

MISKOLCI EGYETEM



GÉPÉSZMÉRNÖKI ÉS INFORMATIKAI KAR

*KORSZERŰ TULAJDONSÁGMÓDOSÍTÓ TECHNOLOGIÁK HATÁSA  
A  $Si_3N_4$  ALAPÚ MŰSZAKI KERÁMIÁK TRIBOLÓGIAI VISELKEDÉSÉRE*

PHD ÉRTEKEZÉS

KÉSZÍTETTE:

**Babcsánné Kiss Judit**

okl. mérnök-menedzser

**SÁLYI ISTVÁN GÉPÉSZETI TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA,  
GÉPÉSZETI ANYAGTUDOMÁNY, GYÁRTÁSI RENDSZEREK ÉS FOLYAMATOK  
TÉMATERÜLET, GÉPÉSZETI ANYAGTUDOMÁNY ÉS MECHANIKAI TECHNOLOGIA  
TÉMACSOPORT**

DOKTORI ISKOLA VEZETŐ:

**Vadászsné Prof. Dr. Bognár Gabriella**

DSc, egyetemi tanár

TÉMACSOPORT VEZETŐ:

**Prof. Dr. Tisza Miklós**

DSc, egyetemi tanár

TÉMAVEZETŐ:

**Dr. Marosné Prof. Dr. Berkes Mária**

Dr. habil., PhD., egyetemi tanár

MISKOLC, 2021

## TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK, JELÖLÉSEK.....	III
TÉMAVEZETŐI AJÁNLÁS .....	V
1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	2
2.1. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámiák mikroszerkezete .....	3
2.2. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámia gyártási eljárásai.....	5
2.2.1. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kerámia szinterelési eljárásai.....	5
2.3. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> alapú kerámiák mechanikai tulajdonságai.....	7
2.4. A tribológia és a kopás fogalmáról általában.....	8
2.4.1. Kopásfajták.....	10
2.4.2. Kerámiák kopása.....	11
2.4.3. A környezeti tényezők hatása a kerámiák kopására.....	13
2.5. A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> alapú kerámiák tulajdonságmódosító kezelései.....	16
2.5.1. Hőkezelés.....	16
2.5.2. Ion-implantáció.....	17
2.6. Az implantáció során bekövetkező ion-szilárdtest kölcsönhatás modellezése.....	21
3. AZ ÉRTEKEZÉS RÉSZLETES CÉLKITŰZÉSE .....	23
4. KÍSÉRLETI MUNKA.....	24
4.1. Vizsgálati anyagok és próbatestek .....	24
4.1.1. Hőkezelés.....	25
4.1.2. Ion-implantáció.....	25
4.2. Anyagszerkezeti és mechanikai vizsgálatok és értékelésük.....	26
4.2.1. Mikroszerkezeti jellemzők vizsgálata .....	26
4.2.2. Mikrokeménység (HV).....	27
4.2.3. Törési szívósság (K <sub>IC</sub> ).....	28
4.2.4. Nanokeménység (H <sub>IT</sub> ) és redukált modulus (E <sub>r</sub> ).....	28
4.2.5. Hajlítószilárdság (4PBT).....	29
4.2.6. Rugalmassági modulus (E).....	30
4.3. Tribológiai vizsgálati módszerek és értékelésük.....	30
4.3.1. A kopási károsodást jellemző mérőszámok meghatározása.....	32
5. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE .....	37
5.1. A teljes térfogatban hőkezelt minták mechanikai- és anyagszerkezeti vizsgálata.....	37
5.1.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	37
5.1.2. Röntgen diffrakciós vizsgálatok.....	39
5.1.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	42
5.1.4. Mikrokeménység (HV).....	43
5.1.5. Hajlítószilárdság (R <sub>n4</sub> ).....	44
5.1.6. Törési szívósság (K <sub>IC</sub> ).....	44

5.1.7. Az utóhőkezeléssel módosított szerkezetű $Si_3N_4$ minták mikroszerkezeti és mechanikai vizsgálatainak tapasztalatai .....	45
5.2. Az ion-implantált minták anyagszerkezeti- és mechanikai vizsgálata .....	46
5.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok .....	46
5.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok .....	47
5.2.3. Az atomi szintű szerkezetváltozások modellezése SRIM-program segítségével ..	51
5.2.4. Nanokeményesség ( $H_{IT}$ ) és redukált modulus ( $E_r$ ) .....	53
5.2.5. Hajlítószilárdság ( $R_{h4}$ ) .....	55
5.3. Előkísérletek: A vizsgálati körülmények hatása a kopási viselkedésre .....	56
5.3.1. Relatív páratartalom .....	57
5.3.2. Terhelőerő és ciklusszám .....	60
5.4. Célkísérletek: A hőkezelt minták tribológiai vizsgálata .....	64
5.4.1. Súrlódási együttható .....	64
5.4.2. Lineáris kopás a térfogati hőkezelésű mintákon .....	65
5.4.3. Keresztmetszeti kopás .....	66
5.4.4. Térfogati kopás és kopási együttható .....	68
5.4.5. A mechanikai- és tribológiai tulajdonságok összehasonlítása .....	70
5.5. Célkísérletek: Ion-implantált minták tribológiai vizsgálata .....	71
5.5.1. Súrlódási együttható .....	71
5.5.2. Lineáris kopás .....	74
5.5.3. Az in-situ térfogati kopás .....	75
5.5.4. Keresztmetszeti kopás .....	76
5.5.5. Kopási együttható .....	76
5.5.6. A mechanikai- és tribológiai tulajdonságok összehasonlítása .....	80
6. ÖSSZEFOGLALÁS .....	83
7. SUMMARY .....	86
8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK .....	89
9. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÉS A KUTATÁSI TÉMA TOVÁBBFEJLESZTÉSI LEHETŐSÉGEI .....	91
10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....	92
11. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁBAN RELEVÁNS SAJÁT PUBLIKÁCIÓK LISTÁJA .....	93
12. IRODALOMJEGYZÉK .....	95

## Rövidítések, jelölések

### GÖRÖG BETŰS JELÖLÉSEK

$\mu$	súrlódási együttható,	–
$\rho_{minta}$	a próbatest sűrűsége,	$g/cm^3$
$v$	csúszási sebesség,	$mm/s$
$\sigma$	mechanikai feszültség	$MPa$
$\varepsilon$	fajlagos alakváltozás	%

### LATIN BETŰS JELÖLÉSEK

$A$	érintkezési felület	$mm^2$
$B$	a minta vastagsága a hajlítóvizsgálat során	$mm$
$d_{\perp}$	a minta kopásnyomának átmérője a koptatás irányával párhuzamosan	$mm$
$d_{//}$	a minta kopásnyomának átmérője a koptatás irányával párhuzamosan	$mm$
$\Delta x$ :	a kopásnyom hossza,	$mm$
$E$	Young-féle rugalmassági modulus	$GPa$
$E_i$	implantálási energia	$MeV$
$F_n$	a normál irányú terhelőerő,	$N$
$F_{max}$	a maximális terhelőerő a hajlítóvizsgálat során	$N$
$F_s$	a súrlódási erő,	$N$
$HV$	Vickers keménység,	$GPa$
$k$	kopási együttható	$10^{-6}mm^3/Nm$
$K_{Ic}$	törési szívósság,	$MPa \cdot m^{1/2}$
$k_s$	kopási sebesség	$10^{-6}mm^3/Nm$
$L_s$	a támaszköz távolsága a hajlítóvizsgálat során	$mm$
$R$ :	a szerszám sugara	$mm$
$R'$	a koptatás után a szerszám sugara a kopásnyom közepén	$mm$
$R_a$	átlagos felületi érdesség	$\mu m$
$R_H$	páratartalom	%
$R_p$	ionok behatolási mélysége	$\mu m$
$\Delta R_p$	ion szóródás	$\mu m$
$t$	csúszási idő	$s$
$T$	hőmérséklet	$^{\circ}C$
$W$	a minta szélessége a hajlítóvizsgálat során	$mm$
$W_l$	lineáris kopás	$mm$
$W_{l,e}$	együttes lineáris kopás	$mm$
$W_{l,g}$	a szerszám lineáris kopása	$mm$
$W_{l,m}$	a próba lineáris kopása	$mm$
$W_{pl}$	keresztmetszeti kopás	

---

$W_{v,e}$	<i>együttes térfogati kopás</i>	$mm^3$
$W_{v,g}$	<i>a szerszám térfogati kopása</i>	$mm^3$
$W_{v,m}$	<i>a próba térfogati kopása</i>	$mm^3$

**RÖVIDÍTÉSEK**

<i>SEM</i>	<i>pásztázó elektronmikroszkóp</i>
<i>TEM</i>	<i>transzmissziós elektronmikroszkóp</i>
<i>SRIM</i>	<i>Stopping and Range of Ions in Matter: Az ionok lefékeződése és behatolása az anyagban</i>
<i>TRIM</i>	<i>Transport of Ions in Matter: Ion-transzport az anyagban</i>
<i>EDX</i>	<i>energiadiszperziós röntgensugár spektroszkópia</i>
<i>XRD</i>	<i>röntgendiffrakció</i>

**INDEXELT JELÖLÉSEK**

<i>e</i>	<i>együttes</i>
<i>g</i>	<i>szerszám (golyó)</i>
<i>l</i>	<i>lineáris</i>
<i>m</i>	<i>minta</i>
<i>pl</i>	<i>keresztmetszeti (planimetrikus)</i>
<i>s</i>	<i>sebesség</i>
<i>v</i>	<i>térfogati</i>

## Témavezetői ajánlás

Babcsánné Kiss Judit a Miskolci Egyetem Gépészmérnöki és Informatikai Karán, Műszaki-menedzser Szakon végezte tanulmányait az osztatlan képzésben. Tanulmányai igen korai szakaszában, a képzés II. tanévében azzal a kéréssel fordult hozzám, hogy TDK munka keretében kiegészítő tanulmányokat, kutatásokat szeretne folytatni szakmai irányításommal. Az azóta eltelt időszak alatt a különböző tudományos témakörökben folytatott közös munka során személyiségét, munkáját közelebbről is megismerhettem.

Adottságai szakmai ambícióval és igényességgel párosulnak, idegen nyelvtudása – megfelelő beszédképesség angol és német nyelvből – már a diákévek alatt is alkalmassá tették arra, hogy otthonosan tájékozódjon az idegen nyelvű szakirodalomban, eredményesen vegyen részt nemzetközi szakmai konferenciákon és kutatási együttműködésekben, amely készségek ma elengedhetetlenek a minőségi kutatómunka végzése során, húsz évvel ezelőtt pedig, amikor a Jelöltet megismertem, csak néhány kiváló hallgató sajátjai voltak. Diplomatervével elnyerte a Tudományos Gépipari Egyesület 2000/2001-es tanévi Diplomaterv Pályázatának második díját, valamint az Iparfejlesztési Közalapítvány diplomaterv versenyében harmadik helyezést ért el.

Rendkívüli szorgalmát, aktivitását tükrözi, hogy kutató munkáját és szakmai publikációs tevékenységét már az egyetemi képzése során megkezdte. A tanterv szerinti egyetemi tanulmányok teljesítése mellett TDK-kutatásai során már ekkor kitűnt átlagon felüli munkabíráásával és teljesítményével, az elméleti és gyakorlati problémák megoldásában mutatott rátermettségével, intenzív publikációs tevékenységével. Sikeresen részt vett TDK (2000, 2001, 2002), és OTDK (2001, 2002) konferenciákon, előadást tartott több hazai és nemzetközi konferencián – MicroCaD (2000, 2002, 2003), Tavaszi Szél (2003), Doktoranduszok Fóruma (2002), Fractography of Advanced Ceramics, Szlovákia (2004), Junior Euromat, Svájc (2000, 2002) –, ahol felkészültségéről, remek magyar és angol nyelvű előadói és vitakészségéről is tanúbizonyságot tehetett.

Nemzetközi kutatói pályáját már fiatalon kibontakoztatta, többek között ösztöndíjat nyert az ausztriai *AMTT Kutatóintézetébe* Seibersdorfba, ahol még a doktori tanulmányok megkezdése előtt végzett kutatómunkát. A tudományos kutatói munkájához a vizsgálatokat a drezdai *Fraunhofer Intézetben*, a berlini *Hahn-Meitner Intézetben*, a *Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) Intézetében* és a *Technische Universität Berlin, Kerámia Tanszékén* végezte, utóbbi helyen oktatói tevékenységet is folytatott.

Számos szakmai cikke jelent meg nívós, angol nyelvű, lektorált, több esetben impakt faktoros szakmai folyóiratokban (2003, Materials Science Forum, 2003, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Silicates Industrials, 2004, Key Engineering Materials, 2005). Ez utóbbi három publikáció nemzetközi szakmai elismertségét fémjelzik a vonatkozó hazai és nemzetközi független hivatkozások is.

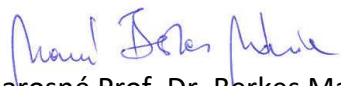
Szóbeli szerepléseit és írásos anyagait a szaknyelvi kifejezések következetes alkalmazása, a logikus felépítés és a jó követhetőség mellett a színvonalas illusztráltság jellemzi.

A Jelölt első gyermeke megszületése miatt 2006-ban méltányossági halasztást kért a doktori tanulmányainak lezárását illetően és 2008-ban tette le utolsó vizsgáját a Tribológia c. tárgyból. Az abszolutórium (2009) megszerzését követően 2009 és 2019 között más szakmai területen kamatoztatta tudását, ezért ezen időszakban a doktori kutatási témájában nem végzett intenzív publikációs tevékenységet, de az eltérő területen (alumíniumhabok mechanikai- és komputer tomográfiai vizsgálata) szerzett tapasztalatok is nagyban hozzájárulnak az igényes doktori disszertációja elkészítéséhez.

A Jelölt aktív és magas színvonalú, magyar és angol nyelven kifejtett publikációs tevékenysége, tudományos eredményeinek hazai és nemzetközi fórumokon való bemutatása és megvitatása garancia arra, hogy értekezését az eljárás indításától számított rövid időn belül sikeresen megvédje.

Mint témavezetője a disszertációban bemutatott eredményei tekintetében egyértelműen nyilatkozom, hogy a jelölt értekezése hiteles adatokat tartalmaz, az értekezésben foglalt tudományos eredmények a Pályázó eredményei, az értekezés az előírt formai követelményeknek megfelel.

Miskolc, 2021. 03. 08.

  
Dr. Marosné Prof. Dr. Berkes Mária  
egyetemi tanár

## 1. Bevezetés

A kerámiák műszaki célú felhasználása évtizedek óta egyre erősödő folyamat. Az anyagtudomány, anyagtechnológia és anyagvizsgáló módszerek fejlődése révén a korszerű kerámia anyagok a változatos felhasználói igények kielégítésének eszközei. Számos területen nemcsak a fémek helyettesítésére, de azokat felülmúló tulajdonságok biztosítására is alkalmasak [1].

A kerámiák nemfémes, szervesetlen, szilárd anyagok. A hagyományos kerámiákkal szemben a korszerű műszaki kerámiák (például  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Si_3N_4$  alapú kerámiák,  $SiC$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $B_4C$  stb.) előnyösebb tulajdonságokat mutatnak a keménység, sűrűség, kopásállóság, szilárdság stb. szempontjából, továbbá a szívóssági jellemzőik is kedvezőbbek. Ezek mesterségesen előállított kerámiák, pontosan meghatározott összetétellel és szigorúan szabályozott gyártási folyamatban kialakuló mikroszerkezeti jellemzőkkel.

Alkalmazásuk rendkívül széleskörű: egyrészt tömbi anyagként motor- és precíziós műszer alkatrészek, csiszolókorongok, forgácsoló lapkák, húzógyűrűk, kemencebélések, reaktorköpenyek, bioprotézisek, erősítőszálak stb. készülnek belőlük, másrészt alkalmazzuk őket a termékek felületi tulajdonságainak javítása érdekében készített bevonat formájában [2].

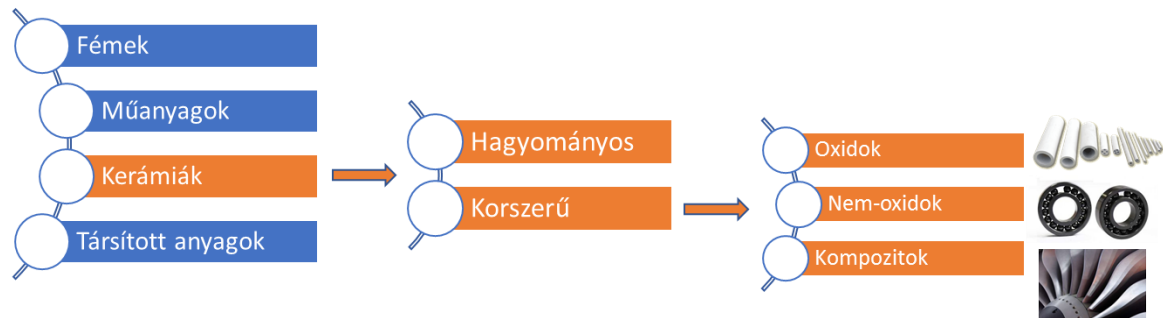
$Si_3N_4$  alapú, csúcstechnológiai minőségű kerámiák gyártásával és anyagfejlesztésével hazánkban a MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézete foglalkozik. Az itt gyártott termékek — eddigi felhasználásuk során — elsősorban szilárdsági és hőállósági igénybevételnek voltak kitéve.

A doktori kutatásaim szervesen kapcsolódtak a 2002-ben beadott diplomamunkámhoz, amihez a szükséges méréseket többek között az ARC Seibersdorf Research GmbH-ban Ausztriában végeztem el, egy megpályázott projekt keretében. Ez a dolgozat jó alap volt a doktori kutatások célkitűzéseinek megfogalmazásához a  $Si_3N_4$  alapú kerámiák tribológiai viselkedésének vonatkozásában, illetve az ott szerzett tapasztalatok támpontot adtak egy szisztematikus kísérletsorozat felépítésében, ahol a térfogat- és felületkezelés hatását is feltártam. A megkezdett kísérleteket a Berliini Műszaki Egyetemen folytattam, amelyek nagyban segítettek, hogy új tudományos eredményeket, megállapításokat fogalmazzak meg a vizsgált témakörben.



## 2. Irodalmi áttekintés

A modern technológiák által használt, korszerű szerkezeti anyagok négy fő csoportját az alapvető anyagok, azaz a fémek, a műanyagok (polimerek), a kerámiák, valamint az ezek kombinációjaként előállított társított anyagok (kompozitok) alkotják. A kerámiai anyagok két fő típusát a hagyományos és a korszerű műszaki kerámiák jelentik. A korszerű műszaki kerámiák pedig további három csoportra, oxidokra, nem-oxidra (karbidok, boridok, nitridek ...) és a társított kerámiákra oszthatók (1. ábra).



1. ábra. Kerámiák: a négy fő anyagcsoport egyike.

A „kerámia” elnevezés a görög *keramos* szóból ered, amely az égetett agyagra utalt [3]. Mi a különbség a kerámiák és a többi anyag között? Az alapvető különbség a kémiai kötésekben, illetve a gyártási eljárásból adódik. A végeredmény: rendkívül változatos fizikai, kémiai és mechanikai tulajdonságok és ezzel együtt széleskörű felhasználási terület. A következőkben a különböző anyagcsoportokat hasonlítom össze:

### (1) FÉMEK

A fémes kötés atomokat köt össze szabad elektronok jelenlétében. A fémek jó hő- és elektromos vezetőképességgel, fényvisszaverő képességgel és szívóssággal rendelkeznek. A vezetőképességi tulajdonságok a szabad elektronok jelenlétével magyarázhatók.

### (2) MŰANYAGOK

A műanyagok mesterségesen előállított vagy átalakított óriásmolekulájú anyagok, szerves polimerek. Feldolgozási technológiájuk és viselkedésük alapján a műanyagokat alapvetően három fő csoportra, a hőre keményedő, a hőre lágyuló és a rugalmas műanyagokra lehet felosztani. Tulajdonságaikat és viselkedésüket rendkívül változatosan módosítható szerkezetük határozza meg, például a polimer láncok elágazottságának száma és mértéke, a kristályosság foka, vagy az adalékok és töltőanyagok sajátosságai.

### (3) KERÁMIÁK

A korszerű műszaki kerámiák fémekből és nemfémes elemekből épülnek fel. Tulajdonságaikat alapvetően összetételük és szerkezetük határozza meg. Szerkezetükre leginkább a kovalens kötés jellemző, de gyakori az ionos kötésű kerámia is. Főbb tulajdonságaik a következők:

- nagy hőállóság;
- elektromosan szigetelő- vagy félvezető képesség, különféle mágneses- és dielektromos tulajdonságok;

- nagy keménység, jó kopásállóság;
- nagy ellenálló képesség a deformációval szemben;
- kis szívósság (ridegség).

Ezek a tulajdonságok néha előnyösek, néha nem. A technikai fejlesztések is arra irányulnak, hogy kihasználják az adott alkalmazás szempontjából kedvező tulajdonságokat és elkerüljék a kedvezőtleneket. Az újonnan fejlesztett kerámiákat finomkerámiáknak hívjuk [3, 4].

Ezek közül a nagyobb szilárdságú, jó hő- és hősokk-állóságú, különféle mechanikai igénybevételeket jól tűrő, egy-egy műszaki alkalmazás területén kimagasló teljesítményre képes kerámiák képviselik az ún. műszaki kerámiák csoportját, amelyek közül azokat a kerámiákat, amelyek a különféle mérnöki szerkezetekben jellemzően fellépő, kimagaslóan nagy mechanikai terhelés során elvárt egyidejű nagy szilárdsággal és jelentős szívóssággal is bírnak, ún. szerkezeti kerámiáknak nevezzük.

Ilyen különleges tulajdonságkombinációk jellemzik a szilíciumnitrid alapú kerámiákat, amelyeknek ma már számos változatát ismerjük és használjuk a mindennapi műszaki gyakorlatban.

### **2.1. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák mikroszerkezete**

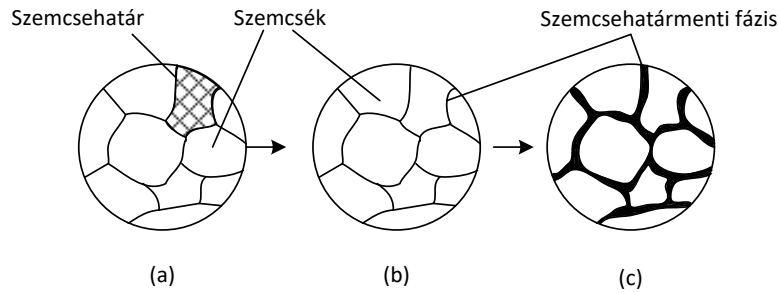
A polikristályos  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák mikroszerkezete rendszerint összetett, amelyet a szemcsehatár jelenléte különböztet meg az egykristályokétól. Ezeknek a szemcsehatároknak a folyadékfázisú szintereléssel készült  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák esetében különös szerepük van. A 2. ábra segít a szemcsehatár jelentőségének megértésében. A szemcsék határfelületén az energia megnő, így a szennyező anyagok itt fognak összegyűlni. A szennyezők második, ill. harmadik fázisként jelennek meg a szemcsehatáron. Növelve a szennyezők, illetve az adalékanyagok mennyiségét, a mikroszerkezet jelentősen megváltozik (2. ábra (a)-ból (c)-be).

Szilícium-nitrid esetében például a szemcsehatáron jellegzetes üvegfázisok találhatóak, amelyek a szinterelési adalékokból képződnek. Mennyiségüket célszerű korlátozni, mivel a mátrixétól jelentősen eltérőek a tulajdonságaik, például kisebb a szilárdságuk, szívósságuk, tehát a kerámia anyag tulajdonságait, teljesítőképességét befolyásolják.

A szemcsehatár- vagy a krisztallit alakja függ az anyagtól, ezek komponenseitől és a szinterelési eljárástól. A szemcse méretének fontos szerepe van a szilárdság szempontjából is (lásd 2.3. fejezet).

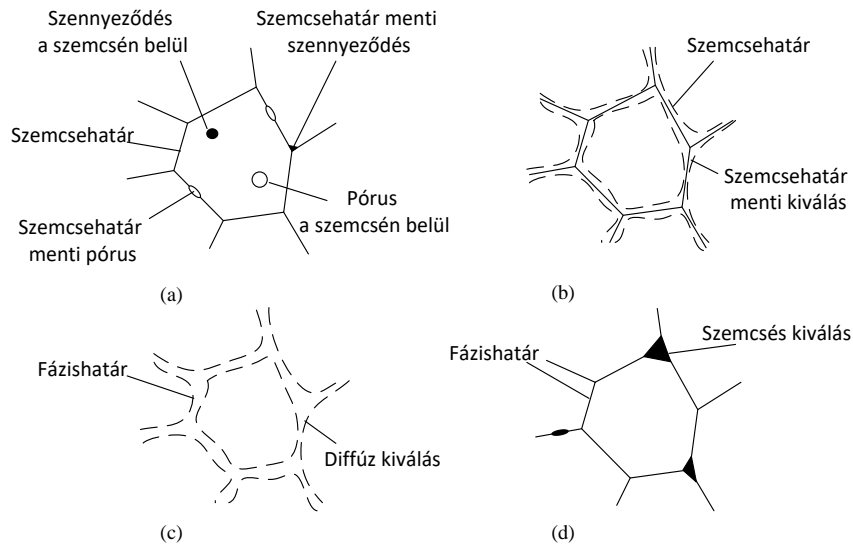
Ahogy azt a 3. ábra is mutatja, a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák mikroszerkezete kristályos szemcsékből, az említett üvegfázis alkotta szemcsehatárokból, a szemcsehatár mentén kivált szennyezőkből, szemcsehatármenti pórusokból, szemcsén belüli szennyezőkből és szemcsén belüli pórusokból áll.

A szemcsék-, vagy finom részecskék (ezek a kerámiák fő összetevői) mérete a legtöbb esetben 1-10  $\mu\text{m}$  között változik, orientációjuk véletlenszerű. A szemcsék mérete függ a kiinduló alapanyag részecskéinek méretétől, a szennyezőktől, illetve a szinterelési paraméterektől.



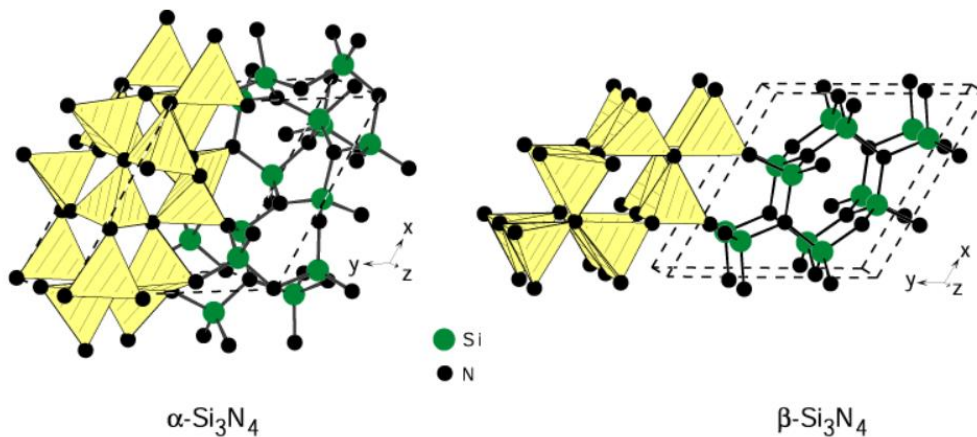
2. ábra. Mikroszerkezeti modell.

A szemcséken belül lehetnek kristályrács hibák, ilyenek például a diszlokációk, illetve pórusok. Hasonlóan, a szennyezők és a mátrixot alkotó elemek vegyületei összegyűlhetnek bizonyos helyeken, így kialakítva a szemcsehatármenti kiválást, a diffúz kiválást és a szemcsés kiválást (3. ábra).



3. ábra. (a) Jellegzetes kerámia-mikroszerkezet (b) Szemcsehatármenti kiválás, (c) Diffúz kiválás, (d) Szemcsés kiválás [3].

A műszaki gyakorlatban alkalmazott  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiáknak többféle polimorf változata ismert. Ezek közül a gyakorlatban az  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  és  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  módosulatok használata terjedt el (4. ábra).

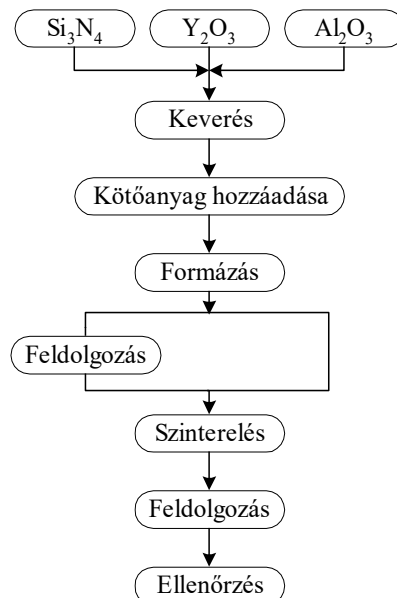


4. ábra. Az  $\alpha$ - és  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristályszerkezete [5].

Mindkét módosulat  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetraéderekből épül fel és kristályrendszere hexagonális szerkezetű. Alapvető különbséget a kristálysíkok rétegződése mutat. Morfológiailag az  $\alpha$  kristályok közel equiaxiálisak, míg a  $\beta$  kristályok jellemzően elnyújtottak, hosszúkásak. Az előbbit nagyobb keménység, utóbbit jobb szilárdági és szívóssági tulajdonságok jellemzik [6, 7, 8, 9, 10].

## 2.2. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámia gyártási eljárásai

A polikristályos kerámiákat gyakran nevezik szinterelt kerámiáknak. A nyersanyagot a kívánt terméknek megfelelően választják ki. Ha szükséges, finom részecskékké őrlik, vagy az eredeti formájukban keverik össze a nyers porokat. Ezután a kívánt alakra sajtolják és kiegészítik az összekevert port, majd az ezt követő szinterelési eljárással fejeződik be a művelet. Egy szinterelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia jellemző gyártási eljárásának folyamatábrája látható az 5. ábrán.



5. ábra. Példa a szinterelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámia előállítására.

### 2.2.1. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámia szinterelési eljárásai

Amíg fémek és műanyagok esetén az olvasztási, öntési vagy hőkezelési eljárások mindennaposak, addig a szinterelt kerámiák esetében ezeket a műveleteket nem könnyű megvalósítani. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiáknál a formázást általában közvetlenül a szinterelés követi. Az alaktól és a kívánt jellemzőktől függően számos porformázási műveletet fejlesztettek ki a kutatók. A főbb eljárások a következők:

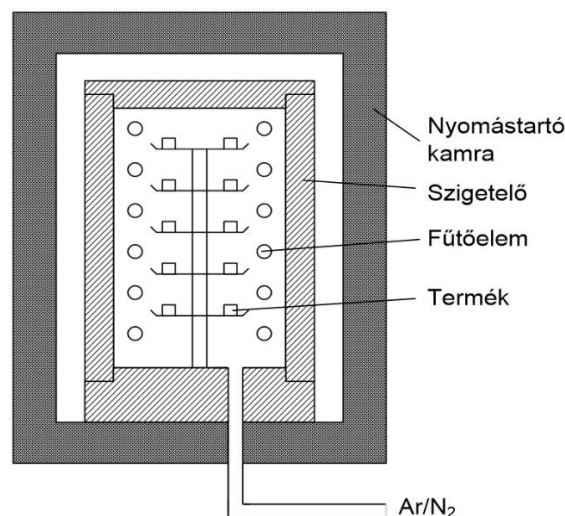
- (1) gipszöntés;
- (2) fröccsöntés;
- (3) extrudálás;
- (4) melegsajtolás;
- (5) meleg izosztatikus sajtolás.

Annak ellenére, hogy a por maga is szilárd, rideg szemcsékből áll, elég bonyolult az öntőszerszámot csupán a nyomás révén kitölteni. Ahogy a nyomás növekszik, a sajtolt anyag deformációja is nagyobb lesz, illetve repedések alakulnak ki benne, amely töréshez vezethet. Ezért gyakran valamilyen kötőanyagot adnak hozzá, amely növeli a por önthetőségét. A különböző formázási eljárások különféle adalékanyagot igényelnek. A kötőanyagok fajtája és minősége a használt por, illetve a kívánt termék figyelembevételével kerül kiválasztásra.

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák számos szinterelési eljárása ismert. Az alkalmazott előállítási technológiától függően a kerámiák tulajdonságai széles határok között változnak. A következő eljárások a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák jellemzésével kerülnek kifejtésre.

**Reakciókötéssel** nagy porozitású (12-30%), kiemelkedő hőállóságú ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ) termékek készülnek. Húzószilárdságuk viszonylag kicsi (150-350 MPa). Kisebb porozitás ( $\sim 1-7\%$ ) és jobb szilárdsági mutatók eléréséhez a reakciókötés és azt követő szinterelés kombinációját alkalmazzák. Kiinduló anyagként szilícium port használnak, és a formázott port molekuláris nitrogénben nitridálják  $1150^\circ\text{C}$ -ról lassan emelve a hőmérsékletet  $1400^\circ\text{C}$ -ig. Az eljárás előnye, hogy bonyolult alakú, közel készméretű termék gyártását teszi lehetővé. Tömörebb szilícium-nitrid gyártásakor az előformázott (sajtolt, extrudált, fröccsöntött) nyerskerámia szemcséit fagyadékfázisú szintereléssel kötik össze. A bonyolult alakú alkatrészeket általában két lépésben nitridálják. Az előnitridálás során szilárdságot adnak az alkatrésznek, így az a hagyományos alakító szerszámokkal az eljárás befejezése előtt könnyen a végső alakra alakítható. Ezt követi a befejező nitridálási művelet a megfelelő összetétel eléréséhez.

A **nyomásmentesen szinterelt** szilícium-nitrid sűrűsége  $\sim 95-99\%$  közötti, szilárdsági jellemzői általában azonosak vagy jobbak, mint a szinterelt-reakciókötött termékeké. Az eljárás viszonylag alacsony költség mellett teszi lehetővé bonyolult geometriájú, utólagos megmunkálást nem igénylő termékek gyártását. A szinterelést  $0,1\text{ MPa}$  nyomáson  $1700-1800^\circ\text{C}$ -os nitrogén atmoszférában végzik. A fagyadékfázisú szinterelést különböző adalékokkal segítik. A legjobb mechanikai tulajdonságok a **melegen sajtolt** (azaz egyidejűleg formázott és szinterelt), valamint az előformázott és **meleg izosztikus sajtolással** (Hot Isostatic Pressing = HIP) készült kerámiákat jellemzik. Egy „HIP” berendezésre mutat példát a 6. ábra.



6. ábra. Meleg izosztikus sajtoló berendezés sematikus ábrája [3].

Ez utóbbi eljárás alapvető célja a gyakorlatilag 100%-os tömörségű kerámiák gyártása. A maximális sűrűség és sűrűségből adódó homogenitás mellett az ilyen termékek szilárdsági mutatói általában a legjobbak, mivel itt a legkevesebb a fagyadékfázisú szinterelés után visszamaradó üvegfázis mennyisége [11].

Az egytengelyű vagy az izosztikus melegsajtolások hátránya azonban, hogy ezek az eljárások költségesek és csak egyszerű formák előállítására alkalmasak.

A gyártási eljárások széles skálája a szilícium-nitrid termékek legváltozatosabb tulajdonságait eredményezheti. Ezen tulajdonságok szorosan összefüggnek az előállítás módjával, annak technológiai paramétereivel. Ezek függvényében alakul ki a fizikai és mechanikai tulajdonságokat alapvetően meghatározó mikroszerkezet (például a fázisok típusa, – például  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, illetve egyéb fázisok – mennyisége, morfológiája stb.) és makroszerkezet (szemcseméret, porozitás stb.).

### 2.3. A Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák mechanikai tulajdonságai

A mikroszerkezeti jellemzők a legszembetűnőbb hatással a szilárdságra, keménységre és szívósságra vannak, amelyek nem tekinthetők egymás szinonimáinak. A **szilárdság** az a mérőszám, amely megmutatja az anyag adott terheléssel szembeni ellenállását (például nyomó vagy húzó). Rideg anyagok esetében a **szilárdság** ( $\sigma$ ) értékét az (1) összefüggés alapján számoljuk:

$$\sigma = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2\gamma_0 E}{a}}, \quad (1)$$

ahol  $\gamma_0$  az egységnyi felületű új repedés keletkezéséhez szükséges energia,  $E$  a Young-modulus,  $a$  a repedés főtengelye, illetve  $Y$  geometriai konstans. Az  $a$  értéke, amely az anyagban található leghosszabb repedést képviseli, közvetlenül befolyásolja a szilárdságot. Ez a maximális repedésméret összefügg a szemcsemérettel, illetve pórusmérettel; a túlzott szemcsenövekedés és a nagy átlagos pórusméret csökkenti a szilárdságot. A korszerű kerámiák esetén a **keményiség** az anyag felületét adott erővel terhelő gyémánt szerszám behatolásával szembeni ellenállás, amit rendszerint a lenyomat méreteiből számítunk. A **szívósságot** ( $K_{Ic}$ ) általánosságban annak az energiának a nagyságával jellemezzük, amely a próba eltöréséhez szükséges. Mennyiségileg ezt a legbonyolultabb meghatározni, rideg anyagok esetén, ha a repedésgeometria Palmquist típusú, mint például a szilícium-nitrid kerámiák esetében, kiszámíthatjuk a Niihara-összefüggés segítségével:

$$K_{Ic} = 0,0193 \cdot l^{-\frac{1}{2}} \cdot HV \cdot a \cdot \left( \frac{E}{HV} \right)^{\frac{2}{5}}, \quad (2)$$

ahol  $E$  a Young-modulus [MPa],  $HV$  a Vickers keménység [MPa],  $l$  a Palmquist repedés [m],  $a$  a Vickers-lenyomat féltárlója [m] és  $K_{Ic}$  a feszültségintenzitási tényező kritikus értéke, amelynek mértékegysége így MPa·m<sup>1/2</sup> [9, 12, 13, 14].

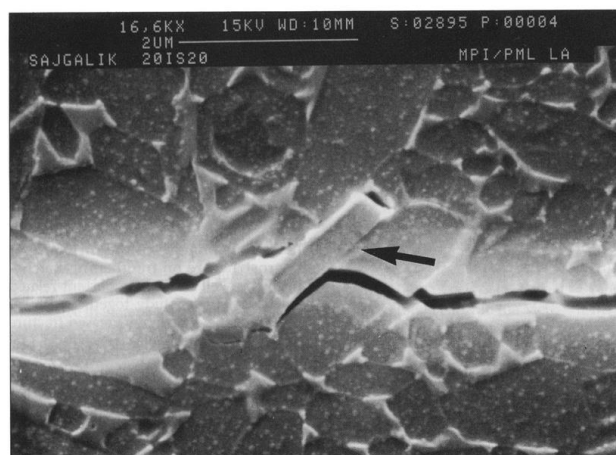
A  $\beta$ -szilícium-nitrid kerámiákban a szemcsék alakja hosszúkás, tű alakú (7. ábra), amely növeli a  $K_{Ic}$  értékét.





7. ábra. A  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  rendszer mikroszerkezete szinterelés után.

A 8. ábra a repedés terjedését mutatja a szilícium-nitrid kerámia mikroszerkezetét ábrázoló pásztázó elektronmikroszkópos felvételen. A repedés a tű-alakú  $\beta$ -szemcsék és a szemcseközi fázis határán halad, így több energiát emészt fel a terjedése során, mint az equiaxiális szemcsészetű (például az  $\alpha$ -szilícium-nitrid) kerámiákban, amelyekben jellemzően tarszkriosztallin a repedés terjedése. Ily módon a tűs szemcseszerkezet a szívósság növekedését eredményezi [15].



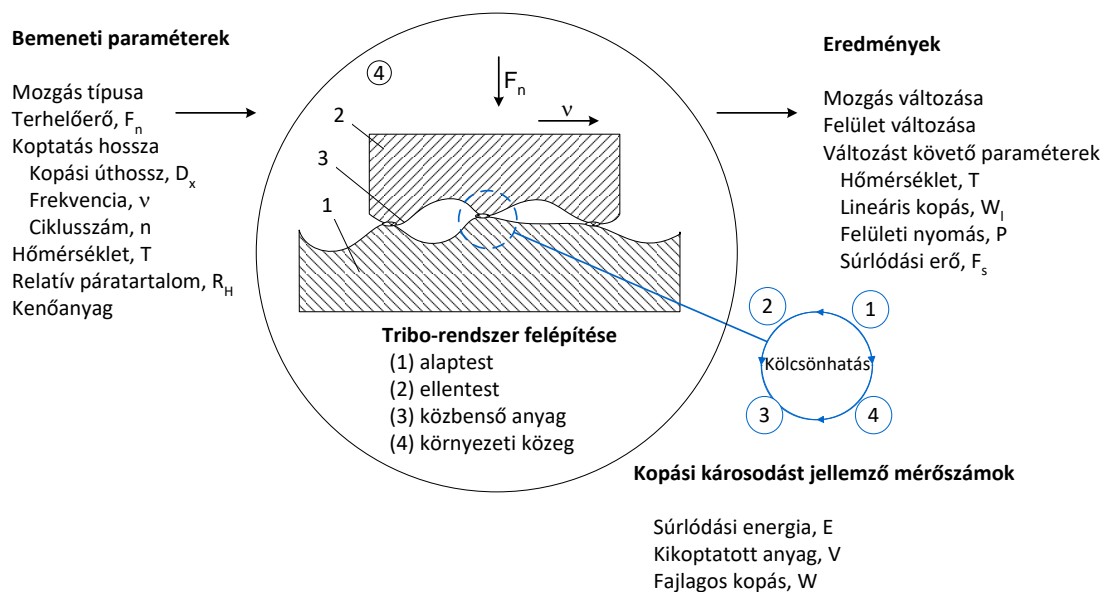
8. ábra.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámia mikroszerkezetének felvétele, a benne terjedő repedéssel [16].

#### 2.4. A tribológia és a kopás fogalmáról általában

A tribológia az "egymással kölcsönös mozgási viszonyban lévő felületeket kutató tudományág, illetve ennek eredményeit felhasználó technika" [17]. Egy másik megfogalmazásban "a tribológia a kölcsönösen egymásra ható és egymáshoz viszonyítva elmozduló felületek tudománya és technológiája, egyben felöleli az ezzel kapcsolatban álló gyakorlati intézkedéseket" [18].

Egy tribológiai rendszer felépítését a kopási folyamatban résztvevő anyagpárok, továbbá ezek tribológiai szempontból lényeges tulajdonságai és az anyagpárok kölcsönös egymásra hatása jellemzi. A súrlódás és a kopás, a tribológiai rendszer viselkedésének legfőbb jellemzői, tehát nem anyagi tulajdonságok. Ezek a sajátosságok egy adott tribológiai rendszerre vonatkozóan adnak felvilágosítást, amelyet jellemzően négy elem alkot: az alaptest (1), az ellentest (2), az érintkező testek között található közbenső anyag

(3) és az őket körülvevő környezeti közeg. A 9. ábra egy tribológiai rendszerről, valamint a súrlódási és kopási értékeket befolyásoló általános tényezőkről nyújt áttekintést [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Ahogyan az ábrán látható, két, egymáson kölcsönösen elmozduló, azaz súrlódó anyagpár felülete többféle módon reagál a kontaktusra a rá ható erőttől, a mozgás fajtájától és a környezeti közegtől függően. Eközben a keletkező törmelék mennyisége és minősége is változik, módosítva a létrejövő kopási mechanizmust. Ily módon a kopás kezdeti szakaszában fellépő egyenletes kopás is átalakulhat abrazív szemcsék által kiváltott, vagy durva anyagleválásokat okozó kopássá. Természetesen ezek az anyagszerkezeti változások csak a súrlódó felületeket érintik, nem hatnak az anyag teljes térfogatára.



9. ábra. Elemi tribológiai rendszer: a kopást kiváltó igénybevétel és a kopási károsodás elemeinek kapcsolata [21, 23, 24].

Megengedhető károsodási folyamatnak nevezzük, ha a kopás során lassú, fokozatos anyagleválás történik. A gyorsan kialakuló felületi károsodások: berágódások, karcolódások, bemarkódások, összehegedések nem tekinthetők normális kopási folyamatnak.

A kopási folyamat sajátossága, hogy a kopásnak kitett alkatrészekenél nem a teljes keresztmetszetre kiható változásokat okoz, — mint ahogyan az a szilárdsági tulajdonság megváltozásakor jellemző, — hanem csak a szerkezeti elemek kitüntetett felületi-, vagy felületközeli részein lép fel, amelyekre a szerkezet működése közben tribológiai igénybevétel hat.

Ennek következtében a felületközeli rétegek sajátosságainak, például a kémiai összetételnek, anyagszerkezetnek kitüntetett jelentősége van, amelyek befolyásolására a felülettechnológiák kiválóan alkalmasak.

Gyakorlati tapasztalat, hogy a fémes anyagok kopásállósága az anyag keménységével arányosan javul. Kerámiáknál az eddigi tapasztalatok arra utalnak, hogy a keménység és kopásállóság között ilyen egyértelmű párhuzam nem vonható. A kerámiák kopási



folyamatát meghatározó mechanizmusokat ma még nem ismerjük olyan részletekbe menően, mint a fémekét, ahol a kopási tulajdonságok befolyásolására, javítására sokkal többféle eljárást ismerünk. Ezek egy része a felületi réteg szerkezetének, tulajdonságainak módosításával, más része az anyag teljes térfogatára kiterjedő hőkezelési művelettel biztosítja a kedvezőbb kopási jellemzőket.

#### 2.4.1. *Kopásfajták*

A tribológiai rendszer elemeitől függően – érintkező testek anyaga, geometriája, felületminősége, környező közeg, az elmozdulás típusa (csúszás/gördülés stb.) – a kopási fajták rendkívül sokfélék lehetnek [18].

A gyakorlatban előforduló kopásformák átfogóbb ismertetésére ad módot az igénybevételi körülmények szerinti felosztás. Az egymással kölcsönhatásba lépő testek mozgásviszonyai szerint beszélünk például csúszás, gördülés vagy ütközés által kiváltott kopásról, amely azonban nem öleli fel az összes létező kopásformát.

A **csúszó kopást** az egymással érintkező felületek súrlódási viszonyainak valamilyen adalék segítségével történő tudatos megváltoztatása esetén **nedvesített csúszó kopásnak** nevezzük. Habár a légköri levegőnek is van észrevehető nedvességtartalma, a levegőben lejátszódó, szándékosan nem nedvesített felületek elmozdulásakor végbemenő kopást **száraz csúszó kopásnak** nevezzük [25].

Az irodalomban fellelhető igen változatos kopásformák logikai rendszerbe foglalására leginkább egy olyan tagolás javasolható, amely a kopási anyagvesztést okozó egyidejűleg fellépő többféle károsító hatás közül a domináns mechanizmust nevezi meg [26, 27]. Ezek jellege szerint megkülönböztethetünk adhéziós-, abrazív-, fáradásos- és tribokémiai kopást [21, 28].

A csúszó kopás során fontos szerepet játszó tapadás az ún. **adhéziós kopás** kialakulásának feltétele. Az adhéziós kopás az érintkező szilárd felületek között kialakuló lokális atomi kötés vagy hideghegedés következtében létrejövő kopási forma, amelynek eredményeként az egyik felületről levált anyag vagy kopási veszteségként jelenik meg, vagy beépül a másik felületbe [19]. Ismétlődő csúszásnak kitett felületeken az ellentestrel feltapadt kopási törmelék összetöredezhet és visszatapadhat az alaptest felületére, ún. transzfer-filmréteget képezve. Az ilyen jellegű rétegek jelentősen, akár két nagyságrenddel is csökkenthetik a kopás sebességét. Kenőanyag jelenlétében a visszatapadás akadályozva van, ezért ez a fajta kedvező hatás nem alakulhat ki [29].

Amikor a kopáshoz kemény részecske jelenléte társul, amely lehet különálló komponens a felületek között, vagy olyan elem, amely az egyik, vagy mindkét felülethez kapcsolódik, úgynevezett **abrazív kopásról** beszélünk. A kemény részecskék egyrészt természetes velejárási lehetnek a környező közegnek (például levegő), de létrejöhetnek a kopási folyamatban is, például a csúszó kopás közben kialakuló törmelék formájában.

A **fáradásos kopás** mechanikai igénybevétel hatására ridegtörés által kontrollált kopás, amely során váltakozó (ciklikus) terhelés hatására a felületi réteg kifárad, mikrorepedések keletkeznek benne, amelyek növekedése a réteg lepattogzását, gödrösödését, pittingesedését, vagy a réteg felbomlását okozza. Ennek a kopástípusnak egy speciális fajtája a **fretting**, amikor két érintkező felület oszcilláló mozgás következtében mozdul el egymáson. A kikoptatott részecskék gyakran oxidálódnak, tehát ez a mechanizmus is szorosan kapcsolódhat az oxidációs kopáshoz. Az igénybevételek ismétlődésével a

megváltozott tulajdonságú felszíni rétegben, vagy annak határán repedések keletkeznek és terjednek tovább a súrlódó felülettel párhuzamosan. A repedések kiindulási helye rendszerint valamilyen kristályszerkezeti rendezetlenség, anyaghiba, zárvány, kristályhatár stb., amely korlátozza az alakváltozást, és így lokális terheléscsúcsot idéz elő. Ez a fáradásos kopási mechanizmus a súrlódó gépszerkezetek leggyakrabban előforduló normális elhasználódási folyamata száraz és vegyes súrlódási állapotban, és ha más, progresszívebb kopásformával nem párosul, gyors tönkremenetelt nem idéz elő.

