

**KORSZERŰ KERÁMIÁK KUTATÁSA ÉS FEJLESZTÉSE****RESEARCH AND DEVELOPMENT OF ADVANCED CERAMICS**

Balázs Csaba

*Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft., Mérnöki Divízió, Korszerű Anyagok osztálya, Magyarország, Budapest, Fehérvári út 130, Telefon/Fax: +36-1/463-0525***Abstract**

Silicon nitride is well known as low density, high strength ceramic with excellent thermal shock resistance. Silicon nitride-based ceramics having a combination of the mentioned properties are ideal candidates for many applications (pistons, cutting tools) at high working temperatures. In the case of silicon nitride better mechanical properties are achieved when a more fine-grained microstructure which also includes elongated beta silicon nitride particles ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) are designed. Ceramics that contains  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  formed in-situ or ex-situ is characterized by higher toughness compared to monolithic parts without beta silicon nitrides. The silicon nitride matrix reinforced with silicon carbide or even carbon fiber, carbon nanotubes have increased toughness and electrical conductivity.

*Keywords: advanced ceramics, ceramic matrix composites, silicon nitride***Összefoglalás**

A szilíciumnitrid jól ismert, mint kis sűrűséggel, nagy szilárdsággal, kiváló hő-sokkállósággal rendelkező kerámia. Az említett tulajdonságok kombinációjával rendelkező szilíciumnitrid alapú kerámiák ideális jelöltek több alkalmazásra (dugattyúk, vágószerszámok stb.) magas hőmérsékleten is. A szilíciumnitrid esetében, az előnyösebb mechanikai és tulajdonságok elérését segíti, egy finomszemcsés mikrostruktúra kialakítása, amely egyúttal megnyúlt béta szilíciumnitrid szemcséket ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tartalmaz. A monolitikus kerámiákkal összehasonlítva, az in-situ kialakult vagy ex-situ adalékolt  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmazó anyag nagyobb szívóssággal rendelkezik. A szilíciumnitrid mátrixot még szilíciumkarbid, szén, szén nanocső hozzáadásával is erősítettük, illetve növeltük a szívósságát és elektromos vezetőképességét.

*Kulcsszavak: korszerű kerámiák, kerámia mátrixú kompozitok, szilíciumnitrid***1. Ipari alkalmazásokra kifejlesztett szilíciumnitrid alapú kompozitok**

A műszaki kerámiák felhasználása az utóbbi néhány évtizedben terjedt el, míg a

hagyományos kerámiák már évezredek óta ismertek. A kerámia anyagok összetétele, szerkezete és tulajdonságai közötti kapcsolatrendszer feltárása lehetővé tette a különféle műszaki alkalmazások igényeire szabott anyagok előállítását [1]. Ennek köszönhetően napjainkban a kerámiák már

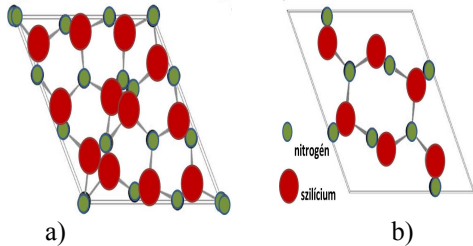
számos területen előnyben részesülnek fémes anyagokkal szemben.

A kerámia anyagok általában kis sűrűséggel, magas olvadásponttal rendelkeznek, kémiaileg stabilak és hőállóak [2]. Az atomok ionos (pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), kovalens kötéssel (pl.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ) alkotnak főleg oxid, nitrid, borid, vagy karbid vegyületeket. Ezen kívül megkülönböztethetünk kristályos, valamint amorf fázisú kerámiákat. Jellemző mechanikai tulajdonságaik közé tartozik a nagy keménység, kopásállóság, nagy nyomószilárdság, hajlítószilárdság, de hátránya, főleg a képlékeny fémekkel szemben a ridegség [2]. A kerámiák általában rossz elektromos- és hővezetők. A változatos tulajdonságok biztosítják a kerámiák széleskörű alkalmazását. Megtalálható köztük félvezető, szupravezető, jó dielektrikum, valamint biokompatibilis tulajdonsággal rendelkező anyag is [1,2]. A kerámiák előnye, hogy az előállítási paraméterek és szerkezet változtatásával, adalékolással különböző tulajdonságú anyagokat tudunk létrehozni. Az egyik legismertebb kerámia a szilíciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). A szilíciumnitridek kiváló hőszigeteléssel és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek [3]. Hajlítási szilárdsága eléri a 800-900 MPa-t, keménysége 15-18 GPa-t, magas hőmérsékleten 1100-1200°C-ig is megmaradnak a tulajdonságai. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiákat elterjedten alkalmazzák vágólapként fémek megmunkálására, csapágyak anyagaként, biokompatibilis implantátumként [4-6].

