erős kopás szakaszába lép át.

A mikrotöréshez vezető hiba kialakulásának folyamata csúszó érintkezés esetén hasonló a Hertz-féle érintkezéseknél megvalósuló hiba keletkezéséhez, ahhoz az esethez, amikor egy gömb alakú test normál irányú erő hatására benyomódik egy sík felületbe (ld. 20. ábra). A legutóbbi időkben megjelent tanulmányok megerősítették, hogy a kritikusnál nagyobb terhelés esetén a kerámiák egyaránt viselkedhetnek ridegen vagy kvázi-képlékenyen az anyag mikroszerkezetétől és a nyomófej sugarától függően [75, 76 77, 78, 79].



20. ábra. A károsodás típusai Hertz-féle érintkezési állapot esetén [43]

$C$ : repedés a terhelőkúp mentén (rideg viselkedés);  $Y$ : képlékeny folyás (kvázi-képlékeny viselkedés)  $E$ : rugalmassági modulus

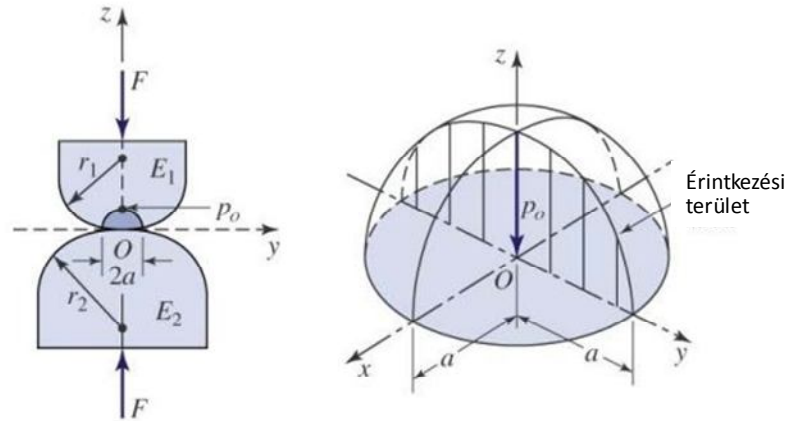
Az érintkezési feszültség kiszámítása akkor fontos, amikor a helyi feszültség, és ebből eredő igénybevétel értékére vagyunk kíváncsiak az érintkezés egy adott pontjában. Ehhez szükség van az érintkező felületek Young-féle rugalmassági modulusára ( $E$ ) és Poisson-tényezőjére ( $\nu$ ). Két érintkező gömb esetén pontszerű érintkezéstről beszélhetünk, míg két párhuzamos henger esetén vonalszerű az érintkezés. Ezt az érintkezési feszültséget nevezzük más néven *Hertz feszültségnek* is.

### Az érintkezési feszültség kiszámítása két érintkező gömb esetén

Két érintkező gömb esetén „ $a$ ” a kör alakú érintkezési felület sugara, továbbá  $p_0 = p_{max}$  a maximális nyomás értéke. Az érintkezési felület sugara az (1) összefüggés szerint számítható:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{(1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2}{1/d_1 + 1/d_2}} \quad [mm] \quad (1)$$

ahol,  $F$  az érintkező felületeket összeszorító erő nagysága N-ban,  $d_1$  és  $d_2$  az érintkező gömbök sugara mm-ben,  $E$  az érintkező gömbök Young-féle rugalmassági modulusa, MPa-ban és  $\nu$  az érintkező gömbök Poisson-tényezője.



21. ábra. Két gömb érintkezése [80]

A maximális érintkezési nyomást a (2) egyenlettel számíthatjuk ki:

$$p_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad [MPa] \quad (2)$$

A feszültségeloszlás kiszámítására a (3) képlet szolgál:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_x = \sigma_y = -p_{max} \left[ \left( 1 - \left| \frac{z}{a} \right| \tan^{-1} \frac{1}{\left| \frac{z}{a} \right|} \right) (1 + \nu) - \frac{1}{2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{a^2} \right) \right]} \right] \quad (3)$$

ahol:

$$\sigma_3 = \sigma_z = -\frac{p_{max}}{1 + \left( \frac{z}{a} \right)^2} \quad (4)$$

$$\tau_{12} = \tau_{xy} = 0 \quad (5)$$

$$\tau_{max} = \tau_{13} = \tau_{23} = \tau_{yz} = \tau_{xz} = \frac{1}{2}(\delta_1 - \delta_2) = \frac{1}{2}(\delta_2 - \delta_3) \quad (6)$$

A két gömb érintkezésére felvázolt modell érvényes a következő esetekre is:

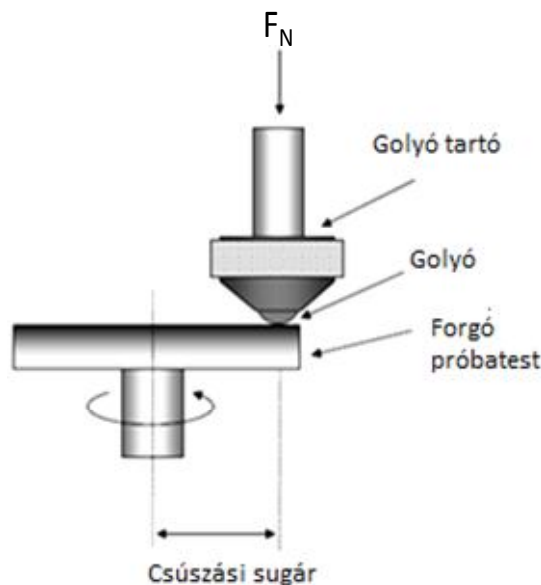
- Gömb érintkezése síkkal (A sík egy végtelenül nagy sugarú gömbnek tekinthető);
- Gömb egy gömb profilú barázdában (A gömb profilú barázda egy negatív sugarú gömbbel) [81].

### 1.3.5. A ball-on-disc vizsgálatok elve

Fémes anyagok kopásállósága elsősorban az anyag keménységével hozható kapcsolatba és ez jellemzően az abrazív kopási folyamatokra igaz. Kerámiáknál a keménység mellett más anyagjellemzők, elsősorban a szívósság, rugalmassági modulus és szilárdsági jellemzők együttesen határozzák meg a kopással szembeni ellenállást.

A továbbiakban annak a módszernek az ismertetésével foglalkozom, amelyet a kutatásaimnak otthont adó intézetben – a Miskolci Egyetem Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézetében – alkalmaztam a tribológiai kísérleteim során. A módszer a műszaki kerámiák modellkísérleteinél elterjedten alkalmazott, és már az előzőekben is említett ball-on-disc rendszerű kopásvizsgálati eljárás volt.

A vizsgálat során egy golyót (ld. 22. ábra), mint ellentestet egy előre meghatározott nyomóerővel szorítunk a vizsgálandó próbatesthez, úgy, hogy a súrlódó felületek között egy pont formájú érintkezési kapcsolat jöjjön létre, amely a kopás mértékének növelésével egyre növekvő felületté alakul [82, 83].



22. ábra. A "pin-on-disc" elvű vizsgálat vázlata [84]

### 1.3.6. Kerámiák kopásvizsgálatára vonatkozó szabványok

A kopásvizsgálatok eredménye rendkívüli módon függ a tribológiai rendszer elemeitől, az alkalmazott módszertől, berendezéstől, és a vizsgálati feltételektől, körülményektől. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében, az azonos típusú vizsgálatokat is célszerűen szabványok útmutatásai alapján végezzük. A különféle országokban használt, általános és pin/ball-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 az ISO 20808 jelű szabvány foglalkozik [85].

Ez 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 jellemzésére használt egyik legfontosabb mérőszám, amelyet a (7) egyenlettel határozhatunk meg:

$$\mu = F_f / F_p \quad [-] \quad (7)$$

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

A kerámiák kopásának jellemzésére szolgáló ball-on-disc vizsgálatok a keramikus anyagfélések széles skáláján alkalmazhatók. A vizsgálatához használt golyó átmérőjének a szabvány szerint nagyobbnak kell lennie, mint 5 mm, a felületi érdességét jelölő  $R_a$  értéke pedig nem lehet nagyobb, mint 0,1  $\mu\text{m}$  (ISO 4287).

A vizsgált próbatestnek vastagabbnak kell lennie, mint 2 mm, illetve elég nagy felületűnek ahhoz, hogy a csúszási kör átmérője meghaladja 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  $\mu\text{m}$ -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.

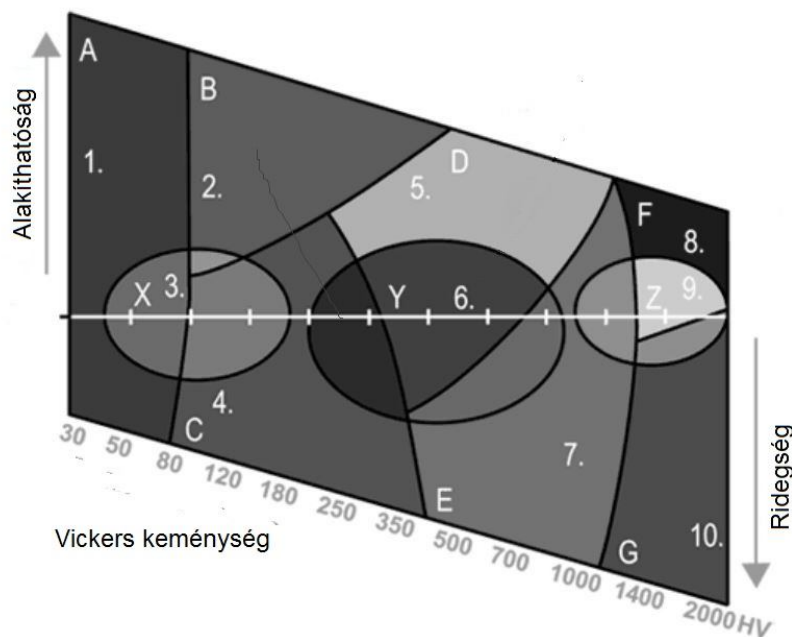
A vizsgáló helyiség atmoszféráját szabályozni kell. A hőmérséklet megengedett változása:  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , míg a páratartalom megengedett értéke  $50\% \pm 10\%$  [85].

#### 1.3.6.1. A próbatestek felületének előkészítése

A kerámia próbatestek felületelőkészítése meglehetősen nehéz feladat, ugyanis a vonatkozó gyakorlati tapasztalatok meglehetősen hiányosak, a fémekre kidolgozott felület előkészítési tervek a kerámiák nagy keménysége miatt nem alkalmazhatók, ugyanakkor jóval nagyobb figyelmet és türelmet igényel a felületelőkészítés a kerámiák ridegsége miatt.

A felületelőkészítés során kapott felületminőség alapvetően meghatározza a kopásvizsgálat során kapott eredmények értékelhetőségét. Amennyiben a felület előkészítés után a próbatest felülete minőségileg nem megfelelő, pl. ferde, egyenetlen vagy hullámos, az eredmények nem használhatóak fel a kiértékeléshez. A kerámia próbatestek felület előkészítése nagyságrenddel nagyobb időt igényel, mint a fémek esetében, az előírt maximális érdesség eléréséhez.

A kerámiák felületelőkészítésére vonatkozó irodalmak meglehetősen hiányosak. A csiszoló és polírozó anyagokkal foglalkozó Struers cég által elkészített felületelőkészítési programok ezért jó kiindulási alpnak tekinthetők a próbatestek felületelőkészítésének megtervezésekor. A cég a következő térképet készítette el, amelyben elhelyezi a különböző anyagokat keménységük, ridegségük és alakíthatóságuk szerint és rendel hozzájuk egy betűjellel ellátott felületelőkészítési programot:



23. ábra. Javasolt felületelőkészítési programok anyagcsoportok szerint [86]

Ahol:

- MgAl ötvözetek (A)
- Szín Cu (B)
- AlSi ötvözetek (X)
- CuZn ötvözetek, öntvények (C)

- Szürkeöntvény (D)
- Szerszámacél (Y)
- Csapágygolyó acél 100Cr6 (E)
- WC/Co keményfém (F)
- Karbidok fém mátrixban (E)
- $Si_3N_4$  kerámiák (G) [86]

Az általam vizsgált anyag a *G* mezőben található. A program csiszolási és polírozási részfeladatokra osztja a felületelőkészítési programot. A cég a [87] szerinti ajánlást készítette el erre az anyagra. Mint a 2. táblázatban látható, a program a felületelőkészítés minden lépésére kidolgozott tervet tartalmaz. Amennyiben a kiinduló felületminőség nagyon durva, akkor a csiszolás első lépéseként használt korong hatékonysága jelentősen csökkenhet és a felületelőkészítés ideje jelentősen megnőhet. Ezt durvább kezdő korongok alkalmazásával tudjuk elkerülni.

2. táblázat Csiszolási program a Struers ajánlása szerint [87]

| Lépés               | 1. lépés                     | 2. lépés       | 3 lépés        |
|---------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Tárcsa              | MD-Piano 120                 | MD-Allegro     | MD-Largo       |
| Abrázív szemcse     | Gyémánt                      | DP-szuszpénzió | DP-szuszpénzió |
| Szemcseméret        | -                            | 9 $\mu$ m      | 3 $\mu$ m      |
| Kenőfolyadék        | Víz                          | Zöld/Kék       | Zöld/kék       |
| Fordulatszám, 1/min | 300                          | 150            | 150            |
| Erő                 | 180                          | 210            | 210            |
| Idő, min            | egyenletes felület eléréséig | 5              | 10             |

3. táblázat Polírozási program a Struers ajánlása szerint [87]

| Lépés               | 1. lépés       | 2. lépés   |
|---------------------|----------------|------------|
| Tárcsa              | MD-Dac         | MD-Chem    |
| Abrázív szemcse     | DP-szuszpénzió | OP-S; OP-U |
| Szemcseméret        | 3 $\mu$ m      |            |
| Kenőfolyadék        | Zöld/Kék       |            |
| Fordulatszám, 1/min | 150            | 150        |
| Erő                 | 180            | 60         |
| Idő, min            | 8              | 2          |

Tanulmányoztam továbbá egy szilíciumnitrid/többrétegű szén nanocső kopásvizsgálatával foglalkozó doktori disszertációt [17], amely szintén ajánl egy felületelőkészítési tervet (ld. 4. táblázat), ugyancsak a fentiekben bemutatott termékek használatával.

Mivel ehhez a felületelőkészítési tervhez szükséges korongok, szuszpenziók a kísérletek elvégzésekor rendelkezésemre álltak, továbbá a szakirodalmi mátrixanyag megegyezik a vizsgálandó próbatestek mátrixanyagával, ezért apróbb módosításokkal egy hasonló felületelőkészítési programot (ld. 2.1. fejezet) állítottam össze.

A felületelőkészítés hatékonyságát és a polírozott felület kopásvizsgálatra való alkalmasságát a felület mikrogeometriai jellemzőinek meghatározásával tudjuk ellenőrizni. A szabvány [82, 88] által előírt finomságú felület elérését profilometriai vizsgálatokkal ellenőrizhetjük.

4. táblázat. Felületelőkészítési program a tanulmányozott szakirodalom szerint [17]

| Lépés |           | Abrázív szemcse |                             | A szuszpenzió adaléka                  | Hűtő-kenő közeg | Terhelőerő, N | Fordulatszám, 1/min        | Idő, min      |
|-------|-----------|-----------------|-----------------------------|----------------------------------------|-----------------|---------------|----------------------------|---------------|
|       |           | típusa          | szemcseméret, $\mu\text{m}$ |                                        |                 |               |                            |               |
| 1.    | Csiszolás | Gyémánt         | 68                          | -                                      | víz             | 40            | korong: 300;<br>minta: 240 | amíg sík lesz |
| 2.    |           | Gyémánt         | 30-50                       | -                                      | víz             | 40            |                            | 10            |
| 3.    |           | Kompozit        | -                           | $\phi 9 \mu\text{m}$ gyémánt           | zöld kenőanyag  | 40            |                            | 10            |
| 4.    | Polírozás | Finom kompozit  | -                           | $\phi 3 \mu\text{m}$ gyémánt           | zöld kenőanyag  | 40            |                            | 10            |
| 5.    |           | Polírozó kendő  | -                           | $\phi 0,04 \mu\text{m}$ $\text{ZrO}_2$ | -               | 20            |                            | 5             |

### 1.3.7. A tribológiai vizsgálatok kiegészítő vizsgálati módszerei

Ahhoz, hogy komplex képet kaphassunk egy anyag tribológiai viselkedéséről a kopásvizsgálatok mellett szükségesek egyéb, kiegészítő-jellegű vizsgálatok elvégzése is. Ezek a vizsgálatok azért szükségesek, hogy meg tudjuk magyarázni az anyag kopásvizsgálat közben mutatott viselkedését.

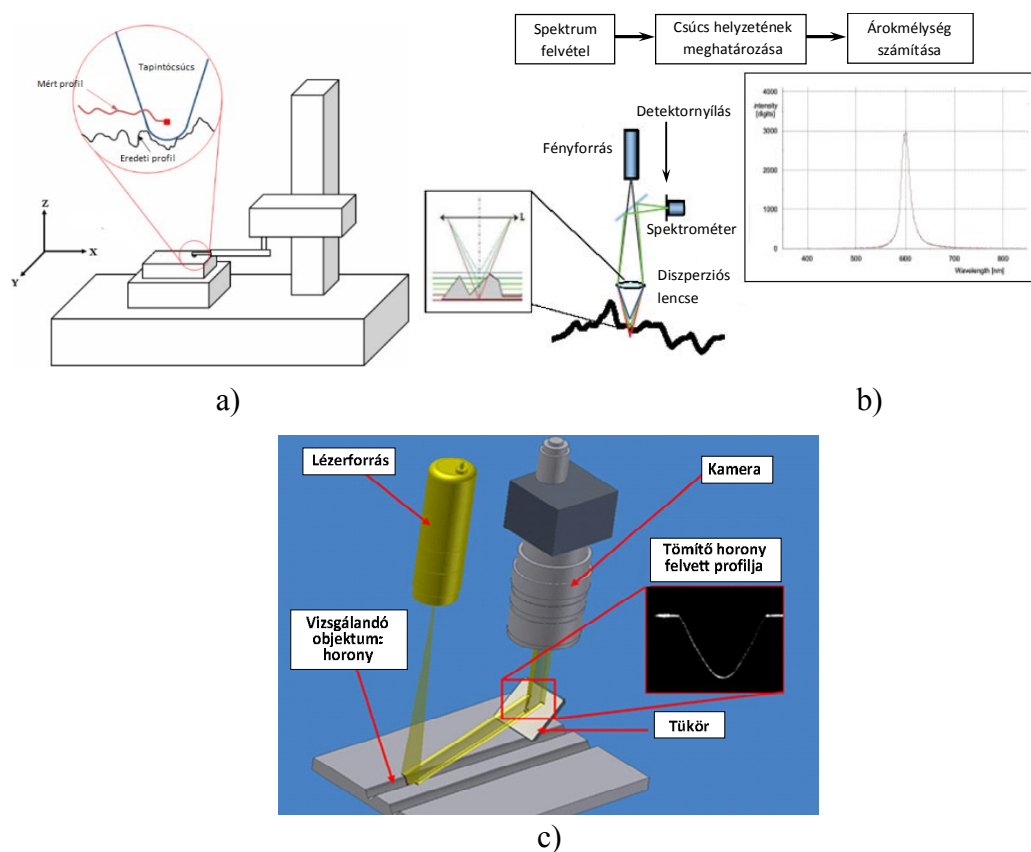
A kiegészítő vizsgálatok egy része a vizsgált anyag kiinduló állapotának jellemzésére szolgál, pl. kiinduló érdesség, felületelőkészítés utáni érdesség meghatározása, összetételi elemzések, illetve fizikai és mechanikai tulajdonságok vizsgálata, szövetszerkezet vizsgálat. Más részük pedig az elvégzett kopásvizsgálatok értékeléséhez mennyiségi és minőségi paraméterek meghatározására szolgálnak. A továbbiakban a kopásvizsgálat során alkalmazott legfontosabb kiegészítő vizsgálati módszereket tekintem át.

#### 1.3.7.1. Profilometriai vizsgálatok

A profilometriai vizsgálatok a felületek érdességének és topográfiájának vizsgálatára használt egyik legrégebbi módszer, amelynek során érintésmentes vagy érintkezéses módszerrel, letapogatjuk a vizsgálandó próbatest felületét. A berendezés érzékeli a felületi egyenetlenségeket és megjeleníti azokat Működési elvük szerint vannak tapintócsúcsos, lézerezékelős és konfokális profilométerek (ld. 24. ábra).

A kopásnak kitett felületek ún. működő felületek, amelyek felületi egyenetlenségei, mikrogeometriája nagymértékben befolyásolja a működési tulajdonságokat így például a kopási viselkedést. A profilometriai vizsgálatokkal rendkívül sokféle mérőszám

határozható meg, amelyeket a teljes profil (P), továbbá a teljes profil szűrésével kapott hullámosság (W) vagy érdesség (R) rendszerében értelmezzünk.



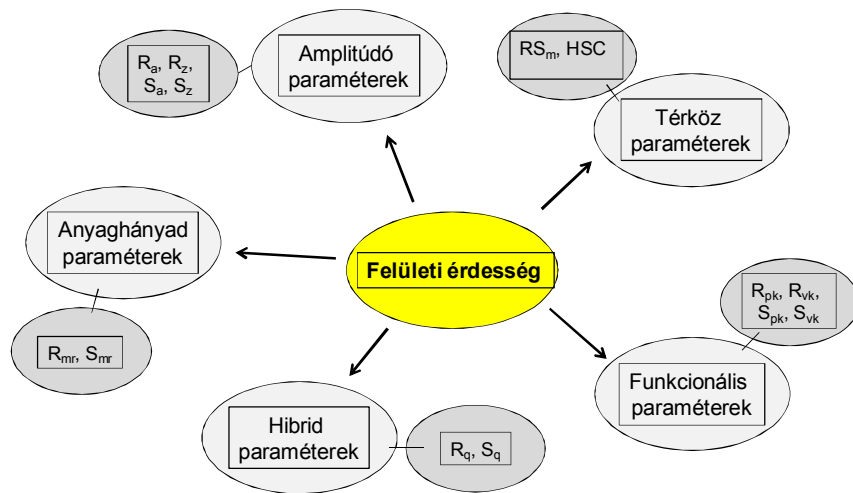
24. ábra. A felület leatpogatózásának módjai profilometriai vizsgálat során[89]  
a) tapintócsúccsal, b) konfokális fejjel, c) lézerfejjel

A felület mikrogeometriai jellemzőit az irodalom az alábbi fő csoportokba osztja [90]:

- amplitúdó (magassági vagy mélységi) paraméterek;
- térköz (profil- vagy hosszirányú) paraméterek;
- anyaghányad paraméterek;
- funkcionális mérőszámok;
- hibrid paraméterek.

