

dc_470_12

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

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

BALÁZSI CSABA

MTA Természettudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

BUDAPEST

2013

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Célkitűzés	7
3. Kísérleti és vizsgálati módszerek	8
3.1. Örlés	8
3.1.1. Bolygómalom	8
3.1.2. Attritor malom	8
3.2. Préselés és szinterelés	9
3.2.1. Gáznyomású préselés-szinterelés	9
3.2.2. Meleg izosztatikus préselés-szinterelés	9
3.2.3. Plazmaszinterelés	10
3.3. Sűrűségmérés	10
3.4. Szerkezeti vizsgálatok	10
3.4.1. Pásztázó elektronmikroszkópia	10
3.4.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia	11
3.4.3. Energiadiszperziós spektrum	11
3.4.4. Röntgen diffraktométer	12
3.4.5. Fourier transzformált infravörös spektroszkópia	12
3.4.6. Totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria	13
3.5. Mechanikai vizsgálatok	14
3.5.1. Hárompontos szilárdságmérés	14
3.5.2. Négypontos szilárdságmérés	15
3.5.3. Keménységmérés	16
3.5.4. Rugalmassági modulusz	16
3.5.5. Szívósságmérés	17
3.6. Tribológiai vizsgálatok	18
3.7. Ciklikus voltammetria	18
3.8. Elektromos mérések	18
4. Anyagtudományi alkalmazásokra kifejlesztett Si₃N₄ / MWCNT nanokompozitok	19
4.1. Bevezető	19
4.2. Si ₃ N ₄ szerkezeti tulajdonságai	19
4.3. Si ₃ N ₄ alapú nanokompozitok	20

4.3.1.	Nanokompozitok	20
4.3.2.	Kerámia nanokompozitok	21
4.3.3.	Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok	22
4.4.	Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok előállítása	23
4.5.	Si_3N_4 / MWCNT szerkezeti tulajdonságai	25
4.5.1.	Bolygómalomban előállított Si_3N_4 alapú nanokompozit szerkezete	25
4.5.2.	Attritor malomban előállított Si_3N_4 alapú nanokompozit szerkezete	30
4.5.3.	Plazmaszintereléssel előállított Si_3N_4 alapú nanokompozit szerkezete	33
4.6.	Si_3N_4 / MWCNT mechanikai tulajdonságai	37
4.7.	Si_3N_4 / MWCNT termofizikai tulajdonságai	44
4.8.	Si_3N_4 / MWCNT elektromos tulajdonságai	46
4.9.	Eredmények összefoglalása	47
5.	Szenzorikai alkalmazásokra kifejlesztett WO_3 és WO_3 / MWCNT nanokompozitok	48
5.1.	Bevezető	48
5.2.	A gázérzékelés mechanizmusa	48
5.3.	Volfrámoxid típusai	50
5.4.	A WO_3 különböző előállítási módszerei	50
5.4.1.	Termikus párologtatás	50
5.4.2.	Rádió-frekvenciás-porlasztás	51
5.4.3.	Kémiai gőzfázisú leválasztás	51
5.4.4.	Szol – gél eljárás	51
5.5.	Hexagonális WO_3 / MWCNT nanokompozit előállítása	55
5.6.	Gázérzékelés h- WO_3 és h- WO_3 /MWCNT nanokompozittal	56
5.6.1.	NO_2 gáz érzékelése h- WO_3 alkalmazásával	56
5.6.2.	NO_2 érzékelése h- WO_3 / MWCNT alkalmazásával	57
5.6.3.	NH_3 érzékelése h- WO_3 alkalmazásával	58
5.7.	Elektrokromikus tulajdonságok	59
5.8.	Eredmények összefoglalása	60
6.	Orvosi alkalmazásokra kifejlesztett nanoszerkezetű hidroxipatit	61
6.1.	Bevezetés	61
6.2.	A hidroxipatit előállítási módszerei	62
6.2.1.	Precipitációs módszer	63
6.2.2.	Szol –gél módszer	63

6.2.3.	Többszörös emulziós módszer	64
6.2.4.	Biomimetikus depozíció	64
6.2.5.	Elektrodepozíció	64
6.2.6.	Mechanokémiai eljárás	65
6.3.	HAp alapú polimer szálak előállítása elektromos fonással	73
6.3.1.	Elektromos fonással előállított HAp szálak	73
6.3.2.	Aceton – ecetsav preparáció	77
6.3.3.	Aceton – propanol preparáció	79
6.3.4.	Hibrid polimer / HAp szálak	79
6.4.	Biológiai vizsgálatok	80
6.4.1.	In-vitro vizsgálatok	81
6.4.2.	MTS vizsgálat	81
6.4.3.	PicoGreen vizsgálat	82
6.4.4.	ALP teszt	83
6.4.5.	Von Kossa teszt—mineralizáció	84
6.4.6.	A sejtek preferenciális kitapadása	85
6.4.7.	In-vivo vizsgálatok	86
6.4.7.1.	Sebészeti módszer	87
6.4.7.2.	Mikro-komputertomográfias mérések	87
6.4.7.3.	Hisztomorfometriai (szöveti) vizsgálatok	89
6.5.	Kereskedelmi és tojáshéjból előállított HAp összehasonlító vizsgálata	90
6.6.	Eredmények összefoglalása	95
6.7.	Összefoglaló – tézisek	96
6.8.	Eredmények hasznosítása	103
6.9.	Az értekezés témájához kapcsolódó kutatási projektek	104
6.10.	Köszönetnyilvánítás	106
6.11.	Irodalomjegyzék	107
6.11.1.	Irodalomjegyzék	107
6.11.2.	Saját publikációk jegyzéke	116
6.12.	Rövidítés jegyzék	119

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 szilíciumnitrid szemcséket (β -Si₃N₄) tartalmaz. A monolitikus kerámiákkal összehasonlítva, az in-situ kialakult vagy ex-situ adalékolt β -Si₃N₄-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 vezetőképességével és a CNT-k kerámiamátrixba való beépítésével még alacsony térfogathányad esetében is, megfelelő hővezetőképességű nanokompozitok előállítására alkalmas lehet. Ezzel csökkenthető az üzemi hőmérséklet és javulhat a hősokkellenállás 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 vezetőképességgel, szilárdsággal, hővezetőképességgel 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 fénoxid 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 eljárással) olyan fénoxid 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 fénoxid 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 fénoxid 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 fénoxid (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 hidroxiapatit (HAp). A hidroxiapatit összetételében nagy hasonlóságot mutat a csontok és fogak szervesen ásványi anyag tartalmával. A hidroxiapatit 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 hidroxiapatitot 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 sejtadhéziót segítő molekuláris struktúrák és gyakran a biokompatibilitás és az ossejt-differenciálódást támogató képesség sem egyértelmű, azon kívül nem kívánt immunológiai reakciók is előfordulhatnak.

Éppen ezért, olyan biológiai eredetű, tojáshéjból kinyert, gyors csontképzésre, csontpótlásra és a defektusok sikeres gyógyulására alkalmas nanoszerkezetű hidroxiapatit előállítását és vizsgálatát kezdeményeztem, amely a szintetikus úton előállított hidroxiapatittal 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. Célomnak tekintetem továbbá az új nanoszerkezetű kerámiák és nanokompozitok előállításának optimálását, a szerkezet, összetétel és tulajdonságok közötti összefüggések vizsgálatát. A vizsgálatok tárgyát tekintve kutatásaim az alábbi három anyagtudományi területre terjedtek ki:

1. Anyagtudományi alkalmazásokra kifejlesztett $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítási paramétereinek optimálása, a szerkezet, összetétel és tulajdonságok közötti összefüggések meghatározása.
2. Szenzorikai alkalmazásokra kifejlesztett hexagonális WO_3 és $\text{h-WO}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása, gázérzékelési és elektrokromikus tulajdonságok meghatározása.
3. Orvosi alkalmazásokra kifejlesztett nanoszerkezetű hidroxiapatit és hibrid polimer/HAp szálak előállítási paramétereinek optimálása és biológiai (in-vitro és in-vivo) tesztelése.

1. 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.

3.1. Őrlés

A mechanikai őrlés egy hatékony, gazdaságos, a porok szemcseméret csökkentésre vagy porkeverékek homogenizálására széleskörűen alkalmazott módszer. A mechanikai őrlés egyik előnye, hogy egyszerű átjárhatóságot biztosít a laboratóriumi módszerek és a nagyságrendekkel nagyobb mennyiségekkel operáló ipari technológiák között. A különféle golyósmalmok különbözőek lehetnek működési elvükben, anyagukban, jellemző méretükben. A kutatásokhoz legelterjedtebben használt a hagyományos golyósmalom, a vibrációs malom, a bolygómalom és az attritor malom.

3.1.1 Bolygómalom

A szilíciumnitrid alapú nanokompozitok és a hidroxipatit biokerámiák jelentős részét bolygómalom (Fritsch GmbH, Pulverizette7) segítségével etanolban őrlöttük. (1a. ábra).



a)



b)

1. ábra. Az őrlésre használt malmok. a) bolygó és b) attritor malom.

Az őrlés 350 fordulat/perc fordulatszámon, 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.

3.1.2 Attritor malom

A szemcseméret csökkentése és a nanofázisok hatékonyabb diszpergálása érdekében, a szilíciumnitrid nanokompozitokat és a hidroxipatitot attritor malommal őrlöttük (1b. ábra).

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. A mozgó golyók egymással, az őrlendő anyaggal, a tárcsákkal és a tartály falával való kölcsönhatása hatékony keverést és őrlést biztosít. 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 fordulatszámra, különböző ideig (1, 3 vagy 5 órát) tartott.

1.2. Préselés és szinterelés

3.2.1. Gáznyomású préselés - szinterelés (GPS)

Az egyik legkorszerűbb és legjobb szerkezeti tulajdonságokat eredményező eljárási mód. Gyakran alkalmaznak mérsékelt gáznyomást ($p < 100$ bar) a folyadékfázisú szinterelésnél is, a porozitás csökkentésének érdekében. Ez az alacsony nyomás a folyadék jó térkitöltését segíti elő és enyhíti a folyadék megdermedésével járó zsugorodás káros hatását, így elenyésző porozitású testet lehet készíteni. A szilíciumnitrid nanokompozitok szinterelésére gáznyomású szinterelést (Gas Pressure Sintering, GPS) is használtunk (2a. ábra). 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.

3.2.2. Meleg izosztatikus préselés-szinterelés (HIP)

A Si_3N_4 kerámiák előállítására is alkalmazott eljárás (Hot Isostatic Pressing, HIP), túlnyomásos, kétlépcsős gáznyomású szinterelés (2a. ábra). Ennél az eljárásnál a nagy tisztaságú nitrogén atmoszférában végzett gyártási folyamat során az anyagot alacsony hőmérsékleten előszintereltük (0.1 - 0.5 MPa), amíg zárt porozitást érünk el.



a)



b)

2. ábra. Szinterelő berendezések. a) GPS, HIP, c) SPS.

Ezután a magas nyomású (5-20 MPa) szinterelés következik, aminek eredményeként jelentősen növelni tudtuk a minta sűrűségét. A folyamat második szakaszában a visszamaradt makropórusok töltődnek fel a folyékony fázisok és szemcsék keverékével, vagy csupán a folyékony fázisokkal. A munkadarabokat az eljárás alatt porba ágyasztuk, amely bórnitridből állt. 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.

3.2.3. Plazmaszinterelés (SPS)

A napjainkban erősen kutatott a plazmaszinterelés (Spark Plasma Sintering, SPS), egyidejű egytengelyű nyomással és pulzáló árammal támogatott szinterelési eljárás (2b. ábra). A módszer alapja, hogy ideiglenesen nagy hőmérsékletű plazma jön létre a portest szemcséi között. Ennek az az oka, hogy nagy elektromos impulzusok hatására a szemcsék között elektromos ívkisülés jön létre, ami különböző effektusokat okoz (szikraplazma, Joule-hő, szikra indukált nyomás, elektromos térdiffúzió). 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.

3.3. Sűrűségmérés

Sűrűségmérésre az Archimedes-i módszert használtuk. Annak függvényében, hogy a próbatest porozitása milyen mértékű, kétféle eljárást alkalmaztunk.

1. kis porozitású (nyílt pórusokat nem tartalmazó) minták esetében a méréskor a mintát egy vékony nikkel drótra helyezzük és felületaktív anyagot tartalmazó desztillált vízbe merítve mérjük a sűrűséget. Ezt követően a mérést megismételjük. Ha a mérendő mintadarab valóban nem tartalmaz nyílt pórusokat, a két érték megegyezik.
2. porózus minták esetében a mérés menete három lépésből tevődik össze. Először „szárazon” megmérjük a minta tömegét. Második lépésben a mintákat 72-100 óráig áztatásnak vetjük alá, a fentebb említett folyadékban, annak érdekében, hogy pórusaik kellőképp telítődjenek folyadékkal. Ekkor ismét folyadékba mártva, megmérjük a sűrűségüket. A harmadik lépésben a próbatestek mérése előtt felületükről felitatásra kerül a folyadék. Az így kapott sűrűségérték értelemszerűen kisebb lesz, mint az előzőleg mért értékek, így érdemes elkülöníteni a valódi és látszólagos sűrűség értékeket.

3.4. Szerkezeti vizsgálatok

3.4.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A szekunder elektronok és a visszaszórt elektronok a pásztázó elektronmikroszkópiában (Scanning Electron Microscopy, SEM) használhatók képalkotásra. A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) (3a. ábra) esetében egy igen vékony, mágneses lencsékkel fókuszált elektronnyalábbal pásztázzuk végig a vizsgálandó anyag felületét, és a visszaverődött jeleket detektorokkal gyűjtjük össze. A detektorba jutó elektronok számával arányos intenzitású képet pásztázással jelenítjük meg egy képernyőn. A SEM vákuumban

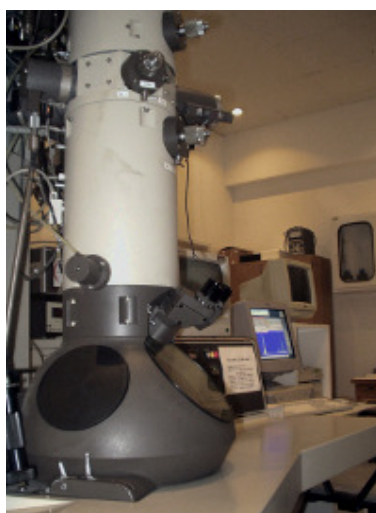
működik, így egyrészt megakadályozható a minta szennyeződése, másrészt az elektronsugár sem ütközik akadályokba. A jó minőségű képhez elengedhetetlen a lencsehibák csökkentése, és a külső (elektromágneses, mechanikai) zavarok kiküszöbölése. Vizsgálatainkhoz LEO 1540 XB típusú berendezést használtunk.

3.4.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM, HREM)

A rugalmas kölcsönhatásokban résztvevő elektronok segítségével elektrondiffrakció (SAED) és elektronmikroszkópos leképezés valósítható meg. A transzmisszió elektronmikroszkóp (Transmission Electron Microscope, TEM) lehetővé teszi az atomi szintű megfigyeléseket és a különböző anyagok szerkezetéről alkotott képek kialakítását (3b,c. ábra). A vizsgálatokhoz 200 keV-on működő CM-20 (pontfelbontása 0,3 nm) (3b. ábra) és a 300 keV-on működő JEOL-3010 (pontfelbontása 0,17 nm) (3c. ábra) elektronmikroszkópokat használtunk.



a)



b)



c)

3. ábra. Elektronmikroszkópok. a) SEM, b) TEM és c) HREM.

A TEM esetében, csak nagyon vékony (néhány tíz nanométer vastag) anyagot tudunk vizsgálni. Ehhez a mintát úgynevezett vékonyítással kellett előkészíteni. A vékonyítás első lépése a minta előkészítése mechanikai csiszolással (50 μm vastagságig). A második lépés az ionsugaras maratás a minta kilyukasztásáig. Ehhez ionsugaras vékonyítást használtunk 1keV-tól 10keV-ig, és gyorsított Ar^+ ionsugárral bombáztuk a minta felületét.

3.4.3. Energiadiszerziós spektrum (EDS)

Az elektronok által keltett karakterisztikus röntgensugárzást felhasználó analitikai módszer, az EDS a röntgenfotonokat energiadiszerzív röntgen detektorral gyűjti össze. Az EDS spektrum a detektorral felfogott fotonok számát mutatja azok energiájának függvényében. Az általunk használt Ge detektorral felszerelt CM-20 elektronmikroszkóp esetében az analizálható terület mérete 20 nm és 80 μm átmérő között volt változtatható. A módszer érzékenysége 10^{-16} g anyagnak felelt meg a besugárzott területben. A kvantitatív analízis pontossága koncentrációfüggő, de a fő komponensekre 1-2 % volt.

3.4.4. Röntgen diffraktométer (XRD)

A röntgen diffrakció (X-ray Diffraction, XRD) vizsgálat (4. ábra) alapja, hogy a röntgen sugár, azaz egy elektromágneses sugárzás kristályos anyagon történt kölcsönhatásával létrejött, szórt sugárzás detektálásával nyerhetünk információt a kristályszerkezetéről. A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. Kinematikus közelítést alkalmazva (csak rugalmas, egyszeres szórás, síkhullámok) a Bragg-egyenlet írja le, hogy a besugárzási irányhoz (k_0) képest milyen 2θ szögben kapjuk a szórt sugárzás intenzitás maximumait, a kristály atomjairól visszaverődő hullám interferenciájának következtében, (4a. ábra):

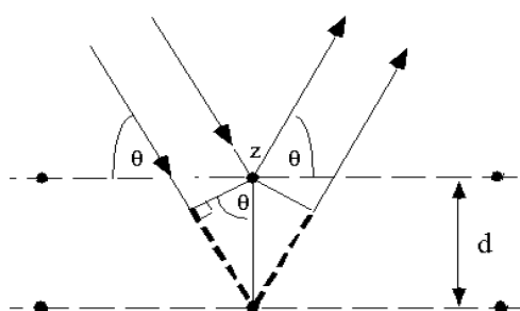
$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

ahol, n egész szám (a gyakorlatban értéke 1), λ a röntgensugárzás hullámhossza (L→K átmenetnek megfelelő CuK α -nak: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), d a rácssíktávolság, és θ a Bragg-szög.

Amikor pormintát vizsgálunk, ami nagyszámú, véletlenszerűen elhelyezkedő krisztallitból áll, akkor a minta körül megmérjük a szórt sugárzás intenzitáseloszlását a 2θ függvényében (pordiffrakció). Mivel a polikristályos minta esetén a kristályszemcsék véletlenszerű irányítása miatt minden lehetséges rácssík előfordul, ezért a kristályszerkezetnek megfelelő összes reflexió megjelenik a pordiffraktogramon. A kristályrácot jellemző d_{hkl} rácssíktávolságoknak megfelelő 2θ szögeknél kapjuk az intenzitás-maximumokat. A polikristályos minták krisztallitjainak karakterisztikus mérete kiszámítható a Scherrer egyenlettel:

$$L_c = k\lambda / (\beta \cos(\theta))$$

ahol, k a részecskealakra jellemző állandó ($k = 0,89$), λ a röntgen hullámhossza (CuK α -nak $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β a csúcs félértékszélessége (FWHM) radiánban és θ a Bragg-szög.



a)



b)

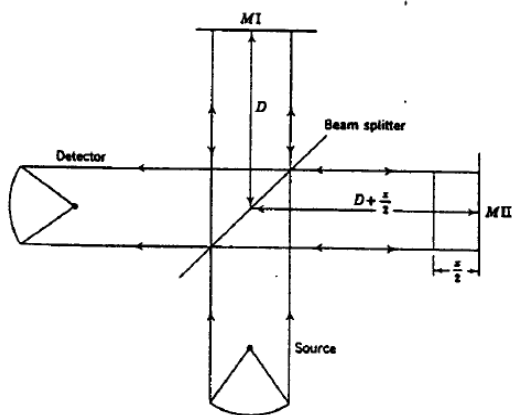
4. ábra. Röntgen diffraktométer. a) működési elve, b) Bruker AXS D8 típusú berendezés.

3.4.5. Fourier transzformált infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az optikai spektroszkópia lényege a fényintenzitás meghatározása a frekvencia függvényében, azaz polikromatikus fény felbontása. A mintával kölcsönhatásba került fény spektrális eloszlása különbözni fog a beeső fénytől; az eltérésből következtetünk a minta jellemzőire.

A Fourier transzformált infravörös spektroszkópia (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FTIR) alapja egy Michelson interferométer (5a. ábra), amely a beeső fényt két sugárra bontja. Az egyik álló a másik egy mozgó tükörről verődik vissza. A mért jel a fényintenzitás a két tükör közti optikai útkülönbség függvényében $I(x)$. A spektrum ennek a jelnek a Fourier-transzformáltja:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx$$



a)



b)

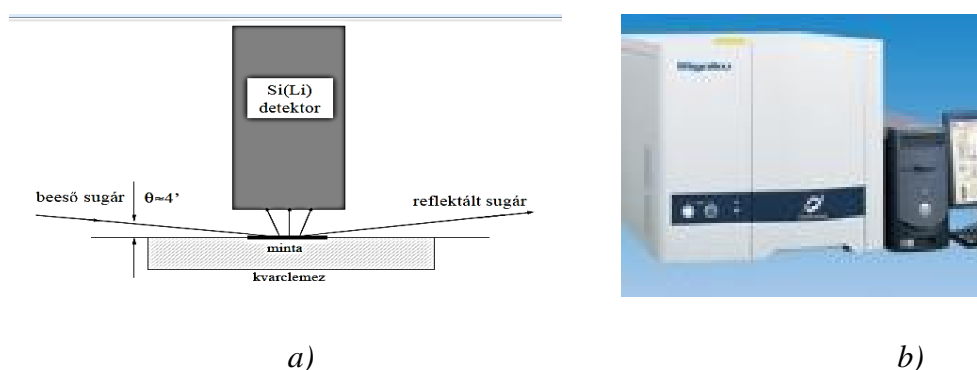
5. ábra. FTIR a) Michelson interferométer, FTIR berendezés.

A vizsgálatokat egy Varian Scimitar FTIR spektrométer segítségével és a rajta lévő széles sávú MCT detektorral végeztük (5b. ábra). Az Attenuated Total Reflection (ATR) technológiát egy gyémánt optikai elemmel felszerelt 'Golden Gate' ATR segítségével alkalmaztuk, a minták elemzéséhez Varian Resolution Pro 4.0 software-csomagra volt szükség.

3.4.6. Totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria (TXRF)

A totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria (TXRF) egy olyan multieleemes módszer, mely alkalmas mikro- és nyomanalízisre folyadék és szilárdfázisú mintákból egyaránt.

A TXRF módszer lehetővé teszi igen kis tömegű minták megbízható elemösszetétel-meghatározását nano- és piko gramm tartományban szerves és szervetlen mátrixban egyaránt (6. ábra). Ez a kísérleti elrendezés azzal az előnnyel jár, hogy a minta vékony rétegének köszönhetően a mátrixeffektus gyakorlatilag elhanyagolhatóvá vált, ugyanakkor a minta atomjainak gerjesztésében mind az elsődleges, mind pedig a reflektált röntgenfotonok is részt vettek. További előnyt jelent, hogy a „felesleges”, a mintával kölcsönhatásba nem lépett primer röntgenfotonok nem jutnak a detektorba, így a jel/háttér arány jelentősen megnő a klasszikus elrendezésű XRF berendezésekhez viszonyítva. Az általunk használt TXRF berendezés 50 KV feszültséggel és 20 mA, KETEK detektor FWHM= 160 eV, 5.9 keV-nál működött. Genie 2000 ADC/MCA P programot használtunk a kiértékeléshez.



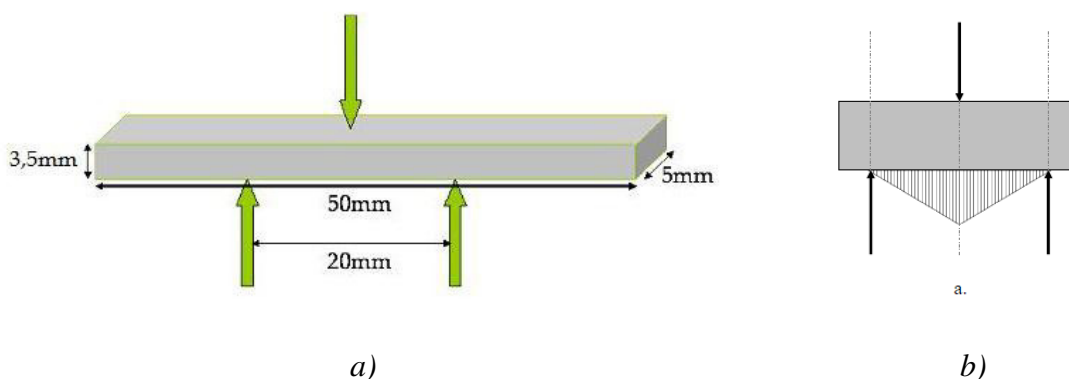
6. ábra. TXRF a) sematikus felépítése, b) reális berendezés.

3.5. Mechanikai vizsgálatok

A hajlítószilárdság, a törést okozó maximális hajlítófeszültség. A fémekkel ellentétben, kerámiák esetében a szilárdság jellemzésére a hajlítószilárdság különböző értékeit használják. A vizsgálatot megelőzően a próbatestek felületét gyémánt köszörűkorongon simára csiszoltuk. A megmunkálás a felületi hibák megszüntetését célozza, amelyek döntő módon befolyásolnák a mért hajlítószilárdság értékét. A felületi hibák kiküszöbölése lehetővé teszi, hogy az anyagokra jellemző tulajdonságokat mérjük, ezáltal összehasonlíthatóvá válnak a különböző próbatesteken mért hajlítószilárdsági értékek. Ennek a gyakorlati megvalósításához a csiszolással kisebb, mint 5 μm -es felületi érdességet kell elérni.

3.5.1. Hárompontos szilárdságmérés

A hárompontos hajlítószilárdság vizsgálatok a 7. ábrán látható módon a próbatesteket két ponton alátámasztjuk, míg felülről egy pontban alkalmazzuk a terhelést. A 7a. ábrán feltüntetett geometriai jellemzők az ENV 843-6:200x hajlítószilárdságra vonatkozó szabvány szerint előírt méretek.



7. ábra. Hárompontos hajlítószilárdság mérés. a) elrendezés vázlatos ábrázolása, b) mechanikai feszültségnek a próbatest mentén történő eloszlása

A hárompontos hajlítószilárdság mérések esetében a mért értékek közötti különbséget a mechanikai feszültségnek a próbatest mentén történő eloszlása adja, amely a 7b. ábra szerint alakul. A hajlítószilárdság fenti módszerekkel történő meghatározása egyszerű és költséghatékony módszer, ugyanakkor figyelembe kell venni a mérethatás okozta

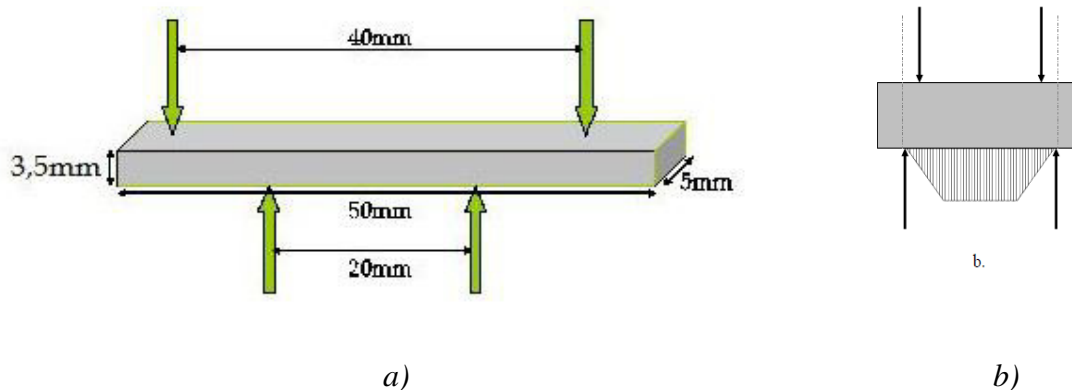
különbségeket. Ennek következtében egy nagyobb próbatest esetében a hajlítószilárdság kisebb lehet a fenti módszerekkel mért jellemző értéknél, annak köszönhetően, hogy a nagyobb mintákban nagyobb valószínűséggel vannak jelen véletlenszerű hibák (repedések) az anyagban, amik lényegesen csökkentik a hajlítószilárdság értékét. A hajlítószilárdság kiszámítása, a már korábban említett ENV 843-6: 200x szabványban feltüntetett képlet alapján történik

$$R_{h3} = \frac{3F_{\max} L_s}{2BW^2}$$

ahol, $F_{\max}$: a mért maximális erő, L_s a támaszköz, W a próbatest szélessége, B a próbatest vastagsága.

3.5.2. Négypontos szilárdságmérés

A négypontos hajlítószilárdság mérés esetében a próbatest alsó állásban ismét két ponton kap alátámasztást, míg felülről szintén két ponton keresztül terheljük a 8a. ábrán látható mérési geometria szerint. A négypontos hajlítószilárdság mérések esetében a mért értékek közötti különbséget a mechanikai feszültségnek a próbatest mentén történő eloszlása adja, amely a 8b. ábra szerint alakul.



8. ábra Négypontos hajlítószilárdság mérés. a) elrendezés vázlatos ábrázolása, b) mechanikai feszültségnek eloszlása a próbatest mentén

A négypontos R_{h4} hajlítószilárdság:

$$R_{h4} = \frac{4F_{\max} L_s}{2BW^2}$$

ahol, $F_{\max}$ a mért maximális erő, L_s a támaszköz, W a próbatest szélessége, B a próbatest vastagsága.

A maximális húzófeszültség hárompontos hajlítás esetében a terhelés pontjában az alátámasztási oldalon ébred, mely a próbatest hossza mentén lineárisan csökken, annak mindkét vége felé, majd az alátámasztási pontokban nullára redukálódik, szemben a négypontos mérésekkel, ahol a maximális húzófeszültség a próbatest két terhelési pontja között konstans értéket vesz fel, majd az alátámasztási pontok felé haladva lineárisan

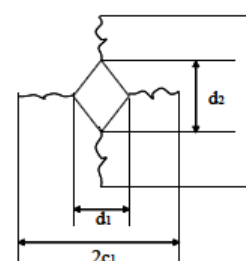
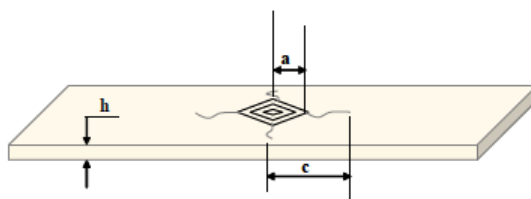
csökken. Ebből adódóan a két módszerrel mért hajlítószilárdság értékek között eltérések mutatkozhatnak. A Si_3N_4 próbatesteken mért 3 pontos hajlítószilárdság értéke tipikusan 900 MPa körüli érték, míg négyponthoz vizsgálatokból jellemzően kisebb, (~700 MPa) hajlítószilárdság értékeket kapunk.

3.5.3. Keménységmérés (HV)

Az egyik legelterjedtebb anyagvizsgálati módszer, melynek segítségével a számszerűsíthető anyagtulajdonság szoros kapcsolatban áll számos, a felhasználás szempontjából fontos anyagjellemzővel. A mérés kis térfogatú anyagon is elvégezhető, egyszerű és gyors, ugyanakkor minimális előkészítési munkát igényel.



a)



b)

9. ábra. Keménységmérés. a) Vickers keménységmérő, b) a próbatest és a létrejött repedés geometriája a mért geometriai jellemzők.

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 mérés első lépéseként Vickers lenyomatot készítünk a minta két, egymással párhuzamos felületének egyikén. A terhelés hatására a gúla alakú lenyomat sarkaiból repedések indulnak ki, melyek hosszaival együtt lemérjük a lenyomat geometriai jellemzőit: d_1 és d_2 lenyomatátlók, $2c_1$ és $2c_2$ teljes repedéshosszak.

Terheléskor a Vickers lenyomat sarkaiban egy ún. egyensúlyi repedéshossz alakul ki, mely az adott anyagra jellemző érték és amelynek nagyságát az anyag mikroszerkezete mellett befolyásolhatja a lenyomat készítés előtti feszültségállapot; illetve a minta felületi megmunkáltsága is. A repedéshossz mérés pontossága a mérés során alkalmazott berendezéstől és a mérési eljárástól függ, ami legtöbbször optikai vagy pásztázó elektronmikroszkóp alkalmazásával történik.

3.5.4. Rugalmassági modulusz (E)

A rugalmassági- vagy más néven Young-modulus egy anyagra jellemző állandó, mely az adott anyag ridegségéről (merevségéről) szolgáltat információt. A rugalmasság lineáris modelljében a Hooke-törvény értelmében a fajlagos alakváltozás (ϵ) egyenesen arányos az

őt létrehozó mechanikai feszültséggel (σ), az arányossági tényező pedig éppen a rugalmassági modulus (E):

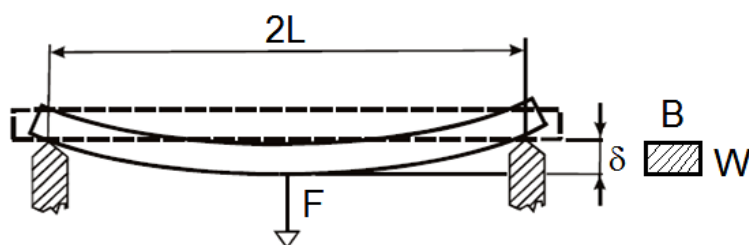
$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

A leggyakrabban alkalmazott nyújtási kísérletek során a Young moduluszt a következő egyszerű összefüggéssel határozhatjuk meg:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0},$$

ahol, E a Young modulus, F a mintára ható erő, A_0 a minta eredeti keresztmetszete, ΔL a hosszváltozás mértéke, míg L_0 a minta eredeti hossza.

Kerámia minták esetében gyakran alkalmazzák, az úgynevezett hajlítási modulus meghatározást. Ebben az esetben hárompontos hajlítószilárdság mérésekhez hasonlóan a hasáb alakú mintát két ponton szimmetrikusan alátámasztjuk, majd középen terhelést alkalmazunk, ahogy a 10a. ábra mutatja. Az alkalmazott terhelés függvényében mérjük a minta elhajlásának mértékét.



a)



b)

10. ábra. Rugalmassági modulusz mérés. a) Két oldalon alátámasztott, középen terhelt rúd elhajlása, b) a méréshez használt berendezés.

A hajlításos mérési eljárás esetében a Young moduluszt a következő összefüggés adja meg:

$$\sigma = \frac{3LF}{Bh^2} \quad \text{és} \quad \varepsilon = \frac{h\delta}{L^2} \quad \text{azaz} \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{3FL^3}{BW^3\delta},$$

ahol, F a terhelő erő, B a minta szélessége, W a minta magassága, L a fix alátámasztási pontok közötti távolság fele, δ a minta elhajlásának mértéke a középpontban. Az általunk használt berendezés típusa Instron 1112.

3.5.5. Szívósságmérés (K_{IC})

A szívósság a hibák terjedéséhez szükséges külső feszültséget jellemzi (ami töréshez vezethet). A szívósságot (K_{IC}) a Griffiths egyenlet definiálja:

$$\sigma = \frac{K_{IC} \cdot g}{\sqrt{c}}$$

ahol, σ a hiba tovaterjedéséhez szükséges feszültség, g a hiba alakjától függő paraméter, c a hiba jellemző mérete. Többféle eljárást dolgoztak ki a szívósság meghatározására. Az egyik ilyen módszer alapja, hogy a Vickers lenyomat sarkai feszültséggyűjtő helyek, ezért innen

repedések indulnak ki. A repedések hosszából különféle közelítő formulákkal kiszámolható a szívósság.

3.6. Tribológiai vizsgálatok

A tribológiai vizsgálatokat a CSM Instrument 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 kopási tényező, k meghatározásához használt összefüggés:

$$k = \frac{W}{L \cdot F_N} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right]$$

ahol, W a kikopott keresztmetszet, L a megtett út hossza, F_N az alkalmazott normálirányú terhelőerő. A kopásnyomok vizsgálata kétdimenziós profilométer segítségével történt. A kopási mechanizmus tisztázása érdekében a kopásnyomokat egy próbatest esetében scanning elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk meg. A minták keménységét, 1 és 5N terhelőerő alkalmazásával mértük. A lenyomatokról optikai mikroszkópos felvételeket is készítettünk.

3.7. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria során a potenciált megfelelő polarizációs sebességgel lineárisan változtatjuk ($v / \text{V.s}^{-1}$) és az áramjelet mérjük. A potenciálhatárokat, azaz, hogy mekkora a kezdő- és végpotenciál magunk választjuk meg a mérendő rendszer tulajdonságainak ismeretében. Amikor egy bizonyos potenciálhoz érünk, akkor megváltoztatjuk a polarizáció irányát, és újra a kezdeti potenciál felé haladunk. Ha az elektrolitoldatunk elektrokémiai aktív (oxidálható vagy redukálható) összetevőt tartalmaz, akkor potenciálváltoztatás hatására töltésátlépés (elektronátlépés) játszódhat le. A redoxirendszert annak standard, formális illetve egyensúlyi potenciálja jellemzi. A megjelenő két csúcsot katódos, illetve anódos csúcsnak nevezzük. A katódos csúcsnál folyó reakció a redukció, azaz az elektronfelvétel (ekkor kapunk katódos áramot, ami negatív áram), az anódos csúcsnál pedig az oxidáció zajlik (pozitív áram).

3.8. Elektromos mérések

Az egyenáramú vezetőképesség meghatározásához négyponos ellenállásmérést alkalmaztunk 10 $\text{M}\Omega$ méréshatárú, nagy impedanciájú multiméter (Agilent34970A) segítségével. A kerámia nanokompozitokhoz készített elektromos kontaktusok nagy ellenállással bírnak, ellenben a négyponos 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 gözöltünk fel vákuum kamrában. Az aranyrétegre ezüstszemcse-tartalmú vezető ragasztót vittünk fel, melyre száradás után lágyforrasztásos technikával rögzítettük az elektromos vezetékeket.

4. Anyagtudományi alkalmazásokra kifejlesztett Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok

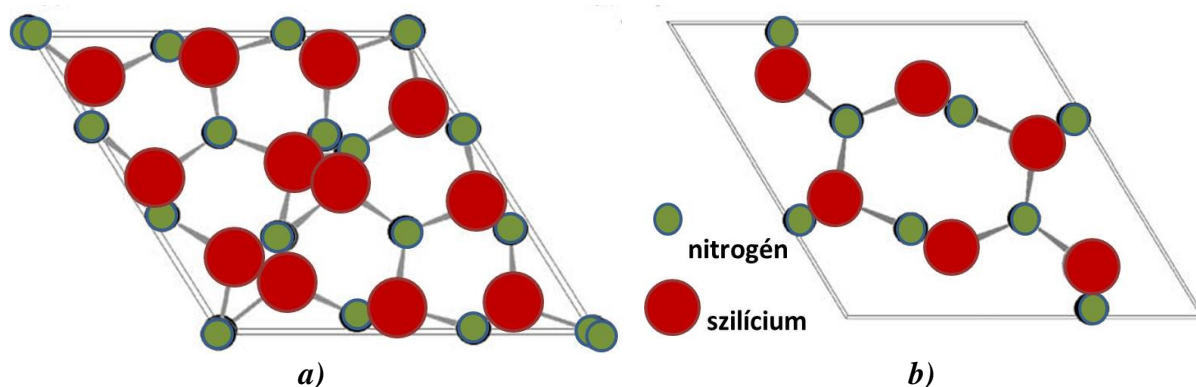
4.1. Bevezető

A műszaki kerámiák felhasználása az utóbbi néhány évtizedben terjedt el, míg a hagyományos kerámiák már évezredek óta ismertek. A kerámia anyagok összetétele, szerkezete és tulajdonságai közötti kapcsolatrendszer feltárása lehetővé tette a különféle műszaki alkalmazások igényeire szabott anyagok előállítását [1]. Ennek köszönhetően napjainkban a kerámiák már számos területen előnyben részesülnek fémes anyagokkal szemben.

A kerámia anyagok általában kis sűrűséggel, magas olvadásponttal rendelkeznek, kémiaiilag stabilak és hőállóak [2]. Az atomok ionos (pl. Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO), kovalens kötéssel (pl. Si_3N_4 , SiC) alkotnak főleg oxid, nitrid, borid, vagy karbid vegyületeket. Ezen kívül megkülönböztethetünk kristályos, valamint amorf fázisú kerámiákat. Jellemző mechanikai tulajdonságaik közé tartozik a nagy keménység, kopásállóság, nagy nyomószilárdság, hajlítószilárdság, de hátránya, főleg a képlékeny fémekkel szemben a ridegség [2]. A kerámiák általában rossz elektromos- és hővezetők. A változatos tulajdonságok biztosítják a kerámiák széleskörű alkalmazását. Megtalálható köztük félvezető, szupravezető, jó dielektrikum, valamint biokompatibilis tulajdonsággal rendelkező anyag is [1,2]. A kerámiák előnye, hogy az előállítási paraméterek és szerkezet változtatásával, adalékolással különböző tulajdonságú anyagokat tudunk létrehozni. Az egyik legismertebb kerámia a szilíciumnitrid (Si_3N_4). A szilíciumnitridek kiváló hőszokkállósággal és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek [3]. Hajlítási szilárdsága eléri a 800-900 MPa-t, keménysége 15-18 GPa-t, magas hőmérsékleten 1100-1200°C-ig is megmaradnak a tulajdonságai. A Si_3N_4 kerámiákat elterjedten alkalmazzák vágólapkaként fémek megmunkálására, csapágyak anyagaként, biokompatibilis implantátumként [4-6].

4.2. Si_3N_4 szerkezeti tulajdonságai

A szilíciumnitridnek (Si_3N_4) két kristályos módosulata elterjedten ismert és kutatott. A 11. ábra ismerteti az α - Si_3N_4 és β - Si_3N_4 fázisok sematikus vázlatát. Mindkét szerkezet tetraéderekből épül fel, ami középen egy szilícium atomot, és a sarkakban négy nitrogén atomot tartalmaz. Az α és β fázis kristályszerkezete hexagonális. Rácsparaméterei eltérőek (α - Si_3N_4 esetében $a = b = 7.818\text{\AA}$, $c = 5.591\text{\AA}$ és β - Si_3N_4 esetében $a = b = 7.608\text{\AA}$, $c = 2.911\text{\AA}$ [7]), a hossz tengely (c -tengely) mentén az α -fázis egységcellája kétszerese a β -fázisnak [7].



11. ábra. A szilíciumnitrid [001] sík sematikus ábrája. a) α - Si_3N_4 , b) β - Si_3N_4 [8].

