Válasz Gubicza Jen , MTA doktora bírálatára

Tisztelettel köszönöm Gubicza Jen , MTA doktora részletes bírálatát, az értekezés alapos áttanulmányozását, a bírálatban megfogalmazott kérdéseket, észrevételeket. A nyilvános vitára és az értekezés elfogadására tett javaslatát külön köszönöm.

A Bíráló kérdéseire az alábbiakban adok választ:

B: šA disszertáció felépítése segíti az anyag megértését, ugyanakkor nem világos, hogy az egész disszertációt összefoglaló tézisek, a köszönetnyilvánítás és az irodalomjegyzék miért van a 6. fejezetbe integrálva (lásd a számozásukat).ö

Egyetértek a Bíráló megjegyzésével. Magam is belátom, hogy szerencsésebb lett volna egy külön 7. fejezettel zárni az értekezést és abban szerepeltetni a téziseket, köszönetnyilvánítást és az irodalomjegyzéket.

Jogosnak tartom a Bíráló kritikai megjegyzéseit az értekezésben fellelhet stilisztikai vonatkozású hibákért, elírásokért, néhol pontatlan fogalmazásért. A téma iránt érdekl d kollégák, olvasók és különösképpen a Bíráló elnézését kérem a dolgozat technikai jelleg gépelési hibáiért, ezekre nincs mentségem. Úgy vélem, az értekezés beadása el tt erre több id t kellett volna áldoznom. A Bíráló által kiemelt elírásokat a szövegkörnyezetben az alábbiak szerint javítottam:

6. oldal:

šA volfrám-oxidok kiválóan megfelelnek az atmoszférában jelenlév szennyez anyag összetev inek vizsgálatára. A volfrám-oxid oxigén hiányos n-típusú félvezet . Az oxigénhiányos helyek (vakanciák) jelent s szerepet játszanak az érzékelési mechanizmusban, mivel az elektrons r ség függ az oxigén vakanciák s r ségét l.ö 55.oldal:

šA porformájú többfalú szén nanocs (MWCNT) minta 99%-át szén alkotja és ebben 30-40% a nanocs tartalom. Ezt követ en az MWCNT-k felületére arany nanoszemcséket vittünk fel, termikus párologtatással arany huzal felhasználásával és ezt kevertük nedves közegben ultrahangozás segítségével a hexagonális volfrám-oxid porba [83]. 62. oldal:

šA kristály szerkezetében a foszfát ionok több csatornát alkotnak, amelyekben a kalcium atomok, Ca (I) és a Ca (II) két különböz környezetben helyezkednek el. A Ca (I) atomi környezetében a P atom mellett 4 oxigén atom található O (1), O (2), O (3) és O (4) pozíciókban, létrehozva a PO₄ tetraéderes koordinációt. A Ca (II) környezetében egy O (1), egy O (2), négy O (3) és egy OH-ion található.ö (*Katsuyuki Matsunaga, Theoretical Defect Energetics in Calcium Phosphate Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [1] 1614 (2010)). 64. oldal:

š*Shikhanzadeh és mtsai* elektrodepozíció segítségével készítettek hidroxiapatitot [106]. A HAp bevonatok elektodepozíciójához ionmentes vízben feloldott Ca(NO₃)₂ és NH₄H₂PO₄ prekurzorokat használtak. Az elektrolitok ioner sségét NaNO₃ hozzáadásával szabályozták.ö

B: A dolgozattal kapcsolatban a következ észrevételeim és kérdéseim vannak. Kérem, hogy a kérdésekre a védésen válaszoljon.

B1. A 18. oldalon a kopási tényez meghatározására megadott képletben a W-vel jelölt mennyiséget škikopott keresztmetszető-nek nevezi. Ugyanakkor a mértékegység (mm3) térfogatra utal. Melyik a helyes?

V1. A helyes a mértékegység a képletben is feltüntetett mm³, a megnevezés változtatásra került: W (mm³, kikopott térfogat).

