

A PÁRATARTALOM HATÁSA A Si_3N_4 ALAPÚ KERÁMIÁK KOPÁSÁRA

Babcsánné Kiss Judit

tudományos segédmunkatárs, Miskolci Egyetem, Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézet,
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: metbab@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A Si_3N_4 alapú kerámiákhoz kapcsolódó tribológiai kutatások célja a különböző környezeti tényezők kopási folyamatra gyakorolt hatásának vizsgálata volt. A műszaki kerámiák alkalmazásánál gyakran előfordul, hogy nedves közegben alakul ki a súrlódó párok kölcsönhatása, kenőanyag hozzáadása nélkül. A vizsgálatok fretting-módszerrel történtek szobahőmérsékleten, 10 N terhelőerővel, 3, 50 és 99,5% relatív páratartalmú levegőn. A vizsgálatok során egyértelműen kimutatható volt a páratartalom hatása a szilícium-nitrid alapú kerámiák kopására, ami a tribokémiai kopás sajátosságaival magyarázható.

Kulcsszavak: Si_3N_4 , kopás, relatív páratartalom, fretting, tribokémiai kopás

Abstract

The aim of the presented research work, connecting to the Si_3N_4 based ceramics, was to investigate the effect of the different environmental factors on the wear process. During the application of technical ceramics interaction often occurs between the friction pairs contacting without lubricant in wetting media. Tribological tests were carried out by fretting method at room temperature with a normal load of 10 N in air of 3, 50 and 99,5% relative humidity. The effect of humidity on the wear of silicon nitride-based ceramics was inevitably demonstrated during the investigations, which was ascribed to the nature of the tribochemical wear.

Keywords: Si_3N_4 , wear, relative humidity, fretting, tribochemical wear

1. Bevezetés

A műszaki kerámiák (pl. Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiAlON-ok, SiC, ZrO_2 , TiC, TiN, B_4C) előnyösebb tulajdonságokat mutatnak a keménység, sűrűség, kopásállóság, szilárdság stb. szempontjából, továbbá a szívóssági jellemzőik is kedvezőbbek, mint a hagyományos kerámiák (szigetelő kerámiák, pl. MgO, cseréparúk, fajansz termékek stb.) és ezeket a tulajdonságaikat magas hőmérsékleten is megtartják. Ezek a mesterségesen előállított kerámiák pontos összetétellel és gyártási eljárással készülnek, amelynek során kialakul sajátos mikroszerkeztük.

A műszaki kerámiák körében kiemelt helyen szerepelnek a szilícium-nitrid alapú kerámiák, ilyenek például a SiAlON-ok. Alkalmazásuk rendkívül széleskörű, forgácsoló lapkák, húzógyűrűk, kemencebélések, erősítő szálak, bioprotézisek stb. készülhetnek belőlük. Ezeket az alkalmazási területeket is figyelembe véve nagy jelentőségű, hogy ezek a kerámiák milyen tribológiai tulajdonságokkal bírnak [1,2]. A tribológiai rendszerek összetettségéből adódóan nagy kihívást jelent a megfelelő anyagpárosítás kiválasztása, hiszen az adott anyagra megadott kopási értékek csak a vizsgált körülmények között érvényesek. Nem beszélhetünk tehát anyagi jellemzőről, csak az adott tribológiai rendszerre és anyag-

párosításra érvényes mérőszámokról [3]. A tribológiai viselkedés legegyszerűbben a súrlódási együtt-hatóval és a kopási károsodást jellemző olyan mérőszámokkal jellemezhető, mint például a kopási sebesség és a kopási együtt-ható. Az első a kikoptatott anyagmennyiség és kopási úthossz hányadosaként definiálható, míg a kopási együtt-ható kiszámításánál figyelembe veendő a koptatott anyag keménysége is, mint jellemző mechanikai paraméter.

