

dc_470_12

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**NANOSZERKEZETŰ KERÁMIA KOMPOZITOK
ALKALMAZÁS KÖZPONTÚ
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

BALÁZSI CSABA

MTA Természettudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

BUDAPEST

2013

1. Bevezetés

A „nanovilág” jobb megértése, olyan forradalmian új szemlélet létrejöttét eredményezi, amely széleskörű alkalmazásokkal bír, új tulajdonságú anyagok kifejlesztéséhez vezet. Az új generációs anyagok egyszerre több követelménynek is meg kell, hogy feleljenek, ahhoz hogy különböző ipari alkalmazásokban teret nyerjenek. Ilyen új, széleskörűen alkalmazott többfunkciós anyagok a nanoszerkezetű kerámia kompozitok vagy más néven kerámia nanokompozitok, amelyek az utóbbi két évtizedben kerültek a tudományos érdeklődés homlokterébe.

A nanokompozitok fellelhetők a természetes biológiai rendszerekben, így a csontban és a növényekben is, mégis csak 20-25 éve beszélhetünk kerámia nanokompozitokról, amióta az új anyagmegnevezés bevezetésre került. A kerámia nanokompozitoktól általában azt várjuk el, hogy a diszperz, úgynevezett 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 ismerhettem meg. Az értekezés tárgyát tekintve, kutatásaim témája három csoportba sorolható. Így, szerkezeti felépítésében, összetevőiben, előállítási módjukban, szerkezeti és funkcionális tulajdonságaikban eltérő kerámia nanokompozitok kutatását és fejlesztését tárgyalom. Mindhárom anyagtypusról elmondható, hogy legfőképpen, az értekezésben is bemutatott új szerkezetük (és tulajdonságaik) révén és ezen alapuló potenciális, széleskörű alkalmazhatóságuknak köszönhetően, a szakterület vezető tudományos műhelyei és ipari konzorciumok intenzív érdeklődésének középpontjában állnak. Az értekezésben összefoglalt kutatásaim során, kezdeményeztem és vizsgálataim tárgyává tettem az új szerkezetű kerámiák és nanokompozitok előállításának optimalizálását, továbbá a szerkezet, összetétel és tulajdonságok közötti összefüggések meghatározását.

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 β fázisú szilíciumnitrid szemcséket (β - Si_3N_4) tartalmaz. A monolitikus kerámiákkal összehasonlítva, az in-situ kialakult vagy ex-situ adalékolt β - Si_3N_4 -et tartalmazó anyag nagyobb szívóssággal rendelkezik. A szilíciumnitrid mátrixot még SiC-al vagy karbonszál hozzáadásával is erősítették, illetve növelték a szívósságát és magashőmérsékleti szilárdságát.

Az utóbbi évtizedben előtérbe került, a kiváló mechanikai, elektromos és termikus tulajdonsággal rendelkező szén nanocsövek (CNT) kerámiamátrixhoz való hozzáadással új lehetőségeket jelentenek, előnyösebb mechanikai és funkcionális tulajdonságokkal rendelkező kerámia nanokompozitok előállítására. Magas hőmérsékletű alkalmazásokra például, a CNT kiváló termikus vezetőképeségével és a CNT-k kerámiamátrixba való beépítésével még alacsony térfogathányad esetében is, megfelelő hővezetőképeségű nanokompozitok előállítására alkalmas lehet, ezzel csökkenthető az üzemi hőmérséklet és javulhat a hőszigetelés is. Az ilyen nanokompozitok katalizátorok, hidrogéntárolók, üzemanyagcella elektródok, szuperkondenzátorok és ultraszűrő membránok anyagaiként alkalmazhatók. Éppen ezért, egy olyan új szerkezetű szilíciumnitrid-CNT nanokompozit kifejlesztését kezdeményeztem, amely egyidejűleg jó elektromos vezetőképeséggel, szilárdsággal, hővezetőképeséggel és tribológiai tulajdonságokkal rendelkezik.

Veszélyes gázok érzékeléshez széles körben használnak félvezető nanokompozitokat. A nanoszerkezetű félvezető oxidok elektromos tulajdonságai a környező gáz atmoszféra összetételétől függenek, ugyanis az érzékelők felületi vezetőképessége módosítható a gázok adszorpciójával. Habár, a fémoxid félvezető gázérezékelők ígéretes anyagok, alacsony szelektivitásuk, magas fogyasztásuk és nem megfelelő stabilitásuk a jelen pillanatban még folyamatban lévő kutatások tárgyát képezik. Az említett hátrányok leküzdésére már több olyan megoldás született, mint például a katalizátorok és promotorok használata, több érzékelőből álló rendszerek, a szenzorok "üzemelési hőmérsékletének" optimalizálása és elterjedten alkalmazzák a nanoszerkezetű anyagokat, ezek különféle polimorfjait is. Ellenőrzött kémiai preparációkkal (pld. szol-gél eljárás) olyan fémoxid polimorf kristályszerkezeteket stabilizálhatunk, amelyek egyébként energetikailag instabilak lennének. A legújabb tanulmányok szerint, egy adott gáz-halmazállapotú analit jelenlétében zavaró gázkeverékek szelektív kimutatását (az érzékelés szelektivitását) nagymértékben meghatározza az érzékelésre felhasznált sztöchiometrikus és tiszta fémoxid kiválasztott kristályos polimorfja (specifikus kristályfázisa).

A közelmúltban, az életminőség javítása és az ipari folyamatok növelése miatt, előtérbe került az olyan egyszerű bináris fém-oxidok gázérezékelő tulajdonságainak a vizsgálata, mint például a volfrámtrioxid (WO_3). A volfrámoxidok kiválóan megfelelnek az atmoszférában jelenlévő szennyezőanyag összetevőinek vizsgálatára. A volfrámoxid oxigén hiányos n-típusú fémoxid félvezető, ezek a vakanciák donorként viselkednek. A vakanciák jelentős szerepet játszanak az érzékelési mechanizmusban, mivel az elektronsűrűség függ az oxigén vakanciák sűrűségétől. Ezzel együtt, a fémoxid (WO_3 , SnO , ZnO , ZrO_2) félvezetőn alapuló gázérezékelők egyik további hátránya, hogy 200-600°C-os üzemelési hőmérsékletet igényelnek az optimális működéshez.

Kezdeményeztem, olyan nyitott szerkezetű hexagonális volfrámoxidon alapuló hibrid nanokompozitok előállítását és vizsgálatát, amelyek képesek felismerni nagyon alacsony koncentrációjú gázok jelenlétét, és ehhez, nem szükséges az érzékelő hordozójának fűtése működés közben.

Az egyik leggyakrabban használt biokerámia a hidroxipatit (HAp). A hidroxipatit összetételében nagy hasonlóságot mutat a csontok és fogak szervesen ásványi anyag tartalmával. A hidroxipatit kivételes biokompatibilitással és bioaktivitással rendelkezik, különös tekintettel a csontsejtekre és csontszövetekre, feltehetően a test keményszöveteivel mutatott hasonlóságának köszönhetően. A mai napig, a kalcium-foszfát bioanyagokat széles körben használják klinikai alkalmazásokra porok, granulátumok, kompaktált tömbi és porózus testek, illetve különböző kompozitok formájában. Több módszer segítségével lehet hidroxipatitot előállítani. A leggyakrabban alkalmazott módszerek a precipitációs módszer, szol-gél eljárás, többszörös emulziós technika, biomimetikus lerakódás vagy elektrodepozíciós módszer.

A szintetikus anyagok legnagyobb előnye a minőség következetes reprodukálhatósága, könnyű hozzáférhetőség és esetükben akár ipari mennyiségű termelés is megoldható. Kis változtatásokkal az összetételben a mechanikai, kémiai, biológiai, morfológiai és degradációs sajátosságok egyszerűen befolyásolhatóak az aktuális szükségletnek megfelelően. A hátrányok közé tartozik, hogy a szintetikus anyagokon alapvetően nincsenek a sejttadhéziót segítő molekuláris struktúrák és gyakran a biokompatibilitás és az összejt-differenciálódást támogató képesség sem egyértelmű, azon kívül nem kívánt immunológiai reakciók is előfordulhatnak.

Éppen ezért, olyan biológiai eredetű, tojásból kinyert, gyors csontképzésre, csontpótlásra és a defektusok sikeres gyógyulására alkalmas nanoszerkezetű hidroxipatit előállítását és vizsgálatát kezdeményeztem, amely a szintetikus úton előállított hidroxipatittal is versenyképes.