Az α - Si_3N_4 ekvixiális felépítésű. Ellenben a β - Si_3N_4 hosszúkás, tű alakú és kevésbé kemény, mint az α - Si_3N_4 . Rúdszerű alakja miatt az anyagban a repedésterjedés gátja lehet, ezáltal a β - Si_3N_4 -et tartalmazó anyag nagyobb szívósságú, mint a csak α - Si_3N_4 -et tartalmazó kerámia. Az α és β fázis abban is hasonlít, hogy a Si atomok egy része Al-mal, míg az N atomok egy része O-el helyettesíthetők, ezt az anyagot SiAlON-nak hívják [8].

Az $\alpha \rightarrow \beta$ átalakulás egy sokat kutatott átalakulás, hiszen ettől az átalakulástól várták a kutatók a Si_3N_4 ridegségének javulását és szívósságának növekedését. Az előzetes kutatások szerint az átalakulás jellege nem függ a szinterelési adalék mennyiségétől [9].

Kuzjukevics és Ishizaki körülbelül 1750°C -on mérték ki az $\alpha \rightarrow \beta$ átalakulást, α - Si_3N_4 szinterelésénél, ahol 3, 5 és 7% YAlO_3 -t használtak szinterelési segédanyagként.

Yang és mtsai. [10] azt találták, hogy a teljes átalakulás megtörténik a szinterelés során már 1700°C környékén a különböző összetételű szinterelési segédanyagok felhasználásakor (2,5% Y_2O_3 +1,0% Al_2O_3 , 5,0% Y_2O_3 +2,0% Al_2O_3 és 10,0% Y_2O_3 +4,0% Al_2O_3), amelyet korábban *Lee és mtsai.* már alkalmaztak [11]. *Descamps és mtsai.* hasonló eredményeket értek el különböző mennyiségű, de ugyanazon adalékanyag rendszer esetén [12]. *Hampshire és Jack* kiszámolták a fázisátalakulás aktiválási energiáját folyadék jelenlétében és 405 kJ.mol^{-1} közeli értéket kaptak, amely közel van a Si-N kötés energiájához (435 kJ.mol^{-1}) [13]. *Suematsu és mtsai.* 500 kJ.mol^{-1} aktiválási energiát mértek a fázis átalakulás jellemzésekor Y_2O_3 és MgO szinterelési adalékok jelenlétében [14]. Amikor a fázis átalakulást a kompaktálás (sűrűség növekedése) vagy szemcsenövekedés kíséri -ilyen a szilíciumnitrid szinterelési folyamata- főleg a sok párhuzamosan végbemenő folyamat miatt nem könnyű feladat az aktiválási energia meghatározása. A közelmúltban azt is kimutatták, hogy az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás könnyebben végbemegy kis adalékanyag tartalom mellett is, amennyiben ún. sokk általi konszolidációs módszert alkalmazták. *Akashi és Sawaoka* kimutatta, hogy az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás megtörténhet, akár a sokk általi konszolidálás útján is [15]. Egy későbbi munkában, *Hirai és Kondo* azt is kimutatták, hogy az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás során, nagy tisztaságú, nanoméretű porból kiindulva a β -fázis képződése már 1227°C -on befejeződött, 46 GPa sokk nyomás alkalmazása esetén [16]. Végül, *Turner és mtsai* kimutatták, hogy, bár a hideg sokk konszolidáció mikroszkopikus hibákat indukált az α -por részecskéiben, a fázis átalakulás már 1500°C allatti hőmérsékleteken is megfigyelhető az utóhőkezelés során [17]. Ebben az esetben, a fázis átalakulás becsülhető aktiválási energiája 154 és 286 kJ.mol^{-1} között van, ami sokkal alacsonyabb, mint a korábban közölt értékek. Ez arra utal, hogy az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás mechanizmusa valószínűleg eltér a sokk konszolidáció és a folyékony fázisban végbemenő oldat-precipitáció esetén.

4.3. Si_3N_4 alapú nanokompozitok

4.3.1 Nanokompozitok

A nanokompozitok fellelhetők a természetes biológiai rendszerekben, így a csontban és a növényekben is, mégis csak 20-25 éve beszélhetünk kerámia nanokompozitokról, amióta *Roy* [18] és *Komarneni* [19] publikációiban, mint egy új anyagmegnevezés bevezetésre került. Az évek során, a nanokompozit anyagok általános meghatározása jelentősen bővült ahhoz, hogy magába foglalja egyre több és sokféle rendszer, így az egy-dimenziós, két-dimenziós, háromdimenziós és amorf anyagokat, amelyek lényegesen különböző komponensekből tevődnek össze és a nanométeres skálán képeznek keveréket [20]. A szerves/szervetlen anyagokból álló nanokompozitok különleges tulajdonságaik révén a gyorsan fejlődő kutatási területek egyik csoportját képezik.

Az anyagok szerkezeti méret-jellemzőinek csökkentésével jelentősen megnövelhetjük a felület/határ atomi arányát. A felület/határ energiák lényegében meghatározzák a szilárd anyag tulajdonságait. A határfelületek lehetővé teszik az anyagi inhomogenitások jelenlétét, amelyek jelentősen befolyásolják a nanokompozitok mechanikai és termikus tulajdonságait. Az anyagok szelektív összekeverésével és szabályozott morfológia biztosításával, nagy határfelületű és különleges tulajdonságú nanokompozitokat hozhatunk létre.

A nanokompozit anyagok tulajdonságai nemcsak az összetevők kiinduló tulajdonságaiktól függenek, hanem az előállítási folyamat során kialakuló morfológiától és a nanokompozit mátrix-adalék határfelületi jelenségektől is.

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

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

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

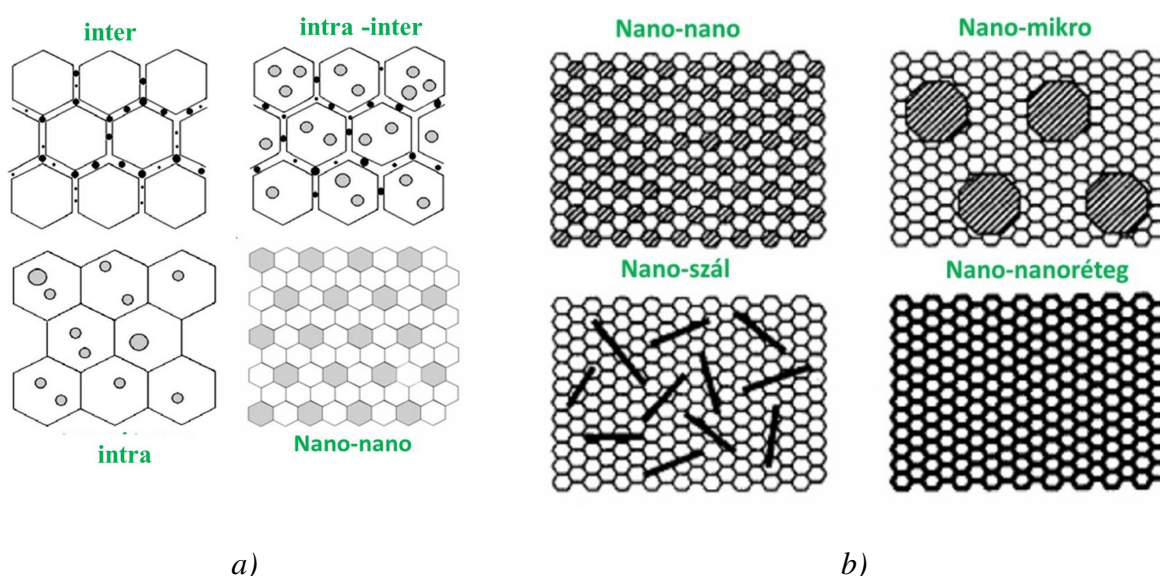
4.3.2. Kerámia nanokompozitok

A kerámia nanokompozitoktól általában azt várjuk el, hogy a diszperz, erősítő fázis hozzáadásával feljavítható az alpmátrix makroszkópikus mechanikai, elektromos, termikus vagy éppen tribológiai tulajdonsága. Az évek során több szerkezeti és funkcionális kerámia nanokompozit fejlesztésének lépéseit és tulajdonságait ismerhett meg [23]. Főleg olyan anyagrendszereket vizsgáltak, melyekben a mátrix szemcsemérete mikrométeres (Al_2O_3 , Si_3N_4 és MgO), a diszperz (vagy erősítő) fázisé (leginkább SiC) pedig nanométeres tartományba esik. A különböző eredményeket összevetve a mechanikai tulajdonságok közül a szilárdság az esetek többségében határozottan emelkedett, míg a szívósság és a kopásellenállás is javult kis mértékben a diszperz fázis mátrixba vitele után [23].

Niihara [20] nevéhez fűződik a szerkezeti kerámia nanokompozitok osztályozási koncepciójának megalkotása. A „Niihara modell” szerinti osztályozásban az erősítőfázis, a nanoméretű erősítő fázis, elhelyezkedhet a mátrix szemcséinek belsejében (intra-típus), a szemcsehatárokon (inter-típus), vagy vegyesen (intra/inter-típus) (12a. ábra). A kerámia nanokompozitok Niihara féle felosztását a mai napig elfogadják és használják, de ezzel egyidőben más kutatók (pld. Mukherjee [21]) már újabb felosztást is javasoltak. Mukherjee

felosztása alapján a kerámia mátrix nanoméretű fázisból és különféle dimenziójú (és morfológiájú) erősítő fázisból tevődik össze. Mukherjee felosztásában (12b. ábra) a kerámia mátrix tehát nanoméretű, amiben az erősítő fázis lehet nanoszemcsés (nano-nano), mikronos méretű (nano-mikro), szálal (nano-szálal), vagy alkothat nanorétegeket (nano-nanoréteg).

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



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

4.3.3. Si_3N_4 / MWCNT nanokompozitok

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

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

A kiváló mechanikai, elektromos és termikus tulajdonsággal rendelkező szén nanocsövek (CNT) kerámiamátrixhoz való adalékolásukkal új lehetőségeket jelentenek, feljavított

mechanikai és funkcionális tulajdonságokkal rendelkező kerámia nanokompozitok előállítására [31].

Magas hőmérsékletű alkalmazásokra például, a CNT kiváló termikus vezetőképességgel bír. A CNT-k kerámiamátrixba való beépítésével még alacsony térfogathányad esetében is, megfelelő hővezetőképességű nanokompozitot hoztak létre, amellyel csökkenthető az üzemi hőmérséklet és javulhat a hősokkellenállás [32]. Az ilyen nanokompozitokat katalizátorok, hidrogéntárolók, üzemanyagcella elektródok, szuperkondenzátorok és ultraszűrő membránok anyagaiként alkalmazhatók.

A világon elsőként állítottunk elő Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitot [S1].

Az elmúlt évtizedben több kutatócsoport fejlesztett ki Si_3N_4 kerámia/szén nanocső kompozitokat, és számos szerző számolt be feljavított mechanikai és funkcionális tulajdonságokról a monolitikus kerámával összehasonlításban [33, 34].

4.4. Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok előállítása

Tatami és mtsai Si_3N_4 kompozitot állítottak elő golyósmalomban, etanolban történő diszpergálással és melegsajtolással [34, 35]. Nagytisztaságú Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN és TiO_2 porokat használtak fel a kerámiamátrix készítéséhez. 60 nm átmérőjű és 6 μm hosszú többfalú szén nanocsövet (MWCNT) adagoltak a porkeverékhez és etanolt használtak diszpergálószernek. 0-12m% MWCNT-t és szerves kötőanyagot (a préselési segédanyagot) adagoltak a porkeverékhez. A diszpergálást és keverést golyósmalomban végezték, 110 ford/perc-en 48 órán át, 5mm-es, SiAlON golyókkal. A granulátumot először egytengelyű sajtolással 50 MPa-n, majd a hideg izosztatikus sajtolással 200 MPa-n préselték. A szerves kötőanyagot 500°C-on 3 óra hőntartással nitrogén áramban (4 liter/perc) égették ki. A mintákat 1700, 1750 és 1800°C-os hőmérsékleten, 2 órán, 0,9 MPa nitrogénnyomással gáznyomású szinterelő (GPS) kemencében szinterelték. Nagyobb sűrűség eléréséhez, a gáznyomással szinterelt mintákat meleg izosztatikus préseléssel (HIP) 1700°C-on 1 órán át 100 MPa nitrogénben szinterelték.

Ebben a tanulmányban, nagy sűrűségű, elektromos vezetőképességgel bíró, és a kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkező MWCNT-t tartalmazó Si_3N_4 nanokompozitokat állítottak elő. A kompozitok jó elektromos vezetőképességgel (30 S/m a GPS-el, majd HIP-el, és 79 S/m HP, melegsajtolással előállított minták) rendelkeztek, ugyanakkor magas volt a szilárdság és szívósság is. A szinterelés után pórusmentes MWCNT-t tartalmazó mikroszerkezet alakult ki. Nagy mennyiségű MWCNT adalékolása vagy Y_2O_3 és Al_2O_3 használata a MWCNT-k kiégéséhez vagy SiC képződéséhez vezetett és kisebb sűrűségű minták jöttek létre. Az elektromosan vezető Si_3N_4 nanokompozitot várhatóan nagy teljesítményű statikus-elektromosságmentes csapágyak anyagaként alkalmazzák.

Pasupuleti és mtsai Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitot készítettek malmozással és melegsajtolással [27]. 90 m% α - Si_3N_4 , 6 m% Al_2O_3 , 4 m%- Y_2O_3 és 1 m% ZrO_2 szinterelési adalékot használtak kompozit minták előállítására. A Si_3N_4 /MWCNT kompozitokat 1m% katalizátormentes, ívkisüléssel növesztett MWCNT hozzáadásával állították elő és szinterelték. A mintákat egytengelyű melegsajtolással, nitrogén atmoszférában 1750°C-on 1 órán át, 30MPa nyomással állították elő. Megállapították, hogy MWCNT adagolással, kisebb szemcsemérettel, de hegyesebb szemcsékkel jellemzett szövetszerkezet keletkezett.

Az MWCNT adalék nem befolyásolta lényegesen a szinterelést. A keménység kismértékben csökkent, de nagymértékű a szívósság növekedése a MWCNT adagolás következtében. A Si_3N_4 /MWCNT kompozitok a klasszikus szívóssági viselkedést mutatták, egy élesen emelkedő repedés növekedési ellenállást és plató kialakulását a repedés hossza mentén. A szívóssági mechanizmus egyik jeleként, a repedési utak terjedésével a

mikroszerkezetben jól látható repedés-elhajlások alakultak ki. A törési felületek az MWCNT-k jelenlétét mutatták, így jelezve a MWCNT-k repedésáthidaló és száلكihúzó szívvóssági mechanizmusait. A melegsajtolás körülményei lehetővé tették az MWCNT egy jó részének megmaradását, és így nőtt a szívósság és egyértelmű szívóssági effektusok jellemezték a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitot.

Corral és mtsai az SWCNT (egyfalú szén nanocsövek) hatását vizsgálták a plazmaszintereléssel előállított Si_3N_4 elektromos és termikus tulajdonságaira nézve [36]. Az összes nanokompozit és monolitikus mintát koloid módszerrel diszpergálták, majd a porkeveréket 90m% Si_3N_4 és 10 m% szinterelés adalék (Y_2O_3 , MgO és Al_2O_3)- alkalmaztak, kereskedelmi forgalomban kapható SWCNT porral (1-, 2- és 6t%) keverték össze.

A plazmaszinterelést a nanokompozitok előállításához 5000A maximális pulzáló áram és 10V maximális pulzus feszültség mellett végezték el. 12ms be és 2 ms ki áramimpulzusokkal és $200^\circ\text{Cmin}^{-1}$ fűtési sebességgel szintereltek. Optikai pirométerrel követték a hőmérsékletet a szérszám felületén. A külső nyomást 25 kN-ra állították miközben a porokat grafit fóliával bélelt grafit szérszám belsejében fűtötték, ahhoz, hogy megakadályozzák a felületi reakciókat a por és a szérszám belső fala között. A szinterelés 10^{-2} Torr vákuumban történt.

Megfigyelték, hogy 2t% SWCNT adalék használatával, a szobahőmérsékleti hővezetés 62%-al csökken a monolitikus kerámiához képest és 6t% SWCNTs alkalmazásával a szigetelő kerámiából egy fémes elektromos vezető nanokompozitot (92 S/m) hoztak létre.

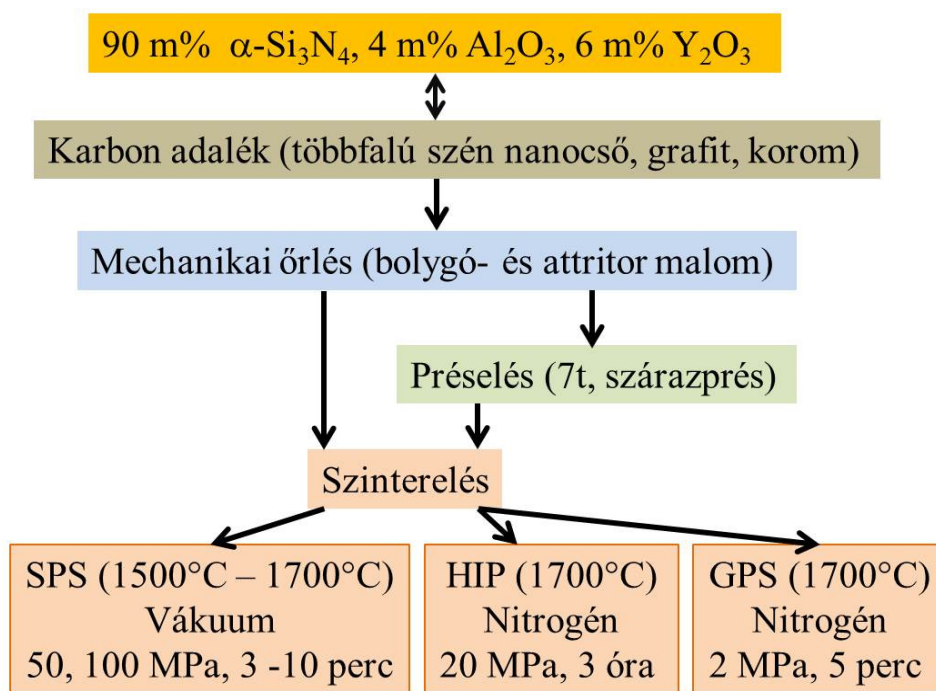
Azt találták, hogy a nanokompozitok szinterelődését gátolta a növekvő SWCNT koncentráció, azonban az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulást nem. A plazmaszinterelés után, Raman spektroszkópia segítségével bizonyították az SWCNT megmaradását a nanokompozit szerkezetben. Eredményeik azt mutatták, hogy SWCNT adagolásával hatékonyan növelhető az elektromos vezetőképesség, viszont csökken a Si_3N_4 hővezetőképessége a növekvő elektromos transzport és az SWCNT-ken termikusan szóródó fononok hatása miatt.

Gonzales-Julian és mtsai szintén a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítását tanulmányozták plazmaszinterelés segítségével [37]. Nanokompozitok esetében a Si_3N_4 mátrix 0.9-8.6t% MWCNT-t tartalmazott. A kémiai párologtatással létrehozott MWCNT átmérője 30 nm, hossza 1–5 μm volt. Szinterelési adalékként 2 m% Al_2O_3 -t és 5 m% Y_2O_3 -t használtak. A plazmaszinterelést 1585°C -os hőmérsékleten, 5 perc-es hőntartással, vákuumban (6 Pa), 50 MPa nyomás alkalmazásával végezték.

Félvezető és fémes-szerű mechanizmusok közötti egyensúlyi állapotot figyeltek meg, amely a hőmérséklettől és a MWCNT-től függött. A fémes-típusú vezetés a nanocsövek palástján történő töltéstranszportokkal kapcsolható össze, míg a félvezető jelleg a „hopping” elektronok ugrálásán alapul a nanocső-nanocső kontaktusok és a nanocsövek fémes domainként (vezető-szigetekként) viselkedő belső hibahelyei között. Amikor az MWCNT hálózat közel van a perkolációs küszöbhez (0.9 t% kompozit), a nanocsövek közötti „hopping” vagy alagút mechanizmus válik a töltéstranszport szabályozó tényezőjévé. Ha ez a koncentráció meghaladta a nanocsöveken belüli hibahelyek vezetési hozzájárulását, akkor a „hopping” vezetés lesz a meghatározó.

A saját $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozit előállítási módszerünk a sematikus (13. ábrán) látható. A nanokompozitok kiindulási porkeverékei azonosak voltak: 90 m% Si_3N_4 (Ube, SN-ESP), 4 m% Al_2O_3 (Alcoa, A16) és 6 m% Y_2O_3 (HC Starck, C). A porkeverékekhez 1-10m% kARBONT (por formájában) adtunk hozzá. Így, többfalú szén nanocsövet (MWCNT, 8-10 nm átmérő, 10-20 μm hosszúság, Szegedi Egyetemen készült [38]), kormot (Taurus Korom, N330, átlagos részecskeméret 50-100 nm), grafitot (Aldrich, szintetikus, átlagos részecskeméret 1-2 μm) kevertünk a mátrix és a szinterelési segédanyagokhoz. A karbon nanofázisokat tartalmazó porkeveréket etanolban bolygómalomban 3 órát, vagy az adalék

nanofázisok hatékonyabb diszpergálása érdekében attritor malomban, etanolban (egyes esetekben desztillált vízben) több órán keresztül (1, 3 vagy 5 óra) őröltük. Bolygómalomban való őrlés esetén az egyes porkeveréket (óránként megszakítva az őrlést) ultrahangos módszerrel (10 perc, 7000W) is kezeltük, a nanofázisok jobb diszpergálása érdekében. Az őrlés után a porkeveréket 150 μm -es lyúkú műanyag hálón átszittaltuk. A mintákat szárazon 220 MPa-on préseltük és 3,5x5x50mm mintahasábokat alakítottunk ki. A következő lépésben a szinterelés következett, amelyet különféle módszerekkel végeztünk el (GPS, HIP, SPS) (13. ábra) [S1, S2, S3, S4, S5]. A gáznymású 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 esetében nem végeztünk száraz előpréseléseket, hanem a karbon nanofázisokat tartalmazó porkeverékeket szintereltük és a korongmintákat a minősítő mérésekhez szabvány méretűre vágtuk.



13. ábra. Si_3N_4 alapú kompozitok előállításának lépései

4.5. Si_3N_4 / MWCNT szerkezeti tulajdonságai

4.5.1. Bolygómalomban előállított Si_3N_4 alapú nanokompozit szerkezete

A bolygómalommal őrölt és GPS vagy HIP módszerrel 100%-os szinterelt monolitikus kerámia esetében korábbi méréseink 3.1 - 3.3 g/cm^3 sűrűséget mutattak [S1, S4, S6, S7]. A hozzáadott bármilyen karbon adalék (korom, grafit, MWCNT) jelentősen csökkenti a szinterelés sebességét. Megfigyeltük, hogy a nanokompozitok relatív sűrűségei GPS szintereléssel, 1 - 10m% grafit tartalomnál 91.6% - 78.3% között, 1 - 10m% korom tartalomnál 93.3% - 65.4%, míg 1 - 5m% MWCNT adalékolásával 90.5% - 72.2% közötti értékeket adott (1. Táblázat). A GPS szinterelt minták relatív sűrűségeinek összehasonlításából, azt a következtetést lehet levonni, hogy azonos szintű adalékolás mellett a szén nanocsövet tartalmazó nanokompozitok esetében csökken legjobban a szinterelés sebessége. Lényegében a HIP szinterelt minták esetében is ugyanez a

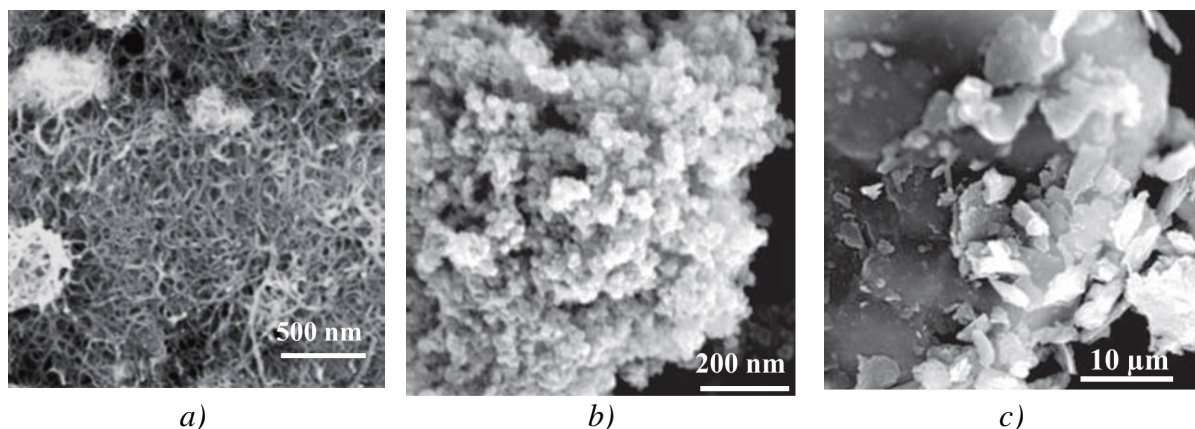
megállapítás fogalmazható meg. A HIP szinterelt minták relatív sűrűségei, 1 - 10m% grafit tartalomnál 96.3% - 77.5% között, 1 - 10m% korom tartalomnál 96.9% - 65.5%, míg 1 - 5m% MWCNT adalékolásával 91.7% - 68% közötti értékeket adott (1. Táblázat).

A szinterelési sebességének csökkentésére az a kézenfekvő magyarázat, hogy feltételezhetően a hozzáadott karbon nanorészecskék beékelődnek a kerámiarészecskék közé és így a szemcseközihatárok kialakulását és a szemcsék összenövését is gátolják.

1. Táblázat. A karbon nanorészecskék hozzáadása a mátrixhoz jelentősen csökkenti a GPS vagy a HIP szinterelés sebességét.

	GPS minták sűrűség adatai (g/cm ³)			HIP minták sűrűség adatai (g/cm ³)		
Karbon adalék	grafit	korom	MWCNT	grafit	korom	MWCNT
1 m%	2.840	2.893	2.807	3.178	3.198	3.028
3 m%	-	-	2.653	-	-	2.752
5 m%	2.742	2.381	2.240	2.723	2.410	2.245
10 m%	2.429	2.029	-	2.558	2.163	-

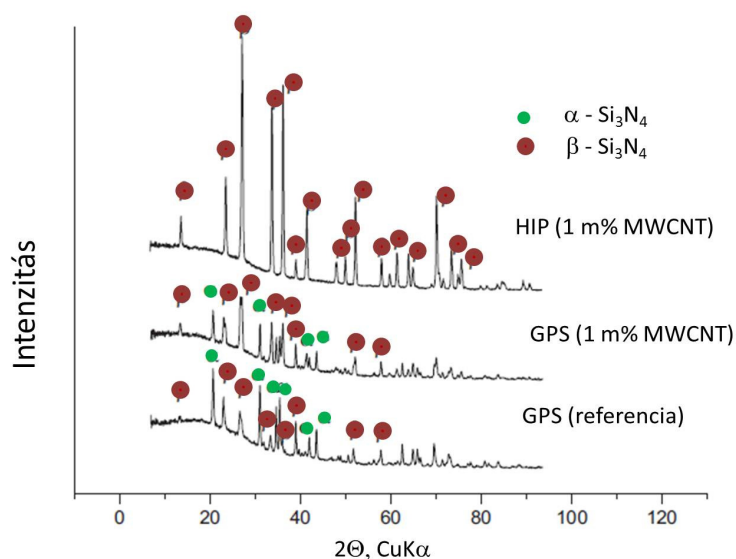
A szinterelés hajtóereje a kerámia szemcsék felületi energiájának csökkenése, ezért elfogadható a szinterelési folyamat végén a sebesség csökkenése. A nanokompozitok esetében, abból lehet kiindulni, hogy minél nagyobb a kerámia szemcsék felületének lefedettsége, annál erősebb a szinterelési sebesség csökkenése. A szemcsefelület lefedettsége pedig, az azt beborító fázis mennyiségétől és annak szemcseméretétől függ. Fontos szerep jut a kerámia-kerámia, a karbon-kerámia és a karbon-karbon kötéseknek, amelyek szintén hatással vannak a szinterelési folyamatokra. A mátrixhoz hozzáadott karbon nanofázisok közül kiemelkedik az MWCNT jelentős szinterelési sebesség csökkentő hatása, a grafittal és korommal összehasonlításban is (1. Táblázat).



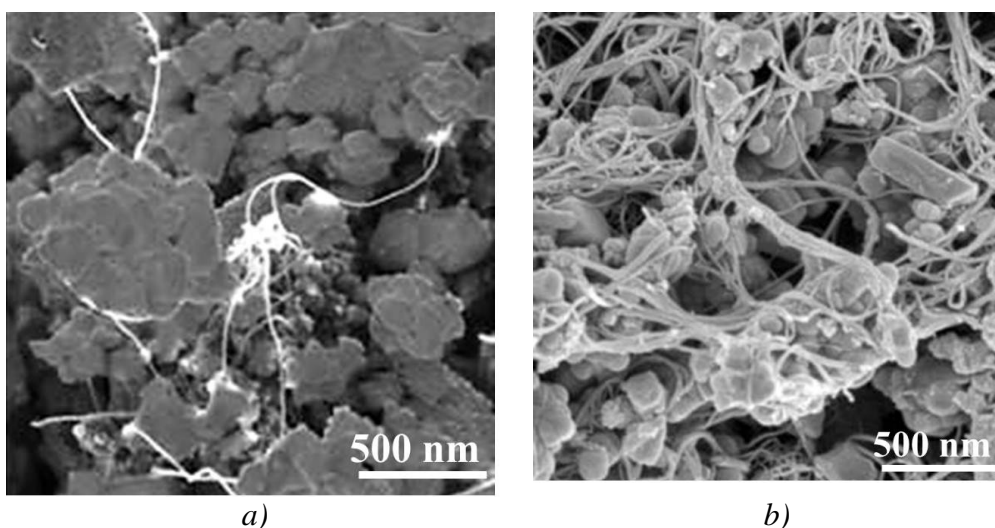
14. ábra. Különböző adalékanyagok SEM felvétele. a) MWCNT, b) korom, c) grafit [S4].

Amennyiben az adaléktartalom 1m%-os, viszonylag kis sűrűségkülönbségek adódtak GPS és HIP minták esetében is. 5m%-os adaléknál viszont már jól látszik a karbon nanofázisok eltérő hatása. A HIP szinterelés minden esetben nagyobb sűrűséget eredményezett és ebben az esetben is jól elkülöníthető a karbonfázisok hatása. A mátrixhoz adagolt karbon nanofázisok, többfalú szén nanocsövek, korom nanoszemcsék és grafit szemcsék morfológiai jellemzői a 14. ábrán figyelhető meg.

A nanokompozitok szerkezeti vizsgálata azt mutatta, hogy az összes $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ kompozit egyik fő fázisa a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS-PDF 33-160) és a másik $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS-PDF 41-360), amint az 15. ábrán megfigyelhető. A kis tartalmú (1m%) adagolásnál még nem látható a karbon (002) csúcsa (2θ) = 26.4-foknál (d_{002} = 0.337 nm).



15. ábra. GPS és HIP szinterelési eljárással előállított $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ kompozitok XRD diffraktogramjai.

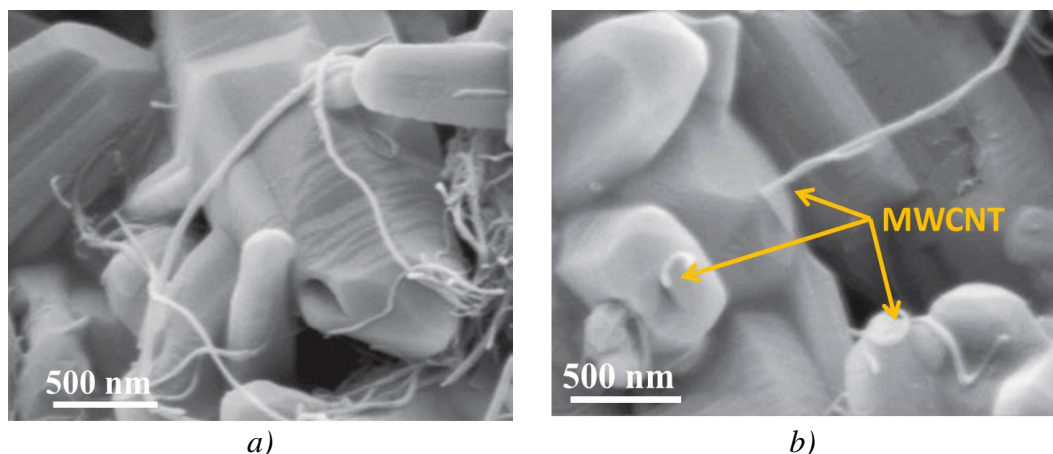


16. ábra. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ SEM felvételei. a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Al_2O_3 , Y_2O_3 porkeverékbe őrléssel és ultrahangos kezeléssel eloszlatott 1 m% MWCNT, b) GPS szinterelt minta [S6].

A GPS referencia MWCNT nélküli minta esetében, szintén az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ és $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázis vonalai láthatók. Azt tapasztaltuk, hogy az MWCNT adagolás segítette (gyorsítja) a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

képződést, a GPS 1m% MWCNT tartalmazó nanokompozit szerkezete α - Si_3N_4 és a referenciához képest β - Si_3N_4 erősebb vonalaiból áll. A HIP szintereléssel előállított nanokompozit esetében csak β - Si_3N_4 fázis vonalai jellemzik a szerkezetet (HIP, 1m% MWCNT). A kiindulási porkeverékben, α - Si_3N_4 , Al_2O_3 , Y_2O_3 örléssel eloszlatott (diszpergált) MWCNT-k pásztázó elektronmikroszkópos felvétele figyelhető meg a 16a. ábrán. A szén nanocső kerámia mátrixba való diszpergálásának egy másik módja egy olyan komplex technológia is lehet, amely a szén nanocsövek in-situ mátrixba való növesztését biztosítja és ily módon a diszpergálási fok is megnőhet. GPS szinterelt 1m% MWCNT-t tartalmazó Si_3N_4 töretfelülete látható a 16b. ábrán. Amint az megfigyelhető, a szinterelés alig történt, ezen a helyen még nem látható a szemcsék nyakképződése sem. A szerkezetet 200-500 nm-es szemcsék alkotják. Az MWCNT-k hálószerű elrendezése megmarad. A szerkezetet α - Si_3N_4 és β - Si_3N_4 szemcsék alkotják, amint a fenti XRD elemzésekből is látható (15. ábra).

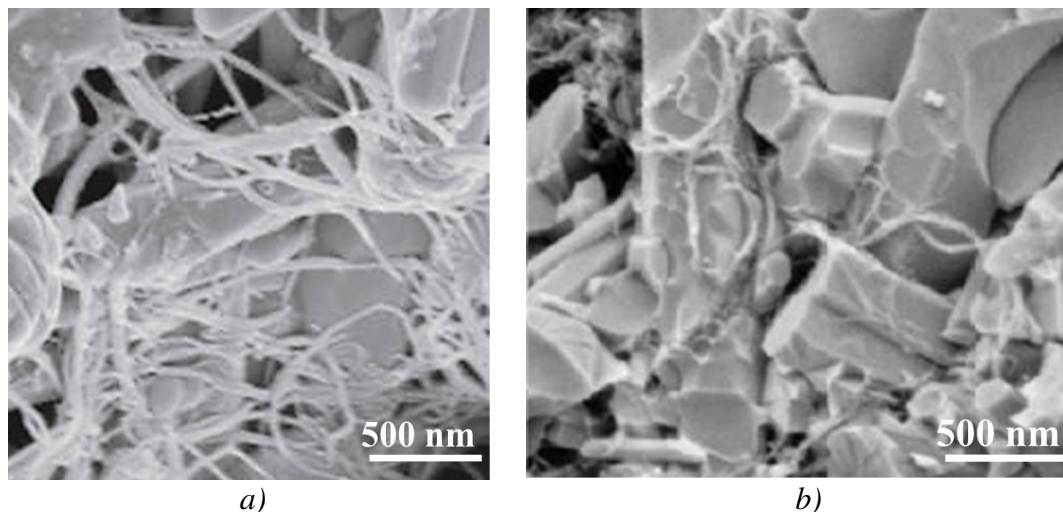
A GPS szinterelt 1m% MWCNT adalékolt Si_3N_4 töretfelületének egy másik jellegzetes részlete figyelhető meg a 17. ábrán. Amint látható, a jól kifejtett β - Si_3N_4 szemcsék (hosszúság 2-5 μm , átmérő 200-700 nm) alakulnak ki a szinterelés során. Az is látható, hogy a folyadékfázisú szinterelés során a szerkezetben maradó MWCNT-k kapcsolatba kerülnek a Si_3N_4 felületével. Megfigyelhetjük a hosszanti és a keresztirányú markereket, amelyek a Si_3N_4 szemcsék növekedését jelzik és az MWCNT jelenlétében még hangsúlyosabban láthatóvá válnak. Némelyik esetben az MWCNT-k beépülnek a Si_3N_4 felületébe is (17a. ábra). A Si_3N_4 szemcsék középtengelye mentén látható MWCNT-k lényegében kristálymagként viselkednek a Si_3N_4 növekedésekor, meghatározzák a Si_3N_4 növekedési irányát (17b. ábra). A hasonló morfológiák kialakulása nem a MWCNT-k beépülését valószínűsítik, hanem feltételezhetően a MWCNT-k hordozóként járulnak hozzá a Si_3N_4 kristályosodásához és növekedéséhez.



17. ábra. GPS szinterelt Si_3N_4 /MWCNT kompozit SEM felvétele. a) 1m% MWCNT-t tartalmazó Si_3N_4 nanokompozit töretfelülete. b) MWCNT beépülése a Si_3N_4 -be [S8].

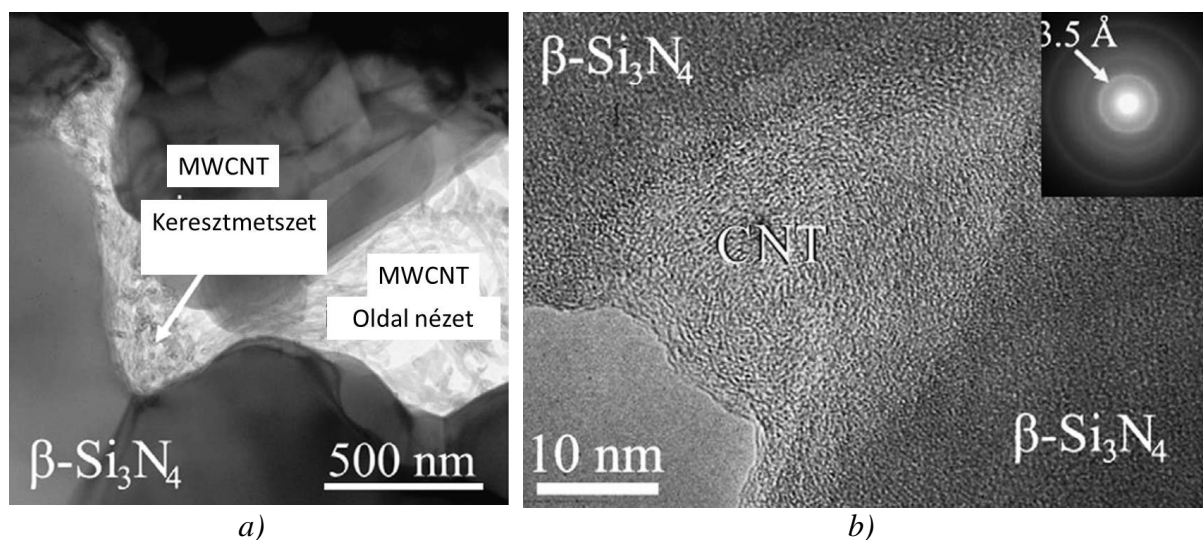
A HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 /1 m% MWCNT nanokompozit töretfelülete a 18-as ábrán látható [S9]. Az 5-7 μm hosszú és 500-700 nm vastagságú β - Si_3N_4 szemcsék valamint az elterjedt MWCNT hálózat figyelhető meg a két jellegzetes nanokompozit 1m% MWCNT és 3m% MWCNT törési felületének SEM felvételén (18a. és 18b. ábra). Mindkét felvételen látható a MWCNT-k megmaradása. A 18a. ábra inkább az MWCNT hálózat átfogóbb megjelenítésére helyez hangsúlyt, míg a 18b. ábra a töretfelület szemcséken áthaladó intra-kristallin jellegére utal. Mindkét esetben porozitásokat tartalmaz a szerkezet.

Nagy β - Si_3N_4 szemcsék alakultak ki a HIP szinterelési folyamat alatt. Bolygómalmozással és ultrahangos kezeléssel egy homogén eloszlású MWCNT hálózat alakítható ki, amely kontaktusban áll a szemcsék felszínével adott helyeken vagy porozitásokban foglal helyet. Éppen ezért, MWCNT hozzáadott kompozit minták nagyobb porozitással és kisebb sűrűséggel rendelkeztek a monolitikus referencia mintával összehasonlításban (1. Táblázat).



18. ábra. HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok SEM felvétele. a) 1m% MWCNT tartalmú Si_3N_4 töretfelület, b) 3m% MWCNT tartalmú Si_3N_4 töretfelülete [S9].

A TEM és HREM felvételek megmutatták, hogy a HIP szinterelt Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitokban a MWCNT-k és a Si_3N_4 szemcsék adott felülete között a töltésátvitelre és a mechanikai feszültségek átadására alkalmas, jó kontaktus alakulhat ki (19. ábra) [S10].

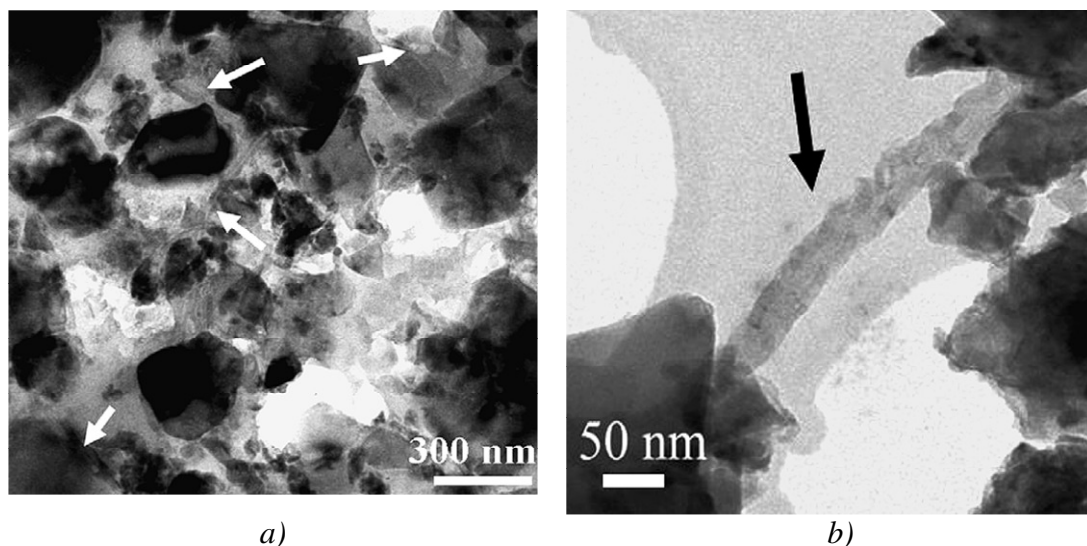


19. ábra. TEM, HREM és SAED felvételek az 1 m% MWCNT-t tartalmazó bolygómalmozással készült Si_3N_4 nanokompozitokról. (a) a kétféle orientációjú MWCNT Si_3N_4 szemcsék közötti porozitásokban. (b) β - Si_3N_4 szemcsék közé beépült MWCNT HREM felvétele. A SAED felvétel is az MWCNT jelenlétét mutatja [S10].