B2. A 23.oldal alján a következ t olvashatjuk: šA Si₃N₄/MWCNT kompozitok a klasszikus szívóssági viselkedést mutatták, egy élesen emelked repedés növekedési ellenállást és plató kialakulását a repedés hossza mentén.ö Nem érthet , hogy a repedés mentén mi alakított ki platót!

V2. Köszönöm a Bíráló megjegyzését. A mondat az alábbi ábrára vonatkozik és pontosítás után a következ képpen változott (*S. Pasupuleti, R. Peddetti, S. Santhanam, K.-P. Jen, Z.N. Wing, M. Hecht, J.P. Halloran, Toughening behavior in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite, Mater. Sci. Eng. A 491 (2008) 224.*):

šA Si₃N₄/MWCNT kompozitok a klasszikus szívóssági viselkedést mutatták, a repedés hosszának növekedésével egy élesen emelked repedés növekedési ellenállást és azt követ en egy plató kialakulását figyeltek meg. Az elektronmikroszkópos felvételen pedig jól megfigyelhet , hogy a repedés a szilícium-nitrid szemcsék mentén terjed, ezáltal lassul a törési folyamat. A kerámia szemcsék áthidalása és az MWCNT-k szálkihúzódása eredményezi a szívóssági mechanizmust. A törési szívósság 4.8±0.2 MPa.m^{0.5}-ról 6.6±0.6 MPa.m^{0.5}-re emelkedett. A növekedés az 1t% CNT adagolásnak köszönhet ö.





B3. A GPS módszernél miért nem alkalmaztak hosszabb szinterelési id t, mint az SPS eljárásnál? Az SPS-nél még az áramimpulzusok is segítik a tömörödést, így ugyanannyi szinterelési id alatt arra lehetett számítani, hogy a GPS-szel tömörített minták porozítása túl nagy lesz.

V3. A gáznyomású szinterelést (GPS) 1700°C-on, 0-5 perc, 2 MPa nitrogén nyomáson, a meleg izosztatikus préselést (HIP) 1700°C-on, 3 óra, 20 MPa nitrogén nyomással ABRA HIP berendezéssel végeztük. A plazmaszinterelés (SPS) esetében nem végeztünk száraz présben

el préseléseket, hanem a karbon nanofázisokat tartalmazó porkeverékeket szintereltük. A kísérletek során célunk volt különböz szinterelési módszereket (GPS, HIP, SPS) és szinterelési paramétereket összehasonlítani ahhoz, hogy minél több ismeretet szerezhessünk a nanokompozitok el állítási körülményeir l és a várható tulajdonságokról. Az el állítási körülményeket (rlés, szinterelési paraméterek, összetétel) pontosan azért változtattuk meglehet sen széles tartományban (eltér porozitású, s r ség mintákat hoztunk létre), hogy jobban vizsgálható legyen az összetétel-szerkezet-tulajdonság összefüggés.

B4. A $Si_3N_4/MWCNT$ kompozitok s r sége kisebb, mint a Si_3N_4 s r ségének névleges értéke (pl. a 26. oldalon), amit a jelölt csak a porozításnak tulajdonít. Miért nem vette figyelembe a szén nanocsövek Si_3N_4 -nél kisebb s r ségét?

V4. A mátrixhoz hozzáadott karbon adalék (korom, grafit, MWCNT) mennyiségét l függ en csökken a kompozitok s r sége. A 100%-os szinterelt monolitikus kerámia esetében korábbi méréseink 3.1 - 3.3 g/cm³ s r séget mutattak. Irodalmi adatok alapján a grafit, korom és MWCNT s r sége 1.5-2 g/cm³ közé tehet (*P. Hvizdo–, V. Puchý, A. Duszová, J. Dusza, Carbon Nanofibers Reinforced Ceramic Matrix Composites, Nanofibers ó Production, Properties and Functional Applications, 241-266, <u>www.incotech.com</u>). Elfogadom a Bíráló felvetését, a kompozitokban a s r ség csökkenés f leg a nagyobb adalék tartalomnál nemcsak a porozitásnak, hanem az adalék tartalomnak is köszönhet . Ezzel együtt a 26. oldalon bemutatott 1. táblázatban a nanokompozitok névleges s r ségei alapján vontam le olyan következtetéseket, miszerint az MWCNT-t tartalmazó kompozit esetében jelent s a s r ség csökkenése, a grafittal és korommal összehasonlításban is.*

B5. A 27. oldalon azt írja a jelölt, hogy a röntgendiffraktogramokon šnem látható a karbon (002) csúcsa (2V) = 26.4-foknálö. Karbon nev kristályos fázis nincs, így annak (002) csúcsa sem lehet. Kérem pontosítsa, hogy milyen fázis hiányáról beszél az adott mondatban!