A **tribokémiai vagy korróziós kopás** során a tribológiai (súrlódó-koptató) igénybevétellel egyidejűleg kémiai reakció is fellép az alap- és az ellentest között, a köztes anyag vagy a környezet hatására. Az érintkező szilárd testek felszíni rétegében lejátszódó kémiai folyamatok korrozív hatású környezet hatására felgyorsulnak. A súrlódáskor kialakuló magas hőmérsékleten ilyen feltételek mellett a környező közeg kémiai összetételétől függően különféle reakciótermékek keletkezhetnek. Az érintkező anyagok súrlódásakor keletkező különféle oxidok leválnak a felületről. A korróziós kopás ezen fajtáját **oxidációs kopásnak** nevezzük. A **diffúziós kopás** a tribokémiai kopás egy speciális formája, amely során az érintkező testek anyagának atomjai diffúzió révén egyik testből a másikba áramolhatnak, beépülhetnek. Az **eróziós kopást** nem az egymáson elmozduló szilárd testek között kialakuló súrlódás idézi elő, hanem a szilárd testhez ütköző, áramló közeg részecskéi által okozott igénybevétel. Az anyagok áramlásakor a szilárd falhoz ütdő részecskék mozgási energiája ütközési energiává alakul át: a fal és a részecske rugalmasan és/vagy képlékenyen deformálódik, ridegen törik, a becsapódó részecske a falból anyagrészeket szakít ki. A **kavitációs kopás** az eróziós kopás egyik fajtája, amely a szilárd testtel érintkező áramló folyadék, kenőanyag áramlási viszonyainak megváltozásakor fellépő kavitációs jelenség következménye. Ez a kopásfajta a folyadékok csővezetékben, szivattyúban, valamint hidrodinamikai kenéssel működő siklócsapágyakon történő áramlásakor fordul elő [25].

A fentiekben tárgyalt kopásfajták között gyakran nem húzható éles határ. A fő kopási mechanizmusok egy konkrét kopási esetben azonban általában elkülöníthetők.

A komplett (mechanikai, hő, kémiai stb.) igénybevétel, vagy a tribológiai rendszer felépítésének, elemeinek megváltozása esetén a domináns mechanizmusok módosulhatnak, vagy egyidőben egymásra szuperponálódhatnak. Ugyanakkor egy rendszer várható teljes és komplex kopási viselkedését — csupán az egyedi kopásmechanizmusok ismerete alapján — megbecsülni, azok bonyolult kölcsönhatása miatt, nem lehet.

#### 2.4.2. Kerámiák kopása

A fémek és a műszaki kerámiák mechanikai viselkedésekor tapasztalható lényeges különbség az atomjaik közti kötéseikből (kerámiáknál jellemzően kovalens vagy ionos kötés) és szerkezetükből ered.

A kerámiák kristályszerkezete bonyolultabb, melyben a fémes és nemfémes elemek egymásba illeszkedő saját kristálytani alrácstól alkotnak. Ennek következtében szobahőmérsékleten a csúszósíkok aktiválása, s ezzel a képlékeny alakváltozás igen korlátozott. Emellett a kerámiákban jelenlévő pórusok feszültségkoncentráció hatásúak. Így a fémekkel összehasonlítva terhelőfeszültség hatására igen könnyen ridegtörést szenvednek. Szintén szerkezeti jellegzetességükből (erős atomi kötés) következik, hogy

kémiailag ellenállóak, így a kémiai hatások kopásuk során nem, vagy más módon érvényesülnek, mint a fémeknél.

Előfordul, hogy a kerámiák reakcióba lépnek a környezettel és új vegyületek alakulnak ki, mint például az oxidok (kivéve az oxid-kerámiák, mint például  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  stb.), szulfidok, foszfidok és egyéb más vegyületek; ezek a vegyületek hatással vannak a súrlódási együtthatóra, csak úgy, mint a fémek esetében.

A kerámiák és fémek kopási viselkedése tehát alapvetően eltér, amelyre vonatkozóan a szakirodalom számos példát ismertet [18, 30, 31].

A felület tönkremenetelének nagysága és típusa (a kopási károsodás) nagymértékben függ a felület kialakításának módszerétől és annak előkészítésétől. A helytelen gyártási eljárás a szemcsehatáron és a szemcsékben repedéseket okozhat, így amikor a felület csúszási igénybevételnek van kitéve, az ilyen töredezett felület gyorsabban kopik. A kerámiák kikopott részecskéi további szemcséket vájnak ki, és így a kopás állandósul.

Ismétlődő igénybevétel hatására a rideg anyagok sokkal inkább hajlamosak a korai tönkremenetelre. Ennek a viselkedésnek a megnyilvánulását tapasztalhatjuk például pin-on-disc kopásvizsgálat során. A kerámia szerszámot rideg fémmel párosítva a kerámia tű (pin) kopása gyorsabb, mint a fémtárcsa (disc) kopása, rideg kerámiák párosításakor pedig a tárcsa kopik gyorsabban. Ennek oka, hogy a tárcsán a tű ismétlődő elcsúszása ciklikus feszültséget halmoz fel [30], amely, ha a tárcsa ridegebb anyagból készül gyorsabban vezet kopásos tönkremenetelhez.

Néhány kerámiában, nevezetesen az oxidokban, a környezeti hatásoktól függően a repedések könnyen terjednek. A környezeti tényezők sok kerámia esetében befolyásolhatják a képlékeny alakíthatóságot azzal, hogy a felszínhez közeli diszlokációk mozgékonyágát befolyásolják. A mechano-kémiai hatás ezen példáját *Rebinder hatásként* [31] is ismerik. A felszíni kémiai reakciók, mint például az oxidáció a kerámiáknál is előfordulnak úgy, ahogy a fémeknél is, és ezen folyamatok gyorsasága nagymértékben növelhető a csúszással.

A különböző összetételű és eltérő technológiával készült kerámiák az egyes kopási folyamatokban igen eltérően viselkednek. A kerámiák esetében a csúszó kopás töréshez, dörzskémiai hatások megjelenéséhez és képlékeny folyáshoz vezethet. Kerámiák levegő atmoszférán, kenőanyag nélkül bekövetkező csúszásakor a súrlódási tényező  $0,25 \div 0,8$  között változik, amely a fémes anyagok száraz súrlódását jellemző értékeket jóval meghaladhatja. Az ilyen körülmények között történő csúszás olyan jelentős nagyságú tangenciális erőket hoz létre, amelyek a kerámia ridegtörését okozzák, szemben a fémeknél fellépő képlékeny folyással. Hasonló érintkezéseknél, amikor az átlagos érintkezési feszültség kicsi, a törés mértéke is kicsi. A kerámiák kopásának jellemzője, hogy a törés a szemcsehatároknál, illetve a szemcséket összetartó nyakaknál történik, amely az egyes szemcsék leszakadásához és így érdes felület kialakulásához vezet.

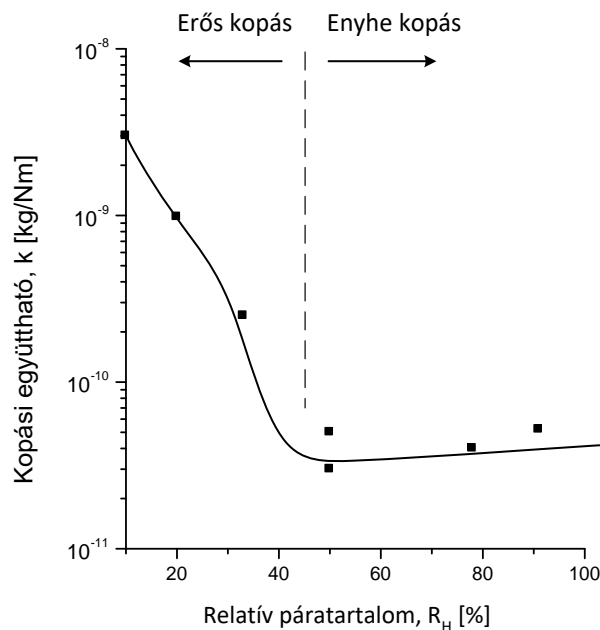
Az egyes kopási folyamatok közötti váltás gyakran a kopás mértékének jelentős megváltozásához vezet. Ennek kiváltó oka lehet, ha változik a terhelés, a csúszás sebessége vagy valamelyik környezeti tényező (például a nedvesség vagy oxigén tartalom). Ugyanúgy, ahogy a fémek esetében, itt is gyakran használjuk az *enyhe és erős kopás* kifejezéseket.

A kerámiák esetében **enyhe kopás**kor kicsi a kopás mértéke, a felületek egyenletesek, ahogy a kopásnyom is. Ilyenkor a képlékeny folyás vagy dörzskémiai reakciók irányítják a kopással kialakuló jellemzőket. A kopási törmelék gyakran finoman szétoszlik, és kémiaailag eltérő lehet a csúszó felület anyagához képest, például oxidálódás vagy hidratálódás következtében. Ezek a sajátosságok az ún. tribokémiai kopási módra jellemzőek.

Ezzel ellentétben, **erős kopás**kor a kopás mértéke nagyobb, amely durvább felületet eredményez, a kopásnyom változó méreteket, egyenlőtlenebb morfológiát mutat, és a ridegtörés lesz a jellemző. A kopási törmelék gyakran darabos és kémiaailag nem különbözik a felület anyagától. Ezek a jellegzetességek az abrazív kopás dominanciájára utalnak.

#### 2.4.3. A környezeti tényezők hatása a kerámiák kopására

A kerámiák csúszó kopásánál gyakran észlelt jelenség a környezeti érzékenység. Ennek egyik példája a vízgőz és cseppfolyós víz hatása a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák kopására. A 10. ábra bemutatja, hogy hogyan változik a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kopása a környező levegő páratartalmának függvényében. A diagram levegő atmoszférában végzett pin-on-disc típusú kopásvizsgálat eredményei alapján készült. A kb. 45% relatív páratartalomnál bekövetkező drasztikus viselkedésbeli változás a kopási mechanizmus megváltozására utal. Az alacsony páratartalom mellett fellépő, és a páratartalom csökkenésével növekvő mértékű erős kopás magyarázata lehet, hogy a száraz súrlódásnál jelentkező jelentősebb súrlódó erők a ridegtörést segítik elő.



10. ábra. A kopási együttható változása a relatív páratartalom függvényében [32].

WÄSCHE [33, 34] és munkatársai széleskörűen vizsgálták a kerámiák tribokémiai kopását, amely talán a leginkább befolyásolja a kerámiák tribológiai viselkedését a különböző anyagminőségű ellendarabokkal szemben. Számos anyagpárosítást és környezeti paramétert tanulmányoztak, amely során arra jutottak, hogy mind az anyagpárosítás, mind a rendszer víztartalma, azaz a relatív páratartalom nagyban befolyásolja az érdességi

csúcson nagy energiával lezajló kémiai reakciókat és ezáltal a tribológiai rendszer viselkedését [35]. A komplex kémiai folyamatok során a vizsgált anyag felületén egy védőréteg alakul ki a felületi réteg összetételének megváltozása miatt, amely ugyanígy érvényes a koptató szerszámra is.

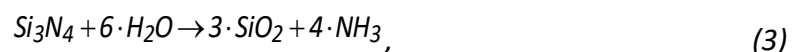
GEE [36] arról számol be, hogy a szilícium-nitrid oxidációja nagy szerepet játszott az elvégzett koptatási vizsgálatok eredményeinek kialakulásában. A koptatott felületen oxigén tartalmú felületközeleli réteg alakult ki, például szilícium-oxinitrid is fellelhető volt.

FISHER [31, 37] pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal támasztotta alá, hogy amíg a szilícium-nitrid kerámia száraz koptatása során kizárólag abrazív kopási forma lépett fel, addig víz jelenlétében (normál atmoszférában 50% relatív páratartalom mellett) abrazív és tribokémiai, míg nedves közegben (98% relatív páratartalom mellett) szinte kizárólag tribokémiai kopás jelentkezett, amely többféle módon történhet:

1. tisztán kémiai kopással (vízzel történő reakcióval);
2. kemiszorpcióval és felületi kenéssel;
3. kémiai folyamat által kiváltott töréssel, amely növelheti a kopási sebességet.

A jelenségre a lejátszódó kémiai reakciók adják meg a választ. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  könnyen oxidálódik nagy hőmérsékleten, de ezt az oxidációt befolyásolni tudja a felületen kialakult  $\text{SiO}_2$  réteg. Ez az oxidáció víz jelenlétében felgyorsul, ahogy a  $\text{SiO}_2$  réteg felveszi a vizet, amely  $\text{SiOH}$  szilanol csoport kialakulásához vezet. Ez a réteg nagyon stabil, és még több vizet tud megkötni hidrogén kötésekkel magas páratartalmú vagy nagy hőmérsékletű ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  fölötti) közegben. A  $\text{SiO}_2$  még több vizet vesz fel, hidratálódik, amelynek során oldott kvasav ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) is kialakulhat a felületen. Az alapanyag összetételétől függően különböző formában is megjelenhet ez az oldat, amely egy kevésbé oldható vegyület. Ezeket a kémiai reakciókat a súrlódási-kopási mechanizmusok felgyorsíthatják, és ez a folyamat fordítva is igaz. Az oxidáció és a hidrolízis a kopási nyomban játszódik le.

A keletkező oxid tartalmú filmképződésre vonatkozó első elképzeléseket TOMIZAWA és FISCHER publikálta [38, 39]. Eszerint a szilícium-nitrid a környezet vízgőz tartalmával reagálva  $\text{SiO}_2$  réteget hoz létre a felületén a (3) összefüggés szerint,



majd ez a szilíciumdioxid réteg reakcióba lép a súrlódó felületek között lévő vízgőzzel és szilíciumhidrátot, azaz kvasavat hoz létre az (4) reakció egyenletnek megfelelően.

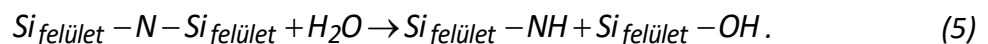


Ez az elképzelés azonban nem pontos, mert a Si és O szobahőmérsékleten nem reagál egymással, a (3) egyenlet szerinti reakció a feltételezett termikus aktivált folyamat formájában nem játszódhat le, mert a  $\text{SiO}_2$  aktiválási energiáját nem fedezik a súrlódási folyamatok.

A reakciók tényleges fizikai hátterét a DANTE és KAJDAS [40] munkájában javasolt modell, azaz a NIRAM-HSAB – Negative-Ion-Radical Action Mechanism (*gyökion hatás mechanizmus*) – Hard and Soft Acids and Basis (*erős-gyenge-sav-bázis*) – koncepció tárja fel, amely szerint a tribokémiai folyamatokat az ún. mechano-kémiai hatás váltja ki, amely

a súrlódáskor bevitt alakváltozási energiafelhalmozódás és annak hatására bekövetkező triboemisszió következménye. Ha az alakváltozás mértéke kellően nagy, akkor egy fázisátalakulás, vagy kémiai reakció atermikusan és azonnal is végbemehet. A NIRAM HSAB koncepció legfontosabb újdonsága a korábbi tribokémiai modellekhez képest, hogy a mechanikai igénybevétel által kiváltott tribo-emissziós folyamatban létrejött kis energiájú exo-elektronoknak jelentős szerepe van abban, hogy csökken a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és a víz reakciója során kialakuló köztes reakciótermékek, ún. sav-bázis komplexek, például Si-OH csoportok képződésének aktiválási energiája, ahhoz képest, amikor a reakció termikusan aktivált folyamatban, ún. átmeneti reakciótermékek képződésével jön létre. Ez magyarázatul szolgál arra, hogy miért jönnek létre a súrlódási folyamatok során olyan hidratált szilícium-oxid termékek, mint például a tribofilm fő összetevőjét képező kovasav:  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . A lejátszódó részfolyamatok ismertetésétől itt eltekintek, azok KAJDAS számos munkájában részletesen megtalálhatók [41, 42, 43].

Kajdas elképzelésének helytállóságát a legújabb kutatások, például HONGTU [44] vizsgálatai is alátámasztják, amelyek azt bizonyítják, hogy azoknál a kopásvizsgálatoknál, ahol a vizsgált anyag és/vagy a szerszám anyaga  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , továbbá a vizsgálat során a rendszerben víz van jelen, a következő reakció egyenlet írható fel:



Az (5) egyenletben feltüntetett Si és N atomok a triboemisszió által aktivált felületi atomok, amelyek közvetett módon, több lépésben reagálnak a vízzel, miután az a triboelektronok hatására  $\text{OH}^-$  és  $\text{H}^+$  alkotókra bomlott. A további vízfelvétel során kovasav  $\text{Si}(\text{OH})_4$  képződik, amely mérhető oldhatósággal bír.

Ebből következik, hogy víz jelenlétében tribokémiai reakciók által előidézett kopás figyelhető meg a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  anyagú kerámiáknál, ami inkább sima, esetenként vékony tribofilmmel borított kopásnyomot eredményez, mint érdes, mechanikai hatások által befolyásolt kopásnyomot.

Fontos megjegyezni, hogy ezek a folyamatok nem a szokásos termokémiai reakciók sajátosságai szerint zajlanak, mivel a szobahőmérsékletű koptatásnak kitett  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák felületén található oxid- és egyéb komplex vegyületekből álló réteg csak tribokémiai folyamat eredményeképpen és víz jelenlétében jöhet létre [45], egy ahhoz hasonló folyamatban, mint a fémek oxidációs kopása [46].

Mint azt korábban is említettem, a kerámiák és a környezeti közeg közötti kémiai reakció a koptatáskor bekövetkező súrlódás hatására rendkívül intenzív még szobahőmérsékleten is, amelynek során nemcsak az anyag oldódása és a tribofilm keletkezése zajlik, hanem a nagy kontaktfeszültségek eredményeképpen mechanikai folyamatok (például deformáció) is történnek [37, 47].

A fémes anyagok abrazív kopással szembeni ellenállását gyakran jellemezzük az anyag keménységével. Vonatkozó szakirodalmi publikációk [18, 31] szerint a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiáknál tapasztalt sajátos kopási viselkedést az jellemzi, hogy a fémekkel ellentétben nem vonható egyértelmű párhuzam a kopás mértéke és a felület keménysége között. Egyes vizsgálati tapasztalatok szerint a szívósabb  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázis kopási tulajdonságai jobbakként, mint a keményebb  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázisé.



Amennyiben tehát az ilyen kerámiák kopási tulajdonságait szeretnénk javítani, fontos, hogy a kopási ellenállást meghatározó egyéb anyagtulajdonságokat (például törési szívósság; szemcseközi fázisok mennyisége, rendezettsége) is figyelembe vegyük és tudatosan befolyásoljuk.

A meglévő eltérések mellett számos hasonlóság fedezhető fel a kerámiák és a fémek csúszó kopása között. Mindkettő esetében megjelenhet a képlékeny folyás, továbbá a tribokémiai reakció módosíthatja az egymáson elcsúszó érintkezési felületeket és ún. transzfer filmet (terhelésközvetítő réteget) alakíthatnak ki. Meg kell azonban jegyezni, hogy a képlékeny folyás jóval kisebb jelentőségű a kerámiáknál, míg a tribokémiai hatások ezen anyagoknál számottevőbbek. A ridegtörés, amely a fémeknél kevésbé jellemző, a kerámiák kopási folyamatában alapvető szerepet játszik. Ez magyarázza, hogy a keménység mellett a kopással szembeni ellenállásukat a szívósságuk kontrollálja leginkább. A környezeti tényezők mind a folyásra, mind pedig a ridegtörésre gyakorolt hatásuk következtében a fémeknél és a kerámiáknál is egyaránt fontosak a kopási viselkedés szempontjából.

A fent említett okok miatt szükséges a hagyományos kopási fogalmak újraértelmezése. Az elmondottakból következik, hogy a kerámiák kopási tulajdonságainak javítása nem azonos az anyag keménységének növelésével. A kerámiák kopásállóságát különféle felületi- és térfogati kezelésekkel növelhetjük hatékonyan.

## **2.5. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ alapú kerámiák tulajdonságmódosító kezelései**

A mátrix anyagához hozzáadott szinterelési segédanyagok fém ionjai számos esetben nem oldódnak a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kristályban, és később is megmaradó, nitrogén-tartalmú, fémszilikát szemcseközi fázisok alakulnak ki belőle, ami lehet amorf-, vagy kristályos szerkezetű, a teljes összetételtől, vagy az alkalmazott hűtési sebességtől függően [48]. A szemcseközi fázis — legnagyobb mennyiségben — több szemcse találkozási csomópontjánál, vagy a szomszédos szemcsék közötti vékony filmként található meg. Ez a film csupán néhány nanométer vastag [49]. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiákban lévő szemcseközi fázis összetétele és szerkezete meghatározó az anyag mechanikai- és kémiai tulajdonságai szempontjából, különösen nagy hőmérsékleten.

### *2.5.1. Hőkezelés*

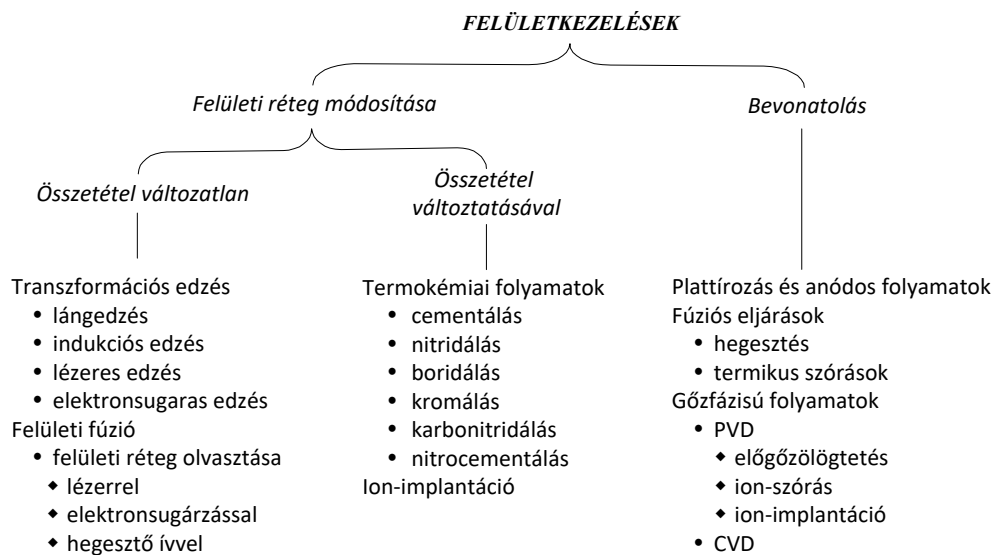
A nagyhőmérsékletű tulajdonságok javításának egyik módja a kerámiák utóhőkezelése, elősegítve ezzel a szemcseközi üvegfázis kristályosodását [50, 51, 52, 53, 54, 55]. A szinterelési segédanyagként  $\text{Y}_2\text{O}_3$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tartalmú  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák oxidációja során lejátszódó fázisátalakulások erősen függnak az összetevők mennyiségétől és a hőkezelési körülményektől. A szemcseközi fázis jelenléte és még inkább a nitrogén, az oxidok kationjai és szennyeződések tartalma nagy hatással van a szilícium-nitrid kerámia oxidálás során mutatott viselkedésére. A HIP szinterelt szilícium-nitrid kerámiák oxidatív atmoszférában történő hőkezelése révén többnyire felületi oxidáció játszódik le, de bizonyos fokú belső oxidáció is előfordulhat. Ez a jelenség leginkább az  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -ot tartalmazó kerámiák esetén jellemző, amik szemcseközi Si-Y-O-N fázist tartalmaznak. Az oxinitridek oxidációja nagy térfogat növekedéssel jár, ez okozza magasabb hőmérsékleten az anyagszerkezeti átalakulásokat és ezzel együtt az esetleges szilárdságcsökkenést is. [56, 57]. A segédanyagok megfelelő mennyiségének megválasztásával ki tud alakulni egy stabil

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{ON}_2$  fázis hármas, ami ellenáll a magas hőmérsékleten kialakuló oxidációnak, elkerülve a szilárdságcsökkenést [58]. Az a hőmérséklet tartomány, ahol utóhőkezeléssel biztosan szilárdságnövekedést lehet elérni, az üvegesedési hőmérséklet ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) és a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia szemcseközi fázisának eutektikus hőmérséklete (tipikusan  $900\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  közötti intervallum). Jellemzően  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  alatt alakulnak ki a fentebb említett Si-Y oxinitridek, az  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  kristályosodása is ekkor indul el [59].  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  között játszódik le az oxigén diffúzió, az alkotóelemek a szemcsehatárokon kидiffundálnak a felületre, reakcióba lépve az itt található  $\text{SiO}_2$  filmmel [60].  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  felett folyadék állapotú szilikát fázis alakul ki és megtörténik a  $\text{SiO}_2$  film feloldódása ebben a fázisban [61].  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  felett jelentős felületi réteg megvastagodással és jelentős sűrűség csökkenéssel kell számolnunk [62].

Célszerű hőkezeléssel a kristályos fázis vagy a szemcsehatár menti üvegfázis mennyisége tehát szabályozható, ezáltal a mechanikai tulajdonságok a kívánt felhasználás szempontjából testre szabhatóvá válnak [11, 63, 64, 65, 66].

### 2.5.2. Ion-implantáció

A mechanikai- illetve tribológiai viselkedés célszerűen befolyásolható még különböző felületkezelő eljárásokkal is (11. ábra). Az itt felsorolt módszerek főként fémekkel kapcsolatosan fordulnak elő. Némelyik technológia alkalmazható műszaki kerámiák esetén is tulajdonságjavítás céljából. Ezek elsősorban azok az eljárások, amelyekkel az anyag mikroszerkezetét tudjuk befolyásolni, ilyen például az ion-implantáció.



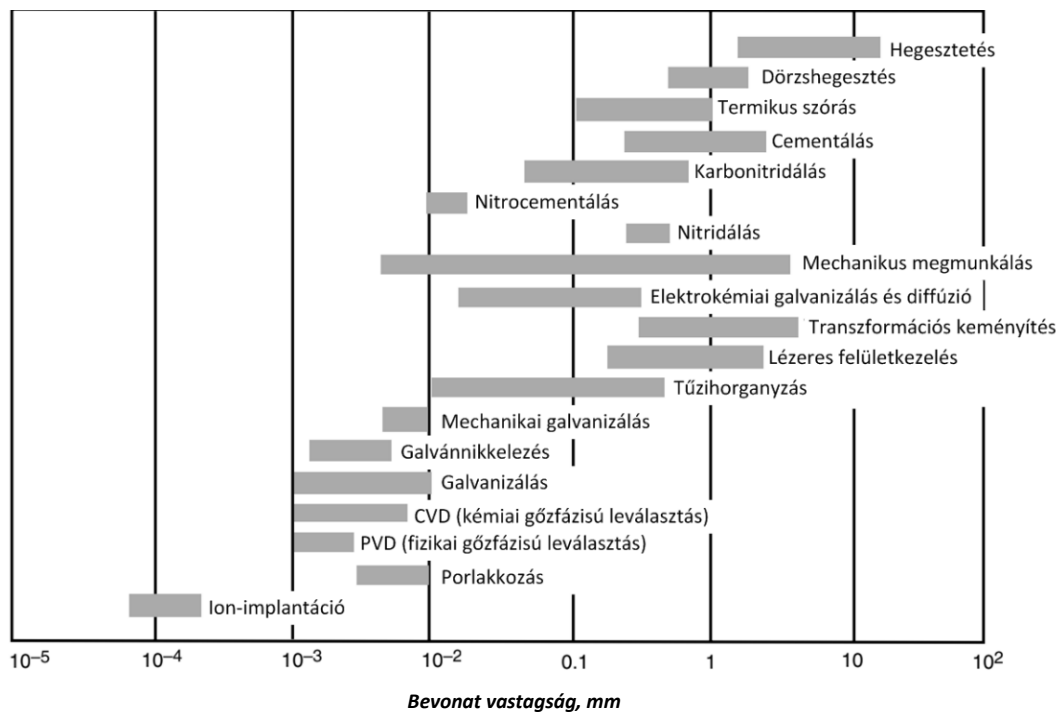
11. ábra. A felületkezelések során alkalmazott eljárások áttekintése [19].

A 12. ábra a különböző felületkezelési eljárásokat a létrejött réteg vastagsága szerint csoportosítja, ez is jól szemlélteti az implantáció egyedülállóságát.

Az ion-implantációt mind a felületi réteg tulajdonságainak megváltoztatása, mind bevonatkészítés céljából alkalmazhatjuk [67]. A kerámiák mechanikai- és tribológiai tulajdonságait a felület módosítása nagymértékben befolyásolja. A különféle felületi kezelésekkel a kopásálló alkatrészek élettartamát és a felületi teljesítményét növelhetjük meg. A térfogati hőkezelések mellett az ion-implantáció tehát egy másik lehetőség ezeknek a tulajdonságoknak a kedvező irányú módosítására.

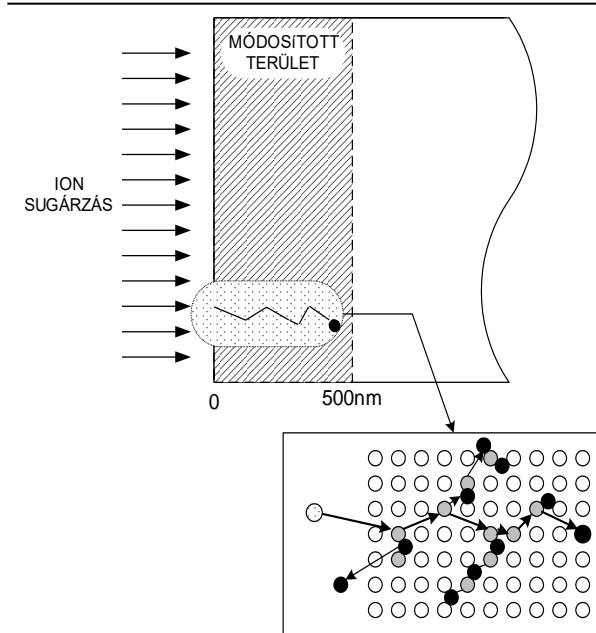


Az ion-implantáció egy olyan felületkezelési eljárás, amelynek során felgyorsított ionokkal bombázzák a szilárd anyagot, hogy azok bejussanak az anyag belsejébe. Ezeket a felgyorsított ionokat együttesen ionsugárnak nevezzük. Számos ionsugár forrás létezik, egyik típusuk a duoplazmatron. Az ionsugarakat használhatjuk ionos porlasztásra, ionmaratásra, ionsugár analízisre és nem utolsósorban implantálásra és ionsugárzásra a felhasználási területtől függően. Nagyenergiájú ionsugarak részecskegyorsítóval állíthatók elő. Ion-implantáció során  $p=0,1-1$  Pa nyomású gáztérben, általában argonban atomokat vagy molekulákat gőzölögtetünk el a felhevített állapotú implantátum-anyagból.



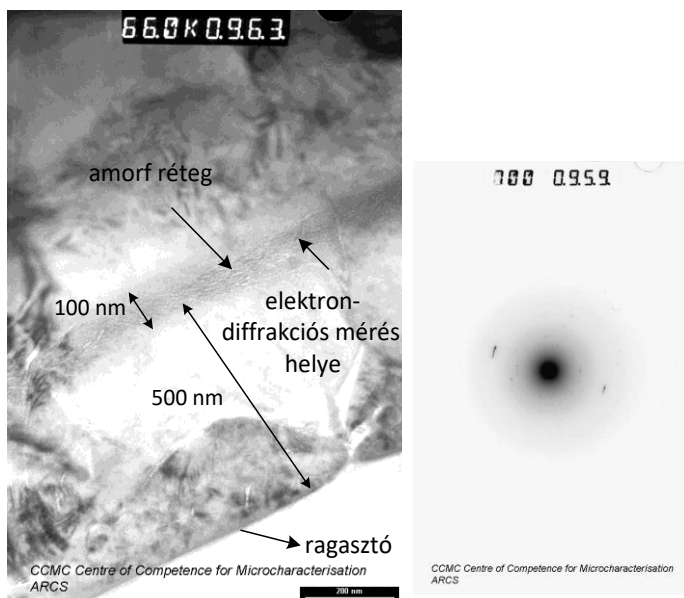
12. ábra. Különböző felületkezelési eljárások összehasonlítása a létrejött bevonat vastagsága szerint [68].

Az elgőzölögtetett anyag némely atomja ionizálódik és gyorsulva csapódnak be a 2-5 kV negatív potenciálú szubsztrát anyagába. Nagyenergiájú ionok becsapódásakor az atomok makroszkopikus távolságra hatolhatnak be a felületi rétegbe, ott amorf réteget hoznak létre, megváltoztatva ezáltal annak tulajdonságait [69]. Az implantáció során leggyakrabban használt ionok:  $N^+$ ,  $N^{2+}$ ,  $C^+$  és  $B^+$ , valamint különböző fémionok:  $Ti^+$ ,  $Al^+$  és  $Y^+$ . Energiájuk általában a 50-200 keV tartományba esik, ezeket kisenergiájú implantálásnak nevezzük, a behatolás szokásos mélysége nem haladja meg az  $1 \mu m$ -t [70]. A kezelt réteg olyan vékony, hogy a szubsztrát méretét és felületi érdességének értékeit számottevően nem befolyásolja [71]. Azt mondhatjuk, hogy ion-implantációval szabályozható mélységi elemeloszlást tudunk elérni, aminek segítségével az alkalmazási területhez igazítható a kezelt anyag tulajdonsága. Az ion-implantáció és a porlasztás egymástól elválaszthatatlan jelenség-párt alkot: az ionok lefékeződése ugyanis a céltárgy atomjainak átadott energia, azaz ütközések révén következik be. Ennek eredményeként ezek az atomok nagyrészt ki is mozdulnak a helyükről. Ha az elmozdulás, illetve további atomok másodlagos meglökése, azaz a kialakuló kaszkád révén egyes atomok elegendően nagy energiával érik el az anyag belseje felől a felületet, akkor abból ki is léphetnek (13. ábra), ilyenkor beszélünk porlasztásról.



13. ábra. Sematikus ábra az ionoknak a kristályos szubsztrát rácshelyein ülő atomokkal való ütközési folyamatáról [72].

Az ion-implantáció felületi tulajdonságokat módosító hatása összetett. Egyrészt a bevitt idegen részecskék szilárd oldatot vagy fémes vegyületet képeznek, tehát új fázisokat hoznak létre. Másrészt a sugárzás okozta károsodás kristályszerkezeti változásokat indukál a kezelt anyagban: kristálytani hibák (különböző pont hibák, például vakanciák) keletkezhetnek, továbbá megbomlik a kristályos rendezettség, és amorf tartományok alakulhatnak ki azáltal, hogy a becsapódó ionok ütköznek a mátrix atomokkal. Hasonló szilíciumnitrid kerámiákon végzett korábbi vizsgálataim során nekem is sikerült kimutatnom ilyen amorf réteget  $N^+$  ionokkal (fluxus:  $10^7 N^+ / \text{cm}^2$ , energia: 0,35 MeV) történő implantálást követően (14. ábra).



14. ábra.  $N^+$  ionnal implantált  $Si_3N_4$  kerámia felületi rétegében kialakult amorf réteg TEM felvétele (balra) és elektrondiffrakciós képe (jobbra) [73, 74].

Ezenkívül, igen jelentős hatásúak a tribológiai viselkedés szempontjából az ion-implantáció következtében a felületi rétegben kialakuló nyomó maradó feszültségek. Az ionok behatolási mechanizmusa elsősorban az energiájuktól és a folyamatban résztvevő valamennyi atom tömegének arányától függ [75]. Az ion-implantáció — a részecskék fékezéskor átadott energia következtében — sugárkárosodást okoz, azonban (mint az

általam vizsgált esetben is) ezek az amorf állapotba átvitt részecskék céltudatosan is használhatók. Akkor beszélhetünk amorf állapotról, ha egy adott tartományban valamennyi kristályatom kristálytani pozíciójából kimozdulva marad [69].

Az előzőekben felsorolt sajátosságok alapján könnyen beláthatjuk az ion-implantáció, mint felületmódosító- és tulajdonságjavító eljárás létjogosultságát, viszont az anyagtervezés során figyelembe kell vennünk a technológia hátrányait is (1. táblázat). Az eljárás költséges és összetett, emiatt nehezen hozzáférhető technológia, mindemellett olyan anyagszerkezeti módosításokat tudunk általa megvalósítani, ami a modern anyagtechnológiában elengedhetetlenné teszi az alkalmazását.

1. táblázat. Az ion-implantáció előnyei és hátrányai.

Előnyök	Hátrányok
<b>A termodinamikai törvényektől független felületi ötvözet előállítás</b> <b>Nincs rétegleválás</b> <b>Nincs jelentős méretváltozás</b> <b>Szobahőmérsékleten lejátszódó felületkezelés</b> <b>A felületi tulajdonságokat javítja, míg a tömbi tulajdonságok megmaradnak</b> <b>Nagymértékben ellenőrizhető és reprodukálható</b>	Korlátozott mélységben alakítható az anyag Nagyvákuum igényű eljárás Felügyeletet igénylő folyamat Az ötvözet koncentrációja függ a porlasztástól Viszonylag költséges folyamat; intenzív képzés szükséges a többi felületkezelési eljáráshoz képest A felületkezelő berendezések korlátozott számban elérhetőek

Szilícium-nitrid alapú kerámiák tulajdonságjavító felületkezelésével alapvetően kevés kutatócsoport foglalkozik, talán az előzőekben leírtak miatt, az ion-implantáció alkalmazása elterjedtebb módszer a félvezetők esetén. BREINSCHEID [76] és munkatársai megállapították, hogy a  $Ti^+$  ionnal (0,5 MeV, 1 MeV, 1,5 MeV és 2 MeV energiával) implantált szilícium-nitrid kerámiák kopása minden esetben csökkent az implantáció során létrejövő felületközeli amorf réteg kialakulásának hatására. Ennek magyarázata, hogy az amorfizáció erős térfogatnövekedést eredményez, ami nyomó maradó feszültséget kelt az anyagban, ez pedig a felületi mikrorepedések bezáródásához vezet. Az amorf rétegben ezen kívül nano-kristályok létrejöttét is megemlíti, ezek kialakulása nagyban függ az alkalmazott implantálási energiától. Az irodalmakban említett  $Si_3N_4$  alapú kerámiában létrejött  $TiN$  nano-kristály 70 keV energia mellett jött létre [77].

NAKAMURA és társai [78, 79, 80] szintén ion-implantált szilícium-nitrid alapú kerámiákon végeztek mikroszerkezeti és kopás vizsgálatokat. Az implantációt 200 keV energiával és különböző ionokkal végezték ( $B^+$ ,  $N^+$ ,  $Si^+$  és  $Ti^+$ ). Kísérleti eredményeik szintén alátámasztják a felület alatti amorf réteg létrejöttét.

GYULAI [81, 82] és csoportja  $C^+$  és  $N^+$  ionnal, 190 keV és 350 keV energiával végzett implantációs felületkezelést szilícium-nitrid kerámiákon. Jelen disszertációban bemutatott mérésorozat többek között ezeket a mérési eredményeket hivatott kiegészíteni.

BOLSE [83] rámutat arra, hogy minden anyag esetén a kapcsolódó atomok kristálytani elrendeződésének szerkezeti szabadságfoka határozza meg az amorfizálhatóságot és az újrakristályosíthatóságot, így a tetraédes szerkezetű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  polikristályos kerámiák esetén az amorfizáció a legtöbb esetben létrejön, újrakristályosodás pedig csak magas hőmérsékleten végzett ion-implantáció esetén [84].

*A műszaki kerámiák gyártása, fejlesztése és alkalmazása napjainkban egy nagyon dinamikus fejlődő folyamat. Közülük is a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia az egyik legígéretesebb műszaki kerámia kiváló mechanikai és hőtechnikai tulajdonságai miatt. A különféle gyártási eljárások segítségével változatos típusok előállítására lehetséges.*

*Az általam vizsgált anyag kopásnak kitett alkalmazásának feltétele a tribológiai viselkedés megismerése és tanulmányozása, különös figyelemmel a fémektől eltérő tulajdonságokra.*

*Mint láttuk, a műszaki kerámiák mechanikai és tribológiai tulajdonságait célszerűen befolyásolhatjuk különféle felület- és térfogatkezelő eljárásokkal. Ezek a kezelések (ion-implantáció, hőkezelés) hatásainak megértéséhez az anyag fizikai tulajdonságainak vizsgálatán kívül szükséges a mikroszerkezet változásának tanulmányozása is.*

## **2.6. Az implantáció során bekövetkező ion-szilárdtest kölcsönhatás modellezése**

Az ion-implantációval végzett felületkezelések elméleti hátterének megértéséhez nagy segítséget jelentett a James F. ZIEGLER nevéhez köthető SRIM (Stopping Range of Ions in Matter = Az ionok lefékeződése és behatolása az anyagban) szoftvercsalád [85, 86]. A kutató 1967-től dolgozott az IBM-nél, ahol integrált áramköröket fejlesztett, amelynek során elsősorban az ion-implantáció technológiáját használta a félvezetők csatlakozási pontjainak fejlesztésére. Ahhoz, hogy megérthessük az ion-implantáció során bekövetkező ion-szilárdtest kölcsönhatások modellezését, át kell tekintenünk az ionok mozgásával, gerjesztésével és elnyelődésével kapcsolatos tudományos eredményeket.

A kétpontos töltés szórására vonatkozó elméleti elemzést J. J. THOMSON [87] klasszikus villamossági könyvében vezette le. A hagyományos részecske-energiavesztés szimbolizmusának nagy része a könyvhöz köthető, amely átfogó összegzése a klasszikus Coulomb-féle szórásnak a töltött részecskék között.

J. J. THOMSON, a híres Cavendish Laboratórium igazgatója és Niels BOHR, az akkor frissen végzett kutató, aki a Manchesteri Egyetemen dolgozott Rutherforddal, majdnem egyidőben publikálták a töltött részecskék fékeződéséről szóló analízisüket. Bohr és Thomson is egyetértett abban, hogy a részecske sebessége nagyobb jelentőséggel bír a bombázott anyag szerkezetének változásában, mint az energiája, ezt ábrázolja a 15. ábra. Bohr tovább gondolta a fékeződésről szóló elméletét azáltal, hogy megadta a célelektron – optikai spektrumból származtatott – frekvenciáját, amiből kiszámolta az átadott energiát. Megjegyezte, hogy a kísérletek alapján az elektronok fékezési energiája alapján a céltárgy atomjai között erősebb lehet a kötés, mint azt az optikai adatok alapján várta. Azt is észrevette, hogy az energiavesztést erősen befolyásolja az ionok töltöttségi állapota az anyag belsejében, azaz, a tényleges töltöttség a célanyagba való becsapódás idején.



### 3. Az értekezés részletes célkitűzése

Értekezésemben a műszaki kerámiák között kiemelt jelentőségű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák tribológiai tulajdonságait mutatom be, összefüggéseket keresve a mechanikai-, illetve a kopási tulajdonságok és az anyag mikroszerkezeti sajátosságai között.

Alapvető célkitűzésem a különböző felületi- és térfogati tulajdonságmódosító eljárások bemutatása és annak vizsgálata, hogy a kutatómunkám során alkalmazott felületi és térfogati kezelések milyen módon befolyásolják az anyag kopási viselkedését, alkalmasak-e, és ha igen, mennyiben a tribológiai teljesítőképesség javítására?

A kopásvizsgálat széleskörűen ismert és hatékony módszer az egymással érintkezésben lévő és súrlódó anyagpárok jellemzésére, de nem alkalmas egy adott anyag kopási károsodásának kvantitatív jellemzésére. Többek között ezt is szeretném bebizonyítani az értekezés keretein belül. Az alkalmazott vizsgálati körülmények és az anyag tulajdonságmódosító eljárásai rávilágítanak arra, hogy a tribológiai sajátosság fogalmán adott körülmények között és adott anyagpárosítás mellett érvényes kopási viselkedést kell, hogy értsünk, és ez a szemlélet sokkal inkább fog segíteni egy alkalmazásnál az anyag kiválasztásban, mint a kopási károsodás becslése céljából egy táblázatból kikeresett érték. A mérési sorozat összeállításánál körültekintően vettem figyelembe és optimalizáltam a rendelkezésemre álló – némely esetben igen költséges – mintadarabok számát és célszerűen határoztam meg azokat a vizsgálati paramétereket, amelyek az anyagszerkezet és a kopási viselkedés között feltételezett összefüggések tanulmányozásához, bizonyításához szükségesek.

A megválaszolandó kérdések alapján az elvégzett mérések két nagy csoportba sorolhatók:

- a vizsgálati körülmények hatásának elemzésére irányuló és a mérési paraméterek kiválasztását célzó mérések (**Előkísérletek**)
  - *Páratartalom* hatása a kopási viselkedésre;
  - *Terhelőerő* hatása a kopási viselkedésre;
  - *Ciklusszám* hatása a kopási viselkedésre.
- a tulajdonságmódosító eljárások kopási viselkedésre gyakorolt hatásának vizsgálatára irányuló mérések (**Célkísérletek**)
  - *Térfogatkezelő* eljárás hatásának vizsgálata;
  - *Felületkezelő* eljárás hatásának vizsgálata.

Ahhoz, hogy megértssem ezeket a hatásokat és összefüggéseket találjak a mechanikai- és kopási tulajdonságok között, fontos feltárni az anyagban végbemenő mikroszerkezeti változásokat is. Célkitűzéseimet igyekeztem úgy megfogalmazni, hogy a kutatásaim eredményeképpen tehető megállapítások hiánypótló összefüggéseket tárhassanak fel a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák tulajdonságmódosító kezeléseinek, ezen belül az oxidáló hőkezelés, valamint az ion-implantáció hatására vonatkozóan, mind az anyagszerkezeti-, mind a mechanikai- és a tribológiai sajátosságok tekintetében.



## 4. Kísérleti munka

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák széleskörű műszaki alkalmazása mellett két lényeges érv szól: az egyik a kiváló hőszigetelő- és hőállóságuk, a másik, hogy olyan egyéb speciális jellemzőik vannak, amelyek más kerámiákban egyidejűleg nem biztosíthatók [88]. Például a szinterelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák esetén a sajátos szál-, ún. önerősítő és finomszemcsés mikroszerkezetnek köszönhetően nagy a törési szívósság, nagy a szilárdság, és kiválóak a tribológiai jellemzők [48, 62].

Egy adott alkalmazásra legmegfelelőbb anyag kiválasztásánál a műszaki megfelelés mellett mindig döntő érv a költség. A szilícium-nitrid kerámiák előállítása igen költséges folyamat a külföldi alapanyagok magas ára, a műszaki alkalmazás szempontjából megfelelő mechanikai tulajdonságokat biztosító különleges gyártási eljárások, továbbá a minősítő vizsgálatok magas anyag- és eszköz-költségei miatt. Igen nagy jelentőségű ezért, hogy egyrészt a felhasználói tulajdonságok optimalizálásával, másrészt a vizsgálatok reprodukálhatóságának, illetve megbízhatóságának növelésével minél gazdaságosabbá tegyünk ezen termékek előállítását. Másrészt, szükségszerű olyan új tulajdonságjavító eljárások kidolgozása, amelyek az anyag teljesítőképességét növelik, miközben a költségek nem, vagy csak kismértékben növekednek. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák mechanikai- és tribológiai tulajdonságainak javítását alapvetően kétféle módon érhetjük el: az egyik lehetőség, amikor a gyártási eljárás paraméterein (adalékanyagok, szinterelési hőmérséklet, szinterelési közeg stb.) keresztül módosítjuk az anyag szerkezetét és ezen keresztül érjük el a kívánt tulajdonságváltozásokat, a másik lehetőség, amikor a kész terméket vetjük alá valamilyen szerkezet-, illetve tulajdonságmódosító kezelésnek. A disszertációban bemutatott vizsgálatokat az utóbbiak szerint módosított mintákon végeztem el, egyik eljárás a *hőkezelés*, másik az *ion-implantáció* volt.

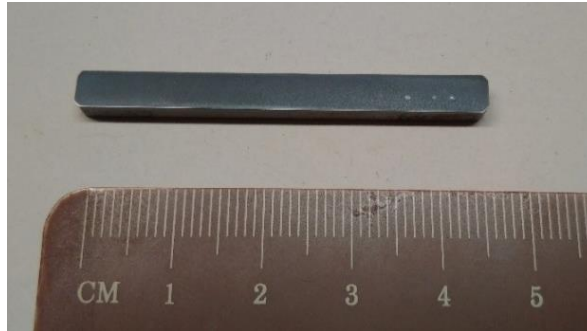
Vizsgálataim célja hazai fejlesztésű, kísérleti  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiákon alkalmazott felület-, illetve térfogatomódosító kezelések kopási tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálata. A kopási viselkedés átfogó jellemzése érdekében célszerű minél több paraméterrel jellemezni a vizsgált anyagot. Ehhez szükséges:

- a) a különböző mechanikai és tribológiai jellemzők meghatározása ( $E$ ,  $K_{1c}$ ,  $R_{h4}$ ,  $HV$ ,  $k$ ,  $\mu$ );
- b) az anyagszerkezeti és egyéb fizikai jellemzők vizsgálata.

### 4.1. Vizsgálati anyagok és próbatestek

A mérésekhez felhasznált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú próbák (16. ábra) szinter-HIP eljárással készültek [89]. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  porhoz szinterelési adalékként  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -port (H. C. Starck, grade C), valamint Alcoa gyártmányú Al6 típusú  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -port használt fel a gyártó (Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézete), aminek összetétele tömegszázalékban kifejezve a következő:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : 90%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 4% és  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 6%. Az őrlést Fritsch bolygómalomban, etil-alkohollal, korundgolyókkal végezték, többnyire három óráig. A minták ezután polietilén-glikol adalékkal együtt kerültek szárazsajtolásra. A szinterelés során az atmoszféra nagytisztaságú nitrogén volt, a mintákat bór-nitrid porba ágyazták. A 25 K/min sebességű hevítés során a gáz nyomása 1 MPa körüli volt, amit a második lépcsőben 20, illetve 200 MPa-ra emeltek. Az 1-3 órás 1640-1710 °C-os hőntartást 40 K/min sebességű

hűtés követte. A minták névleges mérete szinterelés után 5 x 4,5 x 50 mm volt, azaz megegyezett a műszaki kerámiák mechanikai vizsgálataihoz használt szabványos hajlítópróba méreteivel. A próbatestek kiinduló sűrűsége kb. 3,237-3,239 g/cm<sup>3</sup> volt.