2. Célkitűzések

Az értekezésben összefoglalt kutatási munkám távlati célja az volt, hogy olyan új szerkezetű kerámia nanokompozitok kifejlesztésének magalapozásához járuljak hozzá, amelyek tulajdonságai felülmúlják a jelenleg ismert korszerű kerámiákat és új tulajdonságaik alapján képesek megfelelni komplex igénybevételeknek. Kutatói munkám során vizsgáltam az új szerkezetű kerámia nanokompozitok alkalmazhatóságát széleskörű anyagtudományi, szenzor és orvos-biológiai célokra. Céloknak tekintettem továbbá az új nanoszerkezetű kerámiák és nanokompozitok előállításának optimalizálását, a szerkezet, összetétel és tulajdonságok közötti összefüggések vizsgálatát. A vizsgálatok tárgyát tekintve kutatásaim az alábbi három anyagtudományi területre terjedtek ki:

1. Anyagtudományi alkalmazásokra kifejlesztett Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok előállítási paramétereinek optimalizálása, a szerkezet, összetétel és tulajdonságok közötti összefüggések meghatározása.
2. Szenzorikai alkalmazásokra kifejlesztett hexagonális WO_3 és h-WO_3 /MWCNT nanokompozitok előállítása, gázérzékelési és elektrokromikus tulajdonságok meghatározása.
3. Orvosi alkalmazásokra kifejlesztett nanoszerkezetű hidroxiapatit és hibrid polimer/HAp szálak előállítási paramétereinek optimalizálása és biológiai (in-vitro és in-vivo) tesztelése.

3. Kísérleti és vizsgálati módszerek

Az előállítási technológiáknak döntő szerepe van a termék végső szerkezetének és ez által, a megfelelő tulajdonságok kialakításában. Tehát, a kerámia nanokompozitok tulajdonságainak befolyásolására, illetve módosítására az egyik leghatékonyabb módszer a gyártástechnológia célszerű megválasztása.

A szilíciumnitrid alapú nanokompozitok és a nanoszerkezetű hidroxiapatit biokerámiák jelentős részét bolygómalom (Fritsch GmbH, Pulverizette7) segítségével etanolban őrlöttük. Az őrlés 350 fordulat/perc fordulatszám, anyagtípusoktól függően különböző ideig, 3 és 10 óra közötti időintervallumban zajlott. Az őrlésekhez 2 db, egyenként 500 ml-es alumíniumoxid őrlőtégelyt és 20 db alumíniumoxid, egyenként 10 mm-es őrlőgolyót használtunk.

A szemcseméret csökkentése és a nanofázisok hatékonyabb diszpergálása érdekében, a szilíciumnitrid nanokompozitokat és a nanoszerkezetű hidroxiapatitot attritor malommal őrlöttük. Ebben az esetben, egy függőleges tengelyű, álló kerámiatartályba került az őrlendő anyag vagy nanofázisokat tartalmazó porkeverék, amelyet nedves eljárással, etanolban, kerámia őrlőgolyók segítségével intenzív módon kevertünk. Az őrlési folyamat lényege, hogy, az őrlési térfogatba, a kerámiatégelybe az -anyag-golyók kb. 50/50% aránya mellett-belemerülő, kerámiatárcsákkal felszerelt forgótengely, nagy sebességgel (néhány száztól – akár több ezer fordulat/percig) megkeveri az anyagot. Az őrlés nagy energiájú attritor malomban történt (Union Process, 01 HD/HDDM), ehhez 750 ml-es szilíciumnitrid tartályt, cirkóniumoxid tárcsákkal felszerelt forgótengelyt és 1 mm-es átmérőjű őrlőgolyókat használtunk. Az őrlés 4000 fordulat/perc fordulatszám, különböző ideig (1, 3 vagy 5 órát) tartott.

A szilíciumnitrid nanokompozitok szinterelésére gáznyomású szinterelést (GPS) is használtunk. A szinterelés 1700°C -on, 2 MPa gáznyomással, nitrogén gázban történt. Ezzel az

eljárással a műszaki felhasználás szempontjából kedvező mechanikai tulajdonságokat biztosító anyagszerkezet hozható létre kevésbé költséges úton. A szilíciumnitrid nanokompozitok HIP szinterelését 1700°C-on 20MPa gáznyomáson, nitrogén atmoszférában, 3 óra hőntartási idővel végeztük. A HIP eljárás tömör, nagyszilárdságú terméket eredményez, hátránya, hogy igen költséges. A napjainkban erősen kutatott a plazmaszinterelés (SPS), egyidejű egytengelyű nyomással és pulzáló árammal támogatott szinterelési eljárás. Az SPS technika gyorsabb felfűtést biztosít és sokkal kevesebb szinterelési időt igényel, mint a hagyományos technikák. Az általunk használt egyik típusú berendezésben, FCT Systeme (GmbH HP D 5/2) 1500°C, 1600°C és 1700°C, 3-10 perc, 50 MPa nyomáson szintereltünk különböző szilíciumnitrid nanokompozit anyagokat. A másik berendezés, Dr. Sinter 2050 (Sumitomo Coal Mining), melyet 1500°C és 1650°C-on, 3 és 5 perc hőntartási idővel 50MPa vagy 100MPa nyomáson használtunk.

Szerkezeti és morfológiai vizsgálatainkhoz LEO 1540 XB pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) használtunk. A rugalmas kölcsönhatásokban résztvevő elektronok segítségével elektrondiffrakció (SAED) és elektronmikroszkópos leképezés valósítható meg. A transzmisszió elektronmikroszkóp (TEM) lehetővé teszi az atomi szintű megfigyeléseket és a különböző anyagok szerkezetéről alkotott képek kialakítását. A vizsgálatokhoz 200 keV-on működő CM-20 (pontfelbontása 0,3 nm) és a 300 keV-on működő JEOL-3010 (pontfelbontása 0,17 nm) elektronmikroszkópokat használtunk. Röntgendiffrakciós fázisanalízist Bruker típusú berendezésen végeztük. A Fourier transzformált infravörös spektroszkópia (FTIR) vizsgálatokat egy Varian FTIR spektrométer segítségével és a rajta lévő széles sávú MCT detektorral végeztük.

A hajlítószilárdság, a törést okozó maximális hajlítófeszültség. A szilíciumnitrid nanokompozitok hárompontos és a négypontos hajlítószilárdságát, illetve a rugalmassági modulusát Instron 1112 berendezésen, az ENV 843-6: 200x szabványban feltüntetett számítások alapján határoztuk meg. A Si_3N_4 kerámiák esetében mikro-Vickers eljárást alkalmaztuk az anyag keménységének a meghatározására. A módszer elve ugyanaz, mint a makro-Vickers keménységmérés, eltérés csak az alkalmazott terhelőerők nagyságában van, mely jellemzően 1-5 N közé esik, vagy egyes esetekben 98N. A terhelés hatására a gúla alakú lenyomat sarkaiból repedések indulnak ki, melyek hosszaival együtt lemértük a lenyomat geometriai jellemzőit. A repedések hosszából különféle közelítő formulákkal kiszámolható a szívósság. A tribológiai vizsgálatokat a CSM Instruments tribométeren végeztük. A méréseket szobahőmérsékleten, kb. 50 %-os relatív páratartalom mellett, kenőanyag alkalmazása nélkül végeztük. Pin-on-Disc mérési módot használtuk. A vizsgálat során ellenanyagként egy 6 mm átmérőjű Si_3N_4 golyót használtunk. A kopásnyomok vizsgálata kétdimenziós profilométer segítségével történt. A minták keménységét, 1 és 5N terhelőerő alkalmazásával mértük.

Az egyenáramú vezetőképesség meghatározásához négypontos ellenállásmérést alkalmaztunk 10 M Ω méréshatárú, nagy impedanciájú multiméter (Agilent34970A) segítségével. A kerámia nanokompozitokhoz készített elektromos kontaktusok nagy ellenállással bírnak, ellenben a négypontos módszer esetében a kontaktus ellenállása nem befolyásolja az eredményt. A két szélső kontaktuson keresztül haladt át az áramgenerátor árama, míg a két belső kontaktusról a mintán eső feszültségjelet mértük. A minta ellenállását az Ohm-törvény alapján határoztuk meg. A minták elektromos kontaktusainak (4 darab minden minta esetén) elkészítéséhez kimaszkoltuk a megfelelő kontakthelyeket és vékony aranyréteget gőzöltünk fel vákuum kamrában. Az aranyrétegre ezüstszemcse-tartalmú vezető ragasztót vittünk fel, melyre száradás után lágyforrasztásos technikával rögzítettük az elektromos vezetékeket.

A ciklikus voltammetriai méréseket Cypress Systems, Inc. OMNI-101 berendezésen végeztük el. A mérés során a potenciált megfelelő polarizációs sebességgel lineárisan változtattuk és az áramjelet mértük.