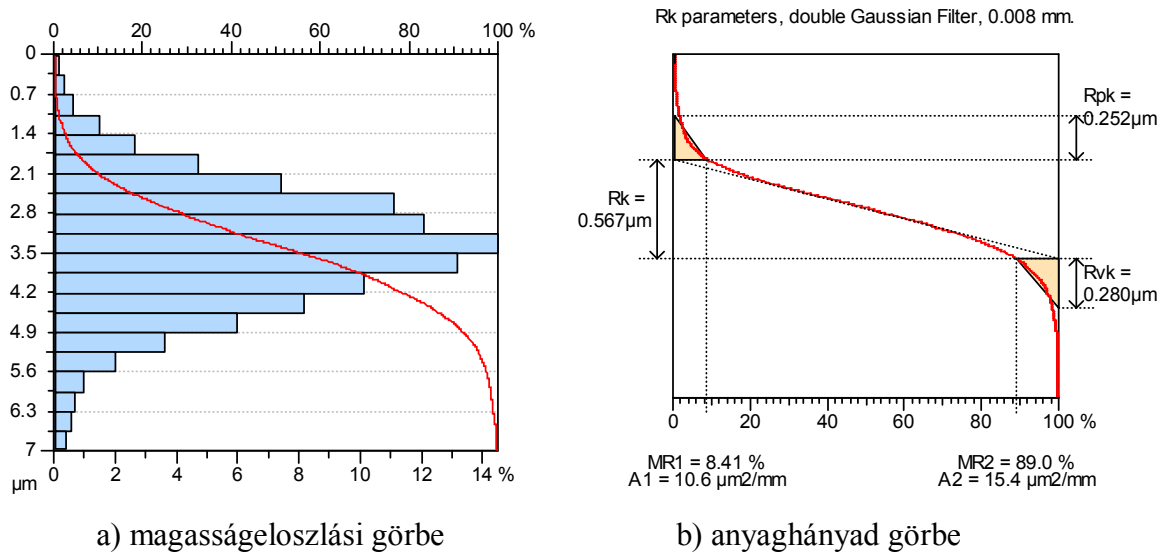
Ezekre mutat néhány példát a 25. ábra. A paraméterek jelében az első nagybetű a vonatkozó profilra (R, W, P) utal, míg a nagybetű mellé írt jelölés a paraméter típusát azonosítja. A felületek finomságát, érdességét többnyire az amplitúdó paraméterekkel szokás jellemezni. A rendkívül széles választék ellenére, ezek közül sajnos még ma is csak néhányat használunk. Ezek a következők: maximális egyenetlenség ( $R_t$ ), egyenetlenség magasság ( $R_z$ ), átlagos érdesség ( $R_a$ ). A gyártástechnológia és a működés szempontjából azonban más érdességi paraméterek is fontosak lehetnek.

Egy műszaki, így például kopásnak kitett felület jellemzése szempontjából sokkal fontosabb lehet, azoknak a paramétereknek a használata, amelyek a helyileg kialakult érintkezési feszültségeket befolyásolják. Ilyen érdességi jellemzők az ún. anyaghányad paraméterek, amelyeket az anyaghányad görbe segítségével határozzunk meg.



25. ábra. A felületi mikrogeometriai mérőszámok jellegzetes csoportjai [90]

A kopás szempontjából kiemelt jelentőségű anyaghányad görbét, vagy Abbott-Firestone görbét láthatunk a 26. ábrán. (ld. pirossal jelölt görbék). Az anyaghányad görbe értékei az  $R_{mr}$  értékek, a mért érdességi profil tetejétől számított különböző mélységeken képzett anyagmetszések és a vizsgált hossz százalékban kifejezett arányát adják meg.



26. ábra Az anyaghányad görbe (Abbott-Firestone görbe) értelmezése [90]

Ez alapján a 26. b) ábrán bejelölt paramétereket származtathatjuk, amelyek elnevezése és fizikai jelentése a következő [91]:

- $R_{pk}$ : redukált csúcsmagasság, a gyorsan lekopó réteg nagyságát jellemzi, azaz a kopás kezdeti szakaszát. (A károsodási folyamat kezdeti szakaszában jelenik meg);
- $R_k$ : magzóna magasság a felület élettartamát jellemzi (Az állandósult kopási szakaszban jelenik meg);
- $R_{vk}$ : redukált árokmélység, amelyből a kenőanyag és törmelékmegtartó képességre lehet következtetni.

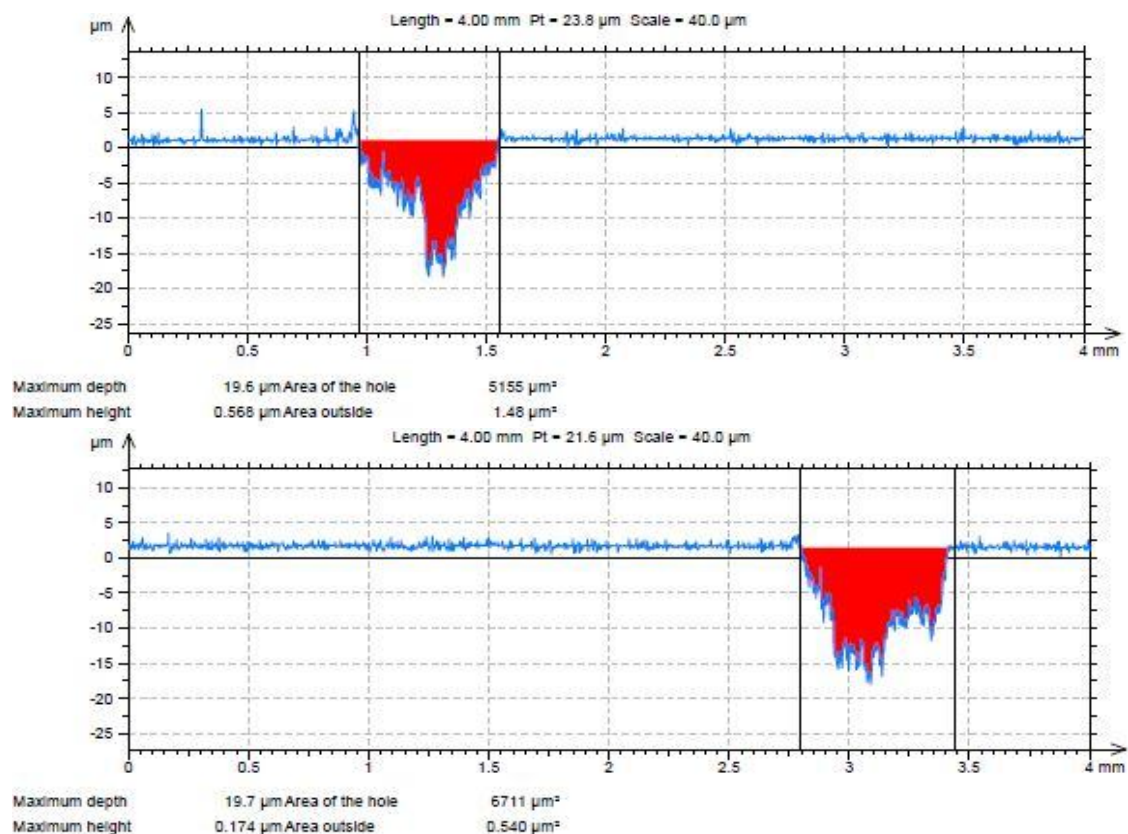
Ezekből a paraméterekből következtetni lehet egy alkatrész működés közbeni viselkedésére, sőt várható élettartamára is. Általában azt tehát mondhatjuk, hogy az anyaghányad paraméterekkel egy felület kopási viselkedése jobban jellemezhető, mint a hagyományosan használt amplitúdó paraméterekkel.

Az  $RS_m$  paraméter, az egyenetlenségek közepes hullámhossza, azaz az érdességi profil periodicitása az üzemelés során kialakuló rezgések szempontjából lehet nagy jelentőségű.

A fenti értelmezéssel analóg módon meghatározhatók a háromdimenziós paraméterek, amelyeket R helyett S betűvel jelölünk az előbbiekkal analóg módon. Ezekkel pontosabban leírható a felület ezért használatuk a 3D típusú berendezések megjelenése óta egyre elterjedtebb, de fontos megemlíteni, hogy a mérés és kiértékelés időszükséglete jóval nagyobb, mint a 2D paraméterek esetén.

A mikrogeometriai jellemzők meghatározása mellett a profilometriai vizsgálatok fontosak a kopásnyom profiljának geometriai jellemzésében is, pl. a kikopott keresztmetszet meghatározásában, továbbá a 3D topográfiai felvételek segítségével elemezhetők a tribológiai vizsgálatok során keletkezett kopásnyomok morfológiája is.

A vizsgálatok során lehetőségünk van a kikopott keresztmetszet (ld. 27. ábra) meghatározására, amiből következtethetünk a vizsgált anyagok kopási viselkedésére.



27. ábra. A kikopott keresztmetszet meghatározása

A kikopott keresztmetszet értékét kopásnyomként 4 metszetben határozzuk meg [82], amelyből számos további mérőszám, kopási jellemző származtatható.

### 1.3.7.2. Kopási mérőszámok meghatározása

A legegyszerűbb és általánosan használt jellemző a kikopott térfogat ( $V$ ), amely a kikopott keresztmetszet ( $A$ ) és kopásnyom hosszának ( $L$ ) szorzata (ld. (8) egyenlet):

$$V = A \cdot L \left[ mm^3 \right]. \quad (8)$$

A kopási károsodás számszerű meghatározására elterjedten használt további kopási mérőszámok az alábbiak:

*Kopási sebesség,  $w$ :*

$$w = \frac{V}{L} = \frac{A \cdot K}{L} \left[ \frac{mm^3}{m} \right], \quad (9)$$

ahol  $V$  a kikopott térfogat,  $L$  a teljes csúszási úthossz,  $A$  a kikopott keresztmetszet és  $K$  a kopási gyűrű kerülete.

*Fajlagos kopási sebesség,  $k$ :*

$$k = \frac{V}{F_N \cdot L} \left[ \frac{mm^3}{Nm} \right], \quad (10)$$

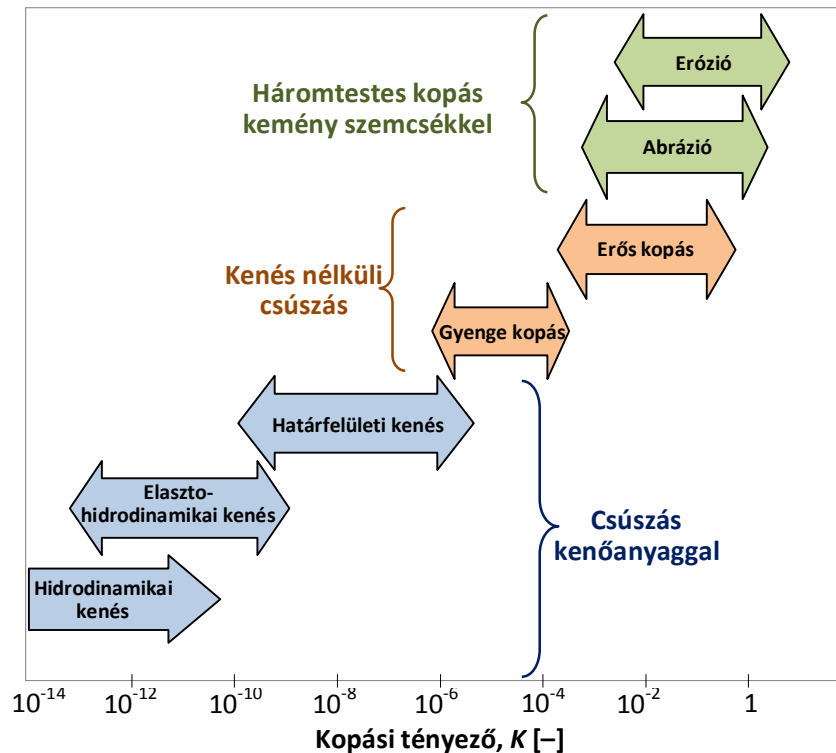
ahol  $V$  a kikopott térfogat,  $F_N$  a normál irányú terhelőerő,  $L$  a teljes csúszási úthossz.

*Dimenziótlan kopási tényező,  $K$ :*

$$K = k \cdot HV \left[ - \right], \quad (11)$$

ahol  $HV$  a vizsgált próbatest felületének keménység értéke.

A 28. ábra segítségével megbecsülhetjük, hogy a  $K$  adott értékeinél közelítőleg milyen típusú kopási viselkedésre számíthatunk.



28. ábra. A kopási tényező jellemzői értékei különböző vizsgálati feltételek mellett [43]

Kenés nélküli esetekben csúszó súrlódáskor, azaz száraz súrlódáskor a  $K$  elérhet egészen nagy akár  $10^{-2}$  értéket, de lehet egészen kicsiny,  $10^{-6}$  értékű is. Ezt az értéktartományt a  $K=10^{-4}$  érték két részre osztja, az erős és gyenge kopás tartományára (ld. 1. táblázat), amelyek az anyagleválás mechanizmusa szempontjából jelentősen különböznek. Fémek esetén az erős kopás tartományában jellemző a nagyméretű törmelék képződés, míg gyenge kopás esetén a törmelék finomabb és oxidokból épül fel. Kerámiák esetében az erős kopás rideg töréssel társul, míg gyenge kopás esetében a jellemző viselkedés a reakciótermékek (esetenként hidrátok) leválása a felületről.

Amennyiben a felületen kemény szemcsék leválása figyelhető meg, a szemcsék abrazív kopást vagy eróziót okozhatnak. Abrazív kopást a szemcsék csúszása vagy gördülése, eróziót pedig a felületbe való ütközésük okozhat. Ilyenkor a  $K$  a legnagyobb értékeket veszi fel. Az abrazív vagy eróziós anyagleválasztás viszonylag jó hatásfokát kiválóan hasznosítják az egyes megmunkálási eljárásokban.

A  $K$  értéke a kenés nélküli, valamint a kemény szemcsék által kiváltott kopás típusok esetén túl nagy értéket vesz fel, ami nem megengedett mérnöki gyakorlatban. A legtöbb tribológiai esetben a kenést alkalmazzák a kopási sebesség csökkentése érdekében. Ez csökkenti a kopás során a felületről leváló kopási törmelék mennyiségét is, és ezáltal nő a szerkezet élettartama. A kenés jelentősége abban a tekintetben, hogy a kopás mértékét lecsökkenti és ezáltal az élettartamot növeli, sokkal fontosabb, mint az, hogy a súrlódás csökkentése révén a gépszerkezetek hatásfoka növekszik.

Mint, ahogy a 28. ábra is szemlélteti, még a legenyhébb kenés is nagyságrendekkel csökkenheti a kopási sebességet, és ahogyan a kenőfilm vastagsága növekszik a határfelületi kenés (BL) állapotából az elasztó-hidrodinamikai (EHL) kenési állapoton keresztül a hidrodinamikai (HDL) kenés állapotába jutva a  $K$  értéke drasztikusan csökken. Egy autó motorjában, ahol az alkatrészek hidrodinamikai kenés állapotában működnek, a  $K$  értéke akár a  $10^{-19}$  értékre is lecsökkenhet [43].

### *1.3.7.3. Mikroszkópos vizsgálatok*

#### Optikai mikroszkópos vizsgálatok

Az optikai (vagy fém) mikroszkópok fénysugár segítségével alkotnak képet a vizsgálandó felületről. Felépítésüket tekintve olyan gyűjtőlencséből álló olyan szerkezetek, amelyek képesek akár 200 nm méretű objektumokat is láthatóvá tenni. az optikai mikroszkóp két legfontosabb eleme a tárgylencse (objektív) és a szemlencse (okulár). Az hasznos nagyítása e két lencse nagyításának szorzata. Mivel az emberi szem felbontási határa kb. 0,1-0,15 mm, ezzel a hasznos nagyítás értéke kb. 800-1000-szeres lehet. Ennél nagyobb nagyítás a kép felbontóképességét már nem javítja, csak a képméretet növeli (üres nagyítás). Az objektív legfontosabb tulajdonsága a numerikus apertura (NA), amely közvetve meghatározza a mikroszkóp egyik legfontosabb jellemzőjét a felbontóképességet. További fontos jellemzője egy mikroszkópnak a mélységélesség, amely azt a felületre merőleges legnagyobb magasságkülönbséget jelenti, amelyen belül a kép élessége még nem romlik.

Az optikai mikroszkópok két jellemző képalkotási módja a világos és sötét látóterű képalkotás. Az előbbinél a megvilágító és világító fénysugarak a tárgy felületére merőlegesek, az utóbbinál azzal szöget bezáróan haladnak. A kétféle vizsgálattal kapott kép egymás negatívja lesz.

Az optikai mikroszkópokat legelterjedtebben fémes anyagok vizsgálatára alkalmazták, ezért fémmikroszkópoknak is nevezzük őket. Legfontosabb alkalmazási

területük: szövetszerkezet vizsgálat, szemcseméret meghatározás, különféle anyaghibák, például zárványok, repedések kimutatása, illetve morfológiai vizsgálatok.

Durva hibák, zárványok vizsgálatához csiszolni és polírozni kell a vizsgálandó mintákat. A szövetszerkezet vizsgálatához még ezt követően maratni is kell.

A sztereo mikroszkópok az optikai mikroszkópok egy speciális változatai, amelyek kisebb, maximum 100-szoros nagyításig használhatóak, de jellemzően nagy mélységélesség érhető el velük, ami különösen töretek, porok morfológiai elemzésénél hasznos.

#### Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope, SEM) elsősorban fémtani vizsgálatokra szolgáló eszköz. Ezzel az eszközzel a vizsgált tárgy egy meghatározott területét vizsgálják egy vékony elektronnyalábbal, amely végigpásztázza a felület és az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatását detektorok érzékelik, amelyek képalkotásra illetve összetételi elemzésre használhatók [92].

A nagyenergiájú beeső elektronsugár és a próba anyagának kölcsönhatása révén keletkezett legfontosabb jeltípusok: a visszaszórt elektronok (SE), szekunder elektronok (BSE), az ún. próbaáram illetve a különféle röntgensugárzások. A szekunder elektronok részletdús, nagy (1-10 nm) felbontású képalkotásra adnak lehetőséget. Ez a vizsgálati mód elsősorban topográfiai, azaz a felületen található objektumok morfológiai és alaktani vizsgálatára alkalmas. A visszaszórt elektronok mennyisége nagymértékben függ az atomok minőségétől (rendszámától), ezért ezzel a jellel már az összetételre vonatkozóan is kaphatunk információt, az eltérő minőségű atomok eltérő árnyalatú tartományokként jelennek meg a képen.

A primér elektronsugár és a próba anyagának kölcsönhatása révén keletkező karakterisztikus röntgensugárzás felhasználásával lehetőség nyílik az anyag igen kis felületének, illetve térfogatának roncsolásmentes kémiai elemzésére, minőségi és mennyiségi vizsgálatára. A gerjesztett atomok azonosítása karakterisztikus sugárzásuk energiája (EDS = energia diszperzív rendszer) vagy hullámhosszuk (WDS = hullámhossz diszperzív rendszer) alapján történik. A karakterisztikus sugárzás intenzitása jellemzi az adott elem mennyiségét, így megfelelő etalonok és a kiértékelő szoftverek segítségével a mennyiségi elemzés is megvalósítható a mikroszkóp üzemmódban. Ezzel a vizsgálattal lehetőség van a vizsgált terület átlagos összetételének, az adott elem pontbeli, vonalmenti vagy területi eloszlásának kimutatására.

Fontos, hogy míg képalkotáskor nm nagyságrendű tartományokra vonatkozó információkat is el tudunk elkülöníteni (SE képpel), addig a mikroszkóp elemzés tartománya nem lehet kisebb (finomabb), mint a felület alatti 0,1-1  $\mu\text{m}$  mélységű tartomány [93].

A SEM berendezések négy legfontosabb egysége az elektronoptikai oszlop, a mintakamra, a vákuumrendszer és az elektronika. A vizsgálatokhoz használt próbatesteknek tisztának és pormentesnek kell lenniük, mivel a vizsgálat során a szennyeződések elektromosan feltöltődhetnek.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok elsődleges célja a szövetszerkezet, a kristályszerkezet, mintaösszetétel, anyaghibák, továbbá a felületi topográfia vizsgálata. Ez utóbbi révén elterjedten használatos fraktográfiai vizsgálatokra, a különféle károsodási folyamatok okainak feltárásában, tönkremeneteli mechanizmusok

azonosításában, például súrlódási, kopási módok, mechanizmusok felismerésében [93, 94].

#### *1.3.7.4. Mechanikai vizsgálatok*

A kopásvizsgálatokat kiegészítő mechanikai vizsgálatok széles skálán mozoghatnak aszerint, hogy a vizsgált anyag kopási viselkedését mely tényezők befolyásolják a leginkább. kerámiák esetén ezek a jellemzők a keménység, a törési szívósság, a rugalmassági modulus, és a hajlítószilárdság. A továbbiakban a Vickers-keménység és a Vickers lenyomatos törési szívósság vizsgálatot ismertetem röviden, mivel a kísérleti munka során ezek elvégzését tervezem.

##### A Vickers keménység meghatározása

A Vickers keménység a különféle anyagok keménységének összehasonlítására szolgáló empirikus mérőszám. 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. Ezek leolvasása sokkal pontosabb lehet, mint például Brinell mérésnél az átmérőké. A Vickers eljárás az erő-benyomódás elvű mérések közül a legpontosabb módszer. További előny, hogy a szűrőszerszám gyémántból készül, így a legkeményebb anyagok vizsgálatára is alkalmas, ezért kerámiák vizsgálatakor a leggyakoribb mérési módszer. Továbbá kis terhelés, azaz mikrokeménység mérés esetén alig észrevehető nyomot hagy, így nem károsítja az anyagot, fóliák, vékony rétegek vizsgálatára is alkalmas. Acélok esetén a terhelőerő arányos a lenyomat felületével, ennek következtében 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. Ennek megfelelően csak azonos terhelőerővel végzett vizsgálatok eredményeit szabad összehasonlítani. A keramikus anyagok vizsgálatának specialitása, hogy a fémek anyagokkal ellentétben, ahol nem használunk mértékegységet a keménységi mérőszámot a jellemzően nagy keménység értéke miatt GPa egységben adjuk meg. Így pl. a műszaki kerámiák jellegzetes keménységi értékei jellemzően az 10-80 GPa tartományba esnek. A kisebb érték a  $ZrO_2$  kerámiákra jellemző alsó határ, míg a nagyobb érték a gyémánt egykristály esetén elérhető keménység. A dolgozatban vizsgálandó  $Si_3N_4$  kerámiák jellemző keménysége a ridegebb  $\alpha$  módosulat esetén 14-18 GPa, míg a szívós  $\beta$ - $Si_3N_4$  ennél lágyabb, mindössze 12-14 GPa keménységű. A GPa-ban megadott és mértékegység nélküli Vickers keménységek mérőszámának aránya 1:100, azaz 12 GPa=HV1200 keménységnek felel meg.

