

MTA doktora értekezés bírálata

Értekezés szerzője: Dr. Balácsi Csaba

Értekezés címe: Nanoszerkezetű kerámia kompozitok alkalmazás központú előállítás és vizsgálata

Balácsi Csaba MTA Doktori értekezése nagy mennyiségű, több éves, sikeres kutatómunka eredményeit foglalja össze az egyik kiemelt kutatási területen, a nanotechnológiák, nanoanyagok témakörében. Nanoszerkezetű kerámiákról, kerámia kompozitok előállításáról, vizsgálatairól, tulajdonságairól, alkalmazásairól szól. Szerkezeti, funkcionális és biofunkcionális anyagok köréből mutat kutatási eredményeket.

1. Formai leírás, stílus:

Az értekezés terjedelme 105 oldal, kiegészítve irodalmi hivatkozásokkal (138), a saját publikációk (42) részletes felsorolásával, az értekezésben használt rövidítések jegyzékével. Szépen szerkesztett, jól kivitelezett munka, 84 szemléletes ábrával, táblázatokkal segíti a bemutatást.

Jellemző, hogy a szakirodalom ismertetése és a saját munka leírása keveredik a dolgozatban. Mindig az adott anyag, vagy eljárás leírásánál hivatkozik a kapcsolódó szakirodalmi munkákra, de a saját munka, saját eredmények kivétel nélkül mindig jól elkülöníthetők.

Általában jól érthető a megfogalmazása. Néhány helyen lehet találni egy-egy rövidebb, zavaró részt, pl. a kristályszerkezetek leírása általában nem érthető: pl. a 62. oldalon: „A Ca (I) atom környezete párhuzamos a c-tengelyt határoló 9 oxigén atommal”. A szövegben sok az elütés, elírás, amely a munka egész terjedelmére jellemző. Gyakran következtelen a vesszők használatával. Vessző hibák rendszeresen előfordulnak, jellemző hiba a 6. oldal közepéről: „Kezdeményeztem; olyan nyitott szerkezetű ... , és ehhez; nem szükséges ...” itt az első és a 3. vesszőnek nincs értelme. Előfordul, hogy az összetett szavak írása sem következetes: pl. a 20. oldalon a „fázisátalakulás” többször szerepel egybeírva és különírva is.

A dolgozat elején a fejezetek sorszámozása összekeveredik. Az „1.Bevezetés” után újra 1. fejezet jön „1.kísérleti és vizsgálati módszerek” címmel, ugyanakkor az alfejezetek sorszámozásában keveredik az 1. és 3. sorszámozás.

A felsorolt kisebb hibák azonban nem akadályozzák a munka megértését és értékelését. Összességében jól érthető, jól tagolt, jól szerkesztett a dolgozat.

2. Tartalmi észrevételek:

A kísérleti és vizsgálati módszereknek az értekezés elején külön fejezetet szán (3. fejezet), bemutatja a nanoporok előállításához használt őrlőmalmokat, a porok préseléséhez, szinterezéséhez használt berendezéseket, a vizsgálatoknál alkalmazott módszereket és eszközöket, a TEM, SEM mikroszkópiát, EDS spektroszkópiát, röntgen diffraktométert, röntgenfluoreszcens spektrometriát, mechanikai, tribológiai vizsgálatokat, elektromos méréseket. Ezután három kerámia anyagfajtából olvashatunk egy-egy beszámolót a kutatási munkák eredményeiről (4-6 fejezet).

Az első vizsgált kerámiafajta a szerkezeti anyagok körébe sorolható $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok.

Őrlés, préselés, szinterelés különböző kombinációival állít elő $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat, valamint referencia anyagként korommal és grafitval adalékolt Si_3N_4 nanokompozitokat. A szerkezetet, az adalékok megfelelő eloszlását SEM felvételekkel, a kedvezőbb tulajdonságú $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ megjelenését röntgendiffrakciós diagramokkal bizonyítja. A gáznyomású szinterelés, meleg izosztikus préselés, plazmaszinterelés, valamint különböző őrlési módok kombinációival különböző tulajdonságok szempontjából optimális szerkezeteket állít elő. Nagy számú méréssel, vizsgálati eredménnyel elemzi az előállított mintákat. Szilárdság szempontjából sűrűségi küszöbértéket definiál a szilárdságnövekedés hatásának kimutatására. Meghatározza az optimális keménység, szívósság, valamint a kopási ellenállás szempontjából legkedvezőbb előállítási technológiát. Termofizikai és elektromos viselkedés szempontjából értékes tulajdonságok kombinációjára hívja fel a figyelmet, pl. a kerámiaira jellemző magas üzemi hőmérsékletnek az elektromos vezetőképességgel való kombinációjára. Összességében sok új tudományos eredményt fogalmaz meg ebben a témában.

