

MISKOLCI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI ÉS INFORMATIKAI KAR



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

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

KÉSZÍTETTE:

BABCSÁNNÉ KISS JUDIT

OKLEVELES MŰSZAKI MENEDZSER

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

DOKTORI ISKOLA VEZETŐ

VADÁSNÉ PROF. DR. BOGNÁR GABRIELLA

DSC, EGYETEMI TANÁR

TÉMACSOPORT VEZETŐ

PROF. DR. TISZA MIKLÓS

DSC, PROFESSOR EMERITUS

TUDOMÁNYOS VEZETŐ

DR. MAROSNÉ PROF. DR. BERKES MÁRIA

DR. HABIL, PHD, EGYETEMI TANÁR

Miskolc, 2021.

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG

- elnök: **Prof. Dr. Lukács János**
CSc, PhD, egyetemi tanár, intézetigazgató, Miskolci Egyetem,
Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet
- titkár: **Dr. Bányai Tamás**
PhD, egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Logisztikai Intézet
- tagok: **Prof. Dr. Czél György**
Dr. habil, PhD, egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Kerámia- és
Polimer-mérnöki Intézet
- Prof. Dr. Jan Dusza**
DSc, Szlovák Tudományos Akadémia, Korszerű Anyagok és Technológiák
Kutatóintézet, PROMATECH, igazgató
- Dr. Horváth Ákos**
PhD, MTA Energiatudományi Kutatóközpont, főigazgató

HIVATALOS BÍRÁLÓK

- Prof. Dr. Balácsi Csaba**
DSc, tudományos tanácsadó, MTA Energiatudományi Kutatóközpont,
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
- Prof. Dr. Szépvölgyi János**
DSc, Professor Emeritus, MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és
Környezetkémiai Intézet

1. BEVEZETÉS

1.1 ELŐZMÉNYEK

A kerámiák műszaki célú felhasználása évtizedek óta egyre erősödő folyamat. Az anyagtudomány, anyagtechnológia és anyagvizsgálati módszerek fejlődése révén 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 , SiAlON-ok, SiC, ZrO_2 , TiC, TiN, B_4C) előnyösebb tulajdonságokat mutatnak a keménység, sűrűség, kopásállóság, szilárdság 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, abrazív korongok, forgácsoló lapkák, húzógyűrűk, kemencebélések, reaktorköpenyek, bioprotézisek, erősítőszálak készülnek belőlük, másrészt alkalmazzuk őket a termékek felületi tulajdonságainak javítása érdekében készített bevonat formájában is [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.

1.2 A Si_3N_4 ALAPÚ KERÁMIÁK FEJLESZTÉSÉNEK ÉS KUTATÁSÁNAK JELLEGZETES IRÁNYAI

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 tegyük ezen termékek előállítását. Másrészt, szükségszerű olyan új tulajdonságjavító eljárások kidolgozása, amelyek az anyag teljesítőképességét növelik, miközben a költségek nem, vagy csak kismértékben növekednek. A Si_3N_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.

HŐKEZELÉS

A nagyhőmérsékletű tulajdonságok javításának egyik módja a kerámiák utóhőkezelése, elősegítve ezzel a szemcseközi üvegfázis kristályosodását [3, 4, 5, 6, 7, 8]. A szinterelési segédanyagként hozzáadott Y_2O_3 -ot és Al_2O_3 -ot tartalmazó Si_3N_4 alapú kerámiák oxidációja során lejátszódó fázisátalakulások erősen függnak az összetevők mennyiségétől és a hőkezelési körülményektől. A szemcseközi fázis jelenléte, továbbá a nitrogén, az oxidok kationjai és a szennyezőtartalom 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 Y_2O_3 -ot tartalmazó kerámiák esetén jellemző, amik szemcseközi Si-Y-O-N fázist tartalmaznak. Az oxinitridek oxidációja nagy térfogatnövekedéssel jár, ez okozza nagyobb hőmérsékleten az esetleges szilárdságcsökkenést is [9, 10]. A segédanyagok megfelelő mennyiségének megválasztásával ki tud alakulni egy stabil Si_3N_4 - $Y_2Si_2O_7$ - Si_2ON_2 fázis hármas, ami ellenáll a magas hőmérsékleten kialakuló oxidációnak, elkerülve a szilárdságcsökkenést [11]. Az a hőmérséklet tartomány, ahol utóhőkezeléssel biztosan szilárdságnövekedést lehet elérni, az üvegesedési hőmérséklet (800 °C) és a Si_3N_4 alapú kerámia szemcseközi fázisának eutektikus hőmérséklete (tipikusan 900 - 1000 °C közötti intervallum). Jellemzően 1050 °C alatt alakulnak ki a fentebb említett Si-Y oxinitridek, az $Y_2Si_2O_7$ kristályosodása is ekkor indul el [12]. 1100 °C – 1350 °C között játszódik le oxigén diffúzió, az alkotóelemek a szemcsehatárokon kidiffundálnak a felületre, reakcióba lépve az itt található SiO_2 filmmel [13]. 1350 °C felett folyadék szilikát fázis alakul ki, és megtörténik a SiO_2 film feloldódása ebben a fázisban [14]. 1400 °C felett jelentős felületi réteg megvastagodással és jelentős sűrűség csökkenéssel kell számolnunk [15].