##### A Vickers lenyomatos törési szívósság meghatározása

Amennyiben a Vickers keménységmérés során megnöveljük a terhelőerőt, a benyomódás hatására a rugalmas húzófeszültségek a rideg anyagokban a lenyomat sarkaiban repedéseket hoznak létre. Ezek a repedések lehetőséget adnak arra, hogy empirikus összefüggések segítségével egyszerű keménységméréssel az anyag törési szívósságát meghatározzuk. Kerámiáknál ez az a módszer, amelyet Vickers lenyomatos törési szívósság mérésnek nevezünk, az egyik legolcsóbb és leggyakrabban használatos eljárás a törési szívósság mérésére, az egyébként költséges törésmechanikai próbatesteket használó egyéb eljárások helyett. A Vickers lenyomat közelében kialakuló repedés geometriája függ a vizsgálandó anyag viselkedésétől, nagyon rideg kerámiák például üveg esetén ún. fél-penny repedéskép alakul ki, míg szívós kerámiák esetén

Palmqvist-repedés jön létre A törési szívósság értékének meghatározására szolgáló összefüggés a fenti viselkedéstől függ.

Szívós műszaki kerámiáknál, mint például  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -nél az egyik leggyakrabban alkalmazott összefüggés az ún. Shetty-formula (ld. (12) egyenlet) [95].

$$K_{Ic} = \beta (HW)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$\beta = \frac{1}{3(1-\nu^2) \left( 2^{\frac{1}{2}} \pi \tan \psi \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (13)$$

ahol:

- $\nu$ : a Poisson-tényező; értéke a vizsgált kerámiára: 0,23;
- $\psi$ : a gyémánt gúla lapszöge  $136^\circ$ ;
- $W=P/4l$ , a repedés-ellenállás.

Fontos megjegyezni, hogy az így kapott mérőszám megbízhatósága nagyban függ attól, hogy a képletben szereplő anyagi konstans mennyire alkalmas a vizsgált anyag jellemzésére. Különösen új összetételű, vagy szerkezetű anyagoknál ezért a mérőszám értékének megbízhatósága kérdéses lehet.

A mérőszámot  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , vagy  $\text{N}/\text{mm}^{3/2}$  mértékegységben fejezzük ki. A monolitikus műszaki kerámiák törési szívóssága az  $1\text{-}10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  tartományba esik, a rideg üvegekre  $0,1\text{-}1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , míg a sokkal szívósabb fémek anyagokra a  $20\text{-}300 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -a jellemző.

A vizsgálandó  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiáknál HIP eljárással elérhető szívósság a  $\beta$  fázis esetén  $5\text{-}7$ , míg az  $\alpha$  fázis esetén  $4\text{-}5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

#### 1.4. A témaválasztás aktualitása, a dolgozat megválaszolandó kérdései

A dolgozatom keretében kopásálló  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák tribológiai teljesítőképességének növelési lehetőségeit tanulmányozom. Ennek érdekében áttekintettem az anyagra, és a jellemző gyártási eljárásokra vonatkozó nemzetközi szakirodalmat, valamint megismerkedtem a keramikus anyagok kopásvizsgálatának legjellemzőbb módszerével, a ball-on-disc eljárással, amelyet a kísérleti munka során alkalmazni fogok. Megismerkedtem a tribológiai teljesítőképesség jellemzésére szolgáló legfontosabb mérőszámokkal és ezek meghatározásának módszereivel, eszközeivel.

A szakirodalom feldolgozása alapján a következő megállapításokat és célkitűzéseket fogalmaztam meg:

A dolgozatom keretében tanulmányozott  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /grafén nanokompozitok napjaink anyagfejlesztési törekvéseinek egyik legújabb képviselői. A grafén nanorészecskék megfelelően diszpergálva, egyenletesen elosztatva hatékonyan növelhetik a szilíciumnitrid kopásállóságát. Ennek vizsgálatára ***különböző mennyiségű többretegű grafén (MLG) adalékot tartalmazó kerámiák kopási viselkedését kívánom összehasonlítani.***

Dolgozatom másik célkitűzése, hogy megvizsgáljam, hogy ***lehet-e a választott kerámia kompozit kopását a gyártási eljárás változtatásával javítani.*** A műszaki kerámiák előállítására a gyakorlatban legelterjedtebben alkalmazott és legjobb mechanikai tulajdonságokat biztosító alakadó- és kötészialakító technológia ***a meleg izosztatisztikus sajtolás (HIP).*** Ennek ***helyettesítésére*** a szakirodalmi tanulmányok alapján az ***szikraplazma szinterelést (SPS) választottam,*** amelyet a szikraplazma szinterelés technológiájának következő előnyei és lehetőségei indokolták:

- A rendkívül gyors hevítési sebességek, igen rövid idejű szinterelési folyamatot tesznek lehetővé, ennek köszönhetően, a mikroszerkezet nemkívánatos módosulásai, pl. szemcsedurvulás elkerülhetők.
- Ez a gyártási módszer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák esetén rövid szinterelési idők (néhány perc) és kisebb szinterelési hőmérsékletek (1400-1600°C) esetén megtartja a gyártáshoz használt kiinduló kerámia por  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  polimorf szerkezetét, amely ugyan kevésbé szívós, mint a HIP eljárással kialakult tús szerkezetű  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , azonban megfelelő szívósság elérése esetén a jóval keményebb alfa módosulat előnyösebb 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 – súrlódási, mechanikai, megmunkálhatósági, mikrogeometriai, stb. jellemzőkre?*
- *Milyen módon befolyásolja a választott két gyártási eljárás – HIP és SPS technológia – a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /MLG nanokompozitok tribológiai viselkedését?*
- *Okoz-e különbséget, ha a szilíciumnitrid kerámia alkatrész a csúszósúrlódás során nem a saját anyagával, hanem SiC ellenpárral kerül érintkezésbe?*

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

## 2. Kísérleti munka

A kísérleti munka célja a többbrétegű grafénnel adagolt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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 ball-on-disc típusú vizsgálatok formájában –, részben a tribológiai viselkedést befolyásoló tényezők – pl. felületgeometriai jellemzők, mechanikai tulajdonságok vizsgálatára irányultak.

### 2.1. Vizsgált próbatestek gyártási eljárása és összetétele

A szilíciumnitrid minták kétféle szinterelési eljárással készültek: meleg izosztatikus sajtolással (HIP) és szikraplazma szintereléssel (SPS). Mindkét esetben háromféle mintát vizsgáltunk. Az adalék nélküli változat, amely referencia anyagként szolgált, tömegarányban kifejezve a következő összetételű volt: 90%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A HIP eljárással készült minták esetén a megadott összetételű alappor 100 grammjához még 11,1 g PEG formázási adalékot is adtak, amelyet szinterelés előtt oxidációs folyamatban eltávolítottak. A kompozit minták 1% és 3% őrléssel készített többbrétegű grafént tartalmaztak. A HIP próbatesteket az MTA TTK MFA Kerámia és Nanokompozitok Osztály, az SPS mintákat az MTA TTK, AKI Funkcionális és Szerkezeti Anyagok Osztály gyártotta. A tárcsa alakú minták mérete eltérő volt: a HIP minták átlagos átmérője 27 mm, vastagsága 3,5 mm, míg az SPS gyártású minták átlagos átmérője 20,6 mm vastagsága 3 mm volt.

A próbatestek alapanyaga (leszámítva a HIP eljárásnál a gyártást segítő PEG formázási adalékot), tehát mindenben megegyezett.

A HIP eljárással készült próbatestek gyártási eljárása a következő volt: A grafént nem tartalmazó referencia próbatestek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapanyagát a szinterelési adalékokkal –  $\text{AlN}$  (H.C. Starck, grade C),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alcoa, A16) és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (H.C. Starck, grade C). – összekeverték és 4000 1/min fordulatszámon őrlték 5 órán keresztül. A golyósmalomban 2 mm átmérőjű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  őrlőgolyókat használtak a megfelelő szemcsenagyság eléréséhez szükséges őrlési időtartamig.

A próbatestek gyártásához felhasznált sokrétegű grafént (MLG) grafit alapanyagból 10 órán keresztül tartó őrléssel állították elő. Ezek után hozzákeverték az  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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.

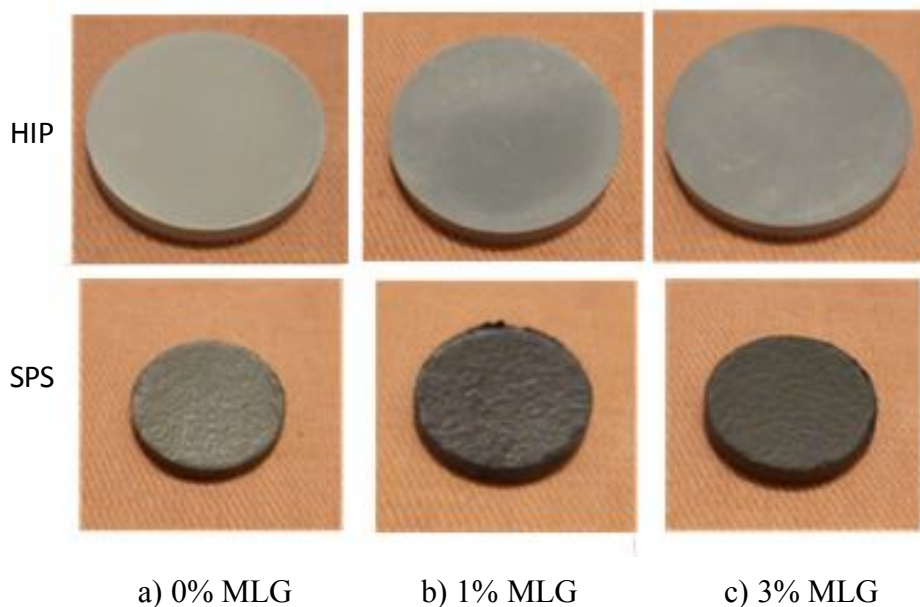
Az elkészült porkeveréket egy órán keresztül ultrahangos ethanol-fürdőben tisztították, majd polietilén-glikolt (PEG) adagoltak hozzá. Ezt követően a keveréket 150  $\mu\text{m}$  lyukátmérőjű szitán átszitálták. A nyerskerámia vizsgálati mintákat 220 MPa nyomáson száraz sajtolással készítették. Ezután 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 [96]. A hevítési sebesség nem haladta meg a 25°C/min értéket.

Az SPS technológiánál 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 téglába 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.

A próbatestek a különböző gyártástechnológiának köszönhetően nem csak a kiindulási alapanyag tekintetében, hanem a szinterelés után létrejött anyagszerkezetben is különböznek. Az SPS segítségével előállított darabok esetén a mátrixot döntően  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alkotja, amely keményebb és ridegebb, mint a HIP eljárással előállított mintákban található  $\beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , amely egy szívósabb kompozitot eredményez [31].



29. ábra. A próbatestek felületelőkészítés előtt A próbatestek felületelőkészítése

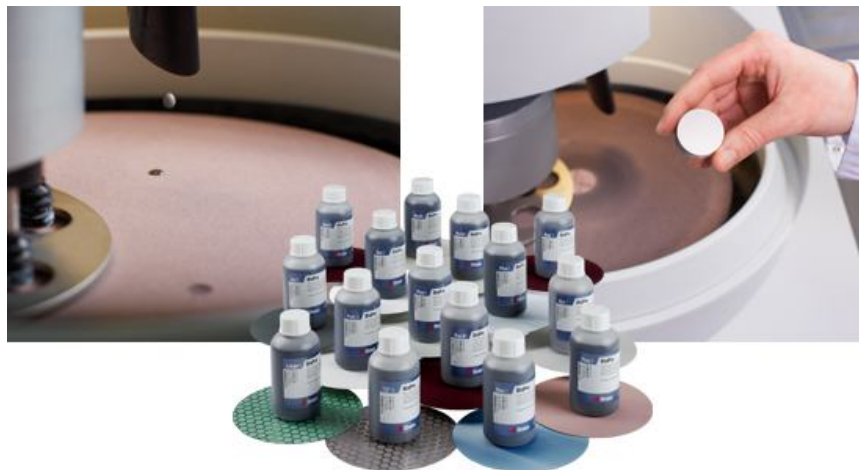
Kutatómunkámhoz két különböző technológiával (HIP és SPS) előállított  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixú monolitikus, illetve grafént (1% és 3%) tartalmazó minták felületelőkészítését terveztem meg és hajtottam végre.

A minták előkészítéséhez a Struers LaboPol 2 típusú moduláris mintaelőkészítőjét használtam (ld. 30 ábra). A berendezésen két egysebességes mágneses forgótárcsa található, amelyek fordulatszáma 250 1/min. Ezekre a tárcsákra illeszthetők rá a kívánt minőségű felület megmunkálásához célszerűen megválasztott finomságú csiszoló tárcsák. Az MD System tárcsák (ld. 31. ábra) alkalmazásával jelentősen csökken a mintaelőkészítési idő, nő az anyagleválasztási sebesség, mindemellett a tárcsák hosszabb élettartammal rendelkeznek, mint a korábban alkalmazott csiszolópapírok. További előnyük, hogy csekély karbantartási igényűek, továbbá meglehetősen egyszerű és gyors a karbantartásuk. Megfelelő körülményekkel és elővigyázatossággal tükrös felületű minták készíthetők, nem szükséges gyantába ágyazni. Az egysebességű

moduláris mintaelőkészítő alkalmazásával az állandó anyageltávolítási sebesség biztosítja, hogy ne töredezzon ki a felületkészítés során a próbatest felülete.



30. ábra. A z alkalmazott LaboPol 21 moduláris mintaelőkészítő egyénileg applikált kenőanyag csöpögtető-berendezéssel



31. ábra. Struers MD System rendszerű csiszolókorongok és a hozzájuk tartozó gyémánt szemcse tartalmú szuszpenziók [97]

A felületelőkészítés műveletsora több lépcsőből épül fel, amelyben csiszolási és polírozási lépcsők követik egymást különböző korongokon, különböző kenőanyagokat és szuszpenziókat alkalmazva. A szuszpenziók és kenőanyagok megfelelő adagolásához csöpögtető berendezést (30. ábra) készítettünk, amely a viszonylag hosszú – esetenként több órás nagyságrendű – felületelőkészítési idők miatt nagyban megkönnyítette a munkánkat.

Az 5. táblázatból – amely összefoglalja a felületelőkészítési munkafázisok eszköz- és időigényét – látható, hogy a felhasznált csiszolókorongok típusai és az egyes műveleti lépcsők időtartamai az SPS technológiával előállított, különböző MLG tartalmú próbatestek esetén eltérőek voltak a csiszolás fázisában, míg a HIP minták esetén mindenösszetételre azonos tárcsatípust és műveleti időt alkalmaztam. Ennek oka, hogy a csiszolási műveleteknél alkalmazott Diamond Pad használatának idejét elsődlegesen a kiinduló felület minősége határozta meg, amely jelentősen eltért a kétféle – azaz HIP és

SPS – gyártású minták esetében. Az SPS technológia során kapott minták felülete ugyanis a gyártási eljárás sajátossága miatt rendkívül durva volt, amint azt a 29. ábra mutatta. A további csiszolási fázisok időtartamát pedig elsősorban a csiszolás közben keletkező karcok mélysége és mennyisége befolyásolta, amely az SPS mintáknál szintén eltérő volt a különböző összetételeknél.

5. táblázat. Felületelőkészítési fázisok eszköz- és időigénye

| Művelet sorszáma. | Az előkészítés fázisa | Felületelőkészítéshez használt eszközök |                                   |                         |                       | Felületelőkészítési idő, min |     |     |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|-----|-----|
|                   |                       | Korong típusa                           | Szuszpenzió abrazív adaléka       | Hűtő-kenő folyadék      | HIP minden összetétel | SPS                          |     |     |
|                   |                       |                                         |                                   |                         |                       | MLG tartalom                 |     |     |
|                   |                       |                                         |                                   |                         |                       | 0%                           | 1%  | 3%  |
| 1.                | Csiszolás             | Diamond Pad 40                          | —                                 | Víz                     | —                     | 2980                         | 300 | 60  |
| 2.                |                       | MD Piano 80                             | —                                 | Víz                     | —                     | —                            | —   | 240 |
| 3.                |                       | MD Piano 220                            | —                                 | Víz                     | 290                   | 330                          | 60  | 30  |
| 4.                |                       | MD Piano 500                            | —                                 | Víz                     | 60                    | 90                           | 90  | 90  |
| 5.                | Polírozás             | MD Allegro                              | φ9 μm gyémánt szemcse             | zöld hűtő-kenő folyadék | 50                    | 50                           | 50  | 50  |
| 6.                |                       | MD Largo                                | φ3 μm gyémánt szemcse             | zöld hűtő-kenő folyadék | 40                    | 40                           | 40  | 40  |
| 7.                |                       | MD NAP                                  | φ0,04 μm ZrO <sub>2</sub> szemcse | -                       | 10                    | 10                           | 10  | 10  |

A csiszoláshoz és a polírozáshoz a következő korongok kerültek felhasználásra:

#### 1. lépés: Diamond Pad 40

Az SPS minták felületelőkészítésének 1. lépéséhez alkalmaztuk ez a korongot. Erre azért volt szükség, mert a minták felülete szinterelési technológia sajátosságai miatt nagymértékű egyenetlenségeket tartalmazott, továbbá a szélei erősen sorjásak voltak (ld. 29. b) ábra). Az ebben a lépcsőben alkalmazott korong 40 μm szemcsenagyságú gyémánt szemcséket tartalmaz és elsődlegesen a 600 HV-nél keményebb anyagoknál használjuk. Tapasztalataink szerint ez a korong általában tökéletesen megfelel a nagyobb felületi egyenetlenségek kisimítására, síkra csiszolására, azonban a monolitikus, vagyis MLG adalék nélküli SPS technológiával előállított minták esetében, azok rendkívül nagy, 1500-1600 HV keménysége miatt ez a munkafázis meglehetősen időigényesnek bizonyult.

A jelentősen nagy kiinduló érdesség miatt a terhelőerő megválasztására is fokozott figyelmet kellett fordítani, ugyanis a nagyobb terhelőerő könnyen kitöredezésekhez vezethet. A csiszolási művelet vízhűtést igényelt, aminek funkciója egyben a keletkező törmelék elszállítása is volt.

#### 2. lépés: MD Piano 80

Az MD Piano 80 tárcsát kizárólag az SPS technológiával előállított 3% grafént tartalmazó minták felületelőkészítéséhez használtam, ugyanis a megelőző lépés után – feltehetően a nagy keménységű kerámia mintából kitöredezett durva szemcsék abrazív koptató hatása miatt – mély felületi karcok maradtak vissza, amelyek mélységét ezzel a lépéssel csökkentettünk. A korong gyanta kötésű gyémánt szemcséket tartalmaz.

Alkalmazását elsődleges 150-2000 HV közötti anyagokhoz javasolja a gyártó vízhűtéssel.

A következő polírozási és csiszolási lépéseket mind az SPS, mind a HIP technológiával előállított mintákon végrehajtottam.

### 3. lépés: MD Piano 220

Az alkalmazott korong 68  $\mu\text{m}$  szemcsenagyságú, gyantával kötött gyémántszemcséket tartalmaz. A viszonylag egyenletes és finom kiinduló felületminőség miatt a HIP eljárással előállított próbatesteken ez volt az első felületelőkészítési lépés. Akárcsak a korábban felsorolt lépések, ez is felületi karcokat eredményezett a próbatesteken. A MD Piano 220-as korong 150-2000 HV közötti keménységű anyagoknál alkalmazható.

### 4. lépés: MD Piano 500

Ez a korong nagyon hasonló az előzőleg alkalmazottakhoz, mivel gyantába ágyazott gyémánt szemcséket tartalmaz és elsődlegesen 150-2000 HV közötti keménységű anyagoknál alkalmazható vízhűtéssel. A próbatestek felületminősége ezt a lépést követően tovább finomodott.

### 5. lépés: MD Allegro korong, 9 $\mu\text{m}$ DiaPro Allegro/Largo szuszpenzió, zöld színű hűtő-kenő folyadék

Az alkalmazott csiszolókorong epoxi gyantában kötötten tartalmaz csiszoló szigeteket. A csiszoló szigetek összetételüket tekintve: max. 60% réz, max. 25% vas és max. 5% amorf szilícium-dioxid. A csiszolókorong használatához 150 HV-nél nagyobb keménységű anyagok esetén 9  $\mu\text{m}$  szemcseátmérőjű abrazív gyémánt szemcséket tartalmazó szuszpenzió szükséges, illetve ún. zöld hűtő-kenő folyadék.

### 6. lépés: MD Largo, 3 $\mu\text{m}$ DiaPro Largo szuszpenzió, zöld színű hűtő-kenőfolyadék

Akárcsak az előző lépésnél, itt is szükséges gyémánt szemcséket tartalmazó szuszpenzió és hűtő-kenő folyadék alkalmazása. Ez a korong kifejezetten rideg, törékeny anyagok felületének előkészítésére használható. A finom csiszolást követően a keletkező felület optikai mikroszkóppal vizsgálva teljesen karcmentes.

Az 5. és 6. lépés esetében különös figyelmet kell fordítani az abrazív szemcséket tartalmazó szuszpenzió és a hűtő-kenő folyadék megfelelő arányára, ugyanis túl kevés szuszpenzió (koptató szemcse) adagolása esetén romlik a polírozás hatékonysága, ugyanakkor ha a hűtő-kenő folyadék mennyisége nem elegendő, akkor a próbatest hőmérséklete nagyban megnövekszik, amely károsíthatja az anyagszerkezetet, amennyiben a fellépő hőmérsékleten nem kívánatos fázisátalakulás, vagy más fémtani folyamat lép fel.

### 7. lépés: MD NAP, 0,04 $\mu\text{m}$ , OP-S szuszpenzió

Az utolsó lépésként alkalmazott művelet biztosítja a próbatestek tükörsima felületét. A bolyhos műselyem-viszkóz szálakhoz nagy mennyiségű szilícium-dioxid tartalmú szuszpenziót kell alkalmazni, ugyanis, amennyiben a szükségesnél kisebb mennyiségű szuszpenziót adagolunk, a próbatest feltapad a korong bolyhos felületére és kirepülhet a befogóból, ami repedések kialakulásához, vagy rosszabb esetben töréshez is vezethet. A lépés befejezésekor tökéletesen sima, egyenletes felület kapunk, amely már megfelelő a kopásvizsgálatok elvégzéséhez [17, 98].