4. Új tudományos eredmények összefoglalása (Tézisek)

4.1. Anyagtudományi alkalmazásokra kifejlesztett Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok

Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok előállítása és szerkezete

1.1. Elsőként hoztunk létre, bolygómalmozás, GPS és HIP szintereléssel Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitot. Megállapítottam, hogy a bolygómalommal örölt (és ultrahangozott) és GPS vagy HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok esetében a hozzáadott karbon adalék (korom, grafit, MWCNT) jelentősen csökkenti a szinterelés sebességét. Meghatároztam továbbá, a GPS szintereléssel előállított nanokompozitok relatív sűrűségeit, amely a karbon adaléktól függően a következők voltak: 1-10m% grafit tartalomnál 91.6%-78.3%, 1-10m% korom tartalomnál 93.3%-65.4%, míg 1-5m% MWCNT tartalomnál 90.5%-72.2%. A HIP szinterelt minták adott karbon tartalom és típus esetén, a következő relatív sűrűséggel rendelkeztek: 1-10m% grafit tartalomnál 96.3%-77.5%, 1-10m% korom tartalomnál 96.9%-65.5%, míg 1-5m% MWCNT tartalomnál 91.7%-68%. A nanokompozitok sűrűségeinek összehasonlításából, azt a következtetést vontam le, hogy azonos mennyiségű karbon adalék hozzáadása mellett, a szén nanocsövet tartalmazó nanokompozitok esetében csökkent legjobban a szinterelés sebessége, úgy GPS, mint HIP szinterelés esetében. [S1, S3, S4, S5].

1.2. Bizonyítottam, hogy az MWCNT adagolás segítette (gyorsítja) a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ képződést. Ennek alátámasztására röntgendiffrakciós elemzéssel megmutattam, hogy az ugyanolyan körülmények között, bolygómalmozással (és ultrahangozással) és GPS szintereléssel előállított 1m% MWCNT nanokompozit szerkezete főleg $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ csúcsok és maradék $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, míg a referencia MWCNT nélküli Si_3N_4 -et inkább az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fő csúcsai és $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ gyenge vonalai jellemzik [S3, S6, S26].

1.3. Megmutattam, hogy bolygómalmozással és GPS szintereléssel készült Si_3N_4 /1m% MWCNT nanokompozitban a folyadékfázisú szinterelés során a szerkezetben maradó szén nanocsövek kapcsolatba kerülnek a Si_3N_4 felületével. Megmutattam, hogy egyes esetekben a szén nanocsövek beépülnek a Si_3N_4 felületi rétegeibe és a Si_3N_4 szemcsék középtengelyébe. Így a szén nanocsövek lényegében kristálymagként viselkednek a Si_3N_4 növekedésekor és meghatározzák a Si_3N_4 növekedési irányát. [S5, S8, S26].

1.4. A TEM és HREM felvételek segítségével megmutattam, hogy a bolygómalmozással és HIP szintereléssel készült Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitokban a szén nanocsövek és a Si_3N_4 szemcsék adott felülete között a töltésátvitelre és a mechanikai feszültségek átadására alkalmas, jó kontaktus alakul ki. Megállapítottam, hogy bolygómalmozás és HIP szinterelés esetében $\sim 1\ \mu\text{m}$ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ nagyságú kristallitok és $\sim 500\ \text{nm}$ nagyságú porozitások jellemzik a szinterelés utáni szerkezetet. Ezzel összehasonlításban, az attritor malmozással és az azt követő HIP szintereléssel létrehozott nanokompozitok kisebb, $\sim 300\ \text{nm}$ átlagos szemcsemérettel és $\sim 250\ \text{nm}$ nagyságú porozitással rendelkeznek. Mindkét esetben, a nanocsövek a porozitásokban és a szemcséközi helyeken találhatók. A nanocsövek elhelyezkedése és orientációja független volt az alkalmazott őrlési módszertől, oldalirányú és keresztmetszeti orientációjú nanocsöveket figyeltem meg a porozitásokban [S6, S10].

1.5. Megmutattam, hogy az attritor malmozással, az őrlési idő növelésével kisebb szemcseméretű porkeveréket lehet előállítani. Bizonyítottam még, hogy a HIP utószintereléssel készült Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok esetében, az őrlési idő a szemcseméretre és a karbon nanofázisok diszperziójára gyakorolt hatása mellett, a szinterelés

kinetikájának, így a mátrix anyag időbeni fázisátalakulásainak meghatározásában is fontos szerepet játszik [S10, S11, S13, S26].

1.6. Megmutattam, hogy a bolygómalmazott (és ultrahangozott) és SPS szinterelt $\text{Si}_3\text{N}_4/1\text{m}\%$ MWCNT nanokompozitok szinterelése után a szén nanocsövek megőrződnek a szerkezetben. Rámutattam továbbá, hogy a szén nanocsövek főként a szemcseközi helyeken találhatók, de legtöbb esetben a szén nanocsövek, nano- és mikrométeres önálló agglomerátumokba csoportosulva vannak jelen. Bizonyítottam, hogy az általunk alkalmazott SPS szinterelési hőmérséklet, hőntartási idő és a nyomás együttes hatására $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ vagy $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ és $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázisösszetételű a szinterelés során kialakuló nanokompozit kristályszerkezete. Megállapítottam, hogy a $\text{Si}_3\text{N}_4/1\text{m}\%$ MWCNT nanokompozitok plazmaszintereléskor, a referencia monolitikus minta szinterelési paramétereire viszonyítva, a hőntartási idő 2 perccel való növelésével és egyidejű nyomásnövelés (50 MPa-ról 100 MPa-ra) alkalmazásával jelentős $\alpha \rightarrow \beta$ átalakulás kezdődik meg. Az MWCNT nélküli referencia mintánál, az egytengelyű nyomás szinten tartásával (50MPa), magasabb hőmérsékleten (1650°C) és a hőntartási idő 2 perccel való növelésével szintén megindul az $\alpha \rightarrow \beta$ átalakulás. Megfigyeltem azt is, hogy a hőmérséklet 150°C-al való növelése és az 1m% MWCNT hozzáadása esetén, miközben a hőntartás és a nyomás nem változik, az $\alpha \rightarrow \beta$ átalakulás mértéke elhanyagolható [S6, S8, S9, S14].

Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok mechanikai tulajdonságai

1.7. Megállapítottam, hogy a bolygómalmazással (és ultrahangozási kezeléssel) és GPS szintereléssel előállított szén nanocső nélküli monolitikus referencia a legnagyobb sűrűséget (3.1 g/cm^3) és az ehhez köthető legmagasabb rugalmassági moduluszt (~245 GPa) eredményezte. Rámutattam, hogy a GPS szintereléssel előállított (1 és 5m% MWCNT) nanokompozitok esetében a szén nanocsövek agglomerációjának betudható porozitás növekedés, a növekvő karbon tartalommal csökkenő sűrűségben nyilvánult meg, ami a szerkezettől függő rugalmassági modulusz, négyponos és háromponos szilárdság csökkenéséhez vezetett.

1.8. Bizonyítottam, hogy a gáznyomás (és hőntartási idő) növelésével, tehát a HIP szintereléssel előállított, 1m% MWCNT-t tartalmazó minták nagyobb (3.1 g/cm^3) sűrűséget eredményeztek, mint a GPS-el előállított 1m% MWCNT-t tartalmazó minták (2.9 g/cm^3). Ez azt eredményezte, hogy a nanokompozitok négyponos hajlítószilárdsága 220-230 MPa-ról 420-430 MPa-ra, a háromponos hajlítószilárdsága az átlagos 300 MPa-ról 600 MPa-ra nőtt.

1.9. Megállapítottam, hogy a GPS és HIP szinterelt, különböző porozitással rendelkező, nanokompozitok szilárdság értékei összehasonlításánál, és pedig a sűrűség-szilárdság összefüggéséből, két elkülönülő sűrűségtartományt különböztethetünk meg. Így, 2.5 g/cm^3 sűrűség alatt a szilárdság lényegében a sűrűségtől függött és nem mutatott korrelációt az adott karbon nanofázis (grafit, korom és MWCNT) típusával. Nagyobb sűrűségtartományban az MWCNT-vel adalékolt nanokompozitok nagyobb szilárdsággal rendelkeztek, mint a grafit vagy korommal adagolt minták. 300-500 MPa négyponos szilárdság érhető el megfelelő mennyiségű szén nanocső vagy egyéb karbon nanofázis hozzáadásával. [S4, S5, S6, S7, S17, S26].

1.10. Megállapítottam, hogy a bolygómalmazással (és ultrahangozási kezeléssel) és HIP szintereléssel előállított nanokompozitok keménysége kisebb, mint a monolitikus referencia kerámia keménysége. A $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ 1m% és 3m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozitok keménysége 13.3 ± 0.6 és 10.1 ± 0.6 GPa volt.