V5. Köszönöm a Bíráló megjegyzését. Az adott helyen javítottam a mondatot:

šA nanokompozitok szerkezeti vizsgálata azt mutatta, hogy az összes Si_3N_4 /MWCNT kompozit egyik f fázisa a $-Si_3N_4$ (JCPDS-PDF 33-160) és a másik $-Si_3N_4$ (JCPDS-PDF 41-360), amint az 15. ábrán megfigyelhet . A kis tartalmú (1m%) adagolásnál még nem látható a grafit (002) csúcsa (2) = 26.4-foknál (d₀₀₂ = 0.35 nm).ö

B6. Ugyanezen az oldalon szerepel az az állítás, hogy az MWCNT adagolás el segíti az alfa/béta Si_3N_4 átalakulást a GPS-szel szinterelt mintákban. Ennek magyarázatát hiányolom, habár a 28. oldalon azt olvashatjuk, hogy feltételezhet en a MWCNT-k hordozóként járulnak hozzá a Si_3N_4 kristályosodásához és növekedéséhez. Az MWCNT-k nem inkább magképz helyek (a hordozó szerep helyett) a béta- Si_3N_4 kristályosodásában?

V6. A 15. ábrán a GPS és HIP szinterelési eljárással el állított Si₃N₄/MWCNT kompozitok XRD diffraktogramjait mutatom be. A GPS (referencia) MWCNT nélküli minta esetében az $-Si_3N_4$ és $-Si_3N_4$ fázis vonalai láthatók. Látható, hogy az MWCNT adagolás gyorsítja a $-Si_3N_4$ képz dést, mivel a GPS (1m% MWCNT) nanokompozit szerkezete $-Si_3N_4$ és a referenciához képest $-Si_3N_4$ er sebb vonalaiból áll (2 =30-40 között felcserél dik az alfa/béta Si₃N₄ intenzítása). Köszönöm a Bíráló helyesbítését, az MWCNT-k magképz helyek (a hordozó szerep helyett) a β -Si₃N₄ kristályosodásában (17b. ábra).

B7. Honnan gondolja, hogy a 19.b ábrán CNT-vel jelölt tartomány szén nanocs , amikor azon semmilyen rendezett szerkezet nem ismerhet fel? Honnan tudja, hogy a szomszédos tartományok Si_3N_4 szemcsék?

V7. A 19.b ábrán nagyfeloldású elektronmikroszkópos felvételen (HREM) jól láthatóak a fullerénhez hasonló rendezett szerkezetek. Az elektrondiffrakciós (SAED) felvétel alapján azonosíthatóak a grafitra jellemz 3.5 sík távolsága, amely az MWCNT meg rzésére utal a nagyh mérséklet és nagynyomású szinterelési eljárás alkalmazása után.

Az alábbi HREM és SAED felvételek ugyanazon a mintán készültek, talán jobban láthatók a rendezett szerkezetek és a szomszédos területeken a Si₃N₄ szemcsék (*Cs. Balázsi, Zs. Czigány, F. Wéber, Zs. Kövér, Z. Kónya, Z. Vértesy, L.P. Biró, I. Kiricsi, P. Arató, Carbon Nanotubes as Ceramic Matrix Reinforcements, Mat. Sci. Forum, Vol. 537-538 (2007) 97.)*



Si₃N₄/MWCNT minta HREM és SAED felvétele: Grafit sík távolságok 3.5 , 2.13 , 1.75 , 1.24 és 1.07 amelyek a hexagonális alap síkok (002) és (004) diffrakciói, illetve a rövid/középtávú grafitos rendezettségre utalnak (*J. Neidhardt, Zs. Czigány, L. Hultman, Carbon, 42 (2004) 2729.*) Az alsó sorban lév világos és sötétlátóter TEM képek a szomszédos Si₃N₄ szemcséket mutatja.