A keresztmetszeti preparációban készült TEM felvétel a Si_3N_4 szemcsék közötti porozitásban keresztmetszeti és oldalnézetben elhelyezkedő MWCNT-et mutatja (19a. ábra). A nagyfelbontású HREM és SAED elektrondiffrakciós ábrán megfigyelhető a $3.5 \text{ \AA}$ reflexió maximum (tipikus grafit vonalak (002)) amely megerősíti az MWCNT jelenlétét a Si_3N_4 szemcsék közötti intergranuláris pozíciókban.

4.5.2. Attritor malomban előállított Si_3N_4 alapú nanokompozit szerkezete

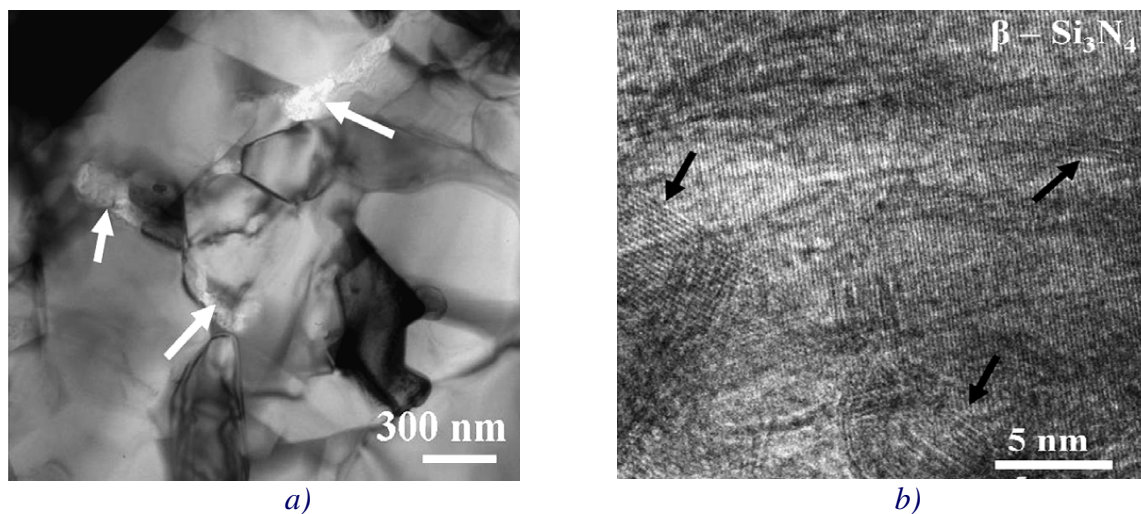
A bolygómalomban készített nanokompozitokhoz hasonlóan a kiindulási porkeverék 90m% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 4m% Al_2O_3 , 6m% Y_2O_3 és 3m% MWCNT-ből állt. A TEM felvételeken jól látható, hogy a nagyhatékonyságú attritor malomban történt 5 órás őrlés után a porkeverék kerámia szemcsék $\sim 200 \text{ nm}$ krisztallit mérettel, és a szemcsék között jól szétoszlatott MWCNT-el jellemezhető (20a. ábra). A szemcsék között több egyedülálló, diszpergált MWCNT látható. Az MWCNT-k átmérője 40-50 nm. Ez a megfigyelés jól egyezik korábbi eredményeinkkel [S9, S11]. A HIP szinterelt Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok szerkezete a 21. és 22. ábrán látható. A kompozit $\sim 300\text{--}400 \text{ nm}$ nagyságú nanokristályos szemcsékből áll. A szén nanocsövek a porozitásokban és a szemcseközi helyeken találhatók (21. ábra). A $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /MWCNT közötti határfelületet HREM segítségével vizsgáltuk. A 21b. ábrán megfigyelhető a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ és MWCNT-k közötti határfelület és kontaktus. A keresztmetszeti TEM felvételeken látható, hogy a szemcseközi helyeken és a porozitásokban lévő nanocsöveknek hasonló az orientációjuk, mint a bolygómalommal létrehozott kompozitok esetében. Keresztmetszeti és oldalnézeti a MWCNT-k pozíciója a porozitásokban (22. ábra). Az eredményeinkkel megegyezően [S12], az irodalomban, ezzel megegyező megfigyelésekről számoltak be egyfalú szén nanocsővel erősített Si_3N_4 nanokompozitok esetében is [36].



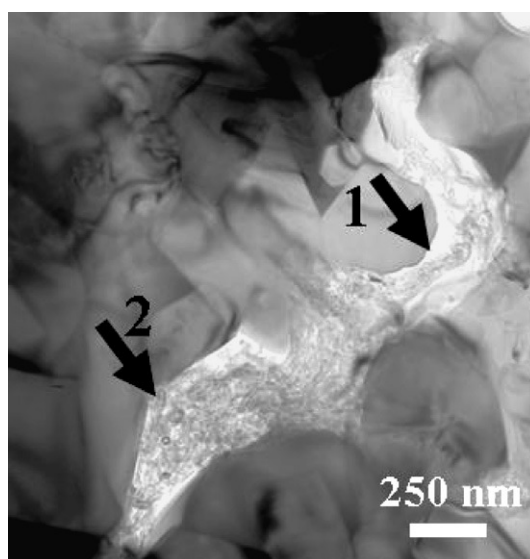
20. ábra. Világos látóterű TEM felvételek a kiinduló 3m% MWCNT-t tartalmazó attritoros malmozással készült porkeverékről. (a) diszpergált MWCNT-k a porszemcsék között (fehér nyilakkal jelölve). (b) 20-25 nm sugár MWCNT részlet (fekete nyillal jelölve).

Megállapítottam, hogy bolygómalmozás esetében $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ nagyságú krisztallitok és $\sim 500 \text{ nm}$ nagyságú porozitások jellemzik a szinterelés utáni szerkezetet. Ezzel összehasonlításban, az attritor malmozással és az azt követő 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 szemcseközi helyeken találhatók. A nanocsövek elhelyezkedése és orientációja független volt az alkalmazott őrlési módszertől, oldalirányú és keresztmetszeti orientációjú nanocsöveket figyeltünk meg a porozitásokban.



21. ábra. Attritor malmozással és HIP szintereléssel előállított $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok TEM felvétele. (a) A $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ szemcsék közötti porozitásokban található MWCNT-k keresztmetszeti világos látóterű TEM felvétele. (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – MWCNT határfelületek HREM felvétele.

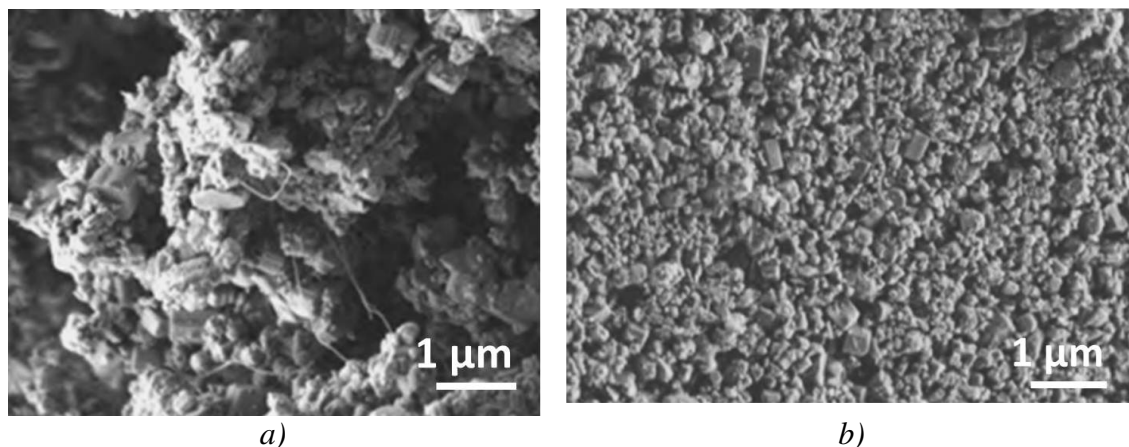


22. ábra. Attritor malmozással és HIP szintereléssel előállított $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok keresztmetszeti TEM felvétele. MWCNT-k (jelölések) a Si_3N_4 szemcsék közötti porozitásokban. 1. MWCNT-k oldalnézetben, 2. MWCNT-k keresztmetszeti elhelyezkedésben.

Az őrlési idő hatásának tanulmányozása első lépésként megvizsgáltuk az attritor malomban, különböző őrlési idővel előállított keverékek morfológiáját. Az 1 és 5 órát őrlött, 3m% MWCNT-t tartalmazó kiinduló porkeverékek morfológiáját a 23. ábrán mutat be. Ahogy a felvételek is látható, a várákosoknak megfelelően, az őrlési idő növelésével

kisebbszemcseméretű és keskenyebb szemcseméret-eloszlással rendelkező porkeverékeket sikerült előállítani. Megvizsgáltuk, a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok fázisösszetételét, az őrlési idő és a szinterelési paraméterek függvényében (24. ábra).

Az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS-PDF 41-0360), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS-PDF 33-1160) és $\text{ZrO}_{1.96}$ (JCPDS-PDF 81-1546, az intenzív őrlésből származó szennyeződés) fő vonalait lehet felismerni.

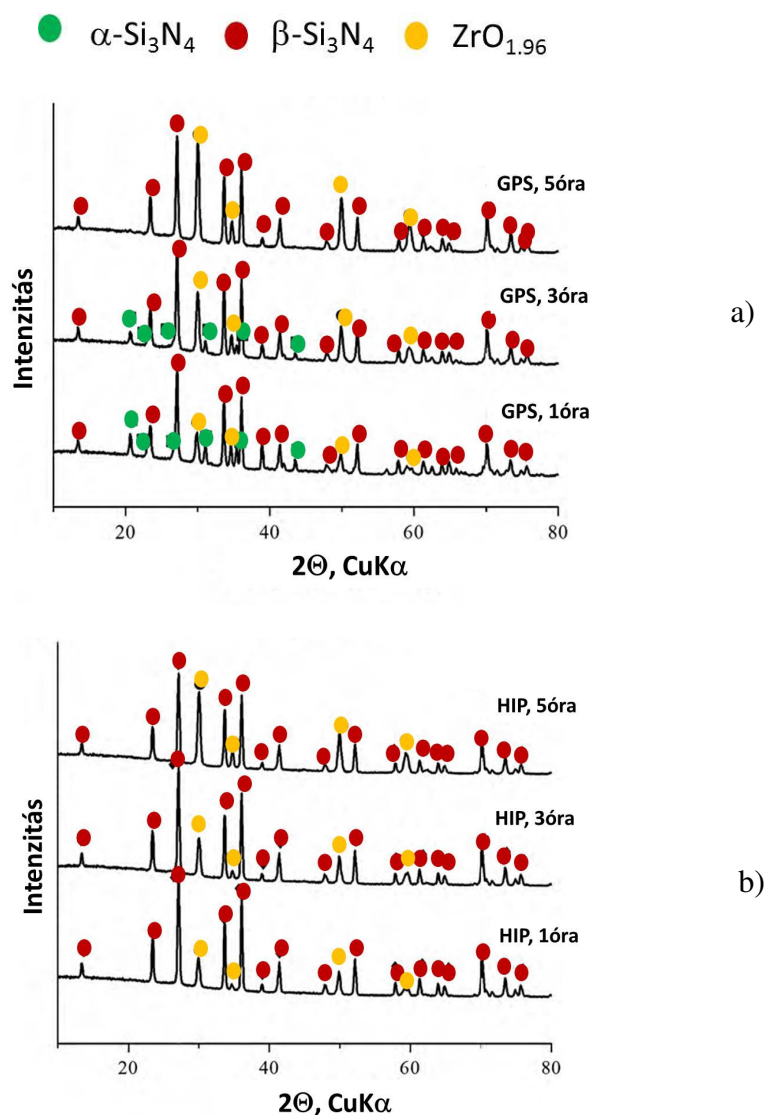


23. ábra. Nagyhatékonyságú attritor malomban őrlött $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok SEM felvételei. a) 1 óra őrlési idő, b) 5 óra őrlési idő [S13].

Abban az esetben, ha a nanokompozitokat 20 MPa nyomáson HIP szintereltük, teljes $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulást figyelhetünk meg minden egyes őrlési idő (1, 3 és 5 óra) esetében (24b. ábra).

Azonban, amennyiben a mintákat 2 MPa nyomáson GPS szintereltük, azt figyeltük meg, hogy az 1 és 3 órát őrlött minták $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ és $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vonalait tartalmazzák (a $\text{ZrO}_{1.96}$ -on kívül). Tehát, az $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ csak részlegesen alakult át $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázissá. A GPS szinterelt mintáknál, csak az 5 órát őrlött porkeverék esetében látható a teljes $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás befejeződése (24a. ábra, GPS, 5 óra). Mivel a szinterelési körülmények minden GPS szinterelt minta esetében ugyanazok, a megfigyelt átalakulást a Si_3N_4 szemcsék őrléssel történt szemcseméret csökkenésének és a szemcsék felületi aktivációjának tudható be. Ezért, a GPS szinterelés (szemben a HIP szintereléssel) hatására az 1, 3 órás őrléssel szemben az 5 óra őrléssel előállított mintánál bekövetkező lényeges mechanikai tulajdonságok javulása [S13] a mátrixban bekövetkező $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulásnak tulajdonítható, ami ebben az esetben (kis szinterelés nyomás, 2 MPa) függ a kiindulási porkeverék szemcseméretétől, és így az őrlési időtől.

Ez az eredmény azt mutatja, hogy a jól ismert őrlési hatások, mint az őrlési idő szemcseméretre, a karbon nanofázisok diszperziójára (és degradációjára) gyakorolt hatása mellett, a szinterelés kinetikájának meghatározásában (pld. a mátrix anyag fázisátalakulásai) is fontos szerepet játszanak, és ezzel befolyásolja a szilíciumnitrid/MWCNT nanokompozit mechanikai tulajdonságait, jól meghatározott szinterelési paraméterek mellett.

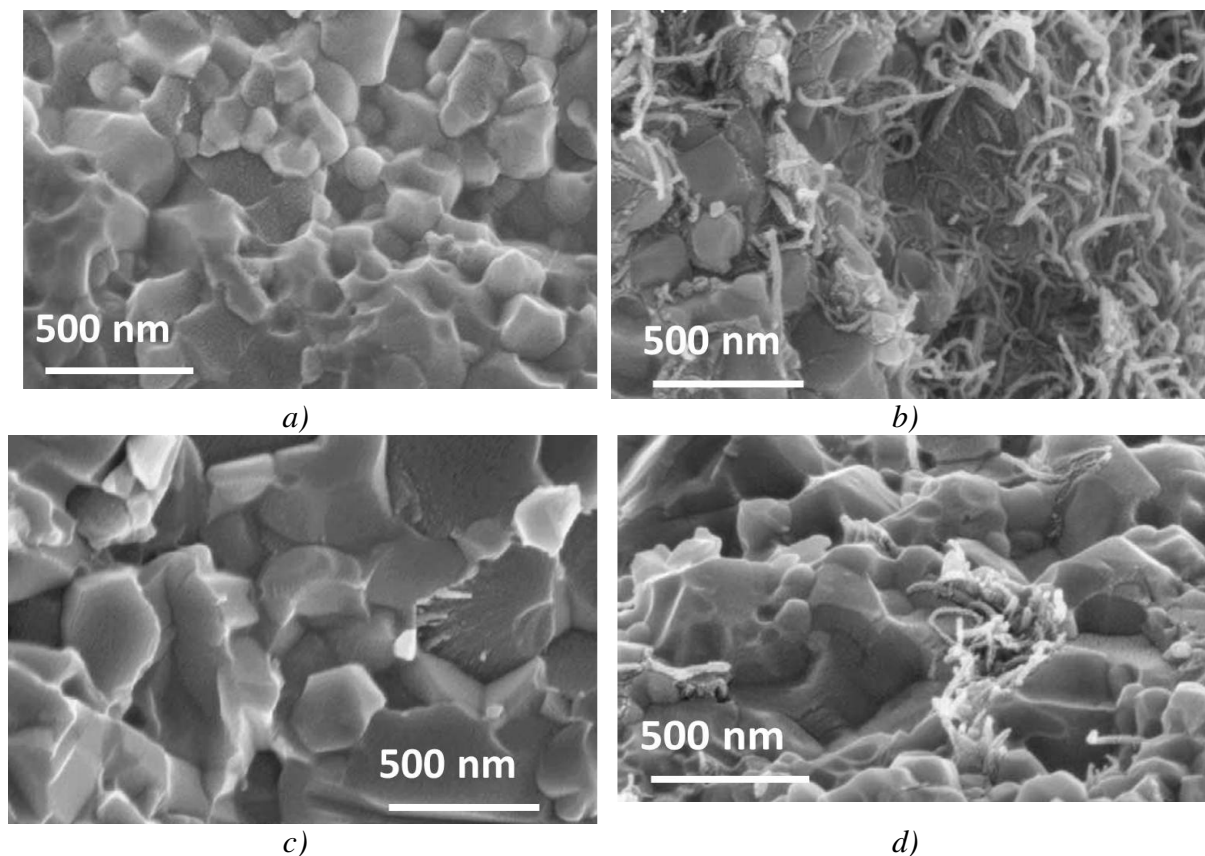


24. ábra. Az őrlési idő és a szinterelés befolyása a szerkezetre. a) GPS szinterelés röntgen diffraktogramjai, b) HIP szinterelés röntgen diffraktogramjai.

4.5.3. Plazmaszintereléssel előállított Si₃N₄ alapú nanokompozit szerkezete

A bolygó vagy attritoros őrléssel előkészített porkeveréket közvetlenül egy $\Phi 10$ mm átmérőjű hengeres karbon présszerszámba helyezzük. A mintákat pulzáló egyenáram (3-20V, 3000-5000A) segítségével fűtöttük 100°C/perc fűtési sebességgel. A hőmérsékletet automatikusan emeltük 600°C-ra 3 perc alatt, és ettől a ponttól optikai pirométerrel ellenőriztük és szabályoztuk. Vákuumban, 50 vagy 100 MPa egytengelyű nyomást alkalmaztunk a szinterelés ciklus kezdetétől a végéig. Rövid hőtartási időket, 3-15 percet választottunk. A hűtési sebesség körülbelül 400°C/perc volt, az 1700-1000°C hőmérséklet-tartományban.

A bolygómalmozott (350 ford/perc, 3 óra, etanolban) (és ultrahangozott, óránként 15 percet, 7000W) és SPS szinterelt 1m% MWCNT-t tartalmazó Si₃N₄ minták töretfelületeit mutatja a 25. ábra.



25. ábra. SPS szinterelt Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok töretfelületeinek SEM felvételei. a) Si_3N_4 monolitikus referencia minta $1500^\circ\text{C}/3\text{perc}/50\text{MPa}$. b) 1m% MWCNT a szemcsék közötti fázisba és szemcsék között $1500^\circ\text{C}/5\text{perc}/100\text{ MPa}$. c) Durva szemcsés Si_3N_4 monolitikus referencia minta, $1650^\circ\text{C}/5\text{perc}/50\text{ MPa}$. d) 1m% MWCNT száلكihúzóást (szívóssági mechanizmus) mutat, $1650^\circ\text{C}/3\text{perc}/50\text{ MPa}$ [S14].

Egy szemcsedurulás figyelhető meg, ha összehasonlítjuk a két referencia minta szerkezetét (25a. és 25c. ábra), amely a dinamikus Oswald mérés által szabályozott és termikusan aktivált, a szemcsék gyors növekedését serkentő folyamatnak tulajdonítható [40]. Amint a 25b. és 25d. ábrán látható a szinterelés után a MWCNT-k még jelen vannak a szerkezetben. A nanocsövek a szemcsék közötti helyeken találhatók és jó a kontaktus a mátrix felülete és a MWCNT-k között. A töretfelületen száلكihúzóások is megfigyelhetők, de legtöbb esetben a MWCNT-k csoportban, nano- és mikrométeres szigetekben vannak jelen a szerkezetben szinterelés után is. Éppen ezért, a nanokompozit minták nagyobb porozitással rendelkeznek, mint a referencia monolitikus minták és az észlelt száلكihúzóások nem elegendőek egy jelentős, szilárdságot növelő mechanizmus megalapozására. Amint a 2. táblázatban is látható a monolitikus referencia minták nagyobb sűrűséggel rendelkeznek, mint az 1m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozitok. A táblázatban megtalálható az attritor malmozással (3-4000 ford/perc, etanol és HNO_3 keveréke, $\text{pH}=3.51$) előkészített 3m% MWCNT-t tartalmazó Si_3N_4 adatai is.

Az attritorozott (AT) mintáknak nagyobb a sűrűsége, mint a a bolygómalmozott (BM) mintáknak, mivel 2-3m% cirkóniumoxidot is tartalmaznak a tárcsák, golyók kopása miatt. A bolygómalmozott és SPS szinterelt minták röntgendiffrakciós szerkezet vizsgálatát a 26. ábrán figyelhetjük meg. Látható, hogy a szinterelési hőmérséklet, hőntartási idő és a

nyomás függvényében különböző (főként α -Si₃N₄ és β -Si₃N₄) fázisok alakulnak ki [S14, S15].

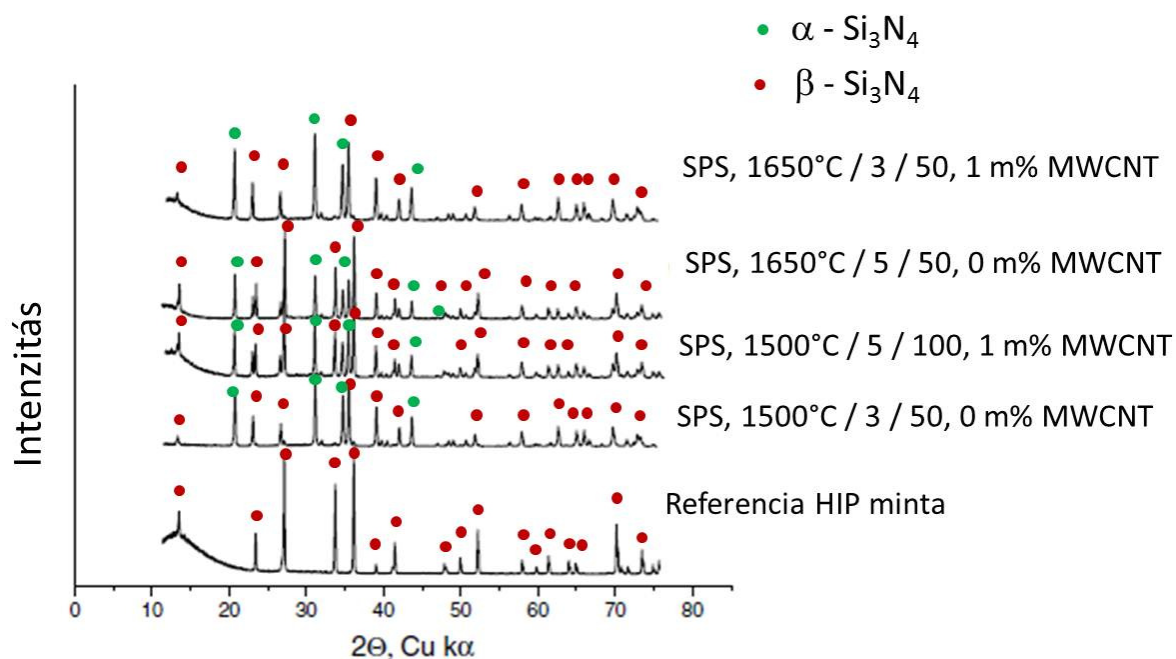
2. Táblázat. SPS szineterelt minták paraméterei [S14, S16].

Kezdeti porkeverék (m %)				Őrlés Bolygó BM Attritor AT	U. H. /savas kezelés	Szinterelési paraméterek	Sűrűség
Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MWCNT	(etanol)	(etanol)	Hőm. (°C) / idő (perc) nyomás (Mpa)	(g/cm ³)
90	4	6	-	3h (BM)	-	1500/3/50	3.23
90	4	6	1	3h (BM)	1h	1500/5/100	3.17
90	4	6	-	3h (BM)	-	1650/5/50	3.24
90	4	6	1	3h (BM)	1h	1650/3/50	3.19
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1500/3/50	3.045
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1500/5/50	3.235
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1500/10/50	3.322
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1600/3/50	3.366
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1600/5/50	3.327
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1600/10/50	3.372
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1700/3/50	3.382
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1700/5/50	3.327
90	4	6	3	5h (AT)	HNO ₃	1700/10/50	3.372

A szinterelt Si₃N₄ referencia minta 1500°C/3perc/50MPa röntgendiffraktogramja az α -Si₃N₄ fő vonalait és kis mennyiségű β -Si₃N₄ mutat. A hőtartási idő 2 percel való növelésével (és nő a nyomás 100 MPa-ig) az 1m% MWCNT-t tartalmazó minta esetében jelentős $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ átalakulás kezdődik meg. A MWCNT-t ekkor épülnek be a Si₃N₄ szemcsék közé vagy szemcsékbe. Magasabb hőmérsékleten, (1650°C/5perc/50MPa) a referenciaminta esetében az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás még tart, de az 1m% Si₃N₄/MWCNT nanokompozitnál a fázisátalakulás késik.

Az attritor malmozott és SPS szineterelt 3m% MWCNT-t tartalmazó Si₃N₄ nanokompozitok töretfelületeiről készült felvételeket mutatja be a 27. ábra. A MWCNT-k minden esetben megőrződtek a szinterelés után, a Si₃N₄ szemcsék átlagos mérete ~500 nm. Bár várható, hogy a szén nanocsövek kevésbé sérültek az SPS folyamat alatt (alacsonyabb hőmérséklet és

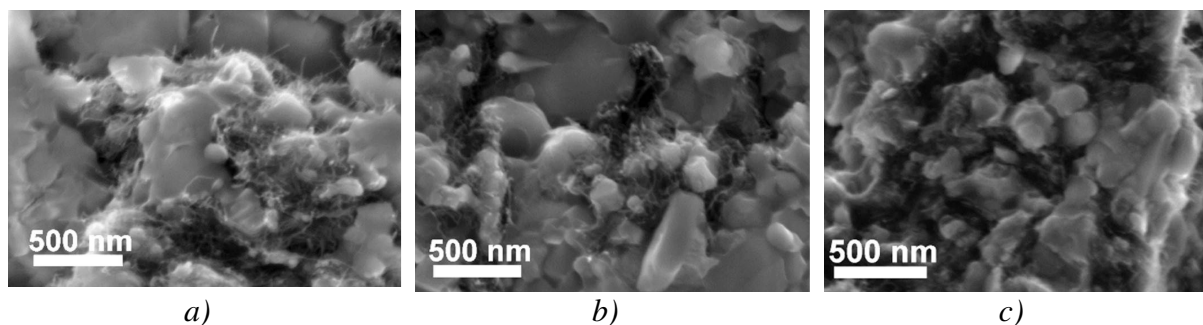
rövidebb hűtési idő, mint a HIP esetében), a SEM mérések nem eléggé meggyőzőek, hogy egyértelműen bizonyítsák ezt. Mindazonáltal a SEM felvételek fontos információkat adnak a karbon nanoszerkezetek kerámia mátrixban való eloszlásáról. A SEM felvételeken látható, hogy minden minta esetében a MWCNT-k elsősorban a szemcsközi helyeken és bizonyos esetekben a szemcsékbe beépülve találhatók (27. ábra).

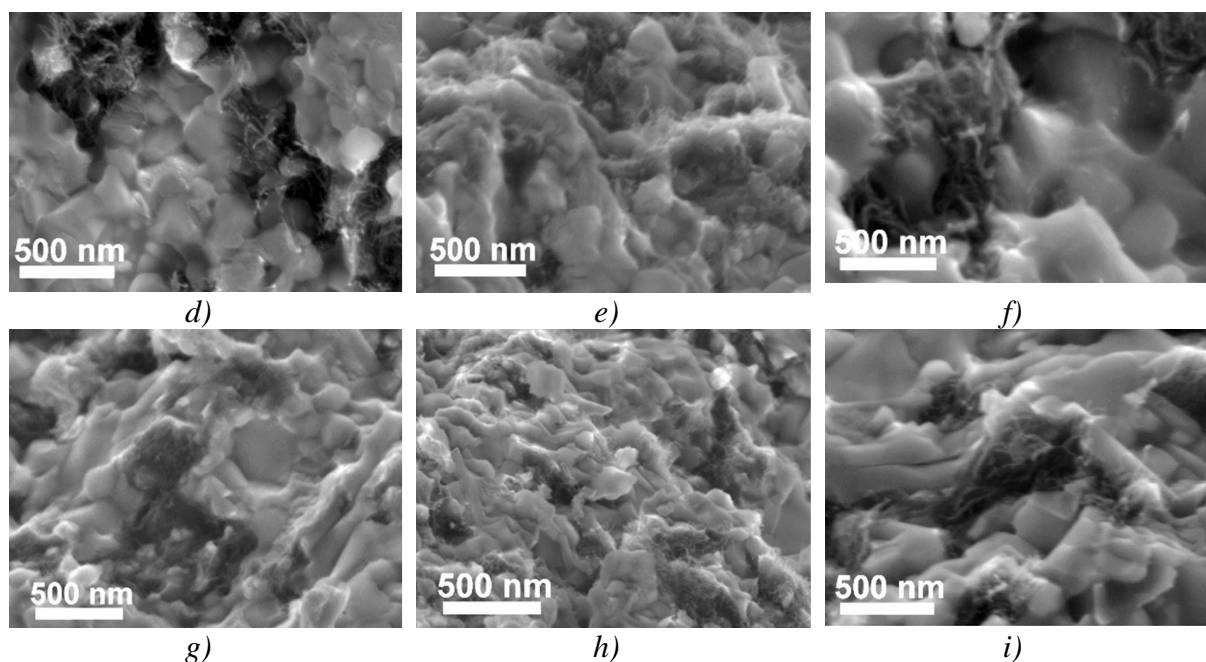


26. ábra. SPS szinterelt Si_3N_4 referencia és $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozit röntgen diffraktogramjai.

A morfológiai különbségek minimálisak az 1500-1600°C-ig szinterelt minták esetében (27. ábra). A rövidebb hűtési idő (3 és 5 perc) 200 nm átlagos Si_3N_4 szemcseméretet eredményezett. Hosszabb hűtési idő (10 perc) szemcsedurvulást mutat, 500 nm-es átlagos szemcseméret jellemzi a töretfelületet (27c. ábra). Az 1500°C-on, azonos nyomás (50 MPa) mellett, a szinterelt minták látszólagos sűrűsége a 3,5 és 10 perc szinterelési idő függvényében folyamatosan emelkedett 3.04g/cm^3 - 3.23g/cm^3 - 3.32g/cm^3 (27a-c. ábra).

1600°C és 1700°C szinterelt minták esetében az 5 perces hűtési idő után kisebb a minták sűrűsége mint a 3 vagy 10 perces hűtési idővel előállított minták esetében. 1600°C-on, 3.36g/cm^3 - 3.32g/cm^3 - 3.37g/cm^3 (27d-f. ábra), míg 1700°C-on 3.38g/cm^3 - 3.32g/cm^3 - 3.37g/cm^3 sűrűségekkel rendelkeznek a minták (27g-i. ábra).

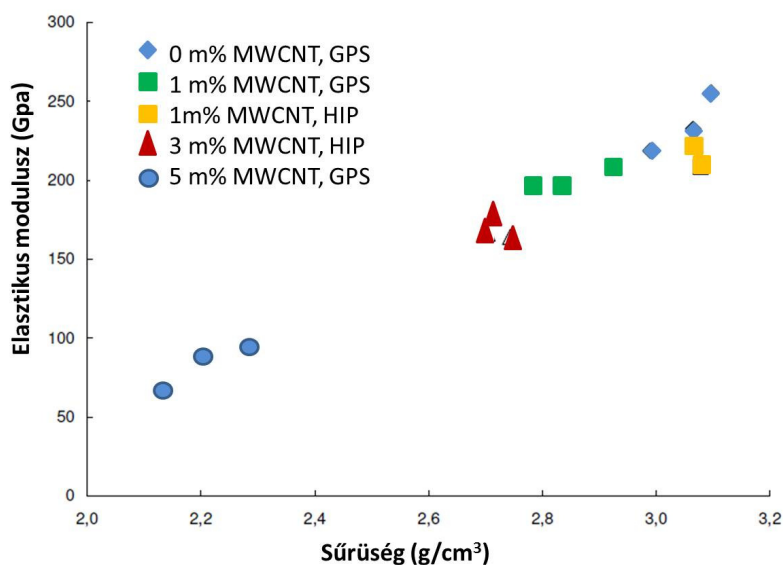




27. ábra. SPS szintereléssel előállított $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ (3m%). a) $1500^\circ\text{C}/3$ perc / 50 MPa, b) $1500^\circ\text{C}/5$ perc / 50 MPa, c) $1500^\circ\text{C}/10$ perc / 50 MPa, d) $1600^\circ\text{C}/3$ perc / 50 MPa, e) $1600^\circ\text{C}/5$ perc / 50 MPa, f) $1600^\circ\text{C}/10$ perc / 50 MPa, g) $1700^\circ\text{C}/3$ perc / 50 MPa, h) $1700^\circ\text{C}/5$ perc / 50 MPa, i) $1700^\circ\text{C}/10$ perc / 50 MPa [S16].

4.6. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ mechanikai tulajdonságai

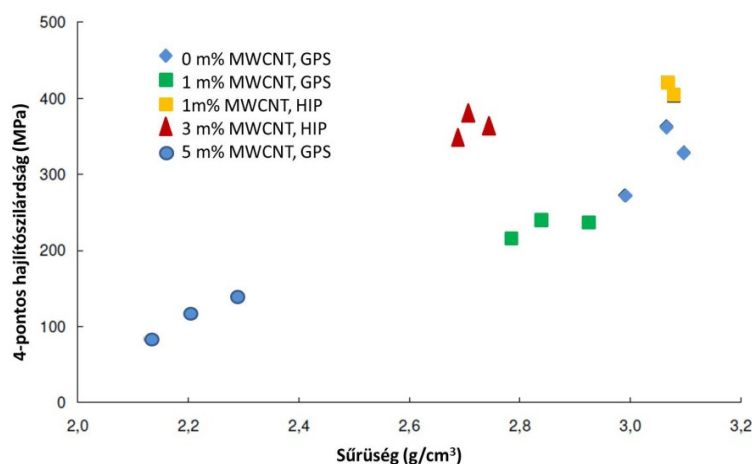
A műszaki kerámiák fizikai és mechanikai tulajdonságai nanokompozitok előállításával javíthatók [23]. A kerámia mátrixba különféle energiaelnyelő komponensek beépítésével a törési szívósság növelését tűzték ki célul [41]. A második fázisú adalékok (tűkristály, lapkák, szemcsék vagy szálak formában) a szemcsehatárokon áthidaló elemeket alkotnak, ezáltal gátolják a szemcsehatár elcsúszását.



28. ábra. GPS szintereléssel előállított monolitikus referencia, GPS 1m% és 5m% MWCNT, és HIP szinterelt 1m% és 3m% MWCNT nanokompozitok rugalmassági modulusza a látszólagos sűrűség függvényében.

A bolygólamozással (és ultrahangozási kezeléssel) és GPS szintereléssel előállított, szén nanocső nélküli referencia a legnagyobb sűrűséget és az ehhez köthető legmagasabb modulusz értéket mutatta (28. ábra).

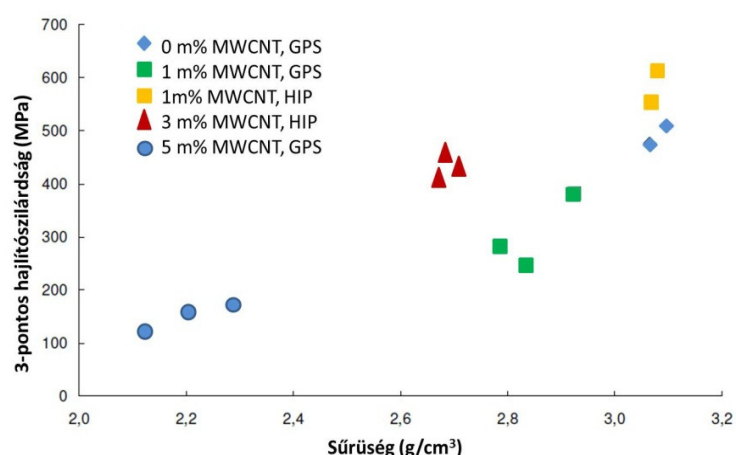
A GPS szintereléssel (2 MPa nitrogén gáznyomás) előállított (1 és 5m% MWCNT) kompozitok esetében a MWCNT adagolással létrehozott porozitások növelését, így a sűrűség csökkentését okozták, és csökkent a szerkezettől függő elasztikus modulusz.



29. ábra. GPS szintereléssel előállított monolitikus referencia, GPS 1m% és 5m% MWCNT, és HIP szinterelt 1m% és 3m% MWCNT nanokompozitok négyponthozási szilárdsága a látszólagos sűrűség függvényében.

A gáznyomás (és hőartási idő) növelésével, a HIP szintereléssel előállított, 1m% MWCNT-t tartalmazó minták, ugyanolyan sűrűséget eredményeztek, mint a GPS-el előállított monolitikus referencia minták.

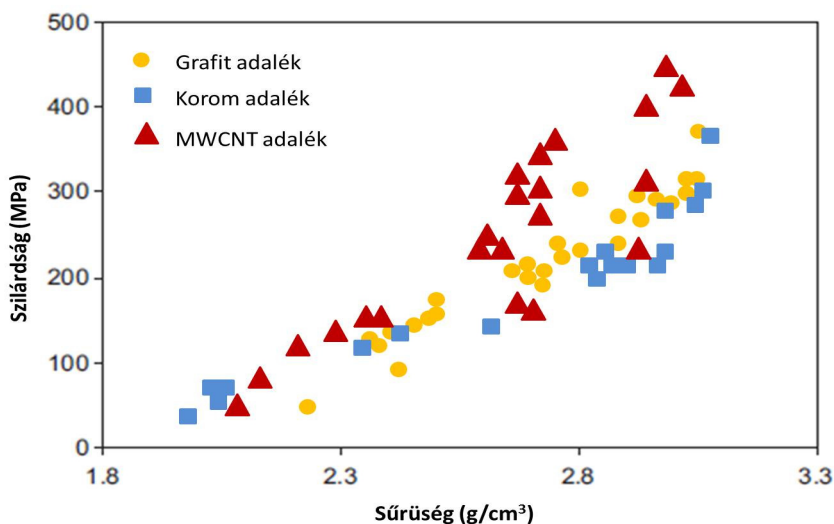
Általánosságban elmondható, hogy a GPS és HIP szintereléssel előállított nanokompozitok elasztikus modulusza, a MWCNT mennyiség növelésével csökken.



30. ábra. GPS szintereléssel előállított monolitikus referencia, GPS 1m% és 5m% MWCNT, és HIP szinterelt 1m% és 3m% MWCNT nanokompozitok háromponthozási szilárdsága a látszólagos sűrűség függvényében [S17].

A látszólagos sűrűség és a négyponthoz hajlítószilárdság közötti kapcsolat a 29. ábrán figyelhető meg. Az általános tendencia egybevág a modulusz-sűrűség összefüggésében megállapítottakkal, és pedig a szilárdság csökken a MWCNT tartalom növelésével, a GPS és HIP szinterelések esetében is. Ebben az esetben azonban, a gáznyomás és a hőntartási idő hatása inkább szembeeső. Magasabb szilárdsági értékeket értünk el a gáznyomás (és hőntartási idő) növelésével.

Nagyobb gáznyomás (és hőntartás) alkalmazásával nagyobb sűrűséget értünk el. Tehát, a GPS és HIP szinterelt 1m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozit sűrűsége, miközben 2.9 g/cm³-ről 3.1-re g/cm³ nőtt a négyponthoz hajlítószilárdsága 220-230 MPa-ról 420-430 MPa-ra nőtt. Hasonló jelenség figyelhető meg a háromponthoz szilárdság és látszólagos sűrűség közötti kapcsolat esetében (30. ábra). Ebben az esetben is, a nagyobb gáznyomás (és hőntartás) alkalmazásával nagyobb sűrűséget értünk el. Tehát, a GPS és HIP szinterelt 1m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozit sűrűsége nőtt, így a háromponthoz hajlítószilárdsága az átlagos 300 MPa-ról 600 MPa-ra nőtt.

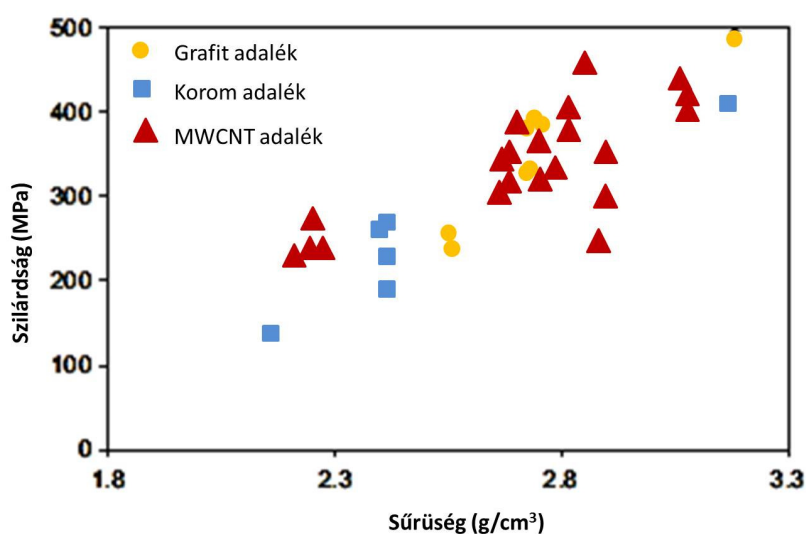


31. ábra. GPS szinterelt és különböző karbon nanofázisokat tartalmazó nanokompozitok négyponthoz szilárdságai sűrűség függvényében.