1.11. Attritor malmozással és SPS szintereléssel előállított nanokompozitok esetében a 98.4%-os relatív sűrűségű, 1700°C, 10 perc hőntartás, 50 MPa, vákuumban előállított minta mutatta a legnagyobb keménységet ~15.5 GPa. Megmutattam, hogy a 98-99%-os relatív sűrűségű 1m% MWCNT tartalmazó minták esetében nagyobb keménységet (16-19 GPa-t) mértünk, mint a 3m% CNT minták esetében [S8, S14, S16, S19].

1.12. Megállapítottam, hogy a bolygómalommal (és ultrahangozott) őrölt és HIP szinterelt és az attritor malmozással őrölt és SPS szinterelt monolitikus referencia minták szívósságértékei különböznek, éspedig, a HIP szinterelt minta nagyobb szívóssággal ($6.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) rendelkezik, mint az SPS szinterelt minta ($5.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Ugyanakkor, az 1m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozit hasonló szívósságértékkel jellemezhető, mint a szén nanocső nélküli minták, és ezek 6 és $5.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a HIP és SPS szinterelés esetében. Megállapítottam még, hogy 3m% MWCNT tartalomnál, a HIP szinterelt (1700°C/3óra hőntartás/20MPa, nitrogén gáz) nanokompozit kisebb szívóssággal ($5.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) rendelkezik, mint az SPS szinterelt (1700°C/10perc hőntartás/50MPa, vákuum) minta ($7.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [S8, S14, S16, S19].

Si₃N₄ / MWCNT nanokompozitok tribológiai tulajdonságai

1.13. Kimutattam, hogy az attritor malmozással és HIP szintereléssel előállított Si₃N₄ nanokompozitok súrlódási együtthatója és a kopási ellenállása a szén nanocső tartalomtól függ. Különösen az alacsony, 1 és 3m% MWCNT tartalmú Si₃N₄ nanokompozitok mutatták a legnagyobb súrlódási együttható értéket (0.8). 5m% MWCNT tartalomnál a súrlódási együttható 0.4 és 0.5 közé csökkent. A 10m% MWCNT esetében a súrlódási együttható, a szén nanocső nélküli referencia mintával összehasonlítva 60-70%-al (0.2-re) csökkent.

1.14 Megmutattam, hogy a kopási ellenállás általában csökkent (nőtt a kopás volumene), ami összefüggésbe hozható a MWCNT tartalom növelésével csökkenő sűrűséggel, alacsonyabb keménységgel és törési szívóssággal. Több esetben is egyfajta optimális értéket találtunk, így a Si₃N₄/5m% MWCNT esetében is, ahol a kopás mértéke hasonló volt a monolitikus referencia mintához, de annak négyszer nagyobb a súrlódási együtthatója [S2, S20, S21, S22].

Si₃N₄ / MWCNT nanokompozitok termofizikai tulajdonságai

1.15. Megállapítottam, hogy a bolygómalmozással (és ultrahangozással) és HIP szintereléssel előállított Si₃N₄/3m% MWCNT nanokompozit hővezetőképessége nagyobb, mint a szén nanocső nélküli referencia minta hővezetőképessége az egész vizsgált hőmérsékleti tartományban (26-900°C). A Si₃N₄/3m% MWCNT nanokompozit hővezetőképessége a szén nanocső nélküli Si₃N₄-hez képest 200°C-on 6%-os növekedést mutatott [S2, S22, S25].

Si₃N₄ / MWCNT nanokompozitok elektromos tulajdonságai

1.16. Megállapítottam, hogy a bolygómalommal (és ultrahangozással), GPS és HIP szintereléssel előállított Si₃N₄ nanokompozitok elektromos vezetőképessége jelentősen befolyásolható a hozzáadott szén nanocső, korom és grafit mennyiségével. A négyponos elektromos vezetőképesség méréseink azt mutatták, hogy valamennyi 1m% karbon nanofázissal adalékolt nanokompozit szigetelő. Magasabb adalékanyag tartalomnál a vezetőképesség erősen függött a karbon nanofázis típusától és mennyiségétől. A grafit csak 10%-os mennyiségnél adott értékelhető vezetőképességet, miközben a GPS szinterelt minták 0.3 – 1 S/m értéket mutatott, a HIP szinterelt minták szigetelők voltak.

1.17. Kimutattam, hogy 5m%-10m%-os korom adagolásnál a vezetőképesség GPS szinterelt mintáknál mintegy 1000 S/m, HIP szinterelés után pedig 100-650 S/m volt. Mindkét esetben a HIP szinterelés csökkentette a kompozit vezetőképességét. Ez a tény arra utal, hogy a grafit-szilíciumnitrid közötti kötés és a korom-szilíciumnitrid között viszonylag gyenge, ezért amikor a gáz nyomását a HIP kezelés során növeljük, a szén-szén kötés sérült.

1.18. Megmutattam, hogy a hozzáadott 3-5m%-os szén nanocső 10 S/m vezetőképességet eredményezett GPS és HIP szintereléssel is. Feltételezésünk szerint, ez annak tulajdonítható, hogy a kötés, a szilíciumnitrid szemcsék és szén nanocsövek között viszonylag erős, ezért a HIP eljárás nem károsítja a vezető MWCNT hálót. 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 [S2, S4, S9, S18, S23, S24, S25].

4.2. Szenzorikai alkalmazásokra kifejlesztett WO_3 és WO_3 / MWCNT nanokompozitok

2. Kidolgoztunk egy eljárást új gázérzékeny hibrid nanokompozit előállítására. Egy új megközelítést vezettünk be, amikor a szobahőmérsékletű érzékeléshez kis mennyiségű arannyal érzékenyített szén nanocsövet kevertünk be a h- WO_3 mátrixba. Méréseink igazolták, hogy az új hibrid nanokompozitok igen kis gázkoncentrációt (100 ppb NO_2) is észlelnek és ehhez, nem szükséges a szenzorhordozó fűtése. Így, a legfontosabb eredményünk, egy olyan aktív vékonyréteg létrehozása volt, ami alacsony üzemi hőmérsékleteken (szobahőmérsékleten is) érzékelt az NO_2 gáz jelenlétét. Ebből arra lehet következtetni, hogy a lágy kémiai módszerekkel létrehozott nanokristályos rétegek ígéretes jelöltek a veszélyes gázok érzékelésére [S27, S28, S29, S30, S31].

2.1. Megmutattam, hogy a nátriumvolframát vizesoldatából savas kicsapással 2. és 3. mosás utáni amorf gél morfológiája között nincs lényeges különbség. Azonban, a hidrotermális kezelés különféle szemcsemorfológiákat eredményezett. 50-100nm hosszúságú tűszemcséjű a $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ fázis, amikor a kétszer mosott termékből indultam ki. Oszlopos kristályok (hosszúság ~ 200 nm és szélesség ~ 40-50 nm) alakulnak ki a háromszor mosott termék hidrotermális kezelése után.

2.2. Megállapítottam, hogy a 3. mosással létrejött termék hidrotermális kezelése után létrejött $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ fázis élesebb vonalai, egy jobban kristályosodott termékre utalnak, mint a 2. mosással és hidrotermális kezelés után előállított termék esetében.

2.3. Kimutattam, hogy a $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ morfológiájában és szerkezetében megnyilvánuló különbségek a mosási lépések során csökkenő reziduális nátriumtartalommal hozható összefüggésbe. A maradék nátrium-tartalom 2. mosási lépéssel előállított szilárd amorf termékben 6250 ppm volt, míg a 3. mosási lépés után ez az érték lecsökken 2923 ppm-re.

2.4. Megmutattam, hogy szobahőmérsékleten, a h- WO_3 réteg nem mutatott érzékenységet. 300°C-os hőmérsékleten, a h- WO_3 jó érzékenységet mutatott az NH_3 detektálására. A minta ellenállása csökken volfrámoxid n-típusú félvezető jellegének megfelelően. 50 ppm NH_3 koncentrációnál, a válaszidő körülbelül 23s és 100 ppm-nél, a válaszidő körülbelül 14 s. Azonban, a visszatérési idő hosszú, például 1480s és 1446s 50 ppm és 100 ppm NH_3 gáz bevezetésénél.

2.5. Bizonyítottam, hogy, a h-WO_3 kémiai gázérzékelők 250°C -on jó eséllyel érzékelik a nagyon kis mennyiségű NO_2 gázt, de jelentős mértékben elvesztik az érzékelési tulajdonságukat alacsonyabb működési hőmérsékleteken, miközben szobahőmérsékleten egyáltalán nem tudták érzékelni az NO_2 gázt.