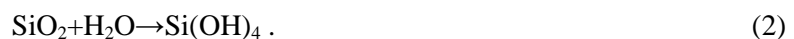
A tribológiai igénybevételnek kitett szerkezetek működésének egyik legjobban kutatott területe a súrlódó párok anyagának befolyása a kopási mérőszámokra, amit egy adott alkalmazásra készülő termék anyagának tervezésekor figyelembe kell venni. Másik nagy kutatási terület a különböző környezeti tényezők kopásra gyakorolt hatásának vizsgálata egy adott anyagpárosítás esetén. Ilyen környezeti tényező a hőmérséklet, a páratartalom, az inert atmoszféra. A kerámiák kopáskor a fémektől eltérő viselkedést mutatnak, a legtöbb esetben egyszerre két-három kopási mechanizmus is jelen van a koptató igénybevétel során, illetve más típusúak a domináns kopási mechanizmusok [4,5].

A fémes anyagok legjellemzőbb kopási mechanizmusai az abrázió, az adhézió, a kifáradás és a tribokémiai reakció. Abrázív kopásról akkor beszélünk, ha a kopási folyamathoz valamilyen kemény részecske is társul. Az ilyen típusú kopás mind fémek, mind kerámiák esetén jellemző lehet. A csúszó kopás során fontos szerepet játszó tapadás az ún. adhéziós kopás kialakulásának feltétele. Az adhéziós kopás az érintkező szilárd felületek között kialakuló lokális gyenge 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. Ez elsősorban fémtiszta felületeken következik be, azaz fémeknél gyakori jelenség, míg kerámiák esetében nem jellemző. A fáradásos kopást leggyakrabban a felületi repedések, kitöredezések okozzák, amelyek az ismétlődő terhelés hatására terjedve végül anyagleváláshoz vezetnek.

Végül talán a legösszetettebb folyamat a tribokémiai kopás, amelynek során jelentősebb mikroszerkezeti átalakulások is végbemennek a felületi rétegben, ahol legtöbbször a környezeti hatások által gyorsítva oxidok alakulnak ki a koptatási felületen. Ez a magyarázata annak, hogy a levegő páratartalmának növelésekor, kb. 45% relatív páratartalom mellett a szilícium-nitrid kerámiák kopási viselkedése megváltozik, kopási együtt-hatójuk nagymértékben lecsökken. Alacsonyabb páratartalom mellett jellemzően száraz súrlódás megy végbe, az abrázió mértéke nagy, ez érzékelhető a kikoptatott anyag növekvő mennyiségében is. Magasabb páratartalom mellett a víz reagál a szilícium-nitriddel, SiO_2 filmet kialakítva [6], amely oxidréteg kenőanyagként viselkedik, csökkentve ezzel a kopási együtt-hatót. TOMIZAWA és munkatársai [7] az (1) egyenlettel jellemezték a lejátszódó tribokémiai folyamatot:



A szilícium-dioxid oldódásának mértéke a vízben a (2) összefüggéssel írható le:



Nagysága függ a kiinduló anyag összetételétől, a súrlódási feszültségtől. Emellett a kémiai reakciók során a SiO_2 oldódása sokkal gyorsabban zajlik le, mint az amorf SiO_2 részecskéké.

A cikk azokat a tribokémiai folyamatokat ismerteti, amelyek a szilícium-nitrid alapú kerámiák kopatása közben játszódnak le a környezeti közeg, ezen belül a relatív páratartalom változtatásakor. Szakirodalmi adatokból ismert, hogy magasabb páratartalom esetén koptatás során a szilícium-nitrid kerámia anyaga a vízben oldódik, különféle új fázisokat létrehozva, amelyek befolyásolják a kerámia tribológiai viselkedését, viszont a kísérletek során alkalmazott sinter-HIP eljárással készült SiAlON

kerámiára nincsenek irodalmi adatok. Az alkalmazott koptatási módszer is újszerű felfedezéseket eredményezett, mivel az oszcilláló koptatás során teljesen más mechanizmusok lépnek fel, mint az egyirányú mozgás esetén, ilyen például a tribofilm gyors, egymás utáni egymásra rétegződő elkenődése, ami a kopási együttható értékeket is befolyásolja.