### 1.1. $\text{Si}_3\text{N}_4$ szerkezeti tulajdonságai

A szilíciumnitridnek ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) két kristályos módosulata elterjedten ismert és kutatott. A 1. ábra ismerteti az  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  és  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázisok sematikus vázlatát. Mindkét szerkezet tetraéderekből épül fel, ami közepén egy szilícium atomot, és a sarkakban négy nitrogén atomot tartalmaz. Az atomok kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Az alfa és béta fázis kristályszerkezete hexagonális.

Rácsparamétereik eltérőek ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  esetében  $a = b = 7.818\text{Å}$ ,  $c = 5.591\text{Å}$  és  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  esetében  $a = b = 7.608\text{Å}$ ,  $c = 2.911\text{Å}$  [7]), a hossz tengely (c-tengely) mentén az  $\alpha$ -fázis egységcellája kétszerese a  $\beta$ -fázisnak [7].



1. ábra. A szilíciumnitrid [001] sík sematikus ábrája. a)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , b)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [8].

Az  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ekvixiális felépítésű. Ellenben a  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  hosszúkás, tű alakú és kevésbé kemény, mint az  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Rúdszerű alakja miatt az anyagban a repedésterjedés gátja lehet, ezáltal a  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmazó anyag nagyobb szívósságú, mint a csak  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmazó kerámia. Az  $\alpha$  és  $\beta$  fázis abban is hasonlít, hogy a Si atomok egy része Al-mal, míg az N atomok egy része O-el helyettesíthetők, ezt az anyagot  $\text{SiAlON}$ -nak hívják [8].

Az alfa-béta átalakulás egy sokat kutatott átalakulás, hiszen ettől az átalakulástól várták a kutatók a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ridegségének javulását és szívósságának növekedését. Az előzetes kutatások szerint az átalakulás jellege nem függ a szinterelési adalék mennyiségétől [9].

Kuzjukevics és Ishizaki körülbelül 1750°C-on mérték ki az alfa-béta átalakulást, alfa- $\text{Si}_3\text{N}_4$  szinterelésénél, ahol 3, 5 és 7%  $\text{YAlO}_3$ -t használtak szinterelési segédanyagként.

Yang és mtsai. [10] azt találták, hogy a teljes átalakulás megtörténik a szinterelés során már 1700°C környékén a különböző összetételű szinterelési segédanyagok felhasználásakor (2.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ +1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ + 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ +4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),

amelyet korábban Lee és mtsai. már alkalmaztak [11]. Descamps és mtsai. hasonló eredményeket értek el különböző mennyiségű, de ugyanazon adalékanyag rendszer esetén [12]. Hampshire és Jack kiszámolták a fázisátalakulás aktiválási energiáját folyadék jelenlétében és 405 kJ.mol<sup>-1</sup> közeli értéket kaptak, amely közel van a Si-N kötés energiájához (435 kJ.mol<sup>-1</sup>) [13]. Suematsu és mtsai. 500 kJ.mol<sup>-1</sup> aktiválási energiát mértek a fázis átalakulás jellemzősekor Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és MgO szinterelési adalékok jelenlétében [14]. Amikor a fázis átalakulást a kompaktálás (sűrűség növekedése) vagy szemcsenövekedés kíséri -ilyen a szilíciumnitrid szinterelési folyamata- főleg a sok párhuzamosan végbemenő folyamat miatt nem könnyű feladat az aktiválási energia meghatározása. A közelmúltban azt is kimutatták, hogy az alfa-béta fázisátalakulás könnyebben végbemegy kis adalékanyag tartalom mellett is, amennyiben ú.n. sokk általi konszolidációs módszert alkalmazták. Akashi és Sawaoka kimutatta, hogy az alfa-béta fázisátalakulás megtörténhet, akár a sokk általi konszolidálás útján is [15]. Egy későbbi munkában Hirai és Kondo azt is kimutatták, hogy az alfa-béta fázisátalakulás során, nagy tisztaságú, nanoméretű porból kiindulva a béta-fázis képződése már 1227°C-on befejeződött, 46 GPa sokk nyomás alkalmazása esetén [16]. Végül, Turner és mtsai kimutatták, hogy, bár a hideg sokk konszolidáció mikroszkopikus hibákat indukált az alfa-por részecskében, a fázis átalakulás már 1500°C alatti hőmérsékleteken is megfigyelhető az utóhőkezelés során [17].