GPS és HIP szintereléssel előállított nanokompozitok átlagolt négyponthoz szilárdság értékei a 31. ábrán és a 32. ábrán láthatóak. Ebben az esetben az volt a célunk, hogy különböző porozitással rendelkező GPS és HIP szinterelt nanokompozitok szilárdsági értékeit összehasonlítsuk. A sűrűség-szilárdság összefüggéséből, két elkülönülő sűrűségtartományt különböztethetünk meg (31. ábra). 2.5 g/cm³ sűrűség alatt a szilárdság lényegében a sűrűségtől függött és nem mutatott korrelációt az adott karbon nanofázis (grafit, korom és MWCNT) típusával. Nagyobb sűrűségtartományban a MWCNT-vel adalékolt nanokompozitok nagyobb szilárdsággal rendelkeztek, mint a grafit vagy korommal adalékolt minták [S4, S18].

A HIP szintereléssel előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságainak változását a 32. összefoglaló ábra mutatja. A minták egy része még nyitott porozitással rendelkezett amikor, a nyomást megnöveltük, ezért a sűrűség és a szilárdsági értékek csak kismértékben nőttek a GPS szintereléshez viszonyítva. A szilárdsági értékek szórása ebben az esetben is megváltozik 2.5 g/cm³ sűrűségnél. Megállapítható, hogy 300-500 MPa négyponthoz szilárdság érhető el megfelelő mennyiségű szén nanocső vagy egyéb karbon nanofázis hozzáadásával.

A bemutatott nanokompozitok alkalmazási területeit a mechanikai és a fizikai tulajdonságok kombinációja határozza meg.



32. ábra. HIP szinterelt és különböző karbon nanofázisokat tartalmazó nanokompozitok négyponos szilárdságai sűrűség függvényében.

3. Táblázat. HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 nanokompozitok keménysége [S19].

Adalék	HV (GPa)
0 m% MWCNT	16.2 ± 0.5
1 m% MWCNT	13.3 ± 0.6
3 m% MWCNT	10.1 ± 0.6

A bolygólamozással (és ultrahangozási kezeléssel) és GPS vagy HIP szintereléssel előállított nanokompozitok elasztikus (rugalmassági) modulusz és szilárdságát vizsgáltam. A nanocső hozzáadása nélküli referencia minta rendelkezik a legnagyobb sűrűséggel. A kerámiamátrixhoz adagolt MWCNT mennyiségétől függően $2.2 - 3.2 \text{ g/cm}^3$ a kompozitok sűrűsége. A kompozitok keménysége kisebb, mint a monolitikus referencia kerámia keménysége. A MWCNT adagolás növelésével jelentős csökkenés mutatható ki a nanokompozitok Vickers keménységében. A $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok keménysége 13.3 és 10.1 GPa volt.

Tatami és mtsai. 1.8 m% MWCNT tartalmú, 14.3 GPa keménységű Si_3N_4 nanokompozitokat fejlesztettek ki [35]. A kompozitok keménysége nagymértékben függött a szinterelt anyagot jellemző reziduális porozitásoktól, úgy ahogy korábbi munkákban is kimutatták [42]. A porozitások mellett, az agglomerálódott MWCNT-k által létrehozott klaszterek jelentik a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ és egyéb nanokompozitok gyártási hibáit. Ez azt jelenti, hogy a kísérletezés jelenlegi fázisában még léteznek megoldásra váró feladatok (pld. a MWCNT diszpergálási fok további növelése a mátrix anyagában), amelyeknek megoldása tovább javíthatja a mechanikai és funkcionális tulajdonságokat.

Az attritor malmozással és SPS szintereléssel előállított nanokompozitok (3m% MWCNT, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$) keménységét (HV) mutatja a 5. Táblázat. A 98.4%-os relatív sűrűségű minta (1700°C, 10 perc, 50 MPa) mutatta a legnagyobb keménységet ~15.5 GPa.

Az 1500°C-on SPS szinterelt nanokompozitok mechanikai viselkedése jó egyezést mutat *Ceja-Cardenas és mtsai.* munkájával [43]. Ami az 1600°C-on szinterelt mintákat illeti, (3.36g/cm^3 - 3.32g/cm^3 - 3.37g/cm^3 a 3, 5 és 10 perc hőntartással előállított minták sűrűségei) egy minimális keménységsökkenést tapasztaltunk, annak ellenére, hogy a látszólagos sűrűség megnövekedett a 10 perc hőntartás során (5. Táblázat). 1700°C-on SPS szinterelt mintáknál a keménység szoros összefüggést mutatott a látszólagos sűrűséggel. A 5. Táblázatban az attritoros malmozással készült 3m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozitok mellett, a bolygómalmozással örlött 1m% MWCNT-t tartalmazó minták is láthatók. Megfigyelhető, hogy a 98-99%-os relatív sűrűségű 1m% MWCNT minták esetében nagyobb keménységet mértünk, mint a 3m% MWCNT minták esetében.

5. Táblázat. SPS eljárással szinterelt Si_3N_4 kompozit keménység értékei [S14, S16].

	H (GPa) MWCNT 3 m%		
Szinterelési hőm. (%)	Szint. Idő 3 perc	Szint. Idő 5 perc	Szint. Idő 10 perc
1500	10.5 ± 2.1	13.8 ± 1.9	14.2 ± 2.2
1600	12.1 ± 1.8	13.6 ± 1.7	12.6 ± 1.5
1700	13.5 ± 0.9	13.6 ± 1.1	15.5 ± 2.2
	H (GPa) MWCNT 1 m%		
1500	-	16.6 ± 0.4	-
1650	19.1 ± 0.6	-	-

A kísérletek során megfigyelt porelőkészítési és szinterelési módszerek közötti különbségek megnyilvánulnak a nanokompozitok eltérő szerkezetében és mechanikai tulajdonságaiban. A mechanikai tulajdonságok közötti különbségek hátterében a szinterelési eljárások komplex folyamatai állnak. Két kiemelt tényező, amely fontos szerepet játszik a nanokompozitok tulajdonságaira nézve:

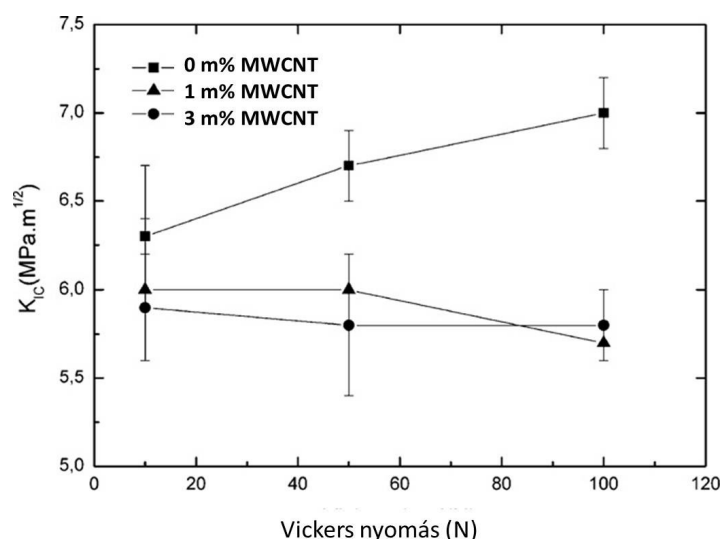
1. A különböző szinterelési kinetika hatásai a Si_3N_4 mátrix fázisátalakulásaira, amely világosan nyomonkövethető a végszinterelt minta fázisösszetételében (SPS és GPS szinterelt minták főleg $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ és a HIP szinterelt minták pedig inkább $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alapösszetétellel jellemezhetők).
2. A hőntartás hatása magashőmérsékleteken a karbon nanofázisok szerkezetére (és degradációjára). Ismeretes, hogy a szén nanocsövek mechanikai alaptulajdonságai sérülhetnek hosszúidejű, magashőmérsékleten történő hosszú expozíció alatt. Ebben az értelemben, a rövid hőntartási idővel jellemzett SPS szinterelési módszer várhatóan jobban megőrzi a töltőanyag fázis kiváló mechanikai tulajdonságait.

Az indentációs törési szívósságot Shetty által javasolt képlettel számoltuk [44]: $K = 0.0899 (H.P/4.l)^{0.5}$, ahol a H a keménység, P, az indentációs terhelőerő (98N) és l = c-a az indentációs repedéshossz.

A bolygómalommal (és ultrahangozott) és HIP szinterelt Si_3N_4 minta indentációs törési szívóssága $6.2\text{--}6.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ volt. Az 1m% és 3m% MWCNT-t tartalmazó HIP szinterelt nanokompozitok indentációs törési szívóssága 6 és $5.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ volt. Az indentációs törési szívósság és az indentációs terhelés (ú.n. R-görbe jelleg) becslése $9.81\text{--}98.1\text{N}$ terhelési tartományban történt. A monolitikus Si_3N_4 jellegzetes szívóssági (R-görbe) jelet mutat, fokozott repedésterjedési ellenállással és megnövelt repedéshosszal. A nanokompozitok esetében viszont, a klasszikus R-görbe jelleg nem nyilvánvaló, ahogy azt a 33. ábra is mutatja.

Pasupuleti és mtsai 1m% MWCNT hozzáadással az alapmátrixnál 37.5%-al jobb törési szívóssággal rendelkező $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitot állítottak elő [27]. Megmutatták a kompozitok R-görbe szívóssági jellegét és azt is kimutatták, hogy a repedésterjedés elhajlása a fő szívóssági mechanizmus.

A mi esetünkben nem találtunk szívóssági mechanizmusokat. Erre, az lehet a magyarázat, hogy a kompozitok esetében viszonylag magas a porozitástartalom (80-95% relatív sűrűségűek a minták), főként abban az esetben, amikor a kompozit 3m% MWCNT-t tartalmaz (80% relatív sűrűség). A magas porozitástartalom az MWCNT agglomerációjának tudható be.



33. ábra. HIP szinterelt minták R-görbe-szerű viselkedései [S19].

Az attritor malmozással és SPS szintereléssel előállított kompozitok szívóssági értékei korrelációt mutattak a látszólagos sűrűséggel $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ szinterelési hőmérsékleteknél (6. táblázat). Irodalmi munkákban a Vickers indentációs szívósságot (K_{IC}) 196N terhelőerővel határozták meg, és a mérések szerint a monolitikus kerámiát jellemző $4.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -ről $4.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -ra nőtt a $\text{Si}_3\text{N}_4/1.8\text{t}\%$ CNT esetében [45]. Nagyobb, $5.3\text{t}\%$ CNT tartalomnál a szívósság lecsökkent $4.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -ra és a csökkenést a kutatók a nem eléggé erős mátrix-nanocső közötti kapcsolatnak tulajdonították. Az eddigi közölt adatok a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNT}$ kompozitok csekély szívósságváltozását mutatták [S9, 34].

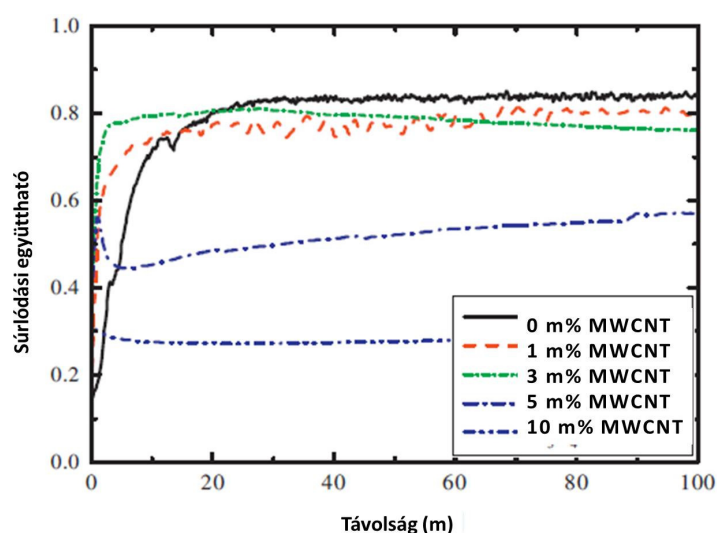
A legfrissebb irodalmi munkák azonban, így például Corral és mtsai. az indentációs szívósság növekedését jelentették, ahol 5.3 -ról $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -re nőtt az érték, mindössze $2\text{t}\%$ egyfalú szén nanocső (SWCNT) adagolásával [36]. Egy másik munkában, $1\text{m}\%$ MWCNT mátrixhoz való hozzáadásával a K_{IC} szívósság 4.8 -ról $6.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -ra nőtt, de az észlelt szívósságnövekedés valószínűleg a számban és méretben egyaránt megnőtt

Si_3N_4 szemcséknek is köszönhető, amelyek a jól ismert in-situ szívósságnövekedést indukálják [27].

5. táblázat. Attritor malom és SPS szintereléssel előállított $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok indentációs szívósságértékei.

	Szívósság ($\text{MPa m}^{1/2}$) MWCNT 3 m%		
Szinterelési hőm. (%)	Szint. Idő 3 perc	Szint. Idő 5 perc	Szint. Idő 10 perc
1500	4.3 ± 1.8	4.4 ± 1.9	4.3 ± 2.2
1600	6.7 ± 1.5	6.0 ± 1.6	5.4 ± 1.5
1700	5.0 ± 0.8	5.2 ± 1.3	7.9 ± 2.0

Amennyiben a HIP és SPS szinterelt minták szívósságértékeit hasonlítottuk össze, tapasztalataink szerint, a monolitikus referencia minta esetében a HIP szinterelt minta nagyobb szívóssággal ($6.3 \text{ MPa.m}^{1/2}$) rendelkezik, mint az SPS szinterelt minta ($5.2 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Az 1m% MWCNT-t tartalmazó nanokompozit estében hasonló szívósságértékeket mértünk, mint a szén nanocső nélküli mintáknál (6 és $5.3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a HIP és SPS szintereléssel készült kompozitok) [S8, S14]. Ez mindkét esetben a szinterelés hatására megnőtt $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in-situ szívósságnövelő hatásának köszönhető. A 3m% MWCNT tartalmú minta esetében a HIP szinterelt (1700°C , 3óra, 20MPa, nitrogén gázban) és SPS szinterelt (1700°C / 10perc / 50MPa, vákuumban) nanokompozitokat összehasonlítva szívósságnövekedést tapasztaltunk, 5.9-ről $7.9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ -ra nőtt a szívósság.



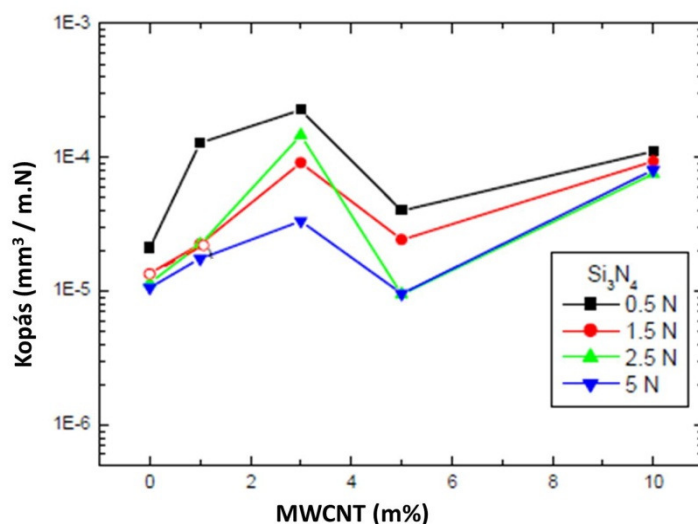
34. ábra. Si_3N_4 nanokompozitok súrlódási együtthatója MWCNT tartalom függvényében [20].

A $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ alkalmazásakor minden bizonnyal felmerül a súrlódás és a kopás összetett problémája. A nanokompozitok mechanikai alaptulajdonságaiból (keménység, törési

szívósság) nehéz megjósolni a súrlódási és kopási tulajdonságokat, éppen ezért elengedhetetlenül fontos a tribológiai tanulmányok lefolytatása.

Az attritor malmozással és HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 nanokompozitok MWCNT tartalomtól függő súrlódási együtthatójának meghatározására folytatott súrlódási tesztek a 34. ábrán figyelhető meg. A kezdeti néhány méter instabilitás után (5-15m) a mérésekre stabilitás és reprodukálhatóság volt jellemző. Különösen az alacsony MWCNT tartalmú Si_3N_4 nanokompozitok mutatták a legnagyobb súrlódási együttható értéket. A súrlódási együttható csak akkor kezdett csökkenni, amikor a MWCNT tartalom elérte az 5m%-ot. A 10m% MWCNT elérésekor a súrlódási együttható 0.2-re csökkent. 10m% MWCNT hozzáadással tehát, 60 - 70%-al csökkenthető a Si_3N_4 súrlódási együtthatója.

A kopási ellenállás általában csökkent, ami összefüggésbe hozható a MWCNT tartalom növelésével csökkenő sűrűséssel, alacsonyabb keménységgel és törési szívóssággal, de több esetben is egyfajta optimális értéket találtunk (pl. Si_3N_4 /5m% MWCNT) ahol a kopás mértéke hasonló volt a monolitikus, de sokkal kisebb súrlódási tényezőjű Si_3N_4 (35. ábra).



35. ábra. Attritor malmozással és HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 /MWCNT nanokompozitok kopási ellenállása MWCNT tartalom függvényében [S21].

4.7. Si_3N_4 /MWCNT termofizikai tulajdonságai

Corral és mtsai. kimutatták, hogy egyfalú szén nanocsövek (SWCNTs) segítségével, a szilíciumnitrid elektromos és termikus tulajdonságai hatékonyan változtatható [36]. Kimutatták, hogy bár a SWCNT mennyiség növelésével, a szobahőmérsékleti elektromos vezetőképesség nő, ellentétes tendencia figyelhető meg a kompozitok hővezetőképességének mérésekor. Több tényező figyelembevételét javasolták az alacsonyabb hővezetőképesség magyarázatára. Az egyik ilyen tényező a SWCNT adagolás és agglomerálódás hatására kialakuló nagyobb porozitású kompozit szerkezet. Egyéb lehetséges tényező lehet még, az SWCNT indukált fonon szóródási pontok kialakulása SWCNT hozzáadás során, és a SWCNT és mátrix felületi hatások, amelyek mind lecsökkentik a hővezetőképességet.

A bolygómalmozással (és ultrahangozással) és HIP szintereléssel előállított mintákon termofizikai vizsgálatokat végeztünk, termofizikai minősítő (LFA 457, Netzsch) berendezésen szobahőmérséklet és 900°C között. 10mm átmérőjű és 1.3 és 2.0 mm-es vastagságú korong alakú, 3m% MWCNT-tartalmazó Si_3N_4 /MWCNT és MWCNT nélküli

Si_3N_4 minták hőtulajdonságait határoztuk meg. A minták felületeit grafitpasztával vontuk be, hogy növeljük az elsőfelület abszorpcióját és a hátsófelület emisszióját. A mintákat ötször mértük mindegyik hőmérsékleten.

A $\text{Si}_3\text{N}_4/3\text{m}\%$ MWCNT nanokompozit és referencia Si_3N_4 termofizikai tulajdonságait a 6. táblázatban foglaltam össze. A fajlagos hő emelkedett a hőmérséklet növelésével, ahogy várható volt a Debye elmélet szerint. A termikus diffúzió a teljes hőmérséklettartományban csökkent. A fonon vezetőkire jellemző módon a hővezetőképesség maximális értéke a szobahőmérsékleten van [46]. Ez a tendencia egyértelműen megfigyelhető, mindkét minta esetében. Megfigyelhető, hogy a hővezetőképességi értékek a hozzáadott 3m% MWCNT esetében magasabbak a referencia mintáinál a teljes hőmérséklettartományban. Megfigyelésünk szerint, a fonon szórását sikeresen akadályozza meg a Si_3N_4 szemcsehatárokon elhelyezkedő MWCNT háló [S12]. Minden hőmérsékleten elvégzett 5 mérés mérési hibája kevesebb volt, mint 1% [S22].

6. táblázat $\text{Si}_3\text{N}_4/3\text{m}\%$ MWCNT nanokompozit és referencia Si_3N_4 termofizikai tulajdonságai.

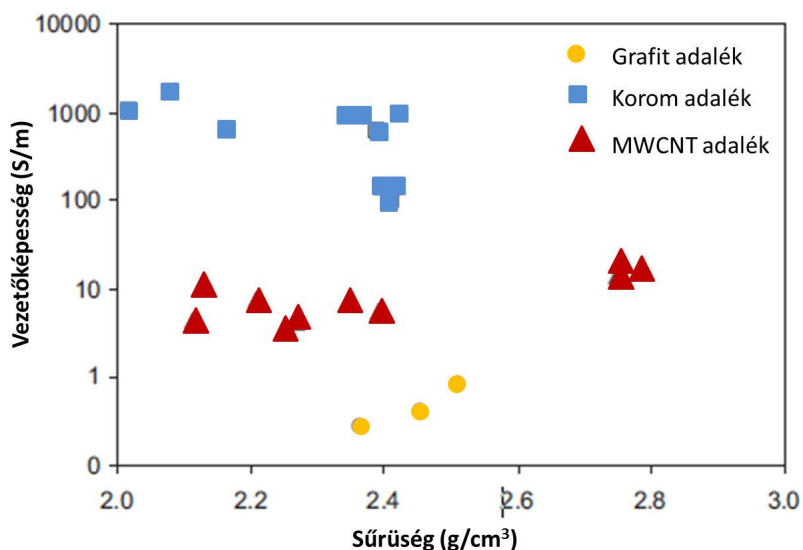
T (°C)	Si_3N_4 / MWCNT Sűrűség 3.239 g/cm ³ Vastagság 1.490 mm			Si_3N_4 Sűrűség 3.392 g/cm ³ Vastagság 1.350 mm		
	Termikus diffúzió (mm ² /s)	Fajlagos hő (J/g*K)	Hővezető- képesség (W/m*K)	Termikus diffúzió (mm ² /s)	Fajlagos hő (J/g*K)	Hővezető- képesség (W/m*K)
26	9.142	0.650	19.247	8.605	0.632	18.465
100	7.588	0.804	19.766	7.154	0.772	18.749
200	6.289	0.899	18.308	5.978	0.868	17.166
300	5.443	0.949	16.725	5.233	0.922	16.376
400	4.881	0.975	15.417	4.671	0.953	15.104
500	4.434	0.998	14.339	4.265	0.980	14.176
600	4.082	1.019	13.474	3.936	1.001	13.363
700	3.796	1.037	12.752	3.654	1.014	12.566
800	3.547	1.050	12.067	3.421	1.025	11.894
900	3.337	1.060	11.457	3.230	1.026	11.246

Megállapítható, hogy 3m% MWCNT hozzáadásával a Si_3N_4 kerámia hővezetőképessége nő. 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 [S22].

4.8. Si_3N_4 /MWCNT elektromos tulajdonsága

Jól ismert, hogy a szilíciumnitrid egy szigetelőanyag és különlegesen kis elektromos vezetőképességgel rendelkezik, a fajlagos vezetőképessége mintegy 10^{-12} S/m. Méréseinkben azt találtuk, hogy a MWCNT tartalom növelésével az elektromos vezetőképesség nő.

Tatami és mtsai. 1.8m% MWCNT és GPS szintereléssel 2.8 S/m, melegsajtolással (HP) 79 S/m és HIP szintereléssel 30 S/m elektromos vezetőképességű szilíciumnitrid nanokompozitokat állítottak elő [9]. *Zhan és mtsai* egy alumíniumoxid alapú anyag vezetőképességét mérve 15 S/m elektromos vezetőképességet állapítottak meg 15% mennyiségű MWCNT-nél [20]. *Zhan és Mukherjee* 10t% SWCNT/3Y-TZP SPS szinterelt nanokompozit termoelektromos tulajdonságait tanulmányozták [11]. Eredményeik, azt mutatták, hogy az elektromos vezetőképesség 500 S/m-ről, körülbelül 200 S/m-re csökkent a hőmérséklet szobahőmérsékletéről 550 K-ig történő növelésével. A vizsgálati hőmérséklet további növelését az elektromos vezetőképesség enyhe növekedése kísérte. *Shi és Liang* az SPS szinterelt MWCNT/3Y-TZP kompozit elektromos és dielektromos tulajdonságait vizsgálták [39]. 1-2m% MWCNT hozzáadásával erősen befolyásolták a kompozit elektromos tulajdonságát. *Ukai és mtsai.* MWCNT/3Y-TZP kompozitokat állítottak elő nyomásmentes és HIP szintereléssel [47]. 0.25-1.0m% MWCNT adagolásnál 5-60 S/m elektromos vezetőképességet mértek.



36. ábra. Si_3N_4 /C fajlagos vezetőképessége a látszólagos sűrűség függvényében.

Vizsgáltuk a szén nanocső (MWCNT), korom (BC), és grafit (GR) bolygómalommal (és ultrahangos kezeléssel) és GPS és HIP szintereléssel előállított Si_3N_4 elektromos vezetőképességére gyakorolt hatását (36. ábra). Megállapítást nyert, hogy a vegyes méretű és alakú grafit adalék igen korlátozott grafit-szemcse kapcsolatot eredményezett a mátrixban, ami összehasonlításban a többi karbon nanofázissal adagolt mátrixal, a legkisebb elektromos vezetőképességgel rendelkező kompozit csoportot mutatta. A legnagyobb elektromos vezetőképességgel rendelkező kompozit nanoszemcsés korommal készült, amely nanoméretű lánc és klaszter formájában borítja be Si_3N_4 szemcsék felületét. Abban az esetben, ha 3-5m% MWCNT van a kerámia mátrixban 4.32-12 S/m elektromos vezetőképességet értünk el [S23, S24, S25].

Négy pontos elektromos vezetőképesség méréseink szerint, valamennyi 1% karbon

nanofázissal adalékolt kompozit 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 HIP szinterelt minták szigetelők voltak, a GPS szinterelt minták 0.3 – 1 S/m értéket mutatott [S26].

5% - 10%-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 kezelés 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 sérül.

A hozzáadott 3-5m%-os szén nanocső 10 S/m vezetőképességet eredményezett GPS és HIP szintereléssel is. Úgy véljük, hogy a kötés szilíciumnitrid szemcsék és szén nanocsövek között viszonylag erős, ezért a HIP eljárás nem károsítja a vezető MWCNT hálót.

4.9. Eredmények összefoglalása

A kísérletek azt mutatták, hogy a szilíciumnitrid mátrixú nanokompozitok szén nanocsővel való erősítése anyagtudományi alkalmazások szempontjából is értékes kombinációjú tulajdonságokat hozhat létre. Például a kerámiára jellemző magas üzemi hőmérséklet kombinálható elektromos vezetőképességgel. Méréseinkben azt találtuk, hogy az adott szén nanocső, grafit vagy korom adalék szignifikánsan csökkentette a szinterelés sebességét következtében gátolta a kerámia-kerámia kapcsolatok létrejöttét. A sűrűség - szilárdság viszony körülbelül 2.5 g/cm^3 -nél megváltozott. A MWCNT adalékolással magasabb szilárdságot értünk el ennél nagyobb sűrűségek esetében. 3m% MWCNT tartalomnál a nanokompozit elektromosan vezetővé vált. A MWCNT - szilíciumnitrid határfelületének területe, energiája és orientációja nagyban meghatározza a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok tulajdonságait a feldolgozás és az alkalmazások során.

A gáznyomású szinterelést, meleg izosztatikus préselést és plazmaszinterelést használtunk $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítására. A technológiai paraméterek megfelelő beállításával, a karbon nanofázisok, így a MWCNT-et meglehetősen őrizni a szinterelés után is a szerkezetben. Azonban, a morfológiai, szerkezeti, összetételi vizsgálatok azt mutatták, hogy az előállított nanokompozitok tulajdonságai lényeges eltéréseket mutatnak az előállítási folyamatoktól függően. Nagy sűrűséggel rendelkező nanokompozitokat állítottunk elő viszonylag alacsonyabb SPS szinterelési hőmérsékleteken. Ugyanakkor, a szinterelés rövid hőntartási idővel történt, szemcsedurvulással, de ezzel együtt a nanométeres tartományban maradt a nanokompozitok átlagos szemcsemérete. A GPS és HIP szinterelés estében nagyobb porozitással rendelkező minták jöttek létre, és főleg a HIP szinterelésnél, nagy, mikronos méretű $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -ből áll a szövetszerkezet mátrixa. Szem előtt tartva a nanokompozitok konszolidációs folyamatainak komplexitását, megállapítható, hogy a folyamatok bemutatott pontos ellenőrzésére van szükség, ahhoz, hogy a szén nanocsövek segítségével megvalósítsuk a nanokompozitok tulajdonságainak javítását.

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.

5. Szenzorikai alkalmazásokra kifejlesztett WO_3 és WO_3 / MWCNT nanokompozitok

5.1. Bevezető

Nanoszerkezetű anyagokat elterjedten használnak félvezető gázérzékelők előállításához a nanoszemcsék nagy fajlagos felületéből eredendő fokozott aktivitásuk miatt. A félvezető oxidok elektromos tulajdonságai függenek a környező gáz atmoszféra összetételétől, ugyanis az érzékelők felületi vezetőképessége módosítható a gázok adszorpciójával és a folyamatot kísérő tértöltések hatásával. Oxidáló atmoszférában, az oxid felületét beborítja az adszorbeált negatív töltésű oxigén és a szomszédos tértöltési régió elektron-hiányossá válik: az oxidréteget ezért nagy ellenállást mutat. Redukáló körülmények között, az oxigén adszorbensek a redukáló gázmolekulákkal reagálva eltávoznak a szemcsék felületéről, és az ott lévő elektronok újra beinjektálódnak a tértöltés rétegekbe: ennek eredményeképpen az oxid réteg ellenállása csökken. A közelmúltban, az életminőség javítása és az ipari folyamatok növelése miatt, előtérbe kerültek az olyan egyszerű bináris fém-oxidok gázérzékelő tulajdonságainak a vizsgálata, mint például a volfrámoxidot (WO_3) [48].

A volfrámoxidok (más átmeneti fémoxidok mellett) kiválóan megfelelnek az atmoszférában jelenlévő szennyezőanyag összetevőinek vizsgálatára [49-51]. A volfrámoxid oxigén hiányos n-típusú fémoxid félvezető, ezek a vakanciák donorként viselkednek. A vakanciák jelentős szerepet játszanak az érzékelési mechanizmusban, mivel az elektron sűrűség függ az oxigén vakanciák sűrűségétől [52].

Ellenőrzött kémiai preparációkkal olyan fémoxid polimorf kristályszerkezeteket stabilizálhatunk, amelyek egyébként energetikailag instabilak lennének. A legújabb tanulmányok szerint [53-55], egy adott gáz-halmazállapotú analit jelenlétében zavaró gázkeverékek szelektív kimutatását (az érzékelés szelektivitását) nagymértékben meghatározza az érzékelésre felhasznált sztöchiometrikus és tiszta fém oxid kiválasztott kristályos polimorfja (specifikus kristályfázisa). A szenzoranyagok gázérzékelési mechanizmusát a szenzor felületén lezajló reakciók határozzák meg, amelyek az érzékelő vékonyréteg és a gázmolekulák között játszódnak le. Ez magába foglalja az oxigén kemisorpcióját az oxid felületére, majd a töltés átvételét az oxigén és a gázmolekulák közötti reakciók következtében [56]. Az adszorbeált gáz atomjai elektronokat adnak le vagy vesznek fel a félvezető anyagból, attól függően, hogy redukáló vagy oxidáló gárról beszélünk [57]. Ez a mechanizmus, a felületi réteg vezetőképességében a gáz koncentrációjának megfelelő változást eredményez.

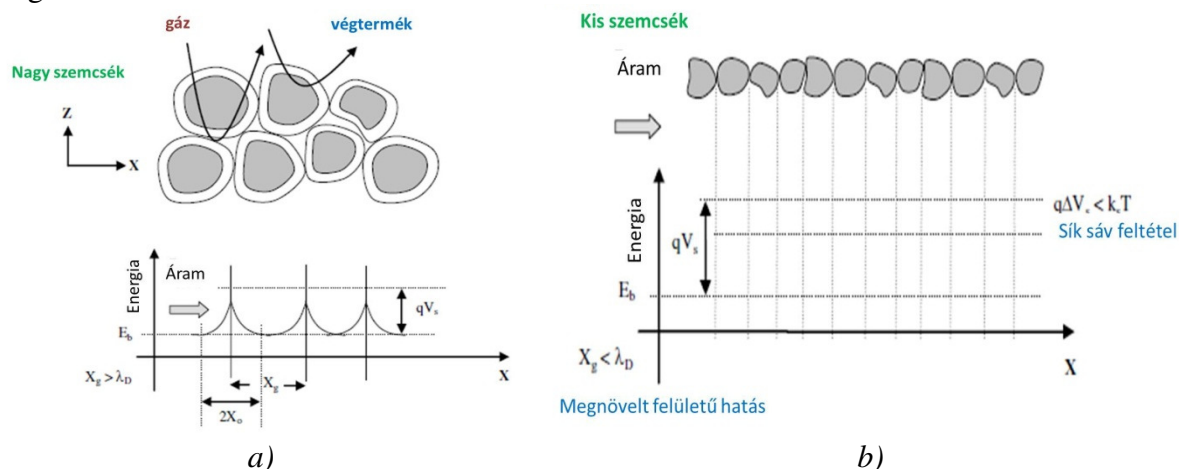
Bár a fémoxid félvezető gázérzékelők ígéretes anyagok, alacsony szelektivitásuk, magas fogyasztásuk és nem megfelelő hosszútávú stabilitásuk akadályozzák azok széleskörű használatát több ígéretes alkalmazásnál [58]. Az említett hátrányok leküzdésére az irodalomban több olyan megoldás született, mint például a katalizátorok és promotorok használata, több érzékelőből álló rendszerek, a szenzorok "üzemelési hőmérsékletének" optimalizálása és nanoszerkezetű anyagok használata.

A fém oxid félvezető (Metal Oxide Sensors, MOS) érzékelők egyik hátránya, hogy 200-600°C-os üzemelési hőmérsékletet igényelnek az optimális működéshez [59]. Kutatómunkánk eredménye a nanoszerkezetű hexagonális volfrámoxid alapú, szobahőmérsékleten is működő MOS érzékelő kifejlesztése volt.

5.2. A gázérzékelés mechanizmusa

A MOS típusú anyagok gázérzékelési mechanizmusa a fémoxid felülete és a gázmolekulák közötti reakción alapszik az említett kemisorpció és töltésviteltől.

folyamatokon keresztül [56,57]. A felületi réteg vezetőképessége a gáz koncentrációjának függvényében változik, így, már a gáz kis mennyiségénél (akár ppb) a levegőben is képesek a gázmolekulákat detektálni.



37. ábra. Gázérzékelés mechanizmusa. a) nagy szemcsék esetében, b) nanoméretű szemcsék esetében [60].

Az jól ismert, hogy a levegőben, oxigén molekulák adszorbálnak a MOS réteg felületére O^{2-} , O^- és O^{2-} ionok formájában, amelyek a hőmérséklet által meghatározott mennyiségű elektron kiválását idézik elő a vezetési sávból [56, 61]. A pozitív töltésű MOS felülete és negatív töltésű adszorbeált oxigénionok kiürített réteget képeznek a felszínen.

Magasabb hőmérsékleten, a gázmolekulák és az adszorbeált oxigén kölcsönhatása meg fogja változtatni a fémoxid szemcsék, részecskék vagy nanostruktúrák kiürítési réteg vagy a gát magasságát. Ezek a változások egy elektromos kimenőjel formájában jeleníthetők meg. A réteg porozitása, a nanoszerkezetű szemcsék mérete és a különböző típusú szemcse/nanostruktúra kapcsolat fogja meghatározni a kimeneteli jelet, amely ily módon, függ az egész érzékelő réteg szerkezetétől. A fémoxid felülete és a gázmolekula kölcsönhatásai ugyanazok a polikristályos és nanoszerkezetű anyag alapú érzékelőknél. Így, bizonyos mértékig a hagyományos gázérzékelő elméletek a nanoszerkezetű MOS alapú érzékelőknél is alkalmazhatók. Azonban, a nanoszerkezetű érzékelőknél a gázérzékelési mechanizmust befolyásolja a kvantumhatás és a kristályosság mértéke is. Fémoxid érzékelők teljesítményére hatással van az érzékelő réteg morfológiája, szemcsemérete, szerkezeti felépítése, a felület - térfogat arány és a réteg vastagság is [62].

Hagyományos vastagréteg-alapú gázérzékelők a felületi és tömbi vezetőképesség változás alapján működnek. Az ilyen típusú érzékelő érzékenysége rossz, a gázmolekulák nem tudnak áthatolni és kölcsönhatásba lépni a réteg nagy részével a mérés rendelkezésére álló rövid idő alatt. Így, az ilyen típusú érzékelőknél nem megfelelő a dinamikus teljesítmény. A vékonyrétegű gázérzékelők alapvetően a felületi vezetőképesség változásain alapulnak; így a gázmolekuláknak nem kell mélyen a rétegebe diffundálni. Ennek eredményeként a vékonyréteg gázérzékelőknél javul a dinamikus teljesítmény. Továbbá, a nanoszerkezetű fém-oxidok vékonyréteg alapú gázérzékelők nagy felület/térfogat aránnyal rendelkeznek, ami megnöveli az érzékenységet (szenzitivitást). Ezen túlmenően, ha a vékonyréteg porózus (általában nanoszálak, nanorudak, nanoszál alapú rétegek porózus szerkezettel bírnak) lényegében a vékonyréteg teljes mélységében kölcsönhatásba kerülhet a gázmolekulákkal, nem csak a felületen.

A porózus félvezető oxidréteg néhány szemcséjét (mikro és nanoszemcsék) és az egyes szemcsék felülete és a szemcsék kontaktusai körüli tértöltési régiókat ábrázolja sematikusán az 37. ábra. A tértöltési régió, amelyből az elektronok kiürültek, nagyobb ellenállással

rendelkeznek mint a szemcsék tömbi része. A szemcse modelleknek megfelelő sáv modellt is bemutatja az 37. ábra. A sáv modell bemutatja szemcséközi kontaktusokkal kialakított potenciális gátakat, amely az adszorbált oxigén mennyiségétől függően változik [63]. Megfigyelhető, hogy a hordozók csak a néhány eV-os gátat leküzdve indíthatják be a szemcséközi vezetést. A felületi gátpotenciál (V_s) a hőmérsékletől és az atmoszferikus oxigén nyomásától függ. Ha egy n-típusú fénoxid felület, redukáló gáz környezetbe kerül, például H_2 vagy CO emelt hőmérsékleten, az oxigén adszorbánsok mennyisége csökken a redukációs reakció során, így az adszorbánsok állandosult egyensúlyi felületi lefedettsége csökken. A redukációs folyamat alatt, az oxigén adszorbánsok által csapdába ejtett elektronok visszatérnek az oxid szemcsékbe, és ezzel csökkentik a potenciális gát magasságát és az ellenállást. A félvezető gázérzékelők mérési paramétere az ellenállásváltozás.

5.3. Volfrámoxid típusai

A WO_3 -nak több stabil polimorf változata ismert, mint például a triklin, monoklin, ortorombos, és tetragonális kristályszerkezet és a metastabil hexagonális szerkezet (h- WO_3). A legnagyobb érdeklődésnek a metastabil hexagonális volfrámoxid (h- WO_3) örvend. Különböző szintézisek ismertek a h- WO_3 előállítására, magába foglalva volfrámoxid hidrátok dehidratálását, $WO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 0.3$ [64, 65]; $n = 0.9$ [66]) vagy az ammónium volfrámbronz oxidációját [67], vagy az ioncserélő módszer, hexagonális bronzból kiindulva [68]. A volfrámsav klasszikus formáját H_2WO_4 ($WO_3 \cdot nH_2O$, $n=1$) az izzókban található volfrámspirálok előállításához használták [69]. A koloid volfrámoxid $WO_3 \cdot nH_2O$, ahol $n = 1.8$, reverzibilis megjelenítő eszközök elektrokromikus rétegeinek ígéretes anyaga [70, 71]. A volfrámsav hidrátról ($H_2WO_4 \cdot H_2O$ vagy $WO_3 \cdot nH_2O$, $n=2$), tudjuk, hogy hosszútávon rendezett taktoidokat képez, koloid oldatokat formáló "Schiller rétegeket" [72, 73]. Lágyművi kémiai módszereket, mint a precipitáció, mosás és hidrotermális kezeléseket általánosan használnak különféle volfrámsavak és dehidratált volfrámoxidok előállítására. A preparáció egész folyamata során kritikus fontosságú a szerkezeti és morfológiai tulajdonságok ellenőrzése.

Nátriumvolframát vizes oldatából kiindulva, savas kicsapást használtunk a volfrámsav hidrát $H_2WO_4 \cdot H_2O$ előállítására. A *Freedman* módszer általánosabban használt [74], de a metastabil WO_3 fázisok előállítására *Figlarz és mtsai* [75] a korábbi *Zocher és Jacobson* féle eljárást javasolták [72]. A két módszer közötti fő különbség a csapadék mennyiségében van, amit a különböző pH-jú kicsapás idéz elő.

5.4. A WO_3 különböző előállítási módszerei

WO_3 alapú [52 - 57] és fémkompozittal módosított WO_3 fénoxid félvezető érzékelőt [74, 76] elterjedten használnak nitrogénoxid (NO_x) gázok érzékelésére. Kimutatták, hogy a WO_3 alapú szenzor reaktivitása a depozíciós eljárástól és vizsgálati protokolltól nagymértékben függ [52 - 57]. A volfrámoxidok előállítását több módszerrel is végezhetjük. Elterjedten alkalmazzák a WO_3 por termikus párologtatását [77], a rádiófrekvenciás-porlasztást a fém W vagy WO_3 targetekből Ar/O_2 atmoszférában [78], a kémiai gőzfázisú módszer [60], valamint nedves kémiai, éspedig a szol-gél módszert [63].

5.4.1. Termikus párologtatás

Mohammad és mtsai termikus párologtatással állítottak elő volfrámoxidot [77]. 99,99% tisztaságú WO_3 porból indultak ki és vákuumban való párologtatással WO_3 vékonyrétegeket állítottak elő. Vákuumban a nyomás mintegy 10^{-5} torr, a leválasztási sebesség 1.5 nm/ perc,

és a film vastagsága körülbelül 30 nm volt. A depozíció után, a volfrámoxid vékonyrétegeket (szubsztráttal együtt, vagy anélkül) levegőn hőkezelték 68%-os átlagos páratartalom mellett. A hőkezelést lépésekben, 20°C-tól 450°C-ig, 15 perces hőntartásokkal végezték. A hőkezelés paramétereinek változtatásával létrejött szemcsméretet, szerkezet jellemzőit elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció segítségével vizsgálták.

Megfigyelték, hogy a hőmérséklet növelésével a monoklin szerkezet egymásutáni sorrendben átalakul $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, hexagonális WO_3 , WO_{3-x} (Magnéli fázis) és monoklin volfrámoxiddá. A WO_{3-x} csak akkor volt észlelhető, amikor a vékonyréteget a saját hordozóján hőkezelték. A nem-sztöchiometrikus WO_{3-x} fázis a jól rendezett kristallográfiai nyírási síkok sajátos határkontrasztjait mutatta. A leggyakoribb Magnéli fázis, amit megfigyeltek a $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$ szerkezetének felel meg.