A felületelőkészítést követően meghatároztuk a kopásvizsgálati előtti, eredeti érdességi jellemzőket, amelyek segítségével képet kaphatunk a kiinduló felületminőség és a kopással szembeni ellenállás kapcsolatáról.

### **2.1.1. A polírozott minták érdességi jellemzői és azok információtartalma**

Az érdességi jellemzők meghatározására szolgáló berendezés a 32. ábrán látható Altisurf 520 típusú felületgeometriai vizsgálóberendezés volt, amely a Miskolci Egyetem Gyártástudományi Intézetében működő háromdimenziós felülettopográfiai mérőrendszer.

A nagyfelbontású CCD kamerával felszerelt berendezés háromféle üzemmódban képes felületgeometriai vizsgálatok elvégzésére: érintkezésmentesen CL2 jelű konfokális optikai fejjel, LK-G32 jelölésű lézeres érzékelővel, valamint érintkezéssel gyémánt tapintócsúcsos induktív fejjel. Az első esetben a felületre merőleges irányú felbontás max. 0,012  $\mu\text{m}$ , a második üzemmódban 1-3  $\mu\text{m}$ , míg a harmadik esetben 0,2-0,4  $\mu\text{m}$ .

Ezek közül én a konfokális mikroszkóppal végzett érdesség mérést alkalmaztam, tehát az elérhető legfinomabb felbontást használtam.



*32. ábra. Altisurf 520 háromdimenziós felülettopográfiai berendezés [99]*

A különféle összetételű és szinterelési eljárású próbatesteken a felületelőkészítést követően kapott mikrogeometriai jellemzőket a 6. táblázat tartalmazza.

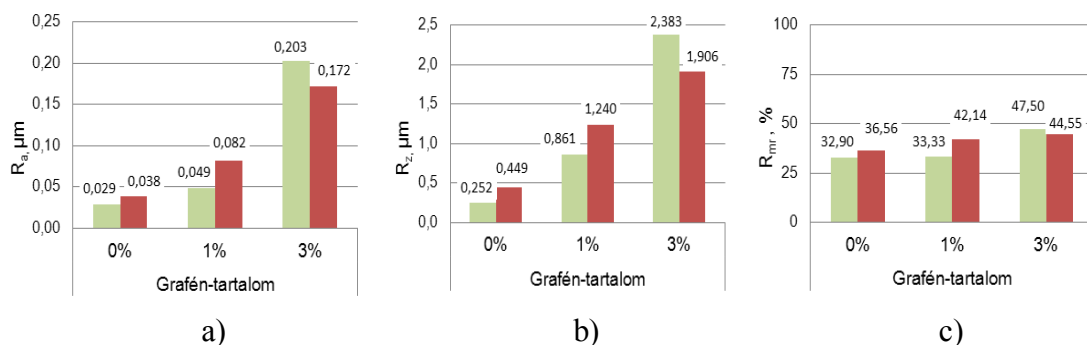
Összehasonlítva a hagyományos technológiával szinterelt (HIP) és az újszerű szikraplasma szintereléssel készült (SPS) mintákat – a rendkívül eltérő kiinduló felületminőség ellenére – azt mondhatjuk, hogy a felületelőkészítést követően az azonos összetételű minták érdességi jellemzői közel hasonló értékűek voltak, továbbá megegyeztek abban a tekintetben, hogy az adalékolt MLG tartalom növelésével az elérhető felületminőség romlott. Ennek magyarázata, hogy a szilíciumnitrid mátrixba ágyazott grafén lemezek polírozáskor kitöredeztek és a méretüknek megfelelő, jelentős

anyaghiányokat, gödröket hagytak a polírozott minták felületén, amit az érdességmérő műszer mikrogeometriai jellemzőként érzékelt.

6. táblázat A vizsgált minták érdességi jellemzői a felületelőkészítés után

| Minta típusa |          | Próba jele | $R_a, \mu m$ | $R_t, \mu m$ | $R_z, \mu m$ | $R_q, \mu m$ | $R_{mr}, \mu m$ | $W_t, \mu m$ | $P_t, \mu m$ |
|--------------|----------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|
| Gyártási mód | Grafén % |            |              |              |              |              |                 |              |              |
| HIP          | 0        | 4          | 0,0285       | 0,4030       | 0,2780       | 0,03970      | 32,10           | 0,0366       | 0,4210       |
| HIP          | 0        | 5          | 0,0315       | 0,3200       | 0,2610       | 0,04200      | 34,80           | 0,0366       | 0,3200       |
| HIP          | 0        | 6          | 0,0263       | 0,2750       | 0,2180       | 0,03470      | 31,80           | 0,0458       | 0,2470       |
| HIP          | 1        | 4          | 0,0592       | 1,5500       | 1,0700       | 0,11300      | 35,60           | 0,1740       | 1,4200       |
| HIP          | 1        | 5          | 0,0508       | 1,4600       | 0,9780       | 0,09910      | 30,70           | 0,0549       | 1,4800       |
| HIP          | 1        | 6          | 0,0359       | 1,0200       | 0,5350       | 0,05870      | 33,70           | 0,0824       | 1,0200       |
| HIP          | 3        | 4          | 0,2180       | 3,5600       | 2,5200       | 0,33100      | 46,30           | 0,3480       | 3,4800       |
| HIP          | 3        | 5          | 0,1780       | 2,8700       | 2,3100       | 0,27100      | 48,50           | 0,2840       | 2,9900       |
| HIP          | 3        | 6          | 0,2120       | 2,6700       | 2,3200       | 0,31600      | 47,70           | 0,3750       | 2,6700       |
| SPS          | 0        | 2          | 0,0256       | 0,2930       | 0,2142       | 0,03400      | 32,26           | 0,2930       | 0,4578       |
| SPS          | 0        | 4          | 0,0513       | 0,9888       | 0,6830       | 0,07990      | 40,87           | 0,2564       | 0,8789       |
| SPS          | 1        | 2          | 0,0565       | 1,2818       | 0,8203       | 0,09190      | 41,46           | 0,6684       | 1,2909       |
| SPS          | 1        | 4          | 0,1076       | 2,3896       | 1,6590       | 0,20850      | 42,82           | 0,4395       | 2,4079       |
| SPS          | 3        | 2          | 0,1292       | 1,9044       | 1,6755       | 0,22410      | 43,53           | 0,2106       | 1,9135       |
| SPS          | 3        | 3          | 0,1685       | 2,1973       | 1,8879       | 0,27050      | 44,60           | 0,2747       | 2,2248       |
| SPS          | 3        | 4          | 0,2183       | 2,6276       | 2,1552       | 0,33740      | 45,53           | 0,4120       | 2,5819       |

Az átlagos érdesség ( $R_a$ ), az egyenetlenség magasság ( $R_z$ ) és a hordozóhossz ( $R_{mr}$ ) felületelőkészítés után mért értékeit az összetétel függvényében a kétféle gyártású minták tekintetében jól összehasonlítható módon az 33. ábra mutatja, amelyen a fent megállapított tendenciák egyértelműen követhetők.



33. ábra A különböző MLG tartalmú mintákon a felületelőkészítés után mért legfontosabb mikrogeometriai jellemzők

a)  $R_a$  átlagos érdesség; b)  $R_z$  egyenetlenség magasság, c)  $R_{mr}$  hordozóhossz

Az 33. ábrán jól látható, hogy a graféntartalom növelésével a polírozás után mért érdességi jellemzők mindkét gyártási eljárás esetén jelentősen romlottak. Az adalékoltalan és az 1tömeg% MLG tartalmú szilíciumnitrid kerámiák esetében az SPS

módszerrel gyártott minták érdessége nagyobb volt, mint HIP-pel készült társaiké, míg a 3 tömeg% grafén-tartalom esetén a HIP minták érdessége adódott nagyobbra mindhárom érdességi paraméter tekintetében.

Az érdességi vizsgálatok eredményei röviden az alábbiakban foglalhatók össze:

A szinterelt monolitikus HIP ill. SPS próbatestek felületelőkészítés utáni  $R_a$  értéke kisebb volt, mint  $0,03(\pm 0,003)$  ill.  $0,04 (\pm 0,018 \mu\text{m})$ . Ezek a finom értékek azonban egyre inkább növekedtek a grafén mennyiségének növelésével. Az 1% grafént tartalmazó minták esetében  $0,05(\pm 0,012)$  ill.  $0,08 (\pm 0,031)\mu\text{m}$  volt az  $R_a$  értéke, míg a 3% grafénnal adalékolt mintáknál ez az érték már  $0,20 (\pm 0,022)$  ill.  $0,17 (\pm 0,045) \mu\text{m}$  értékeket vett fel. Az egyenetlenség magasság ( $R_z$ ) minden esetben szignifikánsan nagyobb volt, mint az  $R_a$  értéke.

A mért érdességi jellemzők további információval is szolgálnak: megmutatják, hogy a kopásvizsgálat előtt azonos módon végrehajtott felületelőkészítési eljárás esetén is különböző lesz az elérhető felületi finomság. Ezen túlmenően segítségükkel következtethetünk az anyag abrazív megmunkálással szembeni ellenállására is.

### 2.1.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok

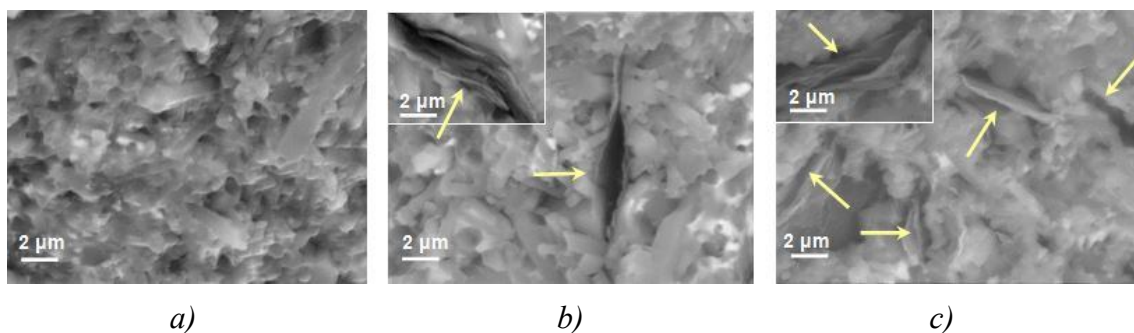
A mikroszerkezeti vizsgálatokhoz Zeiss EVO MA10 típusú pásztázó elektronmikroszkópot használtunk. A vizsgálatok során tanulmányoztunk a próbatestek anyagszerkezetét. A fázisösszetétel meghatározására röntgen diffrakciós elemzést végeztünk Phillips PW 1830 típusú röntgendiffraktométerrel Cu-K $\alpha$  sugárzás használatával. Mindkét berendezés a Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Karának, Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében működik.

A HIP eljárással előállított próbatestek mikroszerkezete a 34. ábrán látható. Ezek a minták összetételtől függetlenül tús morfológiájú  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmaztak. Ettől eltérő volt az SPS technológiával készült minták szövetszerkezete, ahol a szemcsék alakja a többségében jelenlévő  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -nek megfelelően—equaxiális volt, de ezek mellett felismerhetők voltak a részben átalakult  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  szemcsék is. Az SPS minták szövetszerkezetét a 35. ábra mutatja.

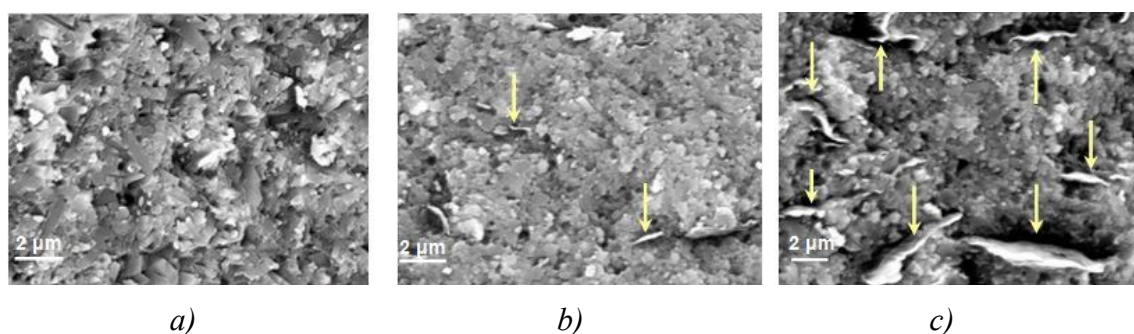
A felvételekből látható, hogy az MLG lemezek egyenletesen oszlanak el a kerámia mátrixban és hosszuk kb. néhány mikrométer. A lemezek vastagsága 8-10 nm, hosszuk 100 nm közötti. Hasonló eredményekről olvashatunk más kutatók munkájában is [100, 101].

A SEM képeken látszik továbbá, hogy a HIP eljárással előállított próbatesteknél a MLG részecskék véletlenszerű orientációjúak, míg az SPS-sel előállított mintáknál elhelyezkedésüket tekintve anizotrópia figyelhető meg, a szintereléskor fellépő uniaxiális terhelés miatt.

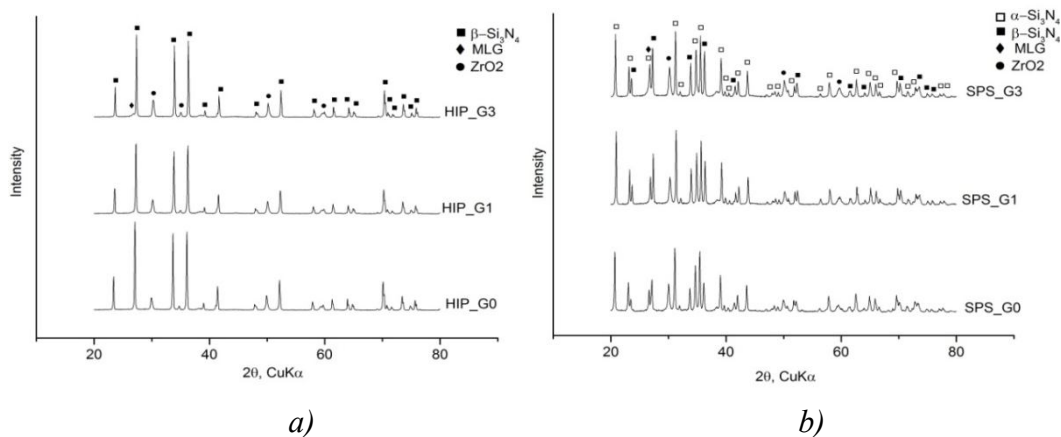
A kétféle gyártású mintákon röntgen diffrakciós vizsgálatokat is végeztem, amelyek a kerámiák fázisösszetételéről adnak információt. Ennek alapján megállapítottam, hogy a HIP gyártású próbatestekben a kiinduló por teljes egészében átalakult  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -dé, tehát itt 100%-ban ez a fázis van jelen. Ezzel szemben az SPS technológiával készült próbatestekben 65-66%-ban  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et találtunk és mindössze 23-25% volt az átalakult  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázis aránya. Az XRD vizsgálatok során kapott spektrumok a 36. ábrán láthatók.



34. ábra. A HIP eljárással előállított próbatestek mikroszerkezete  
a) monolitikus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 1 tömeg% MLG c)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 3 tömeg% MLG

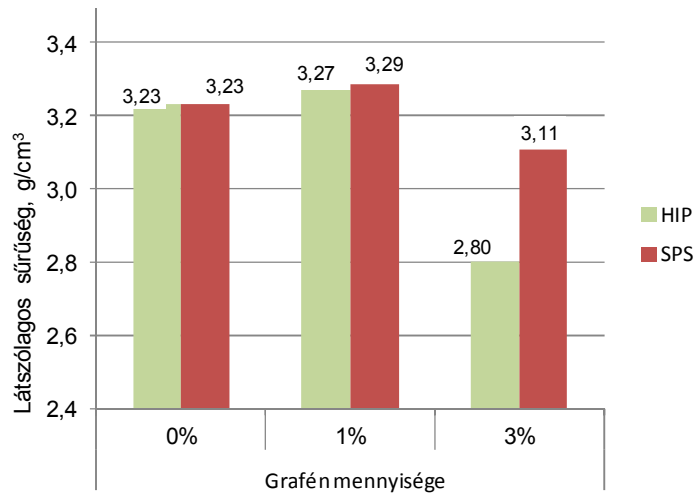


35. ábra. A SPS eljárással előállított próbatestek mikroszerkezete  
a) monolitikus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  1 tömeg% MLG-vel c)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  3 tömeg% MLG-vel



36. ábra. Fázisösszetétel vizsgálat röntgenspektrumai a) HIP és b) SPS gyártású mintákra; Jelölés: G0– monolitikus; G1–1 tömeg% MLG; G3–3 tömeg% MLG tartalmú minták

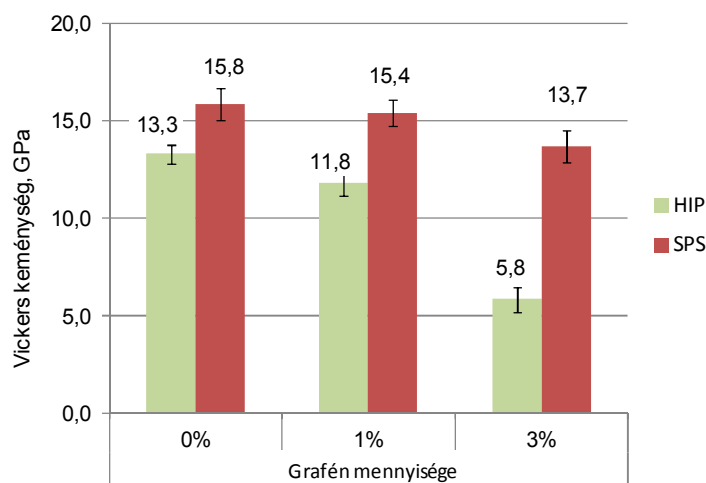
A minták sűrűségét Archimedesi módszerrel határoztam meg. Az eredmények a 37. ábrán láthatók, amelyek alapján megállapítható, hogy a monolitikus és az 1% MLG-t tartalmazó minták mindkét gyártási eljárás esetén hasonló sűrűségértékeket eredményeztek, míg a 3% grafént tartalmazó mintáknál a sűrűség jelentős csökkenését tapasztaltam, azaz megnőtt a porozitás. Ennek oka, hogy a nagyméretű grafén részecskék akadályozzák az alapanyag szemcséinek összenövését, azaz a szinterelődést.



37. ábra. A vizsgált minták látszólagos sűrűsége

### 2.1.3. A mechanikai vizsgálatok eredményei

A Vickers keménység értéket Mitutoyo HVK-berendezéssel határoztuk meg 5 N nagyságú terhelőerővel. A keménység értékek a sűrűséghez hasonló tendenciát mutatnak. A keménység az MLG tartalom növelésével mindkét szinterelési eljárás esetében csökkent. Az SPS eljárásról elmondható, hogy az ezzel a módszerrel szinterelt minták általánosságban magasabb keménységűek, mint a HIP módszerrel előállított társaik. Ez a különbség valószínűleg annak köszönhető, hogy az SPS-sel előállított próbatestek döntően kemény,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmaztak (65-66%), továbbá ezek a minták nagyobb sűrűségűek is voltak, vagyis kevesebb keménységcsökkentő pórust tartalmaztak.

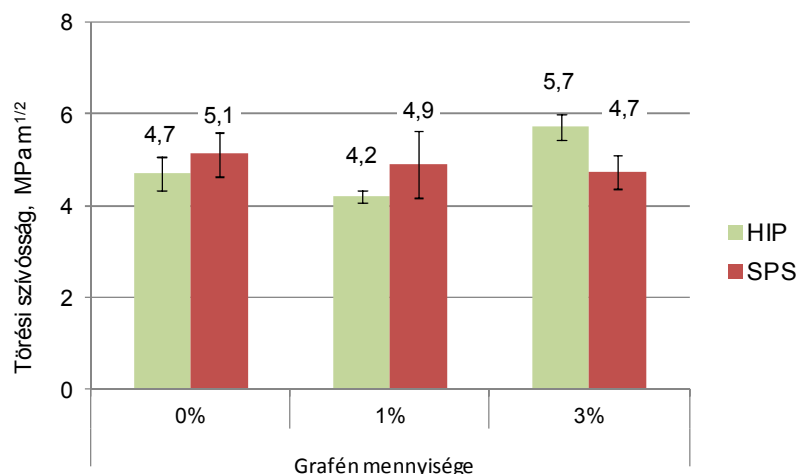


38. ábra. A vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák HVM0.5 keménységek értékei

A Vickers lenyomatos törési szívósság meghatározásához szükséges repedésméreték értékeit Wolpert Wilson UH250 univerzális keménységmérő berendezéssel 200 N terhelőerővel mértem. A repedésméreték ismeretében a (12) egyenlet segítségével kiszámítottam a Vickers lenyomatos törési szívósság értékeit, amelyek a 39. ábrán láthatók.

A mért szívóssági értékek és azok változásának iránya az MLG tartalom függvényében korlátozottan egyezik meg a szakirodalomban hasonló kerámia

nanokompozitokra található ilyen jellegű adatokkal [102, 103, 104, 105, 106]. Ennek értékelésekor fontos tudni, hogy még ha hasonló összetételt és gyártási eljárást választunk is számos egyéb befolyásoló tényező módosíthatja a szívóssági viselkedést. Ezeknek a tényezőknek a felsorolása jelen beszámolóban nem célja, ezért csak néhány idevonatkozó munkát említek meg ezzel kapcsolatban [107, 108, 109, 110, 111, 112].



39. ábra. Vickers lenyomatos törési szívósság értékei,  $K_{Ic}$

A mechanikai vizsgálatok és a sűrűségmérés eredményeit a 7. táblázat összegzi, amelyből összefoglalóan megállapítható, hogy az alkalmazott grafén adalék mennyiségének növelésével mindkét gyártási eljárás esetén porózusabb és kisebb keménységű lett a kompozit, HIP gyártás esetén nőtt, SPS esetén csökkent a szívósság

7. táblázat. A mechanikai vizsgálatok és a sűrűségmérés eredményei

| Szinterelési eljárás | MLG (tömeg %) | Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> ) | HV (GPa)   | Vickers lenyomatos törési szívósság (MPa·m <sup>1/2</sup> ) |
|----------------------|---------------|------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------|
| HIP                  | 0             | 3,23                         | 13,3 ±0,48 | 4,7 ±0,38                                                   |
|                      | 1             | 3,27                         | 11,8 ±0,68 | 4,2 ±0,14                                                   |
|                      | 3             | 2,80                         | 5,8 ±0,65  | 5,7 ±0,28                                                   |
| SPS                  | 0             | 3,23                         | 15,8 ±0,84 | 5,1 ±0,47                                                   |
|                      | 1             | 3,29                         | 15,4 ±0,70 | 4,9 ±0,72.                                                  |
|                      | 3             | 3,11                         | 13,7 ±0,82 | 4,7 ±0,37                                                   |

## 2.2. Tribológiai vizsgálatok

A tribológiai vizsgálatokat ún. ball-on-disc típusú kopásvizsgáló berendezésen végeztem el, amely alkalmas volt a súrlódási együttható mérésére is. A vizsgálatok eredményeként meghatározható a súrlódási együttható értéke, mind állandósult szakaszon, mind a teljes csúszási úthosszon. A keletkezett kopásnyomokon profilometriai mérések segítségével meghatározhatjuk a kikopott keresztmetszet értékeit (ld. 1.3.7.1 fejezet), amelyből további jellemzők származtathatók (1.3.7.2 fejezet). A kopásnyomok mikroszkópos elemzésével pedig a kopási mechanizmusokra a károsodási folyamatok sajátosságaira tudunk következtetni (1.3.7.3. fejezet). A továbbiakban ezeknek a vizsgálatoknak a tapasztalatait ismertetem.