## 2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú nanokompozitok

### 2.1. Nanokompozitok

A nanokompozitok fellelhetők a természetes biológiai rendszerekben, így a csontban és a növényekben is, mégis csak 20-25 éve beszélhetünk kerámia nanokompozitokról, amióta Roy [18] és Komarneni

[19] publikációiban, mint egy új anyagmegnevezés bevezetésre került. Az évek során, a nanokompozit anyagok általános meghatározása jelentősen bővült ahhoz, hogy magába foglalja egyre több és sokféle rendszer, így az egy-dimenziós, két-dimenziós, háromdimenziós és amorf anyagokat, amelyek lényegesen különböző komponensekből tevődnek össze és a nanométeres skálán képeznek keveréket [20]. A szerves/szerveetlen anyagokból álló nanokompozitok különleges tulajdonságaik révén a gyorsan fejlődő kutatási területek egyik csoportját képezik.

Az anyagok szerkezeti méretjellemzőinek csökkentésével jelentősen megnövelhetjük a felület/határ atomi arányát. A felület/határ energiák lényegében meghatározzák a szilárd anyag tulajdonságait. A határfelületek lehetővé teszik az anyagi inhomogenitások jelenlétét, amelyek jelentősen befolyásolják a nanokompozitok mechanikai és termikus tulajdonságait. Az anyagok szelektív összekeverésével és szabályozott morfológia biztosításával, nagy határfelületű és különleges tulajdonságú nanokompozitokat hozhatunk létre. A nanokompozit anyagok tulajdonságai nemcsak az összetevők kiinduló tulajdonságaiktól függnek, hanem az előállítási folyamat során kialakuló morfológiától és a nanokompozit mátrix-adalék határfelületi jelenségektől is.

A nanokompozitokat az összetevőkhöz viszonyított előnyösebb tulajdonságai miatt elterjedten alkalmazzák különböző területeken. A nanokompozitok néhány lehetséges előnyét a következőkben foglalom össze:

- Előnyös mechanikai tulajdonságok, pld. nagyobb szívósság, szilárdság, keménység
- Nagyobb termikus stabilitás, jobb kémiai ellenállás, jobb tribológiai tulajdonságok
- Előnyös funkcionális tulajdonságok: nagyobb elektromos vezetőképesség