5.4.2. Rádió-frekvenciás-porlasztás

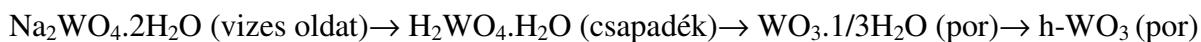
Masetti és mtsai rádió-frekvenciás-porlasztással fém W-ból készítettek volfrámoxidot [78]. A volfrámoxid rétegek leválasztását r.f. porlasztással, állandó összetételű, de különböző nyomású $\text{Ar} + \text{O}_2$ gázban végezték. A leválasztások 4-20 mTorr nyomáson történtek. Fém W-ból kiindulva több oxigénre volt szükség, hogy átlátszó vékonyréteget hozzanak létre, mint a WO_3 porból való porlasztás esetén. A fémes target esetében, éppen a target oxidálása miatt változó oxigénnyomás következtében változott a leválasztás sebessége. A hordozó hőmérséklete a porlasztás során körülbelül 100°C-ra emelkedett. Az össze minta esetében a rádiófrekvenciás energia sűrűsége 1.7 Wcm^{-2} és a target-hordozó távolság 5.5 cm volt. Az r.f. porlasztással előállított vékonyréteg szerkezetében a párhuzamos oszlopok egy üreges szemcseközi hálózattal érintező kúpos oszlopokká válnak a gáz nyomásának növelésével, mind a kerámia (WO_3) és fém (W) targetek használata esetén. A vékonyrétegekben jelenlévő víz nem játszik szerepet a rétegek elszíneződésében, csak az üreges szemcseközi hálózat jelenlétét mutatja.

5.4.3. Kémiai gőzfázisú leválasztással

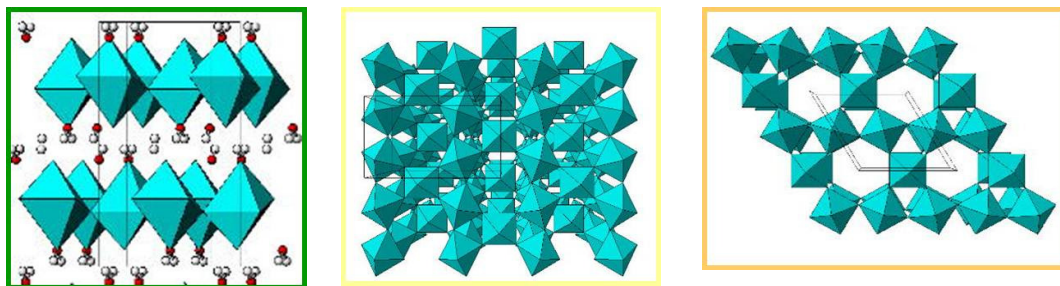
Pal és mtsai egy forró izzószál alapú kémiai gőzfázisú rendszerben (HFCVD) növesztett volfrámoxidot tisztított Si (100) hordozóra állítottak elő [79]. Egy normál HFCVD-ben, a reagens gáz (volfrám-hexakarbonil vagy hexafluorid) és az elektromosan fűtött volfrámizzószál jelenlétében történik a reakció. Ebben a munkában alkalmazott módszer szerint, maga a volfrámizzószál a volfrámoxid prekursora, az oxigén pedig a levegőből származik. Nem használtak más volfrámot tartalmazó vegyületet prekursornak. A vákuum kamrában található 0.9- Ω volfram huzal, 380 mTorr nyomáson, levegőn, 1600°C-on, 10 percig ég és a folyamat során amorf volfrámoxid képződik a különböző hőmérsékletű hordozókra. A kísérletek során öt hordozó hőmérsékletet alaklamaztak: 30°C, 130°C, 230°C, 330°C és 430°C. A megfigyelések szerint, a növesztett réteg amorf lesz 230°C-os hordozó hőmérsékletekig, és amint a hőmérséklet eléri a 330°C-ot, vagy ennél nagyobb, akkor kristályos jellegű. A 430°C-on növesztett WO_3 erősen kristályos jelleget mutatott, viszont a WO_2 csúcsai is láthatóak voltak az XRD diffraktogramon. A hordozó orientációja kulcsszerepet játszik a rétegnövekedésben, a rétegvastagság pedig csökken a hordozó hőmérsékletének növelésével.

5.4.4. Szol-gél eljárás

Nanoszerkezetű hexagonális volfrámoxidot (h- WO_3) szol-gél eljárással állítottunk elő [S27, S28, 80]. Az eljárás sematikus ábráját az alábbiakban foglaltam össze:



A h-WO₃ előállítási folyamatát a következőkben foglalom össze (38. ábra). 10.5g nátriumvolframátot (Na₂WO₄·2H₂O) 150ml vízben feloldottunk, majd 5°C-ra hűtöttük. 75ml, 1N sósav oldatot készítettünk és szintén lehűtöttük. A két oldatot folyamatos keverés mellett, jégfürdőben hűtve kis adagokban összekevertük. Másfél órán át jégfürdőben, majd további fél órán át szobahőmérsékleten lassan (70-80ford/perc) keverjük. A folyamat vége felé sárga csapadék keletkezett.



a)

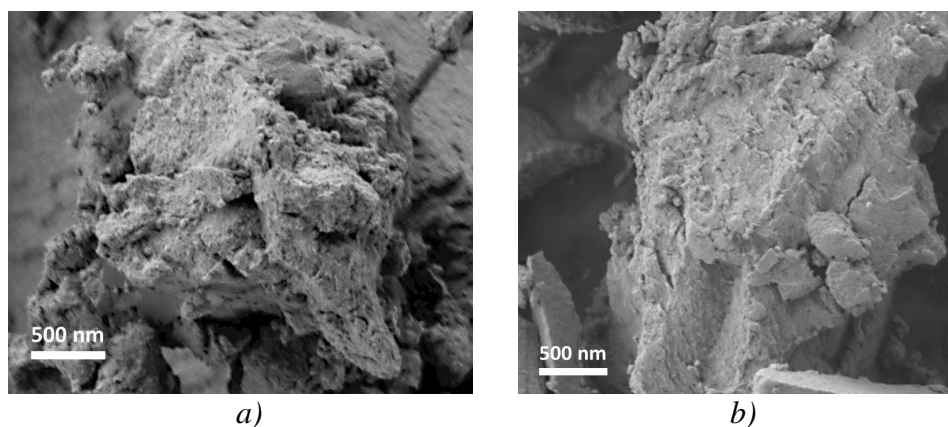
b)

c)

38. ábra. Volfrámoxid fázisok sematikus ábrái: a) H₂WO₄·H₂O, b) WO₃·1/3H₂O and c) h-WO₃.

A két órás keverés után 3-5 mosási lépésben centrifugálással (5perc, 5000ford/perc) és desztillált víz (50-60 ml) hozzáadásával választjuk szét a csapadékot a vizes oldattól. A mosási lépések fő célja a csapadék nátriumtartalmának csökkentése volt. A csapadékképzés (H₂WO₄·H₂O) után, a következő lépésben a WO₃·1/3H₂O fázis hidrotermális úton való előállítása volt. Ehhez, autoklávot használtunk. Ez egy légmentesen lezárt Teflon tartály, ahol a 125°C-os vizes oldatban a volfrámsav hidrát (H₂WO₄·H₂O) szerkezeti vízvesztésével kialakul a fehér színű WO₃·1/3H₂O. Ez az anyag a hexagonális volfrámoxid prekursora. A WO₃·1/3H₂O-t 330-340°C-on, 90 percig, levegőn hőkezeltük. A hőkezelés eredményeként kialakult a h-WO₃ fázis.

A nátriumvolframát vizesoldatából savas kicsapással előállított amorf gél 2. és 3. mosás utáni morfológiája a 39. ábrán látható. A SEM ábrákon jól látható, hogy a 2. és 3. mosás utáni morfológiák között nincs lényeges különbség.

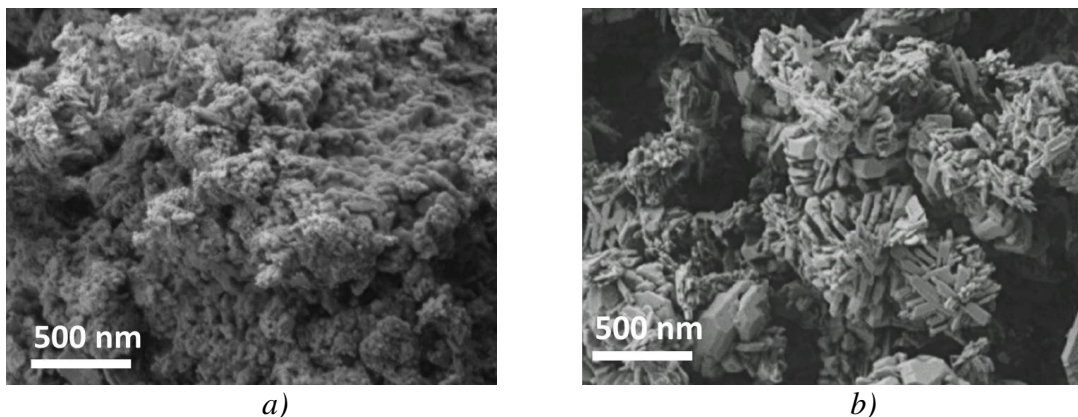


a)

b)

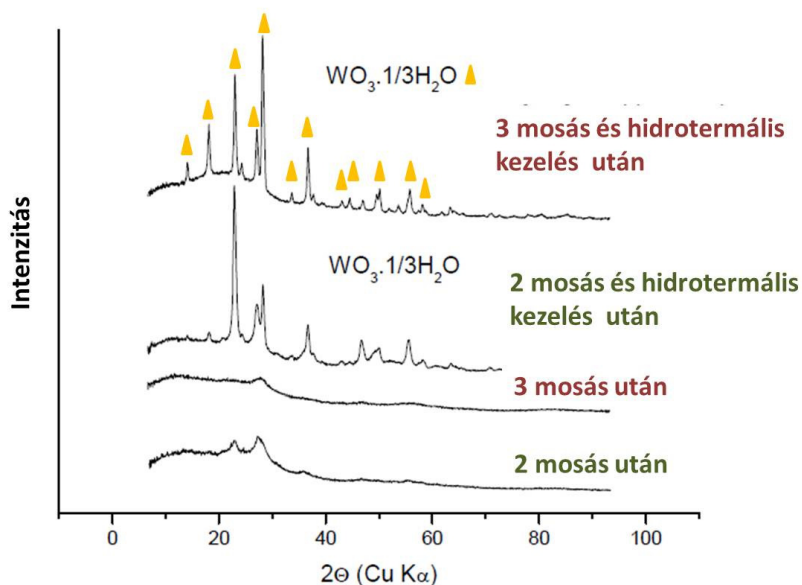
39. ábra. A savas kicsapás és mosás után keletkezett amorf gél SEM felvétele. a) 2 mosás után, b) 3 mosás után [S29].

A hidrotermális folyamat után létrejött morfológiai vizsgálatát a 40. ábrán mutatjuk be. A $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ minták mindkét esetben oszlopos szemcsékből álló összetapadt porokat mutat. Azonban, a hidrotermális kezelés különféle szemcsemorfológiákat eredményezett (40. ábra). Nagyon finom nanoszemcséjű (kb. 50 – 100 nm-es az átlagszemcseméretű) $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ -t kapunk miután kétszer mosott termékből indultunk ki (40a. ábra).



40. ábra. A hidrotermális kezelés után kialakult $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ fázis SEM felvételei. a) 2. mosási termékből keletkezett $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ szemcsék morfológiája, b) a 3. mosási termékből létrejött $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ szemcsék oszlopos morfológiája [S29].

Oszlopos kristályok (hosszúság ~ 200 nm és szélesség ~ 40- 50 nm) alakulnak ki a háromszor mosott termék hidrotermális kezelése után. Ez az ortorombos $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ fázis ú.n. anyafázisa a hidrotermális kezelést követő hőkezeléssel előállított hexagonális volfrámoxidnak (h- WO_3). A röntgendiffrakciós vizsgálat megerősítette a savas kicsapással létrejött amorf fázis kialakulását, amelyen gyenge $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 18-420) vonalai is azonosíthatók (41. ábra). Megfigyelhetők ugyanakkor a 2. és a 3. mosással létrejött termék hidrotermális kezelése után létrejött $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 35-0270) fázis csúcsai is.



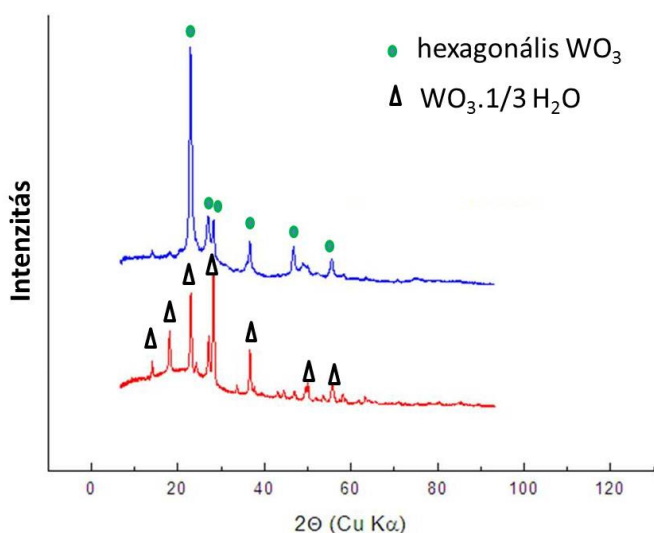
41. ábra. A mosással létrejött a) amorf termékek (gyenge $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vonalakkal) és a hidrotermális kezeléssel létrejött $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ fázis röntgendiffraktogramjai (XRD).

Megállapítható, hogy a 3. mosással kialakult 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.

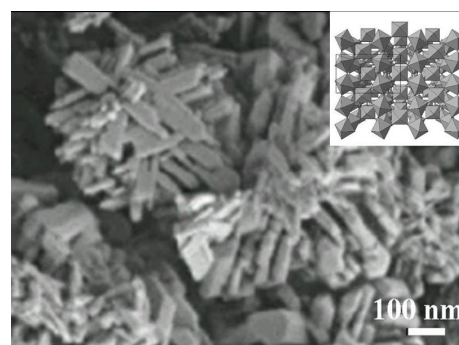
A $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ morfológiájában és szerkezetében megnyilvánuló különbségek a mosási lépések során csökkentett reziduális nátriumtartalomnak tudható be (7. Táblázat). Prompt gamma aktivációs analízis (PGAA) segítségével vizsgáltuk a 2 és 3-szor mosott és hőkezelt minták összetételét. 300°C-on, a levegőn, 90 percig tartó hőkezelést végeztünk a rápörgetéssel (spin coating) előállított $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ rétegeken, hogy a hexagonális volfrámoxidot előállítsuk. A magas nátrium biztosítja a hexagonális fázis kialakulását [81]. 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.

7. Táblázat 2. és 3. mosás és hőkezelt $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ minták összetétele

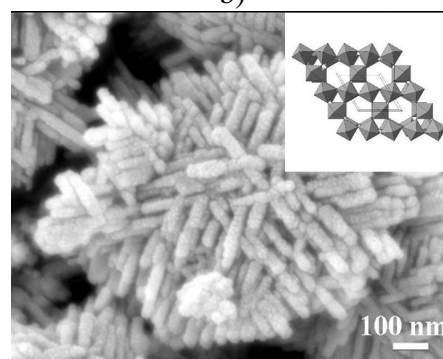
	2 mosás		3 mosás	
Elem	m%	Relatív hiba %	m%	Relatív hiba %
H	0.262	3.8	0.2271	2.1
Na	0.625	4.4	0.2923	6.7
W	99.112	0.1	99.480	3.8



a)



b)



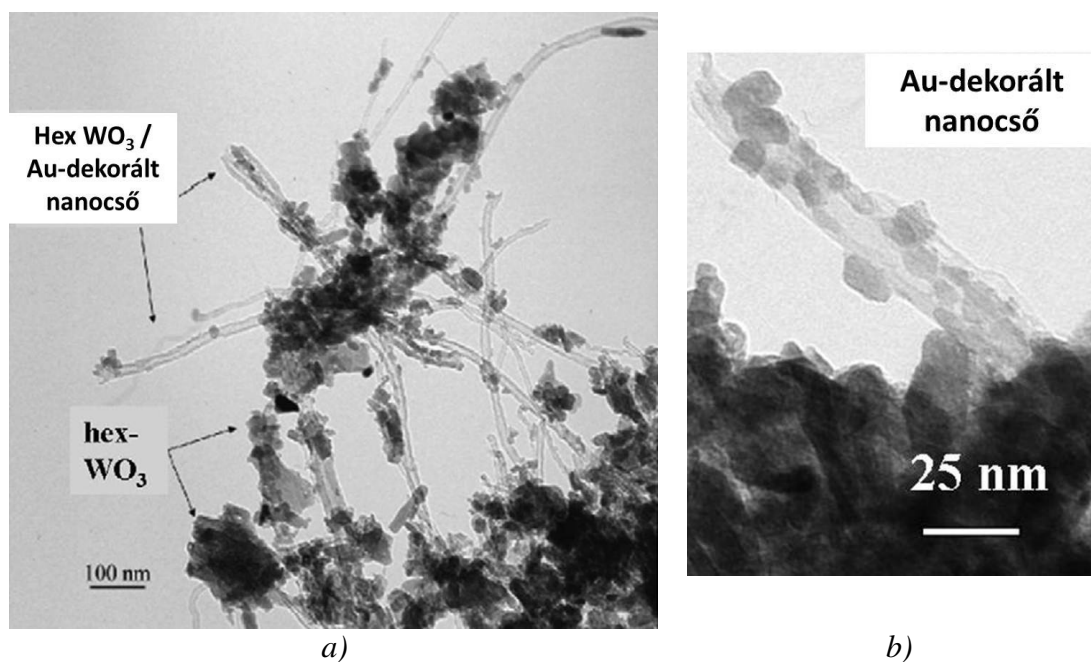
c)

42. ábra. Hidrotermális és hőkezelés után létrejött fázisok szerkezeti és morfológiai jellemzése. a) röntgen diffraktogramok, b) ortorombos $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, c) hexagonális WO_3 [S28].

A röntgendiffrakciós elemzést használtuk fázismeghatározásra, amely kimutatta a hexagonális fázis fő vonalait az alkalmazott hőkezelés után (42a. ábra). A felpörgetett vékonyréteg ortorombos (JCPDS-PDF 35-270) szerkezetét mutatta az XRD egészen 300°C-ig. A 300°C-on 90 percig, levegőn való hőkezelést követően megjelentek a hexagonális fázis (JCPDS -PDF 33-1387) fő vonalai (42. ábra). Az ortorombosból (42b. ábra) a hexagonálisba (42c. ábra) való fázisátalakulás morfológiai vonatkozásait a SEM felvételeken is megfigyelhetjük (42. ábra). A SEM vizsgálatok teljesen összhangban vannak az XRD vizsgálatokkal, teljeskörű jellemezést adnak a fázisátalakulásról. A hexagonális fázis átlagos szemcsehosszája ~ 100 nm (hosszája) és ~ 30 nm-es a vastagsága (42c. ábra).

5.4.5. Hexagonális WO_3 /MWCNT nanokompozit előállítása

A szobahőmérsékleti érzékelés javítása érdekében aranynanoszemcsékkel dekorált többfalú szén nanocsöveket (Au-dekorált MWCNT-t) kevertünk a h- WO_3 nanoporhoz. A hexagonális WO_3 előállítási lépéseit 5.4.4 fejezetben ismertettem. Az MWCNT-t Mercorp cég gyártotta [82]. Ezeket ívkiüléssel, katalizátor felhasználása nélkül állították elő. A porformájú MWCNT 99%-át karbon és ebben 30-40% a nanocsőtartalom. Ezt követően az MWCNT felületre Au nanoklasztereket vittünk fel, termikus párologtatással arany huzal felhasználásával és ezt kevertük nedves közegben ultrahangozás segítségével a hexagonális volfrámoxid porba [83].



43. ábra. h- WO_3 /Au-dekorált MWCNT nanokompozitok TEM felvétele. a) nanokompozit, b) Au-dekorált nanocső részlete [S30].

Egy csepp-bevonat módszerét alkalmaztuk ahhoz, hogy az érzékelő anyagot szilíciumalapú mikrofűtőtestekre rétegformában felvigyük. Ehhez, az Au-val dekorált MWCNT-t glicerines szuszpenzióba vittünk (700 mg-ot 1 ml-be), majd pontos mennyiségű h- WO_3 nanoport adtunk hozzá, annak érdekében, hogy a kívánt arányban a WO_3 : MWCNT (azaz 500:1 m% Au-dekorált MWCNT) legyen. A megfelelő diszperzió és keverék létrehozása érdekében ultrahangos fürdőben 2 órán át, 75°C-on keverjük a szuszpenziót. Az így kapott pasztát azután mikroinjektor (JBE1113 adagoló, I és J FISNAR Inc., USA) segítségével csöppentettük a megmunkált szilícium membránokra. Az előállított vékonyrétegeket 170°C-

on 1 óráig szárítottuk, majd 400°C-on 2 órán át hőkezeltük, azért, hogy a szerves adalék kiégjen. A hőkezelést levegőn végeztük. Az érzékelő rétegek jól hozzátapadtak a membrane hordozóhoz.

Az új $h\text{-WO}_3$ /Au-dekorált MWCNT nanokompozitok TEM vizsgálatai bizonyítják mindkét anyag megfelelő diszperzióját (43. ábra). A nanocsövek átlagos átmérője ~ 25 nm és hossza ~ 1000-1200 nm. Az ovális alakú Au részecskék átlagos szemcsemérete 15 nm (43b. ábra).

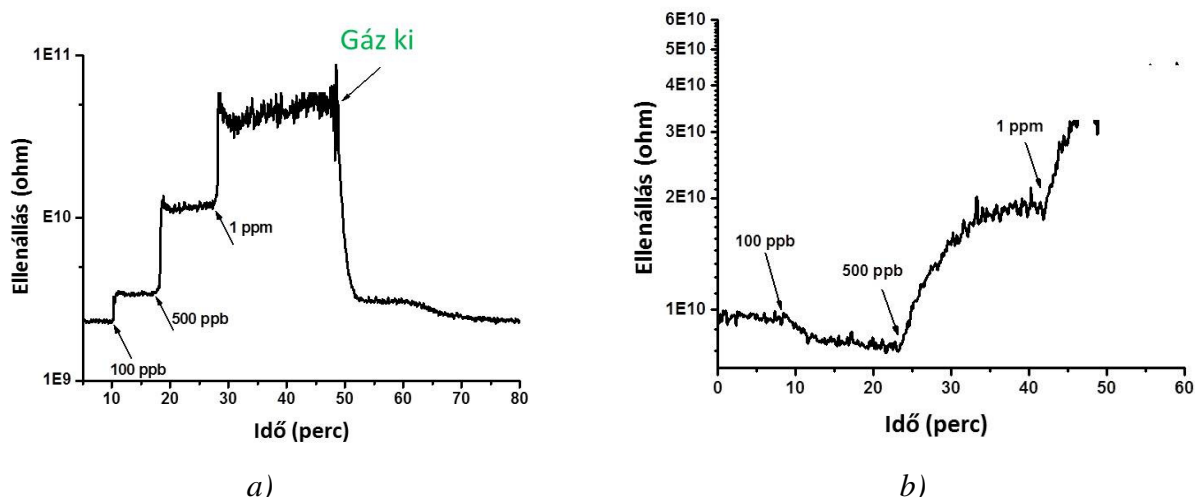
5.6. Gázérzékelés $h\text{-WO}_3$ és $h\text{-WO}_3$ /MWCNT nanokompozittal

5.6.1. NO_2 gáz érzékelése $h\text{-WO}_3$ alkalmazásával

A vékonyréteg nanokompozitok gázérzékelési tulajdonságait nagyon alacsony koncentrációjú NO_2 jelenlétében vizsgáltuk. A mérések elvégzéséhez a gázszenzorokat egy 5.3 dm³-es tesztkamrába helyeztük, ahová a kívánt mennyiségű koncentrációjú NO_2 (100 ppb-tól 1 ppm-ig) gázt vezettünk be, egy közvetlen módon injektáló kromatográfiás fecskendővel.

Minden egyes egymást követő gáz injektálása után, az érzékelő kamrát tiszta, száraz levegővel öblítettük, 2 órán át, amely biztosította a kamra és az érzékelő felszín tisztítását. A tisztítási folyamatot segítő, a szenzorokat 250°C-ra fűtöttük fel ahhoz, hogy gyorsítsuk a gáz deszorpcióját. Az érzékelők elektromos ellenállását Agilent 34970A multiméterrel folyamatosan figyelemmel kísértük a mérési folyamat során.

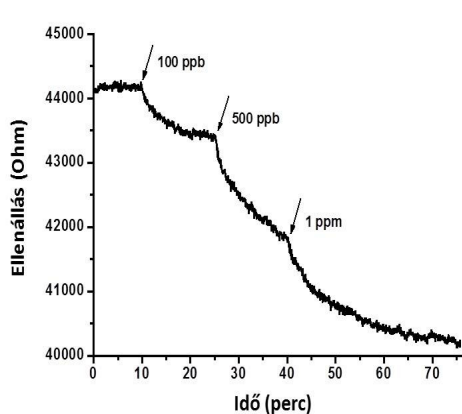
A 44. ábra a $h\text{-WO}_3$ érzékelő NO_2 növekvő koncentrációjára adott válaszát mutatja. A mérésekhez a hordozót 250°C-ra fűtöttük fel, és egymásutáni mérésekhez 100ppb, 500ppb és 1 ppm NO_2 gázt vezettünk be a kamrába (44a. ábra). Amikor a működési hőmérsékletet 250°C alá csökkentettük, a vezetőképesség drasztikusan lecsökkent. Így, 150°C-on jelentős, több mint négyszeres csökkenést tapasztaltunk (44b. ábra), míg szobahőmérsékleten, teljesen eltűnt a $h\text{-WO}_3$ azon tulajdonsága, hogy érzékelje az 1 ppm NO_2 koncentrációjú gázt [S30].



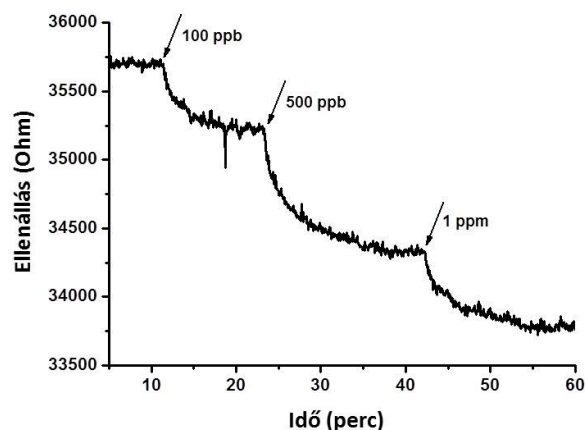
44. ábrán. A $h\text{-WO}_3$ vékonyréteg ellenállásváltozása különböző koncentrációjú egymásutáni NO_2 injektálása esetében. a) 250°C, b) 150°C.

5.6.2. NO_2 gáz érzékelése $h\text{-WO}_3$ /MWCNT alkalmazásával

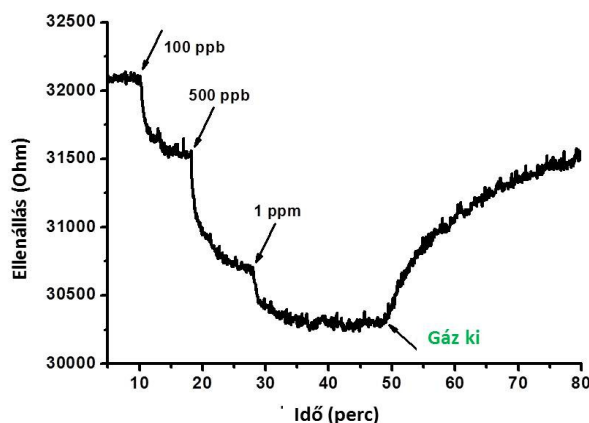
A hibrid vékonyréteg nanokompozitok gázérzékelési tulajdonságait nagyon alacsony koncentrációjú NO_2 jelenlétében vizsgáltuk. Azt találtuk, hogy a MWCNT hálózatok biztosítják a megfelelő jó válaszokat alacsony NO_2 koncentráció esetében is. A szenzorok előkezelése, a válasz és a visszatérési idők mind, a hőmérséklettől függenek.



a)



b)



c)

45. ábra. $\text{h-WO}_3/\text{Au}$ -dekorált MWCNT hibrid nanokompozit vékonyréteg ellenállásváltozása különböző koncentrációjú egymásutáni NO_2 injektálása esetében a) 25°C , b) 150°C , c) 250°C [S30].

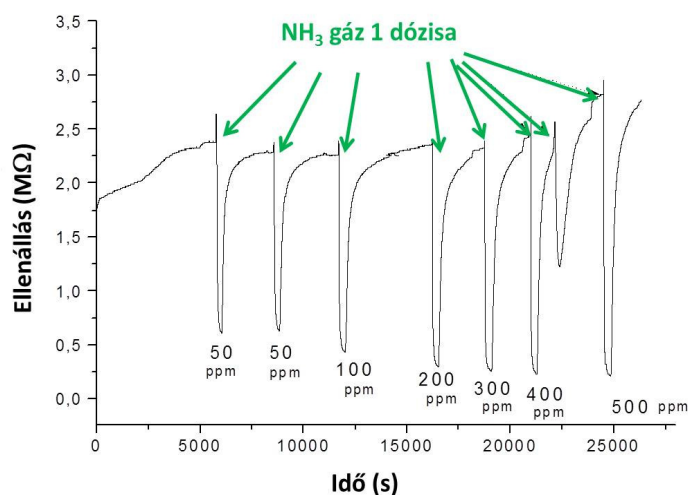
Vizsgáltuk a $\text{h-WO}_3/\text{Au}$ -dekorált MWCNT hibrid nanokompozitok érzékelési tulajdonságait (45. ábra). A $\text{h-WO}_3/\text{Au}$ -dekorált MWCNT érzékelő növekvő NO_2 koncentrációra adott válasza figyelhető meg. Ez a szobahőmérsékleten felvett válaszjel, azt mutatja, hogy az eredeti h-WO_3 mátrixhoz egy kis mennyiségű MWCNT hozzáadásával a h-WO_3 alpmátrix érzékelőtulajdonsága feljavítható és az új nanokompozit értékelhető érzékelési potenciállal rendelkezik a NO_2 esetében már szobahőmérsékleten is. Másrészt, ezek a szenzorok nem

adnak válaszjelet csak 250°C-ig. Megállapítottuk azt is, hogy az Au-dekorált MWCNT:h-WO₃ 1:500 az optimális bekeverési arány, hiszen más tömegarányoknál (pld. 1:250) nem adott jelet a szenzor.

A szén nanocsövek h-WO₃ mátrixhoz való adagolása módosítja a mátrix félvezető aktív réteg jellemzőit. Míg a h-WO₃ egy n-típusú félvezető, a hibrid h-WO₃/MWCNT úgy viselkedik, mintegy p-típusú anyag (hasonlóan a szén nanocsövekhez), mivel az ellenállása csökken az NO₂ (azaz, egy oxidáló gáz) jelenlétében (45. ábra). Fontos, természetesen az MWCNT beágyazott mennyisége és valószínűleg az is fontos szerepet játszik, hogy milyen típusú fém-dekorálást (Au a mi esetünkben) használtunk a szén nanocsövek felületén. A h-WO₃/Au-dekorált MWCNT hibrid nanokompozitok képesek felismerni nagyon alacsony, 100 ppb koncentrációjú NO₂ 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 [84]), amely bizonyítja az általunk kifejlesztett új gázérezékelők potenciális alkalmazhatóságát.

5.6.3. NH₃ gáz érzékelése WO₃ alkalmazásával

Ebben az esetben az érzékelőrétegeket szuszpenzó (10 mg por/5 ml n-butanol) formájában Au fémezéssel ellátott Al₂O₃-hordozóra pörgettük fel (200 fordulat/perc). Érzékelési tesztekhez nagytisztaságú UHP nitrogén (Praxair), 1000 ppm ammónia-nitrogén (BOC) gázkeverékeket használtunk. Az ammónia koncentrációját a vele együtt áramló nitrogén áramlási sebességének változtatásával állítottuk be. A gázok áramlását 247-MKS 4-csatornás kiolvasóval ellátott vezérelhető 1479 MKS tömegáram szabályzóval állítottuk, az áramlási sebességet sccm-ben (standard köbcentiméter percenként) mértük.



46. ábra. h-WO₃ érzékelési tulajdonságai NH₃ gáz jelenléte esetén, 300°C-on [S31].

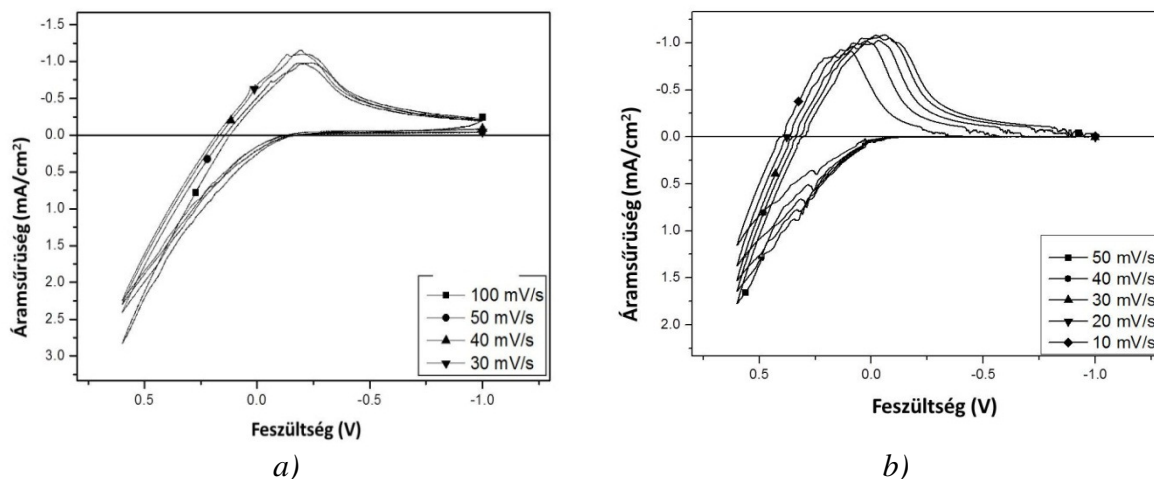
A gázok együttes áramlási sebességét 1000 sccm-re állítottuk be. A méréshez a gázkeveréket átvezetjük egy csökmencén (Lindberg/ Blue), amelyet programozott sebességgel lehetett hevíteni. Az érzékelő elem a csökmencében lévő kvarccsőben (2.5cm átmérőjű, 60cm hosszú) helyeztük el. Arany kontaktusokkal, vezetékekkel elektromosan

csatlakoztattuk. Az érzékelési kísérleteket 30-300°C között végeztük. A gázkoncentráció függvényében változó elektromos ellenállást Agilent 34.401 digitális multiméterrel határoztuk meg. A h-WO₃ nem adott válaszjelet 30°C-on, viszont megfelelően jó válaszjelet ad az NH₃ jelenlétében 300°C-on (46. ábra). A minta ellenállása csökken volfrámoxid n-típusú félvezető jellegének megfelelően. 50ppm NH₃ koncentrációnál, a válaszido körülbelül 23s és 100 ppm-nél, a válaszido körülbelül 14 s. Azonban, a visszatérési idő hosszú, például 1480s és 1446s 50 ppm és 100 ppm NH₃ gáz bevezetésénél [S31].

5.7. Elektrokromikus tulajdonságok

Az elektrokromikus tulajdonságokkal rendelkező anyagokat széleskörben alkalmazzák egyedi optikai jellemzőik miatt. A volfrámoxid elektrokromikus tulajdonságait 1969-ben fedezték fel [85]. Ezután vált a WO₃ elektrokromikus eszközökben integrált, elterjedten alkalmazott anyaggá, mivel esetében kivételesen magashatásfokú az indukált elszíneződés [86]. A volfrámtrioxid reverzibilis elszíneződésének hátterében a különböző kis ionsugarú kationok, mint például a H⁺, Li⁺, Na⁺ elektrokémiai interkalációja áll. A WO₃ kristályok és vékonyrétegek elektrokromikus tulajdonságait is vizsgálták [87]. A WO₃ vékonyrétegen alapuló elektrokromikus eszközök nagyon ígéretesek a fényáram szabályozása területén, ahol a különböző környezetekben, mint például az épületek, vonatok, autók stb. ablakába integrált rétegek formájában nagy felületek bevonására van szükség [88].

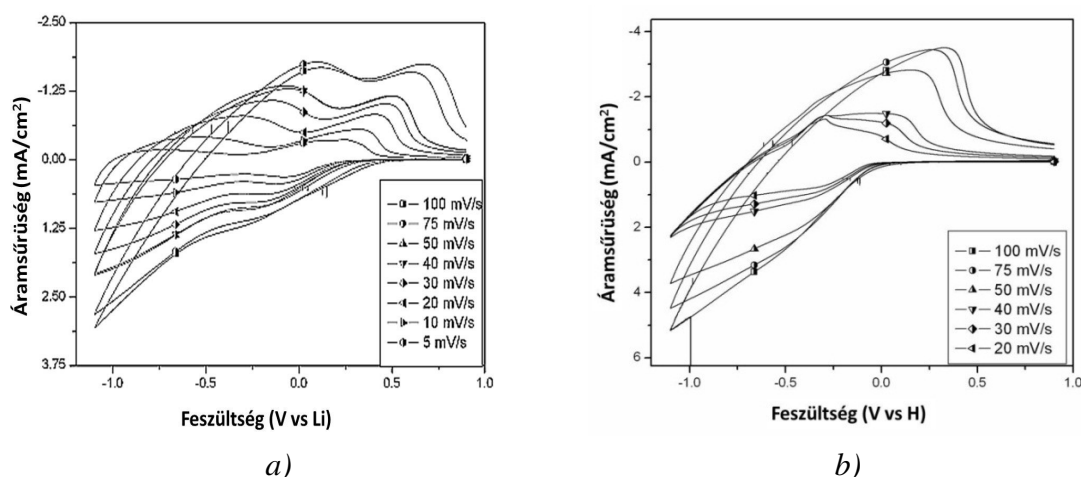
A különböző gyártási technológiák, leválasztási technológiák között elterjedt dióda porlasztásos módszer, amelyet széles körben használnak az üvegiparban. A vékonyréteg morfológiai és színeződés/átlátszó kapcsolási jellemzőit az előállítási (depozíciós) feltételek határozzák meg [89].



47. ábra A WO_{3.1/3H₂O} ciklikus voltammetriája különböző feszültségek esetében 1M LiClO₄/PC elektrolitban. a) 2 mosási lépés után, b) 3 mosási lépés után.

Az elektrokromikus anyagba szilárdtest-diffúzióval beépülő ionokat két tényező korlátozza, a diffúziós együttható, amely az anyag kristályos szerkezetétől függ, és a diffúziós útvonal hossza, amely a vékonyréteg szerkezetéből adódik [90]. A volfrámoxid vékonyrétegek mikroszerkezetének optimalizálása javítja az elektrokromikus folyamatok ion-beillesztésének kinetikáját, javítva az elszíneződési hatékonyságot és a töltés beépülési idejét. Az amorf WO₃ vékonyrétegen végzett kutatások azt mutatták, hogy a nagyobb porozitású rétegek kiemelkedő beépülési kinetikát biztosítanak a lítium-ionok számára [51].

$\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ vékonyrétegeket hoztunk létre felpörgetéssel (2000 ford./perc), ITO (In-al dópolt SnO) üvegre. A hordozókat acetonnal, metanollal, izopropil-alkohollal öblítettük és levegőn szárítottuk. A centrifugálási bevonat sebessége 2000 ford/perc. 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 (47. ábra). A vékonyrétegekben jelen lévő szerkezeti víz fontos szerepet játszik a vékonyréteg elszíneződése folyamatában. A szerkezeti víz molekulái közvetlenül részt vehetnek a lítiumbeépülés folyamatában. A h-WO_3 mintát is vizsgáltuk ciklusos voltammetria mérések segítségével. A h-WO_3 vékonyrétegek stabilnak bizonyultak az 1M-os LiClO_4/PC (48a. ábra), és 1M-os HCl/PC elektrolitban (48b. ábra). Az ábrákon az is megfigyelhető, 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 (47a. ábra). Ugyanilyen könnyen beépül a H^+ a h-WO_3 szerkezetébe. A kisebb előfeszítések (20-40 mV/s) hatására nehezebben, majd nagyobb feszültségek alkalmazása esetében (50-100 mV/s) könnyebben végbemenő folyamat a dehidrogénezés (48b. ábra).



48. ábra. A h-WO_3 vékonyréteg ciklikus voltammetriai mérései különböző feszültségek alkalmazása mellett. a) 1M-os LiClO_4/PC elektrolitban, b) 1M-os HCl/PC -ban.

5.8. Eredmények összefoglalása

Összefoglalva, bemutattam a nanoszerkezetű $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ és a h-WO_3 porok előállítási módszerét. A porokból létrehozott vékonyrétegeken elektrokémiai és szenzorikai méréseket végeztünk veszélyes gázok jelenlétében, így NH_3 gázérzékelési tulajdonságait vizsgáltuk. 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 válaszidő 15-30s, a visszatérő idő két nagyságrenddel nagyobbak bizonyult. A h-WO_3 alapuló kémiai gázérzékelők 250°C-on jó eséllyel érzékelik a nagyon kis mennyiségű NO_2 gázt, de jelentős mértékben elveszítik az érzékelési tulajdonságukat alacsonyabb működési hőmérsékleteken, miközben szobahőmérsékleten egyáltalán nem tudták érzékelni az NO_2 gázt.

Kidolgoztunk egy eljárást új gázérzékeny hibrid nanokompozit előállítására. Egy új megközelítést vezettünk be, amikor a szobahőmérsékletű érzékeléshez kis mennyiségű arannyal dekorált 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 NO₂ gáz jelenlétét. Ebből arra lehet következtetni, hogy a lágy kémiai módszerekkel létrehozott nanokristályos rétegek ígéretes jelöltek a veszélyes gázok érékelésére.