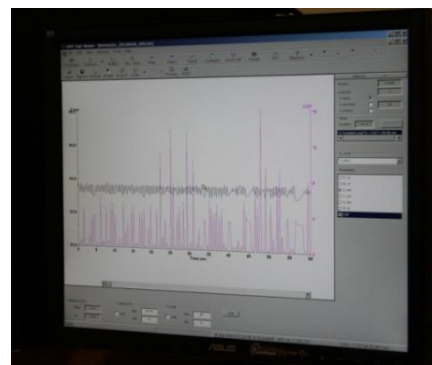
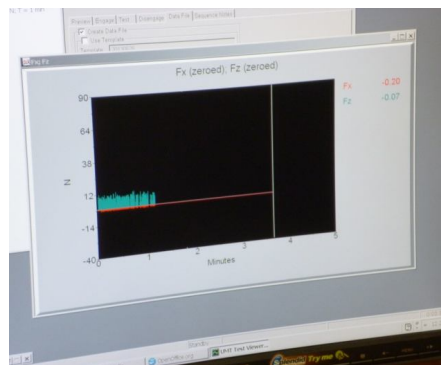
### 2.2.1. Ball-on-disc vizsgálatok

A vizsgálatokhoz a CETR gyártmányú a korábbi jelentéseinkben részletesen bemutatott UNMT-1 típusú kopásvizsgáló berendezést (ld. 40. ábra) alkalmaztunk.



40. ábra. CETR UNMT-1 komplex felületvizsgáló berendezés

A berendezés a vizsgálat teljes időtartama alatt online módon rögzíti a normális irányú terhelőerőt, a tangenciális erőt, valamint e két érték alapján számítható súrlódási együttható értékeit a megtett távolság függvényében, amint az a 41. ábrán látható.



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

A vizsgálóberendezés alkalmas mind száraz, mind kenőanyaggal történő kopásvizsgálatokra, egyenes vonalú illetve körpályán elmozduló próbatest egyirányú, ill. váltakozó irányú vizsgálatára. A berendezés legfontosabb adatai a következők:

- Terhelőerő tartomány: 10 nN-100 N
- Fordulatszám tartománya: 0,001-5000 1/min
- Szabályozható vizsgálati körülmények: hőmérséklet (350 °C-ig) és páratartalom szabályozása (külön páraszabályzó egységgel),

- Mintavételi frekvencia: max. 100 kHz.

A mérésekhez a próbatesteket a vizsgálatokhoz készített speciális befogó készülékben rögzítettem (ld. 42. ábra), ügyelve arra, hogy a próbatest vízszintesen helyezkedjen el, illetve, hogy a vizsgálathoz használt ellentest, vagyis a golyó ne érjen hozzá a befogóhoz.



42. ábra. Az excentrikus mintabefogó (balra) és a benne rögzített minta (jobbra) a vizsgálat előtt

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 korlátozott számú próbatestet hatékonyabban tudjam felhasználni. Másrészt anyagtakarékossági okokból ugyanazon befogólap szolgált a nagyobb méretű HIP és a kisebb méretű SPS próbatestek rögzítésére a mérés során.

A vizsgálati paraméterek a következők voltak:

- Csúszási úthossz:  $L = 100 \text{ m}$
- Csúszási sebesség:  $v_{\text{ker}} = 20 \text{ mm/s}$
- A próbatest fordulatszáma:  $n = 63,694 \text{ 1/min}$
- Vizsgálati idő:  $t = 83,33 \text{ min}$
- Normálirányú terhelés:  $F = 40 \text{ N}$
- Csúszási sugár:  $r = 3 \text{ mm}$
- Golyó (ellentest) anyaga: SiC és  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- Golyó (ellentest) átmérője:  $d = 5,953 \text{ mm}$
- Az adatrögzítés frekvenciája:  $40 \text{ Hz}$ .

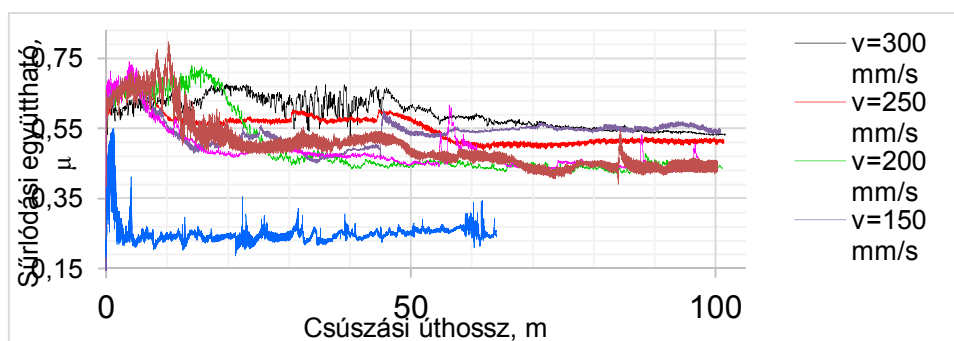
A vizsgálatok során tehát nem változott a csúszási sebesség, a hőmérséklet, a terhelőerő, a csúszási hossz és a fordulatszám sem. Így ezek állandó értéken tartásával következtetéseket tudtam levonni a gyártástechnológia és az adalékolt grafén hatására vonatkozóan. A kétféle anyagú súrlódópár (golyó) használatával pedig azt is meg tudtam vizsgálni, hogy milyen hatással van a vizsgált kompozit kopási viselkedésére, az ellendarab anyagának változtatása.

A normálirányú terhelés értékét hasonló kerámia kompozitokon végzett korábbi vizsgálatokhoz illesztve választottam meg, hogy az új típusú mintákon kapott eredmények a korábbi vizsgálatokkal összehasonlíthatók legyenek.

A kísérletek megkezdése előtt előkísérletek során egy hagyományos (HIP) gyártású adalékoltalan (0% MLG tartalmú) mintán hét különböző sebességgel kopásnyomokat

vettem fel. Ennek célja az volt, hogy a választott  $F=40$  N-os terhelőerő mellett jól látható, azaz kiértékelhető kopásnyomokat kapjunk.

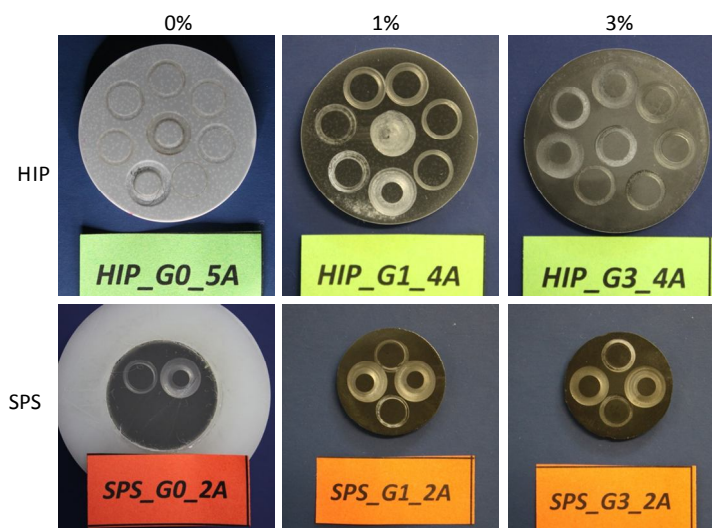
A kapott regisztrátumokat közös diagramban a 43. ábra mutatja. A különböző sebességgel felvett súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramokat a berendezés online módon rögzítette. Ezeket összehasonlítva jól látszik, hogy a legkisebb, azaz a  $v=10$  mm/s sebességgel végzett vizsgálatok esetén jellegzetesen kisebb, kb. 0,25 volt az állandósult súrlódási együttható, mint az ennél nagyobb sebességek alkalmazásakor. Az 50 és 300 mm/s-os sebességtartományban növelve a sebességet az állandósult súrlódási együttható értéke a 0,45-0,55 értéktartományban csak kevésbé változott.



43. ábra. Az előkísérletek során felvett súrlódási együttható úthossz diagramok (0% MLG; SiC ellentest)

Mivel a későbbi kutatómunkám során egy kisebb és egy nagyobb sebességű vizsgálatssorozat összehasonlítását is tervezem, ezért már most kijelöltem a vizsgálatok sebességtartományát. A választott kisebb vizsgálati sebesség 20 mm/s volt, a nagyobb pedig 200 mm/s. Ezek várhatóan különböző kopási viselkedést fognak okozni és értékelhető kopásnyomokat szolgáltatnak. Ezek közül a dolgozatomban most a kis sebességű vizsgálatok eredményeit mutatom be.

Mindegyik próbatesten vizsgálat típusonként (adott ellendarabbal) két-két vizsgálatot végeztem el. A kétféle gyártási eljárással készült mintákon keletkezett jellegzetes kopásnyomokat a 44. ábra mutatja be. Ezeken a kopásnyomokon végeztem el a különböző kiegészítő vizsgálatokat, amelyek a kopási viselkedésről számos információt nyújtottak.



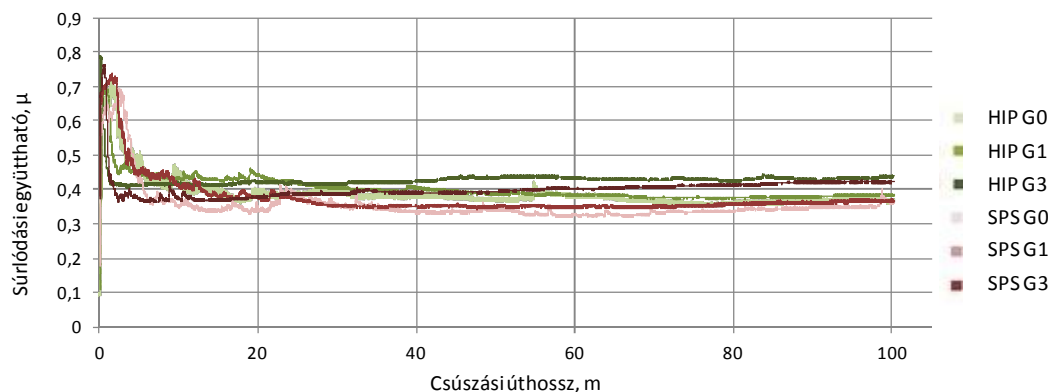
44. ábra.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiákon ball-on-disc vizsgálattal létrehozott kopásnyomok

### 2.2.2. A súrlódási együtthatók elemzése

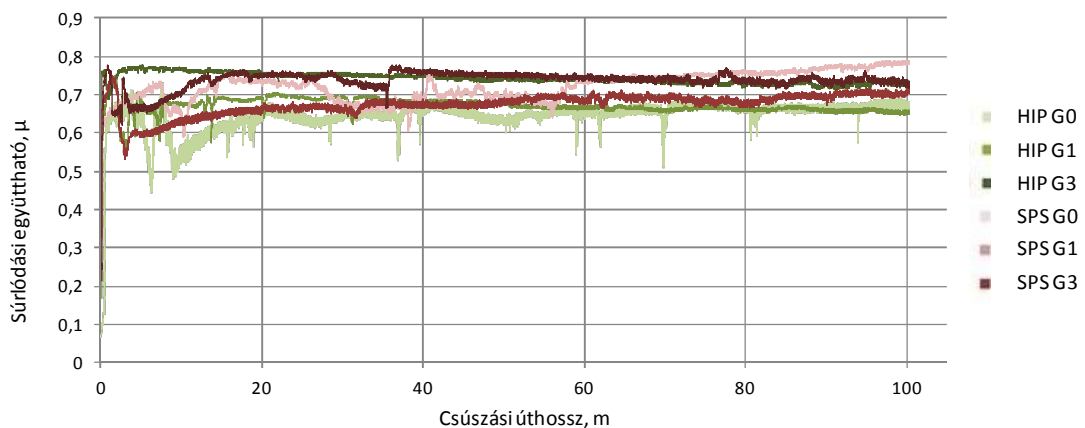
A súrlódási együttható az egyik legfontosabb jellemző, ami az anyag a kopási viselkedéséről információt ad. Általában nagyobb súrlódási együtthatóhoz nagyobb mértékű kopási anyagveszteség társul.

A mérés során az UNMT-1 berendezéshez kapcsolt számítógép folyamatosan rögzíti és méri a normálirányú terhelőerőt, valamint a súrlódó erőt az elmozdulási úthossz függvényében, majd ez alapján határozza meg a súrlódási együtthatót. A vizsgálatok közben lehetőségünk van a súrlódási együttható-úthossz diagram megjelenítésére, és a mérőszám átlagértékeinek meghatározására is, így már a vizsgálat közben képet kaphatunk a triborendszer viselkedéséről.

A különböző összetételű és gyártási eljárású mintadarabokra felvett súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramokat a 45. és 46. ábra mutatja, amely a különféle mintákon végzett 2-2 mérés közül egy-egy jellemző esetet mutat be.

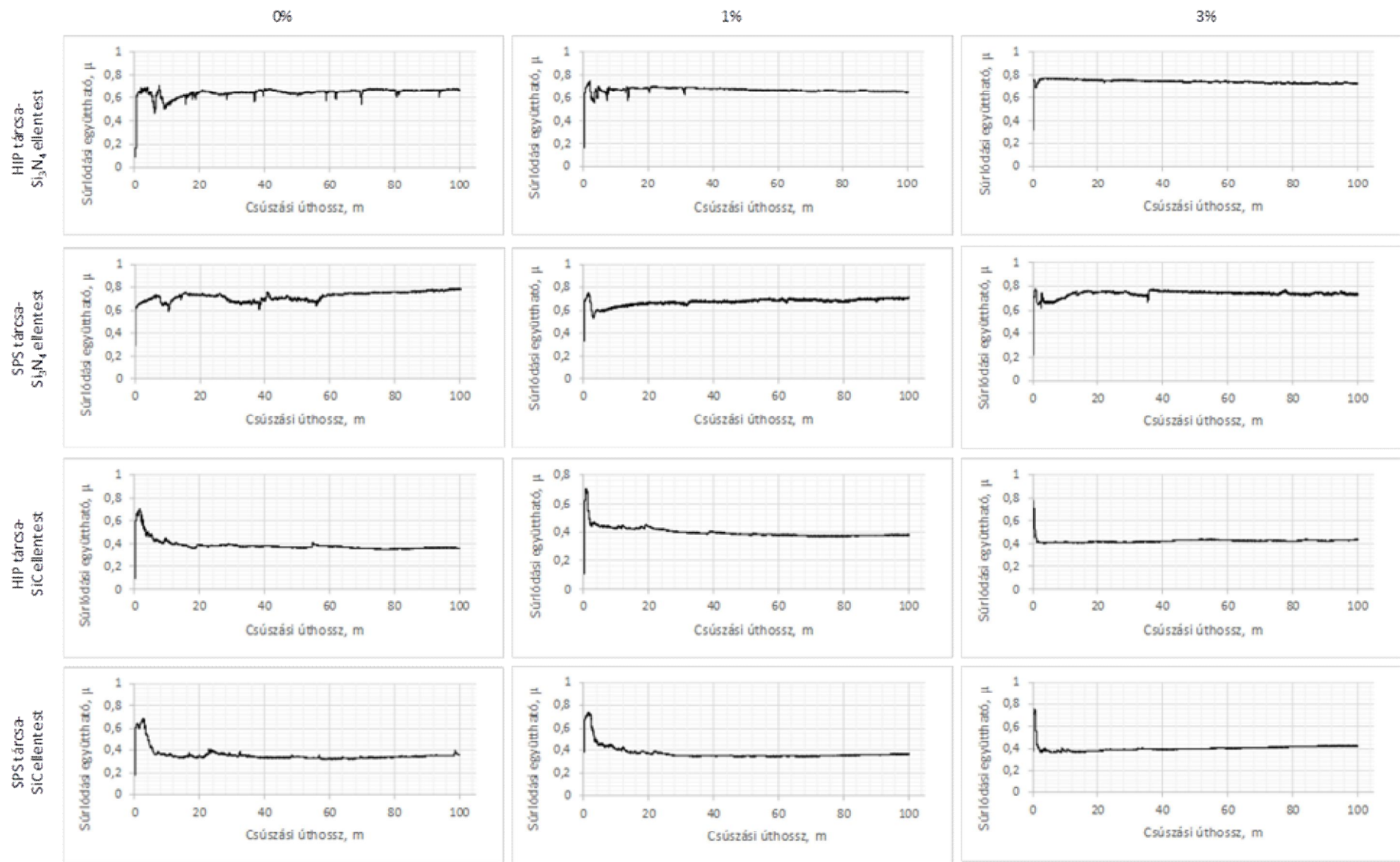


45. ábra. Súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramok SiC golyó használatakor



46. ábra. Súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramok  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó használatakor

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. Az erre jellemző állandósult súrlódási együttható,  $\mu_{ss}$  értékét, amelyet a legtöbb esetben már az úthossz 60%-ánál értünk meg, egységesen a csúszási úthossz utolsó 20%-án mért értékek átlagaként határoztam meg. A különböző triborendszerekre jellemző egy-egy diagramot mutat a 47. ábra.



47. ábra. A ball-on-disc vizsgálatok során a különböző összetételű és gyártási eljárású mintadarabokra SiC és  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ellendarabokkal felvett súrlódási együttható-csúszási úthossz diagramok

A vizsgálati eredményeket összefoglalóan a 8. táblázat és a 48. ábra mutatja. Ha ezek alapján megvizsgáljuk a súrlódási együttható értékeit, következtethetünk arra, hogy hogyan hatott a gyártási eljárás a súrlódási együtthatóra.

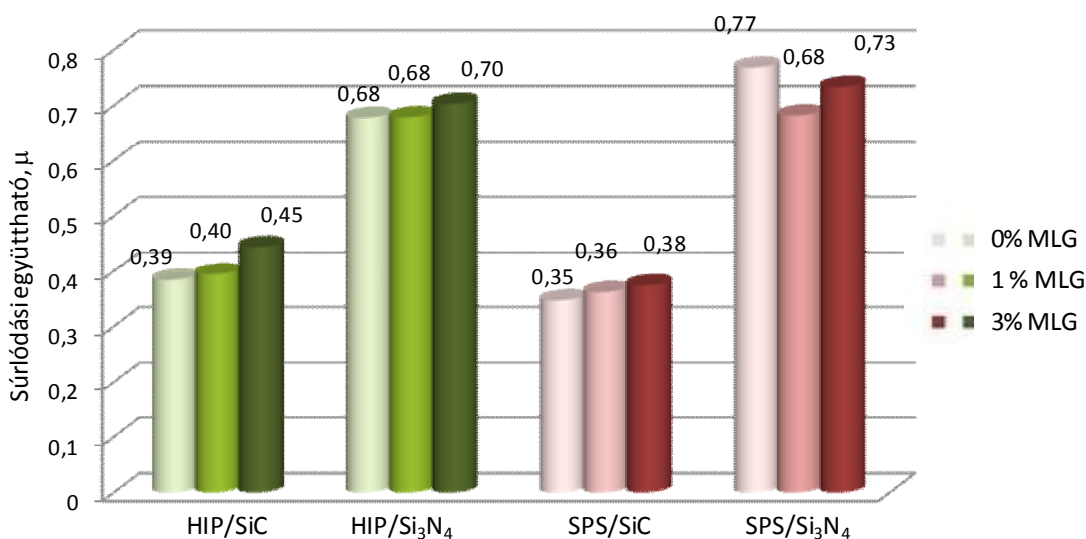
Az eredményekből megállapítható, hogy az SPS próbatestek SiC ellentesttel vizsgálva mindig kisebb súrlódási együttható értéket mutattak, mint a HIP eljárással gyártottak hasonló körülmények között vizsgálva. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ellentesttel elvégzett vizsgálatok során azonban, a két különböző gyártástechnológiájú próbatesten közel hasonló súrlódási együttható értékeket mért a berendezés.

Ha összetétel szempontjából vizsgáljuk a kapott eredményeket, megállapítható, hogy amikor SiC golyó volt az ellentest, akkor a HIP eljárással előállított próbatestek esetén a graféntartalom növelésével nőtt az állandósult súrlódási együttható értéke. Az SPS minták SiC golyóval történő vizsgálatokor is hasonló tendencia volt megfigyelhető, azonban részben sokkal kisebb mértékben nőtték az adatok.

A két különböző alapanyagú ellentest hatását vizsgálva látható, hogy szilíciumnitrid ellentest esetén jóval magasabb súrlódási együttható értékek voltak mérhetőek, mint SiC golyó esetén és az összetétel változás kevésbé volt érzékelhető.