16. ábra. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia minta.

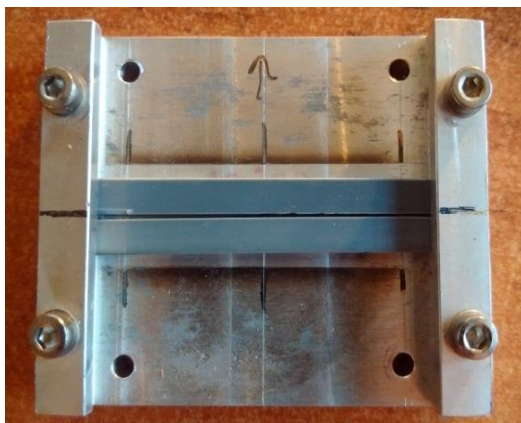
A tribológiai vizsgálatokhoz használt Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NBD 200) golyó szinterelési segédanyaga MgO volt (Cerbec Europe (Saint Gobain), High Tech Ceram, Blankenheim, Németország). Ez a szerszámanyag közel 100%-os tömörségű, köszönhetően az meleg izosztikus sajtolásnak. Sűrűsége 3.16 g/cm<sup>3</sup>, hajlítószilárdsága közel 900 MPa.

#### 4.1.1. Hőkezelés

Az irodalmi adatok és a gyártó javaslata alapján a szinterelés utáni hőkezelést levegő atmoszférában 800, 1000, 1200 és 1400 °C-on végeztem el a kerámiákon. Az oxigén atmoszférában történt hőkezelés során a felfűtési sebesség 24 °C/min, míg a hűtési sebesség 10 °C/min volt. A hőtartási idő minden esetben 50 h volt. A hőkezelés után a felület polírozásával elkerülhetjük a pontatlan értékeket a mechanikai tulajdonságok meghatározásánál, illetve a téves következtetések levonását a próba mikroszerkezetének vizsgálatakor. Oxidáló atmoszférában végzett hőkezelés esetén a felületen kialakult oxidréteg befolyásolhatja például a röntgen diffrakció során felvett spektrumot [90, 91].

#### 4.1.2. Ion-implantáció

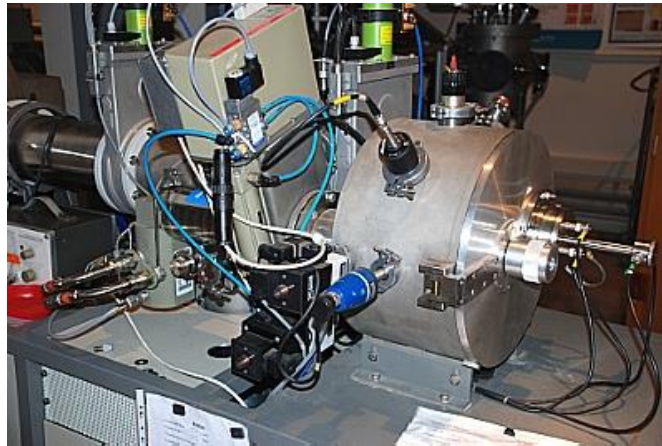
Az ion-implantáció előtt a mintadarabok alkohollal ultrahangos tisztítóban kerültek előkészítésre. A polírozott felületű Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia minták implantálása kétféle, C<sup>+</sup> és N<sup>+</sup> ionnal történt 0,5 MeV, 1 MeV és 2 MeV energiával. Az energiasűrűség 9,9·10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup> volt. A mintatartó speciálisan az általam vizsgált Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia próbatestekhez lett kialakítva, ezt mutatja a 17. ábra.



17. ábra. Egyedi mintatartó az ion-implantáció elvégzésére.



Az ion-implantációra a drezdai Helmholtz Centrumban került sor, ahol nagyenergiájú felületkezeléseket is el tudnak végezni. A nagyenergiájú gyorsító többféle csatornával van felszerelve a minta méretétől és a kezelés hőmérsékletétől függően. A 18. ábra mutatja a berendezést.



18. ábra. Az ion-implantációhoz használt 3MeV-os Tandetron gyorsító a drezdai Helmholtz Centrumban.

## 4.2. Anyagszerkezeti és mechanikai vizsgálatok és értékelésük

### 4.2.1. Mikroszerkezeti jellemzők vizsgálata

A különböző hőmérsékleten és atmoszférában hőkezelt, illetve ion-implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák anyagszerkezeti vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal, röntgendiffrakcióval és transzmissziós elektronmikroszkóppal történt a Miskolci Egyetem Anyagmérnöki Karán, a berlini Helmholtz-Intézetben és a berlini Műszaki Egyetemen.

#### 4.2.1.1 Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy = SEM) nagyon elterjedt technika az anyagvizsgálat területén, mivel a vizsgálandó minta előkészítése viszonylag egyszerű, vékonyítást nem igényel, bár jobbára csak a minta felületének közeléből kapható információ. A legjobb mikroszkópokkal szerkezeti, topografikus és összetételbeli adatokat is nyerhetünk. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnál figyelembe kell vennünk a mérés során alkalmazott elektronnyaláb méretét. Ez a SEM esetén a legkorszerűbb berendezéseknél is nagyobb, mint az atomok közötti távolság, tehát atomi felbontású felvételt nem tudunk vele készíteni.

Vizsgálataim során a pásztázó elektronmikroszkópia technikáját alkalmaztam a töretfelület és a kopásnyom vizsgálatához. Ezeket a vizsgálatokat egyrészt a Hahn-Meitner Intézet Zeiss-típusú, másrészt a Miskolci Egyetem Anyagmérnöki Kara nyújtott segítséget, az Intézet AMRAY-típusú és egy újabb, Zeiss-típusú elektronmikroszkópjával végeztem.

Az anyagszerkezeti vizsgálatokhoz a minták felületelőkészítése polírozással történt, automata polírozóval,  $\phi 9$ ,  $\phi 6$ ,  $\phi 3$  and  $1\mu\text{m}$  gyémánt pasztával. A polírozási idő minden egyes lépésnél 10 perc volt. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz a felületet 50%-os NaOH oldattal marattuk 10 percig [62, 92].

#### 4.2.1.2 Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

A röntgendiffrakciós vizsgálatok egy Seifert ISOBYEFLEX2002 típusú HZG4 goniométerrel történtek a Miskolci Egyetem Anyagmérnöki Karán. A polírozott mintadarabok vizsgálatát Co csővel végezték 30 kV gyorsító feszültséggel, 25 mA áramerősséggel, Fe abszorpciós szűrővel. A mérési tartomány  $10^{\circ}$ - $130^{\circ}$  volt,  $0,1^{\circ}$  lépésközzel. A mérési adatok a berendezéshez kapcsolódó APX63 (FPM) programmal kerültek feldolgozásra. A PADS és XDB fáziselemző szoftverek szintén a PDF adatbázist vették alapul.

#### 4.2.1.3 Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok

A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz hasonlóan a párhuzamos képalkotás elvét használja, csak fény helyett elektronokkal világítjuk meg, illetve gerjesztjük a vékonyított mintát, amik áthaladnak rajta. A vizsgálandó minta ultramikrotommal előállított vastagsága  $0,5 - 2 \mu\text{m}$ .

Ezzel a technikával atomi felbontás is elérhető, ezért kiválóan alkalmas kristályszerkezetek, szemcsék, az anyag belsejében lévő szerkezeti részletek vizsgálatára. Az ion-implantációval módosított mintákat TEM-mel vizsgáltam, amivel láthatóvá tettem a létrejött amorf réteget és a megváltozott szerkezetű szemcsehatárokat, illetve elkülönítettem a kristályos és az amorf fázisokat, amelyek a felületkezelés során jöttek létre.

A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatához tartozik az energiadiszipatív röntgenspektrométer (EDS) vizsgálat, amely egy másodlagos fizikai folyamatot, a belső héj ionizációja után az atomban végbemenő elektron-átrendeződés következtében fellépő röntgenemissziót méri.

#### 4.2.2. Mikrokeménység (HV)

A mérnöki gyakorlatban leginkább elterjedt mechanikai vizsgálat a keménységmérés. A műszaki kerámiák ridegségét figyelembe véve az alkalmazható eljárás a Vickers-, vagy a Knoop keménységmérés. A vizsgálat során az anyagnak a szerszám benyomódásával szembeni ellenállását mérjük.

A keménységmérést a Miskolci Egyetem Anyagszerkezettani és Anyagtechnológiai Intézetének Mitutoyo típusú Vickers mikrokeménységmérő berendezésén végeztem [93]. A mikrokeménységmérésnél jellemzően 1-5 N terhelőerőt használunk. Ezt a mérési technikát alkalmaztam a térfogatkezelte mintáim esetén, azaz a hőkezeléssel módosított  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák esetén.

A Vickers keménységi mérőszám értékét az alkalmazott terhelőerő és a szerszám benyomódás felületének hányadosaként határozzuk meg:

$$HV = \frac{F}{A}, \quad (6)$$

ahol

*HV*: Vickers-keménység, fémek esetén dimenziótlan, kerámiák esetén GPa;

*F*: terhelőerő, fémek esetén: *dN*; kerámiák esetén, *MN*;

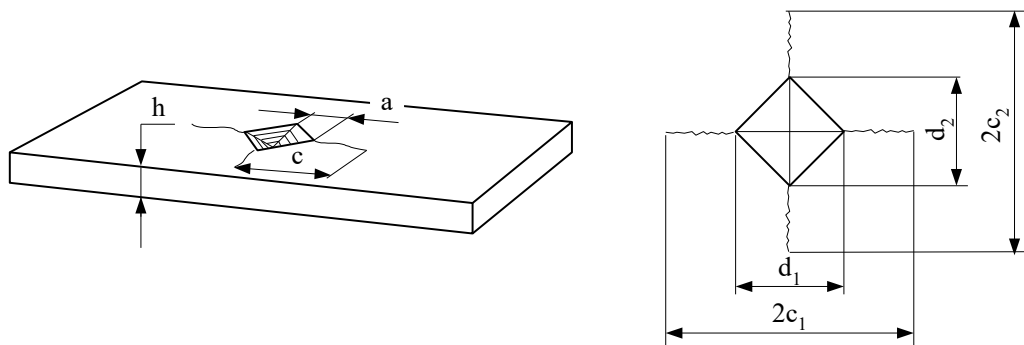
*A*: lenyomat felülete,  $\text{mm}^2$ .

Itt kell megjegyezni, hogy míg fémes anyagoknál a Vickers keménységi mérőszám egyezmény alapján dimenziótlan, és annak számításakor az  $F$  terhelő értékét dN-ban (kb. 1 kp) adjuk meg, addig a jellemzően egy nagyságrenddel nagyobb keménységű műszaki kerámiák keménységét GPa mértékegységben fejezzük ki.

#### 4.2.3. Törési szívósság ( $K_{Ic}$ )

Kerámiák törési szívósságának meghatározása a fémeknél ismert eljárásokkal nehezen kivitelezhető. Az anyagcsoport rideg viselkedése miatt a bemetszést tartalmazó törésmechanikai próbatestek előállításuk nehézkes, a minták a vizsgálat során igen gyakran eltörnek, emiatt nagy a mintaveszteség, és ezáltal a vizsgálat költsége.

Ez a magyarázata, hogy a  $K_{Ic}$  törési szívósság meghatározására kerámiáknál számos törésmechanikai, illetve egyszerűsített – összesen több, mint 30 féle – módszert dolgoztak ki [94]. Ez utóbbiak egyike a Vickers lenyomatos törési szívósság vizsgálat (19. ábra), amelynek során Vickers szerszámmal lenyomatot hozunk létre a párhuzamos síklapokkal határolt minta felületén, olyan nagy terhelőerővel, hogy a lenyomat sarkaiból a rideg anyagra jellemző viselkedés szerinti repedések induljanak ki. Ezeknek a repedéseknek a méretéből, továbbá az anyag keménységének és modulusának értékéből származtathatjuk a kerámia  $K_{Ic}$  törési szívósságának értékét.



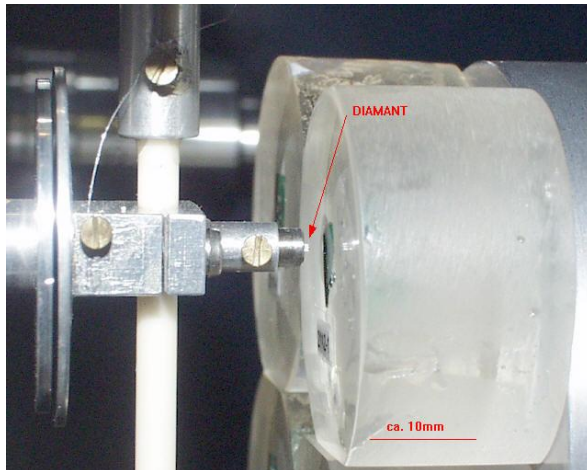
19. ábra. Vickers lenyomat elvi ábrája  $K_{Ic}$  méréskor [93, 95].

A méréseimet optikai mikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal is kiegészítettem a repedésméreték pontosabb leolvasása céljából. Ennek során a repedéskép egyértelműen a Palmquist típusú repedésnek felelt meg, ami a szívósabb műszaki kerámiákra jellemző, ezért a (2) egyenlet szerinti Niihara képletét használtam [93, 94] a kerámia minták törési szívósságának meghatározásához.

#### 4.2.4. Nanokeménység ( $H_{IT}$ ) és redukált modulus ( $E_r$ )

A nanokeménységmérést olyan anyagok esetén alkalmazzuk, amelyek valamilyen gradiens- vagy heterogén szerkezetű – például implantált, vagy bevonatolt – felületi réteggel rendelkeznek, sajátosságaik többnyire a nanométer tartományban változnak, ezért ezek vizsgálata a hagyományos keménységmérési módszerekkel nem lehetséges.

A mérés Berkovich-típusú  $65,3^\circ$ -os lapszögű gyémánt behatoló testtel történt, 0,5; 1; 2; 4 és 10 mN terhelőerővel a berlini Műszaki Egyetemen. A berendezés gyémánt fejét mutatja a 20. ábra. Minden egyes terhelésnél meghatároztam a szerszám maximális benyomódását ( $h_{max}$ ), a redukált modulus ( $E_r$ ) és a nanokeménységet ( $H_{IT}$ ).

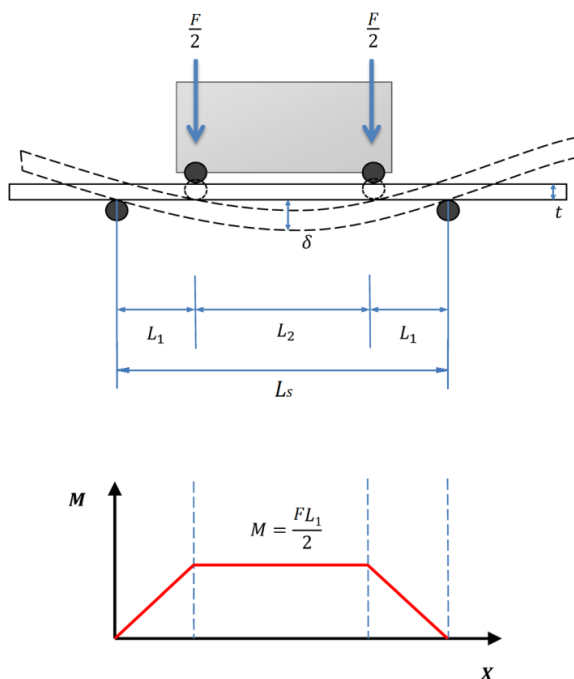


20. ábra. Nanokeménység mérő Berkovich típusú gyémántfejjel [96].

#### 4.2.5. Hajlítószilárdság (4PBT)

A hajlítószilárdsági vizsgálatokat négypontos (4PBT) módszerrel végeztem el.

Összehasonlítva a hárompontos (3PBT) módszerrel, a kisméretű kerámia próbák esetén a négypontos hajlítással nagyobb biztonsággal jellemezhetjük az anyag szilárdságát, mivel ekkor nagyobb a maximális erőnek kitett térfogat (21. ábra), nagyobb annak a valószínűsége, hogy a kerámiára jellemző anyaghibák, mikrorepedések a legnagyobb terhelésű tartományba esnek.



21. ábra. A négypontos (4PBT) hajlítás terhelési és nyomaték eloszlási viszonya [97].

A méréseket szobahőmérsékleten végeztem el részben a kezeletlen próbákon, részben minden felület- és térfogatkezelés után. Az alátámasztási köz 40 mm, a terhelés támaszköze 20 mm volt. A négypontos hajlítóvizsgálat eredményeiből a [98] szabvány szerint számoltam ki a vizsgált minták szilárdsági értékeit:

$$R_{h4} = \frac{4 \cdot F_{max} \cdot L_s}{2 \cdot B \cdot W^2}, \quad (7)$$

ahol

- $R_{h4}$ : négyponthos hajlítószilárdság, *MPa*;  
 $F_{max}$ : a vizsgálat során mért maximális erő, *N*;  
 $L_s$ : a támaszköz hossza, *mm*;  
 $W$ : a próbatest szélessége, *mm*;  
 $B$ : a próbatest vastagsága, *mm*.

#### 4.2.6. Rugalmassági modulus ( $E$ )

A hajlítóvizsgálat során meghatározott adatokból számíthatjuk ki a rugalmassági, azaz Young-modulust. A vizsgálat során felvett erő-behajlás diagramból származtatható a mérnöki feszültség ( $\sigma$ ) mérnöki nyúlás ( $\varepsilon$ ) görbe, amelynek kezdeti, egyenes szakaszának meredeksége adja a Hooke törvény értelmében a rugalmassági moduluszt [99].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (8)$$

ahol

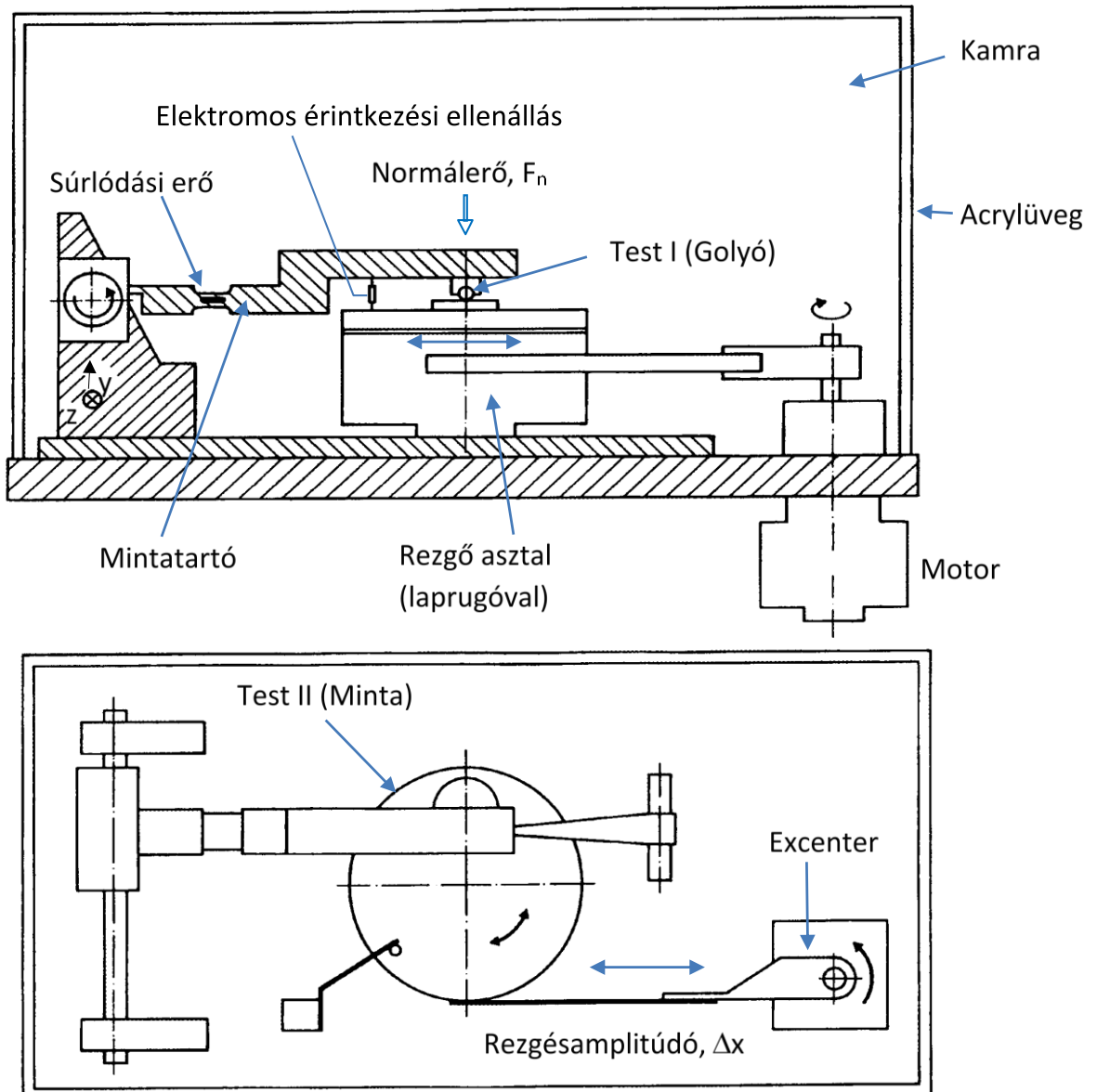
- $\sigma$ : a mechanikai feszültség, *MPa*;  
 $\varepsilon$ : a fajlagos alakváltozás, %.

### 4.3. Tribológiai vizsgálati módszerek és értékelésük

A kopásvizsgálatokat a berlini Anyagtudományi Intézetben (Federal Institute for Materials Research and Testing) végeztem (22. ábra) [100, 101]. A vizsgálatokhoz használt tribométeren ball-on-disc típusú koptatást végeztem, oszcilláló, fretting technikával, amelynek működési elvét előlnézetből és felülnézetből a 23. ábra szemlélteti. Mint ahogy a rajzokon is látható, a szerszám, ami jelen esetben egy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó, egy karhoz van rögzítve, ami különböző detektorok segítségével a mérés közben rögzíti az adatokat. A vizsgálandó próbatest a rezgő asztalon helyezkedik el, ahol a frekvenciát és a kopásnyom hosszát tudjuk beállítani.



22. ábra. A mérésekhez használt tribométer a berlini BAM Kutatóintézetben.



23. ábra. A tribométer sematikus ábrája előlnézetben (felül) és felülnézetben (alul).

A tribométer egy kamrával is rendelkezik, ami alkalmassá teszi, hogy a környezettől elszigetelten különböző vizsgálati körülményeket alakítsunk ki. A kamrában  $\pm 1\%$  pontossággal tartható a relatív páratartalom rövidebb vizsgálati idő ( $\leq 1,4$  h), míg  $\pm 2\%$  pontossággal közepes teszt idő ( $\leq 16,6$  h) esetén. A különböző relatív páratartalom száraz levegő esetén szilikagéllal, míg nedves levegő esetén desztillált víz párologtatásával érhető el. A kopásnyom hossza 20 és 400  $\mu\text{m}$  között választható, a terhelőerő pedig 2 és 20 N között. Az oszcilláló mozgás frekvencia tartománya 5-20 Hz.

A vizsgálatok közben a súrlódási együttható és a lineáris kopás értékét rögzítik, a következő fejezetben mutatom be ezeket részletesen. Az elektromos kontakt ellenállás mérése és korrigálása hídkapcsolással történik. A hőmérséklet és a relatív páratartalom értékét kereskedelmi forgalomban kapható mérőműszer rögzíti. Ennek az öt paraméternek a mérése, detektálása és kijelzése folyamatos volt a vizsgálatok során.



#### 4.3.1. A kopási károsodást jellemző mérőszámok meghatározása

A kopási károsodás jellemzésére kvantitatív és kvalitatív jellemzők sokaságát használhatjuk. Az első csoportban említhetők a kopástípusok, kopási módok és mechanizmusok stb., míg a második csoportba tartozó leggyakrabban használt mérőszámok a kikopott tömeg vagy térfogat, a kopási sebesség, a fajlagos kopási sebesség, a dimenziótlan kopási tényező, a súrlódási együttható – kopási úthossz diagramok, vagy a különféle kopási térképek [102].

A kopási sebességet ( $k_s$ ) a kikoptatott anyagtérfogat és a kopási úthossz hányadosaként definiáljuk, a kopási együtthatót ( $k$ ) a kikoptatott anyagtérfogat és a kopási úthossz, valamint a terhelőerő hányadosaként számítjuk [103].

A kopási sebesség ( $k_s$ ) meghatározásához szükségünk van a kopásnyom geometriai jellemzőiből származtatott olyan méretekre, mint a kopásnyom hossza, szélessége és mélysége, azaz a lineáris kopás ( $W_l$ ). Vizsgálataim során a kopási együtthatót a minta és a súrlódópár (golyó) együttes kopásaként, az alábbiak szerint értelmeztem:

$$k = \frac{W_v}{\Delta x \cdot N \cdot F_n}, \quad (9)$$

ahol

$k$ : a kopási együttható [ $mm^3/Nm$ ];

$W_v$ : a teljes, vagy ún. együttes térfogati kopás [ $mm^3$ ];

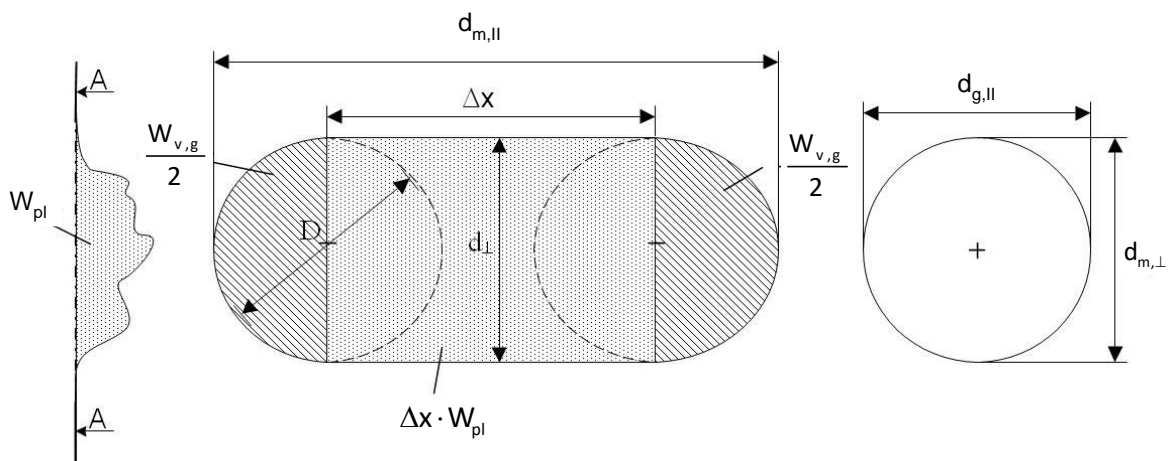
$F_n$ : a normál irányú terhelés [ $N$ ];

$\Delta x$ : a kopásnyom hossza (24. ábra) [ $mm$ ];

$n$ : a koptatási ciklusok száma.

A kopási károsodás mértékét tehát alapvetően a kopás során bekövetkező anyagmennyiséggel, azaz a kikoptott térfogattal és az abból származtatható különféle fajlagos mennyiségekkel jellemezzük.

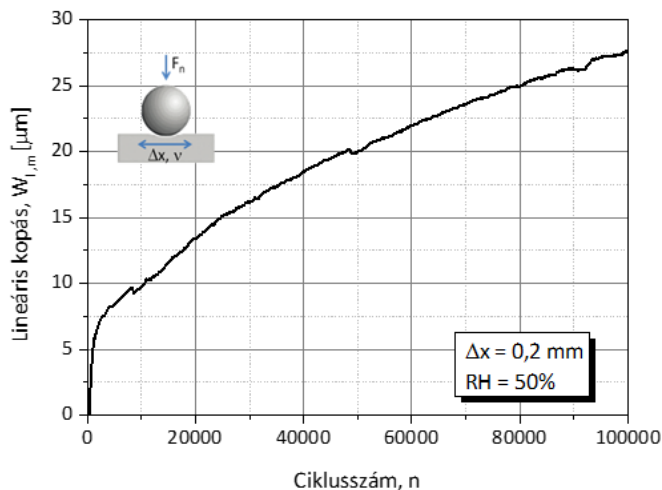
A kopásnyom vázlatos megjelenítése a 24. ábrán látható, feltüntetve a szerszám ( $g$ ) és a minta ( $m$ ) kopásnyomán mért átmérőt az elmozdulás irányára merőlegesen ( $\perp$ ), illetve azzal párhuzamosan (II). A kopásnyom hosszát ( $\Delta x$ ) a mérés előtt állítjuk be, a szerszám (golyó) sugara ( $R$ ) adott, a lekoptatott szerszám sugarát ( $R'$ ) pedig a kopási profilból származtatjuk.



24. ábra. Kopásnyom vázlatos rajza [104].

#### 4.3.1.1 Lineáris kopás ( $W_l$ ), in-situ térfoagati kopás $W_v(W_l(t))$

A lineáris kopás ( $W_l$ ) változása a ciklusszám függvényében (25. ábra) a mérés közben felvett adatokból származtatható, ami valójában a szerszámfenék és a minta felszíne közti távolság változása. A felvett görbe  $x^{1/2}$  jellegű függvényhez hasonlít, ami a ball-on-disc koptatásra jellemző.



25. ábra A lineáris kopás görbéje.

A lineáris kopás görbe nem alkalmas a súrlódópár kopásának számszerű jellemzésére, viszont a kikoptatott anyagmennyiség ( $W_v$ ) származtatható az *on-line* felvett lineáris kopás ( $W_l$ ) adatokból, amit főként a kopás jellegének vizsgálatára használunk, a következő összefüggés segítségével [100]:

$$W_v(W_l(t)) = \pi \cdot R \cdot W_l^2, \quad (10)$$

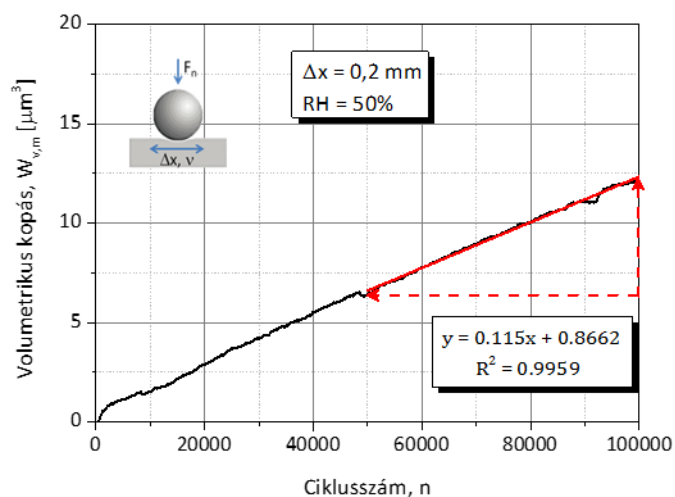
ahol

$W_v(W_l(t))$ : az *on-line* detektált lineáris kopásból számított „in-situ” térfoagati kopás,

$R$ : a szerszám sugara,

$W_l$ : a lineáris kopás.

A (10) összefüggés szerint számított értékekből származtathatjuk az in-situ térfoagati kopás ( $W_v$ ) görbét, amit a 26. ábra mutat.



26. ábra. Az in-situ térfoagati kopás görbéje.



A görbe meredeksége csaknem állandó, ezért alkalmas a kopási együttható ( $k$ ) értékének meghatározására. A lineáris kopásból számított in-situ térfogati kopás és a ciklusszám közötti összefüggés kis kopásnyom esetén – a szenzor mérésének hibája miatt – bizonytalan, különösen, ha a hőmérséklet és a relatív páratartalom változik a mérés közben. Ezért sekélyebb kopásnyomok esetén a kopás becslésére nem célszerű alkalmazni.

A térfogati kopásgörbék második szakaszára illesztett közelítő egyenes (piros egyenes az ábrán) korrelációs együtthatója igen magas,  $R^2 = 0,9959$ , amelynek értékéből látszik, hogy a folyamat jól becsülhető.

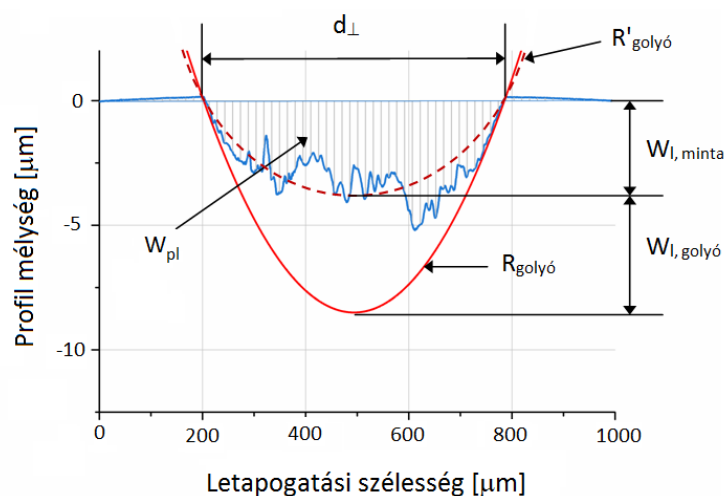
#### 4.3.1.2 Keresztmetszeti (planimetrikus) kopás ( $W_{pl}$ )

A keresztmetszeti kopást a próbatestenen lévő kopásnyom keresztmetszetéből származtatjuk, amelyet profilométeres vizsgálattal határozunk meg. A berendezés felépítése a 27. ábrán látható, az alkalmazott profilométer érintkezéssel vizsgálati elven működik, egy gyémánttűvel végzi a felület letapogatását és egy kamera segíti a detektálást.



27. ábra. Stylus profilométer gyémánttűvel és a mérést segítő kamerával.

A 28. ábrán a profilométerrel felvett kopásnyom profilja (kék vonal) látható, a diagramra illesztve a szerszámgolyó eredeti (piros folytonos vonal) és lekoptatott (piros szaggatott vonal) kontúráját. A kikopott keresztmetszetet ( $W_{pl}$ ) a berendezés a profilgörbe számítógépes integrálásával automatikusan meghatározza.



28. ábra. Profilométerrel felvett kopásnyom és a vele kapcsolatos mennyiségek [105].

A 28. ábrán szemléltetésre kerültek a lineáris kopás értékei, azaz a kopásnyomok mélysége is. A próbatesten mért kikopott keresztmetszetből meghatározhatjuk a koptatott mintadarab lineáris kopását ( $W_{l,minta}$ ), a szerszám golyóból lekopott rész magassága pedig a golyó lineáris kopása ( $W_{l,golyó}$ ). Az ábrán látható a szerszám eredeti sugara ( $R$ ) és a lekopatott golyó sugara ( $R'$ ) is. A profilgörbét a mintadarab kopásnyomának átmérője irányában a koptatás irányára merőlegesen ( $d_{\perp}$ ) vesszük fel.

A próbatest lineáris kopása valamint a keresztmetszeti kopás és a golyó kopása közti kapcsolat Klaffke szerint a (11) egyenlet szerint írható fel [100]:

$$W_{l,m} = \frac{3}{2} \cdot \frac{W_{pl}}{d_{g,\perp}}, \quad (11)$$

ahol

$W_{l,m}$ : a próbatest lineáris kopása, mm;

$W_{pl}$ : a keresztmetszeti kopás, azaz a kikopott keresztmetszet, mm<sup>2</sup>;

$d_{g,\perp}$ : a golyó kopásnyomának átmérője merőlegesen a csúszás irányára, mm.

#### 4.3.1.3 Térfogati kopás ( $W_v$ )

Számos irodalom számol be arról, hogy a szerszámkopás nagysága nagymértékben befolyásolhatja a vizsgált alapanyag kopását is. Szilíciumnitrid kerámiák ball-on-disc vizsgálat során jelentősen nagyobb kopást mutattak önazonos súrlódópárral, mint például SiC ellenpárral koptatva [100, 106].

Munkám során a vizsgált triborendszer kopási károsodásának jellemzésére célszerűen a szerszám és a minta együttes kopását ( $W_{v,e}$ ) használtam:

$$W_{v,e} = W_{v,g} + W_{v,m}, \quad (12)$$

ahol

$W_{v,g}$ : a szerszám térfogati kopása [mm<sup>3</sup>];

$W_{v,m}$ : a minta térfogati kopása [mm<sup>3</sup>].

A szerszám térfogati kopását a következő összefüggéssel számítjuk ki [100]:

$$W_{v,g} = \frac{\pi \cdot d_{g,\perp}^2 \cdot d_{g,\parallel}^2}{64} \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) = \frac{\pi \cdot d_{g,\parallel}^2}{8} \cdot W_{l,g}, \quad (13)$$

a vizsgált próbatest térfogati kopása [101]:

$$W_{v,m} = \frac{\pi \cdot d_{g,\perp}^2 \cdot d_{g,\parallel}^2}{64 \cdot R'} + \Delta x \cdot W_m = \frac{\pi \cdot d_{g,\parallel}^2}{8} \cdot W_{l,m} + \Delta x \cdot W_m. \quad (14)$$

ahol

$d_{g,\perp}$ : a szerszám kopásnyomának a csúszási irányra merőleges átmérője [mm];

$d_{g,\parallel}$ : a szerszám kopásnyomának a csúszási iránnyal párhuzamosan átmérője [mm];

$R$ : a szerszám kiinduló sugara [mm];

$R'$ : a lekopatott szerszám sugara, a kopásprofilból származtatva [mm].

A munkám során alkalmazott kopási jellemzőket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat. A dolgozatban használt számszerű kopási jellemzők.

Neve	Jele	Mérték-egysége	Számítása
A szerszám sugara	$R$	$mm$	–
Koptatás után a szerszám sugara a kopásnyom közepén	$R'$	$mm$	–
A minta kopásnyomának átmérője a koptatás irányával párhuzamosan	$d_{  }$	$mm$	–
A minta kopásnyomának átmérője a koptatás irányára merőlegesen	$d_{\perp}$	$mm$	–
Érintkezési felület	$A$	$mm^2$	$\frac{\pi}{4} \cdot d_{\perp} \cdot d_{  }$
Érintkezési felület a mért $W_I$ függvényében	$A(W_I(t))$	$mm^2$	$2 \cdot \pi \cdot R \cdot W_I$
A szerszám (golyó) lineáris kopása	$W_{I,g}$	$mm$	$W_{I,g} = W_I - W_{I,m}$
A minta lineáris kopása	$W_{I,m}$	$mm$	$W_{I,m} = \frac{3}{2} \cdot \frac{W_m}{d_{\perp}}$
Lineáris kopás (együttes)	$W_I$	$mm$	$W_I = \frac{d_{m,\perp}^2}{8 \cdot R}$
Keresztmetszeti kopás (együttes)	$W_{pl}$	$mm^2$	$\frac{2}{3} \cdot d_{\perp} \cdot W_{I,p}$
A szerszám térfogati kopása	$W_{v,g}$	$mm^3$	$W_{v,g} = \frac{\pi \cdot d_{\perp}^2 \cdot d_{  }^2}{64} \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right)$
A minta térfogati kopása	$W_{v,m}$	$mm^3$	$W_{v,m} = \frac{\pi \cdot d_{\perp}^2 \cdot d_{  }^2}{32 \cdot D} + \Delta x \cdot W_m$
Térfogati kopás (együttes)	$W_{v,e}$	$mm^3$	$W_{v,e} = W_{v,g} + W_{v,m}$
Kopási sebesség	$k_s$	$\frac{10^{-6} \cdot mm^3}{m}$	$k_s = \frac{W_v}{\Delta x \cdot n}$
Kopási együttható	$k$	$\frac{10^{-6} \cdot mm^3}{N \cdot m}$	$k = \frac{W_v}{\Delta x \cdot n \cdot F_n}$

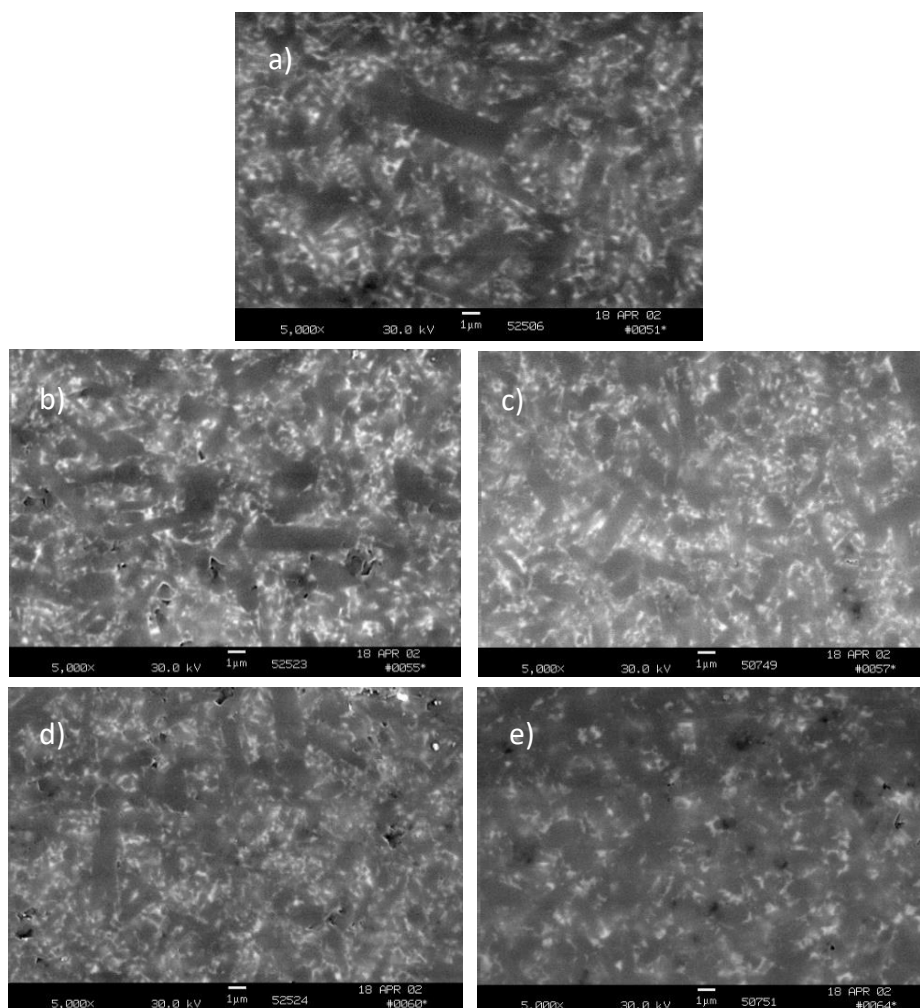
## 5. A kísérleti eredmények és azok értékelése

### 5.1. A teljes térfogatban hőkezelt minták mechanikai- és anyagszerkezeti vizsgálata

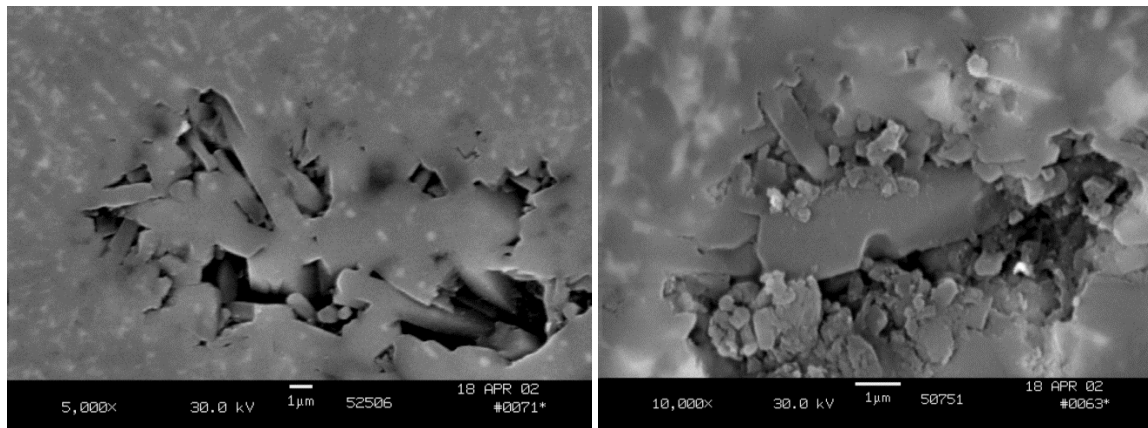
Ebben a fejezetben az oxigén atmoszférában hőkezelt mintadarabokon elvégzett mechanikai és anyagszerkezeti vizsgálatokat ismertetem. Az eredmények lehetőséget adnak arra, hogy összefüggést találjak az anyagszerkezeti változások, a mechanikai tulajdonságok és a kopási viselkedés között.

#### 5.1.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia anyagszerkezetében bekövetkező változások feltárásának legegyszerűbb módja a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat elvégzése volt. A vizsgálatokat részben polírozott felületű mintákon végeztem, itt némely esetben maratást is alkalmaztam (4.2.1. fejezet), részben töretfelületeken hajtottam végre. A 29. ábrán különböző hőkezelési állapotú, polírozott felületű minták felvételei láthatók, míg a 30. és 31. ábra maratott mintadarabokról készült felvételeket, a 32. ábra pedig kezeletlen, illetve 1200 °C-on és 1400 °C-on hőkezelt minták töretfelületeit mutatja be.



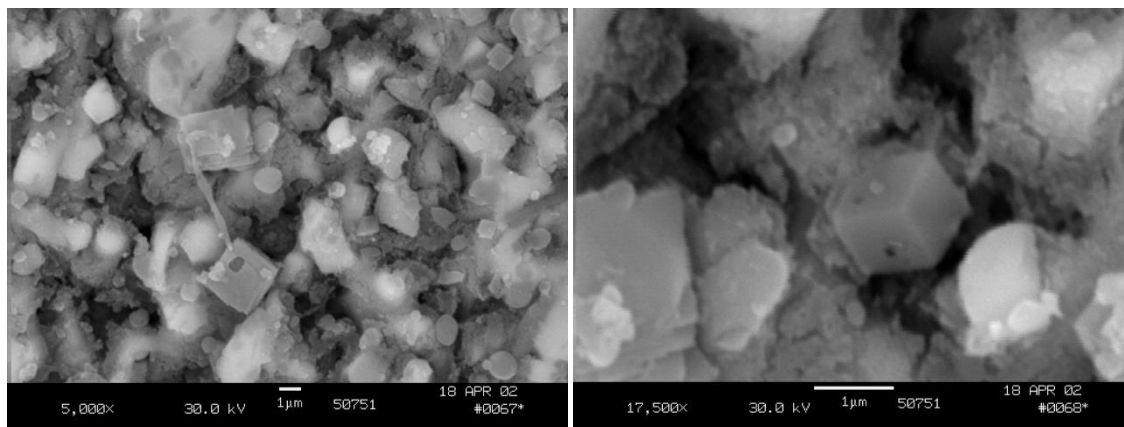
29. ábra. Az eredeti  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minta (a), illetve a 800 (b) az 1000 (c), az 1200 (d) és az 1400 (e) °C-on hőkezelt minta polírozott felületének SEM felvételei.



a)

b)

30. ábra. A kezeletlen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minta ( $N=5000\times$ ) (a) és az  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt minta maratott felületéről készített ( $N=10000\times$ ) (b) SEM felvételek.



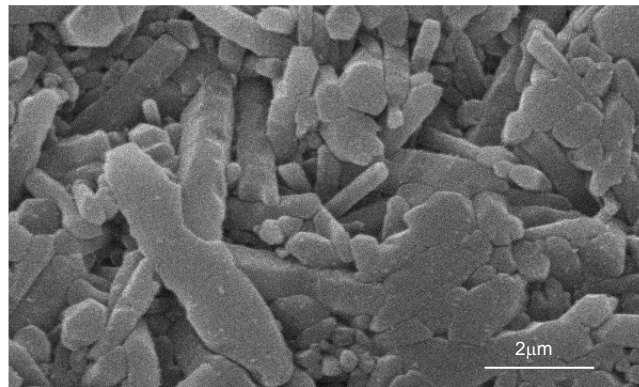
31. ábra. Az  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt minta maratott felületéről készített SEM felvételen megjelenő, köbös szerkezetre utaló morfológiájú szemcsék.

Ha összehasonlítjuk a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket, egyértelműen megállapítható, hogy a hőkezelés elősegítette a szemcsék között lévő üvegfázis átalakulását, illetve azt is láthatjuk, hogy ez az átalakulás az  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelés után következett be drasztikusan. Ugyancsak megfigyelhető a szemcsék közötti pórusok mennyiségének növekedése. Kvantitatív elemzést nem végeztem, megállapításaimat irodalmi adatok [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 107, 108] és a felvételek vizuális elemzése alapján tettem.

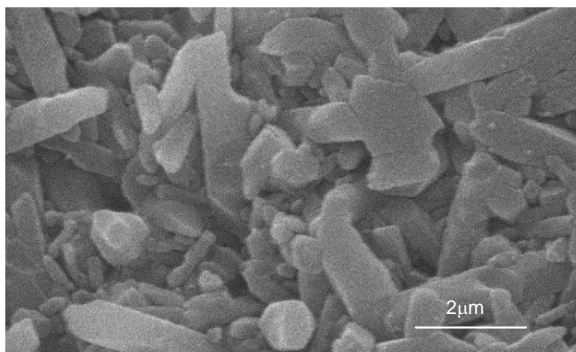
A megfigyelt anyagszerkezeti változásokat alátámasztják az irodalmi adatok, amelyek szerint ilyen magas hőmérsékleten a Si-Y-O-N üvegfázis oxidációja révén az alkotóelemek kidiffundálnak a felületre, reakcióba lépve az itt található  $\text{SiO}_2$ -vel. A szemcsék változását és a pórusok kialakulását a mintadarab sűrűségének csökkenése is magyarázza [62]. A SEM vizsgálatok során az új fázisok megjelenésére utaló eltérő morfológiájú szemcséket figyeltem meg az  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt mintákban.