6. Orvosi alkalmazásokra kifejlesztett nanoszerkezetű hidroxipatit

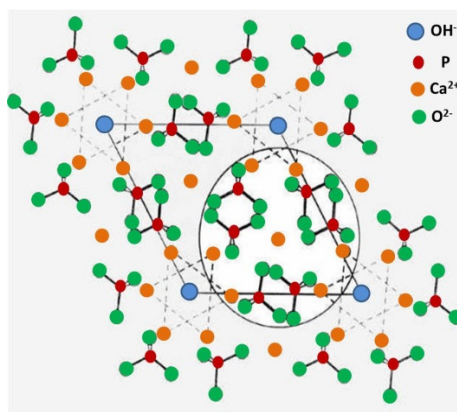
6.1. Bevezetés

Az elmúlt néhány évtizedben jelentős kutatási erőfeszítések irányultak az orvosbiológiai alkalmazások szempontjából nélkülözhetetlen bioanyagok kifejlesztésére. Az egyik lehetséges definíció szerint a bioanyag olyan „anyag, amely a biológiai rendszerekkel szoros kapcsolatban, értékeli, kezeli, fokozza, vagy éppen helyettesíti a testben található szövet, szervek funkcióit” [91]. A bioanyagok három nagyobb csoportba sorolhatók: fémek, polimerek és kerámiák. Természetesen ma már ismertek különböző hibrid bioanyagok is, amelyek az említett csoportok kombinációiból tevődnek össze.

A klinikai alkalmazásokban legelterjedtebb fémek a titán és ötvözetei, vitallium (Cr-Co ötvözetek), rozsdamentes acél, amelyek bioinert és biokompatibilis tulajdonsággal jellemezhetők [92]. A bioaktív kerámia bevonatok elősegíthetik a fém protézis befogadó csontba való integrációját. A polimer alapú bioanyagok egy nagy csoportját a heterogén felépítésű anyagok alkotják. A polimereket olyan makromolekulák alkotják, amelyek általában egy tipikus monomersorozatból vagy kisszámú alegységből állnak össze a polimer hossza mentén [93]. A metil-metakrilát polimereket széles körben használják koponya hibák a traumaműtétei esetében.

A kerámiák, ezen belül a kristályos fénoxidok, karbidok, nitridek és boridok, főként a magas hőmérsékleteken zajló szinterelési folyamat eredményeként jönnek létre. A képlékenyebb fémes implantátumokkal összehasonlításban, a kerámia protéziseket nagyobb törékenységgel (ú.n. katasztrofális, szilánkos törés), kisebb elektromos és hővezetőképesség jellemzi, és emellett nagyon kevés szöveti reakció váltanak ki [94]. Különböző üveges biokerámiák tipikus képviselői ennek a bioanyag csoportnak. Az egyik leggyakrabban használt biokerámia a hidroxipatit (HAp). A hidroxipatit összetételében nagy hasonlóságot mutat a csontok és fogak szervesen ásványi anyag tartalmával [95]. 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.

A kalcium-foszfát anyagok képezik a fő ásványi részét a kalcifikált szöveteknek. A természetben előforduló HAp hexagonális szerkezetet alkot (49. ábra), a kémiai képlete a Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ [96]. Az (OH⁻) hidroxil ionokat ki lehet cserélni az F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, stb. ionokra a szálas kollagén mátrixban.



49. ábra. A hidroxiapatit sematikus ábrázolása. (HAp) ($a = b = 9.432 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$) [97].

A kristály szerkezetében a foszfát ionok több csatornát alkotnak, amelyekben a kalcium atomok, Ca (I) és a Ca (II) két különböző környezetben helyezkednek el. A Ca (I) atomi környezete párhuzamos a c-tengelyt határoló 9 oxigén atommal, azaz 3 atommal az egyes O (1), O (2) és az O (3) pozíciókban. A Ca (II) környezetében egy O (1), egy O (2), négy O (3) és egy OH-ion található. A Ca (II) környezetében a Ca atomi sugara nagyobb, mint a Ca (I) környezetben található Ca atom sugara. A karbonát csoport szubsztitúciója megtörténhet akár a PO_4^{3-} pozícióban (a B típusú apatit esete), vagy az OH-pozíció is helyettesíthető (az A típusú apatit esetében) [98, 99].

Hench és mtsai több évtizedes kutatási eredményei bizonyították [100], hogy a hidroxiapatit a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

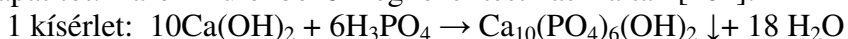
- Bioaktív - az a képessége, amikor integrálódik a csont szerkezetébe, támogatja az újcsont benövését anélkül, hogy degradálódna vagy feloldódna.
- Biokompatibilis – a HAp felülete biokompatibilis több sejtípussal, ilyenek a makrofágok, fibroblasztok, oszteoklasztok, oszteoblasztok, parodontális ligamentum sejtek. A sejtek a HAp kerámia kristályokat intra-cellulárisan bekebelezik a fagocitózis segítségével. A HAp lehetővé teszi a fibroblasztok, oszteoblasztok és egyéb csontsejtek proliferációját (osztódását), elterjedését. A sejtek úgy tűnik, nem tesznek különbséget a HAp és a csont felületek között, ami a felületi kémia jelentős hasonlóságára utal.
- Csontképződés – a HAp lehetővé teszi a csont kialakulását a felületén, úgy viselkedik mint egy protézis vagy egy sablon. A hidroxiapatit magashőmérsékleteken instabil vegyület, $800\text{-}1200^\circ\text{C}$ között bomlik a sztöchiometriától függően. Stöchiometrikus apatit Ca/P aránya 1.67 [101].
- Általánosságban, a hidroxiapatit nem rendelkezik megfelelő mechanikai szilárdsággal, így nem tervezhető hosszú távú teherbíró alkalmazásokra [101].

6.2. A hidroxiapatit előállítási módszerei

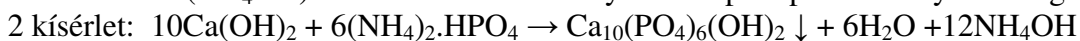
Több módszer segítségével lehet hidroxiapatitot előállítani. A leggyakrabban alkalmazott módszerek a precipitációs módszer [102], szol-gél eljárás [103], többszörös emulziós technika [104], biomimetikus lerakódás [105] vagy elektrodepozíciós módszer [106].

6.2.1. Precipitációs módszer

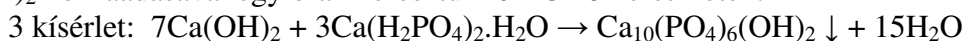
Santos és mtsai precipitációs (kicsapásos) módszer alkalmazásával állítottak elő hidroxiapatitot. Három különböző megközelítést használtak [102].



0.5 M kalciumhidroxid - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – szuszpenziót állítottak elő $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por segítségével. A módszer alapja a szuszpenzió gázmentesítése, erőteljes keverése és melegítése egy órán keresztül 40°C-on. Ezután 0,3 M foszforsavat - H_3PO_4 - oldatot csöpögtették a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ szuszpenzióba ugyanazon a hőmérsékleten körülbelül egy órán keresztül. A pH értéket 1 M ammónium hidroxid (NH_4OH) hozzáadásával szabályozzák a precipitációs folyamat végén.



Szuszpenziót készítettek 0.3 M ammónium foszfát $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ és 0.5 M kalcium hidroxid - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hozzáadásával egy órán keresztül 40 ° C hőmérsékleten.



A 0,3 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ szuszpenzióba 0.12 M kalcium-hidrogén-foszfát-hidrátból $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oldatot adtak lassan hozzá, erőteljesen keverték 10 percig, egy órán keresztül lassú keveréssel szobahőmérsékleten stabilizálták.

Megállapítható, hogy a precipitációs módszerek egyik gyengepontja épp a pH szabályozásához szükséges ammónium hidroxid vagy a reakcióhoz szükséges ammonium foszfát használata lehet (1 és 2-es kísérletek). Végeredményként, szekunder CaO fázis volt megfigyelhető az 1 és 2 kísérletnél, HAp és trikálciumfoszfát együttes kialakulását váltotta ki a 3. kísérlet. A precipitációs módszer másik hátránya, hogy a HAp szintézise alatt a folyamat paraméterei mint például a pH-érték és a termikus kezelés erős hatással vannak a CaP fázisok kialakulására. Az így előállított anyag nem stabil. A reakció hőmérséklete hatással volt a HAp kristályosodására és közvetlenül hatással volt a CaO és trikálciumfoszfát szekunder fázisok megjelenésére. A hőkezelés után amorf fázis csak kis mennyiségben maradt az anyagban.

6.2.2. Szol-gél módszer

Chai és mtsai. egy új előállítási módszert mutattak be hidroxiapatit vékonyréteg és különböző kalcium-foszfát bevonatok kialakítására szol-gél alkoxid eljárással [103]. A bemutatott technológia hasonlóképpen működik, mint a hagyományos alkoxid módszerek, melyek különféle oxidok és porkeverékek előállításához használnak. A szol-gél módszer magába foglalja az alkoxidok, fém sók, vagy más prekursorok, mint például a nitrátok előállítását. 1.5×10^{-3} M kalcium dietoxidot diszpergáltak etanollal, ezután feloldották a kalcium-dietoxidot etándiolban, miközben erőteljesen keverték az oldatot. Így kalcium alkoxid oldatot állították elő. Következő lépésben, foszfor alkoxid oldatot állítottak elő trietil-foszfát hígításával etanolban. Amikor a kalcium-dietoxid teljesen feloldódott, egy sztöchiometrikus mennyiségű foszfor alkoxid oldatot adtak hozzá a kalcium-alkoxid oldathoz erőteljes keverés mellett. A reagensek hidroszkópikus jellege miatt, a folyamat nitrogén atmoszférában történik. Ez egyébként a módszer egyik hátránya. A kapott oldatot érlelik, majd azután hidrolizálják 70°C-on egy konvekciós kemencében. Az előállított géleket össze kell törni és 1200°C-on, 15 perces hőntartással kiégetik. A bevonatok repedésmentesek, két különböző szerkezet észlelhető: a felületet mintegy 200 nm méretű szemcsék borították. Ezek a kisebb szemcsék „karfiol-szerű” szerkezetet alkottak, melyek mintegy 800 nm átmérőjű agglomerátumokba álltak össze. Az agglomerációkat főként CaO fázisnak azonosították.

6.2.3. Többszörös emulziós módszer

Kimura és mtsai többszörös emulziós technika segítségével állítottak elő hidroxiapatitot [104]. A belső vizes fázis elkészítéséhez dikálium-hidrogén-foszfátot (K_2HPO_4) 0.3M/kg ionmentes és majd azután desztillált vízben feloldották. A folyamat végén beállították a pH értéket 9 és 12 közé kálium hidroxid segítségével. Diszperzió stabilizátorként szorbitán-monooleát használtak, amit 200 mol/m^3 benzolban oldottak, és így készítették az olajos fázist. Következő lépésként kalcium-nitrát-tetrahidrát ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) és a polioxietilén-szorbitán monolauratot, úgymint olaj szuszpenzió stabilizátort 0,5M/kg arányban és 10 mol/m^3 vízben feloldottak. A 40.5 cm^3 belsővizes fázist és 94.5 cm^3 olajos fázist összekeverték és ultrahangozással W/O emulziót készítettek. Ezt az emulziót beleöntötték egy külső vizes fázisba, 300 rpm és 323 K-on keverték, míg elkészült a W/O/W emulzió. 24 óra után, a szilárd terméket centrifugálással választották el a folyékony fázistól. Az eljárás végén a szilárd terméket benzollal, etanollal, és víz felváltva mosták. Végül, a termék fagyasztva szárítással érte el a végső formáját. Az eljárás hátránya, hogy bonyolult és sokféle vegyszer szükséges a végtermék előállításához.

A szerkezet HAp mikroméretű szférikus aglomerátumokból tevődik össze. Az aglomerátum több száz nanométeres porózus gömbből áll. Ennek az anyagtípusnak a lehetséges felhasználása gyógyszer mikrohordozókba zárt hatóanyagok adagolása és a regeneratív orvoslás területén várható.

6.2.4. Biomimetikus depozíció

Tas és mtsai biomimetikus depozíció alkalmazásával készítettek hidroxiapatitot [105]. Metastabil szintetikus testnedveket (SBF) inkubáltak szervesetlen só készítmény hozzáadásával, mely hasonlít az emberi vérplazmára. Ez elősegítette a nanométeres karbonátos és "csont-szerű" kalcium HAp spontán nukleációját és növekedését fiziológias pH értékkel és hőmérséklettel. A testnedvekben előállított HAp technológia lépései magában foglalták a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oldódását a testnedvekben egy külön kísérleti edényben. A két reagens együttes feloldódását követően, finomszerkezetű zavaros oldat a végeredmény. Ezután a HAp mintákat kompaktálták és hőkezelték 2 órán keresztül különböző hőmérsékleteken (560, 750 and 850°C). A 750°C -on hőkezelt mintát szinterelik 2 óra hőntartással, 1000°C , 1100°C és 1200°C -on. Az, így előállított HAp átlagos szemcsemérete 26 nm. Az eljárás hátránya a diammonium-hidrogén-foszfát-sók használata, a testnedvek hőmérsékletének (37°C) és a pH = 7.4 érték pontos betartása szükséges.

6.2.5. Elektrodepozíció

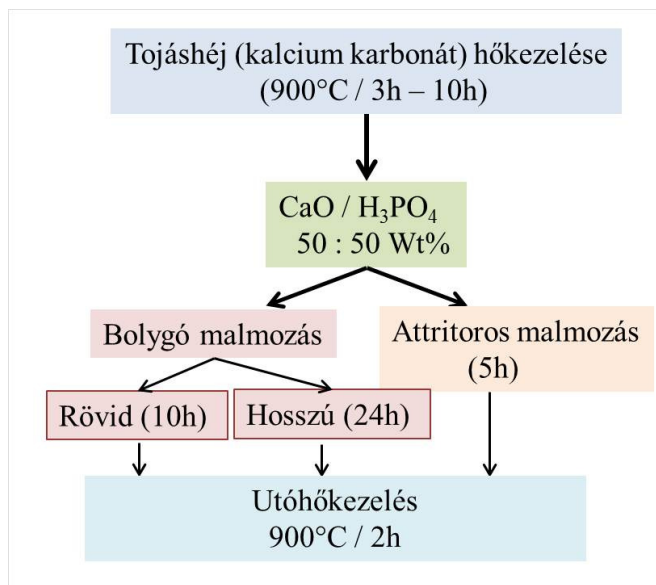
Shikhanzadeh és mtsai elektrodepozíció segítségével készítettek hidroxiapatitot [106]. Az elektrodepozícióhoz használt kalcium foszfát bevonatú elektrolitok ionmentes vízben feloldott $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ készültek. Az elektrolitok ionerősségét NaNO_3 hozzáadásával szabályozták. Kalcium-foszfát elektrodepozícióját telített kalomel (Hg_2Cl_2)-elektrodával ellátott hagyományos cellában 2 órán keresztül 85°C -on végezték. A kalcium-foszfát lerakódásának elősegítésére, fluorsavban előmaratott tiszta titán lemezeket használtak. Az eljárás hátránya, hogy az elektrodepozíció folyamán a szennyező karbonátok minimalizására CO_2 mentes nitrogént kell folyamatosan vezetni az elektrolit közelébe.

Ultrafinomszemcsés, nanofázisú hidroxiapatit bevonatokat szintetizáltak elektrokrisztalizációval híg elektrolitokból ($[\text{Ca}] = 6.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{foszfát}] = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$), melyek pH-értéke összehasonlítható a biológiai pH-értékkel. Az aránylag alacsony

szuperszaturáción, prekursor fázis képződése nélkül kicsapódik a HAp. Ezel az eljárással, az elektród – elektrolit felületen közvetlenül kialakul a nanofázisú HAp.

6.2.6. Mechanokémiai eljárás

Az egyik relatívan gyors és egyszerű eljárás közé sorolhatjuk a mechanokémiai eljárást. Ezzel az eljárással állítottunk elő hidroxipatitot [S32, S33]. Az alapanyag újrahasznosított tojáshéj volt, amit az előállítási folyamat elején 900°C-on, 3-10 óra hőtartással kiégettünk (50. ábra).



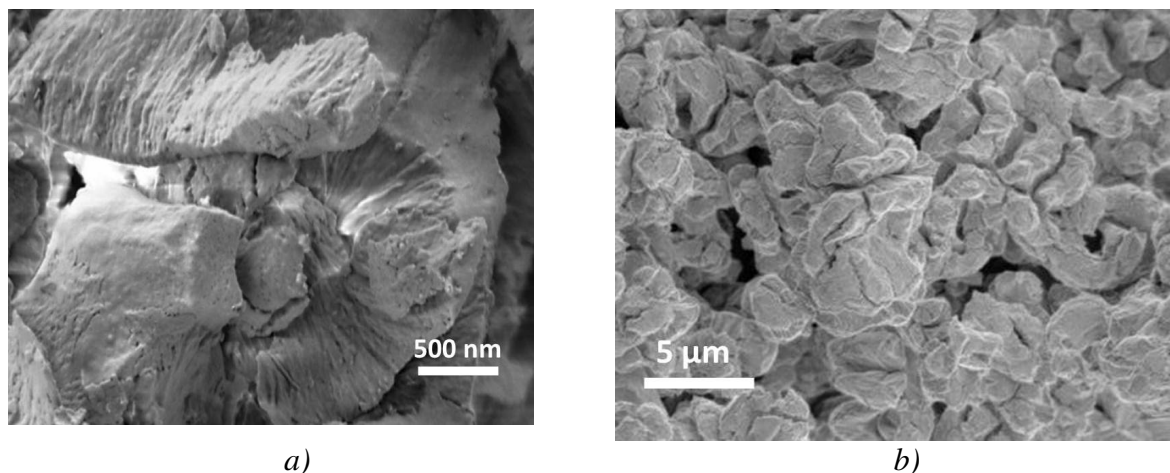
50. ábra. A tojáshéjből előállított HAp sematikus ábrája.

Már 30 perc elteltével a tojáshéj a levegőn történő hőkezelés hatására fekete színű lett. A további hőkezelés hatására, 1 óra elteltével a tojáshéj újra fehér színű lett. Az alkalmazott hőkezelés időtartama változó volt. Az előzetes szerkezeti és morfológiai vizsgálatok elvégzéséhez 3 és 10 óráig tartó hőkezeléseket alkalmaztunk. A hőkezelt tojáshéj színváltozása a szerves anyagok (proteinek, kollagének) szerkezetből való eltávolításának tudható be. A rövid ideig hőkezelt (3 óra) tojáshéjat újabb vizsgálatoknak vetettük alá, míg a hosszú ideig hőkezelt (10 óra) anyagot az attritor malmozás megkezdéséig exikátorban tároltuk. A hidroxipatit előállítási lépéseit a 50. ábra mutatja be.

A vizsgálatok igazolták, hogy a hőkezelés hatására (900°C, 3h) a szerkezet mikrométeres szemcsékből tevődött össze (51. ábra). A 3 órás hőkezelés eredménye a lamellás, több mikrométer széles szemcsékből összetevődő szerkezet, ami levegőn instablnak bizonyult. A rövid ideig tartó hőkezelésnél (3 óra), megfigyeltük, hogy a CaO termékünk a levegő nedvesség jelenlétében gyorsan Ca(OH)₂ fázissá alakult (51a. ábra). Ebben az esetben a szerkezetet alkotó lamellák vastagsága kb. 20 – 30 nm (51a. ábra). A CaO stabilitásának növeléséhez 900°C-on, 10 órás hőkezelést alkalmaztunk. A szerkezet a hosszú hőkezelés hatására megváltozik. Az átlagosan 5 mikrométer nagyságú szemcsék (51b. ábra) összenőtt ovális alakzatokat képeznek.

A hőkezelt tojáshéj szerkezetét az alábbi röntgendiffraktogram ábrázolja (52. ábra). Az első 3 óra hőkezelés után Ca(OH)₂ (JCPDS-PDF 78-0315) fázis keletkezik, ahogy azt a 52a. ábra mutatja. Feltételezzük, hogy CaO fázis keletkezett a hőkezelés után, de a mintánk a levegő nedvességével érintkezve átalakult Ca(OH)₂ fázissá. Kisebb diffrakciós csúcsok mutatják a CaO (JCPDS-PDF 82-1691) és MgO (JCPDS-PDF 78-0430) szerkezetben való kismértékű jelenlétét (52a. ábra). A hőkezelési időtartamot megemeltük 3 órától 10 órára. A hőkezelt

anyag ebben az esetben stabil CaO fázisú maradt, ahogy az a röntgendiffraktogramon is látható (52b. ábra). A hőkezelés időtartama tehát, befolyásolja a létrejött CaO szerkezetét is (51. és 52. ábra).



51. ábra. A kiégetett tojáshéj SEM képei. a) 3 órás hőkezelés, b) 10 órás hőkezelés.

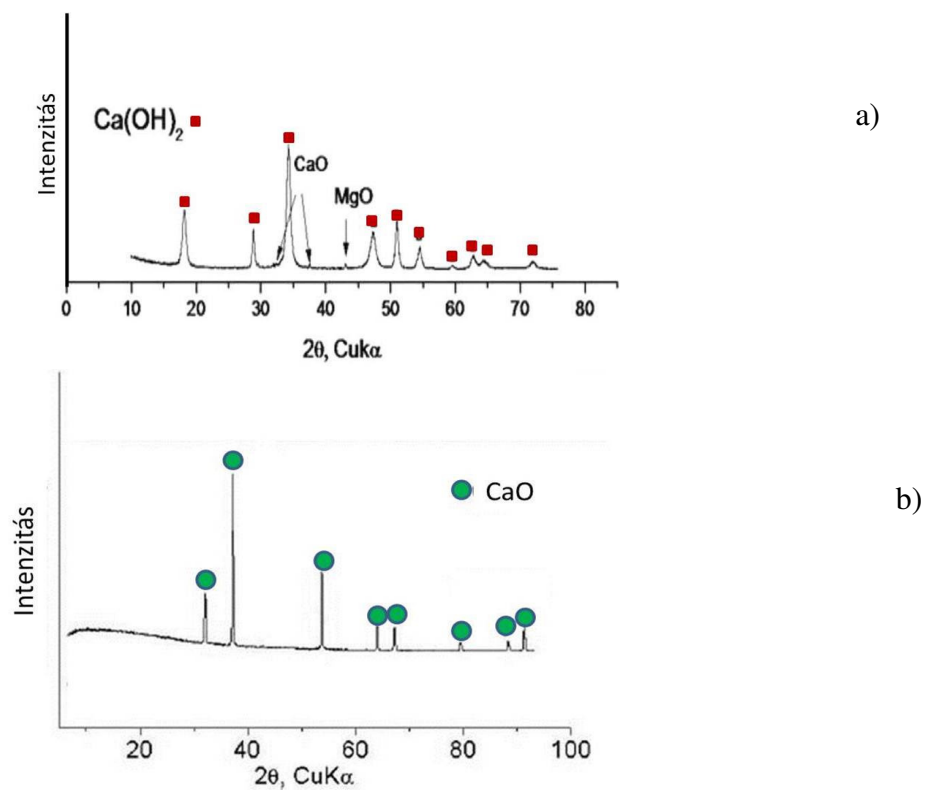
A nanoszekezetű hidroxipapatit előállítását mechanokémiai őrléssel végeztük (50. ábra). Ehhez az eljáráshoz két különböző malmot alkalmaztunk. Az egyik Fritsch Pulverisette Mill bolygómalom (1a. ábra), a másik pedig egy 01HD/HDDM nagy teljesítményű attritor volt (1b. ábra). A bolygómalomnál az alumíniumoxid őrlőtégelyekben található.

Általában elmondható, hogy a bolygómalomban homogén porkeverékeket lehet előállítani. Az őrléshez használt energia viszonylag kismértékű, nemcsak az attritor malomhoz viszonyítva, hanem egyéb (vibrációs, rázó) malomfajtákhoz képest is. Ezzel szemben, az attritort nagy energiájú mechanikai vagy mechanokémiai őrléshez használjuk, és akár nagyobb mennyiségű porok (több kg) előállítására is alkalmas. Az attritor malom esetében, egy rögzített, vízűtött cirkóniumoxid tégelyben van az őrlendő anyag a tégely 40%-t kitöltő őrlőgolyókkal (cirkóniumoxid, $\Phi 1\text{mm}$), együtt, amelyet egy nagy sebességgel (4000 ford/perc) forgó, cirkóniumoxid karokkal, vagy ZrO_2 tárcsákkal felszerelt tengely kever. Általános elmondható, hogy homogén, keskeny szemcsemérettel rendelkező nano méretű és kerámia nanokompozitok porkeverékek esetében jól diszpergált anyagok állíthatók elő attritorttal nedves és száraz üzemmódban is.

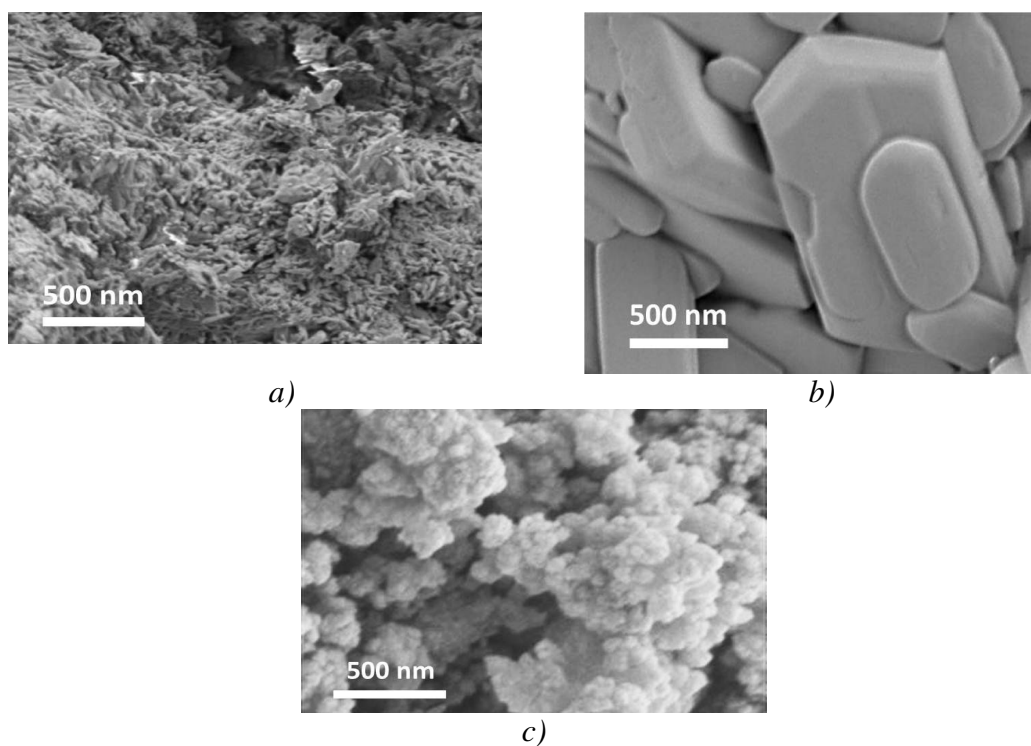
A bolygómalmos őrlésnél 1:1 (10 órás őrlés) és 1:2 (24 órás őrlés) tömegarányban kevertük össze a 3 órát hőkezelt kiindulási anyagot és a foszforsavat. A kiindulási anyagaink arányának változtatásával vizsgálni kívántuk a hidroxipapatit és egyéb létrejött kalciumfoszfátok előállítási körülményeit. A kiindulási anyagainkat 10 és 24 órán át őrltük etanolban.

Röntgendiffrakció és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal követtük az anyagok malmozás hatására történő szerkezeti és morfológiai változását. A bolygómalom alkalmazása esetében a rövid 10 órás (53a. ábra) és hosszú 24 órás (53b. ábra) őrlés is jelentős változásokat okoz a szerkezetben. 10 órás malmozás után az átlagos szemcseméret jelentősen lecsökkent 80–100 nm-re. Az fázisanálízis Ca(OH)_2 és HAp fázis kialakulását mutatja, miközben még CaCO_3 is marad a szerkezetben (54. ábra). A malmozást foszforsav ismételt hozzáadásával folytattuk még 14 órát (összesen 24 órát).

dc_470_12

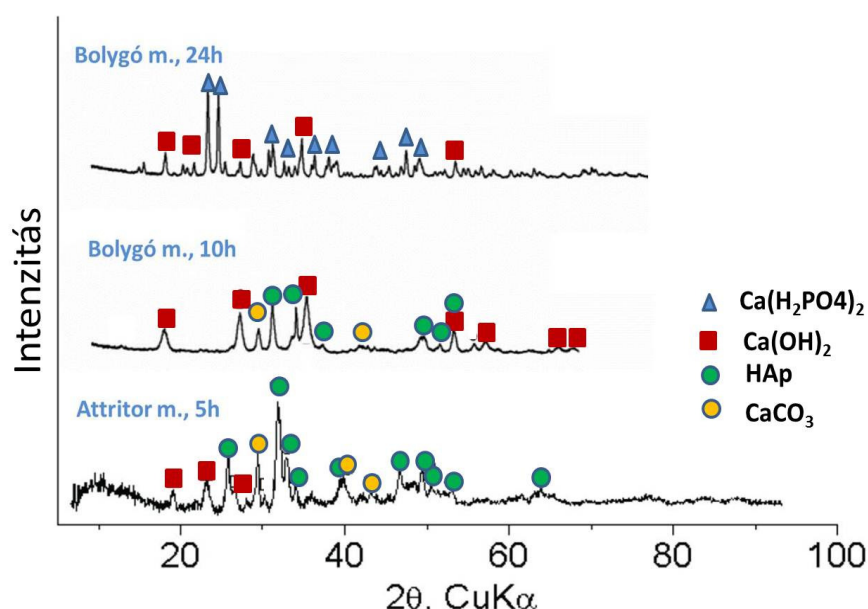


52. ábra. A hőkezelt tojáshéj XRD diffraktogramjai. a) 3 órás hőkezelés és b) 10 óra hőkezelés után.



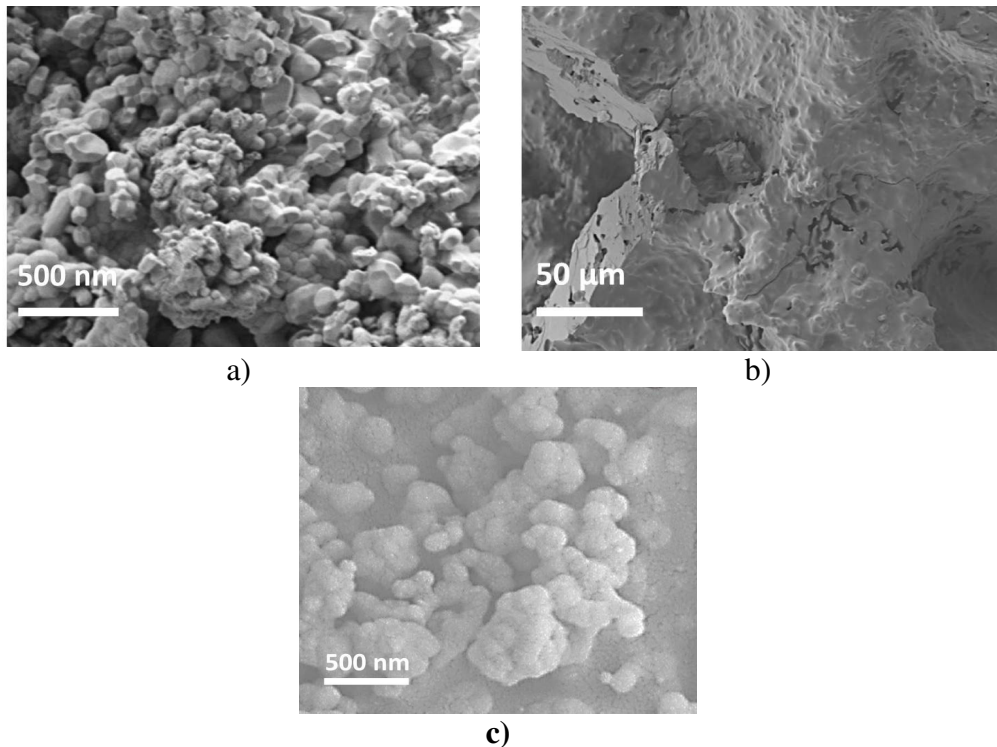
53. ábra. A malmozás után kialakult szerkezet SEM képei. a) bolygómalmozás, 10 óra, b) bolygómalmozás, 24 óra, c) attritoros malmozás 5 óra.

A hosszú malmozás hatására a szerkezet teljesen átváltozott, ez jól nyomonkövethető az alábbi SEM felvételeken (53a. és 53b. ábra). 3-5 mikrométeres, szabályos hexagonális alakú kristályokat kaptunk, melyeknél a fázisanálízis kimutatta a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (JCPDS-PDF 70-0090) és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS-PDF 78-0315) fázisok együttes jelenlétét (54. ábra). Megállapítható, hogy hosszú idejű, 24 órás malmozással a létrehozott kalciumfoszfátok szerkezete és a morfológiája radikálisan eltérő a rövid, 10 órás malmozás után létrejött szerkezettől. Az attritor malmozás esetében a kiinduló komponenseket (3 órát hőkezelt tojáshej és foszforsav) a bolygómalmozásnál azonos módon kevertük össze, azaz 1:1 arányban. Mivel a bolygó malomhoz képest a fordulatszám az attritor esetében lényegesen magasabb (4000 ford/perc), a mintáinkat csak 5 órán át őrltük. Az intenzív attritor malmozás végeredménye 53c. ábrán látható nanoszerkezetű por. A 40-50 nm-es primér szemcsék a megnőtt fajlagos felületük miatt 500 – 800 nm nagyságú agglomerátumokba tömörülnek. A fázisanálízis a hidroxiapatit (HAp, JCPDS-PDF 74-0565), kalcit (CaCO_3 , JCPDS-PDF 05-0586), és részben a kalcium-hidroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS-PDF 78-0315) jelenlétét mutatja az anyagban (54. ábra).



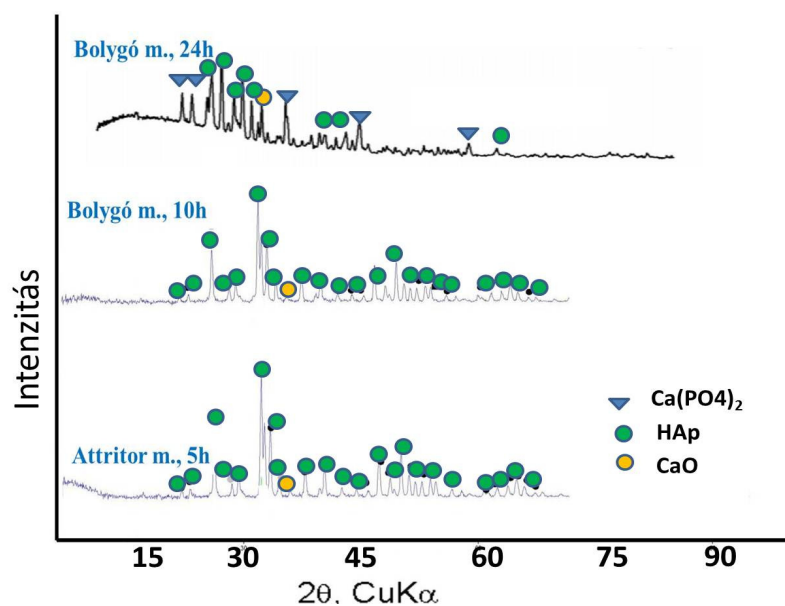
54. ábra. A bolygómalom és attritormalom használatával előállított porok röntgendiffraktogramjai.

Az őrlési módszerek között az a lényeges különbség, hogy az attritor malom esetében már az őrlés után a szerkezet nagy része HAp, míg a bolygómalomnál kalcium-hidroxid is fő összetevő. Az őrlést követő 900°C-os 2 órás utóhőkezelés után a szemcsék morfológiája (55. ábra) és a fázisösszetétel is megváltozik (56. ábra). A bolygó malmos őrlés esetében a utóhőkezelt mintákat alkotó szemcsék szerkezete és morfológiája megváltozott a kiinduló szemcsék szerkezetéhez és morfológiájához viszonyítva. A rövid őrlés esetén az utóhőkezelt minták szerkezetét kb. 500 nm méretű agglomerátumok alkotják, melyek 100-120 nm-es átlagos nagyságú globuláris szemcsékből tevődnek össze (55a. ábra). A hosszú őrlésnél, az utóhőkezelés hatására egy 50-100 μm üregeket tartalmazó vázszerkezetű kalciumfoszfát hab alakul ki. (55b. ábra). Az attritoros őrlés hasonló eredményhez vezet, mint a 10 órás bolygómalmos őrlés. Az utóhőkezelt mintákban a primérszemcsék kb. 100 nm átlagméretű szövetképet mutatnak (55c. ábra). Ebben az esetben is, a primérszemcsék 500-800 nm-es agglomerátumokká állnak össze. Az utóhőkezelt minták fázisanálízise, a folyamat végén létrejött fázisok röntgenvonalait szemlélteti (56. ábra).



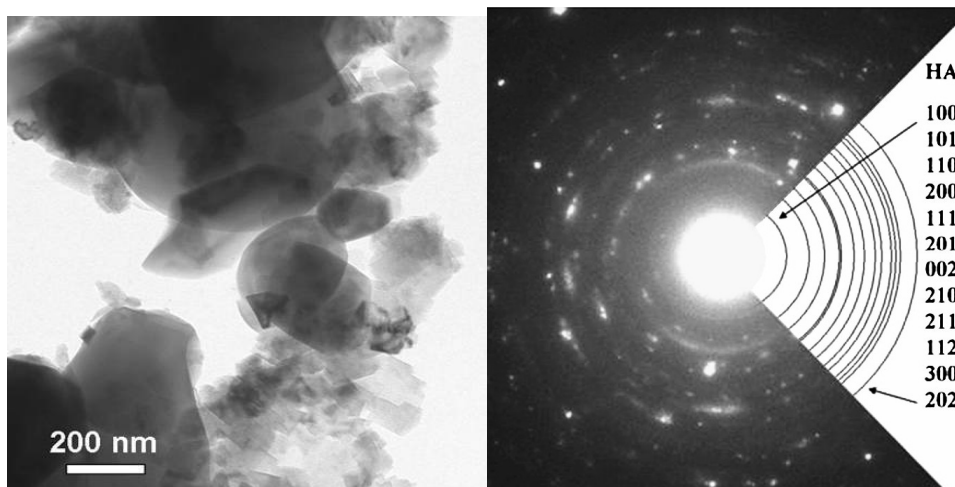
55. ábra. Az utóhőkezelt minták SEM képei. (a) bolygómalom, 10h, (b) bolygómalom 24h, (c) attritor malom, 5h.

Ahogy a morfológia esetében is, a 10 órás bolygómalmos őrlés és az 5 órás attritoros őrlés hasonló eredményekhez vezetett. Ebben a két esetben az utóhőkezelés hatására a minta nagy részét a fő fázis a HAp alkotja és csak elhanyagolható mennyiségben észlelhető CaO kísérő fázis ($d = 0.239$ nm). A 24 órás bolygómalmos őrlés esetében az utóhőkezelés hatására 3 fő fázis keletkezik: HAp, CaO és $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ (59. ábra).



56. ábra. Különböző malmozással előállított HAp porok röntgendiffraktogramjai 900°C és 2 órás utóhőkezelés után.

Ha közelebből, TEM segítségével is megvizsgáljuk az attritor malommal készült HAp port, bimodális szerkezetet tapasztalunk (57. ábra). 200-400 nm-es HAp globuláris szemcséket és 10-30 nm-es CaO nanoszerkezetű szemcséket figyelhetünk meg.

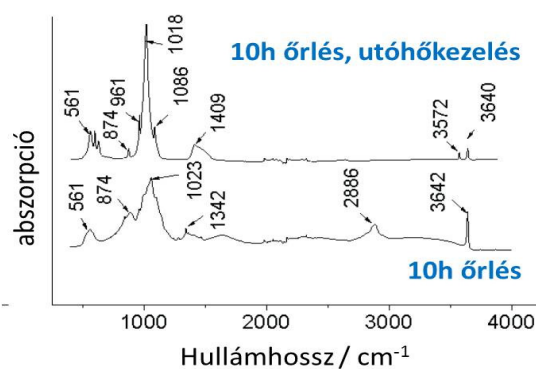


57. ábra. Attritoros malmozás és utóhőkezelés utáni HAp minta TEM és SAED vizsgálata.

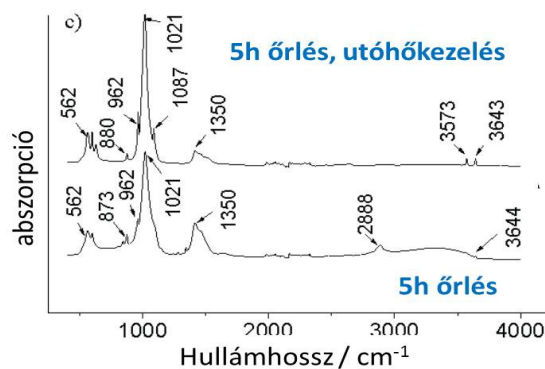
A 10 órás bolygómalmos és 5 órás attritor malmos őrléssel előállított minták összetételét az 8. táblázatban foglaltuk össze. Oxigén, nátrium, magnézium, szilícium, foszfor, klór, kalcium és cink a tojáshéjra jellemző összetétel. Cirkónium az őrlés során beleörölt adalék a ZrO_2 őrlőgolyókból. A kén minimális mennyiségben szennyeződésként van jelen az összetételben, az őrlésnél használt etanoból származhat. Bár az EDS eredmények félkvantitatívak, fontos eredmény, hogy tojáshéjból előállított mintákban kb. 0.4 – 0.47 m% magnézium található. A biológiai HAp ugyanis fontos nyomelemeket is tartalmaz [107]. A természetes csontokban és fogakban ~4–8 m % karbonát, vagy ~0.4–0.9 m% nátrium és magnézium, és kisebb mértékben ~ 0.1 m% kálium, fluor és klór található. Mivel a felsorolt nyomelemek mindegyike megtalálható a testnedvekben is, ezért közvetett módon résztvesznek a csontképződés folyamatában. Az oszteoporozitás kialakulása a csontfelszívódás és a csontképződés megbomlott egyensúlyának közvetlen következménye, ezért az HAp-ban lévő Mg^{2+} , Zn^{2+} és a Sr^{2+} ionok igen fontos szerepet tölthetnek be a csökkentett csontfelszívódásban és a csontképzés fokozásában. Éppen ezért, az irodalomban nagyszámú munka foglalkozik a csontképzést serkentő ionok (vagy vitaminok), így a magnézium szintetikus HAp-ba való szubsztitúciójával [108]. Jól ismert, hogy a magnézium jelenléte összefüggésbe hozható a kalcifikált szövet mineralizációjával és a csontsejtek proliferációjával (osztódásával). A magnézium hiánya az egész csontállomány metabolismusára hatással lehet, megszűnhet a csontnövekedés, csökkenhet az oszteoblasztok és oszteoklasztok aktivitása és nő a csontok törékenysége. A szintetikus csontokba tehát ajánlott a magnézium bevitele. Megfigyeléseink szerint, a tojáshéjból előállított HAp rácsszerkezetében a természetes csontokban található magnézium nyomelem mennyiségének megfelelő magnézium található. A hidroxipatitba beépült magnéziumnak fontos szerepe lehet a HAp biológiai vizsgálatainál.