8. táblázat. Az állandósult súrlódási együttható értékei

| MLG<br>tartalom | Szinterelési<br>eljárás | Állandósult súrlódási együttható, $\mu_{ss}$ |                               |
|-----------------|-------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|
|                 |                         | SiC golyó                                    | $\text{Si}_3\text{N}_4$ golyó |
| 0               | HIP                     | 0,385                                        | 0,679                         |
| 1               | HIP                     | 0,396                                        | 0,680                         |
| 3               | HIP                     | 0,445                                        | 0,704                         |
| 0               | SPS                     | 0,348                                        | 0,769                         |
| 1               | SPS                     | 0,363                                        | 0,683                         |
| 3               | SPS                     | 0,375                                        | 0,735                         |

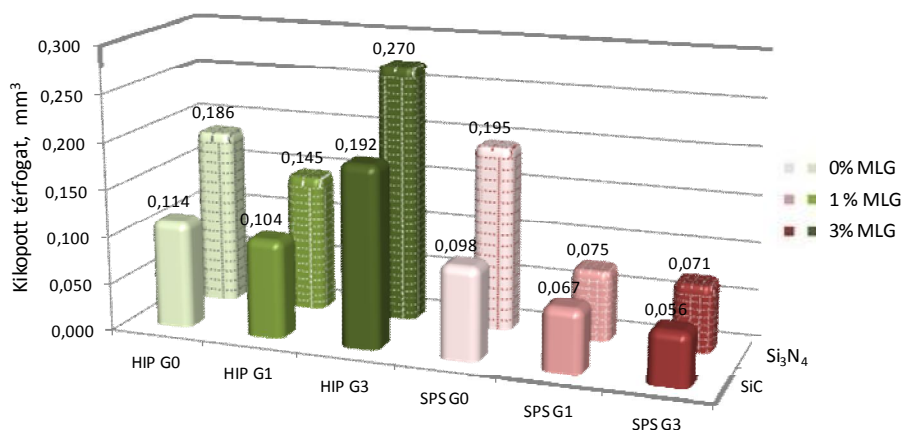


48. ábra. Az állandósult súrlódási együttható értékei vizsgálati típusonként

### 2.2.3. A kikopott térfogat és az abból származtatott kopási jellemzők

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

A vizsgálatok során a felvett profilokból a korábban ismertetett módon kiszámítottam a kopásnyomokból kikopott anyagrészek keresztmetszetét és a kikopott térfogatot. A kapott eredményeket szemléletesen az 49. ábra jeleníti meg, amely alapján a következő megállapítások tehetők:



49. ábra. A profilometriai vizsgálatok segítségével meghatározott kikopott térfogat értékei

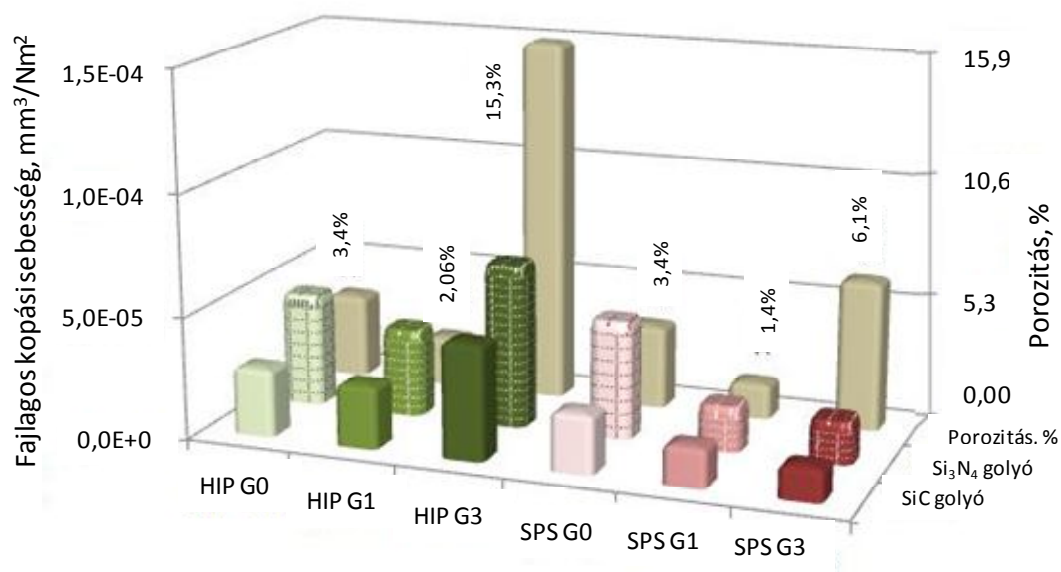
A kikopott keresztmetszet értékek alapján megállapítható, hogy az SPS technológiával készült vizsgálati próbatesteknek kedvezőbb a kopással szembeni ellenállása, a HIP gyártású mintákhoz képest, ami különösen a grafénnel adalékolt mintáknál érvényesül.

#### 2.2.3.1. Fajlagos kopási sebesség

A fajlagos kopási sebesség ( $k$ ) és az anyagban lévő porozitás mértéke között érdekes összefüggést fedeztem fel. A porozitás mértékét az (1-sűrűség) kifejezés szerint számoltam. A 9. táblázat és az 50. ábra adataiból látható a fajlagos kopási sebesség értéke az összetétel változásával hasonló irányban változik, mint a porozitás mindkét vizsgált gyártási eljárás és ellentest esetén.

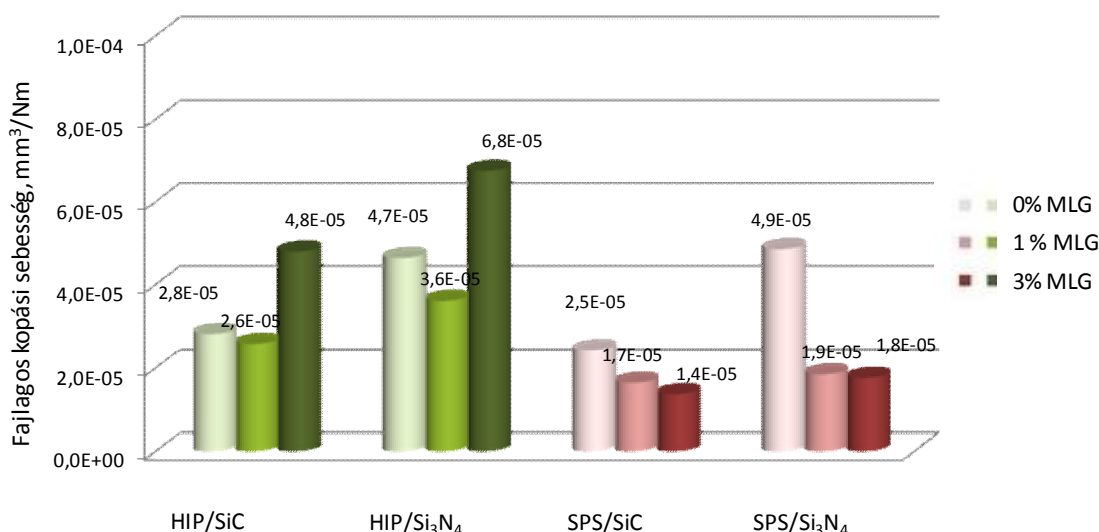
9. táblázat. A fajlagos kopási sebesség értékei

| MLG<br>tartalom | Szinterelési<br>eljárás | Fajlagos kopási<br>sebesség, $k = V/F \cdot L$ ,<br>( $10^{-5} \times \text{mm}^3/\text{Nm}$ ) |                                      |
|-----------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                 |                         | SiC golyó                                                                                      | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> golyó |
| 0               | HIP                     | 2,85                                                                                           | 4,65                                 |
| 1               | HIP                     | 2,61                                                                                           | 3,64                                 |
| 3               | HIP                     | 4,8                                                                                            | 6,76                                 |
| 0               | SPS                     | 2,46                                                                                           | 4,86                                 |
| 1               | SPS                     | 1,67                                                                                           | 1,87                                 |
| 3               | SPS                     | 1,39                                                                                           | 1,78                                 |



50. ábra. A fajlagos kopási sebesség és a porozitás értékeinek összehasonlítása

Az összetétel, a gyártási eljárás és az ellentest anyagának a fajlagos kopási sebességre gyakorolt hatása egy másfajta ábrázolással (ld. 51. ábra) még szemléletesebben érzékeltethető. A diagramból is jól látszik, hogy a SPS próbatestek minden triborendszer esetében kisebb fajlagos kopási sebesség értékeket mutattak, mint a HIP eljárással előállítottak. 1% MLG adagolásával jelentősen csökkent a fajlagos kopási sebesség értéke a monolitikus mintákhoz képest, azonban a grafén mennyiségének további növelésével a fajlagos kopási sebesség a HIP mintáknál nagymértékben megnő. Ezzel szemben az SPS gyártású mintáknál a graféntartalom 3%-ra emelése tovább javítja kopással szembeni ellenállást.



51. ábra. A fajlagos kopási sebesség értékei

### 2.2.3.2. A dimenziótlan kopási tényező

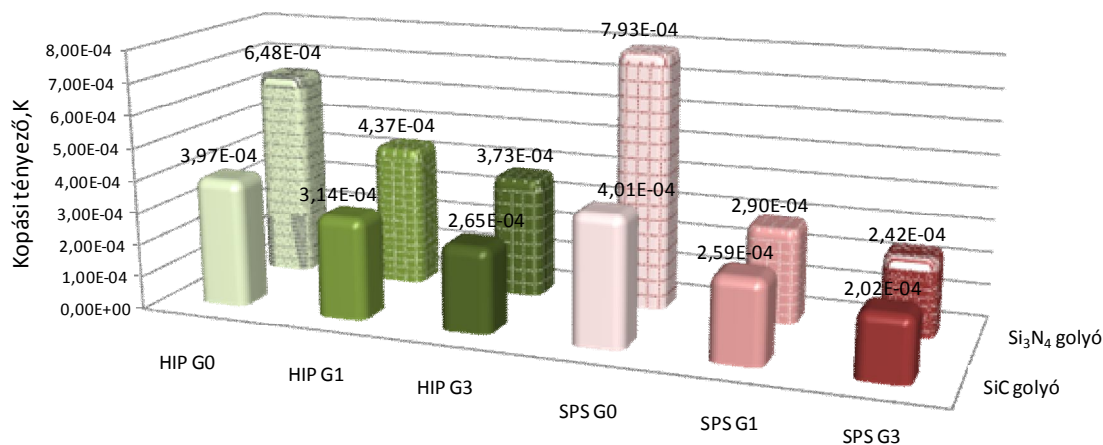
Amint azt a korábban ismertettem a dimenziótlan kopási tényező (K) értéke alapján szokás elkülöníteni, hogy az adott kopási folyamat a gyenge vagy az erős kopás

tartományába esik. Ez a határérték  $10^{-4}$  [113]. Ebben a két tartományban a kopási károsodás jellemzően más kopási mechanizmusok szerint megy végbe és nagyban függ az anyag típusától. Kerámiák esetén az erős kopás tartományát az jellemzi, hogy az anyagleválást elsősorban ridegtörés okozza, míg a gyenge kopás tartományában leggyakrabban különféle kémiai reakciók során keletkező kopástermék, pl. hidrátok képződése és leválása, okozza az anyagvesztést.

Az általam vizsgált próbatesteken az alkalmazott vizsgálati feltételek között mért kopási tényezők alapján a károsodás minden esetben a gyenge kopás tartományába esett, mivel a  $K$  értéke  $10^{-4}$  körüli értékeket vett fel (ld. 10. táblázat és 52. ábra).

10. táblázat. A dimenziótlan kopási tényező értékei

| MLG<br>tartalom | Szinterelési<br>eljárás | Kopási tényező, $K = k \cdot HV$<br>( $\times 10^{-4}$ ) |                                      |
|-----------------|-------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                 |                         | SiC golyó                                                | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> golyó |
| 0               | HIP                     | 3,97                                                     | 6,48                                 |
| 1               | HIP                     | 3,14                                                     | 4,37                                 |
| 3               | HIP                     | 2,65                                                     | 3,73                                 |
| 0               | SPS                     | 4,01                                                     | 7,93                                 |
| 1               | SPS                     | 2,59                                                     | 2,9                                  |
| 3               | SPS                     | 2,02                                                     | 2,42                                 |



52. ábra. A dimenziótlan kopási tényező ( $K$ ) értékei

A kopási viselkedést jellemző korábban bemutatott mérőszámokhoz hasonlóan a dimenziótlan kopási tényezőből is egyértelműen látszik, hogy

- SiC golyó ellenpár használatakor a kopás mértéke egyértelműen kisebb, mint Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ellenpár alkalmazásakor;
- Az új szinterelési eljárás, azaz az SPS technológia alkalmazásával a kopás mértéke csökkenhet;
- A többrétegű grafén adalékolás hatására a kopási tényező csökken.

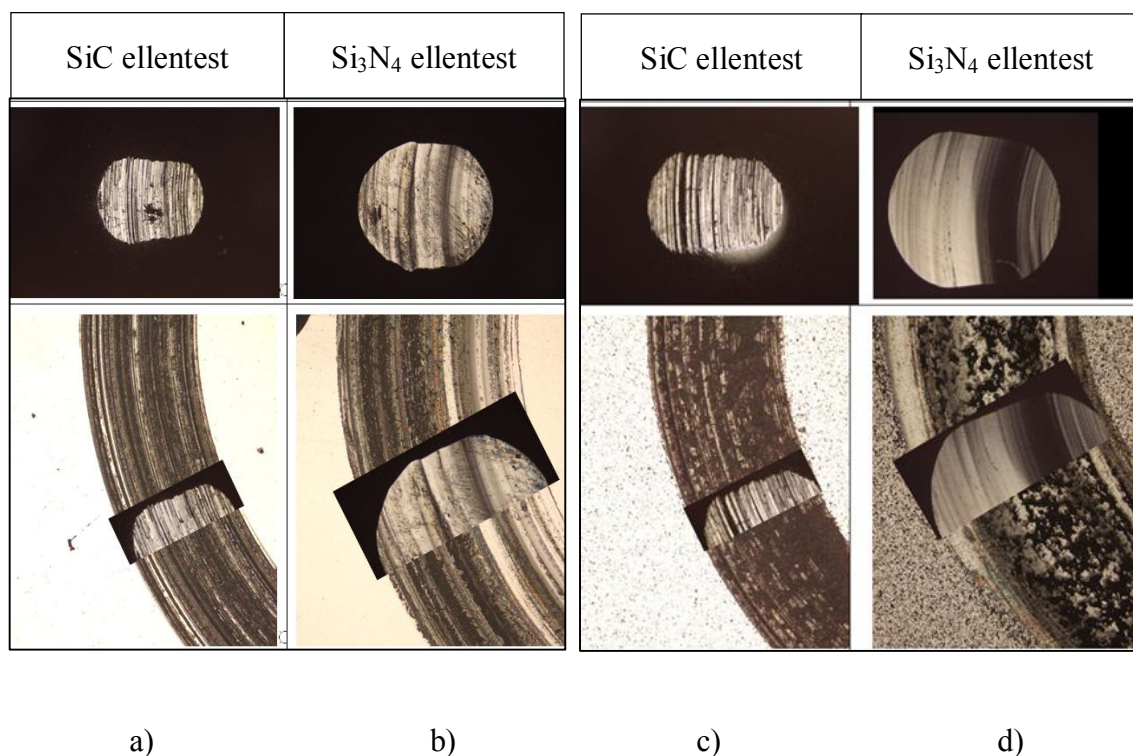
## 2.2.4. A kopásnyomok morfológiai vizsgálata

A kiegészítő optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal a keletkezett kopásnyomok szabad szemmel nem látható alaki sajátosságait elemeztem, amelyek alapján a kopási viselkedésre vonatkozóan további értékes megfigyelések tehetők.

A kopásnyom morfológiai vizsgálata és a kopási mechanizmusok elemzése mikroszkópos vizsgálatokon alapszik, amelyekhez Axio Observer D1m (Zeiss) inverz optikai mikroszkópot, Stemi 200C (Zeiss) sztereo fénymikroszkópot, továbbá Zeiss EVO MA10 pásztázó elektronmikroszkópot használtam. Ezek segítségével tanulmányoztam mind a kopásnyom, mind a golyó károsodási és kopási mechanizmusait, továbbá összetételi elemzéseket is végeztem a kopásnyomban megjelent új fázisokon.

### 2.2.4.1. Optikai mikroszkópos vizsgálatok

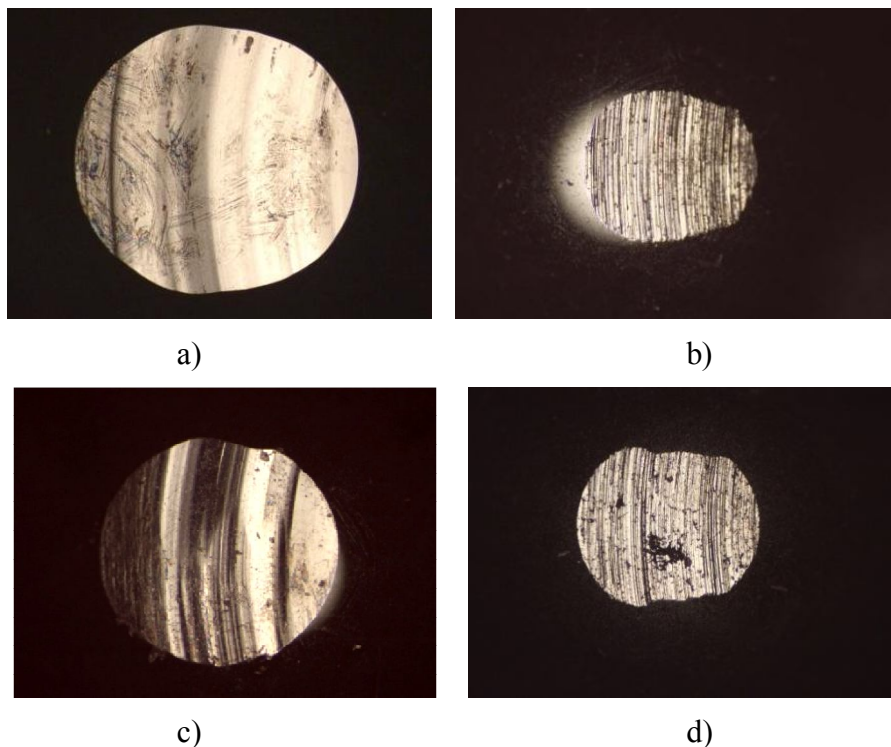
A kopásvizsgálatokat követően mind a próbatesten található kopásnyomról, mind a golyón találhatóról inverz mikroszkóp segítségével felvételeket készítettem, majd ezt követően meghatározott szempontok szerint elemeztem.



53. ábra. A golyó és a próbatest kopásnyomairól inverz mikroszkóppal készült felvételek 0% és 3% MLG tartalmú HIP gyártású mintákról a) és c) SiC ellentest, b) és d) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ellentest.

Általánosságban elmondható, hogy ha megnézzük a próbatestek felületét, látható, hogy a SiC golyóval elvégzett vizsgálatoknál (ld. 53. a) és c) ábrarészletek) a kopásnyom felületén mély barázdák, karcok, kitörések láthatók, míg a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esetében (ld. 53. b) és d) részletek) inkább elkenődött, képlékeny alakváltozásra utaló nyomok keletkeztek. Szintén szembevetendő, hogy SiC golyó esetében a kopásnyomok keskenyebbek és sekélyebbek voltak, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> golyó esetén pedig szélesebbek és mélyebbek.

Ha megvizsgáljuk a golyó kopásnyomának alakját, megállapíthatjuk, hogy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyóval történt vizsgálatoknál inkább a kör alakú (ld. 54. ábra a) és c) részlete). míg a SiC-golyóval végzett vizsgálatoknál elnyújtott, ellipszishez hasonló, babapiskóta alakú, (ld. 54. b) és d) részlete ) kopásnyom figyelhető meg a golyón.



54. ábra. Jellemző kopásnyom formák a koptató golyókon 1% MLG tartalmú minták vizsgálatakor, felső sor: HIP gyártású minta a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ellentesttel b) SiC ellentesttel alsó sor: SPS gyártású minta c)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ellentesttel d) SiC ellentesttel

Az 53. ábrából az is látható, hogy 3% graféntartalom esetén a kopásnyomok kiterjedtebbek voltak, tehát a kopási anyagveszteség nőtt. Ennek az oka az lehet, hogy a 3% MLG tartalmú HIP gyártású mintáknál a hosszú hőntartási idő miatt nagyobb lett a porozitás (37. ábra), ami a kopási viselkedést rontotta.

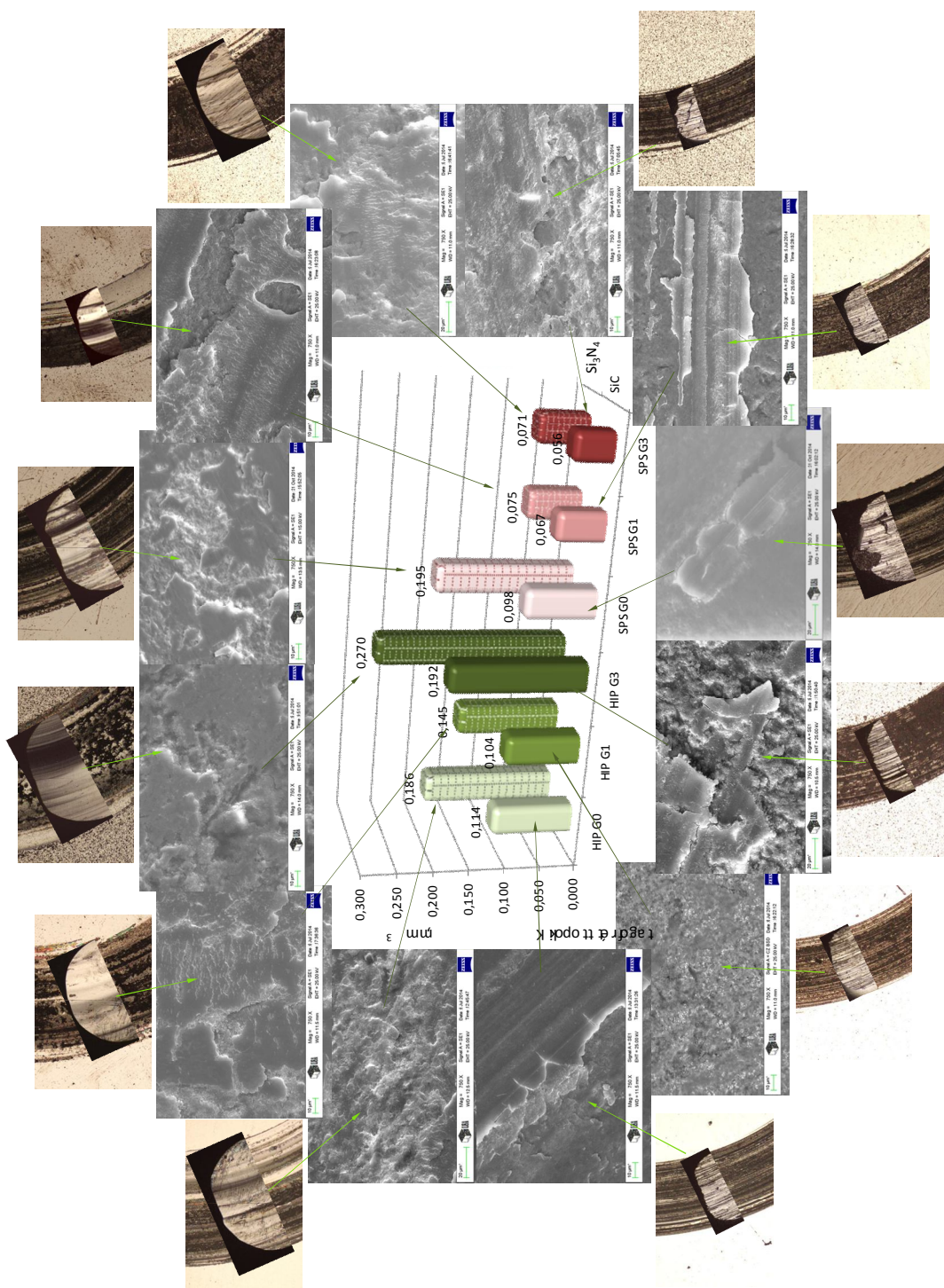
A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ellentesttel elvégzett vizsgálatok általában nagy zajjal is jártak és esetenként jelentős porképződést figyeltem meg. Ez összhangban van azzal a vizsgálati tapasztalattal, hogy a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyóval való koptatáskor rendre nagyobb súrlódási együtthatót kaptunk és a súrlódási diagramok a csúszási úthossz nagy részében jelentős ingadozást mutattak (47. ábra), ami kopási törmelék jelenlétére és annak súrlódást növelő hatására utal.