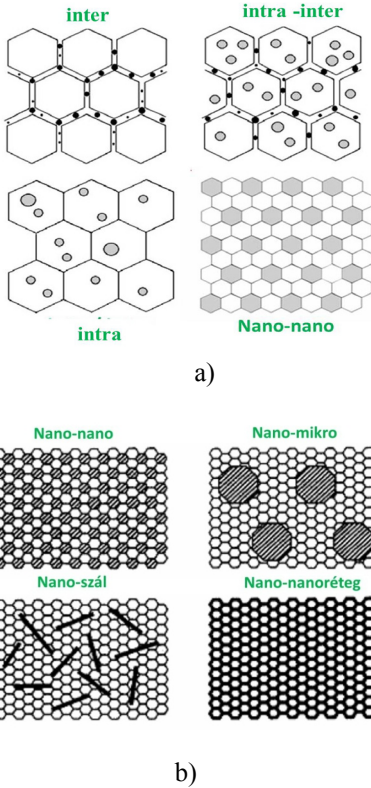
Általában akkor nevezünk nanoszerkezetűnek egy anyagot, ha annak makroszkópikus tulajdonságait meghatározó szerkezeti egysége legalább egy dimenzióban 100 nm alatt van [20, 21]. A nanoszerkezetű anyagok többféle csoportját dimenziójuk (és morfológiájuk) alapján csoportosíthatjuk; 0D (fullerének, kvantumpöttyök), 1D (nanoszálak, nanocsövek), 2D (nanorétegek), 3D (nanoszemcsékből felépülő tömbi anyagok). Előállítási módszereiket tekintve nanoszerkezetű anyagokat két, egymást kiegészítő, de szemléletben jelentősen eltérő módszerrel állíthatunk elő. Ismeretesek a „bottom-up” eljárások, amelyek segítségével atomokból, molekulákból nanoszerkezetet hozunk létre [22], illetve a „top-down” módszerek, ahol a tömbi kiindulási anyagra gyakorolt nagy intenzitású külső hatásokkal érjük el a nanoszemcsékből álló szövetszerkezet kialakulását. Mindkét módszert széles körben alkalmazzák napjaink kerámia alapú nanokompozitok kutatási és fejlesztési területein.

## 2.2. Kerámia nanokompozitok

A kerámia nanokompozitoktól általában azt várjuk el, hogy a diszperz, erősítő fázis hozzáadásával feljavítható az alapmátrix makroszkópikus mechanikai, elektromos, termikus vagy éppen tribológiai tulajdonsága. Az évek során több szerkezeti és funkcionális kerámia nanokompozit fejlesztésének lépéseit és tulajdonságait ismerhett meg [23]. Főleg olyan anyagrendszereket vizsgáltak, melyekben a mátrix szemcsemérete mikrométeres ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és  $\text{MgO}$ ), a diszperz (vagy erősítő) fázis (leginkább  $\text{SiC}$ ) pedig nanométeres tartományba esik. A különböző eredményeket összevetve a mechanikai tulajdonságok közül a szilárdság az esetek többségében határozottan emelkedett, míg a szívósság és a kopásellenállás is javult kis mértékben a diszperz fázis mátrixba vitele után [23].

Niihara [20] nevéhez fűződik a szerkezeti kerámia nanokompozitok osztályozási koncepciójának megalkotása. A „Niihara modell” szerinti osztályozásban az erősítő-fázis, a nanoméretű erősítő fázis, elhelyezkedhet a mátrix szemcséinek belsejében (intra-típus), a szemcsehatárokon (inter-típus), vagy vegyesen (intra/inter-típus) (2a. ábra). A kerámia nanokompozitok Niihara féle felosztását a mai napig elfogadják és használják, de ezzel egyidőben más kutatók (pl. Mukherjee [21]) már újabb felosztást is javasoltak. Mukherjee felosztása alapján a kerámia mátrix nanoméretű fázisból és különféle dimenziójú (és morfológiájú) erősítő fázisból tevődik össze. Mukherjee felosztásában (2b. ábra) a kerámia mátrix tehát nanoméretű, amiben az erősítő fázis lehet nanoszemcsés (nano-nano), mikronos méretű (nano-mikro), szálas (nano-szálas), vagy alkothat nanorétegeket (nanonanoréteg).

A kerámia nanokompozitokat a két leggyakoribb módszerrel a mechanikai őrléssel vagy szol-gél eljárással lehet előállítani. Mindenképpen szükséges lépés, az előállítást követő utómegmunkálás, például, a leggyakrabban használatos szinterelés, ami a kerámatechnológia egyik fontos területe [24]. A különféle funkcionális nanokompozit típusok közül néhány jellemző példa: üveg kerámiák, üveg/fém nanokompozitok (pl. fényérzékeny üvegek [25]). Egyik ígéretes nanokompozit a Co-Cr alapú elektrokerámia, amely széles felhasználási területre számíthat az információ és töltéstárolás területén. A dielektrikum mátrixban elosztatott vezető nanorészecskék (pl. Ni/PZT) által javulhatnak a dielektromos tulajdonságok [26].



2. ábra. Kerámia nanokompozitok sematikus modellje. a) Niihara modell [20], b) Mukherjee modell [21].