B8. A 30. oldalon az MWCNT diffrakciós vonalának d értékét 0,35 nm-nek írja, míg a 27. oldalon ez 0,337 nm. Melyik a helyes? A béta-Si3N4 0,33 nm-nél lév csúcsa nem zavarja az MWCNT azonosítását?

V8. Helyes a 0,35 nm-es d érték. Igen, zavaró lehet a $-Si_3N_4$ 0,33 csúcsa, de például a 10t% MWCNT jelenlétében ez kiválóan elkülönül.

B9. A 30. oldalon a jelölt azt állítja, hogy az attritorban rölt anyagban a nanocsövek orientációja hasonló, mint a bolygómalommal létrehozott kompozit esetében. Kérem, hogy magyarázza meg ezt az állítását, mert én nem láttam semmilyen speciális nanocs orientációt a bolygómalmos anyagban. Ehhez kapcsolódik az az észrevételem is, hogy a 31. oldalon azt írja, hogy a bolygómalmos anyagban šoldalirányú és keresztmetszeti orientációjú nanocsöveket figyeltünk megö. Ez a mondat azt sugallja, hogy az egész 3 szinterelt mintában csak bizonyos kitüntetett irányokban állnak szén nanocsöveke, amit nem látok bizonyítottnak, s t valószín nek sem. Mi lenne az oka ennek az irányítottságnak?

A Bírálóval egyetértésben, semmilyen speciális orientáció nem látható a nanocsövekre vonatkozóan, sem a bolygómalommal, sem az attritorban létrehozott (és szinterelt) minták szerkezetében. A nanocsövek elhelyezkedése és orientációja független volt az alkalmazott rlési módszert l. Az orientáció alatt lokálisan oldalirányú és keresztmetszeti fekvés nanocsöveket értek, melyeket a porozitásokban figyelte, meg (19. és 22. ábra).

A termikus tulajdonágok feljavításánál, a h vezet képesség növelésénél fontos lehet a nanocsövek irányítottsága és orientációja. Az irodalomban történtek erre vonatkozó kutatások, ilyen kísérletekr l számoltak be egyfalú szén nanocs vel er sített Si₃N₄ nanokompozitok esetében is (*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.*)

B10. A 31. oldalon a 22. ábra feliratában szerepel, hogy a šnanokompozit keresztmetszeti TEM képeö. Hogyan értelmezhet a szinterelt minta keresztmetszete? Van hosszmetszet is? Milyen kitüntetett irányhoz képest definiálja ezeket a metszeteket?

V10. Köszönöm a Bíráló kérdését. Ebben a kontextusban a keresztmetszeti TEM kép egy minta el készítési módszerre utal, nem volt vizsgálati kitüntetett irány.

B11. Kérem, hogy mutassa meg a 25.d ábrán a szálkihúzódást, amit az ábrafeliratban jelez, mert én nem látom!

V11. Egyetértek a Bírálóval, nem teljesen egyértelm a szálkihúzódás a *bolygómalmozott* és SPS szinterelt 1m% MWCNT-t tartalmazó Si₃N₄ minták töretfelületén (nyíllal jelölve). Biztos vagyok benne, hogy egy nagyobb nagyítású elektronmikroszkópos felvételen jobban prezentálható lett volna a szén nanocsövek szálkihúzódása. Az irodalomban egyébként (más mérési eredménnyt kiegészítve) több ilyen és hasonló felvétel bizonyító erej nek számít (*S. Pasupuleti, R. Peddetti, S. Santhanam, K.-P. Jen, Z.N. Wing, M. Hecht, J.P. Halloran, Toughening behavior in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite, Mater. Sci. Eng. A 491 (2008) 224.*)



B12. A 34. oldalon šdinamikus Oswald mérésö-r 1 ír. Nem az Ostwald-érés jelenségér 1 van szó?