2.6. Megállapítottam, hogy $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ vékonyrétegek voltammetriás minősítésénél, miközben anódos csúcs nem figyelhető meg a mérések során, kialakul egy jól meghatározott katódos csúcs, ami a lítium gyors beépülésére utal, már nagyon alacsony feszültségek esetén is.

2.7. A h-WO_3 vékonyrétegek stabilnak bizonyultak a lítiumos és hidrogén elektrolitban. Megfigyeltem, hogy a lítium könnyen beépül, viszont nehezebben hozható ki a szerkezetből, ezt jelzi a CV görbén kialakuló két katódos csúcs, minden egyes mérés (5-100 mV/s) esetében. Ugyanígy könnyen beépül a H^+ a h-WO_3 szerkezetébe. A kisebb előfeszítések (20-40 mV/s) hatására nehezebben, majd nagyobb feszültségek alkalmazása esetén (50-100 mV/s) könnyebben végbemenő folyamat a dehidrogénezés.

4.3. Orvosi alkalmazásokra kifejlesztett nanoszerkezetű hidroxiapatit (HAp)

3. Bizonyítottam, hogy tojáshéjból hőkezeléssel (900°C , 3 óra, levegőn) kinyert kalciumoxid és foszforsav 1:1 tömegarányú összekeverésével, mechanokémiai eljárás (bolygó- vagy attritor malmozással) és utóhőkezelés (900°C , 3 óra, levegőn) alkalmazásával nanoszerkezetű hidroxiapatit (HAp) állítható elő [S32, S33, S34, S35].

3.1. Megmutattam, hogy a bolygómalom alkalmazása esetében a rövid 10 órás és hosszú 24 órás őrlés is jelentős változásokat okoz a szerkezetben. 10 óra malmozás után az átlagos szemcseméret jelentősen lecsökkent 80–100 nm-re. Az fázisanálízis Ca(OH)_2 és HAp főfázisok kialakulását mutatja, miközben még CaCO_3 is maradt a szerkezetben. 24 óra malmozás (és $\text{CaO:H}_3\text{PO}_4$ 1:2 tömegarány biztosításával) hatására a szerkezet teljesen átalakult, 3-5 μm -es, szabályos hexagonális alakú kristályokat kaptunk, melyeknél a fázisanálízis kimutatta a $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ és Ca(OH)_2 fázisok együttes jelenlétét.

3.2. Megmutattam, hogy attritor malmozás esetében ugyanazokat a kiinduló komponenseket felhasználva ($\text{CaO:H}_3\text{PO}_4$ 1:1 tömegarány) mint bolygómalmozásnál, ahhoz képest rövidebb idő alatt, már 5 óra után, 40-50 nm-es primér szemcsékkel és a primér szemcsék 500–800 nm nagyságú agglomerátumaival jellemzett fő fázisú nanoszerkezetű hidroxiapatit jött létre.

3.3. Megállapítottam, hogy az őrlési módszerek között az a lényeges különbség, hogy az attritor malmozás esetében már az őrlés után a szerkezet nagy része hidroxiapatitot eredményezett, míg a bolygómalomnál kalcium-hidroxid is fő összetevő.

3.4. Kimutattam, hogy a hidroxiapatit összetételében oxigén, nátrium, magnézium, szilícium, foszfor, klór, kalcium és cink található. A tojáshéjból előállított hidroxiapatitban a spektroszkópiai mérések 0.4–0.47 m% magnéziumot mutattak, ami a természetes csontokban található magnézium nyomelem mennyiségével megfelelő érték.

3.5. Megállapítottam, hogy a 10 órás bolygómalmozással létrehozott hidroxiapatit rezgési spektrumán az utóhőkezelés után jól kristályosodott HAp alakul ki és ebben a karbonát szubsztitúciója is megfigyelhető. Kimutattam, hogy attritoros őrlés esetén,

már hőkezelés nélkül is kialakult a csont ásványi anyagával nagymértékben megegyező karbonatált hidroxipatit fázis. Utóhőkezelés után, ebben az esetben is, jól kristályosodott hidroxipatit képződik, amelyben még mindig jelen van a karbonát

4. Elektromos fonás módszerével előállított hibrid polimer/HAp biokompozitok szerkezetének vizsgálatával bizonyítottam, hogy a 10-40 m% hidroxipatitot tartalmazó biodegradábilis cellulóz acetát (CA) és polivinilpirrolidon (PVP) polimer mátrixok esetében, a PVP/HAp kompozit vékonyabb, 100-200 nm átmérőjű szálakból áll, míg a CA/HAp kompozit esetében 4-5 µm átmérőjű szálak polimer mátrix alakult ki [S36, S37,S38].

4.1. Megfigyeltem, hogy a HAp szemcsék jobban diszpergálhatók CA használata esetében, ahol több nanoméretű HAp szemcse egyenletes eloszlását figyeltem meg, míg a PVP/HAp kompozitok esetében a HAp agglomerációk mérete helyenként a 2-3 µm-t is eléri.

4.2. A hibrid polimer/HAp kompozit szálképződési hajlamának és az acetonecetsav arány hatásának szisztematikus vizsgálatával bizonyítottam, hogy a nagyobb acetone tartalom kedvező hatással van a szálképzésre. Minden egyéb paraméter változatlanul hagyásával 40/60 acetonecetsav aránynál megjelenik a szálak morfológia, míg a 100% acetone esetében már 10-15 µm-es szalagok is láthatók a többségében 1-2 µm-es átmérőjű szálak között.

4.3. Bizonyítottam, hogy a CA/HAp kompozitok hőkezelésének optimalizálásával HAp szálak jönnek létre. Kimutattam, hogy a HAp szálak kialakulását döntő mértékben a hőkezelés paraméterei határozzák meg. Azt tapasztaltuk, hogy az elektromos fonással előállított 20 m% HAp-ot tartalmazó CA/HAp szálak hibridkompozitok 100/0, 10/90 és 50/50 acetonecetsav aránynál is kialakulnak HAp szálak. A HAp szál előállítása esetében tehát, az acetonecetsav arány nem releváns. A HAp szálak átlagos átmérője 1.5-2 µm, hosszuk eléri az 50 µm-t.

4.4. Megfigyeltem, hogy a cellulózácetát feloldására használt acetonecetsav 80m%-20m%-os összetételénél, a szálak átmérője egyenletes eloszlású, körülbelül 500-600 nm volt, de sok az összecsomósodott polimer és a hidroxipatit 2-5 µm-es agglomerációk formájában van jelen. Megmutattam, hogy a cellulózácetát feloldására használt acetonepropanol 80m%-20m%-os összetételénél, a szálak átmérője egyenletes eloszlású, 2-3 µm volt. Kimutattam a HAp nanoszemcsék homogén eloszlását a polimer szálakon, szemcse agglomerációt vagy polimer csomóképződést nem tapasztaltam.

5. Az elektromos fonással előállított hibrid CA/HAp nanokompozit implantátumok csontsejt életképességi vizsgálataival kimutattuk az oszteoblaszt sejtek adhézióját és növekedését. Összességében, a vizsgálataink arra utaltak, hogy mind a CA/HAp nanokompozit morfológiája, mind a szerkezete fontos szerepet játszik a sejtek terjedésének és differenciálódásának támogatásában. A HAp jelenléte pedig, fokozza az apatit mineralizációját, ami a CA/HAp implantátumok csontregenerációra való alkalmasságát bizonyítja [S36, S37,S38, S39].

5.1. Az MTS sejt életképességi vizsgálattal kimutattuk, hogy az implantátumokon található sejteknek meg van a képessége az életfenntartáshoz és a profilerációra (osztódáshoz és szaporodáshoz) legalább 14 napig, amíg a kísérlet tartott.

5.2. A kettős spirálú DNS mennyiségének számszerűsítése (Picogreen vizsgálat) megerősítette, hogy az implantátumok felületén megnövekedett az életképes sejtek száma. Megállapítottuk, hogy a CA/HAp nanoszerkezetű implantátumok képesek támogatni és fenntartani a sejtek proliferációját.

5.3. Sejtek differenciálódását és az oszteoblasztok funkcionális aktivitását alkálfoszfátáz (ALP) teszt segítségével értékeltük. Megállapítottuk, hogy a humán oszteoblaszt sejtek pozitívan reagáltak a nanoszerkezetű CA/HAp implantátumok jelenlétében, és a 7. nap kezdetével a sejtek ALP aktivitása a CA/HAp implantátumokon (a HAp nélküli CA referencia mintával összehasonlításban is) drasztikus módon megnőtt.

5.4. A mineralizáció egyértelmű növekedését mutattuk ki az összes minta esetében 1. és 14. napos tenyésztés után. Az idő múlásával egyre sötétebbek lettek a vizsgálati minták. A hidroxipapatitot tartalmazó nanoszerkezetű CA/HAp implantátum mutatta a legintenzívebb elszíneződést az összes minta közül.