A felvételek alapján jól kivehető a szemcsékben bekövetkező változás, a hőkezelés következtében létrejövő fázisátalakulások pontosabb meghatározására a röntgen diffrakciós vizsgálat után került sor.

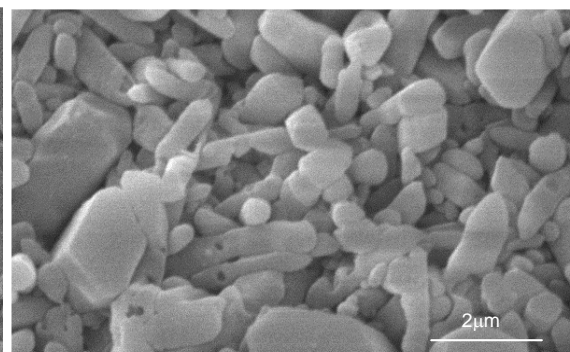




a)



b)



c)

32. ábra. Különböző hőmérsékleten hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minták SEM töretfelvételei; a) kezeletlen, b) 1200 °C; c) 1400 °C.

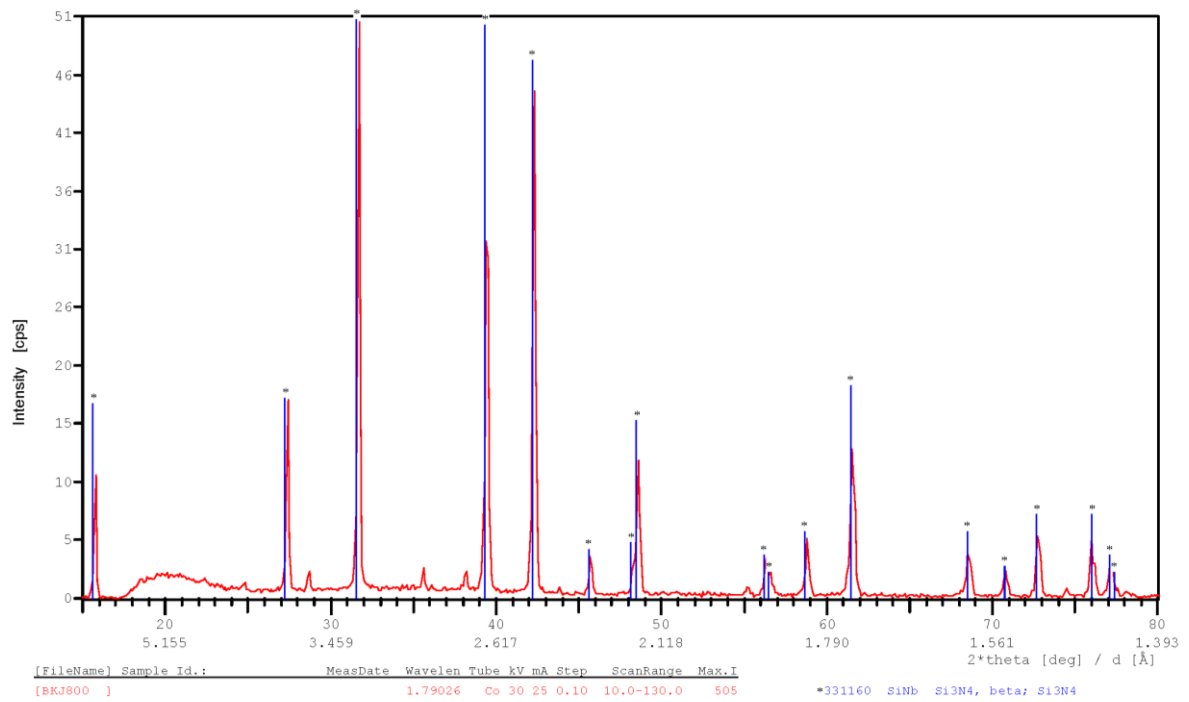
### 5.1.2. Röntgen diffrakciós vizsgálatok

A mechanikai tulajdonságok megváltozásának és a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken látható szerkezeti változások magyarázatára röntgen diffrakciós vizsgálatokat végeztem mind a hőkezelés előtt, mind a különböző hőmérsékleteken végzett hőkezelések után.

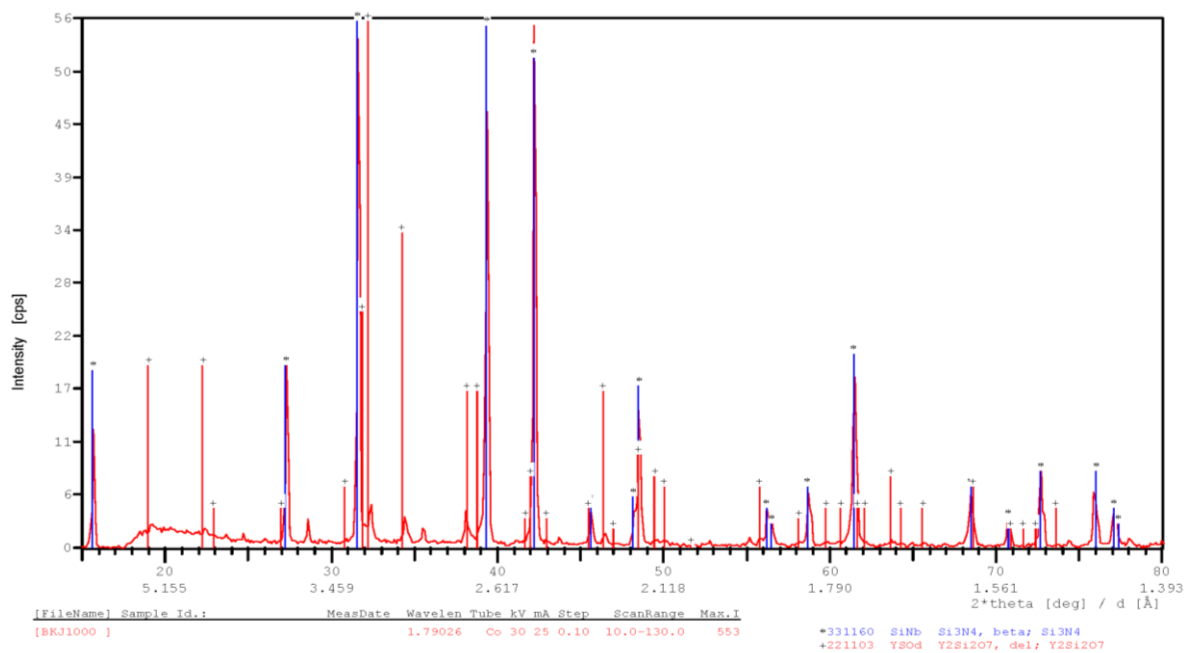
A röntgen diffrakciós vizsgálatokat a kezeletlen és a különböző hőmérsékleteken kezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiákon is elvégeztem. Az eredmények (33-36. ábrák) jól magyarázzák a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat eredményét, a fázisátalakulásokat a következőkben ismertetem.

A kiinduló anyag  $\beta$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ből áll (PDF 331160) (36. ábra), ez a 800 °C-on végzett oxidatív hőkezelés után sem változott jelentősen, amint azt a 33. ábra igazolja. Amorf széles csúcs figyelhető meg minden egyes mintánál 0,52 nm d értéknél található intenzitás maximummal. Ez a széles amorf csúcs üvegfázis jelenlétére utal, amiben nagy mennyiségű ittrium van az amorf szilícium-dioxid mellett.

A hőkezelés hatására extra csúcsok jelennek meg, viszont az eredeti csúcsok közül egy sem tűnik el, ezt már a 1000 °C-on hőkezelt próbatestnél is megfigyelhetjük (34. ábra). Az extra csúcsok  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fázis (PDF 221103) jelenlétét jelzik, ami azonos szerkezetű az  $\text{YSi}_3\text{O}_6\text{N}$ -ével, és magasabb hőmérsékleten a mennyisége nő.



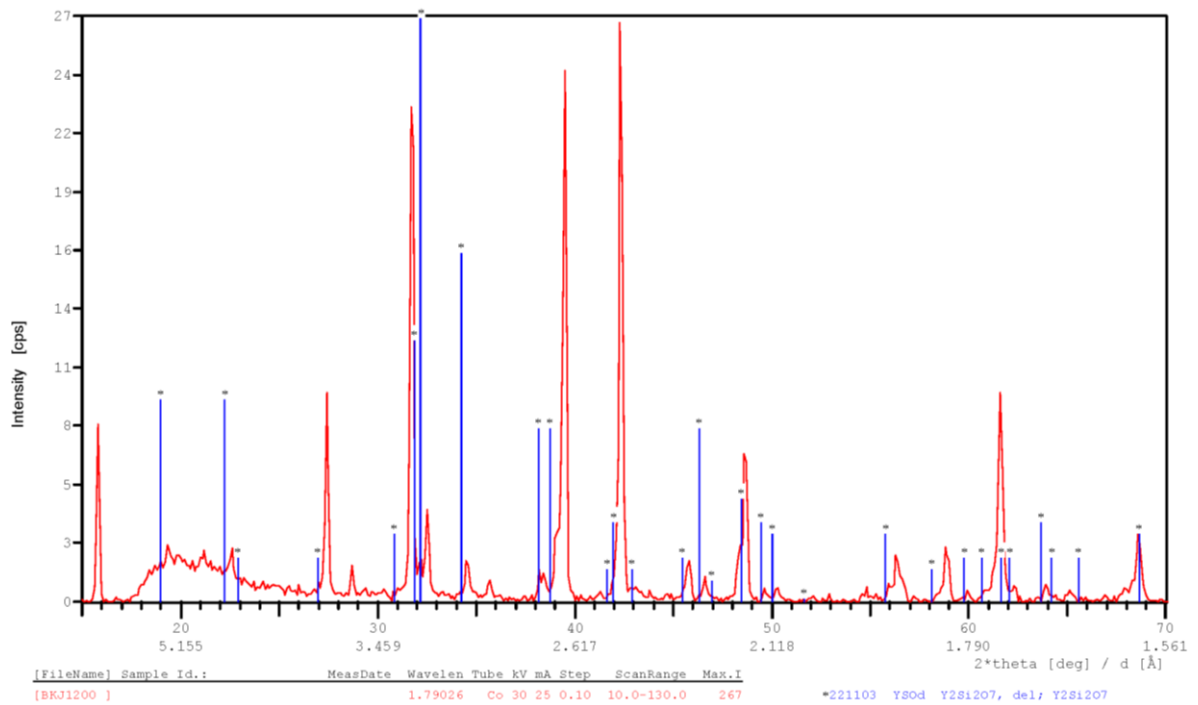
33. ábra. Az XRD mérés eredménye a 800 °C-on hőkezelt mintán a  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázist jelölő csúcsokkal.



34. ábra. Az XRD mérés eredménye a 1000 °C-on hőkezelt mintán, a megjelenő  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fázissal.

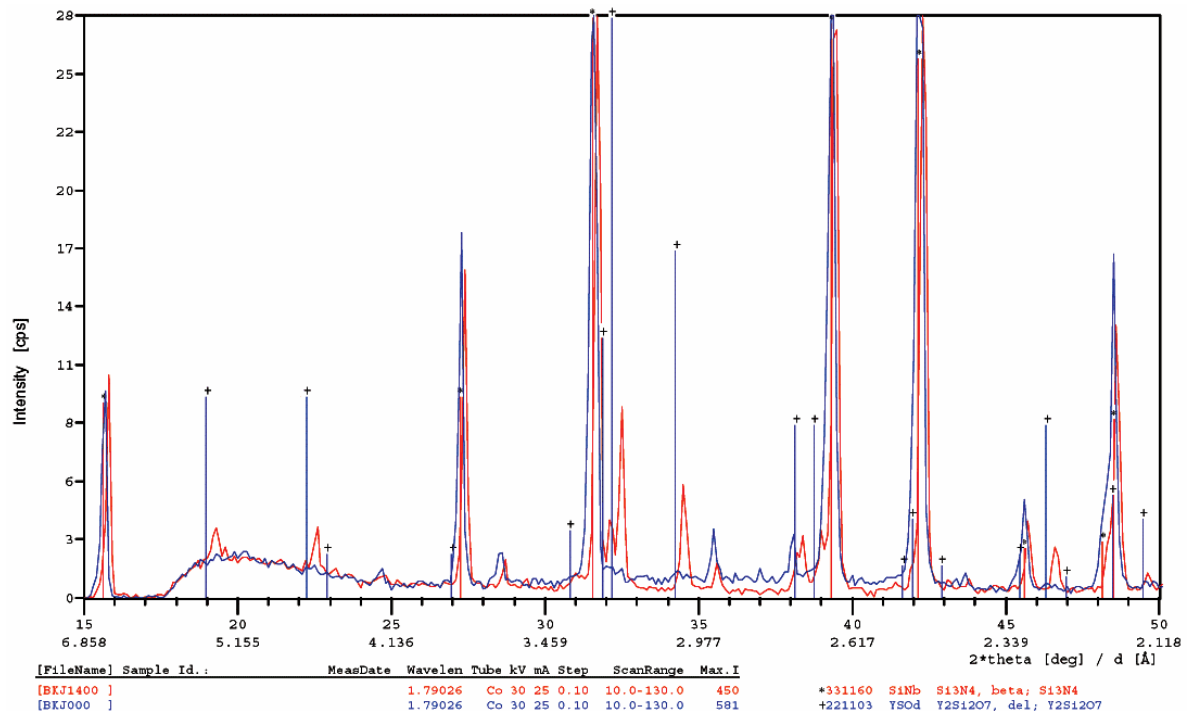
Az 1200 °C-os hőkezelés után a csúcsok tovább erősödnek, ami a fázisátalakulás folytatódását jelzi (35. ábra).





35. ábra. Az XRD mérés eredménye az 1200 °C-on hőkezelt mintán.

A 36. ábra a kezeletlen és az 1400 °C-on hőkezelt próbatestek röntgen diffraktogramjait mutatja be, segítségével jól összehasonlítható az eredeti- és a drasztikus változáson átesett kerámia fázisátalakulása.

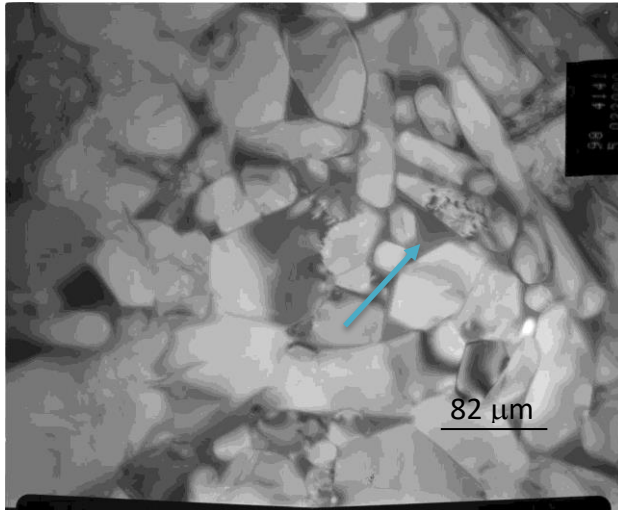


36. ábra. Az XRD mérés eredménye a kezeletlen mintán (kék görbe) és az 1400 °C-on hőkezelt mintán (piros görbe).

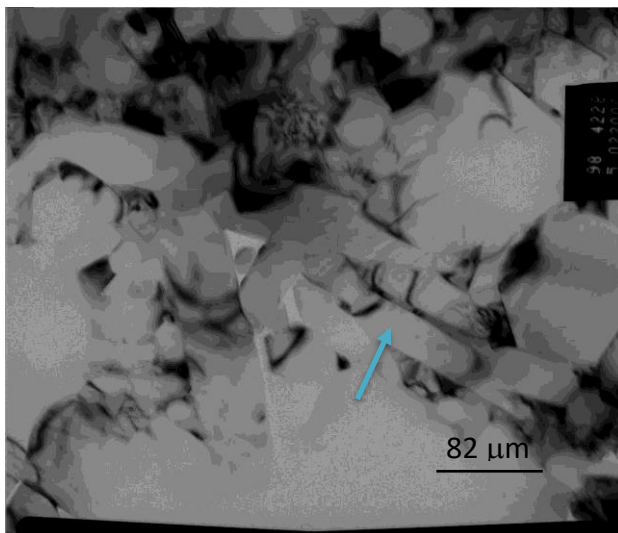
Az  $Y_2Si_2O_7$  a szemcsehatármenti üvegfázisból alakult ki, amelynek eleve magas volt az Y tartalma [109].

### 5.1.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

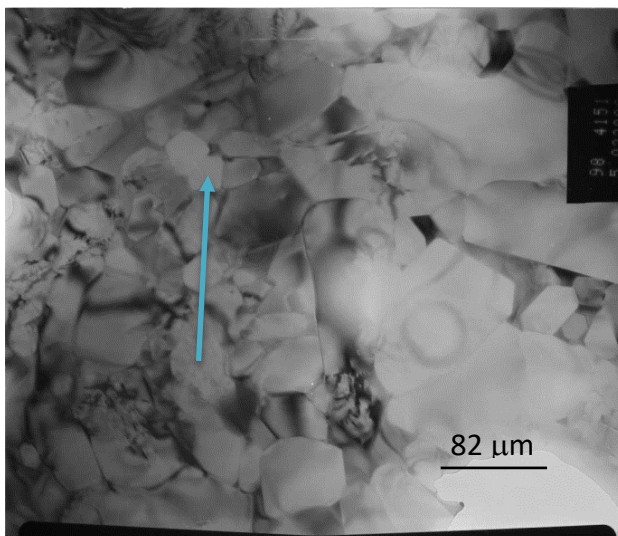
A 37. ábra a kiinduló  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia szerkezetét mutatja, a tű alakú  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  szemcsékkel és a szemcsék közötti üvegfázissal, ami a TEM felvételen sötét színű, és az ábrán nyíllal jelöltem. A 38. és 39. ábrákon az 1200 és 1400 °C-on hőkezelt minták láthatók.



37. ábra. Kezeletlen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia TEM felvétele. A nyíl a szemcseközi üvegfázist mutatja.



38. ábra. 1200 °C-on hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia TEM felvétele. A nyíl a  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  szemcsét mutatja.



39. ábra. 1400 °C-on hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia TEM felvétele. A nyíl a szemcseközi amorf fázisban megjelenő, ortorombos  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  kristályos fázist mutatja.

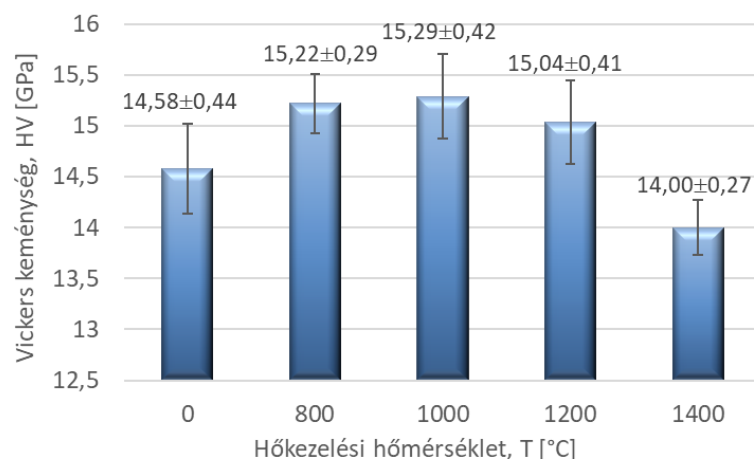
Az oxigénben végzett utóhőkezelés nem okozott TEM vizsgálattal kimutatható mikroszerkezeti változást 800- és 1000 °C-on, bár a röntgen diffrakciós vizsgálattal, amint azt bemutattam, már ezeken a hőmérsékleteken is felfedezhető volt az új  $Y_2Si_2O_7$  fázis keletkezése, míg 1200 °C-on már egyértelműen láthatók azok a mikroszerkezeti változások (38. ábra), amelyek során a 2.5.1. fejezetben leírtak szerint az üvegfázis oxidációja révén  $Y_2Si_2O_7$  fázis keletkezik.

Drasztikus változás 1400 °C-on (39. ábra) indul meg, a 31. ábrán is bemutatott új, kocka alakú szemcsék jelennek meg az üvegfázison belül, amelyeknek magas az ittrium tartalma, emellett a szemcsehatármenti üvegfázis feldarabolódik, pórusossá válik.

Mindezek mellett a minták térfogata megnőtt, amit a kisebb hőmérsékleten kezelt próbatesteknél nem tapasztaltam, erről számolt be a gyártó is [7]. A megnövekedett térfogat elsősorban az új kristályos fázisnak köszönhető, ami a szemcséközi fázisban jelent meg és csupán ittriumot, szilíciumot és oxigént tartalmaz. A kristályos  $Y_2Si_2O_7$  fázis a növekvő hőmérsékleteken eltérő polimorf módosulatok ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) formájában jelenhet meg, amelyek fajtérfogata jelentősen különbözik [110], így a létrejövő pórusosságának is oka lehet.

#### 5.1.4. Mikrokeménység (HV)

Az oxidáló atmoszférában hőkezelt  $Si_3N_4$  alapú kerámia minták keménységét 5 N terhelőerő ( $F$ ) és 10 sec terhelési idő ( $t$ ) alkalmazásával microVickers eljárással mértem meg polírozott felületű mintákon, próbatestenként 10-10 lenyomatot készítettem. Ezután a kapott lenyomatok átlóit ( $d_1$  és  $d_2$ ) optikai mikroszkóp segítségével lemértem, majd az (5) összefüggés segítségével kiszámoltam a próbatestek Vickers keménységét (HV). Minden mintán 10 lenyomatot készítettem, a vonatkozó keménységértékek átlagát és szórását a 40. ábra szemlélteti (a részletes mérési eredményeket az 1. számú melléklet tartalmazza). A keménységmérés variancia együtthatója az egyes hőkezelési csoportokban  $1,7 \div 3\%$  között változott, ami a mérések kifejezetten jónak mondható megbízhatóságára utal.



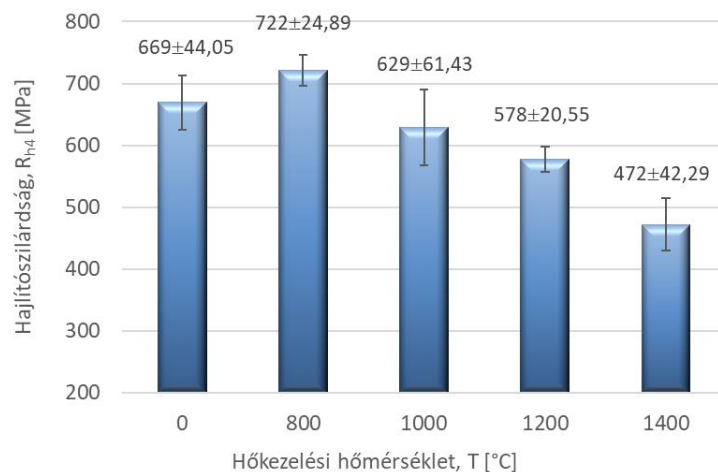
40. ábra. Oxigén atmoszférában hőkezelt  $Si_3N_4$  alapú kerámia minták Vickers keménység értékei.

A mikrokeménységet illetően megállapítható, hogy a 800, 1000 és 1200 °C-os hőkezelés során megindult kristályosodás kedvezően hatott a vizsgált  $Si_3N_4$  alapú kerámia ezen mechanikai tulajdonságára, míg az 1400 °C-on hőkezelt mintánál, ahol az új fázis kialakulása miatt már meg bomlik a szemcsehatármenti üvegfázis folytonossága és nő a porozitás, a

keményység kisebbre adódott, mint a kezeletlen mintáé. Az 1400 °C-on hőkezelt mintában szemmel láthatóan olyan mikroszerkezeti változások történtek (39. ábra), amelyek a szemcsék alakját, elhelyezkedését, mennyiségét megváltoztatták, ezáltal befolyásolva nemcsak az anyag keménységét, hanem mint később látni fogjuk, más mechanikai tulajdonságait is.

#### 5.1.5. Hajlítószilárdság ( $R_{H4}$ )

Az oxigén atmoszférában történt hőkezelés után mért négyponthos hajlítószilárdság vizsgálat eredményeit a 41. ábra szemlélteti (a részletes mérési eredményeket a 2. számú melléklet tartalmazza). A diagramon megfigyelhető, hogy amíg a 800 °C-on végzett oxidáló hőkezelés növelte a próbatestek szilárdsági értékeit, addig a magasabb hőmérsékleten végzett utókezelés nem volt előnyös hatással a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minták ezen tulajdonságára. A hajlítószilárdság értékek variancia együtthatója 3,5 és 9,8% között változott.



41. ábra. Oxigén atmoszférában hőkezelt minták hajlítószilárdsága.

A mért értékek összhangban vannak a 2.5.1. fejezetben leírtakkal, amely szerint az a hőmérséklet tartomány, ahol utóhőkezeléssel az ilyen kerámiákban szilárdságnövekedést lehet elérni, a 800 °C és 1000 °C közötti intervallum.

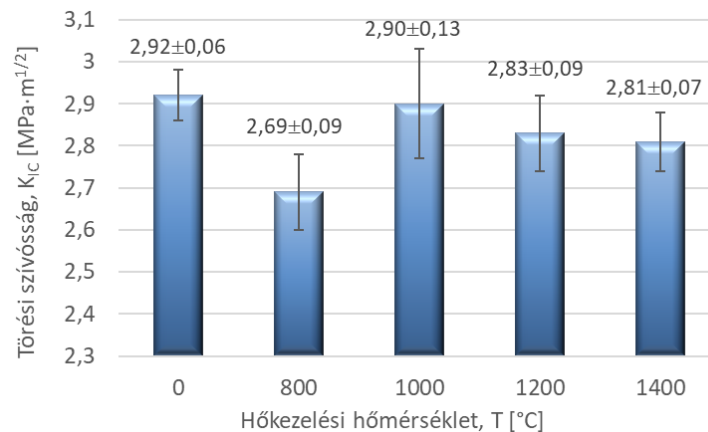
A levegőn végzett utóhőkezelés következtében az 1200 és 1400 °C-on kezelt mintadarabok felületén szabad szemmel megfigyelhető volt egy durva, porózus felületi réteg, ami tartalmazhat repedéseket, pórusokat. Ezek magyarázatul szolgálhatnak a gyengébb szilárdsági tulajdonságokra vonatkozóan. A tapasztalt szerkezeti romlást a hasonló alapanyagokon elvégzett hasonló hőkezelésekről beszámoló szakirodalmi adatok is alátámasztják [62].

#### 5.1.6. Törési szívósság ( $K_{Ic}$ )

A vizsgált mintadarabok törési szívósságát Vickers-lenyomatos módszerrel határoztam meg. A minták előkészítése és a lenyomatok száma azonos volt a Vickers keménységmérésnél leírtakkal. A lenyomatokat 10 N terhelőerővel ( $F$ ) és 10 sec terhelési idővel ( $t$ ) készítettem el, hogy a lenyomatok sarkaiban repedések keletkezzenek. A lenyomat félátlója ( $a$ ) és a Palmquist repedések hosszának ( $l$ ) leolvasása után a (2) egyenlet alapján számítottam ki a próbatestek törési szívósságát. Az eredményeket a 42. ábra illusztrálja, az egyes mintacsoportokban a variancia együttható értéke 2,1 és 4,5

között változott, ami rendkívül jónak mondható. A részletes mérési eredményeket a 3. számú melléklet tartalmazza.

A  $K_{Ic}$  törési szívósság értéke a 800 °C-on hőkezelt minta esetén volt a legkisebb, a magasabb hőmérsékleteken hőkezelt daraboknál pedig a kezeletlen mintához hasonló volt, vagy annál valamivel kisebb értéket mutatott.



42. ábra. Oxigén atmoszférában hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú minták  $K_{Ic}$  törési szívósság értékei.

Ez a szívósságcsökkenés összefüggésben lehet az oxidálás hatására a szemcsehatárokon kialakult húzófeszültséggel [111], amely a nagyobb hőmérsékletű kezelések során csökkenő mértékű, továbbá a szívósság csökkenését okozhatja a felületi rétegben megjelenő pórusos szerkezet is, ami az üvegfázis átalakulásával hozható összefüggésbe.

#### 5.1.7. Az utóhőkezeléssel módosított szerkezetű $\text{Si}_3\text{N}_4$ minták mikroszerkezeti és mechanikai vizsgálatainak tapasztalatai

Összegezve az utóhőkezelés hatását a vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia szerkezetére és tulajdonságaira, az alábbi megállapítások tehetők:

A csiszolatok és töretek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálataival egyértelműen csak az 1400 °C-os hőkezelés hatására vonatkozóan mutathatók ki változások. Ezek közül a legfontosabb, hogy az 1400 °C-on hőkezelt mintákban egy új típusú, a  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  tűk hexagonális kristályaitól egyértelműen megkülönböztethető morfológiájú, kocka alakú szemcsék jelennek meg, ami új fázis kialakulására utal. Ezzel párhuzamosan a  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  töretén hexagonális metszetben megfigyelhető a sarkak legömbölyödése, amely arra utal, hogy a mátrix anyaga részt vesz a fázisátalakulásban, illetve ugyancsak megfigyelhető a pórusok mennyiségének növekedése.

További részleteket tártam fel az XRD vizsgálatokkal, amely lehetővé tette a keletkező új fázis típusának azonosítását is.  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fázis jött létre, amely a hőkezelés hőmérsékletétől függően eltérő polimorf módosulatokban ( $\gamma$  és  $\delta$ ) jelent meg és már 1000 °C-on kimutatható volt a röntgenspektrumokon. Ez a kristályos fázis hatékonyan javíthatja az Y-tartalmú  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák szilárdsági tulajdonságait [56, 58, 112]. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok alátámasztották a fent említett szerkezeti átalakulásokat, amelyek nagyban befolyásolják a vizsgált anyag mechanikai tulajdonságait. Az ilyen módon átalakult kerámia keménysége a 800-1200 °C-os térfogati kezelések esetén egyaránt javult, míg a négyponos hajlítószilárdság értékét csak a 800 °C-os hőkezeléssel sikerült növelni. A törési szívósság a 800 °C-os hőkezelés esetén kismértékben romlott, míg ennél nagyobb hőmérsékletű

hőkezelés esetén azonos, vagy valamivel kisebb volt a kezeletlen mintához képest. A mechanikai tulajdonságokban tapasztalt változások arra utalnak, hogy a fázisátalakulások révén módosult anyagszerkezet, és az új kristályos  $Y_2Si_2O_7$  fázis kialakulása javíthatja ezeket a tulajdonságokat, elsősorban a nyomóigénybevétellel szembeni ellenállást, azonban, az olyan anyagtulajdonságok, mint például a szilárdság, szívósság – amelyeknél a húzóigénybevétellel szembeni ellenállás a meghatározó –, a hőkezelés során a szemcsehatárokon kialakult húzófeszültségek, valamint a térfogatban és különösen a felületi rétegben kialakuló feszültséggyűjtő helyek (pórusok) ezt a kedvező hatást leronthatják [111].

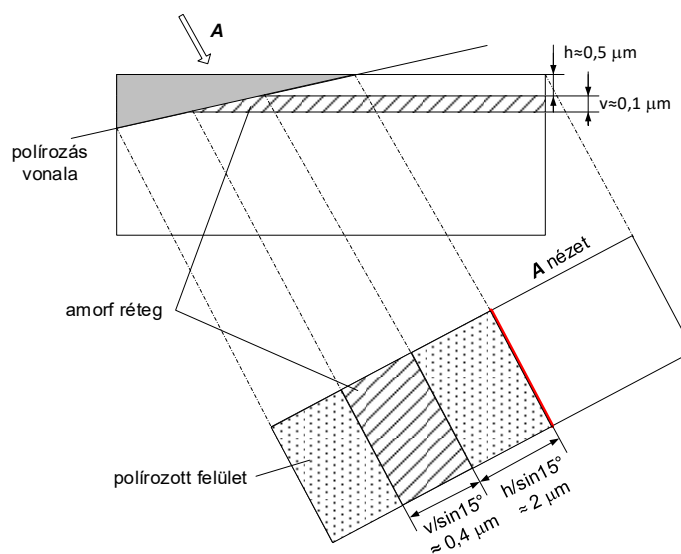
A vizsgált mechanikai tulajdonságok komplexeken hatnak a tribológiai viselkedésre, ezért az alkalmazott utókezelések hatására a kopással szembeni ellenállás ugyancsak javulhat, feltételezeten elsősorban a 800 és 1000 °C-os hőkezelés hatására.

## 5.2. Az ion-implantált minták anyagszerkezeti- és mechanikai vizsgálata

### 5.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

Az ion-implantált minták anyagszerkezeti vizsgálatára a legegyszerűbb módszer, ha pásztázó elektronmikroszkóppal nézzük meg a minta mikroszerkezetét, majd egy EDS (energiadiszperziós röntgensugár spektroszkópiai) mérésorozattal detektáljuk az összetétel-, illetve szerkezetváltozást. A minták előkészítése az ion-implantációt megelőzően polírozással kezdődött, 6 lépésben,  $40 \div 1 \mu\text{m}$  tartományban fokozatosan csökkenő szemcseméretű gyémánt pasztával. A szakirodalmi áttekintés során bemutattam, hogy az ion-implantáció során bekövetkező szerkezeti változások egyik jellegzetes megnyilvánulása a felület alatti igen vékony amorf réteg kialakulása [69, 73].

A 43. ábrán bemutatott szerkezeti ábrán a kb.  $v=0,1 \mu\text{m}$  vastagságú amorf réteg kb.  $h = 0,5 \mu\text{m}$  mélységben található, tehát rendkívül keskeny, a SEM vizsgálat során nehézkes a kimutatása. Ennek láthatóvá tételéhez a vizsgálandó felület síkjához képest  $15^\circ$ -ban végeztem a polírozást, így a felvételeken megjelenő amorf réteg vastagsága a ferde polírozás révén várhatóan  $\sim 0,4 \mu\text{m}$  szélességű, míg mélysége  $\sim 2 \mu\text{m}$  lesz.

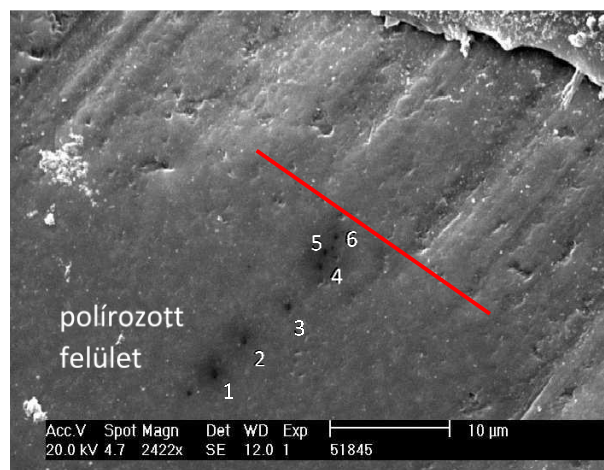


43. ábra. A SEM vizsgálathoz előkészített ion-implantált minta elvi ábrája.



A polírozás vonalának és az eredeti felületnek a metszsvonalát jelöltem a piros vonallal. A réteg elhelyezkedését és láthatóságát a ferde polírozásos előkészítést követően a 43. ábrán bemutatott vázlat illusztrálja.

Az összetételbeli változások kimutatására elsőként a 44. ábrán látható 6 pontban röntgenspektroszkópai méréseket végeztem el. A vizsgálati tartomány hossza 20  $\mu\text{m}$  volt, a pontok távolsága 3  $\mu\text{m}$ , de ez az összetétel analízis nem mutatott ki semmilyen eltérést a pontok között, mivel a mérési tartomány – az adott vizsgálattechnikára jellemző módon – nagyobb volt, mint amivel a vékony amorf réteg eltérő összetétele kimutatható lett volna. Könnyen belátható tehát, hogy az amorf réteg vizsgálatához más, nagyobb felbontású berendezést kellett alkalmaznom.



44. ábra. SEM felvétel az elvégzett EDS mérés pontjaival.

A gondos előkészítés ellenére a SEM vizsgálat során az amorf réteg nem volt látható, ezért annak kimutatását a későbbiekben részletszett TEM vizsgálatokkal oldottam meg.

### 5.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

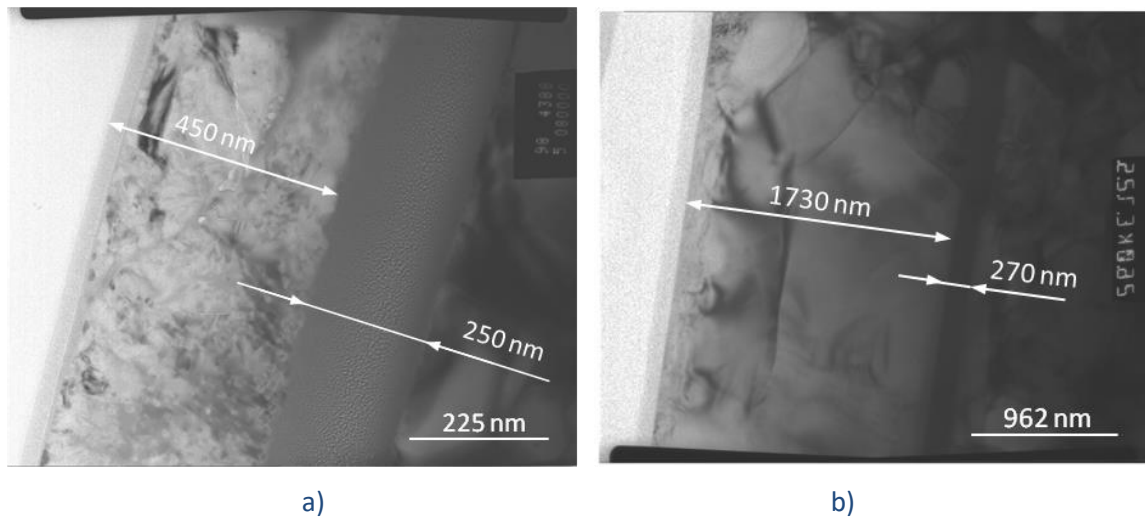
A 45. ábrán látható TEM felvételek a  $\text{N}^+$ -ionnal (0,5 MeV energiával) és  $\text{C}^+$ -ionnal (2 MeV energiával) implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák felületközeleli rétegében kialakuló mikroszerkezetet illusztrálják. Mindkét mintánál megfigyelhető a felület alatt különböző mélységben kialakult amorf réteg. A  $\text{N}^+$  ionnal implantált próbatest esetén az amorf réteg felülettől mért távolsága 450 nm volt, vastagsága pedig 250 nm, ami a korábban bemutatott saját mérési eredménnyel (14. ábra) teljes mértékben összhangban van, mind a réteg vastagságát, mind a mélységét tekintve [113, 114, 115].

A jóval nagyobb energiájú (2 MeV)  $\text{C}^+$  ionnal implantált próbánál az amorf réteg közel négyszeres, azaz 1730 nm mélységben alakult ki, a vastagsága hasonló, 270 nm volt.

A vizsgált kerámia kiinduló mikroszerkezete hosszúkás, tű alakú  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  szemcsékből áll, szerkezete tehát a felülettől távol, az ion-implantáció által nem befolyásolt „A” tartományban kristályos, ahogy azt az elektrondiffrakciós vizsgálat eredménye is mutatja (46. ábra A pont).

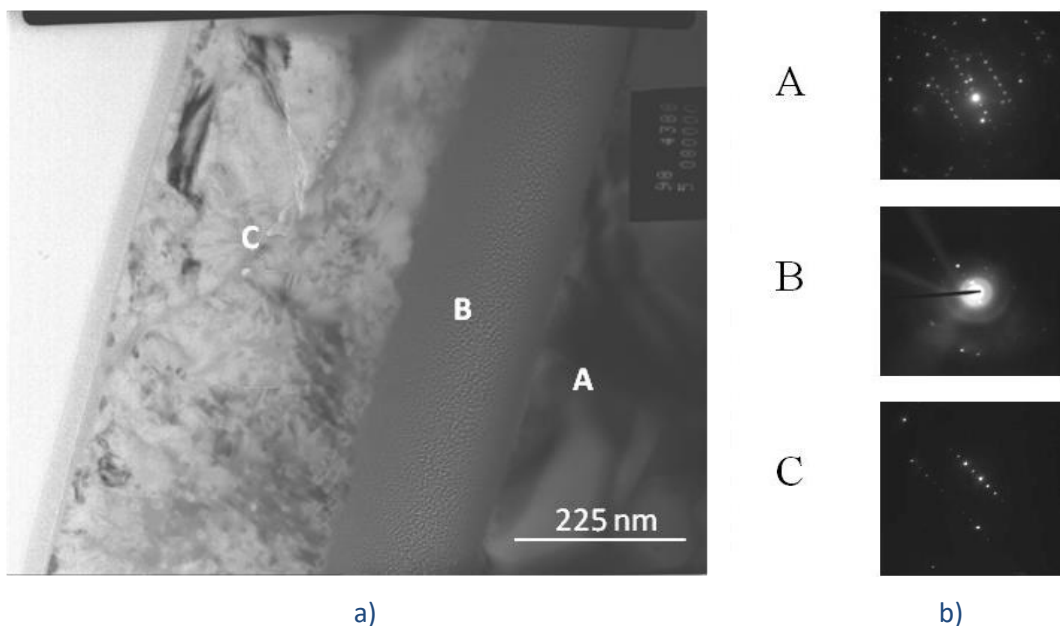
Az elektrondiffrakciós mérések emellett igazolták a rendezetlen (amorf) szerkezet létrejöttét is (46. ábra B pont) a transzmissziós elektronmikroszkóppal kimutatható, a környezetétől eltérő szerkezetű „B” tartományban.





45. ábra. Az amorf réteg kimutatása TEM felvételek segítségével; a) 0,5 MeV  $N^+$  ionnal implantált és b) 2 MeV  $C^+$  ionnal implantált  $Si_3N_4$  alapú kerámián [73].

Az amorf réteg feletti „C” felületi réteg szintén kristályos maradt a  $N^+$ -implantáció után, habár az áthaladó ionok egy része itt is beépült a mikroszerkezetbe (46. ábra C pont). Az amorfizáció tehát csak egy bizonyos mélységben következett be a felület alatt, létrehozva egy kristálytanilag rendezetlen réteget.



46. ábra. A kezeletlen minta felületi rétegéről készült TEM felvétel az A B C jelű vizsgálati tartományokkal (a) és az egyes tartományok elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálatának eredménye (b).

A  $N^+$ -ionok beépülésének igazolására és számszerű meghatározására EDS vizsgálatokat végeztem. Kimutattam, hogy a  $N^+$  koncentráció az amorf rétegben a legnagyobb, míg a felületközeli rétegben kisebb ez az érték (3. táblázat). A mért értékek jól tükrözik a  $N^+$  beépülését. A C-tartományban mért kiugró Y tartalom magyarázata, hogy a detektor éppen az üvegfázisban mért, ami a  $Y_2Si_2O_7$  fázis.

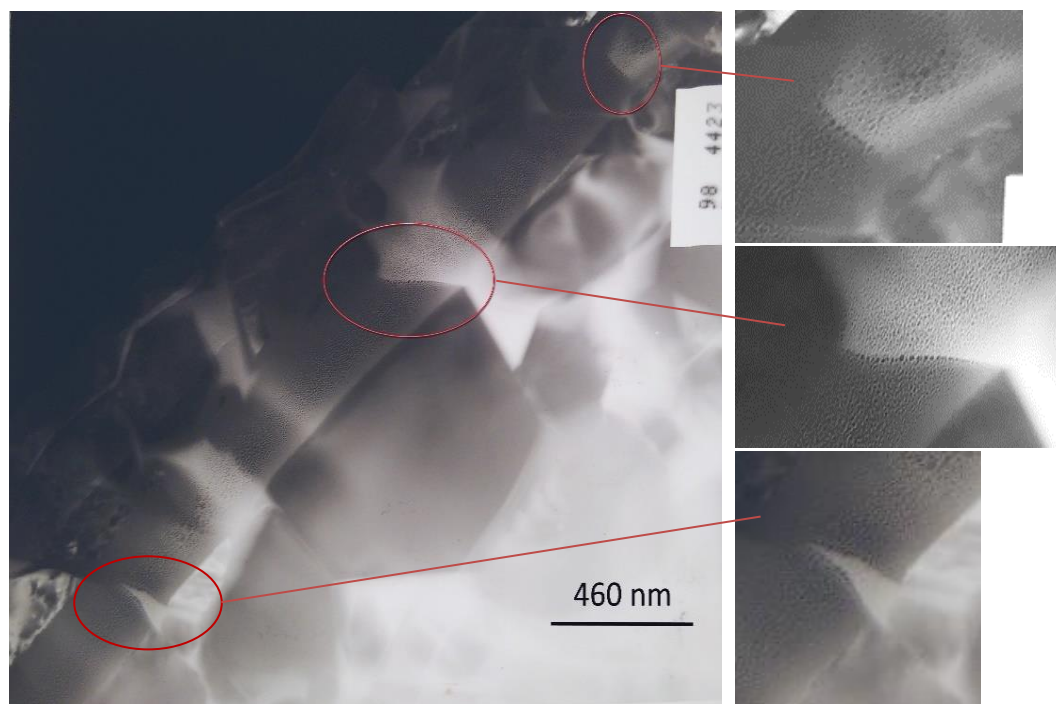
3. táblázat. TEM-EDS vizsgálat eredménye v/v%-ban.

Vizsgált terület		Összetétel [w %]			
		N	Si	Al	Y
<b>A</b>	min.	21,2	70,5	2,5	0,6
	max.	25,7	72,5	6,3	1,2
<b>B</b>	min.	37,2	54,2	1,2	0,7
	max.	44,0	59,6	2,8	1,7
<b>C</b>	min.	30,9	48,2	1,7	1,1
	max.	35,3	61,9	3,4	17,4

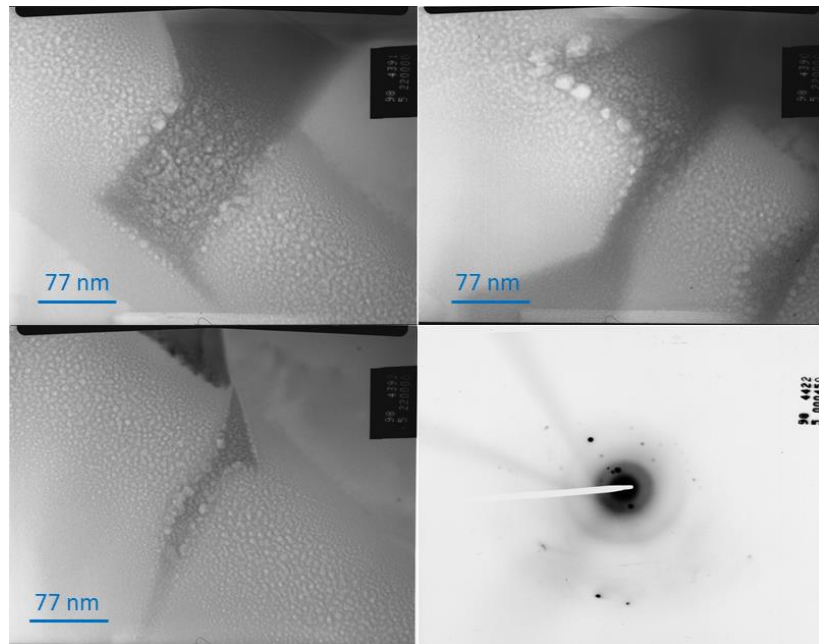
A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia szerkezetében – a szakirodalomban eddig publikáltakhoz [80] képest jóval nagyobb – 500 keV energiájú,  $\text{N}^+$ -ionnal végzett implantálás után a felületi- és az amorf réteg között elhelyezkedő  $\text{Si}_3\text{N}_4$  szemcsék határain nano méretű „buborékok” alakultak ki, amint az a 47. ábrán látható.

Mások által eddig nem publikált az a megállapítás, hogy a nagy energiával végzett ion-implantáció révén a „nano-buborékok” nemcsak az amorf rétegben figyelhetők meg, hanem a felület és az amorf réteg közötti tartományban is, a szemcsehatárok mentén (48. ábra).

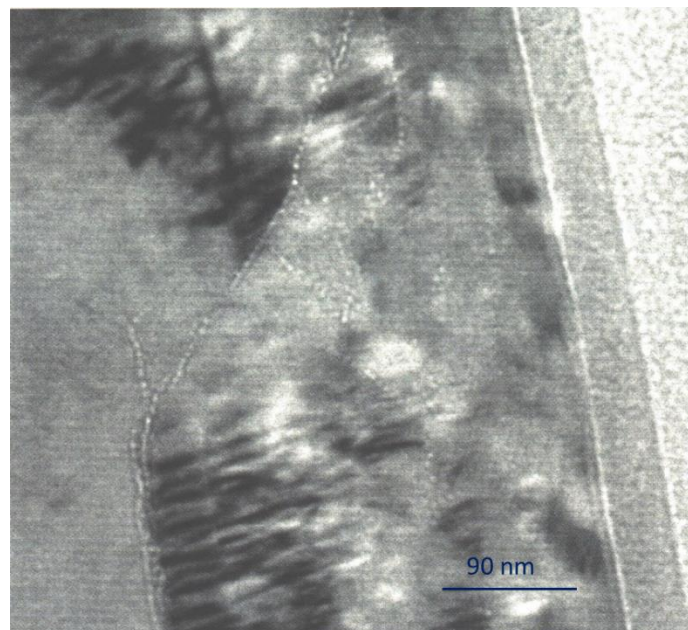
A buborékok létrejöttének oka feltehetően, hogy a mátrixnak a nagyenergiájú ionsugárzás hatására bekövetkező bomlási folyamata során molekuláris  $\text{N}_2$  képződik [116]. A buborékok tehát nagy valószínűséggel ilyen molekuláris nitrogént tartalmaznak, amelyben a légköri nyomásnál 60-70-szer nagyobb nyomás is uralkodhat [117]. Mindez jelentős térfogatnövekedéssel is jár, ami a felületi rétegben nagy nyomófeszültségek kialakulásához vezethet.