8. Táblázat. Különböző malmozással előállított hidroxiapatitok összetételének EDS mérése.

Minta	O	Na	Mg	Si	P	S	Cl	Ca	Zn	Zr	Ca/P
m%											
Attritoros malmozás (5h)	42.05	0.08	0.45	0.06	16.01	0.1	0.03	41.01	0.06	0.16	1.98
Attritoros malmozás (5h) és utóhőkezelés	31.76	0.05	0.47	0.1	18.34	0.1	0.01	48.98	0.06	0.14	2.06
Bolygó malmozás (10h)	49.67	0.01	0.4	0.03	14.81	0.09	0.01	34.87	0.06	0.05	1.82
Bolygó malmozás (10h) és utóhőkezelés	41.25	0.06	0.47	0.07	16.85	0.08	0	40.99	0.04	0.17	1.88



a)



b)

58. ábra. FITR mérés adatai. a) bolygómalmozás és b) attritoros malmozás.

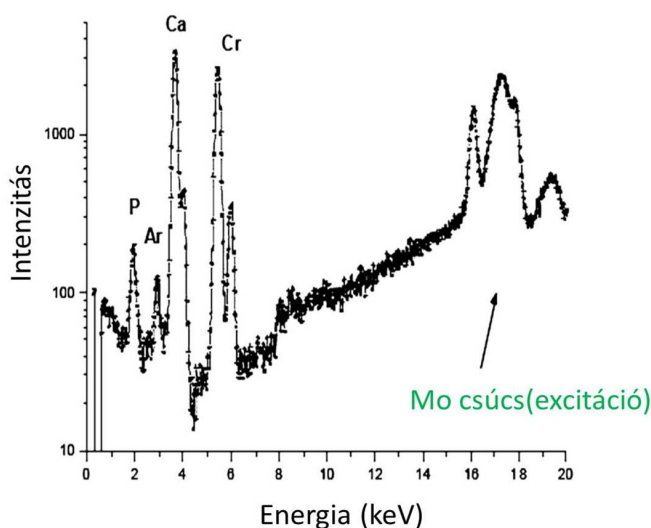
A 10 órás bolygómalmozás infravörös spektrumán különböző kalciumfoszfát fázisokhoz, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ tartozó asszignációkat figyelhetünk meg (58a. ábra).

A szerves származékok (2886 cm^{-1}) mellett, a spektrumon a felületi hidroxid csoport rezgési csúcsa dominál νOH (3642 cm^{-1}) amely, a CaHPO_4 jelenlétéhez is köthető.

Utóhőkezelés után (900°C , 2 óra) jól kristályosodott HAp alakul ki ($\nu_3\text{PO}_4$ 1086 és 1018 cm^{-1} -nél, $\nu_1\text{PO}_4$ 961 cm^{-1} -nél és $\nu_4\text{PO}_4$ 626, 599 és 561 cm^{-1} hármas csúcsok), karbonát szubsztitúciója is észrevehető (ν_3 1409 cm^{-1} -nél, ν_2 874 cm^{-1} -nél és ν_4 713 cm^{-1}). Az 539 cm^{-1} sávértéknél található váll az ásványi fázisban lévő (HPO_4^{2-}) savas foszfátgyököknek is betudható. A természetes felnőtt csontapatitban és a jól kristályosodott HAp-ban ennek intenzitása általában csökken [109]. A tisztán HAp-nak mondható fázisra jellemző rezgési csúcsok csak a 900°C -os hőkezelés után jelennek meg, karbonát ion jelenléte is jól látható. A spektrumon a felületi és a HAp-hoz tartozó OH⁻ rezgési csúcsok is láthatóak (3572 és 3640 cm^{-1}) [S34].

Az attritoros őrlés esetén, már hőkezelés nélkül is kialakult a csont ásványi anyagával nagymértékben megegyező karbonatált hidroxiapatit fázis (58b. ábra). A CO_3^{2-} a PO_4^{3-} helyére szubsztituált (B-típusú karbonát, tetraéderes elhelyezkedésben). Kis mennyiségben CaCO_3 és CaO is található a szerkezetben. A szerves származékok (2886 cm^{-1}) mellett, a tipikus PO_4 rezgési sávok dominálják a spektrumot, amelyek gyengén kristályosodott apatitra utalnak (asszimmetrikus kötésmenti asszignáció $\nu_3\text{PO}_4$ $1021, 1087\text{ cm}^{-1}$ (váll), nem-degenerált szimmetrikus kötésmenti asszignáció $\nu_1\text{PO}_4$ 962 cm^{-1} , és $\nu_4\text{PO}_4$ kötésszög rezgési asszignáció $599, 562$ és 620 cm^{-1} [109]. Karbonát kötésszög rezgési asszignáció látható $1550\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) között, valamint 873 cm^{-1} (ν_2) és 712 cm^{-1} -nél (ν_4).

Hőkezelés után egy jól kristályosodott HAp képződik. Hevítéssel a karbonát-tartalom csökken ugyan, de nem tűnik el teljesen (mint pl. a csont esetében), sőt - hevítés hatására - a HAp-ban az OH⁻ helyekre is szubsztituál a karbonát (A-típusú karbonát). Hasonlóan a csont ásványianyagához, a karbonát rezgési sávok helyzete (1456 (váll), 1350 és 880 cm^{-1}) jelzi egy karbonatált B-típusú (tetraéderes pozíciókban) szubsztituált apatit kialakulását [110]. A széles és gyenge $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ tartomány víz nyomaira utal, ezt igazolja a nagyon gyenge és széles H-O-H rezgés 1640 cm^{-1} -nél. Az OH rezgési tartományban a spektrumon a felületi és a HAp-hoz tartozó OH⁻ rezgési csúcsok is láthatóak (3573 és 3643 cm^{-1}).



59. ábra. TXRF spektrum az utóhőkezelt HAp porról (argonban mérve standard Cr és Mo anóddal). Ca/P atomi arány 1.67 (sztochiometrikus hidroxiapatit).

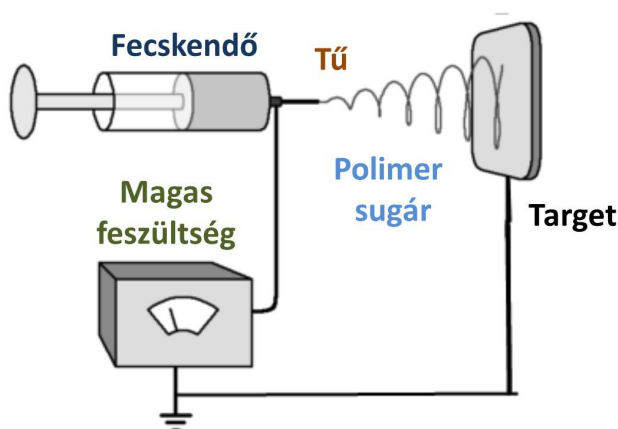
A hidroxiapatit esetében fontos a kalcium/foszfor arányának (Ca/P) ismerete. Ennek pontos mérését röntgen fluoreszcencia spektroszkópiával (TXRF) és prompt gamma aktivációs analízissel (PGAA) végeztük. Az utóhőkezelt HAp TXRF spektrumát a 59. ábra mutatja be. Erre a célra Cr anódot választottunk, mint referencia elemet. Amint a mérésből látható, a fő összetevőkön (Ca és P) kívül nincs más elem a mintában, vagy detektálási limit alatt vannak. A TXRF mérésekből a Ca/P arány ≈ 1.67 adódott, ez sztochiometrikus hidroxiapatitra jellemző érték [101]. A PGAA mérésekből a Ca/P arány ≈ 1.74 . A lokális és félkvantitatív EDS mérésekből kiszámolt Ca/P arány $\approx 1.82 \div 2.06$ értékeket mutatott. Megállapítható, hogy a különböző kémiai és fizikai módszerekkel meghatározott Ca/P arány jelentősen függ az adott módszer érzékenységétől és detektálási limitjétől [S35, S36].

6.3. HAp alapú polimer szálak előállítása elektromos fonással

Az utóbbi években, elektromos fonással előállított CaCO_3 vagy HAp szemcsékkel erősített polikaprolakton (PCL) szálak újszerű csontprotézisek alkalmazására folytak kutatások [111]. Amellett, hogy sokféle biopolimer kutatása folyik, a hidroxipatit-alapú implantátumokat is intenzíven vizsgálják [112]. Ezek az anyagok az úgynevezett oszteokonduktív és oszteoinduktív anyagok, de a törékenyséjük korlátozza felhasználásukat. A hátrányokat biológiailag lebontható adalékanyagok hozzáadásával lehet kiküszöbölni. Gong és mtsai szén nanocső HAp-ba való adalékolásával megnövelték a HAp kompozit szerkezeti stabilitását [113]. Porózus mátrix anyagok fejlesztése céljából, Wu és mtsai elektromos fonás módszerét alkalmazták HAp kompozit szálak előállításához [114]. Az említett szálak szilárdságát nem vizsgálták, ezzel együtt várható, hogy az elektromos fonás módszerével előállított polimer/HAp hibridkompozitok nagyobb szilárdsággal rendelkeznek mint a HAp. HAp szálakat már többféle hőkezeléssel állítottak elő. A szálak HAp implantátumok nagy felülete, elméletben, javulást jelenthet a törékeny hidroxipatit protézisekkel szemben, és előrehaladást eredményezhet az újszerű polimer-kerámia protézisek előállítási technológiája terén.

6.3.1. Az elektromos fonással előállított HAp szálak

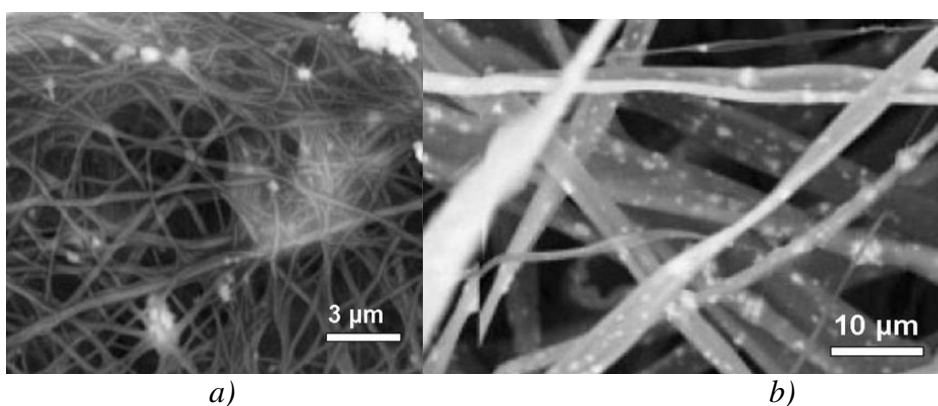
Az elektromos fonás vagy más néven elektrosztatikus szálképzés alapja az elektromos töltéssel létrehozott lazaserkezetű, porózus szőnyegszerű, nano és mikorszálak keverékéből álló szálak sokaságát. Az elektromos fonás alatt, magas feszültséget (7-30kV) alkalmazunk tű és target között (60. ábra). Az elektrosztatikus feszültség és a mechanikai léptetőmotor együttes hatására egy küszöbérték elérése után a tűn keresztül kiáramlik, és egy ún. Taylor kúpon keresztül a target (Al fólia) felé halad. A szálhúzás közben az oldószert elpárolog, és polimer szálak jönnek létre (ha nem keletkeznek szálak, a folyamatot elektromos szórás-nak nevezzük). A targeten rendezetlen polimer szálakat kapunk, átmérőjük 10 nm - 200 μm is lehet. Az elektromos fonás folyamatában vannak olyan paraméterek, amelyek nem módosíthatók: páratartalom, hőmérséklet, nyomás. Más paraméterek, mint a polimer molekulatömege, viszkozitása, felületi feszültsége, vezetőképessége, dielektromos állandója változtathatók a megfelelő polimer kiválasztásával. A többi kísérleti paraméter: áramlási sebesség, feszültség, tű átmérője, tű és a target távolsága direkt módon változtathatók.



60. ábra. Az elektromos fonás sematikus ábrája.

Az általunk használt kísérleti elrendezés a következőkből állt: fém tűvel ($\Phi 200\text{-}1000\mu\text{m}$, 25 mm hossz) ellátott fecskendő (100-200ml), tű-target távolság: 6-12 cm, léptetőmotor: KD Scientific, modell 200, amely 30-160 $\mu\text{l}/\text{perc}$ mechanikai áramlási sebességet biztosít, nagyfeszültségű tápegység: Gamma High Voltage Research, Model ES 30P-6W (7-25 kV) és egy földelt alumínium tárcsa, amelyen Al fólián gyűjtöttük a szálak mintákat.

Előállítottunk hibrid polimer/HAp biokompozit anyagokat elektromos fonás módszerével. Kísérleteinkhez biodegradábilis cellulóz acetát (CA, Fluka, $M_r = 29\,000$) és polivinilpirrolidon (PVP, Sigma-Aldrich, $M_w = 1\,300\,000$) polimereket használtunk. A polimer szuszpenziói 10-35 m% HAp port tartalmaztak. Széles tartományban, szisztematikusan vizsgáltuk az acetonecetsav (0-100m%) arány hibrid polimer/HAp szálképződésre való hatását. A szálképzés előtt 1 órás ultrahangozással létrehozott szuszpenziók 10-40 m% HAp, 90-60 m% CA vagy PVP-t tartalmaztak. A CA esetében acetonecetsav:propanol, a PVP esetében etanol:acetonecetsav különböző arányú bekeveréseivel próbálkoztunk, a szálképzés sikeressége céljából.



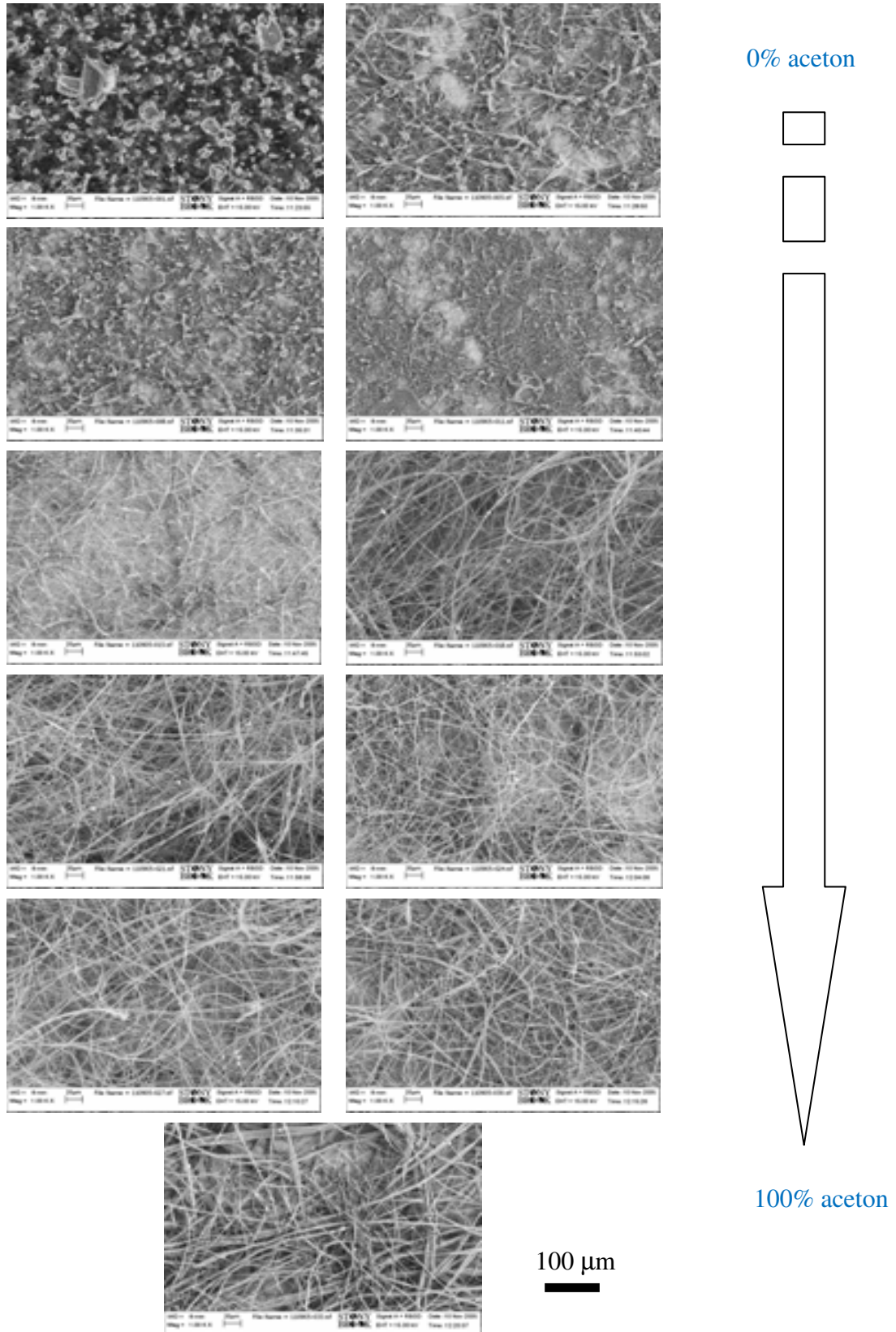
61. ábra. SEM felvételek az elektromos fonással létrehozott hibrid CA/HAp szálakról. HAp részecskék diszperziója (fehér részecskék) látható. a) 30 m% HAp PVP-val 100%-os etanolban, b) 30 m% HAp CA-val 100%-os acetoneban [S36].

A SEM felvételeken jól látható, hogy a PVP/HAp vékonyabb 100-200 nm-es szálakból áll, mint a CA/HAp kompozit, ahol 4-5 μm -es szálakat figyelhetünk meg. Egy másik eredményünk az, hogy a HAp szemcsék jobban diszpergálhatók CA használata esetében, ahol nanoméretű HAp eloszlása látható (61b. ábra). A PVP/HAp kompozitok esetében a HAp agglomerációk mérete helyenként a 2-3 μm -t is eléri.

Az SEM vizsgálatok alapján a CA mátrix felülmúlja a PVP polimer mátrixot a HAp diszpergálása tekintetében, ezért szisztematikusan vizsgáltuk az acetonecetsav (0-100m%) arány hibrid polimer/HAp szálképződésre való hatását adott összetétel és beállítási paraméterek mellett. Ebben az esetben a CA polimer mátrix 20 m% HAp port tartalmazott. A kis nagyítású, 500x SEM felvételeken megfigyelhető az egyre nagyobb acetonecetsav (0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 és 100/0 m%) tartalommal készült CA/HAp hibridek morfológiája (62. ábra). Jól látható, hogy az egyre nagyobb acetone tartalom, kedvező hatással van a szálképzésre. Minden egyéb paraméter változatlanul hagyásával 40/60 acetonecetsav aránynál megjelenik a szálak morfológiája, míg a 100% acetone esetében már 10-15 μm -es szalagok is láthatók az 1-2 μm -es szálak között. Vizsgáltuk az elektromosfonással előállított szálak hibridkompozitok hőkezelését, önálló HAp szálak előállítása céljából. Az irodalomban ismeretesek HAp szál előállítások elektromos fonással, de abban az esetben más alapanyagokból indultak ki. A szol-gél módszerrel 2-methoxyethanol vizes oldatában sztöchiometrikus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és

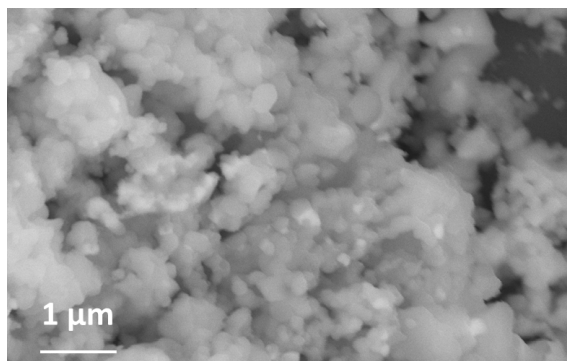
dc_470_12

(C₂H₅O)₃PO-ból szálas hibridkompozitokat állítottak elő. 600°C-on való hőkezeléssel 10-30 μm átmérőjű, 10 mm hosszú HAp szálakat hoztak létre.



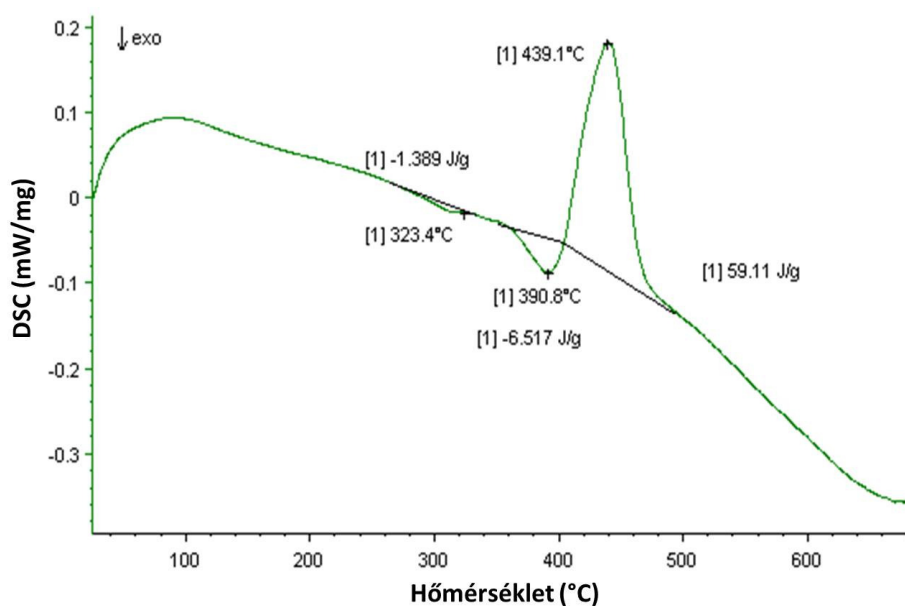
62. ábra Aceton/ecetsav arány növelésével elektromos fonással létrehozott CA/HAp hibrid kompozitok és morfológiájuk. 500x nagyítás [S37].

Az irodalmi példa alapján, szálás hibrid kompozitjainkat először 2°C/perc felfűtési sebességgel 350°C-ig, 2 óra hőntartással, majd 600°C-ig hőkezeltük. A 30 m% HAp-ot tartalmazó, 100%-os acetonos CA/HAp és a 100% etanolos PVP/HAp hőkezeltése 600°C-on a gömb alakú HAp részecskék visszanyerését eredményezte (63. ábra).



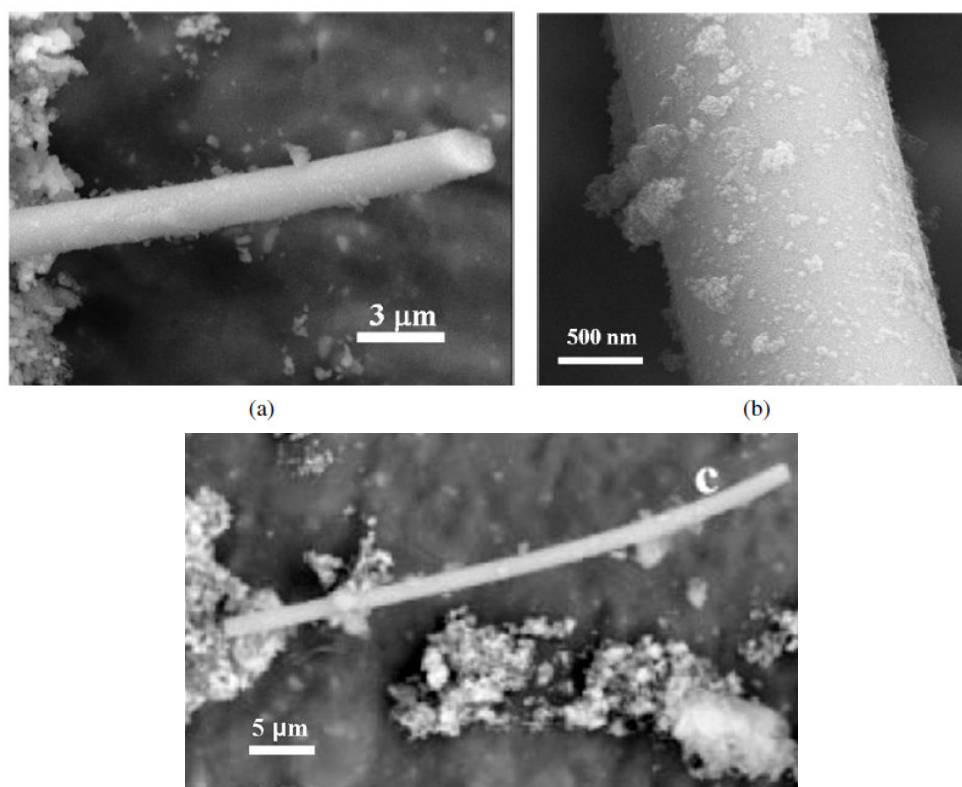
63. ábra. A 600°C-os hőkezeléssel visszanyert gömbalakú HAp szemcsék [S37].

Az eredmények alapján, kalórimetriás (DSC) mérésekkel (10°C/perc felfűtés, levegőn, 700°C-ig) megvizsgáltuk a 20 m% HAp-ot tartalmazó, 100%-os acetonos CA/HAp jellegzetességeit. Az általunk vizsgált XRD eredmények azt mutatták, hogy az acetonos előkészítő preparálás egy amorf szerkezetű szálás hibridkompozitot eredményez elektromos fonás után [S36, S37]. A DSC analízis két exotermikus csúcsot mutat 323.4°C és 390.8°C-nál (64. ábra). Ez az anyag kristályosodására utal. Egy endotermikus csúcs figyelhető meg 439°C-nál. Valószínűsíthető, hogy a CA távozik a szerkezetből és így, a szemcsék újrarendeződnek az anyagban. A következőkben, éppen ezért, a CA/HAp hőkezeltéseit 439°C-on, 2 óra hőntartással végeztük.



64. ábra. A CA/HAp minta DSC görbéje

A SEM felvételek bizonyították a HAp szál kialakulását a CA/HAp minták esetében (65. ábra). A vizsgálatok alapján bizonyítható, hogy a HAp szálak kialakulását döntő mértékben a hőkezelés paraméterei határozzák meg. Azt tapasztaltuk, hogy az elektromosfonással előállított 20 m% HAp-ot tartalmazó CA/HAp szálak hibridkompozitok 100/0, 10/90 és 50/50 acetonecetsav arányánál is kialakulnak HAp szálak. A HAp szál előállítása esetében tehát, az acetonecetsav arány nem releváns. A HAp szálak átlagos átmérője 1.5-2 μm , hossza eléri az 50 μm -t (65. ábra).

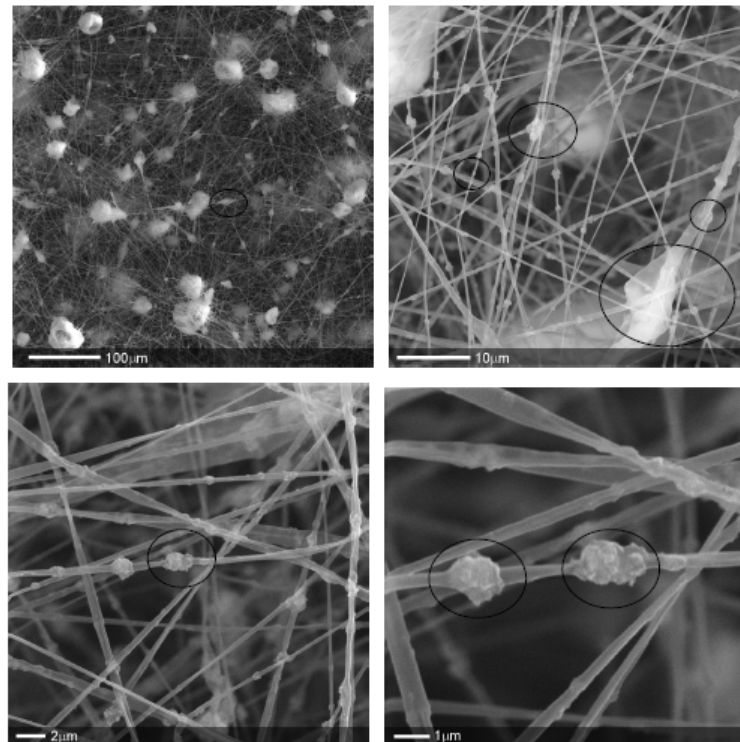


65. ábra. SEM felvétel a 439°C-on 2 óra hőntartással előállított HAp szárról. 20 m% HAp CA-ban 50:50 % ecetsav: acetone oldatban készítve [S36].

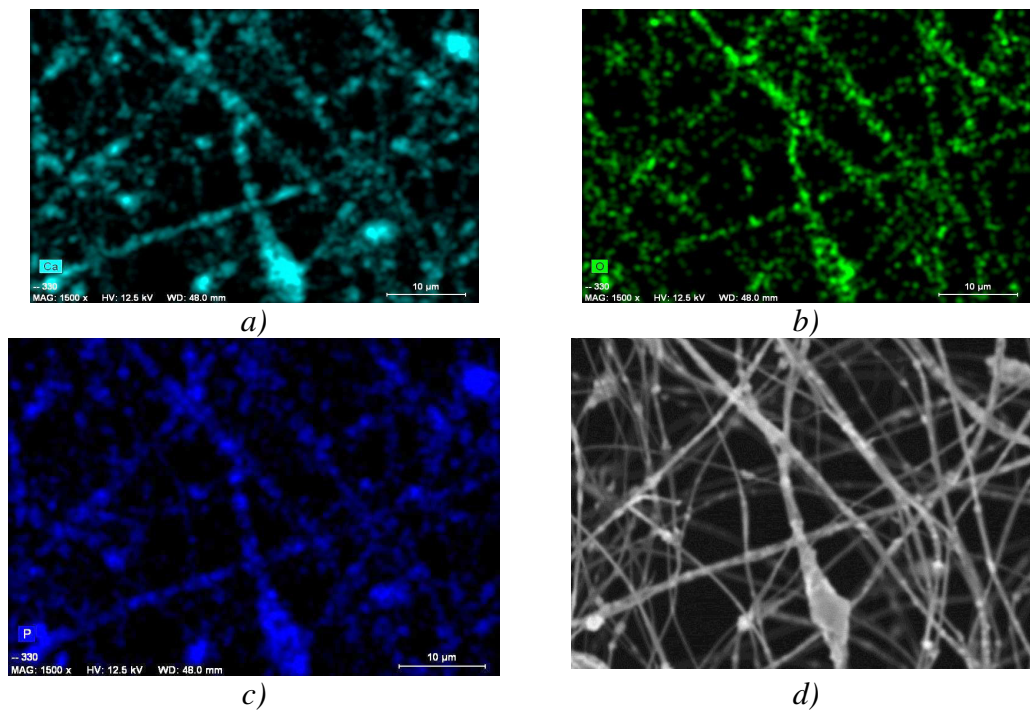
6.3.2. Acetonecetsav preparáció

A cellulóz-acetát jól oldódik acetoneban, de a kísérletezések során azt tapasztaltuk, hogy előnyösebb acetonecetsav keverékét alkalmazni a CA/HAp minták előállításához. A HAp diszperziós fokának növeléséhez újabb kísérleteket végeztünk. A vizsgált mintáink 12 cm-es target-tű távolsággal és 15 kV feszültséggel, 0.8 mm-es tűátmérővel és 120 μl /perc kifolyási sebességgel készültek. Ezek a paraméterek egyenletes eloszlású szálvastagságot biztosítottak. Az újabb CA/HAp (60/40-es) minták kiindulási összetétele: 0.8g HAp, 1.2g CA, 8g acetone, 2g ecetsav volt. Elektomos fonás előtt először az acetont kevertük össze a cellulóz-acetáttal és külön az ecetsavat a HAp-al. A kettő keverékét 1 óráig ultrahangoztuk. A SEM vizsgálatok alapján látható, hogy a szálak átmérője egyenletes eloszlású, körülbelül 500-600 nm (66. ábra). Kisebb nagyításban viszont az is megfigyelhető, hogy sok polimeres csomó képződik. Az EDS analízis alapján kimutatható, hogy a HAp eloszlása nem egyenletes (67. ábra). A szála összetétele Ca (67a. ábra), O (67b. ábra), P (67c. ábra) ami a

HAp-ból származik. A Ca és P elem térképek szerint, a HAp 2-5 μm nagyságú klaszterekben van jelen.



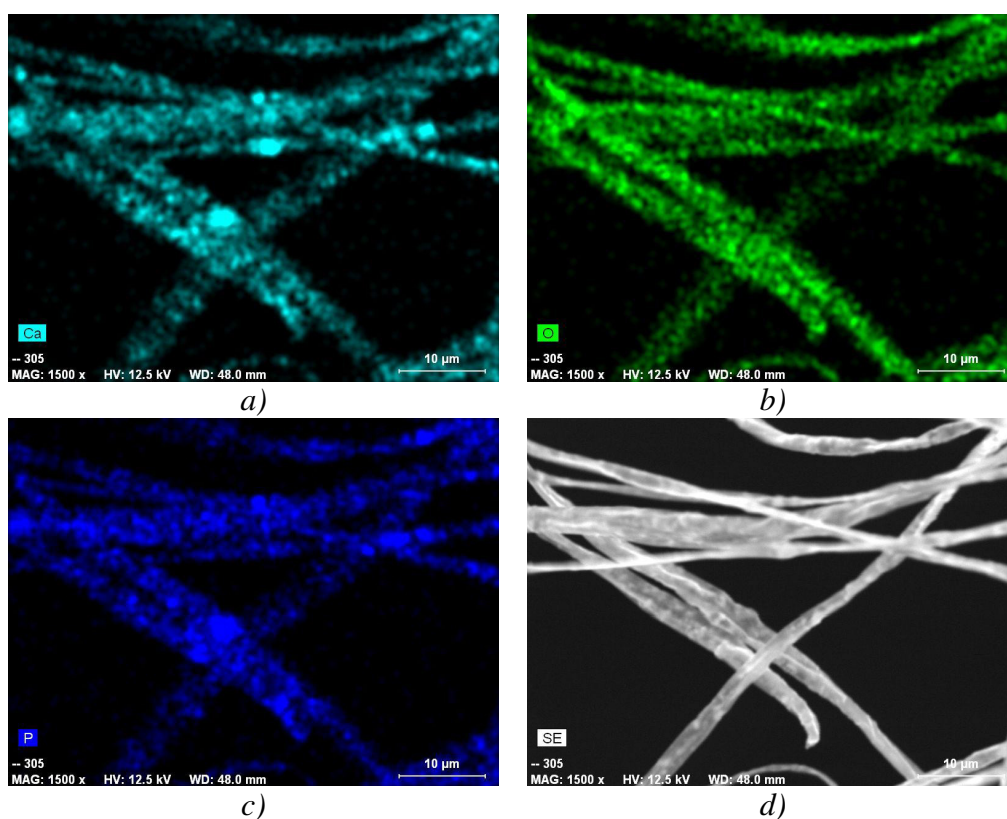
66. ábra. Az aceton-ecetsavban előállított HAp szálak SEM képei. A fekete markerek a HAp agglomerációit jelölik [S38].



67. ábra. Az aceton – ecetsavban előállított CA/HAp szálak EDS elem térképe. a) Ca, b) O c) P és d) a vizsgált terület.

6.3.3. Aceton - propanol preparáció

A HAp diszperziójának növelése és a polimercsomók megszüntetése érdekében aceton/ecetsav helyett aceton/propanol keverékét is bevontuk a kísérleteinkbe. Az újabb CA/HAp (60/40-es) minták kiindulási összetétele: 0.9g CA, 0.6g HAp, 1g izopropanol és 4g aceton volt. Elektromos fonás előtt először az acetont kevertük össze a cellulóz-acetáttal és külön a propanolt a HAp-al. A kettő keverékét 1 óráig ultrahangoztuk. A SEM vizsgálatok alapján látható, hogy a szálak átmérője egyenletes eloszlású, 2-3 μm (68. ábra). A minták hasonló körülmények között készültek, mint az aceton-ecetsavas minták. A SEM felvételeken a HAp szemcsék egyenletes eloszlása figyelhető meg. HAp agglomerációt és polimercsomó képződést nem tapasztaltunk. Az EDS elemtérképeken jól nyomonkövethető a nanométeres HAp szemcsék egyenletes eloszlása. Összefoglalva, cellulóz-acetát hidroxipatit tartalmú hibrid nanoszálakat állítottunk elő két különböző oldatban, aceton – ecetsav és aceton–propanol alkalmazásával. Kimutattuk, hogy az átlagos szálátmére nagyobb volt az aceton – propanol esetében, de a HAp egyenletesebb oszlott el propanolban. Az utóbbi esetben nem képződtek polimercsomók az eljárás során.

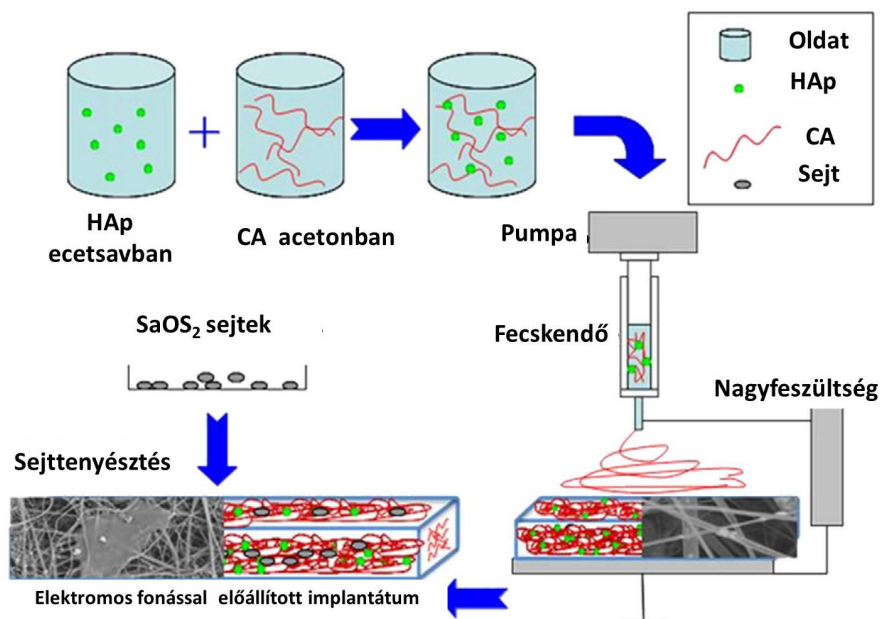


68. ábra. Az aceton – propanolban előállított HAp szálak EDS elemtérképe. a) Ca, b) O c) P és d) a vizsgált terület [S38].

6.3.4. Hibrid polimer / HAp szálak

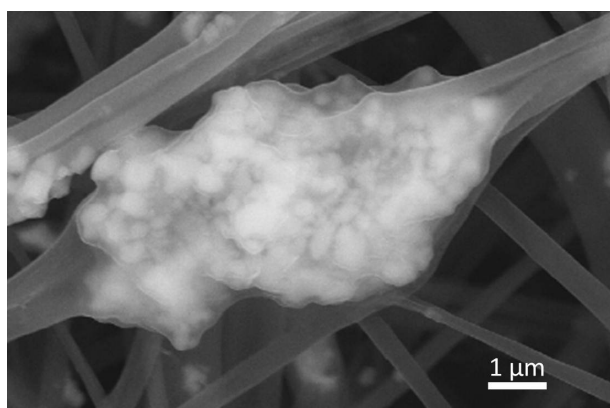
A porózus, szálak polimer/HAp alapú implantátumok előállítási eljárásának sematikus ábráját mutatja be a 69. ábra [S32, S33]. Az implantátum kifejlesztéséhez a már ismertetett tojáshéjból előállított nanoszerkezetű HAp port használtuk fel. A nanoszerkezetű implantátumot CA / HAp (60 /40 m%) és 80/20 m%-os aceton-ecetsav preparációval állítottunk elő. A vertikális elrendezésű berendezésben 19 kV nagyfeszültség segítségével

160 μl /perc áramlási sebességgel szálakat hoztunk létre. A tű és a target távolsága 10 cm volt.



69. ábra. Szálas HAp alapú implantátum előállításának sematikus ábrája [S37].

Az előállított CA/HAp hibrid kompozit implantátum egyenletes eloszlású 300 nm átmérőjű folytonos CA szálakból tevődik össze, amelyek felületén diszkrét nanoszerkezetű HAp klaszterek találhatók. A SEM felvételen megfigyelhetők a nanoméretű CA szálak és a 35-40 nm-es HAp klaszterek a szálak felületén (70. ábra). A SEM felvételen is látható, hogy a sikeres HAp diszperzió nem zárhatja ki a helyenként létrejövő 60-80 μm -es HAp klaszter agglomerációkat.



70. ábra. A CA szálban elhelyezkedő nanoszerkezetű HAp SEM felvétele.

6.4. Biológiai vizsgálatok

A referencia szálas CA és CA/HAp implantátumokat 24 szövettenyésztő lemezre rögzítettük fel. A rögzítéshez [McMaster-Carr #9158OA161] rozsdamentes gyűrűket használtunk. A 24 darab, 1x1 cm-es területű implantátumot 70%-os etanolban 30 percig sterilizáltuk, majd kétszer sterilizált vízben átmostuk. A sterilizálás után az implantátumokat tartalmazó

edényeket 10m% magzati borjúsérum (FBS), 1m% L-glutamint és 1m% antibiotikus/gombaellenes (DMEM médium) [mind Sigma] tartalmú Dulbecco-féle módosított Eagle tápközzeggel töltöttük meg és ezt egy éjszakán át stabilizálni hagytuk. Humán oszteoblaszt sejtek (SaOS-2) tenyésztettünk több napon át 37 °C-on, 5% CO₂ tartalmú inkubátorban (69. ábra). A sejteket 0.25% tripszinnel [EDTA, Sigma] kezeltük és 50 000 sejt/ 1.5 mL/edény sűrűséggel tenyésztettük az implantátumon.