V12. Természetesen ez elírás, köszönöm a figyelmeztetést, javítottam! A helyes mondat az alábbi:

šEgy szemcsedurvulás figyelhet meg, ha összehasonlítjuk a két referencia minta szerkezetét (25a. és 25c. ábra), amely a dinamikus Ostwald érés által szabályozott és termikusan aktivált, a szemcsék gyors növekedését serkent folyamatnak tulajdonítható [40].ö

B13. A 35. oldalon a 2. táblázatban mekkora a s r ség értékek hibája? Ezt azért fontos tudni, mert enélkül nehéz megítélni, hogy mely s r ség különbségek (ezek sokszor csak 1-2%-ot tesznek ki) tekinthetünk szignifikánsnak.

V13. 4 tizedes pontosságú analitikai mérleggel határoztuk meg a minták s r ségeit, felbontása: 0.0001 g.

B14. Az 1600 és 1700 °C-on SPS-sel tömörített minták esetén az 5 percig szinterelt minta s r sége kisebbnek van nyilvánítva a 3 vagy 10 percig szinterelt minták s r ségéhez képest, de magyarázatot nem ad a szerz erre, az id függvényében nem monoton viselkedésre. Mivel a különbség csak 1%, ezért nem lehet, hogy ez hibán belüli változás?

V14. Köszönöm a Bíráló kérdését. Úgy gondolom, hogy helyes a s r ségmérés és valóban kisebb s r séggel jellemezhet az 5 percig szinterelt minta. Ezt a megfigyelést az is alátámasztja, hogy a s r ségre érzékeny keménység és szívósság esetében a vizsgált értékeknél változás állt be (*Cs. Balázsi, O. Tapasztó, Z. Károly, P. Kun, K. Balázsi, J. Szépvölgyi, Structural and mechanical properties of milled Si*₃N₄/CNTs composites by spark plasma sintering method, Mat. Sci, Forum, Vol. 729 (2013) 31.)

B15. Mi az oka annak, hogy a HIP-pel szinterelt 3 súly% MWCNT-t tartalmazó minta Young-modulusza jól illeszkedik a s r ség függvényében megadott trendre (28. ábra), addig a szilárdsága magasabb, mint amit a s r ségb l várnánk (29-30. ábrák)?

V15. A Bíráló kérdésére két elektronmikroszkópos felvételt mutatok be. A két minta GPS (1t% MWCNT) és HIP (3t% MWCNT) nagyjából azonos s r ség 2.9 g/cm³ és 2.7 g/cm³, ugyanakkor láthatóan teljesen más mikroszerkezettel rendelkeznek (alább: bal oldali a GPS, jobb a HIP minta szerkezete). A HIP szinterelés alatt (1700°C, 20 MPa, 3 óra, nitrogén gázban) kialakulnak a 2-3 μ m-es -Si₃N₄ szemcsék (elektrondiffrakció és XRD bizonyítja a β fázis jelenlétét) és ezek biztosítják a kiemelked szilárdságot.



(P. Arató, Cs. Balázsi, Carbon nanotubes in silicon nitride, Handbook of Nanoceramics and their nanodevices, Ed. T-Y Tseng and H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Vol. 2, 117-136.)

B16. Nem világos, hogy a 31. ábrán látható adatokat milyen módon kapták a szinterelés során. Ez sokkal több érték, mint amit az 1. táblázatban feltüntettek, ahol a szinterelés végén kapott s r ségek láthatók. Talán megállították a szinterelés folyamatát és így gy jtöttek több adatot? Ha igen, akkor err 1 írni kellett volna a disszertációban.