Célszerű hőkezeléssel a kristályos fázis vagy a szemcsehatár menti üvegfázis mennyisége tehát szabályozható, ezáltal a mechanikai tulajdonságok a kívánt felhasználás szempontjából testre szabhatóvá válnak [16, 17, 18, 19].

ION-IMPLANTÁCIÓ

Az ion-implantációt mind a felületi réteg tulajdonságainak megváltoztatása, mind bevonatkészítés céljából alkalmazhatjuk [20]. 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.

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 [21] és munkatársai megállapították, hogy a Ti^+ ionnal ($0,5\text{ MeV}$, 1 MeV , $1,5\text{ MeV}$ 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 nanokristályok létrejöttét is megemlítik, ezek kialakulása nagyban függ az alkalmazott implantálási energiától. Az irodalmakban említett Si_3N_4 alapú kerámiában létrejött TiN nanokristály 70 keV energia mellett jött létre [22].

NAKAMURA és társai [23, 24] szintén ion-implantált szilícium-nitrid alapú kerámiákon végeztek mikroszerkezeti- és kopásvizsgálatokat. 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 [25, 26] 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 [27] rámutat arra, hogy minden anyag esetén a kapcsolódó atomok kristálytani elrendeződésének szerkezeti szabadságfoka határozza meg az amorfizálhatóságot és az újrakristályosíthatóságot, így a tetraédes szerkezetű Si_3N_4 polikristályos kerámiák esetén az amorfizáció a legtöbb esetben létrejön, újrakristályosodás pedig csak magas hőmérsékleten végzett ion-implantáció esetén [28].

1.3 CÉLKITŰZÉS

Értekezésemben a műszaki kerámiák között kiemelt jelentőségű Si_3N_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 anyagkiválasztásban, 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 megértsem ezeket a hatásokat és összefüggéseket találjak a mechanikai- és kopási tulajdonságok között, fontos feltárni az anyagban végbemenő mikroszerkezeti változásokat is. Célkítűzéseimet igyekeztem úgy megfogalmazni, hogy a kutatásaim eredményeképpen tehető megállapítások hiánypótló összefüggéseket tárhassanak fel a Si_3N_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.

2. A feladatok megoldásának módszere

A szakirodalmi áttekintés során a célkitűzésben szereplő kutatómunkához szükséges elméleti háttér és a nemzetközi szakirodalomban már meglévő ismeretek feltárása volt a céloim. Ennek érdekében elemeztem a vizsgált Si_3N_4 alapú kerámia anyagszerkezeti sajátosságait, illetve az alkalmazandó hőkezelés és ion-implantáció hatását az összetételre, az anyag szerkezetére, továbbá mechanikai és tribológiai viselkedésére. A kerámiák kopási tulajdonságainak tanulmányozása után a kísérleti munka során tervezett tribológiai vizsgálat vérehajtásának, és az abból nyerhető tribológiai jellemzők kiértékelésének módszertanával ismerkedtem meg.

A Si_3N_4 alapú kerámiák felület- és térfogatkezelését többféle paraméterrel végeztem el az anyagszerkezeti sajátosságok és a kopási viselkedés összefüggésének megállapításához. 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 hőntartási idő minden esetben 50 h volt. A polírozott felületű Si_3N_4 alapú kerámia minták implantálása kétféle, C^+ és N^+ ionnal történt 0,5 MeV, 1 MeV és 2 MeV energiával. Az energiasűrűség minden esetben $9,9 \cdot 10^{17}$ ion/cm² volt.