2. A vizsgált anyagok

A mérésekhez használt próbatestek szinter-HIP eljárással készültek. A szintereléshez Si_3N_4 -port, Y_2O_3 -port, és Al_2O_3 -port használt fel a gyártó (MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet), a minták összetétele tömegszázalékban kifejezve a következő: Si_3N_4 : 90%, Al_2O_3 : 4% és Y_2O_3 : 6%. Az őrlés Fritsch bolygómalomban etil-alkohollal, korundgolyókkal történt, három órán keresztül. A minták ezután polietilén-glikol adalékkal együtt kerültek száraz sajtolásra. Méretük szinterelés után 5x4,5x50 mm volt. A szinterelés során az atmoszféra nagy tisztaságú nitrogén volt, ami bór-nitrid porba ágyazva történt. A hevítés során a gáz névleges nyomása 1 MPa volt, amelynek értékét a második lépcsőben 20, illetve 200 MPa-ra emelték. Az 1-3 órás, 1640-1710 °C-os hőntartást 40 K/min sebességű hűtés követte [8].

3. Vizsgálati módszer

A tribológiai vizsgálatok elvégzése a berlini Anyagtudományi Intézetben (Bundesanstalt für Materialforschung) és a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán történt. A berlini Intézet számtalan tribométerrel rendelkezik, nagy részük saját fejlesztésű, amelyek a legkülönbözőbb koptatási módszert és körülményt tudják rekonstruálni, úgy, mint magas hőmérséklet, vákuum, oszcilláló körkörös, oszcilláló lineáris, kryo-tribológiai, négy golyóval végzett koptatás stb. A cikkben ismertetett kutatás esetében a műszaki kerámiák koptatása egy speciális koptatási módszerrel, a lineáris oszcilláló mozgáson alapuló fretting technikával történt. A vizsgálat alatt a szerszám 10 mm átmérőjű, hasonló anyagú, azaz Si_3N_4 golyó volt, ami kiküszöbölte a vizsgálat szempontjából nem releváns anyagszerkezeti módosulások lejátszódását a minta és a szerszám között. A vizsgálatok részletes paramétereit az 1. táblázat tartalmazza.

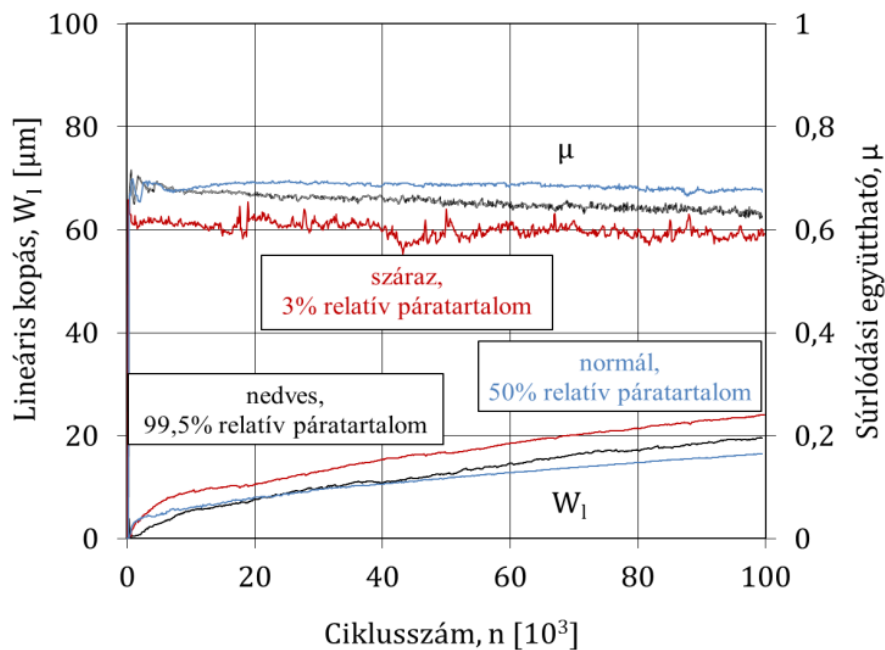
1. táblázat. A kopási vizsgálat paramétereit