47. ábra. 500 keV energiájú  $\text{N}^+$ -ionnal implantált próbatest **amorf rétegében** létrejött nano-méretű „buborékok” TEM felvételei.



48. ábra. 500 keV energiájú  $N^+$ -ionnal implantált próbatest **felületi rétegében** létrejött nano-méretű "buborékok" TEM felvételei és elektrondiffrakciós (SAED) képe.



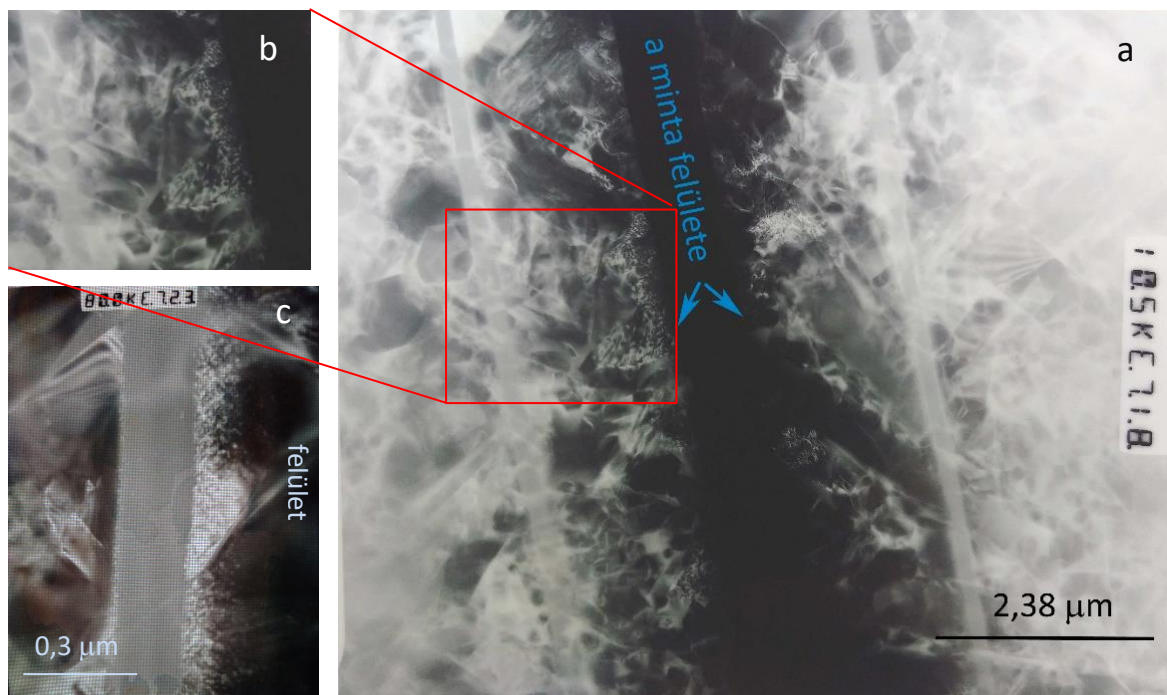
49. ábra. 500 keV energiájú  $N^+$ -ionnal implantált próbatest **felületi rétegében** létrejött nano-méretű "buborékok" HRTEM felvétele.

Más kutatók által eddig szintén nem publikált jelenség, hogy a  $C^+$ -ionnal (2 MeV energiával) végzett implantáció során buborékok nem keletkeztek, az amorf réteg és a szabad felület közötti tartományban módosult az anyag szerkezete a  $C^+$ -ionok beépülésével olyan módon, hogy nano-kristályok képződtek közvetlenül a felületen és az amorf réteg felület felé eső részén. A becsapódó  $C^+$  ionok egyrészt oly módon épülnek be a mátrixba, hogy a N–Si kötések egy részét C–Si kötések váltják fel, másrészt illékony CN vegyületek képződése miatt a nitrogén porlasztását okozhatják. Emellett kisebb dózisu  $C^+$  implantáció esetén átmeneti karbonitrid fázisok, például  $N_n SiC_{4-n}$  is képződhetnek, amelyek nagyobb dózisu  $C^+$

implantálás esetén az említett porlasztódási folyamat következtében kevésbé jellemzőek [118, 119].

Mivel ebben az esetben atomos, illetve molekuláris nitrogén képződés nem jellemző, így a  $N^+$  ion-implantáció során tapasztalt buborék képződés sem figyelhető meg. Sokkal inkább jellemző a 2.5.2. fejezetben is említett nano-kristályok kialakulása, ez figyelhető meg a következőkben elemzett felvételeken.

Az 50/a. ábrarészleten látható kisebb nagyításban a  $Si_3N_4$  alapú kerámia próbatest felülete, az alatta húzódó amorf réteg (50/b. ábrarészlet), illetve a kettő között kialakult módosult, nanokristályos szerkezet (50/c. részlet). A minta előkészítésekor a próbatesteket felületükkel egymással szembe fordítva rögzítettem, így került kialakításra a TEM preparátum.



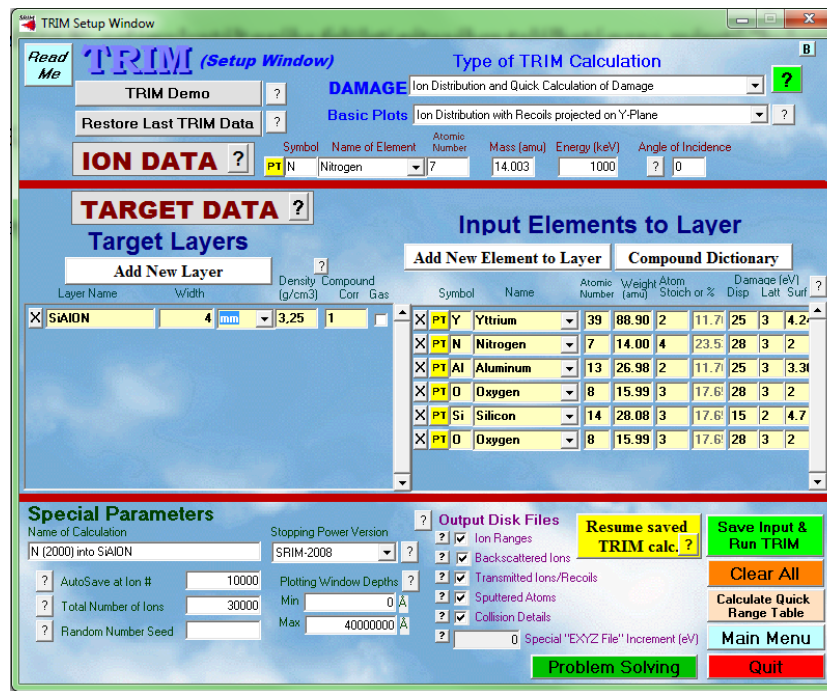
50. ábra. 2 MeV energiájú  $C^+$ -ionnal implantált próba felületi rétegében végbemenő szerkezeti változások transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele;  
 a) a szembefordított minták felületközeli rétegei a világos színű amorfizálódott sávokkal;  
 b) az amorf tartomány nagyított részlete; c) az amorf réteg és a kialakult nano-kristályos szerkezet.

Mindkét ionnal való implantálás esetén igaz, hogy a keletkezett amorf réteg feletti tartomány szerkezete is módosul, várhatóan hatással lesz a mintadarabok koptatásakor fellépő súrlódási viszonyokra és a kialakuló kopásfajta, a tribológiai viselkedésre.

### 5.2.3. Az atomi szintű szerkezetváltozások modellezése SRIM-program segítségével

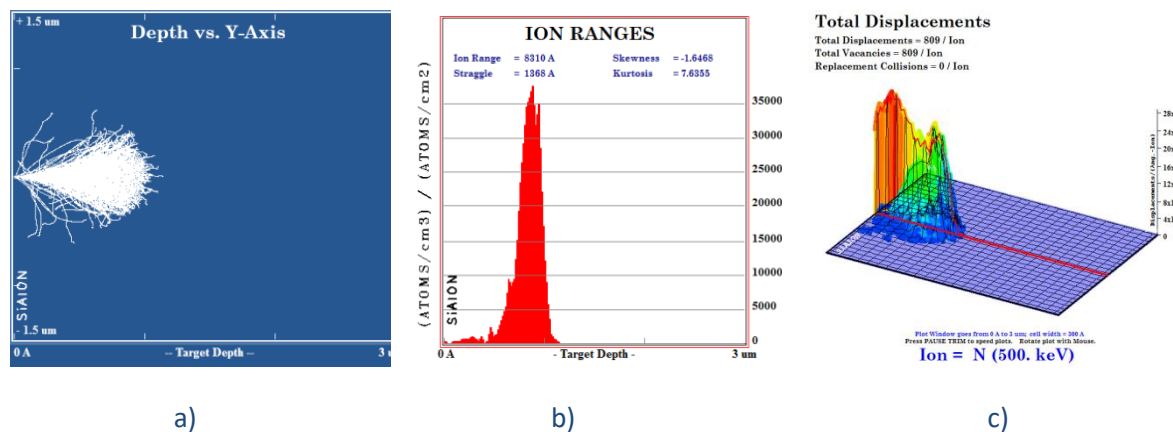
Az ion-implantált mintadarabokban lejátszódó különféle atomi szintű mozgások és amorfizációs folyamatok szemléltetése legegyszerűbben a SRIM-programmal lehetséges. A program működését és a segítségével meghatározható sajátosságokat a 2.6. fejezet ismertette. A továbbiakban a program alkalmazásával kapott eredményeket mutatom be. Az 51. ábra a program induló ablakát mutatja, itt állíthatók be a modellezni kívánt alapanyag, a bombázáshoz használt ion tulajdonságai, valamint a kezelés paraméterei.





51. ábra. A SRIM-programba betáplált adatok.

A szimuláció segítségével kapott különböző diagramok (52. ábra) nagyon jól szemléltetik az ion-implantáció során lejátszódó kaskád folyamatokat (52/a) az ionok behatolási mélységét (52/b) és az okozott károsodást, azaz az atomi elmozdulások számát és mértékét (52/c). A bemutatott diagramok vízszintes tengelyén az implantált anyag mélységét ábrázoljuk, a 0-pont jelenti a minta felületét, a függőleges tengely az a) képen a felület síkjába eső tetszőleges irányt, a b) képen a behatolt ionok számát ábrázolja.



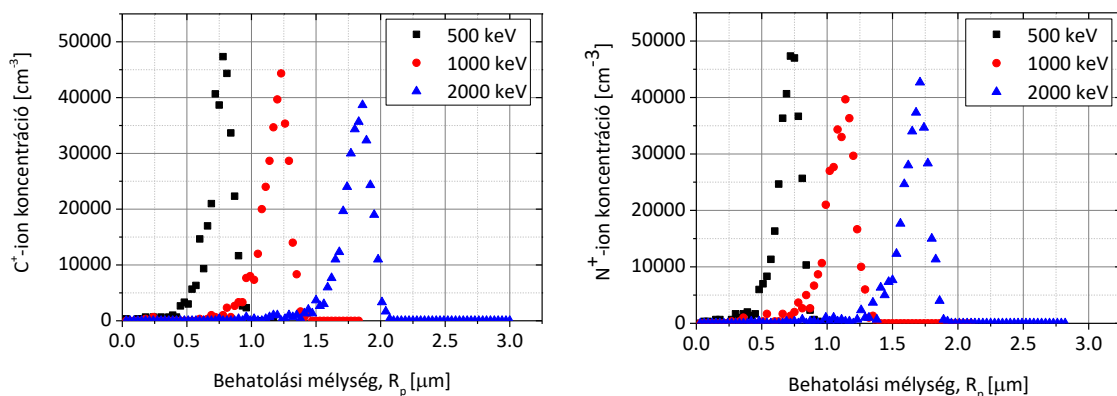
52. ábra. 0,5 MeV  $N^+$  ion implantáció során a  $Si_3N_4$  alapú kerámia felületi rétegében bekövetkező atomi mozgások modellezése SRIM-programmal.

A  $Si_3N_4$  alapú kerámiákban különböző ionokkal és energiával elvégzett implantációs események szimulációs eredményeit az 4. táblázat foglalja össze, míg az elérhető behatolási mélység SRIM program alapján becsült értékeit az 53. ábra mutatja.

4. táblázat. Különböző paraméterekkel elvégzett SRIM-szimulációk eredménye.

Ion	Implantálási energia, $E_i$ [MeV]	Behatolási mélység, $R_p$ , [ $\mu\text{m}$ ]	Ion szóródás, $\Delta R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]
C <sup>+</sup>	0,5	0,9	0,14
C <sup>+</sup>	1	1,41	0,16
C <sup>+</sup>	2	2,18	0,19
N <sup>+</sup>	0,5	0,83	0,14
N <sup>+</sup>	1	1,31	0,16
N <sup>+</sup>	2	2,00	0,17

Az ionok behatolási mélységének ismerete egyben képet ad arról, hogy mekkora hatótávolságra terjednek ki a felület alatt az ionok hatására bekövetkező mikroszerkezeti változások. Megállapítható, hogy a C<sup>+</sup> és N<sup>+</sup> ionok hatása között – abban a tekintetben, hogy milyen mélységig hatolnak be a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiába – nincs nagy eltérés. A modellezett behatolási mélység értékekből az is jól látszik, hogy míg a 0,5 MeV energiával végzett N<sup>+</sup>-implantáció során ez az érték  $0,83 \pm 0,14 \mu\text{m}$ -re adódott, addig a TEM felvételek alapján ez az érték  $0,7 \mu\text{m}$ , ami jó egyezést jelent.



53. ábra. A C<sup>+</sup> és N<sup>+</sup> ionokkal implantált Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia próbatestek ion-koncentrációja a behatolási mélység ( $R_p$ ) függvényében a SRIM programmal becsülve.

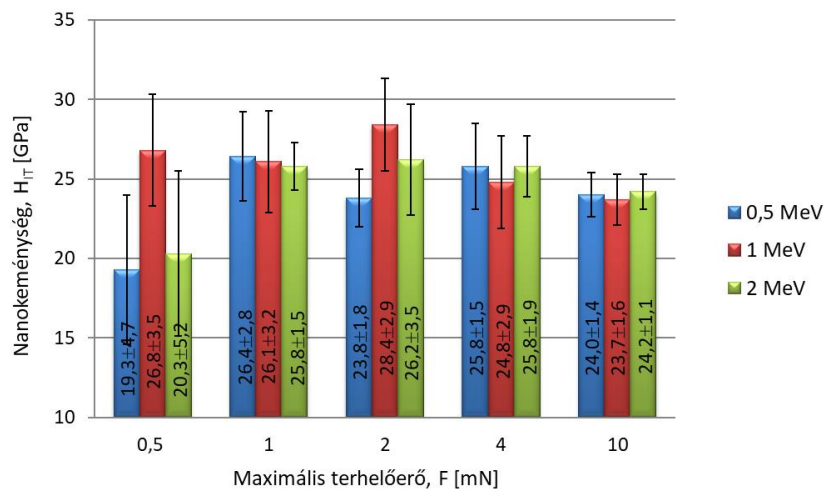
Ugyanígy, ha megnézzük a 2 MeV energiával végzett C<sup>+</sup>-implantált minta esetét, amíg a SRIM-programmal ez az érték  $2,18 \pm 0,19 \mu\text{m}$ , addig a transzmissziós elektronmikroszkóppal végzett mérés során  $2 \mu\text{m}$  az amorfizálódott réteg felülettől mért távolsága, ami szintén jó egyezést jelent.

A kétféle ionnal végzett implantálás között a fő különbség az ion alapanyagba való beépülésének módjában van, attól függően, hogy az ionok milyen kötéseket alakítanak ki az alapanyag atomjaival (lásd 5.2.2. fejezet).

#### 5.2.4. Nanokeményesség ( $H_{IT}$ ) és redukált modulus ( $E_r$ )

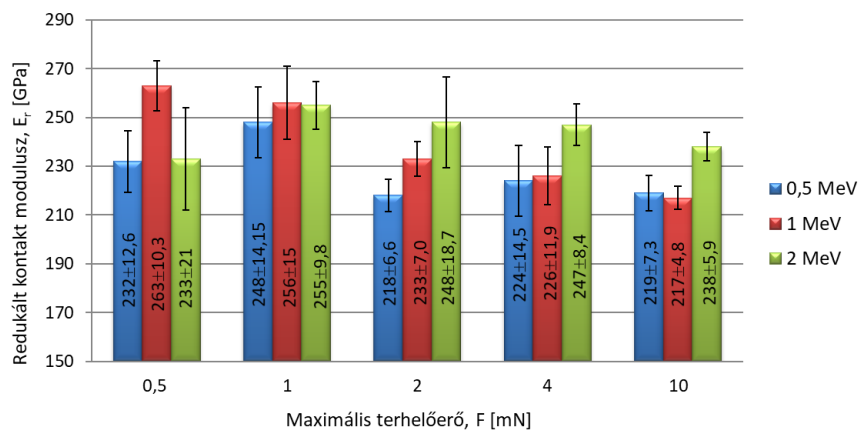
A nanokeményesség mérést különböző energiájú N<sup>+</sup>-ionokkal implantált mintákon végeztem el. A felület polírozott volt, az átlagos érdesség,  $R_a=0,017 \mu\text{m}$ , az egyenetlenség-magasság,  $R_z=0,121 \mu\text{m}$  és a maximális egyenetlenség,  $R_{max}=0,167 \mu\text{m}$  volt. A nanokeményesség értékeit az egyes implantációs energiák és terhelőerő függvényében az 54. ábra mutatja be. Az

ábrázolt értékek mintadarabonként 5-5 mérés átlagát képviselik (a részletes mérési eredményeket a 4. számú melléklet tartalmazza).



54. ábra. A  $N^+$ -implantált  $Si_3N_4$  alapú próbatestek nanokeménység ( $H_{IT}$ ) értékei.

Az 55. ábra ugyanezen minták redukált modulus értékeit ábrázolja, amelyeket ugyancsak a műszerezett keménységmérés során határoztam meg (4.2.4 fejezet).



55. ábra. A  $N^+$ -implantált  $Si_3N_4$  alapú próbatestek redukált modulus ( $E_r$ ) értékei.

A nanokeménység értékét tekintve az implantálási energia függvényében szisztematikus változás nem fedezhető fel, a 15 mérési esetből két kivételtől eltekintve a  $H_{IT}$  értéke közel hasonló volt, többnyire a 24÷26 GPa tartományban mozgott. A mért értékek variancia együtthatója minden implantálási csoportban 11-12% körüli érték volt.

Ugyanezen mérési eljárással meghatározva a redukált modulus ( $E_r$ ) értékét, az implantálási energia növelésével kismértékű, de egyértelmű növekedés látható. A redukált modulus értéke a terhelőerőtől függetlenül 0,5; 1 és 2 MeV implantálási energia esetén rendre átlagosan 228, 239 és 244 GPa volt. A variancia együttható értéke 3-7% között mozgott.

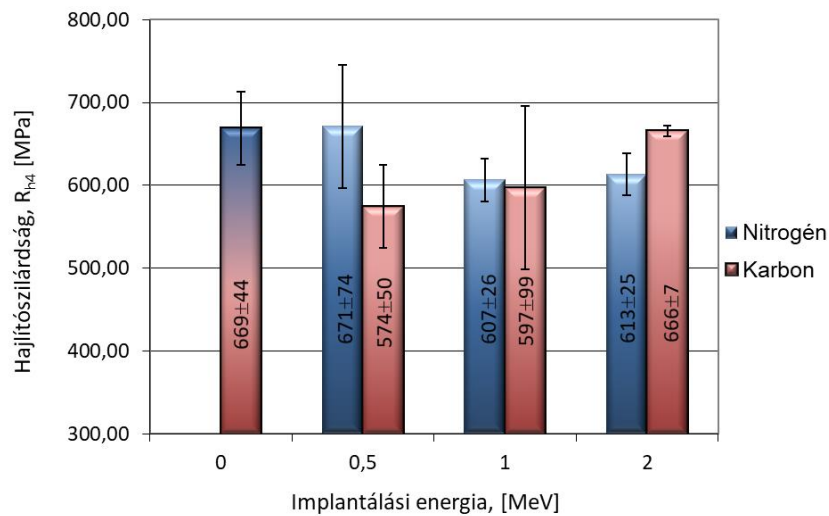
A mérés során lehetőségem volt a terhelőerő hatásának elemzésére is. Az 54. és 55. ábrákon bemutatott eredményeik alapján megállapítható, hogy  $F = 1-10$  mN tartományban a terhelőerő növelésével a mért keménység és modulus értékek jellemzően csökkennek. Ezt a tapasztalatot a mérési eredmények felhasználásakor mindig érdemes figyelembe venni.



A mérések során a szerszámbenyomódás maximális értéke a legnagyobb (10 mN) terheléskor a 0,5; 1 és 2 MeV implantálási energiákhoz tartozóan,  $160 \pm 4,2$ ;  $161 \pm 4,5$  és  $156 \pm 2,8$  nm volt. Ezek az értékek az amorf réteg mélységéhez viszonyítva az egyes esetekben mintegy 30; 15 és 10 %-os mélységű benyomódást képviselnek, tehát a módosított anyagszerkezetnek a felülettől mérve ekkora hányadát jellemzik.

#### 5.2.5. Hajlítószilárdság ( $R_{h4}$ )

Az ion-implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák hajlítószilárdság értékei az 56. ábrán láthatók. A négyponthas hajlítóvizsgálatot az alkalmazott igen költséges felületkezelési eljárás miatt mindösszesen 3-3 db próbatesten végeztem el, az ezekből számított átlagokat mutatja a diagram (a részletes mérési eredményeket az 5. számú melléklet tartalmazza).



56. ábra.  $\text{C}^+$  és  $\text{N}^+$  implantált minták hajlítószilárdsága.

Megállapítható, hogy az ion-implantáció hatására minden esetben csökkent a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia szilárdsága. Ez a csökkenés a  $\text{C}^+$ -implantáció esetén nagyobb volt, ahol a legnagyobb mértékű (15%-os) csökkenést a 0,5 MeV energiával kezelt próbatest esetén tapasztaltam, míg a  $\text{N}^+$ -implantálás után a szilárdság legnagyobb (9%-os) mértékben az 1 MeV energiával kezelt mintán csökkent. BALÁZSI és kutatócsoportja hasonló mérésorozatot hajtott végre ion-implantált mintákon [120], amelynek során hasonló szilárdságcsökkenést tapasztaltak, de szerkezeti magyarázatot akkor még nem sikerült adni a jelenségre.

Az általam vizsgált  $\text{N}^+$  és  $\text{C}^+$  ionokkal implantált minták esetében a szilárdságcsökkenés szerkezeti okának magyarázata a bemutatott SEM, TEM és SAED mérések és a szakirodalomban talált információk [118, 119] alapján az alábbiak szerint valószínűsíthetők:

- Mindkét típusú implantáció a felületi réteg kristályos szerkezetét módosította, emellett amorf réteget hozott létre. A pórusok feszültséggyűjtő hatása, valamint az amorfizáció révén lazábbá váló szerkezetben a kémiai kötések gyengülése a szilárdság csökkenését okozhatja.
- Ezen túlmenően a  $\text{N}^+$  implantáció esetén kialakuló nanobuborékok és a felületi rétegben feltehetően ennek hatására kialakuló nyomó maradó feszültségek a szilárdság szempontjából kedvezőtlen változásokat némileg kompenzáltak. Ezek a maradó feszültségek a buborékok méretével fordítottan arányosak [118], azaz

kisebb energiájú implantáció során nagyobbak, ami megmagyarázhatja a növekvő energiájú implantáláskor egyre csökkenő szilárdságot.

- C<sup>+</sup> implantáció esetén viszont a kis energiájú implantáláskor nagyobb mértékben alakulhat ki a felületi rétegben N<sub>n</sub> SiC<sub>4-n</sub> típusú átmeneti fázis, amely feltehetően gyengíti a kerámiát, míg a nagyobb energiájú C<sup>+</sup> implantációk során a N elporlasztódása miatt C-ban gazdagabb felületi réteg alakul ki, ami miatt több C–Si, illetve C–C kötés jöhet létre, ami előnyösebb lehet a szilárdság szempontjából.

### 5.3. Előkísérletek: A vizsgálati körülmények hatása a kopási viselkedésre

A tribológiai vizsgálatok célja elsődlegesen az alkalmazott felület- és térfogatomódosító kezelések hatásának kimutatása volt. Ennek megfelelően választottam meg a mérési beállításokat. Így a teljes térfogatban utóhőkezelt minták koptatását, amelyeknél az anyagszerkezet módosítás nemcsak a felületet érintette, a kiinduló paraméterekkel, azaz nagyobb erővel (F=10 N) és ciklusszámmal (n=10.000) végeztem. Mivel az alkalmazott ion-implantáció egy olyan felületkezelés volt, ami a felületi rétegnek csak egy nagyon kis vastagságú részét érintette (mélység < 1 μm), a terhelőerőt és a ciklusszámot csökkentettem, keresve azokat az optimális értékeket, amelyekkel a vizsgálatot végrehajtva a legjobban tudom jellemezni az adott anyagot.

A környezeti paraméterek közül a szilícium-nitrid kerámiák kopási viselkedésére a legérdekesebb és talán a legjelentősebb hatást a relatív páratartalom változása gyakorolja, így ennek vizsgálatát fontos célnak tekintettem a kezeletlen minták esetében.

A különböző méréssorozatok vizsgálati paramétereit az 5. táblázat tartalmazza, amelyből látható, a legtöbb vizsgálati paraméter (súrlódópár, vizsgálati anyag, koptatási úthossz, koptatási sebesség, azaz frekvencia, hőmérséklet) értéke állandó volt, míg azok a tényezők (páratartalom, normál irányú terhelőerő, ciklusszám), amelyek hatását elemezni kívántam, többféle értéket vettek fel a vizsgálatok során. A terhelőerő és a ciklusszám értékek a vizsgált minta kezelési állapota szerint is eltérőek voltak: a teljes térfogatban kezelt minták esetén intenzívebb, míg az ion-implantált minták esetében enyhébb, célszerűen csak a felületi rétegre kiterjedő kopást okozó értékekkel, amelyeket az említett előkísérletek segítségével határoztam meg.

5. táblázat. A kopásvizsgálat során tanulmányozott paraméterek a vizsgált hatás függvényében.

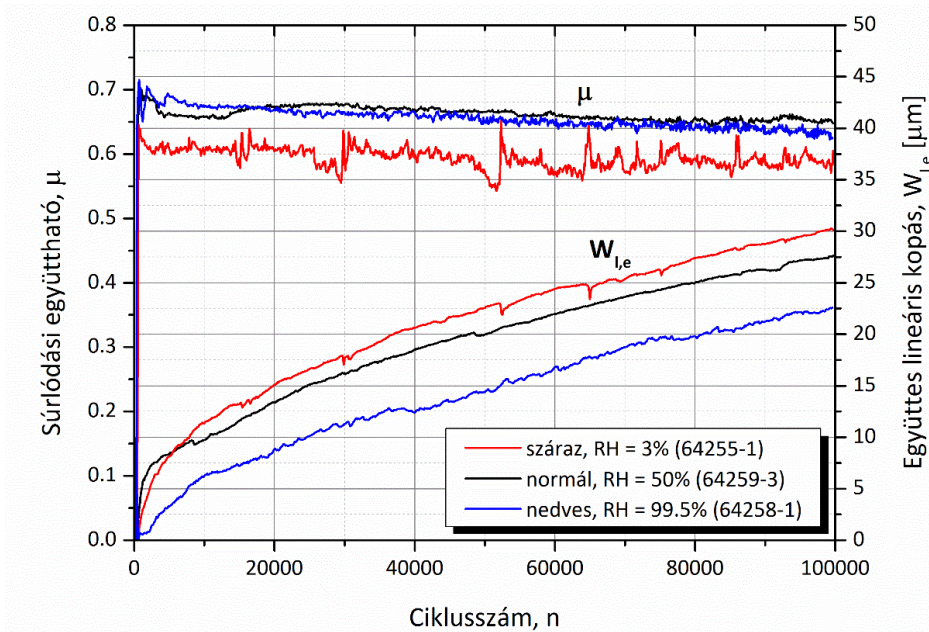
A kopásvizsgálat paramétere	A VIZSGÁLT HATÁS				
	Relatív páratartalom	Terhelőerő	Ciklusszám	Hőkezelés	Ion-implantáció
Terhelőerő, F <sub>n</sub> [N]	10	2; 5	5	10	5
Ciklusszám, n [10 <sup>3</sup> ]	100	50	30; 50; 100	100	50
Relatív páratartalom, R <sub>h</sub> [%]	3; 50; 99,5	50			
Súrlódópár (golyó)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (NBD200)				
Vizsgálati minta anyaga	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> alapú kerámia				
Koptatási hossz, Δx [mm]	0,2				
Frekvencia, ν [Hz]	20				
Hőmérséklet, T [°C]	24				

A szerszám  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (NBD200) anyagú golyó, szinterelési adalékanyagként  $\text{MgO}$  – ot használtak, sűrűsége  $3,16 \text{ g/cm}^3$  és a hajlítási szilárdsága nagyobb, mint  $900 \text{ MPa}$ . Az egy-egy anyagra meghatározott kopási mérőszámok csak az adott vizsgálati körülmények között érvényesek, tehát nem beszélhetünk anyagi jellemzőről, csak az adott tribológiai rendszerre érvényes mérőszámokról. Ha megváltoztatom valamelyik környezeti tényezőt vagy vizsgálati paramétert, akkor nemcsak a vizsgált anyag kopási együtthatója fog megváltozni, hanem – ami talán fontosabb – az anyagpárosítás tribológiai viselkedésében is mutatkoznak majd eltérések. Célom volt ennek a mérésorozatnak a megvalósításával, hogy a hasonló anyagokra vonatkozóan az irodalomban talált információkat alátámasszam, illetve új összefüggéseket találjak az általam használt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia- $\text{Si}_3\text{N}_4$  anyagpárosítás tribológiai viselkedésének jellemzésére.

### 5.3.1. Relatív páratartalom

A szilícium-nitrid kerámiák jellemző kopásformája vízmentes környezetben az abrazív kopás, míg víz jelenlétében koptatva felületükön a súrlódást és kopást jelentősen csökkentő tribofilm képződik (2.4.3. fejezet). Ennek a jelenségnek az elemzése céljából a vizsgálatokat  $\text{RH} = 3, 50$  és  $99,5\%$  relatív páratartalom mellett végeztem. A vizsgálati paramétereket az 5. táblázat tartalmazza.

A mérés során felvett diagramok az 57. ábrán láthatók. Az összehasonlítás alapjául szolgáló súrlódási együttható értékét a kopási úthossz második felén mért értékek átlagából határoztam meg. A súrlódási együttható értékei a különböző páratartalom mellett végzett kísérletek során nem mutattak nagy változást,  $\mu = 0,59 \div 0,67$  tartományban mozogtak, csupán csak az alacsony páratartalom mellett mutatkozott a súrlódási együttható görbében ingadozás, ami az abrazív kopási mechanizmus jól felismerhető jele.



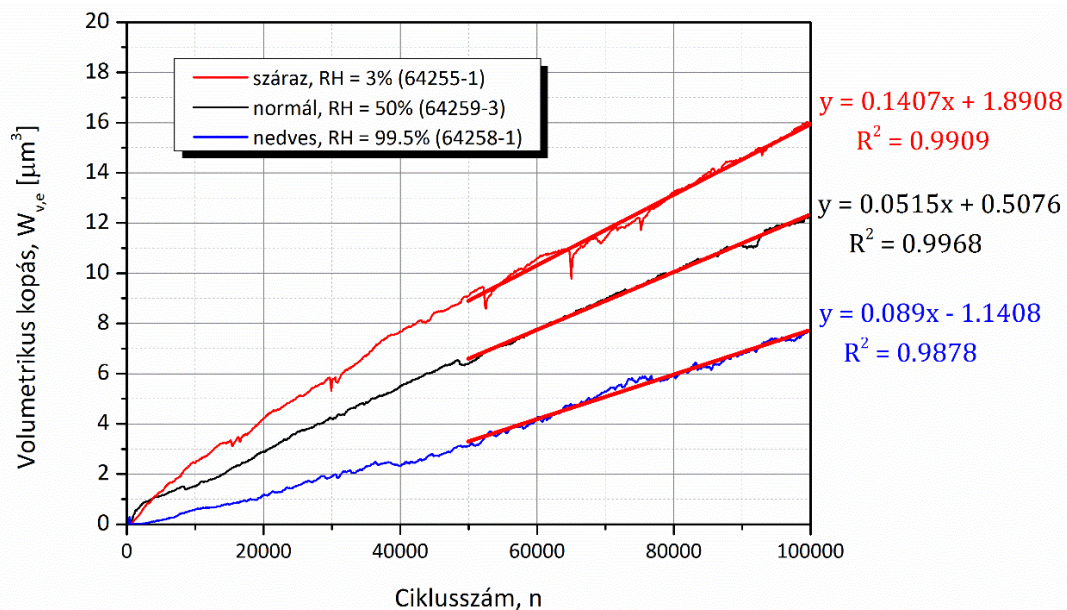
57. ábra. A környezeti közeg páratartalmának hatása a súrlódási együtthatóra, illetve a szerszám és próbatest együttes lineáris kopására.

A súrlódási együttható görbék jellege is fontos információkat hordoz. A legkisebb (3%) relatív páratartalmú közegben végezve a koptatást a súrlódási együttható értéke a koptatási út második felében, az állandósult szakaszon közel vízszintes átlagérték körül

ingadozik, míg a nagyobb nedvességtartalmú közegek jelenlétében folyamatosan csökkenő tendenciát mutat, ami kimondottan a tribofilm képződésre utaló, egyfajta kenési állapot kialakulását tükröző jelenség [121].

A lineáris kopás értékét mind a szerszám ( $W_{l,g}$ ), mind a minta ( $W_{l,m}$ ) esetén meghatároztam. A kettő összege adja a rendszer (együttes) lineáris kopását ( $W_{l,e}$ ), amit a kopási együttható vizsgálatánál veszünk figyelembe, a 4.3.1. fejezetben leírtak szerint.

A térfogati kopást a minta esetén profilometriai vizsgálattal kapott kopási keresztmetszetet felhasználva geometriai összefüggésekkel számoljuk ki, míg a szerszám esetén a lekopott terület kontúrjának mikroszkópos mérése és a hiányzó gömbsüveg térfogatának kiszámítása útján határozzuk meg. A teljes rendszerre (szerszám és a minta együttesen) kapott értékeket mutatja az 58. ábra.



58. ábra. Térfogati kopás a különböző páratartalmú közegben vizsgált próbatestekre.

A diagramból jól látszik az alacsony (3%) relatív páratartalom mellett jelentkező nagy kopási anyagvesztés, amiből arra következtethetünk, hogy a lejátszódó kopási mechanizmus elsősorban abrázív, amelynek során a letöredező szemcsék okozhatnak nagyobb kopást. 50% páratartalom felett egy másik mechanizmus, a tribokémiai kopás megjelenik, amelynek során a levegő víztartalmával reakcióba lépő mintadarab a kopásnyomban tribofilmet hoz létre, ami a kopás csökkenését eredményezi. Rendkívül nagy páratartalmú (99,5 %) közegben a kopási anyagvesztés még tovább csökken, jelezve a tribokémiai folyamat hatékonyságának növekedését. A görbékre illesztett egyenes illusztrálja, hogy a kopási tulajdonságok biztonsággal előrejelezhetők a vizsgált minták esetén, körülbelül 40.000 ciklus után a kopási viselkedés már beáll egy jól prognosztizálható értékre, amelyet a megadott összefüggésekkel is kiszámolhatunk.

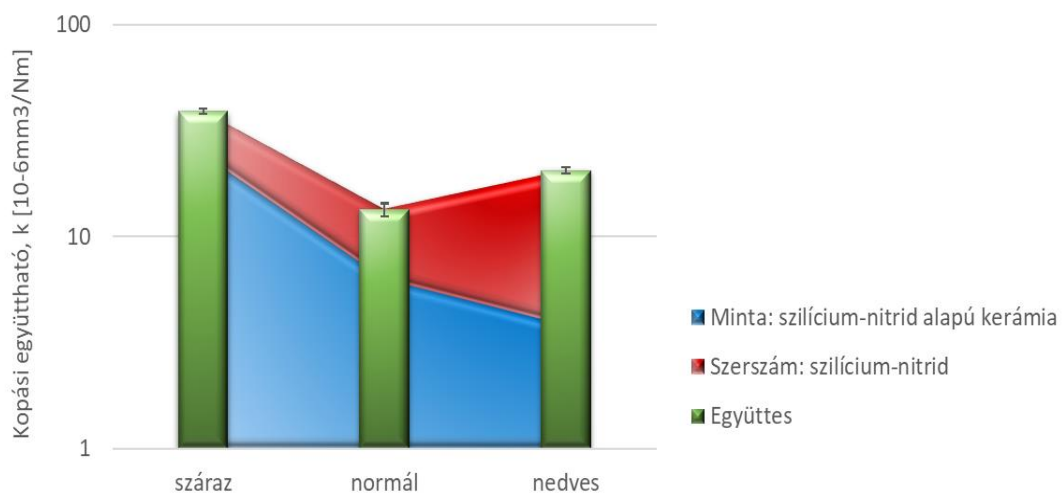
A páratartalom hatásának vizsgálatára irányuló kopási mérésorozat eredményeit, azaz a keresztmetszeti kopást ( $W_{pl}$ ), a térfogati kopást a szerszámra ( $W_{v,g}$ ), a mintára ( $W_{v,m}$ ) és az együttes térfogati kopást ( $W_{v,e}$ ), valamint a kopási sebességet a szerszámra ( $k_g$ ), a mintára ( $k_m$ ) és az együttes kopási sebességet ( $k$ ), illetve a súrlódási együtthatót ( $\mu$ ) a 6. táblázat tartalmazza.



6. táblázat. A különböző relatív páratartalmú közegben végzett kopásvizsgálatok eredményei ( $F=10\text{ N}$ ,  $n=100000$ ,  $\Delta x=0,2\text{ mm}$ ,  $f=20\text{ Hz}$ ,  $T=24\text{ °C}$ ).

RH	$W_{pl}$	$W_{v,g}$	$W_{v,m}$	$W_v$	$k_g$	$k_m$	$k$	$\mu$
%	$\mu\text{m}^2$	$10^{-6}\text{ mm}^3$			$10^{-6}\text{ mm}^3/\text{Nm}$			-
3	12020	5827	9813	15639	14,57	24,53	39,10	0,59
50	3710	2821	2559	5380	7,05	6,40	13,45	0,67
99,5	2107	6684	1542	8226	16,71	3,85	20,56	0,66

Az eredményeket szemléletes módon az 59. ábra jeleníti meg, ahol jól megfigyelhető a szerszám és a mintadarab eltérő kopási viselkedése a különböző koptatási közegekben.



59. ábra. A relatív páratartalom hatása a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  minta–  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó súrlódópár egyedi, valamint együttes kopási együtthatójára.

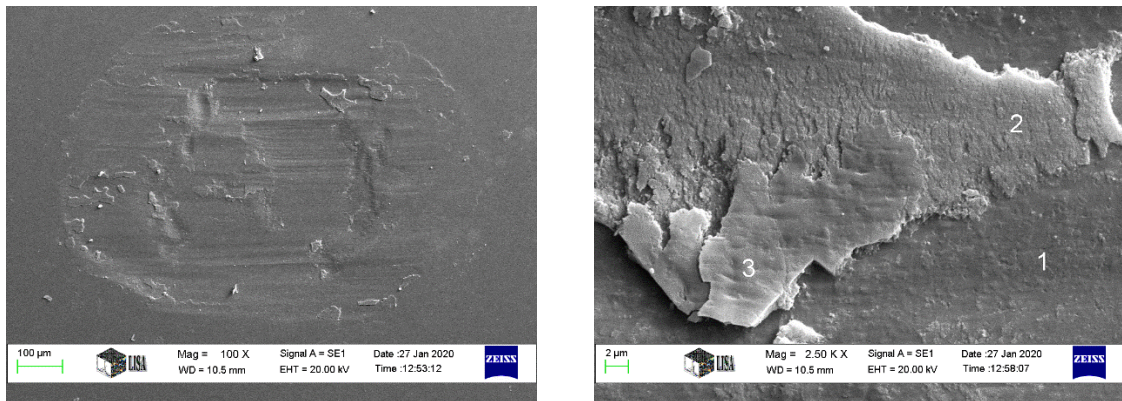
Az eredményekből jól látszik, hogy a száraz (3%) koptatás eredményezte a legnagyobb kikopott térfogatot és kopási sebességet is, ami az abrazív kopási módból egyértelműen adódik. Normál páratartalom (50%) mellett a szerszám és a minta is hasonlóan kis mértékben kopott, ez adja az együttes kopás alacsony értékét, ebben szerepet játszik a tribokémiai kopás.

Magas (99,5%) páratartalmú közegben a szerszámnál jóval nagyobb kikopott anyagmennyiség volt megfigyelhető a mintához képest, így az együttes kopásnál is magasabb értéket kapunk, mint normál páratartalmú levegőn végzett vizsgálatkor.

Ennek magyarázata lehet a súrlódópár eltérő anyagösszetétele – vagyis, hogy a minta anyaga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  szinterelési adalékanyagot, míg a szerszám  $\text{MgO}$ -t tartalmaz –, ami miatt a szilícium-hidroxid tartalmú tribofilm mellett más vegyületek is képződnek, ami adhezív kopást is eredményezhet [121]. A próbatest tribokémiai kopásának részletesebb feltárása további anyagszerkezeti vizsgálatokkal lehetséges.

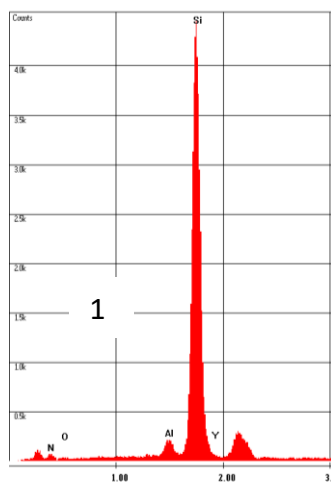
Az 60. ábra bal felső felvétele az 50% relatív páratartalom mellett végzett tribológiai vizsgálat utáni kopásnyom pásztázó elektronmikroszkópos felvételét mutatja, mellette jobbra a kopásnyom egy olyan területét nagyítottam ki, ahol jól megfigyelhető a magasabb páratartalomra jellemző tribofilm képződés a megnövekedett oxid tartalommal. Ezt EDS mérésekkel is igazoltuk, ami a felvétel három számozott területén történt. Jól

megfigyelhető, hogy egy tribofilm minél több ciklus során gyűrődött, illetve kenődött el a kopásnyomban, annál nagyobb lesz a réteg oxigén tartalma.

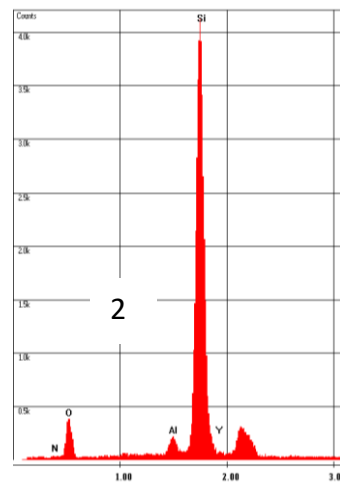


a)

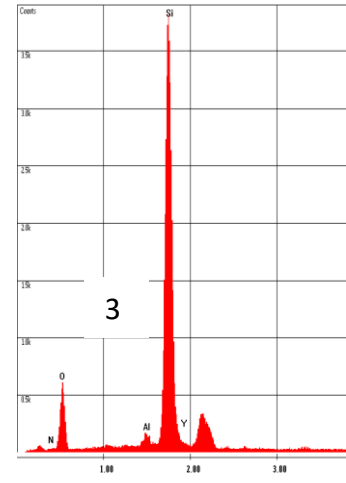
b)



c)



d)



e)

60. ábra. A kopásnyom morfológiája kisebb (a) és nagyobb (b) nagyításban, valamint a b) felvétel 1, 2 és 3 jelű pontjában felvett EDS spektrumok, rendre (c), (d) és (e) 50% relatív páratartalom esetén; 1-es terület: a minta koptatott felszíne a levált tribofilm alatt; 2-es terület: vékonyabb tribofilmmel fedett tartomány; 3-as terület: vastagabb tribofilmmel fedett kopásnyom.

A kapott eredmények összhangban vannak az irodalmi adatokkal és kiegészítik azokat a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú anyagpárosításra jellemző értékekkel és jellemző kopási mechanizmussal az adott paraméterekkel végzett fretting típusú koptatáskor [122].

### 5.3.2. Terhelőerő és ciklusszám

A vizsgálati paraméterek közül a terhelőerő és a ciklusszám változásának hatását tanulmányoztam a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$  anyagpárosítás kopási viselkedésére vonatkozóan. Az alkalmazott paramétereket a 5. táblázat tartalmazza. Könnyű belátni, hogy abban az esetben, ha a kopásvizsgálatok során csökkentem az alkalmazott terhelőerőt, vagy lerövidítem a vizsgálati időt (a ciklusszám csökkentésével) a kikoptatott anyagterfogat kisebb lesz. Sokkal érdekesebb megfigyelni a mérések alatt lejátszódó kopási

mechanizmusokat, ami sok esetben beszédesebb információ az anyagpárosítás tribológiai viselkedése tekintetében.

A számszerű eredményeket a terhelőerő változtatása esetére a 7. táblázat, a ciklusszám változtatása esetére a 8. táblázat tartalmazza a kopási sebességgel ( $k_s$ ), illetve kopási együtthatóval ( $k$ ) a térfogati kopással ( $W_v$ ) és a súrlódási együtthatóval ( $\mu$ ).

7. táblázat. Terhelőerő változtatásának hatása a kopási jellemzőkre ( $n=50000$ ,  $RH=50\%$ ,  $\Delta x=0,2$  mm,  $f=20$  Hz,  $T=24$  °C).

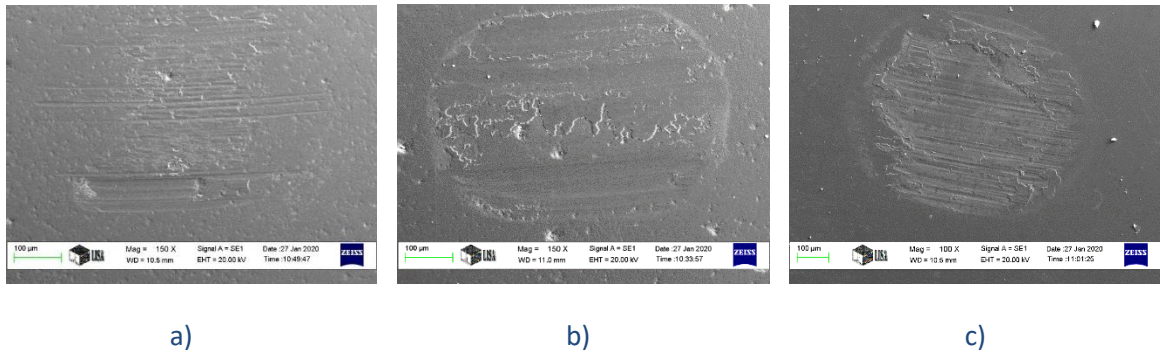
Kezelési állapot	$F_n$	$W_{v,g}$	$W_{v,m}$	$W_{v,e}$	$k_{s,g}$	$k_{s,m}$	$k_{s,e}$	$\mu$
	N	$10^{-6}$ mm <sup>3</sup>			$10^{-6}$ mm <sup>3</sup> /m			
kezeletlen	2	457,89	27,53	485,42	22,89	0,14	23,03	0,41
	5	933,14	151,72	1084,85	46,66	0,30	46,96	0,65
0,5 MeV N <sup>+</sup>	2	413,26	13,02	426,28	20,66	0,07	20,73	0,46
	5	645,63	212,56	858,19	32,28	0,43	32,71	0,6

A terhelőerő hatásának vizsgálatok a tribológiai tulajdonságok jellemzésére a kopási sebességet ( $k_s$ ) használtam, ami a kikopott térfogat kopási úthosszra vonatkoztatott fajlagos értékét adja meg (4.3.1. fejezet). A terhelőerő, illetve a ciklusszám csökkentésével másik célom volt az implantált próbák mérésénél azt az optimális paramétert megtalálni, ahol a leginkább megfigyelhető a létrejövő amorf réteg hatása az eredeti Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia tribológiai viselkedésére, ezért végeztem el ezeket a méréseket kezeletlen- és implantált mintákon is. A 7. táblázatban a vizsgált változó (terhelőerő) értékei mellett szerepelnek a kezelési állapotra, és ahol az releváns, az implantáció során alkalmazott energiára és ionra vonatkozó információk. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az alkalmazott paraméterek mellett a terhelőerőnek egyértelműen van hatása a súrlódási együtthatóra is. Ahogyan az várható, a terhelőerő növelésével a kikopott anyagterfogat is megnő, mind a kezeletlen, mind az implantált próba esetén, mindkét esetben nagyjából kétszeresére az együttes kikopott térfogat tekintetében, ami nyilvánvalóan igaz a kikopott térfogattól származtatott kopási sebességre is.