A kopásvizsgálatokat a berlini Anyagtudományi Intézetben (Federal Institute for Materials Research and Testing) végeztem [29, 30], a vizsgálatokhoz használt tribométeren ball-on-disc típusú koptatást végeztem, oszcilláló, fretting technikával. Többféle vizsgálati

paraméter– terhelőerő, ciklusszám – alkalmazásával az alábbi tribológiai jellemzőket határoztam meg:

- súrlódási együttható;
- kopási együttható;
- kopási mechanizmusok.

Vizsgálataim során a kopási együtthatót a vizsgált minta (tárca) és a súrlódópár (golyó) együttes kopásaként az alábbiak szerint értelmeztem:

$$k = \frac{W_v}{\Delta x \cdot N \cdot F_n}, \quad (1)$$

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];

Δx : a kopásnyom hossza (**Hiba! A hivatkozási forrás nem található..** ábra) [mm];

n : a koptatási ciklusok száma.

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

A tribológiai vizsgálatok mellett számos további kiegészítő vizsgálatot végeztem, meghatároztam a kezelt mintadarabok szövetszerkezetét, keménységét, Vickers-lenyomatos törési szívósságát, rugalmassági modulusát, valamint a hőkezelt kerámiák fázisösszetételét és az ion-implantált próbatestek felületi rétegében kialakuló anyagszerkezeti változásokat.

3. Kutatási eredmények

A kutatómunkám során hazai gyártású Si_3N_4 alapú kerámiák tribológiai teljesítőképességének növelése céljából a kerámia szinterelését követő teljes térfogatra kiterjedő utóhőkezelést és a felületi réteg módosítását célzó N^+ és 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 Si_3N_4 alapú kerámiák oxigén atmoszférában 24 °C/min felfűtési, 10 °C/min lehűtési sebességgel, valamint 50 h hőntartási idővel $T = 800, 1000, 1200$ és 1400 °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 elektron mikroszkópos anyagszerkezeti vizsgálatokkal mutattam ki.
- Megállapítottam, hogy a 800 °C-on végzett hőkezelés (a Si_3N_4 alapú kerámia Y_2O_3 és Al_2O_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 °C-on hőkezelt próbatest szerkezeti átalakulásánál megindult egy új fázis, a $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 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 °C-on hőkezelt Si_3N_4 alapú kerámia jelentős szerkezeti átalakulása következtében már egyértelműen kimutathatók az új fázisok, amelyek drasztikus szerkezetváltozást jelentenek, mind az 1200, mind az 1400 °C-on hőkezelt mintákban. Mindezek a minta kopása tekintetében némi javulást hoztak az 1000 °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 °C-os hőkezelt) állapothoz képest enyhén csökkent, közelítve a kezeletlen mintán mért együttes kopás értékét.
- Megállapítható, hogy a vizsgált Si_3N_4 alapú kerámiák tribológiai tulajdonságai a szinterelés utáni hőkezeléssel javíthatók, és a kísérletileg vizsgált hőmérséklet tartományban található egy olyan optimális hőmérséklet ($T=800$ °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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt anyagnál ez a szerkezetváltozás együtt járt a minta és szerszám együttes kopási együtthatójának csökkenésével az üvegfázis kezdeti átalakulása (kristályosodása) miatt, addig az $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt minták kopási tulajdonságai romlottak, ami az üvegfázis átalakulásával járó szerkezeti degradáció (porozitás növekedés, szemcseközi fázis integritásának megszűnése) következménye.

A vizsgált Si_3N_4 alapú kerámiák tribológiai viselkedése a C^+ és N^+ ionnal, 0,5; 1 és 2 MeV energiával, $9,9 \cdot 10^{17}$ ion/cm² 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 Si_3N_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 Si_3N_4 alapú kerámia mintákat és kezeletlen Si_3N_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 Si_3N_4 alapú kerámia hajlítószilárdságát.
- Az implantálási energia hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a felületkezelt Si_3N_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⁺ ionokkal végzett implantálás esetén volt jellemző, N⁺ 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⁺ 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⁺ 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⁺ ion implantálás esetén 7,7 ÷ 10,7%-kal csökkent, míg C⁺ ionok használatakor csak a 0,5 és 1 MeV energiájú implantálások során csökkent 12,3, illetve 10,8%-kal.