5.5. Kimutattuk, a CA szálakban elhelyezkedő nanoszerkezetű HAp klaszterek és a megnyúlt sejtek mentén a hexagonális ásványi kristályok képződését. A szálas CA/HAp implantátumon hexagonális kristály képződött a sejtenyésztés során. Ez a jelenség a végbemenő mineralizáció újabb bizonyítéka. Megállapítottuk, hogy a HAp nanoklaszter közvetlen szélén található a sejtek, ami további bizonyítékot szolgáltat arra, hogy a csontsejtek megtapadását nagyban segíti a HAp jelenléte. A CA/HAp hibrid szálakban található HAp nanoméretű szemcséken megkapaszkodnak a sejtek és növekedni kezdenek, ezt mutatja az elnyúlt morfológiájuk. A sejtadhézióban és a növekedésben tapasztalt javulást a HAp biológiai szerepének tekintettük.

5.6. Megállapítottuk, hogy amennyiben a HAp nincs jelen a szerkezetben, például a szálas CA esetében, a tenyésztett sejtek nem elnyúló, hanem inkább gömb morfológiájúak. A gömb alakú csontsejtek átlagos átmérője $8.5 \pm 1.4 \mu\text{m}$. A CA implantátumon a csontsejt a szalagok keskenyebb részén általában egyetlen szálhoz kapcsolódik. A csontsejtek metabolizmusát tekintve tehát, a CA implantátum lényeges különbségeket mutat a CA/HAp implantátumokhoz viszonyítva és ez jól demonstrálja a HAp csontképzésre gyakorolt szerepét.

6. Kimutattuk, hogy a tojáshéjből kinyert nanoszerkezetű HAp könnyen lebomlik in-vivo környezetben. Tekintettel a gyors csontképzésre, a defektusok sikeres gyógyulására és a graftok egyszerű elérhetőségére és a kereskedelmi mintával való összehasonlításban is előnyösebb tulajdonságaira nézve, a tojáshéjből előállított nHAp ígéretes anyag a csontregeneráció, csontpótlás és a szövetmérnökség területén [S40, S41, S43].

6.1. In-vivo kísérletekkel, 4 hetes μCT és szövettani vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a tojáshéjből előállított HAp graft koponya defektusba való beültetése szignifikánsan jobb eredményeket adott, mint a kontrol csoport, az összes vizsgált paraméter, csontok ásványianyag-tartalma, a csontsűrűség, a szövet ásványi anyag tartalma, és a szöveti ásványi anyag sűrűsége esetében.

6.2. Megmutattuk, hogy a μCT és a szövettani eredmények 8 héttel az operáció után az összes vizsgált paraméter tekintve nagyobb értékeket adtak, mint a kísérleti csoport. Összehasonlításban a kontrol csoport paramétereivel, a kísérleti csoport minden paramétere szignifikánsan nagyobb értéket mutatott. Megállapítottuk, hogy a 8 hetes μCT és szövettani vizsgálatok is igazolták, hogy a tojáshéjből előállított HAp graft

koponya defektusba való beültetése szignifikánsan jobb eredményeket adott, mint a kontrol csoport, az összes vizsgált paraméter, a csontok ásványianyag-tartalma, a csontsűrűség, a szövet ásványi anyag tartalma, és a szöveti ásványianyag sűrűsége esetében.

6.3. A kereskedelmi (sHAp) és a tojáshéjból előállított (eHAp) összehasonlításánál, megállapítottuk, hogy az eHAp csoport szignifikáns különbséget mutatott a kontrol csoporttal összehasonlításban a 8 hetes in-vivo vizsgálat után. Jól kifejtett lamellás újcsont szigetek képződését figyeltük meg az eHAp csoport esetében. Habár az sHAp csoport szintén nagyobb csontregenerációs hajlandóságot mutatott, mint a kontrol csoport, a különbségeket nem találtuk szignifikánsnak. Kimutattuk, hogy 8 héttel az operáció után a szövetmintában a szintetikus sHAp graft jelentős jelenléte tapasztalható, ezért valószínűsíthető, hogy az újcsontképzés erősen függött a reziduális sHAp mennyiségétől. Az sHAp csoportban tapasztalható újcsontképződés nagy fluktuációja (a nagy hibaszázalék) az újcsonttá át nem alakult és nem felszívódott reziduális graft mennyiségi hatásának tudható be.

6.4. Szövetani vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy a legtöbb defektusrészt regenerált újcsont töltötte ki az eHAp esetében és a megmaradt eHAp szemcsék beintegrálódtak a regenerált csontszerkezetbe 8 héttel az operáció után. A gömbalakú agglomerálódott sHAp szemcsék azonban, 8 hét és dekalifikáció után is buborékszerű pöttyök formájában vannak jelen a szövetben.

5. Az eredmények hasznosítása

A kiváló mechanikai, tribológiai, termikus és elektromos (pld. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$), szenzorikai (pld. WO_3/MWCNT) és biológiai (pld. nano-HAp) tulajdonsággal rendelkező új nanokompozitok előállítása alap kutatások, de ugyanakkor több ipari tevékenységre kiterjedő alkalmazott kutatás központi kérdése.

A $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ alkalmazásakor előtérbe kerül a súrlódás és a kopás komplex problémája. Az attritor malmozással és HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 nanokompozitok MWCNT tartalomtól függő súrlódási együtthatójának meghatározására folytatott súrlódási tesztek azt mutatták, hogy a súrlódási együttható 60-70%-al csökkent 10m% MWCNT hozzáadásakor. Egy optimális értéket találtunk (pl. $\text{Si}_3\text{N}_4/5\text{m}\%$ MWCNT) ahol a kopás mértéke hasonló volt a monolitikus, de sokkal kisebb súrlódási tényezővel rendelkezik, mint a Si_3N_4 . A kis súrlódási együtthatóval és csökkentett kopással rendelkező $\text{Si}_3\text{N}_4/5\text{m}\%$ MWCNT kompozitok elterjedten alkalmazhatók pld. szélerőművek, egyéb hibrid csapágyszerű előállítására.

A bolygómalmozással (és ultrahangozással) és HIP szintereléssel előállított 3m% CNT hozzáadásával a Si_3N_4 kerámia hővezetőképessége nőtt. A $\text{Si}_3\text{N}_4/3\text{m}\%$ MWCNT nanokompozit hővezetőképessége a MWCNT nélküli Si_3N_4 -hez képest 200°C-on 6%-os növekedést mutatott. A korábbi irodalmi eredmények nem mutattak hasonló növekedést, ezért eredményeinkre alapozva megnőtt annak az esélye, hogy az általunk kifejlesztett technológia jó hővezetőképességgel rendelkező nanokompozitokat kifejlesztésének lehet az alapja. A jó szilárdsággal és termikus tulajdonsággal rendelkező $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ akár a fúziós reaktor egyes alkatrészeivel szemben támasztott speciális követelményeinek is eleget tehet.

A kísérletek azt mutatták, hogy a szilíciumnitrid mátrixú nanokompozitok szén nanocsővel való erősítése anyagtudományi alkalmazások szepmontjából 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 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ potenciálisan alkalmazható szikramentes csapágyak anyagaként, pld. bányá- és üriparban. Egy másik, az anyagfejlesztésünkkel közvetlenül kapcsolatos és az irodalomban már megvalósított hasznosulás, lényegében a CNT hozzáadásával elért szilíciumnitrid mátrix elektromos vezetésén alapul, amely lehetővé tette a kerámiák szikraforgácsolással való mikro-megmunkálását. A kerámiák feldolgozása területén, ez egy áttörő megvalósításnak számít. A szilíciumnitrid nanokompozitok kutatási eredményei közvetlenül hasznosultak a „Magas hőmérsékleten radarsugárzást elnyelő anyag kifejlesztése nanotechnológia alkalmazásával” NKTH-KPI projektben.

A $\text{h-WO}_3/\text{Au}$ -dekorált MWCNT hibrid nanokompozitok képesek felismerni nagyon alacsony, 100 ppb koncentrációjú NO_2 gázt, és nem szükséges az érzékelő hordozójának fűtése működés közben. Az észlelt gázkoncentráció szintje nagyon közel van a Környezetvédelmi és Természeti Erőforrások Minisztérium (North Carolina, USA) által megkövetelt környezeti levegő minőségét szabályozó szabvány nitrogén-dioxid érzékelési szintjéhez (vagyis 53 ppb-hez), amely bizonyítja az általunk kifejlesztett, új gázérezkelők potenciális alkalmazhatóságát. Méréseink kimutatták Li^+ és H^+ jelenlétében a h-WO_3 kiváló ionbeépülési/ionkiválási tulajdonságát is, így a h-WO_3 elektrokromikus eszközökbe integrált, elterjedten alkalmazott anyaggá válhat.