Kritikaként megemlítem, hogy a fejezet elején a szakirodalomból felvázolt, a témához kapcsolódó kutatási munkák eredményeivel való összehasonlítás hiányzik a leírásból, azzal együtt, hogy az említett szakirodalmi eredmények későbbiek a saját eredményeknél, hiszen tény, hogy $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat elsőként az értekezés szerzője állított elő. Magyarázat nélkül esetleg az ellenkezőjét gondolhatja az olvasó. Továbbá néhány kisebb észrevétel:

25-26. oldal: Azt írja, hogy a grafit, korom, MWCNT adalékok (különösen az MWCNT adalék) jelentősen fékezik a szinterelés sebességét. Hivatkozik az 1.sz. táblázatra, de ebben a táblázatban sűrűségadatok szerepelnek, pedig még a táblázat címe is szinterelési sebességet fogalmaz meg. Hogyan magyarázható ezekkel a sűrűségadatokkal a szinterelési sebesség csökkenése?

33. oldalon a plazmaszintereléssel előállított nanokompozitok bevezetőjében azt írja, hogy „Vákuumban, 50 vagy 100 MPa nyomást egytengelyű nyomást alkalmazunk a szinterelési ciklus kezdetétől a végéig.” Magyarazza meg, hogyan szerepelhet együtt a vákuum a nagy nyomás alkalmazásával?

42. oldalon a Shetty-képlettel bizonyára baj van. Először is nem néz ki jól egy tudományos dolgozatban, ha egy képletet két sorba törnek, különösen, ha rövid a képlet. Ezen kívül, ha a

$$K=0.0899(HP/4I)^{1/2}$$

összefüggésben „H” keménység mértékegysége MPa, a „P” terhelőerő pedig N, akkor hogy lehet a „K” törési szívósság mértékegysége $\text{MPa}^{1/2}$? Kérdésként merül még fel, hogy az „I” repedéshossz is a nevezőben van-e, ha igen, akkor ilyen egy sorban való felírásnál az egész nevezőt zárójelbe kell tenni.

A második vizsgált kerámiafajta a funkcionális anyagok körébe sorolható WO_3 és WO_3/MWCNT nanokompozitok.

A gázérzékelésre alkalmas anyag jellemzése, a gázérzékelés mechanizmusának bemutatása után ismerteti a szakirodalomban található WO_3 előállítási módokat, majd az ismert előállítási módoktól különböző saját technológiát, a szol-gél eljárást mutatja be. Nátriumvolframátból indul ki, vizes oldatban, sósavas kicsapással, hűtési, keverési ciklusok után kapja a kevés

víz-molekulát tartalmazó prekuzort, amelyből hőkezelés után nyeri a tiszta hexagonális WO_3 –ot. A prekuzor és a nanoszerkezetű végtermék tisztaságát, szemcseszerkezetét SEM felvételekkel, röntgendiffrakciós diagramokkal bizonyítja. A leírás egyértelmű, egyedül a 7. táblázat szorul bővebb magyarázatra: miért van, hogy a 3. mosás utáni nagyobb W tartalomnál a relatív hiba nagyobb? Mit ért relatív hiba alatt? A tömegszázalékok összege oszloponként 100%-ra jön ki, de a feltüntetett H, Na és W tartalom mellett mi van az O tartalommal?

A szobahőmérsékleti gázérzékelés javítása érdekében arannyal dekorált MWCNT-t kevert a h- WO_3 nanoporhoz. A kutatás során optimalizált keverést, az alkalmasan választott arányokat, a hordozóra történő vékonyréteg-képzés technológiáját részletesen ismerteti. Ellenállásgörbékkel mutatja a NO_2 gáz detektálását különböző hőmérsékleten. Az arannyal dekorált MWCNT/ h- WO_3 nanokompozit görbéit referenciaként a tiszta h- WO_3 nanokompozit görbéihez hasonlítja. Új tudományos eredménynek számít annak bizonyítása, hogy az új technológiával előállított, arannyal dekorált MWCNT/ h- WO_3 nanokompozit a referencia anyaggal ellentétben már szobahőmérsékleten is érzékeny a NO_2 gáz jelenlétére, kicsiny, 100ppb mennyiséget is biztonságosan kimutat, továbbá az ellenállás-változások könnyebben mérhető tartományba esnek az új kerámia kompozit esetében. További eredmény még, hogy az NH_3 gáz érzékelésénél is javulás adódik, bár ebben az esetben van tovább javítandó paraméter (visszatérési idő), valamint az, hogy az elektrokromatikus viselkedést is sikerült javítani a WO_3 mikroszerkezetének optimalizálásával. A bizonyítások egyetlen szépséghibája, hogy a 47-48. ábrákon az áramsűrűség-feszültség diagramokon a különböző feszültségekhez tartozó görbék azonosítása, jelölése nehezen, vagy nem látható, célszerű lett volna nagyobb diagramokat mutatni.