4. Új tudományos eredmények

Adott gyártástechnológiával készült Si_3N_4 alapú kerámiák oxigén atmoszférában $24\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ felfűtési, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ lehűtési idővel, valamint 50 h hőntartási idővel $T = 800, 1000, 1200$ és $1400\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, **teljes térfogatban végzett hőkezelése** után $F = 10\text{ N}$, $n = 100.000$ ciklusszám, $\text{RH} = 3; 50; 99,5\%$, Si_3N_4 golyó súrlódópárral ($d = 10\text{ mm}$), $\Delta x = 0,2\text{ mm}$ koptatási úthosszon $v = 20\text{ Hz}$ frekvenciával, $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten végzett fretting típusú tribológiai vizsgálatok eredményei alapján az alábbi új tudományos eredményeket fogalmazom meg:

T1. Oxigén atmoszférában, $24\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fűtési, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hűtési sebességgel, valamint 50 h hőntartási idővel, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, teljes térfogatban végett hőkezeléssel a vizsgált Si_3N_4 alapú kerámiák fretting jellegű, adott paraméterekkel végzett kopási vizsgálat során meghatározott tribológiai tulajdonságai (együttes kopás, súrlódási együttható) javíthatók (7), (15).

T2. A Si_3N_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 Si_3N_4 szerszám és Si_3N_4 alapú kerámia próbatest alkotta triborendszer együttes kopási együtthatója

- kis ($\text{RH}=3\%$) páratartalmú közegben a legnagyobb mértékű,
- normál ($\text{RH}=50\%$) páratartalmú közegben a legkisebb mértékű,
- nagy ($\text{RH}=99,5\%$) 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 Si_3N_4 alapú kerámiák kétféle, C^+ és N^+ ionnal, 0,5 MeV, 1 MeV és 2 MeV energiával, $9,9 \cdot 10^{17}$ ion/cm² energiasűrűséggel végzett **ion-implantációja** után $F = 2, 5 \text{ N}$ terhelőerővel, $n=30 \div 50.000$ ciklusszámmal, $\text{RH}=50\%$, páratartalmú levegőn, kereskedelmi minőségű Si_3N_4 golyó súrlódópárral ($d = 10 \text{ mm}$), $\Delta x = 0,2 \text{ mm}$ koptatási úthosszon $v = 20 \text{ Hz}$ frekvenciával, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten végzett fretting típusú tribológiai vizsgálatok eredményei alapján az alábbi új tudományos eredményeket fogalmazom meg:

T4. Az $E = 0,5 \text{ MeV}$ energiájú, N^+ -ionnal végzett ion-implantálás hatására a vizsgált Si_3N_4 alapú kerámiákban a kristályos szemcsék és az amorf fázis határfelületén nano-méretű buborékok keletkeznek (11), (12), (13).

T5. A vizsgált Si_3N_4 alapú kerámiákban C^+ -ionnal ($E = 2 \text{ MeV}$ energiával) végzett implantáció során a felület alatt ($h \approx 2 \text{ } \mu\text{m}$ mélységben) elhelyezkedő amorf réteg és a szabad felület közötti tartományban nano-kristályok keletkeznek a C^+ -ionok beépülésével (9), (10), (17).

T6. A vizsgált Si_3N_4 alapú kerámiák fentiekben részletezett paraméterekkel végzett implantációja révén a tribológiai tulajdonságok hatékonyan javíthatók az alábbiak szerint:

- Mind a N^+ , mind a 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 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);

5. Az új tudományos eredmények hasznosításának 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 Si₃N₄ alapú műszaki kerámiák.

A megfelelő paraméterekkel (felfűtési- és lehűtési sebesség, hőkezelési hőmérséklet, hőntartási idő) elvégzett oxidáló hőkezeléssel javíthatók a szokásos körülmények között előállított Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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.

6. Az értekezés témájában készült releváns publikációk listája

KONFERENCIA ELŐADÁSOK

- (1) Maros, B. M., Babcsán, K.J.: **Effect of Ion-implantation on the Microstructure of Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ Based Ceramics**, KEY ENGINEERING MATERIALS 290 pp. 234-237., 2005.
- (14) Babcsán, J.K., Maros, M. B.: **Microstructural characterisation of ion-implanted Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄ Based Ceramics**, SILICATES INDUSTRIELS 69 : 7-8 pp. 199-203., 2004.
- (17) Babcsán, K. J., Berkes, M. M.: **Investigation of the Tribological Behaviour of Si₃N₄ Based Ceramics**, MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK 34 : 4 pp343-348., 2003.
- (18) Babcsánné Kiss Judit, **A páratartalom hatása a Si₃N₄ 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, **Si₃N₄ alapú kerámiák tribológiai és törési viselkedésének vizsgálata és modellezése = Investigation and Modelling of Tribological and Fracture Behavior of Si₃N₄ 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, **Si₃N₄ alapú kerámiák mechanikai és tribológiai vizsgálata**, Miskolci Egyetem, 2002.