A vizsgálati paraméter megnevezése	A paraméter választott értéke
Golyó anyaga, átmérője	Si_3N_4 , $\phi 10$ mm
Vizsgálati minta anyaga	SiAlON
Koptatási úthossz fél ciklus alatt	$\Delta x = 0.2$ mm
Frekvencia	$\nu = 20$ Hz
Normál irányú terhelőerő	$F_n = 10$ N
Ciklusszám a teljes koptatási úthosszon	$n = 100 \times 10^3$
Hőmérséklet	24 °C
Relatív páratartalom	3, 50 és 99,5%

4. Mérési eredmények

4.1. Lineáris kopás

A lineáris kopás (W_l) mm-ben adja meg a kopás során kialakult kopási árok mélységét. Ezt az értéket a súrlódási együttható értékeivel együtt a koptatás során folyamatosan rögzítette a berendezés. Az így felvett diagramot mutatja az 1. ábra. A súrlódási együttható értékét a mérési úthossz második felén mért értékek átlagaként került meghatározásra.

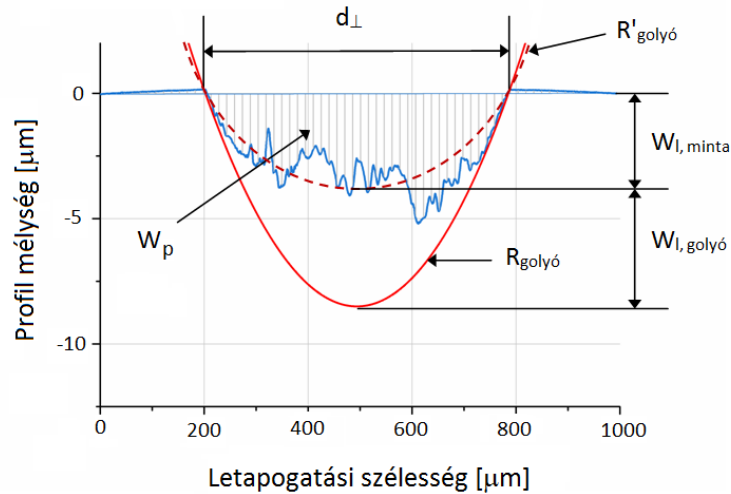


1. ábra. A súrlódási együttható és a minták lineáris kopásának összehasonlítása a különböző páratartalmú közegekben

A lineáris kopás értéke mind a szerszám ($W_{l, \text{golyó}}$), mind a minta ($W_{l, \text{minta}}$) esetén (2. ábra) meghatározásra került. A kettő összege adja a rendszer lineáris kopását, amit a kopási együttható meghatározásánál fontos tényező. A szerszám esetén egyszerű geometriai számítással lehet meghatározni a lineáris kopást, a minta esetén a diagram adja meg a pontos végértéket.

4.2. Planimetrikus kopás

A planimetrikus kopás (W_p) mm^2 -ben adja meg kopásnyom keresztmetszetének értékét, amit profilométeres méréssel lehet meghatározni. A profilométeres vizsgálatok részben a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán készültek, részben a berlini Anyagtudományi Intézetben. A 2. ábra mutatja a kopásnyom (kék profil), az eredeti szerszám, azaz a golyó (R) és a koptatás utáni szerszám (R') kontúrját.