V16. Az 1. táblázatban szerepl összetételeket szerepeltetem a 31. ábrán is, viszont az átfogóbb szemléltetéshez és értelmezéshez több olyan mintát is bevontam a vizsgálatokba és megjelenítettem a grafikonokon, amelyek az egyes összetétel adagokhoz tartoznak. Úgy gondolom, a tulajdonságok jobb megértéséhez és a tendenciák feltárásához a 31., 32. és 36. ábrákon az adott 1-3-5 t% korom, grafit és MWCNT tartalmú kompozitok esetében több minta is szerepelhet. Ezáltal láthatóvá válnak a s r ség-szilárdság összefüggései, amelyek alapján két elkülönül s r ségtartományt különböztethetünk meg (31. ábra). 2.5g/cm³ s r ség alatt a szilárdság lényegében a s r ségt l függött és nem mutatott korrelációt az adott karbon nanofázis (grafit, korom és MWCNT) típusával. 2.5g/cm³ feletti s r ségtartományban a MWCNT-vel adalékolt nanokompozitok nagyobb szilárdsággal rendelkeztek, mint a grafit vagy korommal adagolt minták.

B17. A 33. ábra vízszintes tengelyén szerepl šVickers nyomásö Newton egységekben mit jelent?

V17. Nagyon szépen köszönöm a Bíráló figyelmeztetését. A h sokk méréseknél a kompozit minták felületén el zetesen repedéseket hoztunk létre, ehhez használtuk a Vickers lenyomatokat. A šVickers nyomásö a Vickers lenyomatok el állításához felhasznált er mértékét jelenti Newton, N-ban. A helyes felirat: P (er), N mértékegységgel.

B18. A 45. oldalon és a 6. táblázatban szerepl štermikus diffúzióö megnevezés nem a diffúziós együtthatót takarja?

V18 Igen, diffúziós együttható, D, mértékegysége mm²/s.

B19. A 47. oldalon a jelölt azt írja: šMindkét esetben a HIP kezelés csökkentette a kompozit vezet képességét. 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 sérül.ö Mi köze van a korom-szilíciumnitrid kötésnek a szén-szén kötésekhez?

V19. Az eredmények azt mutatták, hogy a nagyobb adalékanyag tartalomnál a vezet képesség er sen függött a karbon nanofázis típusától és mennyiségét l. A grafit csak 10 t%-os mennyiségnél adott értékelhet vezet képességet, miközben a HIP-pel szinterelt minták szigetel k voltak, a GPS-el szinterelt minták 0.3 ó 1 S/m értéket mutatatt. 5 t% - 10 t%-os korom adagolásnál a vezet képesség GPS szinterelt mintáknál mintegy 1000 S/m, HIP szinterelés után pedig 100-650 S/m volt. Mindkét esetben a HIP szinterelési módszer használata csökkentette a kompozit vezet képességét. A hozzáadott 3-5 t%-os szén nanocs 10 S/m vezet képességet eredményezett GPS és HIP szintereléssel is. Éppen ezért úgy vélem, hogy a kötés szilícium-nitrid szemcsék és szén nanocsövek között viszonylag er s (ellentétben a kerámia-grafit és kerámia-korom kötésekkel), ezért a HIP eljárás nem károsítja a vezet MWCNT hálót. A kerámia és az MWCNT šer sö kapcsolatát bizonyíthatja az alábbi HREM elektronmikroszkópos felvétel:



-Si₃N₄-be beépült MWCNT (HREM felvétel).

B20. Kérem, hogy adjon felvilágosítást arról, hogy az rlés idejének és módszerének megváltozása hogyan idézi el a HAp minták fázisösszetételének megváltozását (68.oldal)!

V20. Az rlési módszerek között az a lényeges különbség, hogy az attritor malom esetében már az rlés után a szerkezet nagy része HAp, míg a bolygómalomnál kalcium-hidroxid is f összetev (54. ábra). Az rlést követ 900°C-os 2 órás utóh kezelés után a szemcsék morfológiája (55. ábra) és a fázisösszetétel is megváltozik. A 10 órás bolygómalmos rlés és az 5 órás attritoros rlés hasonló eredményekhez vezetett. Ebben a két esetben az utóh kezelés hatására a minta f fázisa a HAp (56. ábra).

Végezetül még egyszer köszönöm Gubicza Jen MTA Doktora értekezés alapos áttanulmányozását, a gondolatébreszt megjegyzéseit és azt, hogy az értekezést és a téziseket elfogadásra méltónak találta.

Budapest, 2014. május 4.

Balázsi Csaba