7. A TÉZISFÜZETBEN HIVATKOZOTT IRODALOM

- [1] Szépvölgyi J.: *Társított kerámiák, alias kerámia kompozitok*, Építőanyag **56. évf., 3. szám**, pp86-92, 2004.
- [2] Arató P., Besenyey E., Kele A., Wéber F.: *Mechanical Characteristics and Applications of Si₃N₄ alapú Ceramics*, Int. New Business & High-Tech Res. Conf., Finland, szept. 3.-5., 1989.
- [3] Mandal, H., Thompson, D. P., Ekström, T.: *Reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ Si₃N₄ alapú Transformation in Heat-Treated Si₃N₄ alapú Ceramics*, Journal of European Ceramic Society, **12**, pp421-9, 1993.
- [4] Zhao, R., Cheng, Y., Drennan, J.: *Microstructural Features of the α to β -Si₃N₄ alapú Phase Transformation*, Journal of European Ceramic Society, **16**, pp529-34, 1996.
- [5] Thompson, D. P.: *Cooking Up Tougher Ceramics*, Nature, **417**, pp237, 2002.
- [6] Lee, W. E., Hilmas, G. E.: *Microstructural Changes in β -Silicon Nitride Grains upon Crystallizing the Grain-Boundary Glass*, Journal of American Ceramic Society, **72**[10], pp1931-37, 1989.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Choi, H.-J., Kim, Y.-W., Lee, J.-G.: *High temperature strength and oxidation behaviour of Er₂Si₂O₇-Si₃N₄ ceramics* J. Mater. Sci. Lett. **15**, pp282, 1996.
- [10] Andrews, P., Riley, F. L.: *Silicon Nitride Oxidation/Re-oxidation*, Journal of the European Ceramic Society **7**, pp125-132, 1991.
- [11] Klemm, H.: *Silicon Nitride for High-Temperature Applications*, Journal of the American Ceramic Society, **93(6)**, pp1501–1522, 2010.
- [12] Hench, L. L.: *Mechanism of Devitrification os Grain Boundary Glassy Phase in Si₃N₄ Materials*, Summary Report, NASA Grant 3254, 1982.
- [13] Ukyo, Y.: *The effect of a small amount of impurity on the oxidation of Si₃N₄ ceramics*, Journal of Materials Science, **32(20)**, pp5483–5489, 1997.
- [14] 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.
- [15] Gubicza, J., Arató, P., Wéber, F., Juhász, A.: *Mechanical Properties of Oxidized Silicon Nitride Ceramics*, Mat. Sci. Eng., **A259**, pp65-72, 1999.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Arató P., Hangos I., Kele A.: *Modern Műszaki Kerámiák a Gép- és Vegyipar Számára*, Korszerű Technológiák, **3**, pp7-13, 1987.
- [19] Bock, R. M. et al: *Surface modulation of silicon nitride ceramics for orthopaedic applications*, Acta Biomaterialia, **26**, pp318-330, 2015.

- [20] Jain, I.P., Agarwal, G.: *Ion beam induced surface and interface engineering*, Surface Science Reports **66**, pp77-172, 2011.
- [21] 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.
- [22] Ji, H., Evans, P.J., Samandi, M.: Surf. Coat. Technol. **123** pp159, 2000.
- [23] Nakamura, N., Hirao, K., Yamauchi, Y.: *Tribological properties of silicon nitride ceramics modified by ion implantation*, Journal of European Ceramic Society, **24 (2)**, pp219, 2004.
- [24] Nakamura, N., Hirao, K., Yamauchi, Y.: *Surface analytical studies of ion-implanted unidirectionally aligned silicon nitride for tribological applications*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B 217**, pp51-59, 2004.
- [25] Arató P., Balázs 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.
- [26] Balázs Cs., Wéber f., Arató P., *Surface modification of silicon nitride ceramics*, Materials Science Forum, **473-474**, pp33-38, 2005.
- [27] Bolse, W.: Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, **B 148**, pp83-92, 1999.
- [28] 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.
- [29] Klaffke, D.: *Fretting wear of ceramics*, Tribology International, **22(2)**, pp89–101, 1989.
- [30] Klaffke, D., Waesche, R., & Eichen, U.D., *Friction and Wear Testing can Steer the Development of Ceramic Tribo Materials*, Corpus ID: 42149886, 2001.