Ha külön-külön megvizsgáljuk a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia minta és a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> szerszám kopási viselkedését, láthatjuk, hogy amíg a szerszám kikopott térfogata a kétszerese, illetve másfélszerese lett 5 N terhelőerő alkalmazásakor a 2 N terhelőerővel végzett koptatáshoz képest a kezeletlen és az implantált mintán végzett mérés során, addig a mintára vonatkozóan ezek a szorzók 5x-ösre és 16x-osra adódtak. Ez a nagy különbség a nagyobb terhelőerő hatására kialakuló nagyobb nyírófeszültségre utal, a kialakuló nyomás hatására az abrazív mechanizmus jobban érvényesül, mint az adhezív mechanizmus, így a szemcsék által okozott barázdálódás, és ezzel együtt a kikoptatott térfogat is nagyobb lesz. A 61. ábra mutatja a különböző terhelőerővel végzett kopási vizsgálat után a mintákon lévő kopásnyomok pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit. Az a) felvétel a 2 N-nal végzett mérések eredményeként, a b) felvétel az 5 N terhelőerővel végzett vizsgálatok eredményeként létrejött nyom, míg a c) ábrán egy 10 N terhelőerővel készített nyom látható. A 2 N terhelőerővel végzett mérések során abrazív kopási mechanizmus lépett fel, ezt jól mutatják a kialakult barázdák a kopásnyomban. A megnövelt terhelőerő (5 N) hatására a felületi rétegben intenzívebbé váló mechano-kémiai hatások, és ennek



következtében fellépő erőteljesebb triboemisszió eredményeként már a tribokémiai hatások is érvényesülnek, ennek megfelelően alakult ki a kopásnyomban a tribofilm, aminek képződése a terhelőerő további növelésekor (10 N) fokozódott. A nagyobb terhelés ugyanakkor a tribofilm erőteljesebb sérüléséhez, leválásához, illetve törmelék képződéshez vezetett, vagyis a különböző kopási mechanizmusok kombináltan léptek fel (barázdálódás, tribofilm képződés, képlékeny alakváltozás és delamináció).



61. ábra. Kopásnyom pásztázó elektronmikroszkópos felvétele a 2 N (a), 5 N (b) és 10 N (c) terhelőerővel végzett mérések után a vizsgált kezeletlen mintadarabokon ( $n=50000$ ,  $RH=50\%$ ,  $\Delta x=0,2$  mm,  $f=20$  Hz,  $T=24$  °C).

A kapott eredmények alapján az ion-implantáció hatásának vizsgálatához az általam választott optimális terhelőerő értékét 5 N-ban határoztam meg, amivel a  $Si_3N_4 - Si_3N_4$  alapú anyagpárosítás a legjobban jellemezhető a tribológiai viselkedésüket figyelembe véve.

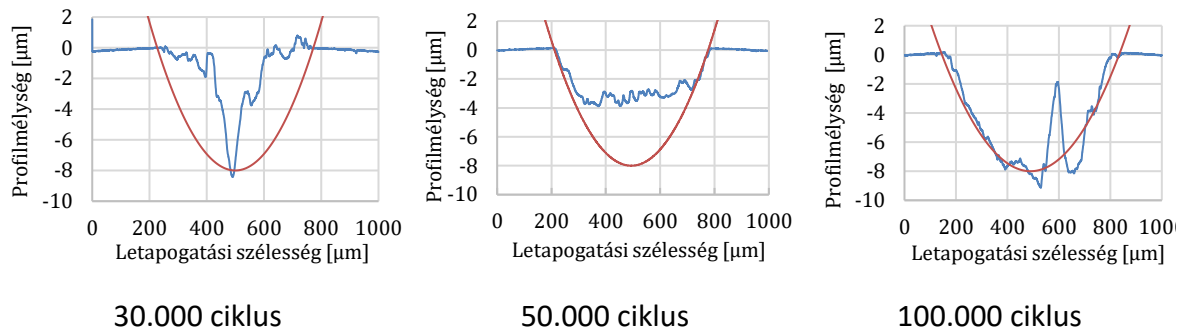
A ciklusszám változtatása nem volt számottevő hatással a súrlódási együtthatóra, az értékek minden esetben 0,58 és 0,65 közé estek (8. táblázat).

8. táblázat. A ciklusszám változtatásának hatása a kopási jellemzőkre ( $F=5$  N,  $RH=50\%$ ,  $\Delta x=0,2$  mm,  $f=20$  Hz,  $T=24$  °C).

Kezelési állapot	n	$W_{v,g}$	$W_{v,m}$	$W_{v,e}$	$k_g$	$k_m$	$k_e$	$\mu$
	$10^3$	$10^{-6} \text{ mm}^3$			$10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$			-
0,5 MeV $C^+$	30	420,48	158,61	579,10	7,01	2,64	9,65	0,61
0,5 MeV $C^+$	50	709,78	365,27	1075,04	7,10	3,65	10,75	0,58
1 MeV $C^+$	30	403,32	411,00	814,32	6,72	6,85	13,57	0,63
1 MeV $C^+$	50	614,86	426,07	1040,94	6,15	4,26	10,41	0,58
2 MeV $C^+$	30	428,13	486,29	914,42	7,14	8,10	15,24	0,65
2 MeV $C^+$	50	618,68	1032,98	1651,66	6,19	10,33	16,52	0,65

Mint ahogyan a terhelőerő hatásának vizsgálatokor, a különböző ciklusszámmal végzett mérések kiértékelésénél is találkozunk azzal a problémával, miszerint a kopási együttható értékét olyan összefüggéssel határozzuk meg, ami a változtatott paramétert tartalmazza. Ebben az esetben a kikoptatott anyagterefogat szerint hasonlítottam össze a különböző eredményeket, különös tekintettel a kialakult kopási mechanizmusokra. A 62. ábrán a 2 MeV  $C^+$ -ionnal implantált minták kopásnyomainak profilgörbéi láthatók. Az implantálásakor létrejött amorf réteg körülbelül 1,5  $\mu\text{m}$  mélységben helyezkedik el a felület alatt, de a felület és az amorf réteg között is módosult az anyag szerkezete, tehát hatással lesz a kopási tulajdonságokra. Látható, hogy a 30.000 ciklussal végzett mérés során a kopás

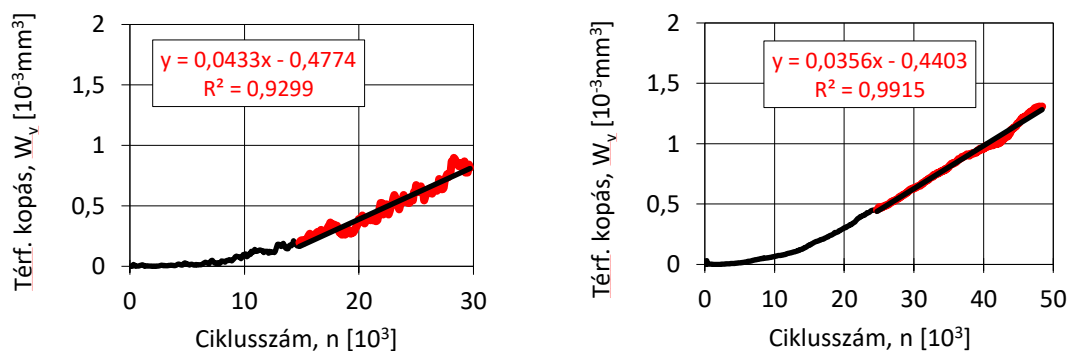
nagyrészt az amorf rétegben játszódtott le, az abrazív szemcsék miatt kialakult egy-egy mélyebb árok, mindezzel együtt ebben az esetben volt a térfogati kopás értékeknek a legnagyobb a szórása, a leolvasásból adódó pontatlanságok miatt.



62. ábra. Különböző ciklusszámmal végzett koptatási vizsgálatok profilgörbéi (2 MeV  $C^+$ -ionnal implantált,  $F=5$  N,  $RH=50\%$ ,  $\Delta x=0,2$  mm,  $f=20$  Hz,  $T=24$  °C).

Ha a 8. táblázat számszerű értékeit nézzük, akkor a 0,5 MeV energiával és  $C^+$ -ionnal végzett implantációt követően a 30.000 ciklusszámmal végzett vizsgálatnak a mintára vonatkozó eredményeinél láthatunk egy kiugróan alacsony értéket ( $158,61 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ ), ami a többi esetben nem jellemző, illetve a 2 MeV energiával implantált minta esetén pedig kiugróan magas értéket ( $1032,98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ ) kapunk az 50.000 ciklusszámmal végzett méréseket összehasonlítva. Az első esetben a kopási károsodás az implantált rétegben zajlott le (1  $\mu\text{m}$  mélységig), míg a mikroszerkezetnek a nagyenergiájú implantáció során bekövetkezett nagymértékű átalakulása miatt a hosszabb koptatás során jobban érvényesült az abrazív kopási mechanizmus, így a koptatás során túllépjük a 2  $\mu\text{m}$ -es implantált réteget, vagyis a kezeletlen anyagrész kopása is befolyásolja az eredményeket, ezért jóval nagyobbra adódott a kikoptatott térfogat.

A 63. ábra a különböző ciklusszámmal végzett mérések során felvett térfogati kopás görbéket mutatja. A két görbe között az egyik szembetűnő különbség az értékek becslésének megbízhatósága, azaz az  $R^2$  értéke. A mérés második felében felvett görbére illesztett egyenes megmutatja, hogy míg a két görbe jellege hasonló (mindkét esetben kb. 8.000 ciklus után kezdett el intenzíven növekedni a kopás mértéke), addig a hosszabb koptatási idő megbízhatóbb eredményt ad a próbatest kikoptatott térfogatát illetően [123].



63. ábra. 2 MeV energiával,  $C^+$ -ionnal implantált minta 30.000 és 50.000 ciklusszámmal végzett vizsgálata során kapott térfogati kopás görbéje ( $F=5$  N,  $RH=50\%$ ,  $\Delta x=0,2$  mm,  $f=20$  Hz,  $T=24$  °C).

Ez az ábra is jól szemlélteti a próbatest térfogati kopás értékének alakulását a koptatás közben, az implantált réteg átlépése után meredeken nőtt a kikoptatott térfogat. A szerszámon jelentkező kopás mértéke mindhárom mintánál ugyanolyan mértékű volt a ciklusszám növekedésével arányos mértékben. Az előbb említett esetben (2 MeV C<sup>+</sup>) csak a mintán tapasztaltam a kikoptatott anyag jelentős csökkenését a ciklusszám csökkentésével.

*A vizsgálatokból megállapítottam, hogy a teljes térfogatában hőkezelt mintadarabok esetén a koptatást addig kell folytatni, amíg kialakul az állandósult kopás szakasza, jelen esetben ez  $F = 10\text{ N}$  és  $n = 100000$ . A felületkezelt próbatestek esetén viszont mindig figyelembe kell venni a kezelésben érintett felületi réteg vastagságát és azt az optimális terhelőerő – ciklusszám együttest kell kiválasztanunk, ami során a kopás nagyrészt a kezelt felületi rétegben zajlik le, természetesen az alkatrész alkalmazási körét is tekintetbe véve. A megfelelő terhelőerő és ciklusszám értékét ezért minden esetben előkísérletek alapján határozzuk meg.*

#### **5.4. Célkísérletek: A hőkezelt minták tribológiai vizsgálata**

PhD kutatásaim egyik célkitűzése annak vizsgálata volt, hogy az általam tanulmányozott – kopásnak kitett mérnöki szerkezetekben elterjedten használt – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák kopással szembeni ellenállása javítható-e az anyag teljes térfogatára kiterjedő hőkezeléssel?

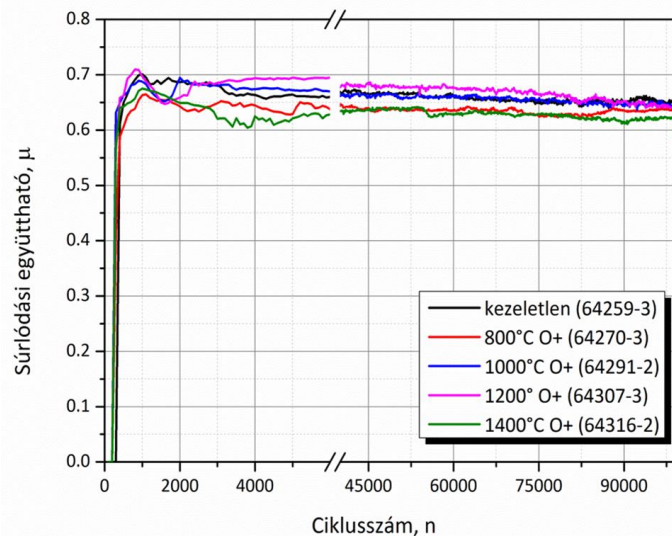
Ennek érdekében a mintákat oxigén atmoszférában négy különböző –  $T = 800, 1000, 1200$  és  $1400\text{ °C}$  hőmérsékleten,  $t = 50$  óráig tartó hőkezelésnek vettem alá, majd azokon a tribológiai viselkedés tanulmányozása céljából a korábbiakban ismertetett nagyfrekvenciás fretting típusú kopásvizsgálatokat hajtottam végre. A hőkezelt mintákon végzett kopásvizsgálatokat  $F_n = 10\text{ N}$  terhelőerővel,  $n = 100.000$  ciklusszámmal,  $R_h = 50\%$  relatív páratartalommal,  $\nu = 20\text{ Hz}$  frekvenciával és  $T = 24\text{ °C}$  hőmérsékleten végeztem. Minden egyes triborendszerben 1-1 mintán 3-3 mérést végeztem, amelyek átlagát képviselik a továbbiakban bemutatott számszerű jellemzők.

A tribológiai tulajdonságok jellemzésére a súrlódási együtthatót és a különböző kopási mérőszámokat használom.

##### *5.4.1. Súrlódási együttható*

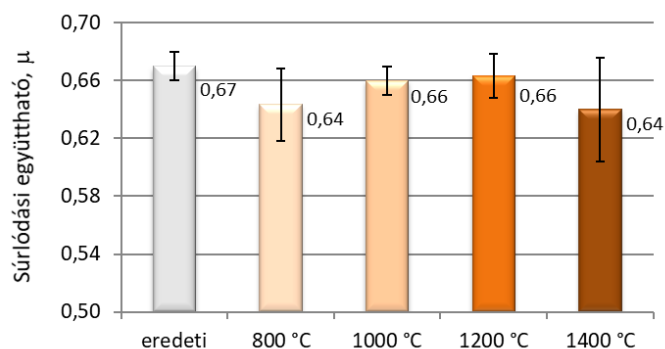
A súrlódási együttható a súrlódási erő és a normál erő hányadosaként definiálható. Az oszcilláló mozgás során a súrlódási erő is szakaszosan változik, az értékek minden fél-ciklus alatt detektálásra kerülnek, a végső súrlódási együtthatót, amely az állandósult állapotot jellemzi, a mérés második felében mért értékek átlagából számítom.

A 64. ábra mutatja a kiinduló, azaz utóhőkezelés nélküli, valamint a négyféle hőmérsékleten utóhőkezelt kerámiák mérés közben felvett súrlódási együttható-ciklusszám görbéit, míg a 65. ábra az állandósult súrlódási együtthatók értékeit hasonlítja össze.



64. ábra. Oxigén atmoszférában hőkezelt minták súrlódási együtthatója a ciklusszám függvényében.

A 64. ábrából látható, hogy a különböző hőmérsékleten hőkezelt próbatestek közel azonos viselkedést mutattak a koptatás során a súrlódási együttható tekintetében, amelynek értékében csupán kis eltéréseket detektáltam.

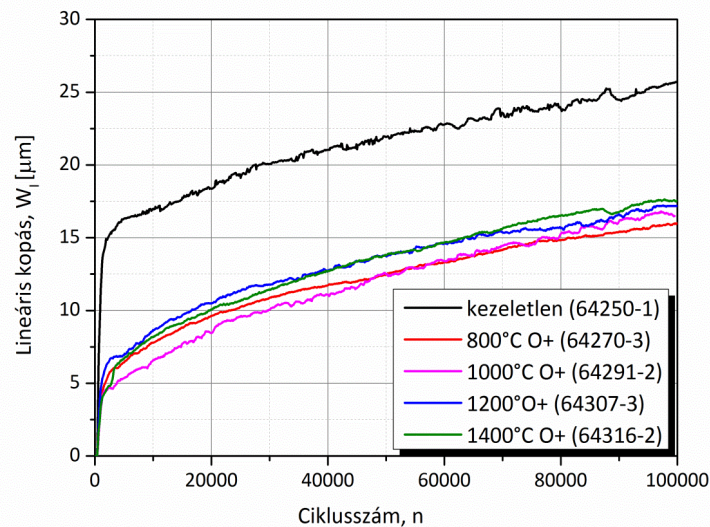


65. ábra. Az oxigén atmoszférában hőkezelt mintákon mért állandósult súrlódási együtthatók értékei

A 65. ábra alapján megállapítható, hogy a súrlódási együttható átlagos értéke egyrészt minden hőkezelt darabon némileg kisebbre adódott, mint a kezeletlen mintán, ugyanakkor az eltérés, sem a hőkezelt minták csoportján belül, sem a kezeletlen mintával összehasonlítva nem szignifikáns.

#### 5.4.2. Lineáris kopás a térfogati hőkezelésű mintákon

A 66. ábra a kezeletlen és hőkezelt minták lineáris kopását ábrázolja a ciklusszám függvényében. A legszembetűnőbb eredmény, hogy az oxigén atmoszférában végzett térfogati hőkezelés hatására minden mintadarabon csökkent a lineáris kopás mértéke, azaz az alkalmazott hőkezelés előnyös lehet a tribológiai viselkedésre.



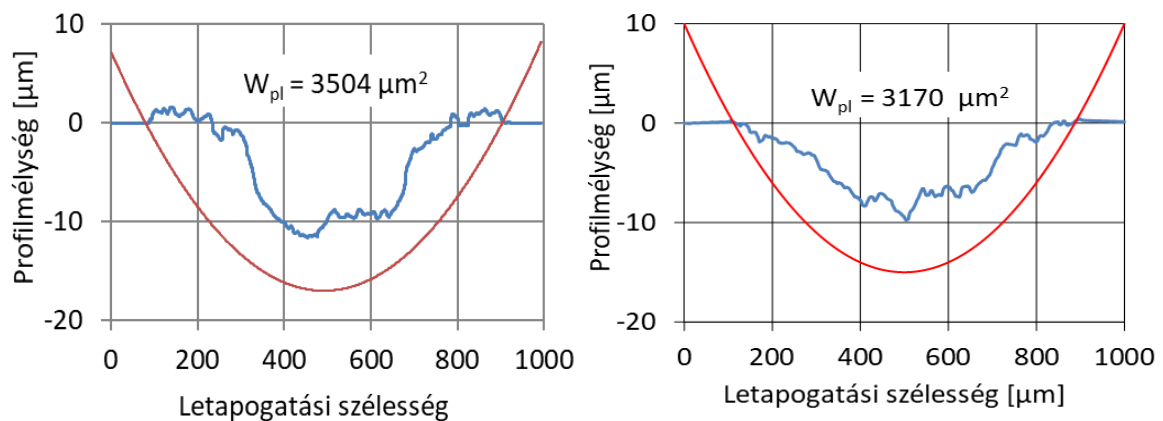
66. ábra. Oxigén atmoszférában hőkezelt minták lineáris kopása a ciklusszám függvényében.

Az egyes kezelési hőmérsékleteket vizsgálva a legkisebb lineáris kopást a 800 és 1000 °C-os hőkezelésű mintákon mértem, míg a nagyobb hőmérsékletű, azaz az 1200 és 1400 °C-os hőkezelés után a kopás mértéke kissé nagyobb mértékű volt.

A kezeletlen próbatest kopásvizsgálata közben felvett lineáris kopás diagramjának kezdeti szakaszán megfigyelhető ugrás az érdességi csúcsok gyors, intenzív lekopására utal, aminek következtében az érintkezési felület kiterjedté válik. Az alkalmazott igénybevétel mellett nagyon rövid időn belül, körülbelül 2000 ciklus után elérjük az egyenletes kopás szakaszát.

#### 5.4.3. Keresztmetszeti kopás

A keresztmetszeti kopás értékét profilometriai vizsgálattal határoztam meg. A profildiagramokból (67. ábra) látszik, hogy a kikoptatott anyagmennyiség a hőkezelt mintánál mintegy 10 %-kal kevesebb volt, a kopási árok pedig sekélyebb, mint a kezeletlen minta esetén. A profildiagramba berajzolt szerszám kontúrgörbéket összehasonlítva az is megállapítható, hogy a hőkezelt mintával érintkező  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó súrlódópár kopása is kisebb volt, mint a kezeletlen mintát koptató golyóé.



a) Mintaszám: 64250-1

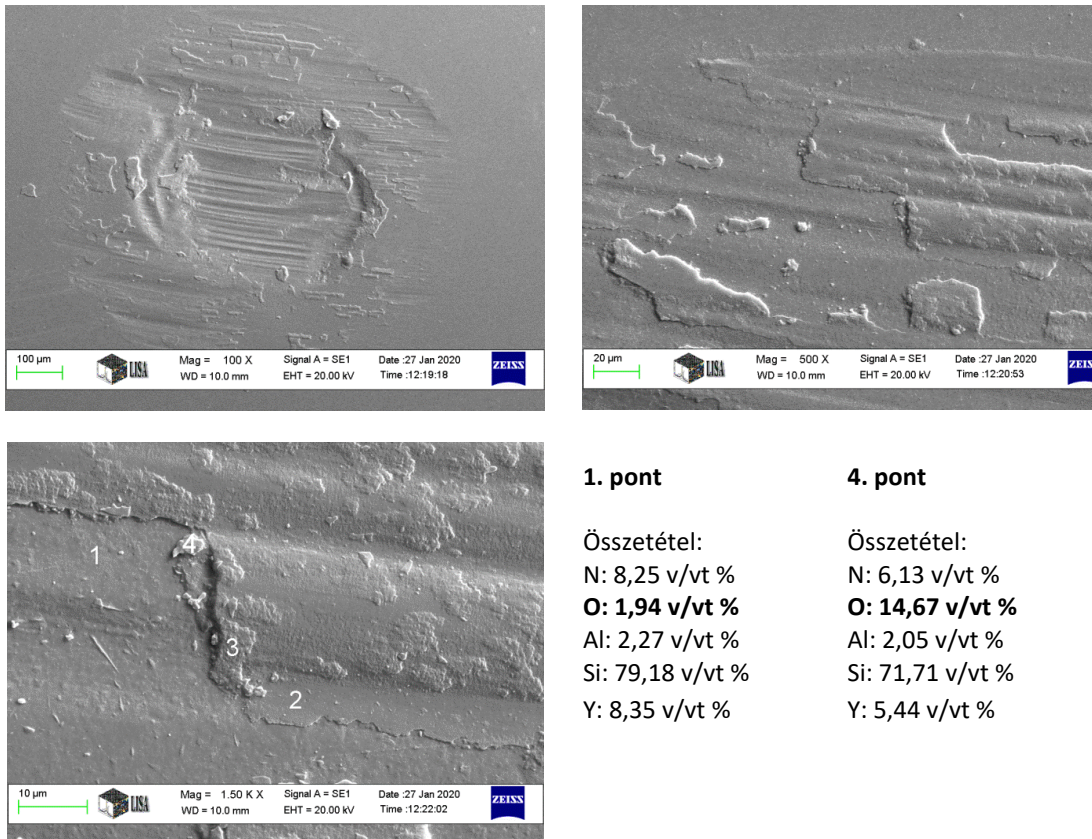
b) Mintaszám: 64270-3

67. ábra. Kezeletlen (a) és 800 °C-on hőkezelt (b) próbatest profilja a szerszám eredeti kontúrgörbéjével.



A szerszámon lévő kopásnyom szélességét a minta kopásnyomának a profiljára illetve szemléletesen ábrázolható, hogy a hőkezelt mintán történő koptatás során a golyó nagyobb részben kopott, mint a próbatest.

A kopásnyomok morfológiai vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal történt. Ennek során összetétel analízist is végeztünk a különböző felületeken. Ezeket a felvételeket mutatja a 68. ábra különböző nagyításokban, illetve a harmadik felvételen az 1 és 4 számokkal jelölt pontszerű tartományok összetételeit is feltüntettem. Ebben az esetben is megfigyelhetjük az 5.3.1. fejezetben már leírt hidroxid-réteg képződést és a rétegek egymásra gyűrődését.

**1. pont**

Összetétel:  
 N: 8,25 v/vt %  
**O: 1,94 v/vt %**  
 Al: 2,27 v/vt %  
 Si: 79,18 v/vt %  
 Y: 8,35 v/vt %

**4. pont**

Összetétel:  
 N: 6,13 v/vt %  
**O: 14,67 v/vt %**  
 Al: 2,05 v/vt %  
 Si: 71,71 v/vt %  
 Y: 5,44 v/vt %

68. ábra. 1000 °C-on hőkezelt mintadarab kopásnyomának morfológiája pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva

A 4. pontban mért közel nyolcszoros mennyiségű oxigén az ábrán is jól látható, megvastagodott tribofilm jelenlétére utal. A kerámia alapanyag alkotóelemeinek mért mennyisége a vastag tribofilm (4 pont) alatt kisebb, mint a levált tribofilm helyén (1 pont), de az elemek egymáshoz viszonyított aránya mindkét helyen közel hasonló, tehát a meglévő, illetve a már levált tribofilm alatt az eredeti szilícium-nitrid kerámia található.

A keresztmetszeti kopás értékéből számíthatjuk ki a térfogati kopás értékét és a kopási együtthatót, amelyek elemzésével a következő fejezetben foglalkozom.



#### 5.4.4. Térfogati kopás és kopási együttható

A 9. táblázat tartalmazza a kopási mérésorozat eredményeit, a térfogati kopást a szerszám esetén ( $W_{v,g}$ ), a minta esetén ( $W_{v,m}$ ) és az együttes térfogati kopást ( $W_{v,e}$ ), valamint a kopási sebességet a szerszámra ( $k_g$ ), a mintára ( $k_m$ ) és az együttes kopási sebességet ( $k_e$ ).

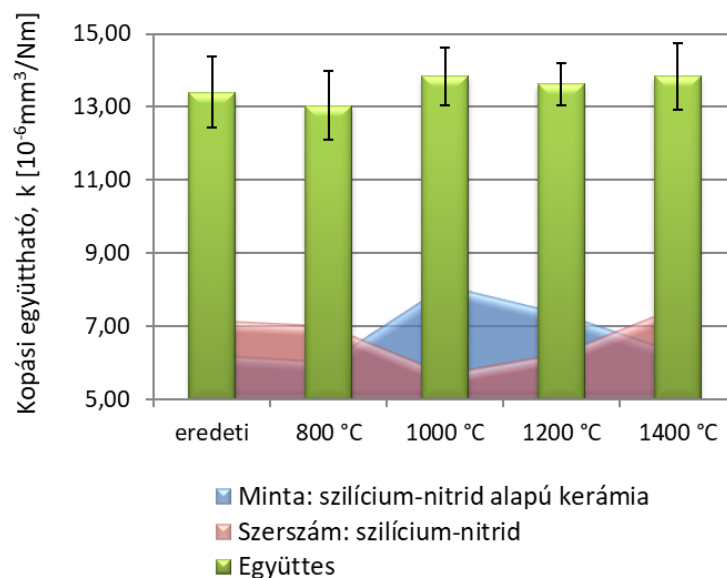
Ahhoz, hogy megítéljük, hogy a hőkezelés milyen hatással volt a kopással szembeni ellenállásra a 9. táblázatban bemutatott mérőszámok közül elegendő és egyben célszerű a kopási együtthatót vizsgálnunk.

9. táblázat. A hőkezelt mintákat tartalmazó triborendszerek kopási eredményei.

A minta állapota	$W_{v,g}$	$W_{v,m}$	$W_{v,e}$	$k_g$	$k_m$	$k_e$
	$10^{-6} \text{ mm}^3$			$10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$		
Kezeletlen	2867	2494	5361	7,17	6,23	13,40
UHK* 800 °C	2359	2471	4830	5,90	6,18	12,08
UHK 1000 °C	2292	3246	5538	5,73	8,11	13,84
UHK 1200 °C	2506	2944	5450	6,27	7,36	13,63
UHK 1400 °C	3009	2526	5536	7,52	6,32	13,84

\*UHK: Utóhőkezelt

A 69. ábra jól összehasonlítható módon mutatja be a minta, a szerszám (golyó) és a súrlódópár együttes kopását.



69. ábra. Hőkezelt minták kopási együtthatója.

Miközben az együttes kopás értéke alig változott a vizsgált esetekben (a változás kisebb, mint 13%), addig a minta és a szerszám esetében az eltérés mintegy 24%. Az egyes hőkezelési eseteket vizsgálva megállapítható, hogy a  $T=800$  °C-os utóhőkezelésű minta vizsgálatokor mind a minta, mind pedig a szerszám kopása kisebb volt, mint a referenciaként szolgáló triborendszer esetében, azaz a hőkezelés nélküli minta vizsgálatokor [124]. A legkisebb mintakopás is ebben az esetben fordult elő, de a kezeletlen mintához képest a csökkenés igen csekély mértékű (<1%) volt. A minták kopása minden más hőkezelt minta esetében nagyobb volt, mint a hőkezelés nélküli esetben, az eltérés mértéke 30, 18 és 1,5%-os volt, rendre az 1000, 1200 és 1400 °C-os hőkezelés után.

Ezzel szemben a szerszám kopása egy kivételtől eltekintve minden esetben kisebb volt, mint a kezeletlen referencia anyag vizsgálatokor, a csökkenés mértéke 18, 20 és 13% volt a 800, 1000 és 1200 °C-os hőkezelésű mintákkal párosítva. Az említett kivétel az 1400 °C-on hőkezelt mintával való párosításkor adódott, de ekkor is csak 5 %-kal volt nagyobb, a szerszámkopás, mint a kezeletlen minták vizsgálatokor.

A fenti adatsorból a legérdekesebb megfigyelés talán az, hogy a szerszám legkisebb kopását éppen abban a triborendszerben tapasztaltam, amelyben a minta kopása a legnagyobb volt (1000 °C). Ez azért is említésre méltó, mert ellentétes azzal a szakirodalomban publikált tapasztalattal, amely szerint különféle módon gyártott szilíciumnitrid mintákon végzett ball-on-disc vizsgálatok során a gyengébb kopásállóságú súrlódópár ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó), azaz az erőteljesebben kopó szerszám használatokor a minta kopása is növekedett, ahhoz képest, mint amikor egy jobb kopásállóságú (SiC) szerszám volt az ellenpár [106]. Meg kell jegyezni, hogy egy adott triborendszer viselkedésének értékelésekor mindig figyelembe kell venni az uralkodó kopási mechanizmust. Az irodalomban közölt esetben a kopási károsodást tribokémiai kopás kontrollálta, míg az általam vizsgált esetben feltehetően az abrazív kopás volt a domináns, amely eltérő minta/szerszám kölcsönhatásokat eredményezhet. Ez utóbbi esetében mindig a kisebb keménységű anyag kopik jobban.

Az említett különleges esetet leszámítva, amikor a szerszámkopás kb. 40%-os, a minta kopása pedig kb. 60%-os arányt képviselt az együttes kopás értékében, a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia próbatestek megközelítőleg ugyanolyan mértékben koptak, mint a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  szerszám golyó, azaz, az együttes kikoptatott térfogat körülbelül ugyanolyan arányban oszlott meg a próba és a szerszám között.

A kikoptott térfogat és a kopási együttható számszerű eredményeiből és az előzőekben megfogalmazott tapasztalatok alapján nem állapítható meg egyértelműen, hogy a hőkezelés kedvező hatása, – azokban az esetekben, ahol ilyen tapasztaltam – mennyire tekinthető szignifikánsnak. Ilyenkor célszerű statisztikai értékeléssel ellenőrizni a hipotézist, azaz, hogy a hőkezelés kedvezően befolyásolja-e a minták kopásállóságát. Az eredmények statisztikai kiértékelését egymintás t-próbával végeztem, aminek eredményeit a 10. táblázat tartalmazza. Referencia átlagértéknek a kezeletlen próbatest átlagos kopási együtthatójának értékét, szignifikancia szintnek 5%-ot választottam. A 10. táblázatban közölt mennyiségek jelentése a következő: N = mintaszám; SD = szórás, a t = a statisztikai próba értéke, p = a valószínűségi érték.

10. táblázat Az oxigénben hőkezelt minták kopási eredményeinek statisztikai értékelése.

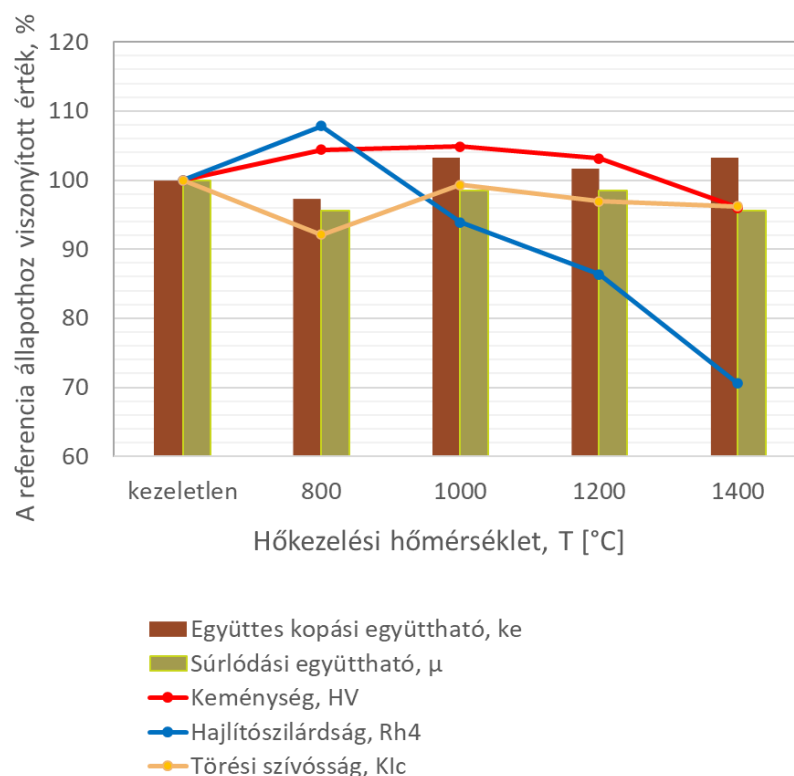
Minta	N	átlag	SD	t	p
800 °C	3	12,08	0,53	-4,3609	0,04877
1000 °C	3	13,33	0,94	-0,13513	0,90488
1200 °C	3	14,29	0,93	1,66271	0,23827
1400 °C	3	13,84	0,92	0,82639	0,49548

A t-próbás kiértékelés azt mutatja, hogy a 800 °C-on hőkezelt mintadarabok kopási együttható értékei szignifikánsan eltérnek a referencia mintán mért  $k$  értéktől, a valószínűségi érték itt adódott a megadott szignifikancia szintnél kisebbre. Ebből tehát megállapíthatjuk, hogy a 800 °C-on végzett utóhőkezelés előnyösen hatott a próbatestek kopási tulajdonságára. A magasabb hőmérsékleten hőkezelt mintadarabok együttes kikoptatott térfogata és ezzel együtt a kopási együtthatója nem tér el szignifikánsan a

kiinduló alapanyagon mért  $k$  értéktől, itt nem tudunk egyértelmű megállapítást tenni a tribológiai viselkedés és a hőkezelés kapcsolatát illetően [125].

#### 5.4.5. A mechanikai- és tribológiai tulajdonságok összehasonlítása

A tribológiai viselkedés matematikai leírására, a kopás mértékének becslésére használt, a szakirodalomban található összefüggések – akár tapasztalati úton származtatott matematikai, akár az atomi szintű folyamatok leírását célzó fizikai modellek – az esetek döntő többségében számos mechanikai tulajdonságot (szilárdság, keménység, szívósság, rugalmassági modulus stb.) tartalmaznak [126]. Ezek azok az anyagi sajátosságok, amelyek a súrlódó testek között kialakuló rendkívül bonyolult kölcsönhatásokat, amelyeket összefoglalóan kopási károsodásként értelmezünk, egyértelműen befolyásolják. Modellalkotásra a jelen disszertáció keretei között nem vállalkoztam, ugyanakkor a hőkezelés okozta kopási viselkedés megváltozásának háttérében álló anyagi sajátosságok megértése fontos, ezért a kopási jellemzők és az egyes mintákon meghatározott mechanikai jellemzők összevetése minden esetben célszerű.



70. ábra. A mechanikai- és tribológiai tulajdonságok összehasonlítása hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minták esetén.

Az 5.1. fejezetben ismertetett és elemzett mechanikai tulajdonságoknak a referencia állapothoz viszonyított százalékos eltérését célszerűen egy diagramban ábrázolva (70. ábra) érdekes megállapítások tehetők:

- A keménység vonatkozásában a térfogati utóhőkezelés 800 és 1200 °C között kedvezően hatott, azaz nagyobb keménységet okozott, mindössze a legnagyobb hőmérsékletű, azaz 1400 °C-os kezelésnél mértem a kezeletlen mintáénál kisebb keménységet. Ugyanakkor egyértelműen látszik, hogy a hőkezelés hőmérsékletének növelése 1200 és 1400 °C-ra már fokozatosan csökkenő HV értékeket

eredményezett. Összességében az alkalmazott utóhőkezeléssel elérhető maximális keménységnövekedés 5% volt, amelyet az 1000°C-os kezelés eredményezett, míg a referencia anyaghoz képest legkedvezőtlenebb esetben ( $T=1400\text{ °C}$ ) a keménységcsökkenés mértéke ugyancsak kicsiny, mindössze 4% volt.

- A hajlítószilárdság változásának trendje közel azonos a keménységével, azzal a különbséggel, hogy egyértelmű (7,3%-os) javulást csak a 800 °C-os kezelés hozott és a szilárdsági értékek csökkenése, már az 1000 °C-os kezelésnél megindul és 1400 °C esetén közel 30%-os mértékű a kezeletlen állapothoz képest.
- Némileg eltérő tendenciát láthatunk a Vickers lenyomatos törési szívósság értékek vonatkozásában, ahol a szilárdságra legelőnyösebben ható 800 °C-os utókezelés éppen fordított hatással volt, azaz a kezeletlen mintához képest a szívósság kismértékben (<8%) csökkent. Ezzel szemben az 1000 °C-os kezelés után közel azonos értékű volt a kezeletlen minta törési szívósság értékével, a hőmérséklet további növelése pedig a szilárdsági és keménységi jellemzőkhöz hasonlóan a szívósság értékeiben is csökkenő tendenciát okozott, bár a csökkenés mértéke rendkívül kicsiny volt, 1400 °C-on is mindössze 3,8%-kal maradt el a kezeletlen anyagéhoz képest.
- Az együttes kopási együttható tekintetében szintén kismértékű változások mutathatók ki. A legnagyobb mértékű, közel 11%-os csökkenést, azaz a kopási viselkedés szempontjából legelőnyösebb hatást a 800 °C-os hőkezelés eredményezte. Ahogyan azt korábban a vonatkozó elemzés során (5.4.4. fejezet) bemutattam, az ennél nagyobb hőmérsékletű hőkezelések már kedvezőtlenebb hatással voltak a kopásállóságra, és a kezeletlen mintához képest a kopási együttható nagyobb volt, de az eltérés mértéke a legrosszabb esetben sem haladta meg a 3,3%-ot.

*Összegezve a hőkezelés mechanikai és tribológiai tulajdonságokra gyakorolt hatását és a kopási sajátosságok és a mechanikai jellemzők között kimutatott összefüggéseket, megállapítható, hogy a vizsgált négyféle hőmérséklet közül a kisebb (800-1000 °C) hőmérsékletű kezelések előnyösen hatnak a szilárdsági mérőszámokra és az együttes kopásra, míg kedvezőtlen/vagy nem kimutatható hatásúak a szívósság tekintetében.*

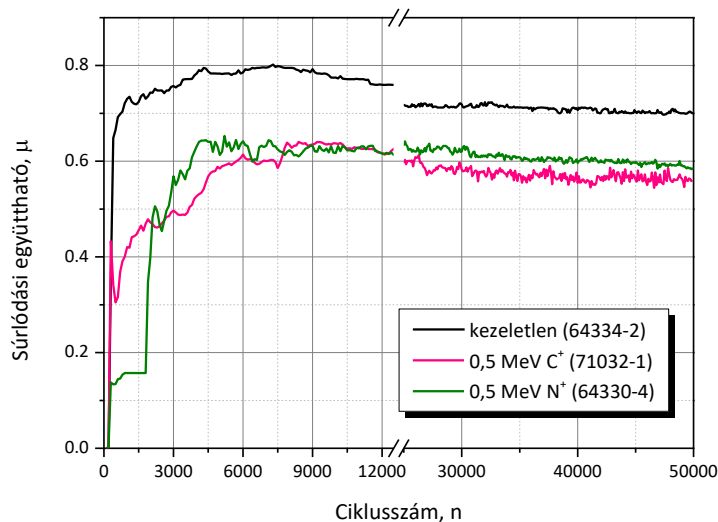
*Az 1000 °C-os hőkezelés, mivel a keménység tekintetében előnyös volt, a szívósságot pedig nem befolyásolta számottevően, a kopási jellemzők tekintetében is javulást eredményezhet. Az ennél nagyobb hőmérsékletű térfogati kezelések a tribológiai tulajdonságok szempontjából számottevő változással nem járnak, így kevésbé ígéretesek.*

## **5.5. Célkísérletek: Ion-implantált minták tribológiai vizsgálata**

Az ion-implantált mintákon végzett kopásvizsgálatokat  $F_n = 5\text{ N}$  terhelőerővel,  $n = 50.000$  ciklusszámmal,  $RH = 50\%$  relatív páratartalommal,  $\nu = 20\text{ Hz}$  frekvenciával és  $T = 24\text{ °C}$  hőmérsékleten hajtottam végre. Minden egyes triborendszerben 1-1 mintán 3-3 mérést végeztem, amelyek átlagát képviselik a továbbiakban bemutatott számszerű jellemzők.

### **5.5.1. Súrlódási együttható**

A 71. ábra kezeletlen, valamint azonos (0,5 MeV) energiájú, különböző típusú ( $C^+$  és  $N^+$ ) ionnal implantált minták súrlódási együtthatóit mutatja a ciklusszám függvényében.



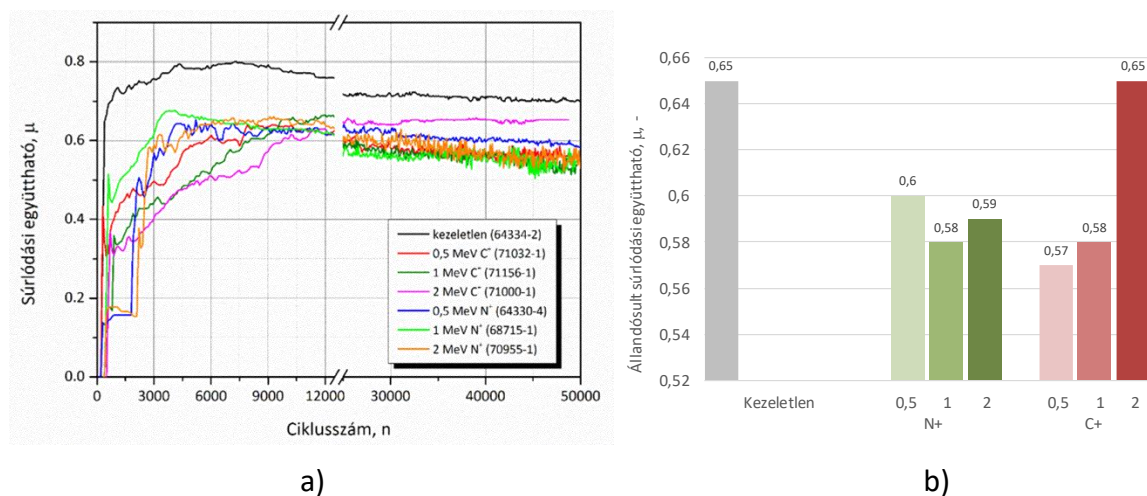
71. ábra. A kezeletlen, valamint  $N^+$  és  $C^+$  ionnal ( $E=0,5$  MeV) implantált  $Si_3N_4$  próbák súrlódási együttható - ciklusszám diagramjai ( $F = 5$  N;  $n = 50 \times 10^3$ ;  $RH = 50\%$ ).

Mindhárom esetben viszonylag nagy – 0,65; 0,6 és 0,57 – az állandósult súrlódási együttható értéke, amelyet a korábbiakhoz hasonlóan, itt is a ciklusszám felétől mért értékek átlagaként értelmeztem, mivel itt már jól láthatóan kiegyenlítetté válik a változása. A mért értékek az adott terhelési feltételek mellett viszonylag gyorsan kialakuló abrázív kopásra utalnak, de az eredmények látszólagos hasonlósága ellenére egyértelmű tendenciák is megfigyelhetők:

- Mindkét implantált minta esetében kisebb az állandósult súrlódási együttható a kezeletlen mintához képest, a  $N^+$ -nel implantált mintánál közel 8%-kal, a  $C^+$ -ionnal implantált esetben pedig több, mint 12%-kal csökken ez az érték.
- A görbék kezdeti szakaszán ugyancsak egyértelmű eltérések figyelhetők meg a különböző ionokkal bombázott minták esetén. Az implantált próbatestek súrlódási együtthatója a kezdeti ( $n=1.000-2.000$  ciklus) szakaszban mindkét esetben jelentősen kisebb a kezeletlen próbához képest, különösen a  $N^+$  ionok esetén látható egy igen kicsiny ( $\mu = 0,15$ ) súrlódási együtthatóval jellemezhető plató, ami egyértelműen arra utal, hogy egy vékony, kopásállóbb felületi réteg alakult ki, aminek a lekopása után (kb. 2000 ciklus) kezdődik csak meg az intenzívebb abrázív kopás. Ebben a kezdeti szakaszban a háromféle minta súrlódási együtthatójának eltérése is sokkal jelentősebb, mint az állandósult szakaszon (kb. 10.000 ciklus után), a  $N^+$ -implantálás esetén például mintegy 80%-kal, a  $C^+$ -nal implantált minta esetén pedig több, mint 34%-kal marad alatta a kezeletlen mintán mért értéknek. Mindez azt sejteti, hogy a kezelés előnyösen befolyásolhatja a felületi réteg kopási viselkedését.
- A súrlódási együttható kezdeti szakaszban látható alacsonyabb az ion-implantáció hatására létrejövő amorf réteg, illetve a réteg és a felület közötti módosult anyagszerkezet - például  $N^+$  implantálás esetén a nano buborékok jelenléte,  $C^+$  implantált mintadarabok esetén a nano kristályok kialakulása és a megváltozott atomi kötések - okozza a súrlódási viselkedés megváltozását (5.2.2. fejezet). A súrlódási együttható egy olyan sajátosság, amely nagy jelentőséggel bír a kopásnak kitett alkalmazásoknál.

A 71. ábrán a 0,5 MeV energiával implantált  $Si_3N_4$  minták súrlódási együttható görbéit mutattam be. Az ettől eltérő (1 és 2 MeV) energiával végzett implantálásoknak is hasonló

volt a hatása a súrlódási együtthatóra (72/a. ábrarészlet), azaz, egy kivételtől ( $C^+$ ; 2 MeV) eltekintve, a referencia anyaghoz képest csökkent az állandósult súrlódási együttható értéke (72/b. ábrarészlet). A 72. ábra a) és b) részletén látható értékek látszólagos ellentmondásának oka, hogy az a) ábrarészleten egyedi görbék és azokhoz tartozó állandósult súrlódási együttható értékek jelennek meg, míg a jobb oldali ábra az elvégzett összes (3-5) mérés átlagértékeit tünteti fel. A 72/a. ábrarészleten is észrevehető, hogy az előbb is említett ( $C^+$ ; 2 MeV) kezelés kivételével az ion-implantálást követően jóval hosszabb ideig tart a görbe monoton csökkenő jellegű szakasza. Míg a kezeletlen minta görbéjén  $n=40.000$  ciklusszám után vízszintes plató alakul ki, addig az implantált mintákon a súrlódási együttható folyamatosan csökken, ami folyamatos tribofilm képződést sejtet, illetve tribokémiai folyamatok által kontrollált kopást. A ( $C^+$ ; 2 MeV) kezelésű minta esetén a felületi réteg szerkezete eltérő módon változik, amelynek eredményeképpen a tribofilmképződés mellett fellépő abrazív kopás volt a domináns kopási mód (amelyet a súrlódási együttható magas értéke is tükröz).



72. ábra. A kezeletlen, valamint  $N^+$  és  $C^+$  ionnal ( $E=0,5$ ; 1 és 2 MeV) implantált  $Si_3N_4$  alapú kerámia próbatestek súrlódási együttható - ciklusszám diagramjai ( $F = 5$  N;  $n = 50 \times 10^3$ ;  $RH = 50\%$ ) (a), illetve az állandósult súrlódási együtthatók értékeinek összehasonlítása (b)

A 72/b. ábrarészlet alapján további megállapítások is tehetők abban a vonatkozásban, hogy az alkalmazott ion-típus, illetve implantálási energia hogyan befolyásolta az eredményeket.