### 2. 3. $\text{Si}_3\text{N}_4$ nanokompozitok

A kiváló mechanikai, termikus, elektromos és tribológiai tulajdonsággal rendelkező új nanokompozitok előállításának alapvető kérdése, de ugyanakkor több ipari tevékenységre kiterjedő alkalmazottkutatás központi kérdése. A szilíciumnitrid jól ismert, mint kis sűrűséggel, nagy szilárdsággal, kiváló hőszokkállósággal rendelkező kerámia. Az említett, főleg szerkezeti tulajdonságok kombinációjával rendelkező szilíciumnitrid alapú kerámiák ideális jelöltek több elterjedt alkalmazásra (dugattyúk, vágószerszámok stb.) magas hőmérsékleten is [27].

A szilíciumnitrid esetében, az előnyös mechanikai tulajdonságok elérését segíti,

egy finomszemcsés mikrostruktúra kialakítása, amely egyúttal megnyúlt  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  szemcséket tartalmaz. A monolitikus kerámiákkal összehasonlítva, az in-situ kialakult vagy ex-situ adalékolt  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -et tartalmazó anyag nagyobb szívóssággal rendelkezik [28]. A szilíciumnitrid mátrixot még SiC-al vagy szénszál hozzáadásával is erősítették, illetve növelték a szívósságát és a magashőmérsékleti szilárdságát [29, 30].

A kiváló mechanikai, elektromos és termikus tulajdonsággal rendelkező szén nanocsövek (CNT) kerámiamátrixhoz való adalékolásukkal új lehetőségeket jelentenek, feljavított mechanikai és funkcionális tulajdonságokkal rendelkező kerámia nanokompozitok előállítására [31-33]. Az ilyen kompozitok katalizátorok, hidrogéntárolók, üzemanyagcellában elektródok, szuperkondenzátorok és ultraszűrő membránok anyagaiként alkalmazhatók.

### 3. Következtetések

A világon elsőként állítottunk elő  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNT}$  nanokompozitot. A kísérletek azt mutatták, hogy a szilíciumnitrid mátrixú nanokompozitok szén nanocsövel való erősítése anyagtudományi alkalmazások szempontjából is értékes kombinációjú tulajdonságokat hozhat létre. Például, a kerámiára jellemző magas üzemi hőmérséklet kombinálható elektromos vezetőképességgel. A legfontosabb eredményünk, hogy előállítottunk olyan kerámia nanokompozitot, amely egyidejűleg jó elektromos vezetőképességgel és jó szilárdsággal rendelkezik. A kifejlesztett szilíciumnitrid alapú nanokompozit esetében a tényleges értékek: 10 S/m és 450 MPa szilárdság. Ez a hasznosítás szempontjából annyit jelent, hogy a  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNT}$  potenciálisan alkalmazható szikramentes csapágyak anyagaként, pld. bányá- és űr-iparban. A kerámiák feldolgozása területén, ez egy áttörő megvalósításnak számít.

## Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Sōmiya, S.: *Handbook of Advanced Ceramics*, Vol. 2, Processing and their Applications, Elsevier (2003)
- [2] Riley, F. L.: *Silicon Nitride and Related Materials*, J. Am Ceram Soc. 83 (2000) 245.
- [3] Klemm, H.: *Silicon Nitride for High-Temperature Applications*, J Am Ceram Soc. 93 (6) (2010) 1501.
- [4] Pakula, D. et al.: *Structure and properties of the  $Si_3N_4$  nitride ceramics with hard wear resistant coatings*, J Mat. Proc. & Technol 157-158 (2004) 388.
- [5] Luo, M. et al.: *Manufacture of fibrous  $\beta$ - $Si_3N_4$ -reinforced biomorphic SiC matrix composites for bioceramic scaffold applications*, Mat Sci & Eng: C, 29 (4) (2009) 1422.
- [6] Kue, R. et al.: *Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs*, Biomaterials 20 (1999) 1195.
- [7] Villars, P., Calvert, L.D.: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases I*, Vol. 3, pg 2790, Am Soc for Metals, Metals Park, OH, 1985
- [8] Melendez-Martinez, J.J. et al.: *Creep of silicon nitrid*, Progress in Mat Sci 49 (2004) 19.
- [9] Kuzjukevics, A. et al.: *Sintering of Silicon Nitride with  $YAlO_3$  Additive*, J Am Ceram Soc 76 (9) (1993) 2373.
- [10] Yang, J.F. et al.: *Influence of Yttria – Alumina Content on Sintering Behavior and Microstructure of Silicon Nitride Ceramics*, J Am Ceram Soc 83 (2000) 2094.
- [11] Lee, D.D. et al.: *Effect of Phase-Transition on the Sintering of Silicon-Nitride Ceramics*, J Am Ceram Soc 73(3) (1990) 767.
- [12] Descamps, P. et al.: *A two-step method to obtain superplastic silicon nitride with high thermomechanical properties*, J Eur Ceram Soc 17 (1997) 433.
- [13] Hampshire, S., Jack, K.H. in: Taylor D, Popper P, editors. *Special ceramics*, vol. 7. Stoke-on-Trent: British Ceram Soc; 1981. p. 37.
- [14] Suematsu, H. et al.: *The Transformation in Silicon Nitride Single Crystals*, J Am Ceram Soc 80 (1997) 615.
- [15] Akashi, T. et al.: *Dynamic compaction of  $Si_3N_4$  powder*, J Mater Sci 22 (1987) 1031.
- [16] Hirai, H., Kondo, K.: *Shock-Compacted  $Si_3N_4$  Nanocrystalline Ceramics: Mechanisms of Consolidation and of Transition from  $\alpha$ - to  $\beta$ -Form*, J Am Ceram Soc 77 (1994) 487.
- [17] Turner-Adomatis, B.L., Thadhani, N.N.: *Shock-enhanced  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation in  $Si_3N_4$  powders*, Mat Sci Eng A 256 (1998) 289.
- [18] Roy, R.: *Purposive design of nanocomposites: Entire class of new materials*. In. Cer. Microstructures 86, Role of Interface, 21 (1) (1987) 25.
- [19] Komarneni, S., *Nanocomposites*. J. Mater. Chem. 2 (1992) 1219.
- [20] Niihara, K.: *New design concept for structural ceramics-Ceramic nanocomposites*, J. Ceram. Soc. Jpn: The centennial memorial, 99(10) (1991) 974.
- [21] Kuntz, J. D. et al.: *Effect of Fab. Method on Micro. Prop. of  $Al_2O_3$ -TiC*, MRS Bulletin, 29 (1) 2004 22.
- [22] Mayo, M. J.: *Proc. of nanocrystalline cer. from ultraf. part.*, Int. Mater. Rev. 41 (1996) 85.
- [23] Sternitzke, M.: *Struct. cer. nanocomposites*, J Eur Ceram Soc 17 (1997) 1061.
- [24] Petzow, G., Herrmann, M.: *Silicon nitride ceramics*, Structure and Bonding, 102 (2002) 48
- [25] Armistead, W.H. et al.: *Photochromatic silicate glasses sensitized by silver halides*, Science 144 (1964) 15.
- [26] Kundu, T.K. et al.: *Nanocomposite films of lead zirconate titanate and metallic nickel by sol-gel route*, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 35763578.
- [27] Pasupuleti, S. et al.: *Toughening behavior in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite*, Mater Sci Eng A 491 (2008) 224.
- [28] Imamura, H. et al.: *Further imp. in mech. prop. of highly anisotropic silicon nitride ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 495–500.
- [29] Wang, C. et al.: *Improved resistance to damage of silicon carbide-whisker-reinforced silicon nitride-matrix composites by whiskeroriented alignment*, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 161.
- [30] Hyuga, H. et al.: *Friction and wear properties of  $Si_3N_4$ /carbon fiber composites with aligned microstructure*, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 1239.
- [31] Iijima, S.: *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354 (1991) 56.
- [32] Curtin, W.A., Sheldon, B.W.: *CNT-reinforced ceramics and materials*, Mater. Today (2004) 44.
- [33] Balázs Csaba, *MTA doktori értekezés*, [http://real-d.mtak.hu/610/7/BalazsiCsaba\\_doktori\\_mu.pdf](http://real-d.mtak.hu/610/7/BalazsiCsaba_doktori_mu.pdf)