2. ábra. A profilométerrel felvett kopásnyom, a szerszám kiinduló (R) és lekopott (R') elméleti kontúrja, valamint a lineáris (W_l) és planimetrikus (W_p) kopási mérőszámok értelmezése

4.3. Volumetrikus kopás

A volumetrikus kopást a minta esetén a profilometriai úton meghatározott kopási keresztmetszetet felhasználva adódik úgy, hogy annak értéke a teljes megtett úthosszal szorzódik és hozzáadódik még a szerszám kifutás által képviselt térfogata (3).

$$W_{v,minta} = \frac{\pi \cdot d_{\perp}^2 \cdot d_{\parallel}^2}{64 \cdot \frac{D}{2}} + \Delta x \cdot W_p \quad (3)$$

A szerszám esetén mikroszkóp segítségével meghatározható meg a kopásnyom átmérője, majd a (4) összefüggés felhasználásával adódik a volumetrikus kopás.

$$W_{v,golyó} = \frac{\pi \cdot d_{\perp}^2 \cdot d_{\parallel}^2}{64} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) \quad (4)$$

ahol:

$W_{v,golyó}$: a szerszám volumetrikus kopása;

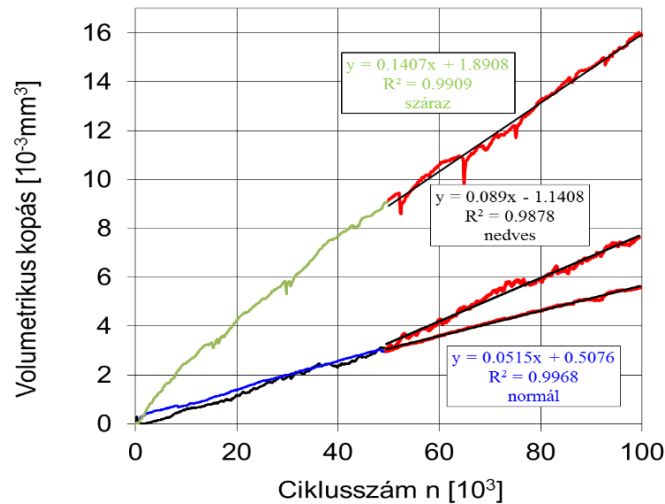
d_{\perp} : a szerszám kopásnyomának átmérője merőlegesen a csúszás irányára;

d_{\parallel} : a szerszám kopásnyomának átmérője párhuzamosan a csúszás irányával;

R : a szerszám sugara;

R' : a lekopott szerszám lineáris anyagvesztését jellemző, a profildiagramon értelmezhető mennyiség ($R'=R-W_l$).

A volumetrikus kopás értékeket a teljes rendszerre (szerszám és a minta együttesen) a 3. ábra mutatja. A diagramból jól látszik az alacsony (3%) relatív páratartalom mellett jelentkező nagy kopási anyagvesztés, amiből arra következtethetünk, hogy a lejátszódó kopási mechanizmus elsősorban abrazív, a letöredező szemcsék okozhatnak nagyobb kopást.



3. ábra. A minta és a szerszám együttes volumetrikus kopása különböző páratartalmú közegben vizsgálva; száraz – 3%; normál – 50%; nedves – 99,5%

50% páratartalom felett egy másik mechanizmus is jelentkezik, ez a tribokémiai kopás, aminek következtében a levegő víztartalmával reakcióba lépő mintadarab a kopásnyomban tribofilmet hoz létre, ami a kopási anyagvesztés csökkenését eredményezi. Hasonló eredményeket láthatunk néhány szakirodalomban [9,10]. Ebben az esetben viszont figyelembe kell venni az oszcilláló mozgás során kialakuló tribofilmelek egymásra rétegződését, ami a 99,5% páratartalomnál megváltoztatja a "kenési" mechanizmust és a rétegek közé préselődött víz segíti a szemcsék kitöredezését, ami a kikoptatott anyagmennyiség enyhe növekedését eredményezi.