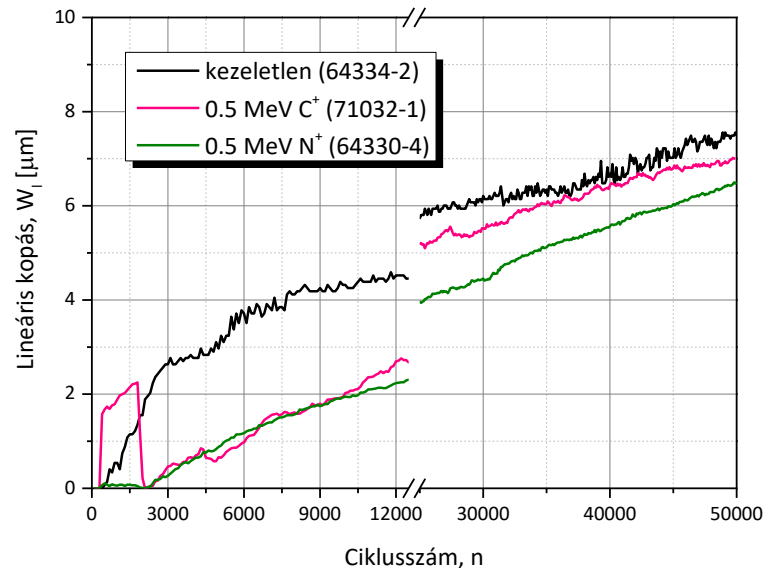
- Az implantált elem típusát illetően megállapítható, hogy mind a  $N^+$  mind a  $C^+$  ion-implantáció hatásos lehet a súrlódási együttható csökkentése szempontjából.
- Az implantálás hatékonysága függ az alkalmazott besugárzási energiától. A vizsgált (0,5; 1 és 2 MeV) energiaszintek közül a  $N^+$  ion esetén mindhárom energiájú implantálás kisebb súrlódási együtthatóhoz vezetett, míg  $C^+$  ion esetén a két alacsonyabb (0,5 és 1 MeV) energiaszintű kezelések eredményeztek kisebb  $\mu$  értékeket, a kezeletlen állapothoz képest.
- Összességében, a vizsgált esetek közül a legkisebb állandósult súrlódási együttható értéket a 0,5 MeV energiájú  $C^+$  ionnal történő implantáció okozta.

A  $N^+$  ionok esetén megfigyelt nanobuborékok egyes kutatók szerint nagynyomású gázokat tartalmazhatnak [127], ami a felületi rétegben további nyomófeszültségeket generálhat, ami a kopási ellenállást növelheti.



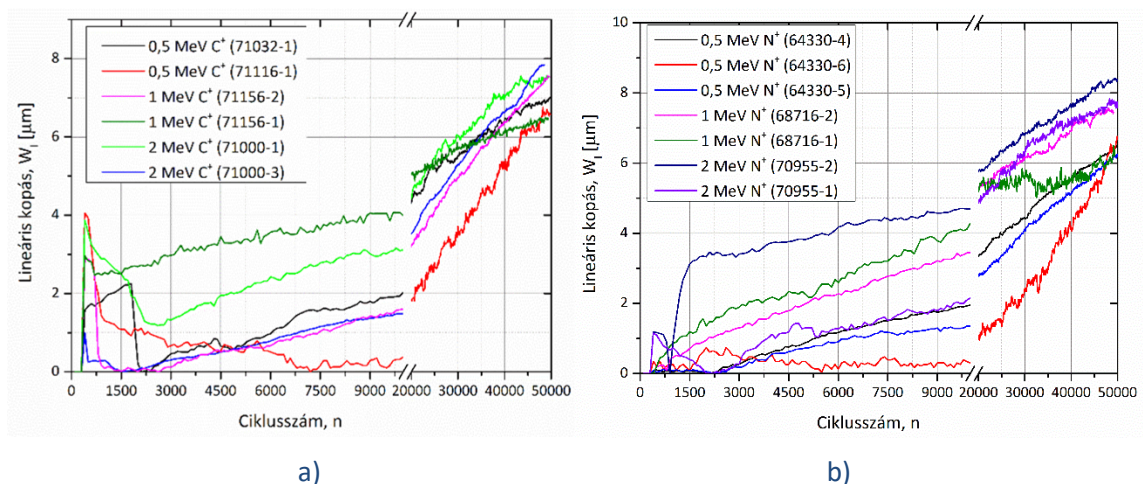
### 5.5.2. Lineáris kopás

A lineáris kopás mértéke szintén kopásvizsgálat közben, in-situ kerül rögzítésre, és az első információ, amiből következtetni lehet az vizsgált anyag kopási viselkedésére. A súrlódási együtthatóhoz hasonlóan itt is kapunk a mérés végén egy számértéket, illetve a görbe jellege árul el sokat az anyag viselkedéséről. A 0,5 MeV energiával implantált szilícium-nitrid minták lineáris kopását mutatja a 73. ábra.



73. ábra. A kezeletlen, a  $N^+$ -nel és a  $C^+$ -nal ( $E=0,5$  MeV) implantált  $Si_3N_4$  próbák lineáris kopása a ciklusszám függvényében ( $F = 5$  N;  $n = 50 \times 10^3$ ;  $RH = 50\%$ ).

A  $N^+$ -implantált minta esetén egyértelműen látszik az implantált réteg hatása. A kezdeti szakaszon, összhangban a 71. ábrán bemutatott rendkívül kis súrlódási együtthatójú tartománnyal (kb.  $n = 2000$  ciklusig) szinte nincs mérhető szerszám elmozdulás a minta irányában, azaz a lineáris kopás közel zérus. A  $C^+$  ionnal implantált minta esetén a görbe jellege szintén jelez valamilyen eltérést az anyag felületi rétegében, itt egy tranziens látható, amelyet követően a lineáris kopás viszonylag egyenletesen nő. A 74. ábrán a különböző energiával implantált próbatestek lineáris kopás görbéi láthatók a ciklusszám függvényében.



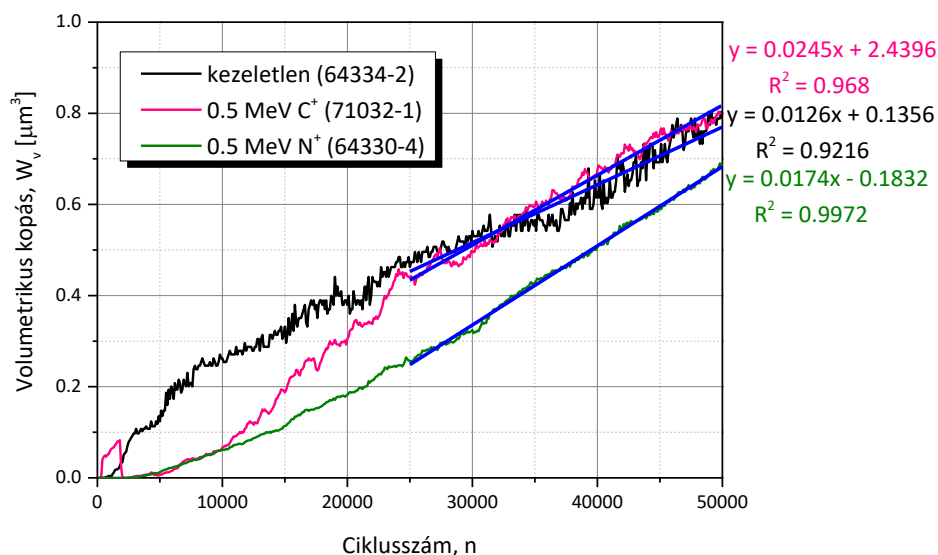
74. ábra. A a)  $C^+$ -ion-implantált- és b)  $N^+$ -ion-implantált minták lineáris kopása a ciklusszám függvényében ( $F = 5$  N;  $n = 50 \times 10^3$ ;  $RH = 50\%$ ).

A C<sup>+</sup>-ionnal implantált minták esetén mindhárom energiával történt kezelés utáni kopásvizsgálat során jellemző a kezdeti tranzienst megjelenése, amit a levált anyagrések okozhatnak. Ez a kezdeti törmelék egy ideig kisodródik a kopásnyom szélére, folyamatosan kompaktálódik, majd visszakerül a kopási árokba, ekkor a szerszám visszakerül az eredeti magasságba. Ez a jelenség a N<sup>+</sup>-ionnal implantált minták esetén csak a 2 MeV energiával végzett kezelés után figyelhető meg, kisebb energiánál (0,5 MeV) a kezdeti szerszám elmozdulás az előzőekben is említett módon elhanyagolható.

### 5.5.3. Az in-situ térfogati kopás

A lineáris kopás értékéből becsült in-situ térfogati kopás (4.3.1. fejezet, (10) egyenlet) mérés közben nyújt azonnali információt a triborendszer kopási viselkedéséről a ciklusszám változásának függvényében.

A 75. ábra illusztrálja a különböző mintadarabok in-situ térfogati kopási görbéit. A N<sup>+</sup>-ionnal implantált minta kopása egyenletes 50.000 ciklus alatt is, szépen illeszthető rá regressziós egyenes. A másik két esetben viszont látszik, hogy a kopási viselkedés nem stabilizálódik ekkora úthosszon, ezért ezeknek a mintáknak a hosszú időtartamú terhelés során várható tribológiai viselkedését az adott vizsgálat alapján nem tudjuk előre jelezni.

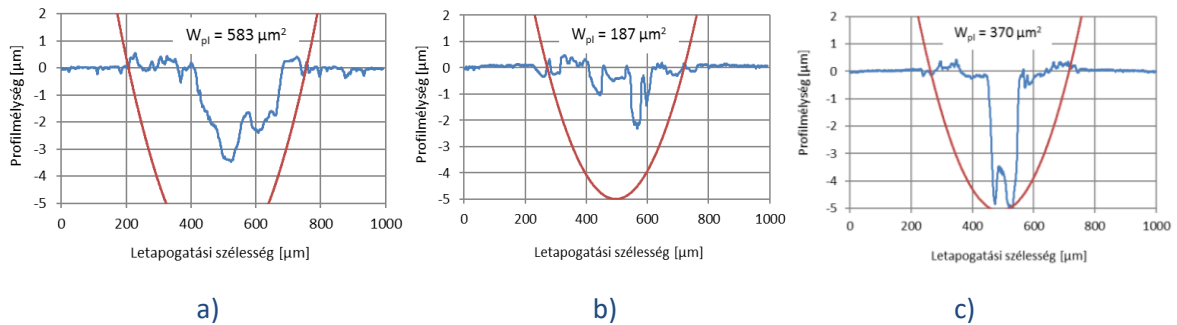


75. ábra. A kezeletlen, a N<sup>+</sup>-nel és a C<sup>+</sup>-nal (E=0,5 MeV) implantált Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> próbák in-situ térfogati kopása (F = 5 N; n = 50 × 10<sup>3</sup>; RH = 50%).

Ami viszont az implantált próbák kezdeti kopási viselkedését illeti, látható, hogy 10.000 ciklusszámig, mindkét kezelt minta kopása jelentősen kisebb, mint a kezeletlené. Ezen túlmenően a C<sup>+</sup>-ionnal implantált minta in-situ térfogati kopása körülbelül 25.000 ciklus után éri el a kezeletlen mintáét, míg a N<sup>+</sup>-ionnal implantált mintánál ennek értéke a mérés során végig a kezeletlen mintáé alatt marad. Megállapíthatjuk tehát, hogy az implantálás jelentősen módosíthatja, javíthatja a vizsgált Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámia kopási viselkedését olyan terhelési viszonyok mellett, amikor a koptatás során az implantálással módosított rétegen belül tudunk maradni és nem érjük el az alapanyagot.

#### 5.5.4. Keresztmetszeti kopás

A 76. ábra a kezeletlen és a különböző ionokkal implantált minták kikopott profiljait ábrázolja. Jól látszik, ahogyan az már a lineáris-, illetve in-situ térfogati kopás-ciklusszám görbék alapján sejtethető volt, hogy a  $N^+$ -ionnal implantált próbának a legkisebb a kikopott keresztmetszete.

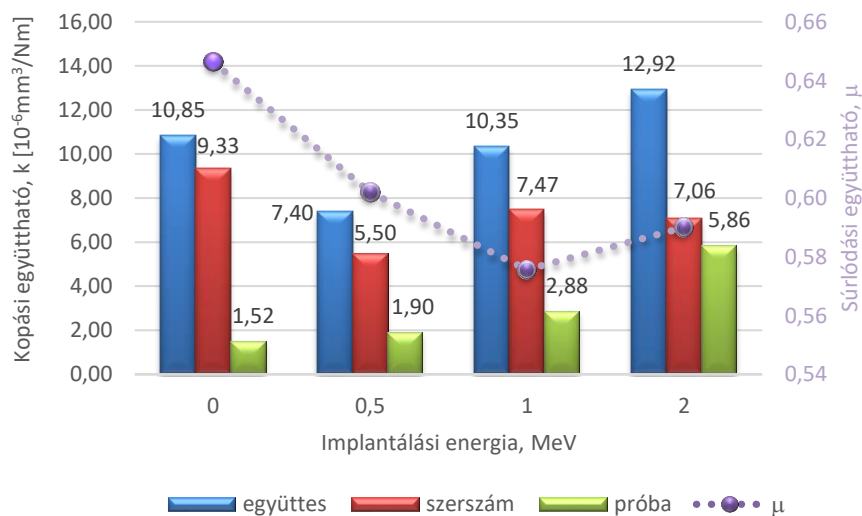


76. ábra. A kezeletlen (a), a  $N^+$ -nel implantált (b) és a  $C^+$ -nal ( $E=0,5$  MeV) implantált (c)  $Si_3N_4$  próbák kopásnyomainak profilgörbéje, valamint a súrlódópár (golyó) kopásnyomának méretével illesztett kontúrgörbéje ( $F = 5$  N;  $n = 50 \times 10^3$ ;  $RH = 50\%$ ).

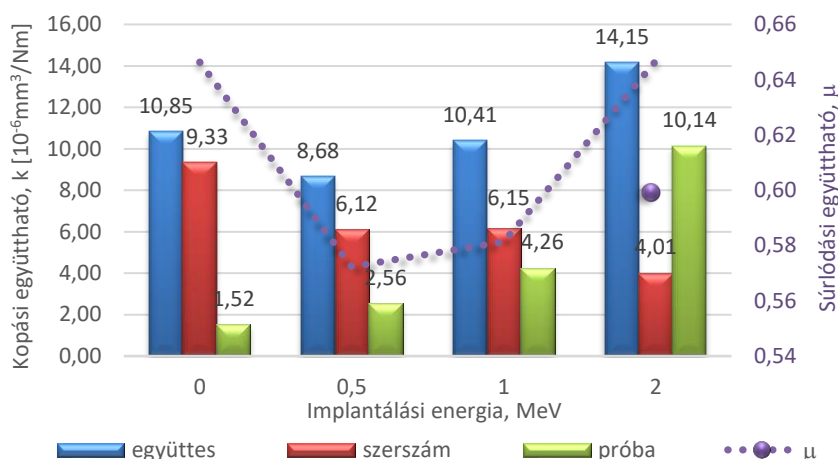
A vizsgált esetekben a kikopott keresztmetszet a  $C^+$ -nal történt implantálás esetén 26%-kal,  $N^+$ -nal történt implantálás esetén pedig 67%-kal csökkent a kezeletlen mintához képest! A jelentős eltérés nyilvánvalóan a szokásos kopási mérőszámokban is egyértelműen megjelenik, ezeket tekintem át a következő fejezetben.

#### 5.5.5. Kopási együttható

A különböző módon implantált mintákat tartalmazó triborendszerekben meghatározott együttes kopási együtthatókat, valamint ezek megoszlását a súrlódópárok – az implantált  $Si_3N_4$  alapú kerámia minta és a  $Si_3N_4$  szerszám között – a  $N^+$ -ionnal implantált mintákat vizsgáló triborendszerek esetén a 77. ábra, míg a  $C^+$ -ionnal implantált mintákat tartalmazó triborendszerek esetén a 78. ábra tünteti fel.



77. ábra. Nitrogén ionnal implantált próbatestek kopási- és súrlódási együtthatója.



78. ábra. Karbon ionnal implantált próbatestek kopási- és súrlódási együtthatója.

Minden érték az egyes próbákon végzett három mérés eredményének átlagát képviseli. A 0,5 MeV energiával implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  próba kopási együtthatója lényegesen jobb értéket mutat, mint a kezeletlen próbáé a teljes kikoptatott anyagmennyiség alapján. A 2 MeV energiával végzett implantálás során —mindkét ion esetén — olyan mikroszerkezeti változások történtek a felület alatt, ami ezen kerámiák esetén kedvezőtlen a tribológiai tulajdonságok szempontjából. Ezek az eredmények a nagy energiájú ion-implantáció kinetikájával magyarázhatók [75], a felületi réteg mikroszerkezetének károsodása miatt.

Az ion-implantáció hatásának statisztikai jellemzésére ebben az esetben is t-próbát alkalmaztam. Referencia átlagértéknek a kezeletlen próbatest átlagos kopási együtthatójának értékét, szignifikancia szintnek 5%-ot választottam. A 11. és 12. táblázatban közölt mennyiségek jelentése a következő: N = mintaszám; SD = szórás, a t = a statisztikai próba értéke, p = a valószínűségi érték.

11. táblázat.  $\text{N}^+$  ionnal implantált minták kopási együtthatójának statisztikai jellemzői.

Minta	N	átlag	SD	t	p
0,5 MeV	3	7,4001	0,36122	-8,4388	0,01375
1 MeV	3	10,35073	2,9839	0,69118	0,28045
2 MeV	3	12,91821	2,21242	2,94221	0,04936

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák kopási tulajdonságai a 0,5 MeV energiájú  $\text{N}^+$ -implantálással szignifikánsan javíthatók, míg a 2 MeV energiájú implantálás már elrontja az anyagunkat.

12. táblázat.  $\text{C}^+$  ionnal implantált minták kopási együtthatójának statisztikai jellemzői.

Minta	N	átlag	SD	t	p
0,5 MeV	3	8,67506	1,02721	-0,81769	0,49945
1 MeV	3	10,40936	1,96749	1,09986	0,38609
2 MeV	3	14,14709	2,03087	4,25329	0,02554

A  $\text{C}^+$ -implantálás tekintetében megállapítható, hogy a 0,5 MeV energiával elérhető javulást, a vizsgált triborendszerben, az alkalmazott vizsgálati körülmények között nem mondható

szignifikánsnak, azzal együtt, hogy a koptatás kezdeti szakaszában, amíg a módosított felületi réteget át nem léptük, minden esetben kisebb térfogati kopást regisztráltam.

A különböző típusú ionokkal és különböző energiával végzett ion-implantáció kopási viselkedésre gyakorolt hatása a 77. és a 78. ábrákon bemutatott eredmények alapján a következőkben összegezhető:

#### *Az implantálási energia hatása*

- A vizsgált háromféle energiával elvégzett implantálás közül a legkisebb, azaz a 0,5 MeV energiájú implantálás mind a nitrogén, mind a karbon ionokkal végzett implantáció esetén csökkentette az együttes kopás mértékét, míg az 1 MeV energiával végzett implantáció mindkét esetben csak elenyésző, bár kimutatható mértékben csökkentette azt. A 2 MeV energiával végzett implantáció pedig egyértelműen növelte az együttes kopás mértékét, tehát kedvezőtlen volt.
- Mindkét ionnal történő implantálás esetén megfigyeltem, hogy a minták kopása a kezeletlen állapotú mintákhoz képest az implantáció során megnövekedett. Ez a növekedés az implantálási energia növekedésével egyre nagyobb mértékű volt, tehát az együttes kopás csökkenése egyértelműen a szerszámkopás csökkenésével magyarázható.
- Ugyanakkor a 78. ábrából az is jól látható, hogy karbon implantálás esetén az implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minták kopása sokkal nagyobb mértékben nőtt, azaz a kopásállóság csökkent az implantálási energia növelésével, míg a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó súrlódópár az implantálási energia növelésével egyre kisebb mértékű kopást mutatott. Mindebből az következik, hogy az elvégzett  $\text{C}^+$  implantáció a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minták kopásállóságát és ezzel a rendszer együttes kopását egyértelműen kedvezőtlenül befolyásolja, ugyanakkor a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  súrlódópár kopással szembeni ellenállását hatékonyan képes javítani és ennek a javulásnak a mértéke az implantálási energiával együtt nő a vizsgált 0,5-2 MeV energiatartományban.
- Ez az érdekes tapasztalat egyértelműen rámutat annak fontosságára, hogy az alkatrészek kopásállóságának növelésekor az azt célzó különféle kezelések alkalmazásakor minden esetben figyelembe kell vennünk a kezelt alkatrésszel érintkező alkatrész (súrlódó pár) viselkedését is. Ez utóbbi ugyanis az elvégzett kísérletek során éppen ellentétes tendenciájú változást mutatott a kopásállóság tekintetében, mint a kezelt darab. A minták legnagyobb mértékű kopását a 2 MeV energiájú implantálással kezelt mintákon tapasztaltam, amikor az együttes kopás a kezeletlen állapothoz képest másfélszeresére növekedett, ugyanakkor a szerszám, azaz a golyó kopása ekkor volt a legkisebb volt az összes vizsgált esethez képest. A változások háttérben álló anyagszerkezeti módosulások nagy valószínűséggel megváltoztatták a kezelt mintadarab felületi rétegének kémiai sajátosságait és ennek következtében a súrlódó pár viselkedését is.
- Amennyiben feltételezünk egy olyan gyakorlati példát, ahol a modellkísérletek során alkalmazott  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minta és  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó együttes kopása a meghatározó, abban az esetben a kezelés, azaz az ion-implantáció az alkalmazott paraméter tartomány egy részében egyértelműen előnyösnek mondható.

- Az implantálási energia és a súrlódási együttható között ugyancsak egyértelmű kapcsolat mutatható ki, amelyekről a 71. ábrán bemutatott eredmények elemzésekor már szóltam. A 77. és 78. ábra kapcsán ezzel kapcsolatban megemlíthető további információ, hogy a súrlódási együttható változása egy kivételtől eltekintve az együttes kopással, illetve az ezt döntően meghatározó implantált minták kopásával korrelál, azaz a nagyobb kopási együtthatókhoz jellemzően nagyobb súrlódási együttható értékek társultak.

#### *Az alkalmazott ion típusának hatása*

- *Hatás az együttes kopásra:* A 77. és 78. ábrákon bemutatott eredményeket összehasonlítva, az együttes kopás alapján értelmezett kopásállóság javulása szempontjából a kétféle ( $N^+$  és  $C^+$ ) ionnal végzett implantálás hatása – mind a kopási jellemző számszerű értékét, mind annak az implantálási energia növekedése függvényében mutatott változási tendenciáját tekintve – hasonló volt. Abszolút értékben a  $N^+$  ionnal implantált minták esetén a triborendszer együttes kopási együtthatója jellemzően kisebb volt, az eltérés  $0,6 \div 14,7\%$ -ot ért el az implantálási energiától függően.
- *Hatás a minta és golyó kopására:* Az implantálási energia hatásának elemzésekor rámutattam, hogy azt az alkalmazott ion típusa is befolyásolja, azaz  $C^+$ -nal történő implantálás esetén az energia növelésével a  $Si_3N_4$  alapú kerámia minták kopása egyre nagyobb lett, míg a  $Si_3N_4$  szerszám kopása éppen ellenkezőleg változott, míg  $N^+$  ionnal történt implantálás után a minták hasonló viselkedése mellett a szerszámkopás inkább nőtt az implantálási energia növelésével.

*Összességében a kezelés paramétereit tekintve az együttes kopási együttható vonatkozásában a legkedvezőbb eredményeket a  $N^+$  ionnal történt implantálások biztosították, ezek közül is a legkisebb energiájú (0,5 MeV) ion-implantáció, amely a kezeletlen állapothoz képest az együttes kopást tekintve mintegy 32%-os javulást a szerszámkopás tekintetében pedig több, mint 40%-os javulást eredményezett.*

*A súrlódási együttható tekintetében a csökkenés általánosan jellemző volt az implantált mintákat tartalmazó triborendszerekben, amelynek mértéke  $N^+$  ion implantálás esetén  $7,7 \div 10,7\%$ -kal csökkent, ez utóbbi az 1MeV implantálási energia mellett adódott, míg  $C^+$  ionok használatakor csökkenés csak a 0,5 és 1 MeV energiájú implantálások során volt megfigyelhető, ennek mértéke viszont rendre 12,3 és 10,8 %-ot ért el.*

*A kísérleti eredmények itt bemutatott értékei jó összhangban vannak KODALI [128] azon megállapításával, amely szerint a nitrogén implantálás során a mintadarabok oxidációval szembeni ellenállása kisebb lesz, mint a karbonnal implantált próbatesteké. Ebből következően a tribokémiai reakció aktiválási energiája csökkenhet és a tribofilm képződési hajlam erősödhet. Ezt a megállapítást jól alátámasztják a  $Si_3N_4$  alapú kerámia mintákon mért kopási eredmények, ahol a nagy oxigén tartalmú tribofilm jelenléte hatékonyan csökkentette a kopási együtthatót.*

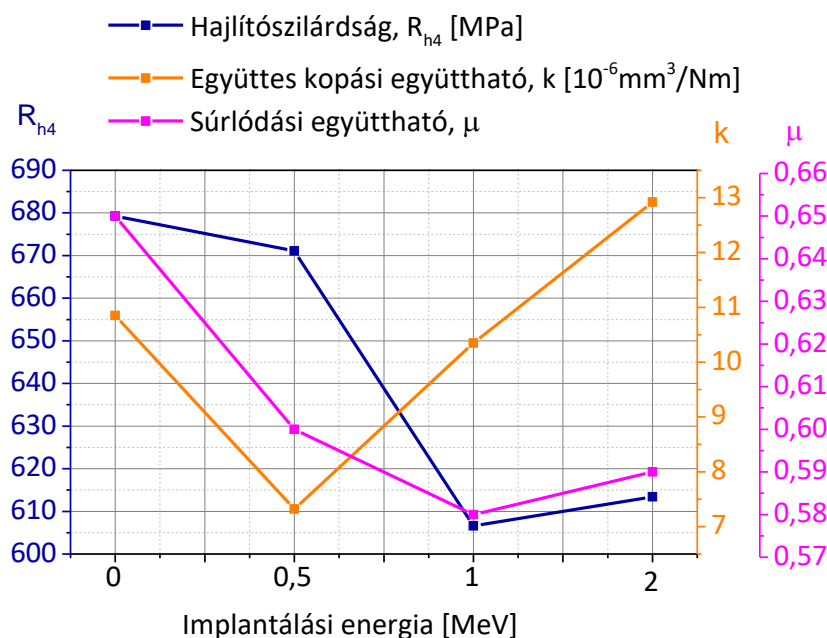


### 5.5.6. A mechanikai- és tribológiai tulajdonságok összehasonlítása

A tribológiai viselkedést közvetve meghatározó mechanikai tulajdonságok ugyancsak jelentősen függhetnek az implantáció során alkalmazott energiától, fluxustól, és az implantált ionok típusától. Emellett a szilárdsági jellemzők és a kopási együttható közötti összefüggés egyértelműen kimutatható.

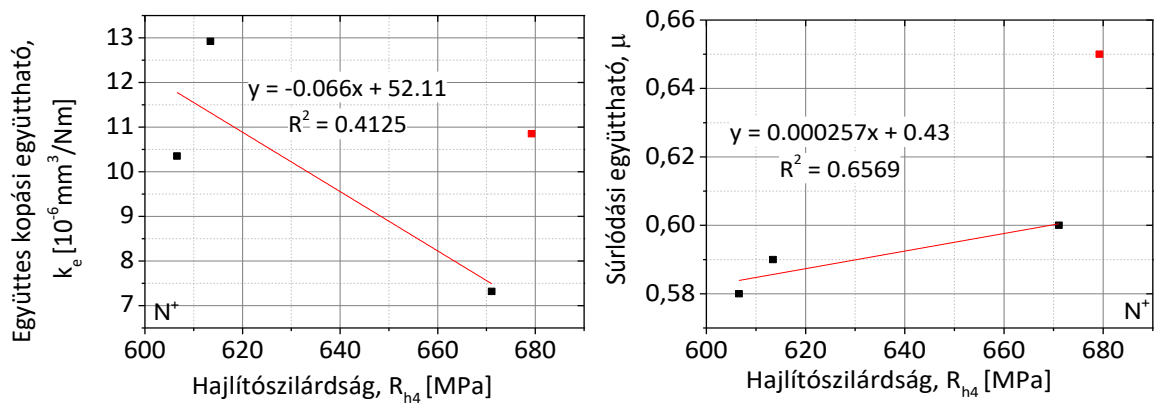
A hajlítószilárdság és az együttes kopási együttható implantálási energiától való függését mutatja a  $N^+$ -implantált mintadarabok esetén a 79. ábra.

A diagramból megállapítható, hogy a hajlítószilárdság és a kopás mértéke (sebessége) között a  $N^+$ -ionnal implantált minták esetén nem mutatható ki egyértelmű összefüggés, a változó implantálási energia hatására bekövetkező szerkezeti és tulajdonságbeli változásokat a szilárdság egymagában nem testesíti meg, míg a súrlódási együttható és hajlítószilárdság között vonható párhuzam.



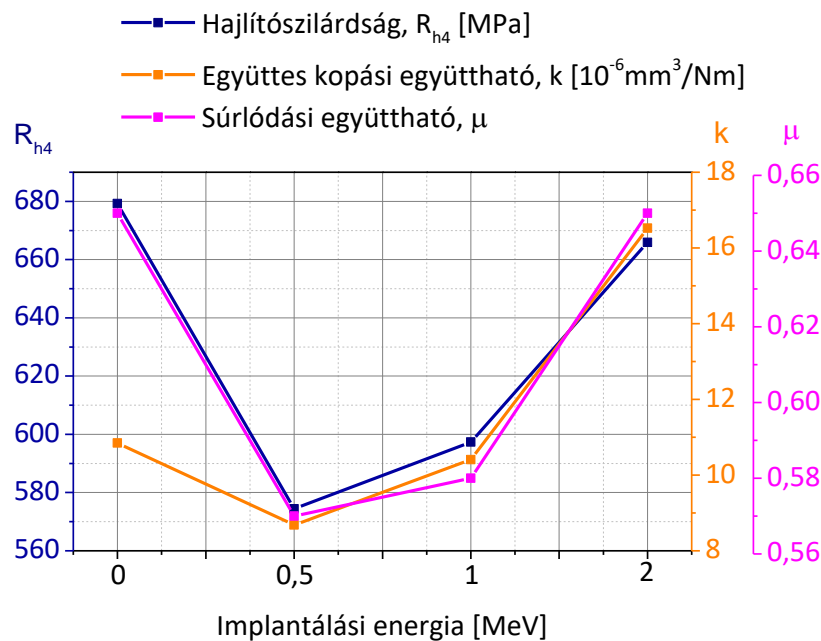
79. ábra. A hajlítószilárdság és az együttes kopási együttható összefüggése a  $N^+$ -implantált próbák esetén.

A 80. ábra a  $N^+$ -ionnal implantált mintákat tartalmazó triborendszerekre tünteti fel a tribológiai jellemzőket a hajlítószilárdság függvényében, ami igazolja azt a feltevést, hogy nincs egyértelmű összefüggés a vizsgált kopási jellemzők és a hajlítószilárdság között, ahogyan azt a regressziós egyenesek is mutatják. Az elmondható, hogy nagyobb szilárdsághoz kisebb kopási együttható és nagyobb súrlódási együttható tartozik.



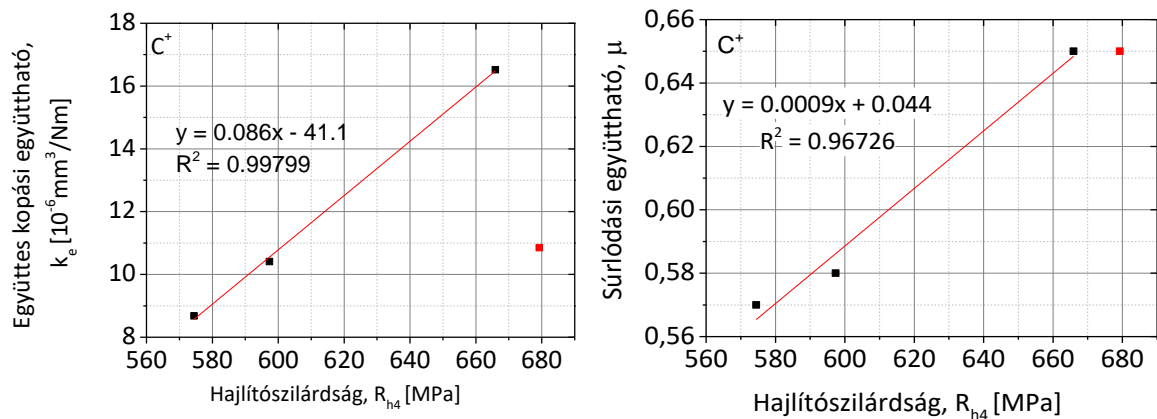
80. ábra. A  $N^+$ -implantált minta együttes kopási- és súrlódási együtthatója a hajlítószilárdság függvényében.

A  $C^+$ -implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák szilárdsági és kopási tulajdonságainak jellemzését és a mérőszámok egymáshoz való viszonyát mutatja a 81. ábra. Az implantálás során az implantálási energiák növekedésével a szilárdság nőtt, a kopásállóság pedig csökkent.



81. ábra A hajlítószilárdság és a kopási együttható összefüggése a  $C^+$ -implantált próbák esetén.

A  $C^+$ -nal implantált minták esetén (82. ábra) tehát egyértelmű összefüggés mutatható ki a szilárdság, a kopásállóság és a súrlódási együttható között, amely egy fordított arányosságot jelent, azaz kisebb szilárdság esetén, kisebb a kopási együttható, azaz nagyobb a kopásállóság és kisebb a súrlódási együttható is.



82. ábra. A C<sup>+</sup>-implantált minta együttes kopási- és súrlódási együtthatója a hajlítószilárdság függvényében.

A kapcsolat szorossága igen jó, a korrelációs együttható a kopási együttható tekintetében 99,8%, a súrlódási együttható esetén pedig 96,73%.

Összegezve az ion-implantáció mechanikai és tribológiai tulajdonságokra gyakorolt hatását és a kopási sajátosságok és a mechanikai jellemzők között kimutatott összefüggéseket, megállapítható, hogy a vizsgált kétféle ionnal és a kisebb (0,5 MeV és 1 MeV) energiával végzett felületkezelés befolyással van a szilárdsági mérőszámokra, az együttes kopásra, és a súrlódási együtthatóra. Amíg 0,5 MeV energiával és N<sup>+</sup> ionnal végzett felületkezelés a szilárdsági tulajdonságokat nem befolyásolta, addig ugyanezzel az energiával C<sup>+</sup> ionnal végzett implantáció 18%-kal csökkentette ezeket az értékeket. Ezzel egyidejűleg a kis energiával végzett ion-implantáció a kopási tulajdonságokat egyértelműen javította.

## 6. Összefoglalás

A kutatómunkám során hazai gyártású  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák tribológiai teljesítőképességének növelése céljából a kerámia szinterelését követő teljes térfogatra kiterjedő utóhőkezelést és a felületi réteg módosítását célzó  $\text{N}^+$  és  $\text{C}^+$  ionokkal végzett ion-implantációs kísérleteket hajtottam végre.

A tribológiai tulajdonságokban bekövetkező változások értékelése céljából az adott típusú kerámia jellemző műszaki felhasználásának megfelelően fretting típusú kopásvizsgálatokat végeztem.

Az adott gyártástechnológiával készült  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák oxigén atmoszférában  $24\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  felfűtési,  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  lehűtési sebességgel, valamint 50 h hőntartási idővel  $T=800, 1000, 1200$  és  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten **teljes térfogatban utóhőkezelt mintadarabok tribológiai viselkedésének vizsgálati tapasztalatai** az alábbiakban összegezhetők.

- A hőkezelés hatására módosult anyag szerkezetének változásait pásztázó elektronmikroszkópos, röntgen diffrakciós és transzmissziós elektronmikroszkópos anyagszerkezeti vizsgálatokkal mutattam ki.
- Megállapítottam, hogy a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett hőkezelés (a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia  $\text{Y}_2\text{O}_3$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alapú üvegfázisának üvegesedési hőmérséklete) előnyösen hatott a vizsgált triborendszerek kopással szembeni ellenállására. A kisebb együttes kopási együtthatót, mind a próbatest, mind a golyó kopásának csökkenése együttesen okozta.
- Az  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt próbatest szerkezeti átalakulásánál megindult egy új fázis, az  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  kialakulása, de még nem egyértelmű a tribológiai tulajdonságokra gyakorolt hatása. A rendszer együttes kopása romlott (habár csak kis mértékben), amelynek hátterében a szerszámkopás csökkenése, azaz a minták kezelésével kapcsolatos közvetett hatás áll.
- Az  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia jelentős szerkezeti átalakulása következtében már egyértelműen kimutathatók az új fázisok, amelyek drasztikus szerkezetváltozást jelentenek, mind az  $1200$ , mind az  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt mintákban. Mindezek a minta kopása tekintetében némi javulást hoztak az  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -os kezeléshez képest, ugyanakkor ezeken a hőmérsékleteken már a felületi réteg porozitása is nagymértékben megnő, elősegítve az abrazív kopás dominanciáját, ami különösen a szerszámkopást növelte meg. Az együttes kopás értéke az előző ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelési) állapothoz képest enyhén csökkent, közelítve a kezeletlen mintán mért együttes kopás értékét.
- Megállapítható, hogy a vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák tribológiai tulajdonságai a szinterelés utáni hőkezeléssel javíthatók, és a kísérletileg vizsgált hőmérséklet tartományban található egy olyan optimális hőmérséklet ( $T=800\text{ }^\circ\text{C}$ ), ahol a szerkezeti átalakulások kedvezőek a kopással szembeni ellenállás szempontjából.
- A súrlódási együttható értéke a különböző hőmérsékleten kezelt próbatesteket tartalmazó triborendszerekben általános csökkenést mutatott a kezeletlen

anyaghoz képest, amit egyértelműen a hőkezelés hatására bekövetkező anyagszerkezeti változások okoztak. Újszerű megfigyelés, hogy amíg a 800 °C-on hőkezelt anyagnál ez a szerkezetváltozás együtt járt a minta és szerszám együttes kopási együtthatójának csökkenésével az üvegfázis kezdeti átalakulása (kristályosodása) miatt, addig az 1400 °C-on hőkezelt minták kopási tulajdonságai romlottak, ami az üvegfázis átalakulásával járó szerkezeti degradáció (porozitás növekedés, szemcseközi fázis integritásának megszűnése) következménye.

A vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák tribológiai viselkedése a  $\text{C}^+$  és  $\text{N}^+$  ionnal, 0,5; 1 és 2 MeV energiával,  $9,9 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> energiasűrűséggel végzett **ion-implantáció hatására** módosult, a **vonatkozó kísérleti tapasztalatok** legfontosabb megállapításai az alábbiak:

- Mikroszerkezeti vizsgálatok során transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal igazoltam, hogy az ion-implantált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia felületi rétegében *amorf réteg* alakult ki. A szabad felület és az amorf réteg között, az ionok ebben a tartományban bekövetkező lefékeződése révén pedig részleges szerkezetátalakulás zajlott le, a kristályos szemcsék és a szemcsehatármenti üvegfázis határain „nano-buborékok” keletkeztek.
- A költséges vizsgálatokat elkerülve, SRIM szimulációs programmal becsültem a különböző paraméterekkel végzett ion-implantáció hatására létrejövő felületközeli réteg vastagságát és a benne jellemzően kialakuló amorf réteg mélységét. A szimulációval becsült értékek igen jó egyezést mutattak az ion-implantálással ténylegesen kezelt mintákon elvégzett TEM vizsgálatok eredményeivel. Ennek alapján a vonatkozó sajátosságok (rétegvastagság, amorf réteg mélysége) várható értéke olyan esetekben is megbízhatóan prognosztizálható, amikor tényleges felületkezelést nem végzünk, tehát tetszőleges implantálási paraméterek esetére is elfogadható ez a becslési eljárás. A becslés érvényességi tartományára vonatkozóan további validált vizsgálatok szükségesek.
- A mikroszerkezeti változások hatására a mechanikai- és tribológiai tulajdonságok módosultak. Ennek igazolására hajlítószilárdsági- és kopásvizsgálatokat végeztem.
  - A kopásvizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy mind a karbon- mind a nitrogén implantáció esetén a 0,5 MeV energiával végzett felületkezelés javította legnagyobb mértékben a felületkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia mintákat és kezeletlen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó súrlódópárt tartalmazó triborendszerek kopással szembeni ellenállását, illetve csökkentette leghatékonyabban az azt kifejező együttes kopás értékét.
  - A különböző típusú ionnal és energiával végzett implantáció többnyire csökkentette a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia hajlítószilárdságát.
- Az implantálási energia hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a felületkezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia minták kopása a kezeletlen állapotú mintákhoz képest mindkét ion használatakor nőtt. Ez a növekedés az implantálási energia növelésével egyre nagyobb mértékű volt, tehát a felületkezelt mintákat tartalmazó triborendszerek együttes kopásának megfigyelt csökkenése egyértelműen a mintával érintkező súrlódó pár, azaz a szerszám kopásának csökkenésével magyarázható.

- 
- A szerszámkopás egyértelmű és az implantációs energia növelésével arányos mértékű, szisztematikus csökkenése a C<sup>+</sup> ionokkal végzett implantálás esetén volt jellemző, N<sup>+</sup> ionnal végzett implantálásnál az implantációs energia és a szerszámkopás között nem volt ilyen egyértelmű kapcsolat.
  - Az alkalmazott ion típusának hatását elemezve kimutattam, hogy az együttes kopás mértékét az ion típusa kevésbé befolyásolja, de N<sup>+</sup> ionok alkalmazásakor az energiától függően némileg (0,6 ÷ 14,7%-kal) kisebb volt.
  - Összességében a felületkezelés paramétereit tekintve az együttes kopási együttható vonatkozásában a legkedvezőbb eredményeket a N<sup>+</sup> ionnal történt implantálások biztosították. Ezek közül a leghatékonyabb a legkisebb energiájú (0,5 MeV) ion-implantáció volt, amely a kezeletlen állapothoz képest az együttes kopás mintegy 32%-os javulását a szerszámkopás tekintetében pedig több, mint 40%-os javulást eredményezett.
  - A súrlódási együttható csökkenése az implantált mintákat tartalmazó triborendszerekben általánosan jellemző volt, 1MeV energiájú N<sup>+</sup> ion implantálás esetén 7,7 ÷ 10,7%-kal csökkent, míg C<sup>+</sup> ionok használatakor csak a 0,5 és 1 MeV energiájú implantálások során csökkent 12,3, illetve 10,8%-kal.



## 7. Summary

During my research work, in order to increase the tribological performance of domestically produced  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics, I performed ion-implantation with  $\text{N}^+$  and  $\text{C}^+$  ions and volume post-heat treatment in order to modify the surface layer of the sintered ceramic.

In order to evaluate the changes in tribological properties, I performed fretting-type wear tests according to the typical technical use of the given type of ceramic.

Experiences of the tribological behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics **heat-treated in oxygen atmosphere** with 24 °C/min heating, 10 °C/min cooling time and 50 h holding time at  $T = 800, 1000, 1200$  and  $1400$  °C in full volume can be summarized below:

- The changes in the structure of the heat-treated material were detected by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy.
- I found that the heat-treatment at 800 °C (glass transition temperature of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  based ceramics) had a beneficial effect on the wear resistance of the investigated tribo-systems. The lower wear coefficient was caused by the combined decrease of wear of both the specimen and the ball.
- By the structural transformation of the specimen heat-treated at 1000 °C the formation of a new phase,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  has started, but its effect on tribological properties is not yet clear. The wear of the whole system was decreased (although only to a small extent, due to a reduction in tool wear, i.e., an indirect effect related to sample handling).
- Due to the significant structural transformation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics heat-treated at 1200 °C, new phases can be already clearly detected, which represent a drastic structural change in both the samples heat-treated at 1200 and 1400 °C. All of these brought some improvement in sample wear compared to the 1000 °C treatment, however, even at these temperatures, the porosity of the surface layer already greatly increased, promoting the dominance of abrasive wear, which increased tool wear in particular. The wear coefficient decreased slightly compared to the previous condition (1000 °C heat-treatment), approaching the wear value measured on the untreated sample.
- It can be stated that the tribological properties of the tested  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics can be improved by heat-treatment after sintering, and there is an optimal temperature ( $T = 800$  °C) in the experimentally studied temperature range where the structural transformations are favourable in terms of wear resistance.
- The value of the friction coefficient showed a general decrease in tribo-systems containing specimens treated at different temperatures, compared to the untreated material, which was clearly caused by changes in the material structure

due to heat-treatment. A novel observation is that while in the case of the material heat-treated at 800 °C this structural change was accompanied by a decrease in the wear coefficient due to the initial transformation (crystallization) of the glass phase, the wear properties of the heat-treated samples deteriorated at 1400 °C caused by the structural degradation (porosity increase, loss of intergranular phase integrity) associated with glass phase transformation.

**Ion-implantation** of C<sup>+</sup> and N<sup>+</sup> ions, 0.5, 1 and 2 MeV energies and  $9.9 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> energy densities is modified the tribological behaviour of the investigated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics, the main findings of the relevant experimental work are as follows:

- During microstructural studies, I confirmed by transmission electron microscopy that an amorphous layer was formed in the surface layer of the ion-implanted Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic. Between the surface and the amorphous layer, due to the inhibition of ions in this range, a partial structural transformation took place, “nano-bubbles” were formed at the boundaries of the crystalline particles and the intergranular glassy phase.
- Avoiding costly studies, I estimated the thickness of the near-surface layer formed by ion-implantation with different parameters and the depth of the amorphous layer typically formed in with SRIM (Stopping Range of Ions in Matter) simulation program. The values estimated by the simulation showed a very good agreement with the results of the TEM experiments performed on the samples actually treated with ion-implantation. Based on this, the expected value of the relevant properties (layer thickness, amorphous layer depth) can be reliably predicted even in cases when no actual surface treatment is performed, so this estimation method is acceptable for arbitrary implantation parameters. Further validated studies are required for the range of validity of the estimate.
- As a result of the microstructural changes, the mechanical and tribological properties changed. To verify this, I performed flexural strength and wear tests.
  - The results of the abrasion tests showed that in the case of both 0.5 MeV energy carbon and nitrogen implantation, the surface treatment improved the abrasion resistance of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic samples and untreated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball friction pair and reduced the value of total volumetric wear.
  - Implantation with different ions and energies in the most cases reduced the flexural strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics.

Examining the effect of implant energy, I found that the wear of the surface-treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic samples increased with the use of both ions compared to the untreated samples. The wear even more increased with increasing implantation energy, so the observed decrease in wear of tribo-systems containing superimposed specimens can be clearly explained by a decrease in friction pair in contact with the specimen, i.e., tool wear.

The tool wear is clear and proportional to the increase of implant energy, systematic decrease of it was characteristic in case of implantation with C<sup>+</sup> ions, in case of N<sup>+</sup> ion implantation no such clear relationship was found between implant energy and tool wear.

Analyzing the effect of the type of ion used, I showed that the degree of wear is influenced only slightly by the type of ion, even less influenced when N<sup>+</sup> ions were used 0.6 ÷ 14.7% lower depending on the energy.

Overall, in terms of surface treatment parameters, the best results in terms of wear coefficient were provided by N<sup>+</sup> ion implantations, including the lowest energy (0.5 MeV) ion implantation, which improved wear by about 32% compared to the untreated condition and resulted in an improvement of more than 40% in tool wear.

The decrease in the coefficient of friction was generally specific in tribo-systems containing implanted samples, decreased by 7.7 ÷ 10.7% for 1MeV energy N<sup>+</sup> ion implantation, while using C<sup>+</sup> ions it decreased by 12.3% for implantations with 0.5 and and by 10.8% when 1 MeV energy used.

## 8. Új tudományos eredmények

*Adott gyártástechnológiával készült  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák oxigén atmoszférában 24 °C/min felfűtési, 10 °C/min lehűtési idővel, valamint 50 h hőntartási idővel  $T = 800, 1000, 1200$  és  $1400$  °C hőmérsékleten, teljes térfogatban végzett hőkezelése után  $F = 10$  N,  $n = 100.000$  ciklusszám,  $RH = 3; 50; 99,5\%$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó súrlódópárral ( $d = 10$  mm),  $\Delta x = 0,2$  mm koptatási úthosszon  $v = 20$  Hz frekvenciával,  $T = 24$  °C hőmérsékleten végzett fretting típusú tribológiai vizsgálatok eredményei alapján az alábbi új tudományos eredményeket fogalmazom meg:*

**T1. Oxigén atmoszférában, 24 °C/min fűtési, 10 °C/min hűtési sebességgel, valamint 50 h hőntartási idővel,  $T = 800$  °C hőmérsékleten, teljes térfogatban végzett hőkezeléssel a vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák fretting jellegű, adott paraméterekkel végzett kopási vizsgálat során meghatározott tribológiai tulajdonságai (együttes kopás, súrlódási együttható) javíthatók (7), (15).**

**T2. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák elért tribológiai viselkedésbeli javulása adott térfogati hőkezelés hatására bekövetkező mikroszerkezeti és ezzel összefüggő szilárdságbeli változásokkal magyarázhatók. A változásokért felelős hatások:**

- a szemcsehatármenti üvegfázis kristályos átalakulása révén  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fázis megjelenése,
- valamint a négyponos hajlítószilárdság ( $R_{h4}$ ), illetve a Vickers-keménység (HV) növekedése (8), (16), (17).

**T3. Az adott körülmények között végzett kopásvizsgálat során az adott  $\text{Si}_3\text{N}_4$  szerszám és  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia próbatest alkotta triborendszer együttes kopási együtthatója**

- kis ( $RH=3\%$ ) páratartalmú közegben a legnagyobb mértékű,
- normál ( $RH=50\%$ ) páratartalmú közegben a legkisebb mértékű,
- nagy ( $RH=99,5\%$ ) páratartalmú közegben a legkisebbhez képest növekvő mértékű.

**Az eredményeket az uralkodó kopási mechanizmus magyarázza,** amely száraz közegben egyértelműen abrazív kopás, normál páratartalmú közegben tribokémiai kopás kontrollálta kopás, nagy nedvességtartalmú közegben a korlátozott tribokémiai mechanizmus miatt vegyes, tribofilm képződéssel kombinált abrazív kopás (18).