Már ezek az optikai mikroszkópos felvételek is egyértelműen jeleznek néhány sajátosságot. Így például a SiC golyóval végzett vizsgálatok során érzékelhető kisebb kopási károsodást, vagy a kopási árkok és kopott golyófelületek morfológiai jellemzők alapján a kétféle golyó anyagának eltérő jellegű károsodási mechanizmusát. SiC golyó esetében jellemzően szántásos, barázdás kopási felület jön létre, míg  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyóval való párosítás esetén összefüggő vagy feltöredezett tribofilm szolgál köztes anyagként, vagy átmeneti réteggént a súrlódó párok között.

A gyártástechnológia, az ellentest anyagának és az összetétel hatásának komplex bemutatása céljából az optikai és pásztázó elektronmikroszkóppal elkészített

felvételeket a kikopott térfogat értékeivel együttesen ábrázoltam. A minőségi és mennyiségi jellemzőket egyidejűleg bemutató diagramot az 55. ábra jeleníti meg.

Az optikai mikroszkópos felvételekből és a komplex diagramból megállapítható, hogy közel azonos méretű kikopott térfogat értékeknél is lehet jelentős különbség a kopásnyomok szélessége tekintetében, például az SPS G1 tárcsa /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó, illetve az SPS G3 tárcsa /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  súrlódó párok esetében.



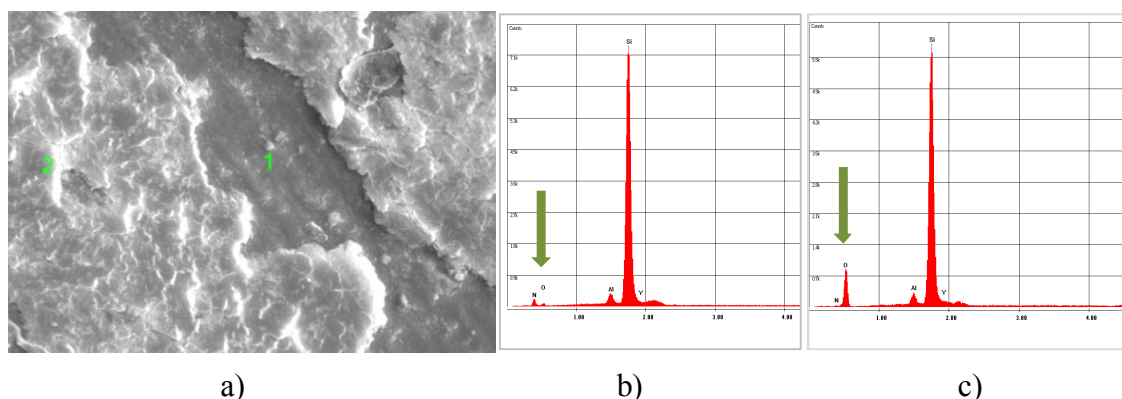
55. ábra A méretskála különböző szintjein kapott vizsgálati eredmények integrált ábrázolása

#### 2.2.4.2. A pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek elemzése

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok a mikroszintű folyamatok feltérképezésében azonosításában nyújtanak nagy segítséget. A nagyobb felbontás, a nagyságrenddel nagyobb nagyítás, továbbá az összetétel vizsgálatának lehetősége olyan részletekre is fényt deríthet, amit az optikai mikroszkópok használata nem tesz lehetővé. ennél a vizsgálat típusnál elsősorban a kopástípusok, kopási mechanizmusok és a lejátszódó kémiai reakciók során keletkező új fázisok megismerése a cél.

A kerámiák kopásának tanulmányozásakor az 1.3.3. fejezetben említésre került, hogy a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és  $\text{SiC}$  kerámiákra egyaránt jellemző az ún. tribofilm-képződés, amely során  $\text{SiO}_2$  felületi komplexekből álló filmréteg képződik. Ennek a rétegnek a kialakulását elősegíti a páratartalom növekedése. Amennyiben a páratartalom kicsi, vagy vákuumban történik a vizsgálat, akkor jóval kevesebb film képződik, vagy akár el is marad.

Vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a tribofilm képződését mindkét gyártási eljárással készült próbatestnél fel lehet ismerni a kopásnyomokban. Egy jellemző felvételt mutat az 56. ábra, amelynek a) részletén sérült tribofilm látható meleg izosztatikus sajtolással készült monolitikus mintán, amelyet  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyóval koptattam. a nagy  $\text{SiO}_2$  tribofilm jelenlétét röntgen spektrum felvételével igazoltuk. Az a) ábrarészleten bejelölt 1. jelű területen felvett spektrumot ahol a filmréteg levált a b) ábrarészlet mutatja, míg a 2. jelű sértetlen film spektruma a c) ábrarészleten látható. A zöld nyilak az oxigénre jellemző csúcsokat mutatják amely a c) jelű ábrán sokkal nagyobb oxigéntartalmat jelez.

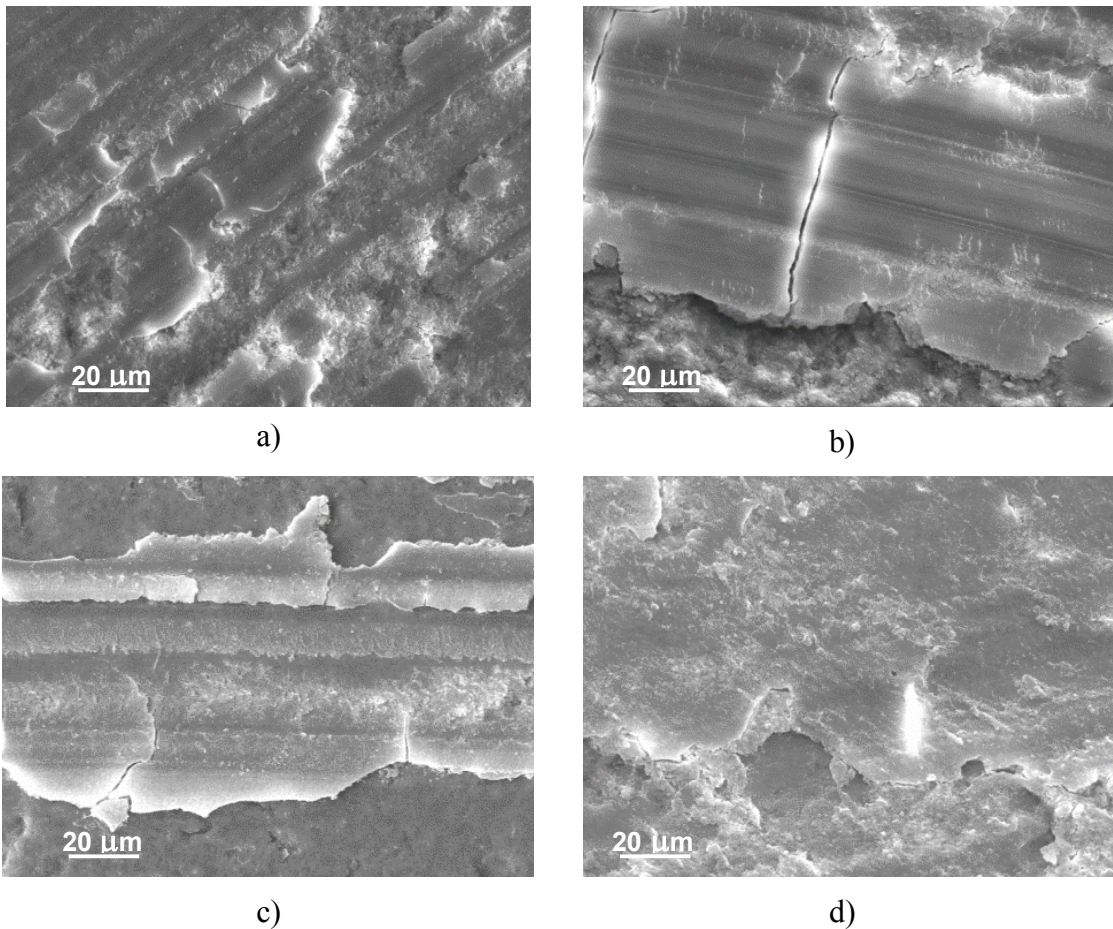


56. ábra. Sérült tribofilm HIP gyártású, monolitikus minta  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyóval koptatott kopásnyomában. a) SEM felvétel a kopásnyomról; b) EDS spektrum az 1. jelű területről; c) EDS spektrum a 2. jelű területről

Az alkalmazott terhelési feltételek mellett ez a tribofilm képződés minden esetben jellemző volt függetlenül az MLG tartalomtól, a gyártási eljárástól és az alkalmazott ellenpártól. Erre mutat példát az 57. ábra. Mivel a dolgozat kereteit meghaladja a kopásnyomok részletesebb elemzése, ezért itt csak azt jegyzem meg, hogy az összes kopásnyom vizsgálata alapján, az alábbi megállapítások tehetők:

- $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  párosítás esetén összefüggő volt a kopásnyomokban keletkezett tribofilm, de az MLG tartalom növekedésével a réteg kevésbé volt összefüggő.
- A tribofilm vékonyodásával és összefüggésének megszűnésével a kopási sebesség nőtt.

- Az SPS gyártású mintáknál a tribofilm kevésbé sérült és javult a kopásállóság. Ebben az alapanyag eltérő fázisösszetétel és nagyobb keménysége is szerepet játszott.



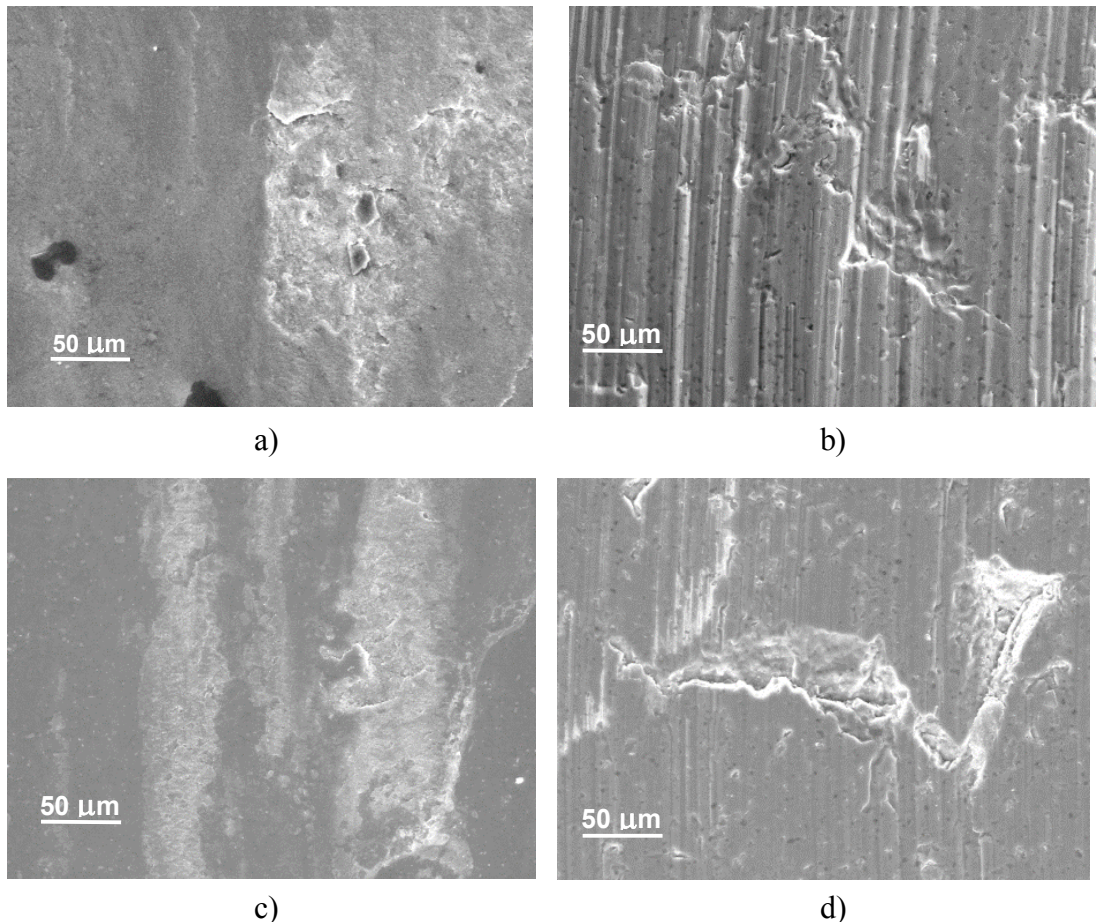
57. ábra. Tribofilm képződés a kerámia kompozitok SiC golyóval végzett vizsgálatokor  
a) HIP, 1% MLG, b) HIP, 3% MLG, c) SPS, 1% MLG, d) SPS, 3% MLG.

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokat követően pásztázó elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam a súrlódó ellenpárok, azaz a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és SiC golyók felületét. A korábbi felvételekhez hasonlóan itt is szemmel látható különbséget mutatott a kétféle anyagú súrlódópár. Az 58. ábrán bemutatott felvételek rávilágítanak a számszerű kopási eredmények (kikopott keresztmetszet, súrlódási együttható, kopási sebesség, stb.) eltéréseinek okára.

Az 58. ábra felső sorában HIP gyártású grafénmentes minták koptatásakor keletkezett nyomokat látunk az a) részleten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyóval a b) részleten SiC golyóval való koptatás után. Mindkét golyó használatakor tapasztalható a szilíciumhidrát tartalmú tribofilm keletkezése, de a kétféle golyó esetén más károsodási mechanizmust láthatunk.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó esetén a képződött filmréteg ridegen feltöredezik és összezsomósodott porréteget képez a golyó felületén (ld. a) ábrarészlet). SiC golyó használatakor pedig jellegzetes szántásos morfológiájú kopásnyomot látunk, ami képlékenységre utal (ld. 58. b) ábrarészlet). Ez lehet a magyarázata a SiC golyó használatakor mért kisebb súrlódási együtthatóknak és kisebb kopási sebességeknek.

Az 58. ábra alsó sorában SPS gyártású minták koptatásakor keletkezett kopásnyomok láthatók. A c) ábrarészleten a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyón, a d) részleten SiC golyón létrejött kopási

nyomok figyelhetők meg. Látszik, hogy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó használatakor a HIP és SPS minták koptatása után alig van különbség a golyó kopásának jellegében (ld. (a) és (c) ábrarészletek), azaz a kopási felület megjelenésében. Ez összhangban van az 55. ábrán látható erre a tribológiai rendszerre vonatkozó kikopott térfogatok közel azonosnak adódó eredményével. SiC golyó használatakor viszont az SPS minta koptatásakor sekélyebbek a kopásnyomok, ahogyan azt az 58. d) ábrarészlet mutatja a b) ábrarészlettel összevetve.



58. ábra.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és SiC koptatógolyók felületén kialakult kopásnyomok monolitikus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámia kompozitok ball-on-disc vizsgálatakor; a) HIP minta /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó; b) HIP minta / SiC golyó; c) SPS minta /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó; d) SPS minta / SiC golyó

Összefoglalva a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményét megállapítottam, hogy:

- A koptatás számszerű eredményei és a kopásnyomok morfológiai vizsgálatai összhangban vannak a szakirodalmi ismeretekkel;
- A vizsgált szilíciumnitrid kompozitok koptatásakor a jellemző károsodási mód a tribo-oxidációs filmképződés, amit röviden tribokémiai korróziónak is nevezünk.
- Az újszerű gyártási eljárással készült minták ball-on-disc típusú igénybevételű kopása elsősorban akkor kedvezőbb, ha a vizsgálatot nem az alapanyaggal azonos  $\text{Si}_3\text{N}_4$  súrlódó párral, hanem SiC golyóval végezzük.

Az elvégzett vizsgálatok eredményeit azaz a különféle triborendszerekre meghatározott fentiekben felsorolt mennyiségi jellemzőket jól áttekinthető formában a 11. táblázat foglalja össze.

| Gyárt<br>eljárás | MLG<br>tart.<br>m% | Fázis-<br>összetétel<br>$Si_3N_4$ típusa | Mikrogeometriai<br>jellemzők polírozás után |          |            |  | Látsz.<br>sűrűség<br>$\rho_l$<br>g/cm <sup>3</sup> | Keménység<br>HV,<br>GPa | Törési<br>szívósság<br>$K_{IC}$<br>MPa·m <sup>1/2</sup> | Súrlódási<br>együttható, $\mu_{ss}$ |                       | Kikapott<br>térfogat, V,<br>mm <sup>3</sup> |                       | Fajlagos kopási<br>sebesség, k,<br>10 <sup>-5</sup> ·mm <sup>3</sup> /Nm |                       | Kopási<br>együttható, K,<br>10 <sup>-4</sup> |                       |
|------------------|--------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|----------|------------|--|----------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------------------|
|                  |                    |                                          | $R_{aq}$ μm                                 | $R_z$ μm | $R_{mp}$ % |  |                                                    |                         |                                                         | SiC                                 | $Si_3N_4$<br>ellenpár | SiC                                         | $Si_3N_4$<br>ellenpár | SiC                                                                      | $Si_3N_4$<br>ellenpár | SiC                                          | $Si_3N_4$<br>ellenpár |
| HIP              | 0                  | 100% β+0%α                               | 0,029                                       | 0,252    | 32,9       |  | 3,23                                               | 13,3 ±0,18              | 4,7 ±0,38                                               | 0,385                               | 0,679                 | 0,114                                       | 0,186                 | 2,85                                                                     | 4,65                  | 3,97                                         | 6,48                  |
| HIP              | 1                  | 100% β+0%α                               | 0,049                                       | 0,851    | 33,33      |  | 3,27                                               | 11,8 ±0,68              | 4,2 ±0,14                                               | 0,396                               | 0,680                 | 0,104                                       | 0,145                 | 2,61                                                                     | 3,64                  | 3,14                                         | 4,37                  |
| HIP              | 3                  | 100% β+0%α                               | 0,203                                       | 2,383    | 47,5       |  | 2,8                                                | 5,8 ±0,65               | 5,7 ±0,28                                               | 0,445                               | 0,704                 | 0,192                                       | 0,270                 | 4,8                                                                      | 6,76                  | 2,65                                         | 3,73                  |
| SPS              | 0                  | 66% α+23% β                              | 0,038                                       | 0,049    | 35,56      |  | 3,23                                               | 15,8 ±0,84              | 5,1 ±0,47                                               | 0,348                               | 0,769                 | 0,098                                       | 0,195                 | 2,46                                                                     | 4,86                  | 4,01                                         | 7,93                  |
| SPS              | 1                  | 66% α+5% β                               | 0,082                                       | 1,24     | 42,14      |  | 3,29                                               | 15,4 ±0,70              | 4,9 ±0,72                                               | 0,363                               | 0,683                 | 0,067                                       | 0,075                 | 1,67                                                                     | 1,87                  | 2,59                                         | 2,9                   |
| SPS              | 3                  | 65% α+25% β                              | 0,172                                       | 1,906    | 44,55      |  | 3,11                                               | 13,7 ±0,82              | 4,7 ±0,37                                               | 0,375                               | 0,735                 | 0,056                                       | 0,071                 | 1,39                                                                     | 1,78                  | 2,02                                         | 2,42                  |

11. táblázat: A tribológiai vizsgálatok számszerű eredményeinek áttekintő táblázata

### 3. Összefoglalás

Dolgozatomban monolitikus és 1% ill. 3% grafénnel adalékolt szilíciumnitrid nanokompozitok kopási viselkedésének jellemzésére ball-on-disc típusú vizsgálatokat hajtottam végre a Miskolci Egyetem Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézetében. A vizsgálatokat UNMT-1 típusú felületvizsgáló berendezésen, szobahőmérsékleten, állandó  $F=40$  N terheléssel,  $v=20$  mm/s vizsgálati sebességgel és két különböző anyagú (SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ellentesttel végeztem. A vizsgált minták kétféle gyártási eljárással HIP és SPS technológiával készültek, amelyek közismerten eltérő szövetszerkezetet eredményeznek a mintákban.

Munkám alapvető célkitűzése az volt, hogy megvizsgáljam, hogyan befolyásolja az összetétel, a gyártási eljárás és vizsgálatok során használt ellentest anyaga a vizsgált kerámiák tribológiai viselkedését.

A vizsgálatok során regisztráltam a súrlódási együtthatót, továbbá a kopásnyomok profilometriai vizsgálatával meghatároztam a felület jellemzésére alkalmas különböző mikro-geometriai jellemzőket, valamint a kopási károsodást jellemző kikopott térfogat nagyságát. Ez alapján kiszámítottam a fajlagos kopási sebességet és a dimenziótlan kopási tényezőt. Az utóbbi segítségével megítélhető, hogy a vizsgált triborendszer kopási viselkedése a gyenge vagy az erős kopás tartományába esik. A minták mechanikai tulajdonságai közül a törési szívósságot és keménységet határoztam meg, továbbá megmértem a látszólagos sűrűségüket. A méretskála különböző szintjén elvégzett komplex vizsgálatok, a kapott minőségi és mennyiségi jellemzők alapján a kísérleti munkám legfontosabb megállapításai a következők voltak:

- Az új, dinamikus fejlődő SPS eljárás alkalmazásával javult a 1 és 3 tömeg% többrétegű grafén tartalmazó  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokompozitok tribológiai teljesítőképessége a hagyományos HIP eljárással előállítottakéhoz képest.
- A többrétegű grafén hatása a tribológiai viselkedésre nagyban függött a súrlódó ellenpár anyagától és a gyártási eljárásról. A két különböző gyártási eljárás különböző polimorf szerkezetet eredményezett a kerámia alapmátrixban és befolyásolta az anyag sűrűségét. Ez utóbbi tekintetében az összetételnek, azaz a többrétegű grafén jelenlétének fontos szerepe volt.
- Az SPS technológia alkalmazásakor a kerámia mátrix nagyrészt megtartotta a kiinduló  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  polimorf szerkezetét, továbbá megőrizte az MLG szemcsék egyenletes eloszlását. Ez a kopási mechanizmusok változásához vezetett és javította a kopással szembeni ellenállást különösen SiC súrlódó pár esetén. Jellemző sajátosság, hogy az egytengelyű sajtolási eljárás miatt az SPS minták anizotróp szerkezetűek, azaz bennük az MLG fázis közel párhuzamos orientációjú volt.
- A legjobb tribológiai teljesítőképességet SPS mintákon SiC súrlódó ellentest alkalmazásával értem el. Ebben az esetben a felületen keletkezett tribofilm megakadályozta a mechanikai kopás kialakulását mivel kenőanyagként funkcionált lecsökkentve a kopási károsodás mértékét.