A harmadik vizsgált kerámia fajtáról, az orvosi alkalmazásokra kifejlesztett nanoszerkezetű hidroxipatit előállításáról és vizsgálatairól szól a 6. fejezet. A HAp csontpótlásoknál sikerrel alkalmazott implantátum anyag.

A 6.2. fejezetben a hidroxipatit előállítási módszereit ismerteti. Hat különböző eljárást ismertet a szakirodalomból. Ezeknél minden esetben adott vegyületekből indulnak ki, majd valamilyen kémiai eljárással, pl. precipitációs, szol-gél, emulziós vagy elektrodepozíciós eljárással hozzák létre a HAp-ot. Ezután saját módszert mutat be nanoszerkezetű HAp előállítására. A saját módszernél tojáshej a kiindulási anyag, tehát már ebben alapvetően újszerű ez az eljárás. Az egyediséget mutatja továbbá, hogy korábban nem alkalmazott mechanokémiai eljárást dolgozott ki. Bolygómalmos és attritoros őrlések, valamint hőkezelések jól definiált kombinációival tiszta, nanoszerkezetű HAp a végtermék, amelyet SEM, TEM képekkel, röntgendiffraktogramokkal bizonyít. Bemutatja a saját minták nyomelem összetételét EDS mérési eredmények alapján. Az új előállítási módszer kifejlesztése egyértelműen új, értékes tudományos eredmény. Összesen annyi kiegészítést érdemelne, hogy tisztázzuk, tojáshejat, mint alapanyagot, valamint mechanokémiai eljárást használtak-e más kutatók is HAp előállítására, hiszen konkrétan ez a tény nincs megemlítve a dolgozatban. (WOS adatbázisban nincs ilyen találat.)

A 6.3. fejezetben polimer/HAp hibrid nanokompozitok elektromos fonással történt előállítását mutatja, szintén saját fejlesztés alapján. Polivinilpirrolidon (PVP) és cellulóz acetát (CA) polimer szálakkal próbálkozott. A módszer sok paraméteres, hiszen a végtermék tulajdonságait alapvetően befolyásolják az összetétel arány, az elektromos fonás technológiai paraméterei, az alkalmazott közeg (aceton, ecetsav vagy propanol), végül a hőkezelés. A cellulózacetát esetében

sikerült a paraméterek helyes megválasztása mellett kiválóan diszpergáltatni a HAp nanoszemcséket. A nanoszemcsék diszperzióját SEM felvételekkel bizonyítja, a hőkezelési folyamat során a cellulóz acetát felbomlását, kristályosodás végbemenetelét kalorimetriás (DSC) mérésekkel valószínűsíti. A módszer kifejlesztése ismét egyértelműen új tudományos eredmény.

A 6.4. fejezetben a cellulózacetát-HAp nanokompozit minták biológiai vizsgálatait ismerteti. Ez a fejezet a műszaki anyagtudományon túl biológiai, orvostudományi ismereteket is tartalmaz, ebben a bírálóban a műszaki tudományok képviselőjeként tudom értékelni. Cellulózacetát-HAp nanokompozit minták viselkedését hasonlítja cellulózacetáthoz, mint referencia anyaghoz. Különböző vizsgálatok, tesztek segítségével méri a biológiai sejteknek a mintákon való aktivitását. Az in vitro vizsgálatok közül az első két teszt, az MTS és a PicoGreen vizsgálat máris stabilitást mutatott, az ALP (alkáli-foszfátáz) teszt, a Von Kossa teszt azonban egyértelműen kimutatta a humán oszteoblaszt sejtek pozitív reakcióját a cellulózacetát-HAp nanokompozit mintákon. Az in vivo vizsgálatok közül a kísérleti nyulakon végzett sebészeti módszerben mikro-CT mérésekkel képileg, szövettani vizsgálatokkal mennyiségileg is bizonyította a cellulózacetát-HAp nanokompozit serkentő hatását a csontszövetek növekedésére.