Adott gyártástechnológiával készült  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák kétféle,  $\text{C}^+$  és  $\text{N}^+$  ionnal, 0,5 MeV, 1 MeV és 2 MeV energiával,  $9,9 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> energiasűrűséggel végzett **ion-implantációja** után  $F = 2, 5$  N terhelőerővel,  $n=30 \div 50.000$  ciklusszámmal,  $RH=50\%$ , páratartalmú levegőn, kereskedelmi minőségű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó súrlódópárral ( $d = 10$  mm),  $\Delta x = 0,2$  mm koptatási úthosszon  $\nu = 20$  Hz frekvenciával,  $T = 24$  °C hőmérsékleten végzett fretting típusú tribológiai vizsgálatok eredményei alapján az alábbi új tudományos eredményeket fogalmazom meg:

**T4. Az  $E = 0,5$  MeV energiájú,  $\text{N}^+$ -ionnal végzett ion-implantálás hatására a vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiákban a kristályos szemcsék és az amorf fázis határfelületén nano-méretű buborékok keletkeznek (11), (12), (13).**

**T5. A vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiákban  $\text{C}^+$ -ionnal ( $E = 2$  MeV energiával) végzett implantáció során a felület alatt ( $h \approx 2$   $\mu\text{m}$  mélységben) elhelyezkedő amorf réteg és a szabad felület közötti tartományban nano-kristályok keletkeznek a  $\text{C}^+$ -ionok beépülésével (9), (10), (17).**

**T6. A vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák fentiekben részletezett paraméterekkel végzett implantációja révén a tribológiai tulajdonságok hatékonyan javíthatók az alábbiak szerint.**

- Mind a  $\text{N}^+$ , mind a  $\text{C}^+$  ion-implantáció hatásos lehet a súrlódási együttható csökkentése szempontjából, a csökkenés elérhető mértéke a vizsgált körülmények között több, mint 10%. Az implantálás hatékonysága függ az alkalmazott besugárzási energiától.
- A vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{MgO}$ ) triborendszer együttes kopásának csökkenése az implantált mintával érintkező szerszám kopásának csökkenésével magyarázható.
- A legkedvezőbb eredményeket a 0,5 MeV energiájú  $\text{N}^+$  ionnal történt implantálások biztosítják, amelynek hatására a kezeletlen állapothoz képest az együttes kopás mintegy 32%-os, a szerszámkopás több, mint 40%-os javulása érhető el (12), (14).

## 9. Az új tudományos eredmények és a kutatási téma továbbfejlesztési lehetőségei

A meglévő eredményeket figyelembe véve és kiegészítve más anyagszerkezeti vizsgálatokkal olyan térfogati- és felületkezelési technológiák dolgozhatók ki, amikkel adott felhasználási területre, illetve alkalmazásra optimalizálhatók a kereskedelmi forgalomban is elérhető  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú műszaki kerámiák.

A megfelelő paraméterekkel (felfűtési- és lehűtési sebesség, hőkezelési hőmérséklet, hőtartási idő) elvégzett oxidáló hőkezeléssel javíthatók a szokásos körülmények között előállított  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú műszaki kerámia szilárdsági- és kopási tulajdonságai, ami egy nagyon költséghatékony, gyors és egyszerű eljárás ezen anyagok fejlesztésére. A kutatási téma egyik továbbfejlesztési iránya lehet a műszaki kerámiák nitrogén atmoszférában történő hőkezelése, ami módosítja a lejátszódó anyagszerkezeti változásokat, ezáltal változtathatjuk az anyag mechanikai tulajdonságait.

Az ion-implantáció egy ismert eljárás a kerámiák felületi rétegének módosítására, amely főleg a félvezetőknél használatos, költségigényes technológia. A kopásnak kitett kerámia alkatrészek tribológiai tulajdonságainak javítására még nem elterjedten használt módszer, amely jelenleg egy alapkutatási szinten fejlesztett eljárás. Egy-egy speciális, egyedi gyártású alkatrész felületkezelése elképzelhető ezzel a technológiával az eddigi ígéretes eredményeknek köszönhetően.

Az anyagszerkezeti változások feltárására manapság már számos modern vizsgálati technika áll rendelkezésre, mint például a kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópia (SEM/FIB), röntgen diffrakció (XRD), illetve kisszögű röntgenszórás (SAXS). Ezek segítségével feltárhatjuk azokat a szerkezeti átalakulásokat akár atomi szinten is, amelyek a térfogati- és felületkezelések hatására bekövetkeznek.

Olyan gyakorlati alkalmazásokban, ahol a triborendszer súrlódó elemeinek anyaga hasonló a bemutatott modellkísérletek során alkalmazott  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia tárcsa és szilícium-nitrid golyó anyagához, a vizsgált térfogati és felületkezelésekkel a rendszer kopásállósága előnyösen befolyásolható. A kísérleti munka eredményeként megfogalmazhatók azok a technológiai paraméterek, amelyek módosításával a vizsgált típusú triborendszerek együttes kopása csökkenthető. A disszertációban bemutatott széleskörű anyagszerkezeti, mechanikai és tribológiai vizsgálatok eredményei alapján az adott alkalmazásban legkedvezőbb hatást ígérő technológiai paraméterek értéke előzetesen becsülhető.



## 10. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Marosné Prof. Dr. Berkes Mária témavezetői munkáját. A doktori képzés, a közös publikációk és az értekezés írása alatt nyújtott szakmai irányítását, tanácsait, támogatását.

Köszönettel tartozom Vadászné Prof. Dr. Bognár Gabriellának, a Sályi István Gépészeti Tudományok Doktori Iskola vezetőjének és Prof. Dr. Tisza Miklósnak, a Mechanikai Technológiai Tanszék, az Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet, valamint a Sályi István Gépészeti Tudományok Doktori Iskola egykori vezetőjének a szakmai segítségért.

Köszönetet mondok Prof. Dr. Lukács János Professzor Úrnak a szakmai támogatásáért.

Köszönettel tartozom Dr. Koncsik Zsuzsanna kollégámnak, aki számos tanáccsal és szakmai észrevétellel segítette munkámat.

Köszönöm továbbá az Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet minden tagjának a szakmai támogatást, a jó munkakörülmények biztosítását.

Köszönettel tartozom Dr. Arató Péternek<sup>†</sup> és Prof. Dr. Balácsi Csabának, a Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont tudományos tanácsadójának, szakmai tanácsaikért, illetve az értékes kísérleti mintadarabokért, valamint a sűrűségmérési és hajlítószilárdsági vizsgálatok kivitelezéséért.

Köszönöm a lehetőséget Prof. Dr. Mertinger Valériának és Sólyom Jenőnek a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet munkatársainak a röntgendiffrakciós vizsgálatok kivitelezéséért. Köszönöm továbbá Kovács Árpádnak a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok gondos elvégzését.

Köszönettel tartozom a Berlieni Műszaki Egyetem Kerámia Osztály vezetőjének, Prof. Helmut Schubertnek<sup>†</sup> és minden munkatársának a műszaki kerámiák területén nyújtott szakmai segítségért, köszönöm, hogy befogadtak és részt vehettem az Osztály mindennapi életében és oktatási munkájában.

Köszönöm Dr. Dieter Klaffke-nak és Frau Christine Neumann-nak, a berlini Anyagtudományi Intézet munkatársainak a tribológiai vizsgálatok során nyújtott segítséget.

Köszönöm Dr. Nelia Wanderka-nak a berlini Helmholtz Centrum munkatársának az anyagszerkezeti vizsgálatok során nyújtott segítségét.

Köszönöm családom minden tagjának, hogy teljes doktori képzésem és munkám során mellettem álltak és mindenben támogattak. Külön köszönöm férjemnek, Dr. Babcsán Norbertnek türelmét, támogatását és szakmai segítségét.

A dolgozatban ismertetett kutató munka az Európai Unió és a magyar állam támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával, a GINOP-2.3.4-15-2016-00004 projekt keretében valósult meg, a felsőoktatás és az ipar együttműködésének elősegítése céljából.

## 11. Az értekezés témájában releváns saját publikációk listája

### KONFERENCIA ELŐADÁSOK

- (1) Maros, B. M., Babcsán, K.J.: **Effect of Ion-implantation on the Microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, In: Lehoczky, László; Kalmár, László (szerk.) microCAD 2005 International Scientific Conference Miskolc, Magyarország: Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia Transzfer Centrum, 2005.
- (2) Babcsan, K. J., Arató, P.: **Relationship between Microstructure and Tribological Performance of Silicon Nitride Ceramics**, In: Euromat 2003, 2003.
- (3) Maros, B. M., Babcsán, K. J.: **Connection Between the Microstructural Characteristics and the Wearing Performance of Post Heat Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics**, In: Lehoczky, László; Kalmár, László (szerk.) microCAD 2003, C szekció: International scientific conference Miskolc, Magyarország: Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia Transzfer Centrum, 2003.
- (4) Maros, B. M., Babcsan, K. J.: **Investigation of the Tribological Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, Proceedings of 2nd International Meeting on Space and Aerospace Materials Technology ARC Seibersdorf Research GmbH, pp. 34-39., 2002.
- (5) Babcsán, J., Maros, M. B., Arató, P.: **Microstructural Features of the Post Heat-Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, Fourth International Symposium on Nitrides, ISN'T IT 2003 Conference, Mons, Belgium, 2003.
- (6) Babcsan, K. J., Wanderka, N., Klaffke, D., Shubert, H.: **Tribological behavior of silicon nitride based ceramics modified by high energy ion-implantation**, IX. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Portoroz, Szlovénia pp195, 2005.

### KONFERENCIA KIADVÁNYBAN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓK

- (7) Babcsan, K. J., Arató P.: **Relationship between Microstructure and Tribological Performance of Silicon Nitride Ceramics**, Euromat 2003.
- (8) Babcsánné, K. J.: **Hőkezelt Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák mikroszerkezetének és tribológiai viselkedésének jellemzése**, Lehoczky, László (szerk.), Miskolc, Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia Transzfer Centrum, pp. 1-6, 2003.
- (9) Maros, B.M., Babcsan, K. J.: **Investigation of the Tribological Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, ARC Seibersdorf Research GmbH, pp. 34-39, 2002.
- (10) Babcsan, K. J., Wanderka, N., Klaffke, D., Shubert, H.: **Tribological behavior of silicon nitride based ceramics modified by high energy ion-implantation**, IX. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Portoroz, Szlovénia pp195, 2005.
- (11) Babcsán, K. J., Maros, B. M.: **Tribological properties of ion-implanted silicon-nitride ceramics**, Mankovits, Tamás (szerk.), Debrecen, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Debrecen, pp. 13-14., 2 p, 2019.

## FOLYÓIRAT CIKKEK

- (12) Babcsánné, K. J.: **Ion-implantációval módosított Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kerámia tribológiai tulajdonságai**, GÉP 60: 6 pp. 41-48., 2009.
- (13) Babcsán, J.K., Maros, M. B., Wanderka, N, Klaffke, J., Schubert, H.: **Effect of Ion-implantation on the Microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, KEY ENGINEERING MATERIALS 290 pp. 234-237., 2005.
- (14) Babcsán, J.K., Maros, M. B.: **Microstructural characterisation of ion-implanted Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramics**, ANYAGOK VILÁGA 6 : 1 pp. 1-5., 2005.
- (15) Maros, B. M., Babcsán, K. J., Kuzsella, L., Arató, P.: **Some Experiences of Tribological Microstructural and Mechanical Investigation of Post Heat Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú Ceramics**, MATERIALS SCIENCE FORUM 473-474 pp. 135-140., 2005.
- (16) Babcsán, J., Maros, M. B., Arató, P.: **Microstructural Features of the Post Heat-Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, SILICATES INDUSTRIELS 69 : 7-8 pp. 199-203., 2004.
- (17) Babcsán, K. J., Berkes, M. M.: **Investigation of the Tribological Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics**, MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK 34 : 4 pp343-348., 2003.
- (18) Babcsánné Kiss Judit, **A páratartalom hatása a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák kopására**, Multidiszciplináris tudományok, 10. kötet, 1. sz., pp36-43, 2020.
- (19) Babcsánné Kiss Judit, **A hőkezelt SiALON kerámiák tribológiai tulajdonságai**, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK, 10. kötet, 3. sz., pp40-49, 2020.
- (20) Babcsánné Kiss Judit, **A műszaki kerámiák kopási viselkedését befolyásoló tényezők**, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK, 10. kötet, 3. sz., pp166-173, 2020.
- (21) Babcsánné Kiss Judit, **Ion-implantációval módosított műszaki kerámiák sajátosságai**, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK, megjelenés alatt.

## TANULMÁNYOK

- (22) Marosné, Berkes Mária ; Babcsánné, Kiss Judit ; Czél, György ; Kocsisné, Baán Mária ; Koncz, János ; Maros, Zsolt ; Rózsahegyi, Péter, **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák tribológiai és törési viselkedésének vizsgálata és modellezése = Investigation and Modelling of Tribological and Fracture Behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramics**, pp. 1-8., 8 p. (2009), OTKA T 046467 ZÁRÓJELENTÉS, Kutatási időszak: 2004. április 1. - 2008. december 31, Témavezető: Dr. Marosné dr. Berkes Mária,

## DIPLOMAMUNKA

- (23) Babcsánné Kiss Judit, **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák mechanikai és tribológiai vizsgálata**, Miskolci Egyetem, 2002.

## 12. Irodalomjegyzék

- [1] Szépvölgyi J.: *Társított kerámiák, alias kerámia kompozitok*, Építőanyag **56. évf., 3. szám**, pp86-92, 2004.
- [2] Arató P., Besenyei E., Kele A., Wéber F.: *Mechanical Characteristics and Applications of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú Ceramics*, Int. New Business & High-Tech Res. Conf., Finland, szept. 3.-5., 1989.
- [3] Ichinose, N. (szerk.): *Introduction to Fine Ceramics*, J. Wiley & Sons Ltd., ISBN: 0 471 91445 2, 1987.
- [4] Szépvölgyi J.: *Korszerű Műszaki Kerámiák — Egy Figyelemre Méltó Anyagcsalád*, Kohászat, 127. évf., **9**, p383-7, 1994.
- [5] Riedel R.: *Handbook of Ceramic Hard Material*, Wiley-VCH, ISBN: 3527299726, 2000.
- [6] Loong, C.-K., Vashishta, P., Kalia, R. K., Ebbsjö, I.: *Crystal Structure and Phonon Density of States of High-Temperature Ceramic Silicon Nitride*, Europhysics Letters, **31 (4)**, p201-206, 1995.
- [7] Arató P., Wéber F.: *Szilícium-nitrid alapú kerámiák mechanikai jellemzőinek vizsgálata*, Kohászati Lapok, 133évf., **3**, pp119-23, 2000.
- [8] Ye, F., Hoffmann, M. J., Holzer, S., Iwasa, M.: *Microstructural development of Y- $\alpha$ /( $\beta$ )-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> after post heat-treatment and its effect on mechanical properties*. Ceramics International, **30(2)**, pp229–238, 2004.
- [9] Balázi, Cs.: *Nanoszerkezetű Kerámia Kompozitok Alkalmazás Központú Előállítás és Vizsgálata*, Doktori értekezés, 2013.  
[http://real-d.mtak.hu/610/7/BalazsiCsaba\\_doktori\\_mu.pdf](http://real-d.mtak.hu/610/7/BalazsiCsaba_doktori_mu.pdf)
- [10] Hampshire, S., *Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, **24(1)**, pp43-50, 2007.
- [11] Swain, M. V.: *Structure and Properties of Ceramics*, Material Science and Technology, Vol.11, Weinheim Wiley-VCH-Verlag, ISBN: 9783527313952 3527313958 Structure and Properties of Ceramics, szerk.: Swain, M. V., 1996.
- [12] Thompson, D. P.: *Tough cookery*, Nature, **389**, pp675-677, 1997.
- [13] Blumenauer, H., Pusch, G.: *Műszaki törésmechanika*, Műszaki könyvkiadó, Budapest, ISBN 963 10 6718 1, pp208, 1987.
- [14] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D.P.H.: *Evaluation of K<sub>IC</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, Journal of Material Science of Letter, **1**, pp13-16, 1982.
- [15] ASM Handbook: *Ceramics and Glasses, Engineering Properties of Nitrides*, Vol. **4**, 1998.
- [16] Becher, P. F, Hwang, S-L., Hsueh, C-H.: *Using Microstructure to Attack the Brittle Nature of Silicon Nitride Ceramics*, MRS Bulletin. **20**, pp23-27, 1995.
- [17] Bakos F.: *Idegen szavak és kifejezések szótára*, Akadémiai kiadó, ISBN: 9630538415, 1984.
- [18] Valasek I.: *Tribológiai kézikönyv*, Tribotechnik Kft, ISBN: 963-02-9836-8, 1996.
- [19] Hutchings, I. M.: *Tribology: Friction and wear of engineering materials*, Edward Arnold A Division of Hodder & Stoughton, ISBN 0-340-56184-x, pp77-78. 1992.
- [20] Czichos, H.: *Tribology: a systems approach to the science and technology of friction lubrication and wear*, Elsevier, ISBN: 978-0444416766, 1978.
- [21] Lenke, I.: *Tribologie, Reibung und Verschleiß*, CeramTec AG Forschung und Entwicklung, Plochingen, 2009.
- [22] Czichos, H.: *Tribology: a systems approach to the science and technology of friction lubrication and wear*, Elsevier, ISBN: 978-0444416766, 1978.
- [23] Mang, T., Bobzin, K., Bartels, T.: *Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication*, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32057-8, 2011.
- [24] Dreyer, M. R., Gergye, T.: *Kopási folyamatok online mérése*, Magyar Tudomány, Különszám, Mobilitás és környezet, 2012.
- [25] Kragelszkij, M.: *Gépszerkezetek Súrlódás- és Kopás Számítása*, Műszaki könyvkiadó, ISBN: 963-10-7127-8, 1987.

- [26] Zimmermann, M., Langer, B., Grigorescu, A., Christ, H.-J.: *In-situ-Charakterisierung der Schädigungsentwicklung während der zyklischen Beanspruchung im VHCF-Bereich mittels „non-linear-ultrasonics“*, Neue Entwicklungen in der Werkstoffprüfung – Verausforderungen an die Kennwertermittlung, Herausgeber: W. Grellmann, Werkstoffprüfung, Berlin, pp93-98, 2011.
- [27] Kragelsky I. V., Alisin V. V.: *Tribology handbook: Friction, wear and lubrication*, Elsevier, ISBN: 978-0-08-027591-8, 1982.
- [28] Nehl, E.: Verschleiß, In: *Messung des Werkzeugverschleißes bei der Kalt- und Halbwarmumformung mit Radionukliden*, Berichte aus dem Institut für Umformtechnik der Universität Stuttgart, **vol 82**, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN: 978-3-540-16497-5, 1986.
- [29] Marosné, Berkes Mária; Németh, Alexandra Kitti: *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> többrétegű grafén kerámia nanokompozitok tribológiai vizsgálata*, In: I, Zsoldos (szerk.) Fejezetek nemfémes anyagok legújabb járműipari kutatási területeiből, Győr, Magyarország: Széchenyi István Egyetem, pp142-211, 2015.
- [30] ASM Handbook: *Metals Properties and Performance Collection*, ASM International, ISSN: 1364-5137, 1998.
- [31] Fisher, T. E., Tomizawa, H.: *Wear of Materials*, The American Society of Mechanical Engineers, pp22-32, 1985.
- [32] Sahoo, P., Davim, J. P.: *Tribology of Ceramics and Ceramic Matrix Composites*, Tribology for Scientists and Engineers, pp211–231, 2013.
- [33] Wäsche, R., Klaffke, D., Wötting, G.: *Tribological Behaviour of Structural Si-Based Ceramics in Fretting Tests at Room Temperature*, Tribology Letters, **33(3)**, pp211–219, 2009. doi:10.1007/s11249-009-9413-y
- [34] Klaffke, D.: *Influence of counter body material and relative humidity on the tribological behavior of steel/ceramic couples*, Conference proceeding, Corpus ID: 189954947, 2001.
- [35] Wäsche, R., Klaffke, D., Woydt, M., Dörfel, I.: *Structure of interface in SiC based ceramic composites formed by tribo-oxidation under dry sliding conditions*, Ceramic Transaction **146**, pp401–407, 2004.
- [36] Gee, M. G., Butterfield, D.: *The combined effect of speed and humidity on the wear and friction of silicon nitride*, Wear, **162-164**, pp234–245, 1993.
- [37] Fischer, T. E., Mullins, W. M.: *Chemical aspects of ceramic tribology*, Journal of Physics and Chemistry, **96**, pp5690-5701, 1992.
- [38] Tomizawa, H., & Fischer, T. E.: *Friction and Wear of Silicon Nitride at 150°C to 800°C*. ASLE Transactions, **29(4)**, pp481–488, 2009. doi:10.1080/05698198608981711
- [39] Tomizawa, H., & Fischer, T. E.: *Friction and Wear of Silicon Nitride and Silicon Carbide in Water: Hydrodynamic Lubrication at Low Sliding Speed Obtained by Tribochemical Wear*. ASLE Transactions, **30(1)**, pp41–46. 1987. doi:10.1080/05698198708981728
- [40] Dante, R.C., Kajdas, C.: *A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry*, Wear, **288**, pp27-38, 2012.
- [41] Kajdas C., Harvey S. S. K., Wilusz E. *Encyclopedia of Tribology*. Amsterdam: Elsevier; 1990.
- [42] Kajdas, C., & Hiratsuka, K.: *Tribochemistry, tribocatalysis, and the negative-ion-radical action mechanism*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, **223(6)**, pp827–848. 2009. doi:10.1243/13506501jet514
- [43] Kajdas, C: *General Approach to Mechanochemistry and its relation to tribochemistry*, pp209-240. 2019, In: Tribology in Engineering, Haşim Pihitili (Ed.) InTech, 2013, ISBN 978-953-51-1126-9, pp254.
- [44] He, H., Xiao, T. Qiao, Q., Yu, J., Zhang, Y.: *Tribochemical wear of silicon nitride against silicate and phosphate glasses*, Wear, **Volumes 426–427, Part B**, pp1110-1117, 2019.
- [45] Fischer, T. E., Tomizawa, H.: *Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride*. Wear, 105(1), 29–45. 1985. doi:10.1016/0043-1648(85)90004-3
- [46] Fischer, T. E., Sexton, M. D., *The tribochemistry of oxidative wear*, In: Physical Chemistry of the Solid State: Applications to Metals and their Compounds, P. Lacombe, ed. Elsevier, Amsterdam, pp97, 1984.
- [47] Wan, S., Tran, B.H., Tieu, A.K. et al., *Probing tribo-interface evolution governing high temperature tribology of nitride ceramic contacts*, Materials Characterization **160**, doi:10.1016/j.matchar.2019.110062, 2019.

- [48] Ekström, T., Nygren, M.: *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú Ceramics*, Journal of American Ceramics Society, **75**[2], pp259-76, 1992.
- [49] Clarke, D. R.: *High-Temperature Microstructure of a Hot-Pressed Silicon Nitride*, Journal of American Ceramic Society, **72**, pp1604-609, 1989.
- [50] Mandal, H., Thompson, D. P., Ekström, T.: *Reversible  $\alpha \leftrightarrow \beta$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú Transformation in Heat-Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú Ceramics*, Journal of European Ceramic Society, **12**, pp421-9, 1993.
- [51] Zhao, R., Cheng, Y., Drennan, J.: *Microstructural Features of the  $\alpha$  to  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú Phase Transformation*, Journal of European Ceramic Society, **16**, pp529-34, 1996.
- [52] Thompson, D. P.: *Cooking Up Tougher Ceramics*, Nature, **417**, pp237, 2002.
- [53] Lee, W. E., Hilmas, G. E.: *Microstructural Changes in  $\beta$ -Silicon Nitride Grains upon Crystallizing the Grain-Boundary Glass*, Journal of American Ceramic Society, **72**[10], pp1931-37, 1989.
- [54] Bressiani, J.C.; Izhevskiy, V.; Bressiani, Ana H. A., *Development of the microstructure of the silicon nitride based ceramics*, Materials Research, **2**(3), pp165–172, 1999.
- [55] Szépvölgyi J., Riley F. L., Mohai I., Bertóti I., Gilbert E.: *Composition and microstructure of nanosized, amorphous and crystalline silicon nitride powders before, during and after densification*, Journal of Material Chemistry, **6**(7), pp1175–1186, 1996.
- [56] Choi, H.-J., Kim, Y.-W., Lee, J.-G.: *High temperature strength and oxidation behaviour of Er<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics* J. Mater. Sci. Lett. **15**, pp282, 1996.
- [57] Andrews, P., Riley, F. L.: *Silicon Nitride Oxidation/Re-oxidation*, Journal of the European Ceramic Society **7**, pp125-132, 1991.
- [58] Klemm, H.: *Silicon Nitride for High-Temperature Applications*, Journal of the American Ceramic Society, **93**(6), pp1501–1522, 2010.
- [59] Hench, L. L.: *Mechanism of Devitrification as Grain Boundary Glassy Phase in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Materials*, Summary Report, NASA Grant 3254, 1982.
- [60] Ukyo, Y.: *The effect of a small amount of impurity on the oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics*, Journal of Materials Science, **32**(20), pp5483–5489, 1997.
- [61] Yu. G., Gogotsi, Grathwohl G., Thümmel F., Yaroshenko V.P., Herrmann M., Taut Ch.: *Oxidation of yttria- and alumina-containing dense silicon nitride ceramics*, **11**(4), pp375–386, 1993.
- [62] Gubicza, J., Arató, P., Wéber, F., Juhász, A.: *Mechanical Properties of Oxidized Silicon Nitride Ceramics*, Mat. Sci. Eng., **A259**, pp65-72, 1999.
- [63] Yang, H., Gao, L., Shao, G., Xu, R., Huang, P.: *Grain Boundary Glassy Phase and Abnormal Grain Growth of Silicon Nitride Ceramics*, Ceramic International, **27**, pp603-605, 2001.
- [64] Bernard-Granger, G., Crampon, J., Duclos, R., Cales, B.: *Glassy Grain-Boundary Phase Crystallization of Silicon Nitride: Kinetics and Phase Development*, Journal of Material Science Letters, **14**, pp1362-65, 1995.
- [65] Arató P., Hangos I., Kele A.: *Modern Műszaki Kerámiák a Gép- és Vegyipar Számára*, Korszerű Technológiák, **3**, pp7-13, 1987.
- [66] Bock, R. M. et al: *Surface modulation of silicon nitride ceramics for orthopaedic applications*, Acta Biomaterialia, **26**, pp318-330, 2015.
- [67] Jain, I.P., Agarwal, G.: *Ion beam induced surface and interface engineering*, Surface Science Reports **66**, pp77-172, 2011.
- [68] ASM Handbook, *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, Chapter 1., pp1-10, 2001.
- [69] Giber J., Gyulai J., Vargáné Josepovits K., Bíró L.P.: *Diffúzió és Implantáció Szilárdtestekben*, Műegyetemi Kiadó, ISBN: 963-420-535-6, 1997.
- [70] Zhang, Y. et al: *Advanced techniques for characterization of ion beam modified materials*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **19**, pp19-28, 2015.
- [71] Hubler G. K.: in *Surface Alloying by Ion. Electron and Laser Beams*, eds. L. E. Rehn, S. T. Picraux and H. Wiedersich (ASM, Metals Park, Ohio, 1987), pp287, 1987.
- [72] ASM Handbook: *Surface Engineering, Ion-implantation*, Vol. **5**, ISBN: 978-0-87170-384-2, 1998.
- [73] Babcsán, K. J., Berkes, M. M.: *Investigation of the Tribological Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, **34**/4 pp343-348. 2003.



- [74] Babcsan Kiss J.: *Influence of surface treatment on mechanical behaviour of SiAlON ceramics*, AMTT Report, 2001.  
<http://www.arcs.ac.at/AMTT/reports/reportII-35.pdf>
- [75] Bolse, W., Peteves, S. D., Saris, F. W.: *Modification of Engineering Silicon Nitride Ceramics by Energetic-Ion Bombardment*, Applied Physics **A 58**, p493-502, 1994.
- [76] Brenscheidt, F., Matz, W., Wieser, E., Möller, W.: *Annealing studies of chromium-implanted silicon nitride ceramics*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B127/128**, p677-680, 1997.
- [77] Ji, H., Evans, P.J., Samandi, M.: Surf. Coat. Technol. **123** pp159, 2000.
- [78] Nakamura, N., Hirao, K., Yamauchi, Y.: *Tribological properties of silicon nitride ceramics modified by ion implantation*, Journal of European Ceramics Society, **24 (2)**, pp219, 2004.
- [79] Nakamura, N., Hirao, K., Yamauchi, Y.: *Investigation of wear surfaces in Si<sup>+</sup>-implanted uni-directionally aligned silicon nitride using TEM and XPS*, Surface & Coatings Technology **186**, pp339 – 345, 2004.
- [80] Nakamura, N., Hirao, K., Yamauchi, Y.: *Surface analytical studies of ion-implanted uni-directionally aligned silicon nitride for tribological applications*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B 217**, pp51-59, 2004.
- [81] Arató P., Balácsi Cs., Kövér Zs., Wéber F., Richter E., Gyulai J., *Effect of Carbon and Nitrogen Implantation on the Properties of Silicon Nitrides*, Key Engineering Materials, **290** pp160-166, 2005.
- [82] Balácsi Cs., Wéber f., Arató P., *Surface modification of silicon nitride ceramics*, Materials Science Forum, **473-474**, pp33-38, 2005.
- [83] Bolse, W.: Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, **B 148**, pp83-92, 1999.
- [84] Hobbs, L. W., Sreeram, A. N., Jesurum, C. E., & Berger, B. A.: *Structural freedom, topological disorder, and the irradiation-induced amorphization of ceramic structures*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **116(1-4)**, pp18–25, 1996.
- [85] Biersack J. P., Haggmark L.: Nucl. Instr. and Meth., vol. 174, pp257, 1980.
- [86] Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., Biersack, J.P.: *SRIM—the stopping and range of ions in matter*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 268, pp1818–1823, 2010.
- [87] Thomson, J. J.: *Ionization by moving electrified particles*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **23(136)**, pp449–457, 1912.
- [88] Riley, F. L.: *Silicon Nitride and Related Materials*, J. Am. Ceram. Soc., **83** [2], pp245-65, 2000.
- [89] Arato, P. Wéber, F.: *Effect of nitrogen ion implantation on the strength of silicon nitride*, International Conference of Composite Engineering, pp35-36, 2001.
- [90] Babcsan Kiss. J.: Connection Between the Microstructural Characteristic and the Wearing Performance of Post Heat Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics, microCAD`2003 International Computer Science Conference, Miskolc, 6-8 márc. 2003.
- [91] Babcsan Kiss J., Arató P.: Relationship between microstructure and tribological performance of silicon nitride ceramics, Euromat2003, 1. szept. – 5. szept., Lausanne, 2003.
- [92] Vander, G. F., *Voort metallography principles and practice*, ISBN: 0-07-066970-8, (1984).
- [93] Maros, M. B. Kocsis, M. B.: Nemfémes anyagok mechanikai anyagvizsgálatának tapasztalatai, Anyagok Világa, II. évfolyam 1. szám 2002. szeptember Volume 3 - No1 – szept. 2002. ISSN 1586-0140,  
online elérhetőség:  
[http://www.materialworld.unimiskolc.hu/tartalom/2002/szept/Marosn\\_Kocsisn.htm](http://www.materialworld.unimiskolc.hu/tartalom/2002/szept/Marosn_Kocsisn.htm)
- [94] Ponton, C. D., Rawlings, R. D.: Vickers Indentation Fracture Toughness Test Part1 – Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations, Materials Science and Technology, **5(9)**, pp.865–872, 1989.  
doi:10.1179/026708389790222852
- [95] Gál, I., Lenkeyné Bíró, Gy., Kocsisné Baán, M., Lukács, J., Marosné Berkes, M., Nagy, Gy., Tisza, M.: *Anyagvizsgálat*, Tisza, M. (szerk.) Miskolc, Magyarország: Miskolci Egyetemi Kiadó, ISBN: 9636614520 pp495, 2008.
- [96] TU Berlin, Institut für Mechanik, Kontinuumsmechanik und Materialtheorie, Intézeti honlap eszközpark bemutatása  
[https://www.lkm.tu-berlin.de/menue/mitarbeiterinnen\\_sprechstunden/arion\\_juritza/arion\\_juritza\\_nanoindentation/](https://www.lkm.tu-berlin.de/menue/mitarbeiterinnen_sprechstunden/arion_juritza/arion_juritza_nanoindentation/)

- [97] Chiang, C.-C., Li, C.-H.: *Optical fiber strain sensor based on sandwiched long-period fiber gratings with a surface bonding layer*, Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, **13(4)**, 2014.
- [98] ENV 843-1: Advanced technical ceramics – Monolithic ceramics – Mechanical properties at room temperature, Part 1: Determination of flexural strength; European Standard, 1995.
- [99] ENV 843-2: Advanced technical ceramics – Monolithic ceramics – Mechanical properties at room temperature, Part 2: Determination of elastic moduli; European Standard, 1995.
- [100] Klaffke, D.: *Fretting wear of ceramics*, Tribology International, **22(2)**, pp89–101, 1989.
- [101] Klaffke, D., Waesche, R., & Eichen, U.D., *Friction and Wear Testing can Steer the Development of Ceramic Tribo Materials*, Corpus ID: 42149886, 2001.
- [102] Marosné Berkes, M., Németh, A. K.: *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> többrétegű grafén kerámia nanokompozitok tribológiai vizsgálata*, In: Zsoldos, I. (szerk.) *Fejezetek nemfém anyagok legújabb járműipari kutatási területeiből*, Győr, Széchenyi István Egyetem, pp142-211, 2015
- [103] Bhushan, G.: *Modern Tribology Handbook*, Volume One, CRC Press, ISBN0-8493-8403-6, 2001.
- [104] Wäsche, R., Hartelt, M., Weihnacht, V.: Influence of counterbody material on wear of ta-C coatings under fretting conditions at elevated temperatures, *Wear*, **267** pp2208–2215, 2009.
- [105] Wäsche, R., Hartelt, M., Springborn, U., Bewilogua, K., Keunecke, M.: *Wear of carbon nitride coatings under oscillating sliding conditions*, *Wear*, **269(11-12)**, pp816–825, 2010.
- [106] Maros M., Németh AK., Károly Z., Bódis E., Maros Z., Tapasztó O., Balázi K.: *Tribological characterisation of silicon nitride/multilayer graphene nanocomposites produced by HIP and SPS technology*, *Tribology International* **93**, pp269-281, 2016.
- [107] Hu, F., Zhu, T., Xie, Z., Liu, J., Hu, Z., & An, D.: *Elimination of grain boundaries and its effect on the properties of silicon nitride ceramics*. *Ceramics International* **46**, pp12606-12612, 2020.
- [108] Liu, W., Tong, W., He, R., Wu, H., & Wu, S.: *Effect of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive concentration on the properties of a silicon nitride ceramic substrate*. *Ceramics International* **42(16)**, pp18641–18647, 2016.
- [109] Babcsan Kiss. J.: *Connection Between the Microstructural Characteristic and the Wearing Performance of Post Heat Treated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics*, microCAD`2003 International Computer Science Conference, Miskolc, 6-8 márc. 2003.
- [110] Dolan, M. D., Harlan, B., White, J. S., Hall, M., Mixture, S. T., Bancheri, S. C., & Bewlay, B. *Structures and anisotropic thermal expansion of the α, β, γ, and δ polymorphs of Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. *Powder Diffraction*, **23(01)**, pp20–25, 2008.
- [111] Fünfschilling, S. et al.: *Mechanisms of toughening in silicon nitrides: The roles of crack bridging and microstructure*, *Acta Materialia*, **59**, pp3978–3989, 2011.
- [112] Klemm, H.: *Silicon Nitride for High-Temperature Applications*, *Journal of the American Ceramic Society*, **93(6)**, pp1501–1522, 2010.
- [113] Babcsáné Kiss J.: *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák mechanikai és tribológiai vizsgálata*, Diplomaterv, Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Miskolc, 2002.
- [114] Babcsan Kiss. J.: *Mechanical and Tribological Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics*, Junior Euromat 2002”, 2. szept. – 6. szept., Lausanne, 2002.
- [115] Babcsan Kiss J, Maros B. M.: *Investigation of the Tribological Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Ceramics*, “2<sup>nd</sup> Int. Meeting on Space and Aerospace Materials Technology”, 04-05. nov. 2002.
- [116] Kucheyev, S. O.; Williams, J. S.; Jagadish, C.; Zou, J.; Craig, V. S. J.; Li, G., *Ion-Beam-Induced Porosity of GaN*. *Applied Physical Letter*, **77**, pp1455-57, 2000. doi: 10.1063/1.1290722
- [117] Lacroix, B., Godinho, V., Fernandez, A.: *Nitrogen Nanobubbles in a-SiOxNy Coatings: Evaluation of its Physical Properties and Chemical Bonding State by Spatially Resolved EELS*, *The Journal of Physical Chemistry*, jp-2015-09036j.R2, pp1-29, 2015.
- [118] Deng, Z.-W., Souda, R., *XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon*, *Diamond and Related Materials* **11**, pp1676–1682, 2002.
- [119] Osada, Y., Shimizu, S., Sayama, H.: *Activation Energy of Dioxide Nitridation by Nitrogen Ion Implantation*, *Electrochemistry* **70**, pp795-797, 2002
- [120] Arató P., Balázi Cs., Kövér Zs., Wéber F., Richter E., Gyulai J.: *Effect of Carbon and Nitrogen Implantation on the Properties of Silicon Nitrides*, *Key Engineering Materials* **290**, pp160-166, 2005.

- 
- [121] Li. H., Xu. T., Wang. C., Chen. J., Zhou. H., Liu. H.: Effect of relative humidity on the tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films in a nitrogen environment, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, pp62–69, 2005.
- [122] Babcsánné, K. J., *A páratartalom hatása a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú kerámiák kopására*, Multidiszciplináris tudományok, **10. kötet, 1. sz.**, pp36-43, 2020.
- [123] Babcsánné K. J., *A műszaki kerámiák kopási viselkedését befolyásoló tényezők*, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK, **10. kötet, 3. sz.**, pp166-173, 2020.
- [124] Babcsan Kiss J., Arató P.: *Relationship between microstructure and tribological performance of silicon nitride ceramics*, Euromat2003, 1. szept. – 5. szept., Lausanne, 2003.
- [125] Babcsánné K. J., *A hőkezelt SiAlON kerámiák tribológiai tulajdonságai*, MULTIDISZCIPLINÁRIS TUDOMÁNYOK, **10. kötet, 3. sz.**, pp40-49, 2020.
- [126] Maros MB., Németh AK., *Wear maps of HIP sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MLG nanocomposites for unlike paired tribosystems under ball-on-disc dry sliding conditions*, *Journal of the European Ceramic Society* **37 (14)**, pp4357-4369, 2017.
- [127] Peng, H., Birkett, G. R., & Nguyen, A. V.: *Progress on the Surface Nanobubble Story: What is in the bubble? Why does it exist?* *Advances in Colloid and Interface Science*, **222**, pp573–580, 2015. doi: 10.1016/j.cis.2014.09.004
- [128] Kodali, P., Hawley, M., Walter, K. C., Hubbard, K., Yu, N., Tesmer, J. R., Nastasi, M.: *Tribological properties of carbon- and nitrogen-implanted Si (100)*, *Wear*, **205(1-2)**, pp144–152, 1992.

## Mellékletek

- 1. számú melléklet* Hőkezelt mintadarabok Vickers-keménység értékei.
- 2. számú melléklet* Hőkezelt mintadarabok hajlítószilárdság értékei.
- 3. számú melléklet* Hőkezelt mintadarabok törési szívósság értékei.
- 4. számú melléklet* Ion-implantált mintadarabok nanokeménység értékei.
- 5. számú melléklet* Ion-implantált mintadarabok hajlítószilárdság értékei.

1. számú melléklet  
HŐKEZELT MINTADARABOK VICKERS-KEMÉNYSÉG ÉRTÉKEI

Minták	Hőkezelés hőmérséklete, T [°C]	Hőkezelési atmoszféra	Vickers keménység, HV			
			HV, GPa	átlag, GPa	szórás, GPa	var. eh., %
52506	kezeletlen		14,65	14,58	0,44	3,02
	kezeletlen		14,31			
	kezeletlen		14,6			
	kezeletlen		14,44			
	kezeletlen		15,1			
	kezeletlen		14,6			
	kezeletlen		13,54			
	kezeletlen		14,63			
	kezeletlen		15,06			
	kezeletlen		14,84			
52528	800°C	oxigén	15,51	15,22	0,29	1,91
	800°C	oxigén	15,19			
	800°C	oxigén	15,16			
	800°C	oxigén	15,34			
	800°C	oxigén	14,74			
	800°C	oxigén	15,01			
	800°C	oxigén	15,16			
	800°C	oxigén	15,07			
	800°C	oxigén	15,24			
	800°C	oxigén	15,82			
50737	1000°C	oxigén	15,49	15,29	0,42	2,75
	1000°C	oxigén	15,98			
	1000°C	oxigén	15,47			
	1000°C	oxigén	15,42			
	1000°C	oxigén	15,09			
	1000°C	oxigén	15,4			
	1000°C	oxigén	14,35			
	1000°C	oxigén	15,43			
	1000°C	oxigén	14,98			
	1000°C	oxigén	15,26			
52527	1200°C	oxigén	15,16	15,04	0,41	2,73
	1200°C	oxigén	15,7			
	1200°C	oxigén	14,34			
	1200°C	oxigén	15,34			
	1200°C	oxigén	15,1			
	1200°C	oxigén	14,63			
	1200°C	oxigén	15,08			
	1200°C	oxigén	14,95			
	1200°C	oxigén	14,68			
	1200°C	oxigén	15,46			
50751	1400 °C	oxigén	14,12	14,00	0,24	1,93
	1400 °C	oxigén	14,29			
	1400 °C	oxigén	14,29			
	1400 °C	oxigén	13,79			
	1400 °C	oxigén	13,96			
	1400 °C	oxigén	14,21			
	1400 °C	oxigén	13,86			
	1400 °C	oxigén	13,9			
	1400 °C	oxigén	13,43			
	1400 °C	oxigén	14,19			

Minták	Hőkezelés hőmérséklete, T [°C]	Hőkezelési atmoszféra	Hajlítósilárdság, $R_{h4}$			
			$R_{h4}$ , MPa	átlag, MPa	szórás, MPa	var. eh., %
642-50	kezeletlen		623,4			
642-52	kezeletlen		714,41			
642-54	kezeletlen		692,82	<b>669,45</b>	44,05	6,58
642-56	kezeletlen		620,72			
642-58	kezeletlen		695,91			
642-62	800°C (12.01.05)	oxigén	707,29			
642-64	800°C	oxigén	721,12	<b>721,95</b>	24,89	3,45
642-66	800°C	oxigén	697,11			
642-68	800°C	oxigén	721,73			
642-70	800°C	oxigén	762,51			
642-88	1000°C (15.01.05)	oxigén	531,72			
642-90	1000°C	oxigén	673,17	<b>628,74</b>	61,43	9,77
642-92	1000°C	oxigén	618,39			
642-94	1000°C	oxigén	631,77			
642-96	1000°C	oxigén	688,67			
642-98	1200°C (20.01.05)	oxigén	583,42			
643-00	1200°C	oxigén	559,46	<b>577,94</b>	20,55	3,56
643-02	1200°C	oxigén	601,24			
643-04	1200°C	oxigén	591,78			
643-06	1200°C	oxigén	553,79			
643-08	1400 °C (26.04.05)	oxigén	461,7			
643-10	1400 °C	oxigén	475,12	<b>472,24</b>	42,29	8,96
643-12	1400 °C	oxigén	503,46			
643-14	1400 °C	oxigén	514,23			
643-16	1400 °C	oxigén	406,69			



3. számú melléklet  
HŐKEZELT MINTADARABOK TÖRÉSI SZÍVÓSSÁG ÉRTÉKEI

Minták	Hőkezelés hőmérséklete, T [°C]	Hőkezelési atmoszféra	Törési szívósság, $K_{Ic}$			
			$K_{Ic}$ , MPa·m <sup>1/2</sup>	átlag, MPa·m <sup>1/2</sup>	szórás, MPa·m <sup>1/2</sup>	var. eh., %
52506	kezeletlen		2,98	2,92	0,06	2,05
	kezeletlen		2,84			
	kezeletlen		2,92			
	kezeletlen		2,86			
	kezeletlen		3,01			
	kezeletlen		2,98			
	kezeletlen		2,85			
	kezeletlen		2,90			
	kezeletlen		2,90			
	kezeletlen		2,97			
52528	800°C	oxigén	2,58	2,69	0,09	3,35
	800°C	oxigén	2,71			
	800°C	oxigén	2,57			
	800°C	oxigén	2,77			
	800°C	oxigén	2,61			
	800°C	oxigén	2,66			
	800°C	oxigén	2,70			
	800°C	oxigén	2,72			
	800°C	oxigén	2,70			
	800°C	oxigén	2,86			
50737	1000°C	oxigén	3,05	2,9	0,13	4,48
	1000°C	oxigén	3,07			
	1000°C	oxigén	2,88			
	1000°C	oxigén	2,74			
	1000°C	oxigén	2,82			
	1000°C	oxigén	2,89			
	1000°C	oxigén	2,66			
	1000°C	oxigén	3,00			
	1000°C	oxigén	2,96			
	1000°C	oxigén	2,95			
52527	1200°C	oxigén	2,66	2,83	0,09	3,18
	1200°C	oxigén	2,88			
	1200°C	oxigén	2,79			
	1200°C	oxigén	2,90			
	1200°C	oxigén	2,86			
	1200°C	oxigén	2,75			
	1200°C	oxigén	2,81			
	1200°C	oxigén	2,83			
	1200°C	oxigén	2,85			
	1200°C	oxigén	2,96			
50751	1400 °C	oxigén	2,88	2,83	0,07	2,49
	1400 °C	oxigén	2,82			
	1400 °C	oxigén	2,88			
	1400 °C	oxigén	2,87			
	1400 °C	oxigén	2,75			
	1400 °C	oxigén	2,82			
	1400 °C	oxigén	2,85			
	1400 °C	oxigén	2,83			
	1400 °C	oxigén	2,66			
	1400 °C	oxigén	2,72			

Minta	Maximális terhelőerő, F [mN]	Maximális lenyomat mélység, $h_{max}$ [nm]	Redukált modulusz, $E_r$ [GPa]	Redukált modulusz, var. eh. [%]	Nanokeményesség, $H_{IT}$ [GPa]	Nanokeményesség, var. eh. [%]
0,5 MeV	0,5	27,9 ± 2,6	232 ± 12,6	5,43	19,3 ± 4,7	24,35
	1	38,0 ± 2,1	248 ± 14,5	5,85	26,4 ± 2,8	10,61
	2	62,1 ± 1,8	218 ± 6,6	3,03	23,8 ± 1,8	7,56
	4	91,5 ± 4,7	224 ± 14,5	6,47	25,8 ± 2,7	10,47
	10	160 ± 4,2	219 ± 7,3	3,33	24,0 ± 1,4	5,83
1 MeV	0,5	23,3 ± 0,9	263 ± 10,3	3,92	26,8 ± 3,5	13,06
	1	37,2 ± 2,2	256 ± 15	5,86	26,1 ± 3,2	12,26
	2	58,0 ± 2,1	233 ± 7,0	3,00	28,4 ± 2,9	10,21
	4	92,1 ± 3,3	226 ± 11,9	5,27	24,8 ± 2,9	11,69
	10	161 ± 4,5	217 ± 4,8	2,21	23,7 ± 1,6	6,75
2 MeV	0,5	27,0 ± 3,0	233 ± 21	9,01	20,3 ± 5,2	5,83
	1	36,8 ± 0,8	255 ± 9,8	3,84	25,8 ± 1,5	25,62
	2	57,3 ± 3,4	248 ± 18,7	7,54	26,2 ± 3,5	5,81
	4	88,6 ± 2,7	247 ± 8,4	3,40	25,8 ± 1,9	13,36
	10	156 ± 2,8	238 ± 5,9	2,48	24,2 ± 1,1	7,36

5. számú melléklet  
ION-IMPLANTÁLT MINTADARABOK HAJLÍTÓSZILÁRDSÁG ÉRTÉKEI

Minták	Implantálási energia [MeV]	Implantált ion	Fluxus [ion/cm <sup>2</sup> ]	Hajlítósziárdság, R <sub>h4</sub>			
				R <sub>h4</sub> , MPa	átlag, MPa	szórás, MPa	var. eh., %
64250	-	-	-	623,4			
64252	-	-	-	714,41			
64254	-	-	-	692,82	<b>669,45</b>	44,05	6,58
64256	-	-	-	620,72			
64258	-	-	-	695,91			
64330	0,5	N <sup>+</sup>	1.00E+18	714,34			
5964?	0,5	N <sup>+</sup>	1.00E+18	567,84	<b>671,08</b>	74,05	11,03
59632	0,5	N <sup>+</sup>	1.00E+18	704,54			
59648	0,5	N <sup>+</sup>	1.00E+18	725,86			
68706	1	N <sup>+</sup>	1.00E+18	634,79			
68716	1	N <sup>+</sup>	1.00E+18	584,93	<b>606,59</b>	25,57	4,21
68720	1	N <sup>+</sup>	1.00E+18	600,04			
70900	2	N <sup>+</sup>	1.00E+18	625,66			
70954	2	N <sup>+</sup>	1.00E+18	630,01	<b>613,42</b>	25,06	4,09
70962	2	N <sup>+</sup>	1.00E+18	584,59			
71032	0,5	C <sup>+</sup>	1.00E+18	566,1			
71116	0,5	C <sup>+</sup>	1.00E+18	529,4	<b>574,43</b>	49,73	8,66
71150	0,5	C <sup>+</sup>	1.00E+18	627,8			
71156	1	C <sup>+</sup>	1.00E+18	688,3			
71160	1	C <sup>+</sup>	1.00E+18	492,7	<b>597,37</b>	98,52	16,49
71176	1	C <sup>+</sup>	1.00E+18	611,1			
71000	2	C <sup>+</sup>	1.00E+18	668,73			
71008	2	C <sup>+</sup>	1.00E+18	658,41	<b>665,93</b>	6,59	0,99
71014	2	C <sup>+</sup>	1.00E+18	670,66			