A diplomamunkám sikeres megvédése után PhD. tanulmányokra szeretnék jelentkezni. Úgy gondolom, hogy a doktori kutatások kiváló lehetőséget biztosíthatnak arra, hogy a témakört mélyebben tanulmányozhassam és további kísérletekkel a dolgozatban felvetett számos, jelenleg még nyitott kérdésre választ találjak.

## 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 profilometriai mérésekért:**  
Dr. Maros Zsoltnak és Felhő Csabának (Gyártástudományi Intézet, Miskolci Egyetem)
- **Az SPS technológiával készült próbatestekért és a szakmai konzultációért:**  
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 SEM felvételekért:**  
Kovács Árpádnak (Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)
- **Az XRD spektrumok felvételében és kiértékelésében nyújtott segítségért:**  
Nagy Erzsébetnek (Fém-tani Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet)
- **A szakmai konzultációért és a hasznos tanácsokért:**  
Jan Dusza, Frank Lofaj és Pavol Hvizdos kutatóknak (Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Kassa, Szlovákia)
- **Az előkísértelek során a felületelőkészítésért, a tribológiai vizsgálatokért, Raman spektroszkópiái és LSM vizsgálatokért, 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 mérési adatfile-ok feldolgozásában nyújtott technikai segítségért:**  
Nagy Nórának (Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem) és Vass Zoltánnak
- **A felületelőkészítésben nyújtott segítségért:**  
Dr. Kuzsella Lászlóné dr. Koncsik Zsuzsannának és Csurilláné Balogh Ágnesnek (Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem) , továbbá Márkus Zoltánnénak (Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)
- **A próbatestek és szerszámbefogók elkészítésében nyújtott segítségért**  
Kecskés Sándornak és Dr.Gaál Gasztonnak (Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)
- **A keménységmérési feladatok elvégzésben nyújtott segítségért:**  
Szilágyiné Biró Andreának (Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)
- **Az UNMT berendezés működésének megismerésében nyújtott segítségért :**  
Dr. Kuzsella Lászlónak

*A dolgozatban bemutatott kutatómunka a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.*

*A közleményben ismertetett kutatómunka szakmailag kapcsolódik a Járműipari Anyagfejlesztések c. TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0029 jelű projekthez, amely – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. A pénzügyi támogatásért, amely a vizsgálati anyagok, a kísérleti munka továbbá a kapcsolódó hazai és nemzetközi konferenciákon való részvétel fedezetét biztosította számomra ezúton mondok köszönetet.*

## Felhasznált irodalom

- [1] Marosné Berkes M., Koncsik Zs.: Nemfémek anyagok a járműiparban: Motivációk, fejlesztési trendek, következmények, Miskolc, 2013
- [2] F. L. Riley: Silicon Nitride and Related Materials, Journal of the American Ceramic Society 83, 2, 2000.
- [3] Y. Hamano: Progress in structural applications of silicon nitride, in Silicon-Based Structural Ceramics, edited by: B.W. Sheldon, S.C. Danforth, The American Ceramic Society, USA, ISBN 0-944904-76-9, 1994.
- [4] Szilíciumnitridből készült gázturbina alkatrészek  
[http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/gas\\_t.html](http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/gas_t.html)
- [5] <http://www.vxb.com>
- [6] <http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/turbo.html>
- [7] <http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/exhaust.html>
- [8] Long, precise MIG/MAG Welding with Ceramic Gas Nozzles  
<http://www.ceramtec.com/mig-mag-gas-nozzles/>
- [9] Long, precise MIG/MAG Welding with Ceramic Gas Nozzles  
<http://www.ceramtec.com/mig-mag-gas-nozzles/>
- [10] Increased Process Reliability in longitudinal Tube and Pipe Welding  
<http://www.ceramtec.com/welding-rollers/>
- [11] Berroth, K.: Silicon Nitride Ceramics for Product and process Innovations, Advances in Science and Technology Vol. 65 (2010) pp 70-77  
[http://www.fcti.de/de/download/AST\\_Silicon-Nitride-Ceramics-for-Product-and-process-Innovations.pdf](http://www.fcti.de/de/download/AST_Silicon-Nitride-Ceramics-for-Product-and-process-Innovations.pdf)
- [12] Vajdovich, I., Tóth, Zs.: A cirkónium-oxid biokerámiáról a dentális implantáció kapcsán,  
[http://dentisystem.hu/templates/denti/images/articles/implantologia\\_2006\\_3.pdf](http://dentisystem.hu/templates/denti/images/articles/implantologia_2006_3.pdf)
- [13] Ralf Riedel: Handbook of Hard Ceramic Materials
- [14] Silicon-nitride, Wikipedia [http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride)
- [15] Marosné Berkes M.: 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>
- [16] Peng, Hong (2004). Spark Plasma Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based Ceramics: Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating properties (PhD thesis). Stockholm University. ISBN 978-91-7265-834-9.[page needed]
- [17] Kuzsella Lászlóné Koncsik Zs.: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> műszaki kerámiák tribológiai és mechanikai vizsgálata, PhD értekezés, Sályi István Gépészeteti Tudományok Doktori Iskola, Miskolc 2013 doi szám?

- [18] L. P. Biró: Nanovilág: A szén nanocsőtől a kék lepkeszárnyig, Fizikai Szemle, 2003/11. pp. 385-396. P. J.F. Harris: Carbon nanotubes and Related Structures; New Materials for the Twenty-first Century; Cambridge University Press, ISBN 0 52155446 2; 2004.
- [19] Johann Cho, Aldo R. Boccaccini, Milo S. P. Shaffer: Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes, Journal of Materials Science Volume 44, Issue 8, pp 1934-1951
- [20] William A. Curtin, Brian W. Sheldon: CNT-reinforced ceramics and metals, Volume 7, Issue 11, November 2004, Pages 44–49 DOI: 10.1016/S1369-7021(04)00508-5
- [21] Xing-bin Yan, \* Beng Kang Tay, and Yi Yang, Dispersing and Functionalizing Multiwalled Carbon Nanotubes in TiO<sub>2</sub> Sol, School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, J. Phys. Chem. B, 2006, 110 (51), pp 25844–25849 DOI: 10.1021/jp065434g
- [22] Belmonte, M., Ramirez, C., Gonzalez-Julian, J., Schneider, J., Miranzo, P., Osendi, M. I.: The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics, CARBON, 61 (2013) p. 431–435, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.102>
- [23] A. K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nature Materials 6, 183 - 191 (2007), doi:10.1038/nmat1849
- [24] [http://www.quirkyscience.com/wp-content/uploads/2012/05/LBL-graphene\\_sheet1.jpg](http://www.quirkyscience.com/wp-content/uploads/2012/05/LBL-graphene_sheet1.jpg)
- [25] Ch. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene J. Hone, Science 321 (2008) 385.
- [26] <http://origin-ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S138824811000322X-gr1.jpg>
- [27] Physicists show unlimited heat conduction in graphene, R&D, 2014. 08. 05. <http://www.rdmag.com/news/2014/05/physicists-show-unlimited-heat-conduction-graphene#.U3EMiWtgSb8.reddit>
- [28] Graphene re-knits its holes, University of Manchester, 2014. 07. 29. <http://www.sciencedaily.com/releases/2012/07/120729150055.htm>
- [29] [http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=hot\\_isostatic\\_pressing.png](http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=hot_isostatic_pressing.png)
- [30] High-Tech Sintering Salvatore Grasso Ph.D. and Mike Reece June 1, 2012
- [31] O. Tapasztó, P. Kun, F. Wéber, 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
- [32] D. S. Perera M. Tokita, S. Moricca: Comparative Study of Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Composites by Spark Plasma Sintering and Hot Isostatic Pressing, Journal of the European Ceramic Society, Vol.18, Issue 4, 1998, pp401–404

- [33] Tokita, M.: Mechanism of spark plasma sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. pp.1-13.
- [34] Belmonte, M., González-Julián, J., Miranzo, P., Osendi, M.I.: Spark plasma sintering: A powerful tool to develop new silicon nitride-based materials, Institute of Ceramics and Glass (CSIC), Kelsen, 5, 28049 Madrid, Spain, Available online 6 February 2010
- [35] Tokita, M.: Mechanism of spark plasma sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. pp.1-13.
- [36] Aalund, R.: Spark Plasma Sintering, Thermal Technology LLC, Elgin, Ill. <http://www.ceramicindustry.com/articles/92601-high-tech-sintering.pdf>
- [37] Kessel, H.U. , Hennicke, J.: Aspects Concerning the Super-fast Sintering of Powder Metallic and Ceramic Materials, Interceram, Vol. 56 (2007) [3] [http://fctkeramik.com/fct/Dokumente\\_deutsch/Aspectsconcerningthesuper-fastSintering.pdf](http://fctkeramik.com/fct/Dokumente_deutsch/Aspectsconcerningthesuper-fastSintering.pdf)
- [38] Nygren, M., Shen, Z.: Novel Assemblies via Spark Plasma Sintering. Silic. Ind. Spec. 69 (2004) 211–218
- [39] Tapasztó Orsolya: Szén nanoszerkezetű adalékolt szilícium-nitrid nanokompozitok, PhD értekezés, Budapest, 2012
- [40] Grasso, S., Reece, M.: High-Tech Sintering Salvatore June 1, 2012
- [41] Aalund, R.: Spark Plasma Sintering, Business, Development Manager, Thermal Technology LLC, Elgin, Ill.
- [42] Tapasztó, O., Kun, P., Wéber, F., Gergely, G., Balázs, K., Pfeifer, J., Arató, P., Kidari, A., Hampshire, S., Balázs Cs. Silicon nitride based nanocomposites produced by two different sintering methods, Ceramics International 37 (2011) 3457–3461
- [43] Stachowiak W. Gridon: Wear Materials, Mechanics and Practice, John Wiley & Sons Ltd. 2005
- [44] Bakos F.: Idegen szavak és kifejezések szótára, Akadémiai kiadó, 1984.
- [45] Valasek I.: Tribológiai kézikönyv, Tribotechnik kft, 1996.
- [46] Dr. Marosné dr. Berkes Mária, Anyagtudomány, GEMTT0001M, elektronikus előadásanyag, 2011, Miskolci Egyetem, Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, e-learning portál, <http://edu.uni-miskolc.hu/moodle/course/view.php?id=63>
- [47] Kiss J.: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák mechanikai és tribológiai vizsgálata, Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Miskolc, 2002, diplomamunka, pp65
- [48] Gardos, M.N.: Tribology and wear behavior of Diamond, in Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology (eds K.E. Spear and J. P. Dismukes), John Wiley & Sons New York, 1994, pp. 419-502.

- [49] Erdemir, A., Bindal, C., Pagan, J. and Wilbur P.: Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen, *Surface and Coating Technology*, 86/87, 1996, 692-697.
- [50] Erdemir, A.: Solid lubricants and self-lubricated film, in *Modern Tribology Handbook* (ed. B. Busham,) Vol. 2/22 RC Press, Boca Raton, USA, 2011, 7787-825
- [51] *ASM Handbook: Metals Properties and Performance Collection*, 1998 ASM International.
- [52] Fisher T E., Tomizawa H.: *Wear of Materials*, 1985, ASME, 1985, pp. 22-32.
- [53] Koncsik Zs., *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-kompozitok tribológiai vizsgálata*, Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Miskolc, 2007, diplomamunka
- [54] Cameron A.: *Principles of Lubrication*, Longmans, London, 1966.
- [55] Nishida, S. I.: *Failure analysis in engineering application*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1986.
- [56] Jahanmir, S. and Deckman, D.E.: *Wear Test Methodology for Lubricated Ceramics*, DOE-ECUT Tribology Program, US Department of Energy, Report No. TRIB-ECUT 88-1, 1988. pp. 163-172.
- [57] Gee, M. and Jennet, N.M.: high resolution characterisation of tribochemical films on alumina, *Wear*, 193. 1995, 133-145.
- [58] Donnet, C.: Tribology of solid lubricant coatings, *Condensed Matter, News*, 4(6), 1995, 9-24.
- [59] Holmberg, K., and Matthews A.: *Coating Tribology- Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier Tribology Series, 28, Elsevier B.V., The Netherlands, 1994, p. 442.
- [60] Erdemir A., Eryilmaz, O. and Fenske G.: *Synthesis of Diamond-Like Carbon Films with Superlow Friction and Wear Properties*, 46th International Symposium of the American vacuum Society, 25-29. October 1999, Seattle, USA, Manuscript revised March 2000 (ID#1625, Conference Paper, #TF+VM-MoA3)
- [61] Bandorf, R., Luthje, H., Wortmann, a., Steadler, T. and Wittorf, R.: Influence of Substrate Material and Topography on the Tribological Behavior of Submicron Coating, *Surface and Coating Technology*, 174-175, 2003, 450-454.
- [62] Singer, I., Dvorak, S., Wahl, K. and Schafer, T.: Role of Three Bodies in Friction and Wear of Protective Coatings, *Journal of Vacuum and Science Technology*, A21(5), 2002, 9.
- [63] Hayward, I. P., Olsson M., Jacobson S., Söderberg, S.: Failure Mode Analysis of TiN-Coated High Speed Steel.: In situ Scratch Testing in the Scanning Electron Microscope, *Surface and Coatings Technology*, 41, 1990, 31-49.
- [64] Gardos, M. N.: Tribology and Wear Behavior of Diamond, in *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* (eds. K. E. Spear and J. P. dismukes), John Wiley & Sons, New York, 1994, pp. 419-502.

- [65] Habig, K.-H.: Fundamentals of Tribological Behavior of Diamond, Diamond-Like Carbon and Cubic Boron Nitride Coatings, *Surface and Coating Technology*, 76-77, 1995, 540-547.
- [66] Erdemir, A., Bindal, C., Fenske, G.R., Zuiker, C., Csencsits, R., Krauss, A.R. Guren, D. M.: Tribological Characterization of Smooth Diamond Films Grown in Ar-C60 and Ar-CH4 Plasmas, *Diamond Films on Zirconia Ceramics for improved Tribological Behavior*, *Lubrication Engineering*, 47(10), 1991, 863-872.
- [67] Erdemir, A.: Friction and Wear of Diamond and Diamond-Like Carbon Films, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Engineering Tribology*, 216, 2002, 387-400.
- [68] Ruff, A.W., Shin, H. and Evans, C.J. : Damage Process in Ceramics Resultng from Diamond Tool Indentation and Scratching in Various Environments, *Wear*, 181183, 1995, 551-562.
- [69] Eglin, M., Rossi, A. and Spencer, N.: A Combinatorial Approach to Elucidating Tribochemical Mechanism, *Tribology Lettes*, 15(3), 2003, 193-198.
- [70] Zsidai, L.: Műszaki polimerek tribológiai kutatása különböző rendszerekben, Doktori (Ph.D.) értekezés, Szent István Egyetem, Gödöllő, 2005
- [71] Jost. H. P. *Lubrication (Tribology) : Lubrication and Research*, Department of Education and Science, HMSOm UK 1996.
- [72] Seiffer, W.W. and Westcott, V.A. "A methods for the study of Wear Particles in Lubricating Oil", *Wear* 21, 1972, 27-42.
- [73] Barwell, F.T. "Wear of Machine Elements", *Proceeding of the International Conferenceson Fudamentals of Tribology*, MIT Press, BOston, Masseschusetts 1978 401-404.
- [74] Landsdown, A.R. and Price, A.L. "Materials to Resist Wear", Pergammon Press, New York, 1986
- [75] Jones, M.H. (ed) *Proceeding of the International COnference on Ferrography*, University of Waler Swansea, Uk. 1982
- [76] Ballard, R. W., Hodges, D. J. and Nowell T.J. "Condition Monitoring The Support of Aircraft Fleets" *Conditon Monitoring Engineering the Practice* (ed. E.D. Yardley), Professional Engineering Publishing, London, 2002
- [77] Howard, P.L. private communication
- [78] Roylance, B.J., Sperring, T. P. and Barracloug, T. G., *Bench Test Determination of Wear Modes to Classifiy Morphologycal Attributes of Wear Debric*, *Bench Testing of Industrial Lubrication and Wear Properties used in Mechinrey Application*, ASTM: STP1404, 2001, 235-257.
- [79] Viney, G. A., Sperring, T.P., Jones, M.H. and Roylance, B. J. *The Rola and Application of Artifical Intelligence Methods for Oil ad Wear Debris Analysis in Condition-Based Maintenance Programmes*, *Proceedings of JOAP International Conference*, Mobile, AL. USA, 2000. 237-246.

- [80] Y. Zhu: MAE 316 – Strength of Mechanical Components Contact Stress Forrás: [http://www.mae.ncsu.edu/zhu/courses/mae316/lecture/5-Contact\\_Stress\\_Shig.pdf](http://www.mae.ncsu.edu/zhu/courses/mae316/lecture/5-Contact_Stress_Shig.pdf)
- [81] Contact Stresses and Deformations ME EN 7960 – Precision Machine DesignTopic 7 Forrás: <http://www.mech.utah.edu/~me7960/lectures/Topic7-ContactStressesAndDeformations.pdf>
- [82] ISO 20808:2004 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method
- [83] Koncsik Zs., Si3N4 nano-kompozitok tribológiai vizsgálata, Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Miskolc, 2007, diplomamunka
- [84] <http://www.metaux.ulg.ac.be/metaux/uploads/Pin1.png>
- [85] ISO 20808:2004 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method
- [86] Metalogram,  
[http://www.struers.com/default.asp?top\\_id=5&main\\_id=19&sub\\_id=25&doc\\_id=89](http://www.struers.com/default.asp?top_id=5&main_id=19&sub_id=25&doc_id=89)
- [87] Metalog Method G,;  
[http://www.struers.com/default.asp?top\\_id=5&main\\_id=19&sub\\_id=25&doc\\_id=128](http://www.struers.com/default.asp?top_id=5&main_id=19&sub_id=25&doc_id=128)
- [88] ISO 4287, Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions, and surface texture parameters, 1997
- [89] [http://ej.iop.org/images/0957-0233/23/10/105601/Full/mst430231fl\\_online.jpg](http://ej.iop.org/images/0957-0233/23/10/105601/Full/mst430231fl_online.jpg)
- [90] Maros Zs.: A felületi mikrogeometria és a kopási viselkedés kapcsolata, Tanulmány, TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0029, Miskolci Egyetem, 2013.pp1-22
- [91] Vass, Z., Marosné Berkes, M., Felhő, Cs., Maros, Zs.: Összefüggés karbonitridált 34CrMo4 acélok kopási és mikrogeometriai jellemzői között, XXVIII. microCAD, International Scientific Conference, University of Miskolc, 10-11. April, 2014. Innovative Mechanical Design and Technology Symposium, D1 Section: Innovative Manufacturing Technologies ; CD Publications. The Publications of the MultiScience - XXVIII. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference ISBN: 978-963-358-051-6; pp1-10
- [92] <http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/felmi/research/Scanning%20Electron%20Microscopy/Principles%20of%20SEM>
- [93] Marosné Berkes M., Szilágyiné Biró A., Kerekes, G., Koncsik, Zs.: Mikroszkópos vizsgálatok, gyakorlati segédlet, 2013., elektronikus jegyzet, Miskolci Egyetem,
- [94] The principles of SEM and Microanalysis, FELMI-ZFE  
<http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/felmi/research/Scanning%20Electron%20Microscopy/Principles%20of%20SEM>

- [95] Marosné Berkes M.: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kerámiák tribológiai viselkedésének jellemzése, szóbeli előadás, OATK 2013. október 13-15. Balatonkenese
- [96] 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
- [97] <http://www.struers.com/resources/elements/8/30823.jpg>
- [98] Struers Honlap <http://www.struers.com/> (Letöltés ideje: 2014.09.11.)
- [99] Maros, Zs. A 2D és 3D felületgeometriai jellemzők alkalmazása kerámiák és keramikus rétegek tribológiai vizsgálatakor, szóbeli előadás, OATK 2013. október 13-15. Balatonkenese
- [100] Belmonte, M., Ramirez, C., Gonzalez-Julian, J., Schneider, J., Miranzo, P., Osendi, M. I.: The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics, *CARBON*, 61 (2013) p. 431–435, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.102>
- [101] Kvetková L, Duszová A, Hvizdos P, Dusza J, Kun P, Balázs Cs. Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, *Scripta Materialia*. 66 (2012) p. 793-796. doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.009
- [102] Hvizdos, P., Dusza, J., Balázs, Cs.: Tribological properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–graphene nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2359–2364, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.035>
- [103] Dusza, J., Morgiel, J., Duszová, A., Kvetková, L. Nosko, M., Kun, P., Balázs, Cs.: Microstructure and fracture toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + graphene platelet, composites <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.022>
- [104] Belmonte, M., Ramirez, C., Gonzalez-Julian, J., Schneider, J., Miranzo, P., Osendi, M. I.: The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics, *CARBON*, 61 (2013) 431–435, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.102>
- [105] P. Kun, O. Tapasztó, F. Wéber, Cs. Balázs: Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites
- [106] Kvetková, L., Duszová, A., Hvizdos, P., Dusza, J., Kun, p., Balázs, Cs.: Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, *Scripta Materialia*, 66 (2012) 793-796. doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.009
- [107] Ponton, C.B., Rawlings, R.D., 1989b. Vickers indentation fracture toughness test. Part 2. Application and critical evaluation of standardized indentation toughness equations. *Materials, Science and Technology* 5 (10), 961–976
- [108] Kruzic, J.J., Ritchie, R.O., 2008. Comments on Measurement of the microstructural fracture toughness of cortical bone using indentation fracture. *Journal of Biomechanics* 41 (6), 1379-1380.

- [109] Ghosh, A., Li, Z., Henager Jr., C.H., Kobayashi, A.S., Bradt, R.C., 1996. Vickers microtoughness of SiC in the median-crack regime. In: *Fracture Mechanics of Ceramics* Karlsruhe, Germany. Plenum Press, New York.
- [110] Li, Z., Ghosh, A., Kobayashi, A.S., Bradt, R.C., 1989. Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime. *Journal of the American Ceramic Society* 72 (6), 904-911.
- [111] Kruzic, J.J., Kim, D.K., Koester, K.J., Ritchie, R.O.: Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2 (2009) 384–395; doi:10.1016/j.jmbbm.2008.10.008
- [112] Quinn, G. D. and Bradt, R. C. (2007), On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. *Journal of the American Ceramic Society*, 90: 673–680. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x
- [113] Stachowiak GW. *Wear – Materials, Mechanism and Practice*; (Ed.) John Wiley & Sons Ltd. (2005) ISBN-13 : 978-0-470-01628-2, p. 1-458