Vizsgálataink azt is kimutatták, hogy az nHAp könnyen lebomlik in-vivo környezetben. Tekintettel a gyors csontképzésre, a defektusok sikeres gyógyulására és a graftok egyszerű elérhetőségére és a kereskedelmi mintával való összehasonlításban is előnyösebb tulajdonságaira nézve, a tojáshéjból előállított nHAp ígéretes eredményeket hozhat a csontregeneráció, csontpótlás és a szövetmérnökség területén. Az eredmények hasznosítása érdekében magyar és külföldi partnerekkel tárgyalásaink folyamatban vannak.

6. Az értekezés témájához kapcsolódó kutatási projektek:

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$

1. Szinergikus kerámia mátrixú kompozitok fejlesztése, OTKA Posztdoktori Kutatói Ösztöndíj, Tsz: D38478, 2001-2004, témavezető: Balázsi Csaba
2. Szilíciumnitrid alapú nanokompozitok kutatása, Magyar Állami Eötvös ösztöndíj, MÖB 2003 ,(3 hónap) Isztambuli Műegyetem, témavezető: Balázsi Csaba, fogadófél: Prof. Okan Addemir
3. Új tulajdonságú szilíciumnitrid nanokompozitok, NATO Posztdoktori ösztöndíj, 2003 (1 hónap), Materials Ireland (MIRC), Limerick Egyetem, témavezető: Balázsi Csaba, fogadófél: Prof. Stuart Hampshire
4. „Ionsugaras módszerek a fizikai nanotechnológiában, 2003-2005, OTKA tsz. T043704, témavezető: Prof. Gyulai József akadémikus, résztvevő: Balázsi Csaba
5. EU6 NENAMAT INCO-CT-2003-510363 (2003-2005), Network for Nanostructured Materials of ACC, Magyar koordinátor: Prof. Biró László P. résztvevő: Balázsi Csaba
6. Szilíciumnitrid nanokompozitok szerkezeti vizsgálata, Angstrom Nano Centre, Uppsalai Egyetem, Transnational Access to Major Research Infrastructures-EU, 2004 (2 hét), témavezető: Balázsi Csaba
7. Szinergikus kerámia mátrixú kompozitok előállításához szükséges örlőmalom felújítása, GVOP, 2005, témavezető: Balázsi Csaba

8. Mikro- és nanokarbon módosulatokat tartalmazó kerámia mátrixú kompozitok előállítása és vizsgálata, Bolyai János Kutatási Ösztöndíj, 2005-2008, témavezető: Balázs Csaba
9. Network of Excellence 'Knowledge-based multicomponent materials for durable and safe performance' (KMM-NoE, External Research Network), társult külső tag: Balázs Csaba
10. MTA-NEI: Szlovák Tudományos Akadémia, Elektrotechnikai Intézet, Funkcionált nanokompozit védőbevonatok szén nanocső adalékkal, 2007-2009, témavezető: Balázs Csaba, társ-témavezető: Prof. Ivo Vavra
11. NKTH-KPI, SVEDNANO, Magas hőmérsékleten radarsugárzást elnyelő anyag kifejlesztése nanotechnológia alkalmazásával, Magyar koordinátor: Prof. Szépvölgyi János, 2007-2009, témavezető (MFA-ban): Balázs Csaba
12. Korszerű kerámiák újszerű szerkezettel, OTKA, K63609, 2006-2011, témavezető: Dr. Arató Péter, résztvevő: Balázs Csaba

WO₃/MWCNT

1. Nyitott szerkezetű volfrámoxidokból és rokonvegyületeiből készített érzékelő rétegek, fejlesztése és jellemzése, MTA-OTKA-NSF, 2005-2008, témavezető: Balázs Csaba
2. Wolfrám- és molibdénoxid vékonyrétegek gázérzékelők és elektrokróm rétegek céljára, TÉT - 10-1-2011-0305, témavezető: Prof. Bársony István, résztvevő: Balázs Csaba

Nanoszerkezetű HAp

1. Kerámia mátrixú biokompozitok előállítása és vizsgálata, NKTH-KPI, Öveges József program, 2006-2007, témavezető: Balázs Csaba
2. Cell growth of 3D Electrospun Scaffolds of Biopolymer-Hydroxyapatite Nanocomposites, Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, Department of Energy (DoE, US), 2006, témavezető: Prof. Pelagia-Irene Gouma (SUNY), résztvevő: Balázs Csaba
3. Electrospun Hydroxyapatite-biocomposite scaffolds for bone tissue engineering, Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, (DoE, US), 2007, témavezető: Prof. Pelagia-Irene Gouma (SUNY), résztvevő: Balázs Csaba
4. Biokompatibilis kerámia mátrixú nanokompozitok előállítása és vizsgálata, OTKA (BIO-CER), 2008-2012, Tsz: 76181, témavezető: Balázs Csaba
5. Nano-biokompatibilis hidroxipatit anyag fejlesztése szájsebészeti alkalmazásokra, HU-Korea kormányközi TÉT (NKTH), 2010-2011, témavezető: Balázs Csaba, társ-témavezető: Prof. Chang-Hoon Chae
6. Biogén nano-hidroxipatit alapú kompozitok szerkezeti jellemzése és biológiai tulajdonságai, OTKA (BIOHAP), K105355, 2012-2015, témavezető: Balázs Csaba
7. Hidroxipatit kompozitok előállítása és jellemzése orvosi implantátumok fejlesztése céljából, MTA-NEI: Bolgár Tudományos Akadémia, Inst. of Solid State Physics, 2009-2012, témavezető: Balázs Csaba, társ-témavezető: Prof. Emilia Pecheva

7. Az értekezésben felhasznált saját publikációk

[S1] C. Balazsi, Z. Konya, F. Weber, L.P. Biro, P. Arato, Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites, *Mat Sci Eng C* 23 (2003) 1133.

- [S2] C. Balazsi, Silicon nitride composite with different nanoocarbon additives, *J Korean Ceram Soc* 49 (4) (2012) 352.
- [S3] C. Balázsi, F.S. Cinar, O. Addemir, F. Wéber, P. Arató, Manufacture and examination of C/Si₃N₄ nanocomposites, *J Eur Ceram Soc* 24:(12) (2004) 3287.
- [S4] P. Arató, C. Balázsi, T Y Tseng, H S Nalwa (szerk.), Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices, Valencia: American Scientific Publishers, 2008.
- [S5] C. Balázsi, Carbon-ceramic alloys, In: Ceramic Matrix Composites: Microstructure / Properties Relationship, Low IM (szerk.) Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006. pp. 514-535.
- [S6] C. Balazsi, Z. Czigany, F. Weber, Z. Kover, Z. Konya, Z. Vertesy, L.P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato, Carbon nanotubes as ceramic matrix reinforcements, *Mat Sci Forum* 537-538 (2007) 97.
- [S7] C. Balázsi, E. Dolekcekic, Z. Kövér, F. Wéber, S. Hampshire, P. Arató, Comparison of silicon nitrides with carbon additions prepared by two different sintering methods, *Key Eng Mat* 290 (2005) 242.
- [S8] C. Balazsi, F. Weber, Z. Kover, Z. Shen, Z. Konya, Z. Kasztovszky, Z. Vertesy, L.P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato, Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements: Engineering Aspects of Nanomaterials and Technologies, *Current Appl Phys* 6 (2) (2006) 124.
- [S9] C. Balazsi, B. Fenyi, N. Hegman, Z. Kover, F. Weber, Z. Vertesy, Z. Konya, I. Kiricsi, L.P. Biro, P. Arato, Development of CNT/Si₃N₄ composites with improved mechanical and electrical properties, *Composites part B: Eng* 37 (2006) 418.
- [S10] C. Balázsi, K. Sedláčková, Z. Czigány, Structural characterization of Si₃N₄-carbon nanotube interfaces by transmission electron microscopy, *Composites Sci Technol* 68 (6) (2008) 1596.
- [S11] O. Tapasztó, L. Tapasztó, M. Markó, F. Kern, R. Gadow, C. Balázsi, Dispersion patterns of graphene and carbon nanotubes in ceramic matrix composites, *Chem Phys Lett* 511(4-6) (2011) 340.
- [S12] O. Koszor, L. Tapasztó, M. Markó, C. Balázsi, Characterizing the global dispersion of carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Appl Phys Lett* 93 (20) (2008) 201910
- [S13] O. Tapasztó, C. Balázsi, The effect of milling time on the sintering kinetics of Si₃N₄ based nanocomposites, *Ceram Int* 36 (7) (2010) 2247.
- [S14] Balazsi C, Shen Z, Konya Z, Kasztovszky Z, Weber F, Vertesy Z, Biro LP, Kiricsi I, Arato P, Processing of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering, *Composites Sci Technol* 65 (5) (2005) 727.