A 6.5. fejezetben a kereskedelmi forgalomban kapható HAp és a tojáshéjból (az új, saját fejlesztésű módszerrel) előállított HAp mintákat hasonlítja össze. Megmutatja, hogy amíg a kereskedelmi HAp-ban agglomerálódott szemcsék nagyobb, gömbszerű, a tojáshéjból előállított HAp szemcsék kisebb, szabálytalan formájú alakzatokban jelennek meg. Az ebből adódó fajlagos felület különbséggel magyarázza, hogy a tojáshéjból származó HAp kismértékben ugyan, de jobb serkentő hatást mutat a csontszövetek növekedésére, a szövetek közé való beépülés kompaktabb, eredményesebb.

A 6.4. és 6.5. fejezetekben tehát tudományos igényességgel megmutatta a tojáshéjból előállított HAp alkalmazhatóságát, előnyös tulajdonságait. Ezzel megerősíti azt, hogy az új HAp előállítási módszerek (mechanokémia, elektromos fonás), az új eljárás végtermékének mint csontnövekedést serkentő anyagnak a kifejlesztése új tudományos eredmények.

A tézisekről:

Az értekezés végén külön fejezetben összegzi az új tudományos eredményeket. Az összegzés igen alapos, részletes, terjedelmes. Nem tartom szükségesnek, hogy a tézisek felsorolását pontról-pontra, mondatról-mondatra elemezzem, és ez igen hosszadalmas is lenne. A tartalmi észrevételekben megállapítottam, és most is hangsúlyozni tudom, hogy az értekezés nagy mennyiségű kutatómunka eredményeit mutatja be, sok új tudományos eredmény kerül megfogalmazásra, az MTA doktora cím megítéléséhez az elégséges és az elfogadás megkérdőjelezhetetlen.

Fontos volt viszont annak ellenőrzése, hogy Jelölt az értekezés téziseihez kapcsolódó eredményeket az értekezésben is felsorolt saját munkákkal **megfelelően publikálta** és eredményei révén **nemzetközi elismertséget** szerzett.

Összefoglalva: megállapítható, hogy Balácsi Csaba a korábbi tudományos fokozatának megszerzése után a nanoszerkezetű kerámia kompozitok alkalmazásközpontú előállítása és vizsgálatairól területén

magas színvonalú tudományos munkát végzett, jelentős, nemzetközileg figyelemre méltó eredményeket ért el, hozzájárult a tudomány továbbfejlődéséhez, ezért javaslom a disszertáció **doktori védésre bocsátását** és sikeres védelem esetén az **MTA Doktora cím odaítélését**.

Kérdések:

1. A $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitoknál melyik az a legelőnyösebb tulajdonság, vagy tulajdonság kombináció, amely miatt legcélszerűbben alkalmazásba vonható a nanokompozit?
2. Mi a magyarázata annak, hogy együttesen használta az aranyrészecskéket és a MWCNT adalékot h-WO_3 nanokompozit előállításánál? Meg lehet-e mondani, hogy mennyire erősíti a kétféle adalék egymás hatását a gázérzékelés javításánál? Tudható-e külön-külön milyen hatása van a kétféle adaléknak? Szükség van-e mindkét adalékra?
3. Lát-e esélyt további érzékenység-javításra az arannyal dekorált MWCNT/ h-WO_3 nanokompozitok esetében NO_2 gáz érzékelésénél? Elérhetőnek tartja-e az USA Környezetvédelmi és Természeti Erőforrások Minisztériuma által megkövetelt szabvány előírásait, az 53 ppb minimális mennyiség detektálását arannyal dekorált MWCNT/ h-WO_3 nanokompozitok további kutatásaival?
4. A cellulózacetát-HAp nanokompozit sebészeti vizsgálatainál milyen formában, hogyan került a nyúl koponyadefektus helyére a CA-HAp, azaz mi volt a „hordozó”?
5. Van-e tapasztalat, vagy szakvélemény arról, hogy a csontszövetek növekedésének kiváltása CA-HAp nanokompozittal minden szempontból hasznosabb, ajánlatosabb-e, mint más sebészeti módszerek, pl. egyedi implantátumok beültetése?

Győr, 2014. 01. 03.

Zsoldos Ibolya
MTA doktora