Pirossal van jelölve a görbék azon szakasza, amelyen egyenes illesztéssel került meghatározásra az R^2 értéke. Ebből látszik, hogy a folyamat jól becsülhető, a kopás növekedése hasonló tendenciát mutat, mint a vizsgálat lezárásával megadott érték, azaz a ciklusszám növelésével a különböző páratartalomra megadott kopási együttható arányai és ezzel együtt a kopási viselkedés is hasonló lenne.

4.4. Kopási együttható

A kopási együttható kiszámításához az előzőekben ismertetett jellemzőkkel a (5) összefüggés szerint történik:

$$k = \frac{W_v}{\Delta x \cdot N \cdot F_n} \quad (5)$$

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, [mm];
- N: a koptatási ciklusok száma.

A 2. táblázat tartalmazza a kopási mérésorozat eredményeit, a planimetrikus kopást (W_q), a volumetrikus kopást a szerszámra ($W_{v,b}$), a mintára ($W_{v,p}$) és az együttes volumetrikus kopást (W_v), valamint a kopási sebességet a szerszámra (k_b), a mintára (k_p) és az együttes kopási sebességet (k) illetve a súrlódási együtthatót (μ).

2. táblázat. A kopásvizsgálat eredményei

R_h	W_p	$W_{v,b}$	$W_{v,p}$	W_v	k_b	k_p	k	μ
%	μm^2	10^{-6}mm^3			$10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$			
3	12020,00	5826,53	9812,94	15639,47	14,57	24,53	39,10	0,59
50	3709,67	2820,59	2559,37	5379,96	7,05	6,40	13,45	0,67
99,5	2106,53	6684,01	1541,83	8225,84	16,71	3,85	20,56	0,66

Az eredményekből jól látszik, hogy a száraz koptatás során adódott a legnagyobb kikoptott térfogat és így a legnagyobb kopási sebesség is, ami az abrazív kopási módból következik. 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 páratartalmú közegben (99,5%) a szerszámnál nagyon nagy kikoptatott anyagmennyiség figyelhető meg a mintához képest, így az együttes kopásnál is magasabb értéket kapunk, mint normál páratartalmú levegőn végzett koptatáskor. Ennek magyarázata lehet az eltérő anyagösszetétel (a minta anyaga SiAlON, míg a szerszám tiszta Si_3N_4), ami miatt a SiO_2 mellett más molekulák is képződhetnek, ami adhezív kopást is eredményezhet. Ennek bizonyítására további anyagszerkezeti vizsgálatok szükségesek. A súrlódási együttható minden esetben közel állandó értéket mutatott, csupán száraz levegőn való koptatáskor jelentkezett az abrazív koptatásra jellemző nagyobb ingadozás (1. ábra).

5. Összefoglalás

A kutatómunka során a relatív páratartalom, mint egyik lehetséges környezeti közeg, azon belül a szilícium-nitrid alapú kerámiák tribológiai viselkedésére gyakorolt hatása került vizsgálat alá. A koptatás fretting típusú tribométeren, oszcilláló mozgással valósult meg, a szerszám 10 mm átmérőjű Si_3N_4 golyó volt. A relatív páratartalom hatásának vizsgálatához a mérések alatt a páratartalom 3, 50 és 99,5% volt.

A súrlódási együttható értékei a különböző pártartalmú közegben végzett kísérletek során ellentétesen változtak a kopási együtthatóval, alacsonyabb kopási együtthatóhoz magasabb súrlódási együttható párosult, ingadozás csupán az alacsony páratartalom mellett mutatkozott a súrlódási együttható görbén, ami az abrazív kopási mechanizmus jól felismerhető jele.