- [S15] O. Tapasztó, P. Kun, F. Wéber, G. Gergely, K. Balázs, J. Pfeifer, P. Arató, A. Kidari, S. Hampshire, C. Balázs, Silicon nitride based nanocomposites produced by two different sintering methods, *Ceram Int* 37 (8) (2011) 3457.
- [S16] C. Balázs, O. Tapasztó, Z. Károly, P. Kun, K. Balázs, J. Szépvölgyi, Structural and mechanical properties of milled $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ composites by spark plasma sintering method, *Mat Sci Forum* 729 (2013) 31.
- [S17] C. Balazsi, F. Weber, Z. Kover, Z. Konya, I. Kiricsi, L.P. Biro, P. Arato, Development of preparation processes for CNT/ Si_3N_4 composites, *Key Eng Mat* 290 (2005) 135.
- [18] C. Balazsi, F. Weber, P. Arato, B. Fenyi, N. Hegman, Z. Konya, I. Kiricsi, Z. Vertesy, L.P. Biro, Development of CNT-silicn nitrides with improved mechanical and electrical properties, *Adv Sci Technol* 45 (2006) 1723.
- [S19] A. Kovalčíková, C. Balázs, J. Dusza, O. Tapasztó, Mechanical properties and electrical conductivity in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite, *Ceram Int* 38 (1) (2012) 527.
- [S20] P. Hvizdoš, V. Puchý, A. Duszová, J. Dusza, C. Balázs, Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes, *Ceram Int* 38 (7) (2012) 5669.
- [S21] P. Hvizdoš, A. Duszová, V. Puchý, O. Tapasztó, P. Kun, J. Dusza, C. Balázs, Wear behavior of $\text{ZrO}_2\text{-CNF}$ and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CNT}$ nanocomposites, *Key Eng Mat* 465 (2011) 495.
- [S22] O. Koszor, A. Lindemann, F. Davin, C. Balázs, Observation of thermophysical and tribological properties of CNT reinforced Si_3N_4 , *Key Eng Mat* 409 (2009) 354.
- [S23] B. Fényi, N. Hegman, F. Wéber, P. Arató, C. Balázs, DC Conductivity of Silicon Nitride Based Carbon-Ceramic Composites, *Processing Appl Ceram* 1(1- 2) (2007) 57.
- [S24] B. Fényi, A. Platzer, N. Hegman, C. Balázs, Infrared Examination of Electrically Conductor Si_3N_4 Nanocomposites, *Mat Sci Forum* 589 (2008) 209.
- [S25] C. Balázs, O. Koszor, B. Fényi, K. Balázs, Engineered Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Added Si_3N_4 Nanocomposites, In: Carbon Nanotubes: New Research, New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. pp. 200-224.
- [S26] C. Balázs, F. Wéber, Z. Kövér, Z. Kónya, Z. Kasztovszky, Z. Vértessy, L.P. Biró, I. Kiricsi, P. Arató, Carbon Nanotubes as Ceramic Matrix Reinforcements, In: Popov VN, Lambin P (szerk.) Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology Dordrecht: Springer-Verlag, 2006. pp. 221-222. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry) (ISBN:1-4020-4572-7)
- [S27] C. Balázs, L. Wang, E.O. Zayim, I.M. Szilágyi, K. Sedlacková, J. Pfeifer, A.L. Tóth, P.I. Gouma, Nanosize hexagonal tungsten oxide for gas sensing applications, *J Eur Ceram Soc* 28 (5) (2008) 913.

- [S28] C. Balázsi, Nanosized Hexagonal Tungsten Oxide Based Sensors Prepared by Sol–Gel Method, *Sensor Lett* 8 (2010) 694.
- [S29] C. Balázsi, E.O. Zayim, Preparation and characterisation of $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ thin film, *Mat Sci Forum* 537-538: pp. 113-120. (2007)
- [S30] C. Balázsi, K. Sedláčková, E. Llobet, R. Ionescu, Novel hexagonal WO_3 nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO_2 gas sensor, *Sensor Act. B: Chem* 133 (1) (2008) 151.
- [S31] C. Balázsi, K. Sedláčková, J. Pfeifer, A. Tóth, P.I. Gouma, Synthesis and Examination of hexagonal tungsten oxide nanocrystals for electrochromic and sensing applications, M I Baraton (szerk.) NATO Science Series: Sensors for environment, health and security Dordrecht: Springer, 2008. pp. 77-89.
- [S32] C. Balázsi, F. Wéber, Z. Kövér, E. Horváth, C. Németh, Preparation of calcium–phosphate bioceramics from natural resources, *J Eur Ceram Soc* 27 (2-3) (2007) 1601.
- [S33] G. Gergely, F. Weber, I. Lukacs, L. Illes, A.L. Toth, Z.E. Horvath, J. Mihaly, C. Balazsi, Nano-hydroxyapatite preparation from biogenic raw materials, *Central Eur J Chem* 8 (2) (2010) 375.
- [S34] G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács, A.L. Tóth, Z.E. Horváth, J. Mihály, C. Balázsi, Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, *Ceram Int* 36 (2) (2010) 803.
- [S35] C. Balázsi, S. Kurunczi, Z.E. Horváth, Z. Kövér, F. Wéber, Determination of Ca/P ratio in apatites by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy, In: Young Research and Science Workers in Transport and Telecomm. *Proceed 6th Eur Conf* (2005) 45.
- [S36] A. Bishop, C. Balázsi, J. H. C. Yang and P. Gouma, Hydroxyapatite biocomposite coatings prepared by electrospinning for advanced prosthetics, *Polym. Adv. Technol.* 11–12 (2006) 902.
- [S37] C. Balázsi, A. Bishop, J.C.H. Yang, K. Balázsi, F. Wéber, P.I. Gouma, Biopolymer-hydroxyapatite scaffolds for advanced prosthetics, *Compos Interfaces* 16 (2-3) (2009) 19.
- [S38] M. Tóth, G. Gergely, I.E. Lukács, F. Wéber, A.L. Tóth, L. Illés, C. Balázsi, Production of polymer nanofibers containing hydroxyapatite by electrospinning, *Mat Sci Forum* 659 (2010) 257.
- [S39] P.I. Gouma, R. Xue, C.P. Goldbeck, P. Perrotta, C. Balázsi, Nano-hydroxyapatite—Cellulose acetate composites for growing of bone cells, *Mat Sci Eng C* 32 (3) (2012) 607.
- [S40] H.Y. Kweon, K.G. Lee, C.H. Chae, C. Balázsi, S.K. Min, J.Y. Kim, J.Y. Choi, S.G. Kim, Development of Nano-Hydroxyapatite Graft With Silk Fibroin Scaffold as a New Bone Substitute, *J Oral Maxillofac Surg* 69 (6) (2011) 1578.

[S41] S.W. Lee, S.-G. Kim, C. Balázs, W.-S. Chae, H.-O. Lee, Comparative study of hydroxyapatite from eggshells and synthetic hydroxyapatite for bone regeneration, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endodontics* 113 (3) (2012) 348.

[S42] K. Balázs, H.-Y. Sim, J.-Y. Choi, S.-G. Kim, C.-H. Chae, C. Balázs, Biogenic nanosized hydroxyapatite for tissue engineering applications, *IFMBE Proc.* 38, (2013) 190.

Irodalom

[1] K. Niihara, New design concept for structural ceramics - ceramic nanocomposites, *J. Ceram. Soc. Jpn*: The centennial memorial issue, 99 (10) (1991) 974.

[2] J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakihara, Electrically Conductive CNT-Dispersed Silicon Nitride Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (10) (2005) 2889.

[3] E. L. Corral, J. Cesarano, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. Di Prima, Z. Munir, J. Garay, E.V. Barrera, Engineered Nanostructures for Multifunctional Single - Walled Carbon Nanotube Reinforced Silicon Nitride Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (10) (2008) 3129.

[4] X. Wang, N. Miura, N. Yamazoe, Study of WO₃-based sensing materials for NH₃ and NO detection, *Sens. Actuators B* 66 (2000) 74.

[5] E. Comini, L. Yabao, Y. Brando and G. Sberveglieri, Gas sensing properties of MoO₃ nanorods to CO and CH₃OH, *Chem. Phys. Lett.*, 407 (2005) 368.

[6] L.L. Hench LL, J. Wilson, An introduction to bioceramics. London: World Scientific, 1993.

[7] P. X. Ma, Scaffolds for tissue fabrication, *Materials Today* 75 (2004) 30.