A kopási együttható értéke az alacsony páratartalom ($R_h = 3\%$) mellett végzett mérések során adódott a legnagyobb, ezt magyarázza a levegő alacsony víztartalma mellett kialakuló abrazív kopási mechanizmus. Legkisebb érték a kikoptatott anyagmennyiség és ezzel együtt a kopási sebesség tekintetében az 50% páratartalom mellett végzett méréseknél adódott, ahol szerepet kapott egy másik kopási mechanizmus, az úgynevezett tribokémiai kopás is. Ennek során a levegő víztartalmának megkötésével új molekulák, részecskék alakulnak ki, amik a koptatás során fellépő súrlódási feszültség és reakciók által a kopásnyomban tribofilmet hoznak létre, ezzel csökkentve a kopást. Nedves levegő ($R_h = 99,5\%$) mellett végzett mérések eredményeként a kopási együttható ismét növekedett, ami a szerszám nagy mértékű kopásának volt köszönhető, a próbatest kopása tovább csökkent. A súrlódási együttható ellentétes változására ez lehet a magyarázat, ennek igazolására további vizsgálatok szükséges-

gések. Az anyagpárosításból adódó tribológiai sajátosságok újszerű összefüggéseket fednek fel, hiánypótló adatokkal kiegészítve a meglévő triborendszert.

Elmondható, hogy a műszaki kerámiák alkalmazásához kapcsolódó anyagtervezés során a kiválasztott anyagpárosítás mellett figyelembe kell venni az alkalmazáskor kialakuló környezeti hatásokat is ahhoz, hogy a legoptimálisabb súrlódási viszonyokat érjük el a termékek felhasználása során.

6. Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutatómunka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Sahoo, P., Davim, J. P.: Tribology of Ceramics and Ceramic Matrix Composites, Tribology for Scientists and Engineers, pp. 211-231, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7_7
- [2] Wäsche, R., Klaffke, D., Wötting, G.: Tribological Behaviour of Structural Si-Based Ceramics in Fretting Tests at Room Temperature, Tribology Letters, 33(3), pp. 211-219, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9413-y>
- [3] Marosné Berkes, M., Németh, A. K.: Si₃N₄ többrétegű grafén kerámia nanokompozitok tribológiai vizsgálata, In: I., Zsoldos (szerk.) Fejezetek nemfémek anyagok legújabb járműipari kutatási területeiből, Győr, Magyarország: Széchenyi István Egyetem, pp. 142-211, 2015
- [4] Fischer T. E., Mullins W. M.: Chemical aspects of ceramic tribology, Journal of Physics and Chemistry, 96, pp. 5690-5701, 1992. <https://doi.org/10.1021/j100193a008>
- [5] Gee, M. G., Butterfield, D.: The combined effect of speed and humidity on the wear and friction of silicon nitride, Wear, 162-164, pp. 234-245, 1993. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(93\)90506-H](https://doi.org/10.1016/0043-1648(93)90506-H)
- [6] Dante, R. C., Kajdas, C.: A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry, Wear, 288, pp. 27-38, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.03.001>
- [7] 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 Transaction, 30 (1986) pp. 41-46. <https://doi.org/10.1080/05698198708981728>
- [8] Arató, P., Wéber, F.: Szilícium-nitrid alapú kerámiák mechanikai jellemzőinek vizsgálata, Kohászati Lapok, 133. évf., 3, pp. 119-23, 2000.
- [9] Maros B., M., Németh, A. K.: Wear maps of HIP sintered Si₃N₄/MLG nanocomposites for unlike paired tribosystems under ball-on-disc dry sliding conditions, Journal of the European Ceramic Society 37:14 pp. 4357-4369, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.005>
- [10] Maros B., M., Németh, A. K., Károly, Z., Bódis, E., Maros, Zs., Tapasztó, O., Balázs, K.: Tribological characterisation of silicon nitride/multilayer graphene nanocomposites produced by HIP and SPS technology, Tribology International, 93 pp. 269-281. Paper: 3818, 2016 <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.041>