6.4.1. In- vitro vizsgálatok

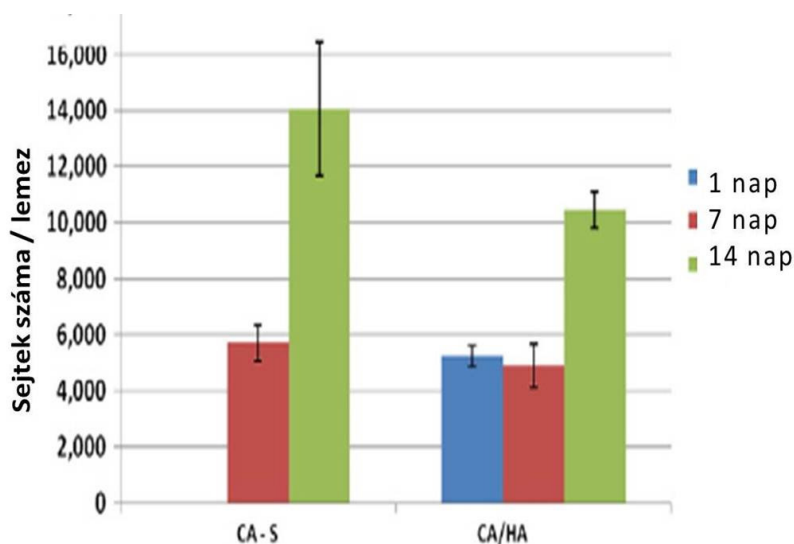
Hibrid biopolimer / HAp nanokompozit implantátumokat sikerrel állítottunk elő elektromos fonással és csontsejt életképességi vizsgálatoknak vetettük alá. CA/HAp szálas implantátumok esetében kimutattuk az oszteoblaszt sejtek adhézióját és növekedését. Összességében, a vizsgálataink arra utalnak, hogy mind a CA/HAp nanokompozit morfológiája, mind a szerkezete a fontos szerepet játszik a sejtek terjedésének és differenciálódásának megkönnyítésében, emellett fokozza az apatit mineralizációját. A kutatásaink eredményei alapján, az elektromos fonással előállított CA/HAp implantátumok ígéretes anyagfajták a csontregeneráció területén.

Az in vitro kísérletekhez DMEM tápközeget használtunk, amii a tenyésztés harmadik napján 50 ng/ml aszkorbinsav, 10 mM-glycerolphosphate és 10⁻⁸ M dexametazon (Sigma) oszteogenetikus adalékkal dúsítottunk. A sejteket tenyésztése 14 napig tartott, a tápközeget 3 naponként cseréltük. Az alábbiakban az 1, 7 és 14 napig tartó vizsgálat eredményeit mutatom be.

6.4.2. MTS vizsgálat

CellTiter 96® AQueous mintavizsgáló berendezés az új tetrazólium vegyületet (MTS) és az fenazin-metoszulfát (PMS) elektronpárosító reagens használatával végeztünk méréseket. A folyamat lényege az, hogy a sejtek az MTS-t formazánná bontják le, ami feloldódik a szövettényésztés tápközzegében. A formazán abszorbancia mérését 492 nm-es hullámhosszon, 96 mintán mikrolemezen végeztük. A metabolikusan aktív sejtekben található dehidrogenáz enzim aktivitását határoztuk meg. A sejtek metabolikus aktivitását kémiaiilag formazánná redukált tetrazólium vegyület (MTS) segítségével mutattuk ki, amely a metabolikusan aktív sejteket méri (CellTiter 96® vizes oldat sejt szaporodási vizsgálat, Promega, Madison, WI). A termelt formazán mennyisége a sejt életképességének mutatója. A formazán abszorpcióját 96 mintán mértük a néhány napos inkubációk után. Standard görbéket vettünk fel sejt szuszpenzió hígításával 15.7 sejt/ml-től 157 000 sejt/ml-ig. Egy alikvot mennyiség (1.0 ml) az egyes oldatokból átkerült a 24 mintás szövettényésztő lemezekre, mindez három példányban, az 1, 7 és 14 napos vizsgálatoknak megfelelően. Ezzel egyidőben elkészült a 24 mintás referencia CA vizsgálata is. Ezt követően, minden szuszpenzióhoz 150 µl MTS oldatot adtunk. A CA és CA/HAp implantátumokat tartalmazó lemezeket 37°C-on 5%-os CO₂ környezetben 4 órát sötétben inkubáltuk. Ezután, minden lemezre 1.0 ml a szolubilizálás/stop oldatot adagoltunk. A lemezeket lezártuk és egy éjszakán át inkubáltuk. Az abszorbanciát 570 nm hullámhosszon (és 650 nm-es referencián) vettük fel és az eredményeket értékeltük [S39].

dc_470_12

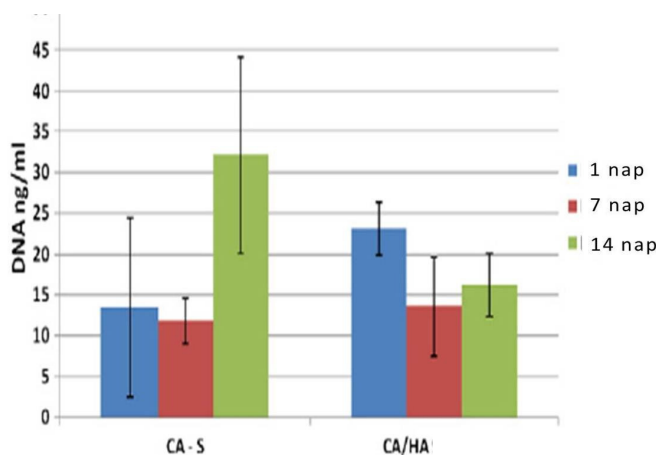


71. ábra. Referencia CA (CA-S) és a CA/HAp (CA/HA) minták MTS sejtleletképesség vizsgálati eredményei.

Az elektromos fonással előállított CA és CA/HAp implantátumokra növesztett oszteoblaszt sejtek életképességét először MTS vizsgálattal elemeztük (71. ábra). A képződött formazan mennyisége arányos a tenyésztet tápközegében található élő sejtek számával. Az MTS sejtleletképességi vizsgálat kimutatta, hogy az implantátumokon található sejteknek meg van a képessége az életfenntartáshoz és a proliferációra (osztódáshoz és szaporodáshoz) legalább 14 napig, amíg a kísérlet tartott.

6.4.3. PicoGreen vizsgálat

Quant-iT™ PicoGreen® dsDNA reagens egy ultra érzékeny fluoreszcens festék nukleinsavra, az oldatban található kettős spirálú DNS (dsDNS) mennyiségének (és így a relatív sejtszám mennyiségének) meghatározására. Standard mérési görbéket vettünk fel 1 µg/mL és 50 ng/mL közötti DNA tartalommal. PicoGreen® reagenst (100 µL) összekevertük egy sorozat 100 µL DNA koncentrációval a 96 lemezen való teszteléshez (Corning, Corning, NY). A mintákat szobahőmérsékleten, sötétben inkubáltuk 5 percig [S39].

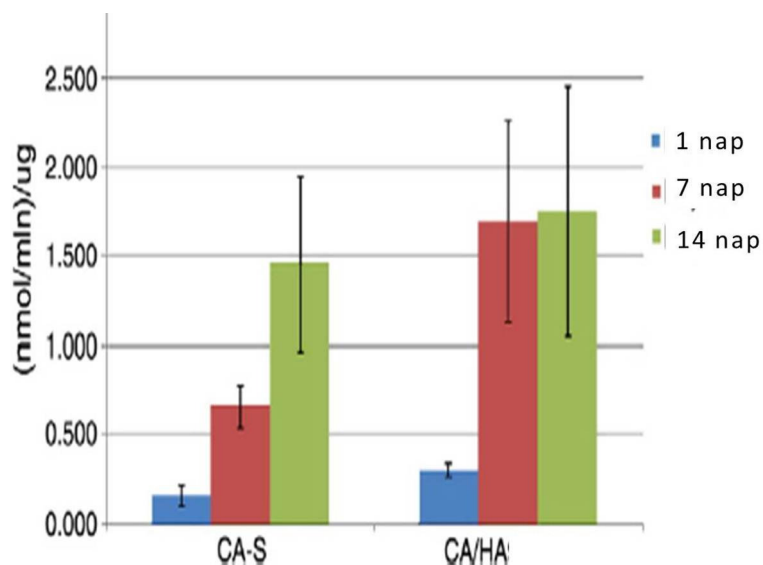


72. ábra. Referencia CA (CA-S) és a CA/HAp (CA/HA) minták Picogreen (ds) DNS kvantifikálási eredményei.

Ezután fluoreszcencia vizsgálatot végeztünk 488 nm-es excitációs és 525 nm-es emissziós hullámhosszon, SpectraMax® fluoreszcens mikrolemez kiolvasó Molecular Devices, Sunnyvale, CA berendezésen. Egyéb mérések miatt, a tenyésztési közegeket a CA referencia és a CA/HAp implantátummal együtt eltávolítjuk a lemezről a néhány napos inkubálás után. Hozzáadtunk 1 ml trisz-puffert (10 mM Tris-CI, 1 mM EDTA) minden lemezre, a lemezeket lezártuk, és a sejteket két fagyás/olvasás ciklusnak (lizálásnak) tettük ki. Ezután 100 µl PicoGreen® reagens adtunk 100 µl sejtlyizátumhoz a fluoreszcencia mérés megkezdése előtt. Az eredmények a 72. ábrán láthatók. Az eredmények, a kettős spirálú DNS mennyiségének számszerűsítése megerősítette, az implantátumok felületén található életképes sejtek számbeli növekedését (72. ábra). Megállapítható, hogy a CA/HAp nanoszerkezetű implantátumok képesek támogatni és fenntartani a sejtek proliferációját (osztódását).

6.4.4. ALP teszt

Alkáli-foszfataz (ALP) tesztelés tulajdonképpen egy oszteoblaszt fenotípusos marker. A sejtek tenyésztése egy meghatározott ideje után (1, 7 és 14 nap) az implantátumokat átvittünk új lemezekre, úgy, hogy valamennyi fennmaradt lemezeket kétszer PBS-el (foszfátos pufferoldat) öblítettük. A mintákat ALP detektorrel vizsgáljuk. 20 µl alikvot minden minta esetén összekevertünk 180 µl vizsgálatra szolgáló keverékkel és inkubáltuk 2 órát sötétben. A mintákat fluoreszcencia lemezleolvasóval 360 nm-es gerjesztési és 440 nm-es emissziós hullámhosszon vizsgáltuk (73. ábra).

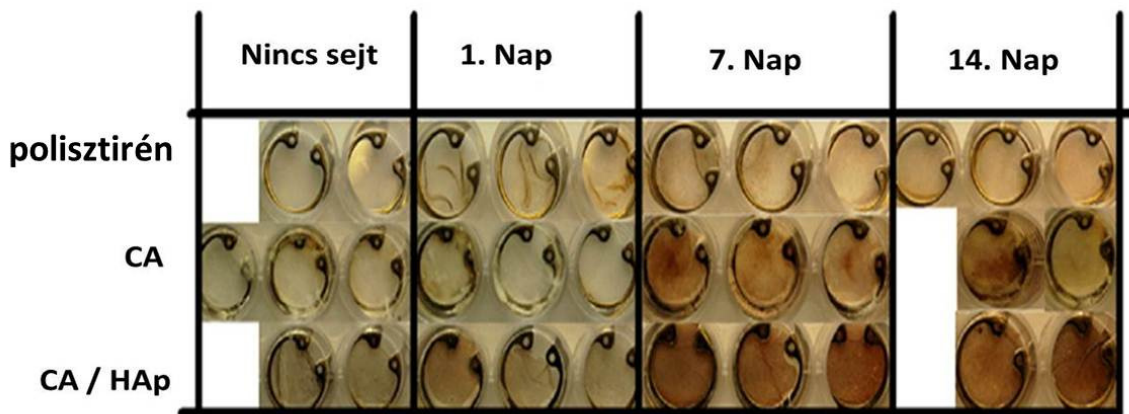


73. ábra. Referencia CA (CA-S) és a CA/HAp (CA/HA) minták ALP vizsgálat eredményei.

Sejtek differenciálódását és az oszteoblasztok funkcionális aktivitását értékeltük alkáli-foszfataz (ALP) teszt segítségével. Az ALP aktivitás mérés elismerten fontos marker az oszteogén fenotípus esetében, így az eljárás általánosan használatos csontképző sejtek értékelésére [115]. A nanoszerkezetű CA/HAp implantátumok pozitívan reagáltak a humán oszteoblaszt sejtre a 73. ábrán látható módon. A 7. nap kezdetével, a sejtek ALP aktivitása a CA/HAp implantátumokon (és a CA referencia mintával összehasonlításban is) drasztikus módon megnőtt [S39].

6.4.5. Von Kossa teszt—mineralizáció

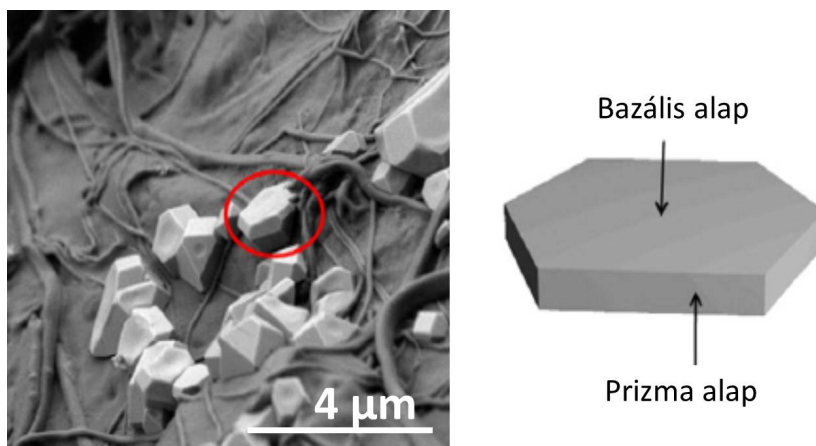
Ez a technika a kalcium vagy kalcium-sók depozícióinak bizonyítására szolgál, nem használható a kalcium ionok kimutatására. A mintákat 100%-os etanollal fixáltuk, 30 percig, majd és vízzel öblítettük. Végül a mintákat 1%-os ezüst-nitrát oldattal kezeltük és UV-fény alatt 20 percig inkubáltuk.



74. ábra. Von Kossa festési vizsgálat eredményei.

A sejtenyésztést követő 1, 7, és 14 napon a végbemenő mineralizáció kimutatása érdekében Von Kossa festési eljárást alkalmaztunk (74. ábra). Az ellenőrzést a sejtek nélküli referencia polisztrén, CA és CA/HAp implantátumokon is elvégeztük, a háttérfestést megfigyelésére. A sejtek nélküli implantátumok csak enyhe festési háttért mutattak, habár néhányuk (a CA/HAp implantátumok) hidroxipatit tartalommal, így jelentős kalcium összetevővel bírnak. A mineralizáció egyértelmű növekedése volt kimutatható az összes minta esetében 1. és 14. napos tenyésztés után, az idő múlásával egyre sötétebbek a vizsgálati minták (74. ábra). A nanoszerkezetű hidroxipatitot (CA/HAp) tartalmazó implantátum mutatta a legintenzívebb elszíneződést az összes minta közül [S39].

A SEM vizsgálatok kimutatták a CA szálakban elhelyezkedő nanoszerkezetű HAp klaszterek és a megnyúlt sejtek mentén a hexagonális ásványi kristályok képződését (75. ábra).

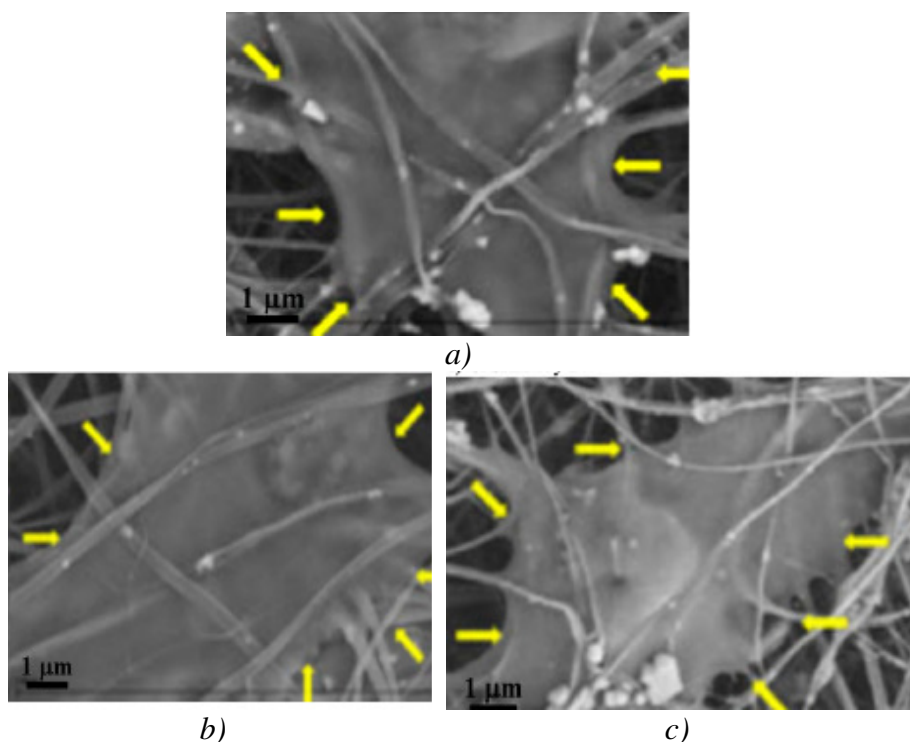


75. ábra. Hexagonális HAp növekedése a CA/HAp szálak és a megnyúlt csontsejt mentén.

A SEM felvételen egyértelműen látható a szálas CA/HAp implantátumon a hexagonális kristály képződése a sejtenyésztés során. Ez a jelenség a végbemenő mineralizáció újabb bizonyítéka. A HAp leggyakoribb formája a hatszögletű, a P63/m tércsoport szimmetria, és a rács paraméterei $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, és $\gamma = 120^\circ$ [115]).

6.4.6. A sejtek preferenciális kitapadása

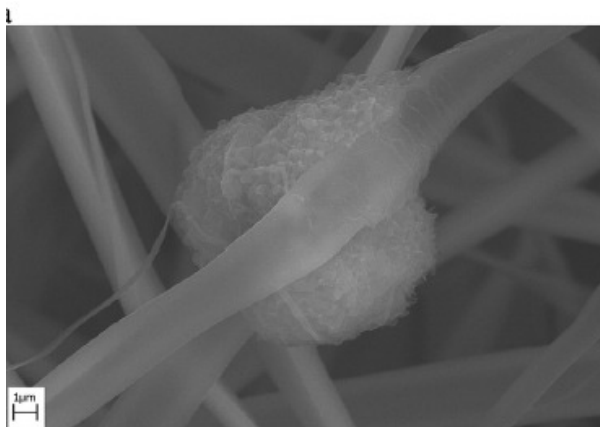
SEM segítségével vizsgáltuk a csontsejtek terjedését, morfológiáját és a sejt-implantátum közötti kölcsönhatásokat. A sejtek ki vannak téve a nanoszerkezetű implantátumokban jelenlévő szálak többszörös kölcsönhatásának. A SEM felvételeken megfigyelhető, hogy a HAp nanoklaszter közvetlen szélén találhatók a sejtek, ami további bizonyítékot szolgáltat arra, hogy a csontsejtek megtapadását nagyban segíti a HAp jelenléte (76. ábra). A CA/HAp hibrid szálakban található HAp szemcséken megkapaszkodnak a sejtek és növekedni kezdenek, ezt mutatja az elnyúlt morfológiájuk. A sejtadhézióban és a növekedésben tapasztalt javulást a HAp biológiai szerepének tekinthetjük. A 76a. ábra bemutatja a sejtek kialakulását az első tenyésztési nap után. Összehasonlítva a 7. és 14. tenyésztési nappal (76b. és 76c. ábra), bizonyított a sejtek növekedő száma és mérete egyaránt [S39].



76. ábra. A CA/HAp implantátumon növesztett sejtek morfológiája. a) 1. nap, b) 7. nap és c) 14. nap tenyésztés után.

Az oszteoblasztok lehorgonyzástól függő sejtek, a megtapadási helyük lényegesen függ az implantátum viszonylag nagy fajlagos felületétől és porozitásától. Az elektromos fonás használatával kis átmérőjű és ennek megfelelően nagy felületű/térfogat arányú szálakat állítunk elő, melyek alkalmasak az oszteoblaszt kapcsolódásához, ugyanakkor lehetővé teszik a szálak mentén a sejtek migrációját. A sejtek és implantátumok közötti kölcsönhatásokat leíró mechanizmusok, beleértve az oszteoblasztok és a mesterséges szálak viselkedését csak részben ismertek. Előfordulhat, hogy az anyagra először viszonylag a gyakori fehérjék, például fibronectin, laminin, vitronectin, kollagén abszorbálódnak [116]. Amint az ilyen proteinek bevonják az anyag felületét, a sejtek a felszínükön képesek

kapcsolatba lépni a sajátos molekulákkal rendelkező fehérjékkel. A HAp elősegíti az eredeti fehérje adszorpcióját, mint pl. fibronektin és vitronektin [117]. Ezért, a szérumban lévő tapadást elősegítő fehérjék, amelyek a folyamat során a sejtekbe integrálódnak, kedvező hatással lehetnek a hibrid nanoszerkezetű implantátumra és serkenthetik a sejtnövekedést. Ismert, hogy a HAp is közvetlenül részt vesz a csont sejt differenciálódásában és kristályosodásában [118]. A HAp elősegíti a sejt elterjedését a polimer alapú implantátumban [119]. Amennyiben a HAp nincs jelen a szerkezetben, például a szálas CA esetében, a tenyésztett sejtek nem elnyúló, hanem inkább gömb morfológiájúak (77. ábra). 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.



77. ábra. A CA implantátumon növesztett sejt morfológiája 14 nap tenyésztés után.

Mindezek a megfigyelések azt mutatják, hogy a CA/HAp hibrid szálakra kapcsolódó sejtek jól terjednek és növekednek. Az előzetes vizsgálatok alapján, ezek a sejtek várhatóan DNS-szintézisre és a sejtosztódásra inkább alkalmasabbak. Egyéb nem-specifikus és nehezen érthető anyag-sejtek közötti kölcsönhatásokra is sor kerülhet, például a peptidek és a nanoanyagok közötti kovalens kötés is szerepet játszhat a csontképződésben.

Az implantátumban található pórusok is fontosak, ezek olyan helyek, amelyekben megtelepsznek a sejtek [120]. A pórusok tulajdonságai, például a méret, alak és térfogat kulcsfontosságú paraméterek, amelyek meghatározzák egy implantátum alkalmazhatóságát. A csont regenerációja szempontjából előnyös a 90%-os porozitás és 100 és 350 μm közötti porozitásméret [121]. Az elektromosfonással előállított 16.5 m% polimertartalmú CA implantátumok flexibilitása -0.41 N/m [122]. Ez arra utal, hogy az ilyen eljárással készült szálas CA-alapú implantátumok nagyon rugalmasak és a pórusok dinamikusan biztosítanak alkalmas helyeket a sejtek letelepedéséhez.

6.4.7. In-vivo vizsgálatok

A HAp fő összetevője a csontnak és fontos tulajdonsága a biokompatibilitás. Különböző HAp típusokat állítottak már elő, amelyeket elterjedten használnak töltőanyagként különböző csonthibáknál, beleértve a fogászati alkalmazásokat is. A szarvasmarhacsontból előállított HAp-ot sikeresen alkalmazták, mint fogászati implantátumot [123]. Nagy sikerrel használják napjainkban is, de mindig aggályok merültek fel, például betegségek átvitele kapcsán [124]. Ezen túlmenően, ez a típusú HAp graft nem teljesen bomlik le biológiai úton, nem biodegradábilis [125]. Új csontképződés figyelhető meg a graftok között kialakított

térben [126]. A fennmaradó HAp graft viszont gátolhatja a teljes csont gyógyulását [127]. Ideális esetben, a graft teljesen átalakul regenerált csonttá. Amikor a porózus HAp tömbi graftot egy alveoláris hasadéknál használták, gyenge eredményeket mutatott [128]. Ellentétben a sűrű, beszinterelt HAp-al, egy kis HAp részecske inkább degradálható lehet és jobban részvehet a csontmodellezésben [129]. A közelmúltban, nanoszerkezetű hidroxiapatit (nHAp) új csont graft bevezetésére került sor. Ez biológiailag lebontható, biokompatibilis és jobbnak bizonyult mint a mikrométeres hidroxiapatit [130].

Ez a vizsgálat magába foglalja a tojáshéjból előállított nanoszerkezetű HAp in-vivo csontképzésre és regenerációra való alkalmassági tesztelését. Tizenhat négyhónapos Új Zélandi nyulat használtunk a kísérlethez, melyek átlagos testsúlya 2.8 kg (2.5 – 3.0 kg) volt. A kísérletet az „Institutional Animal Care and Use Committee of the Bioventure Incubation Center, Hanbat National University, Daejeon, Republic of Korea (No. 2009-NCT-003)” engedélyével végeztük el. A kísérletek során a nyulak koponyájában két $\Phi 8$ mm-es kör alakú defektust hoztunk létre és 4 és 8 hétig tartó vizsgálatokban, az üresen hagyott, valamint a HAp-al feltöltött defektusokat hasonlítottuk össze [S40].

6.4.7.1. Sebészeti módszer

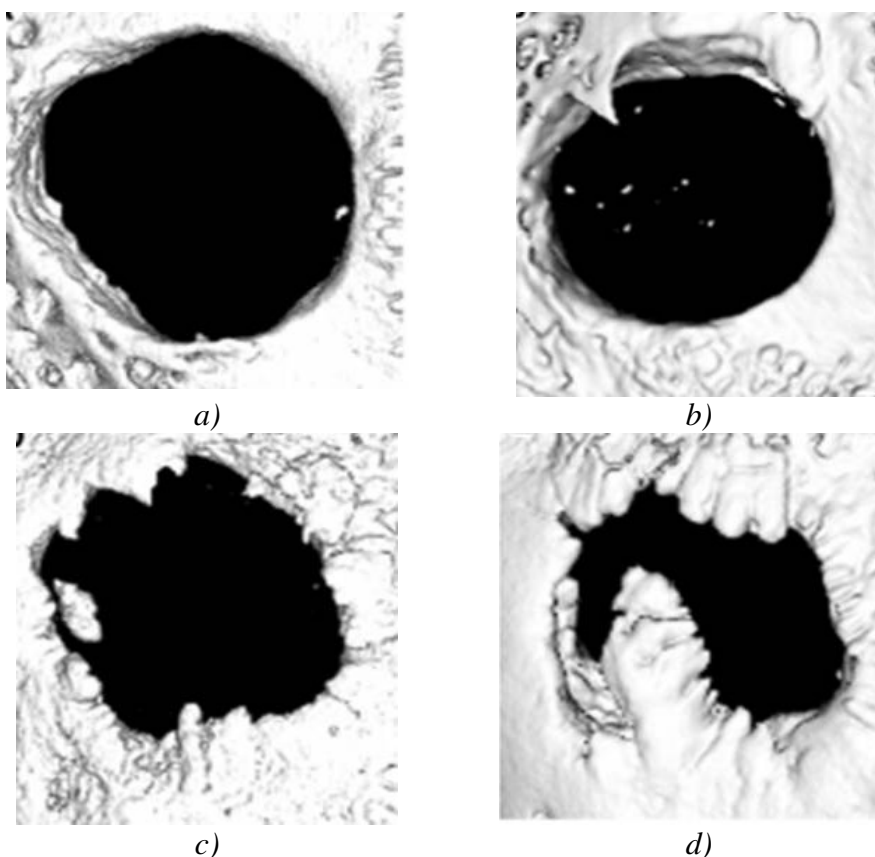
Általános anesztéziát végeztünk intramuszkuláris injekció kombinációja 0.4 ml ketamin (100 mg/ml) (Ketara, Yuhan, Szöul, Koreai Köztársaság), és 0.3 ml xilazin (10 mg/testtömeg kg) (Rompun; Bayer Korea, Szöul, Koreai Köztársaság) felhasználásával. A koponya területet borotváltuk és povidon-jóddal fertőtlenítettük. Egy hosszanti bemetszést ejtettünk a koponyán az orrsont occipitális kidudorodásánál. Ezután, egy középvonali bemetszést hoztunk létre a csontthártyában. A koponyacsontthártya éles átmetszésével láthatóvá vált a koponya boltozat, felfedve a parietális csontokat. Bőséges sóoldat jelenlétében a középvonal egy-egy oldalán teljes vastagságú 8mm átmérőjű koponyadefektust hoztunk létre. Egy kis mennyiségű HAp graftot tettünk be a defektusba, a másik kontrol defektust pedig üresen hagytuk. A graft beültetés után lezártuk a koponyaboltozatot. A műtét után a nyulak 1 mg/kg gentamicint (Kookje, Szöul, Koreai Köztársaság) kaptak intramuszkulárisan naponta 3-szor 3 napon át. Mindegyik nyulat külön ketrecben helyeztük el és élelmet és vizet kaptak. A vizsgálatokat a 4. és a 8. héten folytattuk. A defektusokat mikro-CT (komputertomográfia) és hisztometriai (szöveti) vizsgálatoknak vetettük alá.

6.4.7.2. Mikro-komputertomográfias mérések

A koponyadefektusok μ CT vizsgálatát egy Explored Locus SP μ CT scanner-el végeztük (GE Medical Systems, London, Ontario, Kanada). Kalibrálás után, a koponya mintákat 0,05 mm vastagságú szeletekben szkenneltük be. A beolvasott képeket Microview szoftver (GE Medical System) segítségével rekonstruáltuk. A vizsgált helyeken szoftverrel kiértékeljük a csontok ásványianyag-tartalmát (BMC), a csontsűrűséget (BMD), a szövet ásványi anyag tartalmát (TMC) és a szövet ásványianyag sűrűségét (TMD).

A μ CT vizsgálati eredményeit a 9. táblázatban és a 78. ábrán foglaltam össze. Azt tapasztaltuk, hogy 4 héttel az operáció után, a kísérleti csoport nagyobb értékeket adott az összes vizsgált paraméter esetében, mint a kontrol csoport. Összehasonlításban a kontrol csoport paramétereivel, a kísérleti csoport minden paramétere szignifikánsan nagyobb értéket adott. Megállapítható, hogy a 4 hetes μ CT vizsgálatok kimutatták, hogy a tojáshéjból előállított HAp graft koponya defektusba való beültetése szignifikánsan jobb eredményeket

adott, mint a kontrol csoport, az összes vizsgált paraméter, BMC, BMD, TMC és TMD esetében.



78. ábra. Mikro-komputertomográfia felvételek a koponya defektusokról. a) HAp nélküli kontrol minta a beültetés utáni 4. héten. b) nanoszerkezetű hidroxipapatitot (nHAp) tartalmazó minta a beültetés utáni 4. héten. c) HAp nélküli kontrol minta a beültetés utáni 8. héten. d) nHAp-ot tartalmazó minta a beültetés utáni 8. héten [S40].

9. Táblázat. Mikro-komputertomográfia vizsgálat eredményei.

* $p < 0.05$ a kontrol mintával összehasonlításban.

	4 hét		8 hét	
	kontrol	nHAp	kontrol	nHAp
BMC (mg)	43.7 ± 3.3	$190.3 \pm 13.6^*$	25.7 ± 4.4	$187.8 \pm 28.1^*$
BMD (mg/cm³)	303.2 ± 18.8	$635.2 \pm 46.5^*$	26.3 ± 10.0	$1\ 245.4 \pm 182.9^*$
TMC (mg)	22.4 ± 0.9	$101.4 \pm 11.1^*$	12.3 ± 4.4	$75.6 \pm 33.9^*$
TMD (mg/cm³)	418.1 ± 25.5	$1\ 158.6 \pm 41.3^*$	327.9 ± 8.3	$2\ 100.0 \pm 45.2^*$

A μ CT eredményei 8 héttel az operáció után azt mutatták, hogy a kísérleti csoport nagyobb értékeket adott az összes vizsgált paraméter esetében, mint a kontrol csoport. Összehasonlításban a kontrol csoport paramétereivel, a kísérleti csoport minden paramétere

szignifikánsan nagyobb értéket mutatott. Megállapítható, hogy a 8 hetes μ CT vizsgálatok kimutatták (úgy, ahogy a 4 hetes vizsgálatok is), hogy a tojáshéjból előállított HAp graft koponya defektusba való beültetése szignifikánsan jobb eredményeket adott, mint a kontrol csoport, az összes vizsgált paraméter, a csontok ásványianyag-tartalma (BMC), a csontsűrűség (BMD), a szövet ásványi anyag tartalma (TMC) és a szövet ásványianyag sűrűsége (TMD) esetében.

6.4.7.3. Hisztomorfometriai (szövettani) vizsgálatok

A μ CT elemzés után a koponyát kiszárítottuk és beágyaztuk. A csontokat dehidratáltuk etanolban és 5%-os hangyasavban dekalcifikáltuk 2 héten át. A jobb és a bal oldali parietális csontot elválasztottuk a középvonali szagittális varrat mentén. Mindkét szegmenst parafintömbbe ágyaztuk, hogy megjelenítsük a szagittális szakaszokat. Ezután a metszeteket szeleteltük és hematoxin-eozinnal festettük. A szövetekről digitális fotókat készítettünk (DP-20; Olympus, Tokyo, Japán). A képek kiértékeléséhez Sigma Scan Pro (SPSS, Chicago, IL) programot használtuk. Az újcsont mennyiséget az egész defektus százalékában adtuk meg.

10. Táblázat. Hisztomorfometriai vizsgálatok eredményei.

** $p < 0.05$ a kontrol mintával összehasonlításban.*

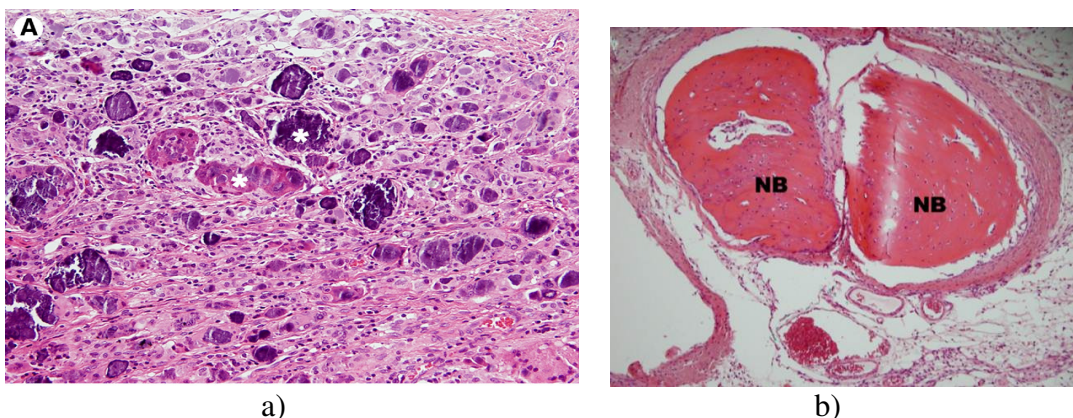
	4 hét		8 hét	
	kontrol	nHAp	kontrol	nHAp
Új csontképződés (%)	9.2 $\pm$ 6.7	23.7 $\pm$ 12.5	25.6 $\pm$ 10.9	40.2 $\pm$ 8.3*

A hisztomorfometriai (szövettani) vizsgálatok eredményeit a 10. táblázatban foglaltam össze. A képződött újcsont össz mennyisége 9.2% $\pm$ 6.7% volt a kontrol csoportban 4 héttel az operáció után (79a. ábra). A HAp kísérleti csoport esetében 23.7% $\pm$ 12.5% értékeket mértünk. A két csoport közötti különbség azonban nem volt szignifikáns ($P > 0.05$). A képződött újcsont össz mennyisége 25.6% $\pm$ 10.9% volt a kontrol csoportban 8 héttel az operáció után. A HAp kísérleti csoport esetében 40.2% $\pm$ 8.3% értékeket mértünk. A két csoport közötti különbség ebben az esetben szignifikáns volt ($P < 0.046$). 8 hét után jól kifejlődött újcsont lamellákat vettünk észre a szövetben, amelyek az nHAp helyén jöttek létre (79b. ábra).

A szintetikus HAp-ot összehasonlítva a természetes csontban található HAp-al, azt találták hogy, viszonylag nagyobb szemcsemérettel rendelkezik és ugyanakkor rosszabb mechanikai tulajdonságokkal [131]. A bioaktív kerámiák önlebomlás útján segítik csontregenerációt, és az így felszabaduló helyet az újcsont tölti ki [132]. Ezért a kisebb szemcséknek jóval több előnyük lesz, mint a nagyobb szemcséknek. A sejtek HAp szemcséknek adott válasza függ a szemcsék méretétől, morfológiájától, kristályosodási fokától és elemösszetételétől.

Ebben a vizsgálatban az nHAp kísérleti csoport jóval több csontképződést indukált a kontrol csoportnál, úgy a μ CT, mint a hisztomorfometriai analízis alapján. A μ CT mérések bizonyították, hogy mindegyik vizsgált paraméter, a BMC, BMD, TMC, és TMD, szignifikánsan nagyobb volt az nHAp csoportnál, mint a kontrol csoport esetében. A csontképződés aránya az nHAp csoportnál az operáció után 8 héttel 40.2% $\pm$ 8.3% volt, és

szignifikánsan nagyobb volt, mint a kontrol csoport csontképzési aránya $25.66\% \pm 10.98\%$ ($P < 0.046$).



79. ábra. *Hisztológiai vizsgálat szövetképe 4 hét után. a) nHAp részecskék aglomerálódtak és kalcifikált szigeteket alkottak a lágy szövetben (*) nagyítás 400x, Hisztológiai vizsgálat szövetképe 8 hét után. Az új csont lamella formájában keletkezett az nHAp helyén (NB) (Hematoxin és eozin festék), nagyítás 100x [S40].*

Vizsgálataink azt mutatták, hogy az nHAp könnyen lebomlik in-vivo környezetében, ezért további a graft beültetések és csontregeneráció vizsgálatok szükségesek. Tekintettel a gyors csontképzésre, a defektusok sikeres gyógyulására és a graftok egyszerű elérhetőségére, a tojáséből előállított nHAp ígéretes eredményeket hozhat a csontregeneráció, csontpótlás és a szövetmérnökség területén.

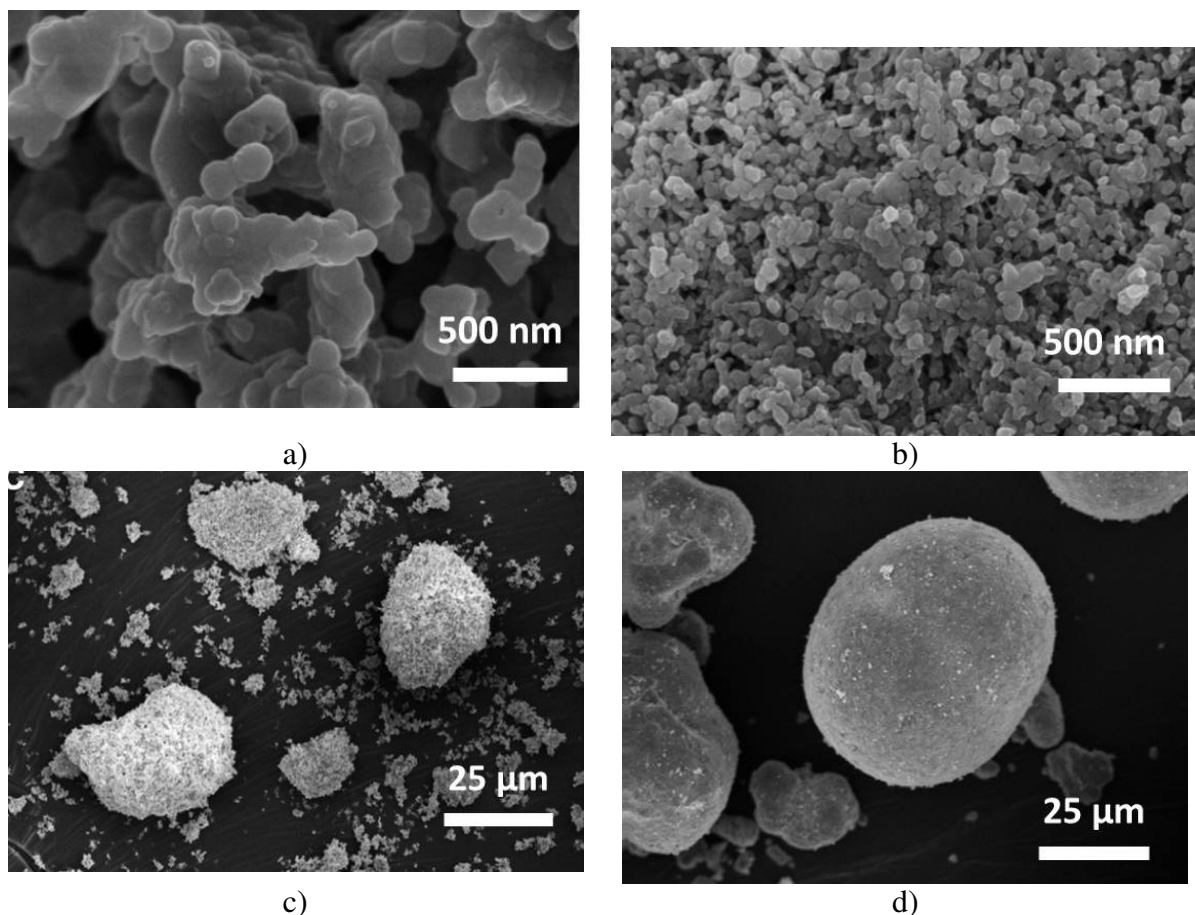
6.5. Kereskedelmi és tojáséből előállított HAp összehasonlító vizsgálata

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, alaki és degradációs sajátosságok egyszerűen befolyásolhatóak az aktuális szükségletnek megfelelően. A hátrányok közé tartozik, hogy a szintetikus anyagokon alapvetően nincsenek a sejtdhéziót segítő molekuláris struktúrák és gyakran a biokompatibilitás és az őssejt-differenciálódást támogató képesség sem egyértelmű, azon kívül nem kívánt immunológiai reakciók is előfordulhatnak. Összehasonlító vizsgálatainkhoz szintetikus HAp-ot (Sigma cat. no. 12167-74-7) és tojáséből előállított HAp-ot használtunk.

A SEM felvételeken megfigyelhető, hogy míg a tojáséből előállított HAp primér szemcséinek átlagos mérete 100-200 nm és 500-600 nm nagyságú szekundér szemcsékké állnak össze (80a. ábra), addig a szintetikus HAp primér szemcsemérete 50-60 nm és nem állnak össze szekundér szemcsékké (80b. ábra). A tojáséből előállított HAp makroszkópikus, 10-25 μm nagyságú agglomerációkat hoz létre (80c. ábra). Ezzel szemben, a szintetikus HAp kompakt szerkezetű 60-80 μm -es gömbmorfológiájú agglomerátumokba áll össze (80d. ábra).

A tojáséből készült (eHAp) és szintetikus (sHAp) abszorpciós infravörös spektrumain a jellegzetes HAp rezgési csúcsokat figyelhetjük meg (81. ábra). A korábban tárgyaltakhoz hasonlóan, az sHAp spektrumon látható 1090 és 1045 cm^{-1} rezgési sávok a HAp-ra jellemző PO_4^{3-} ν_3 aszimmetrikus kötésmenti asszignációk. A 962 és 632 cm^{-1} abszorpciós csúcsokat PO_4^{3-} ν_1 and ν_4 asszignációk. A karbonát (CO_3^{2-}) rezgési abszorpciója is látható 1647 (ν_3) és a kisebb mértékű 870 cm^{-1} (ν_2) asszignációknál.

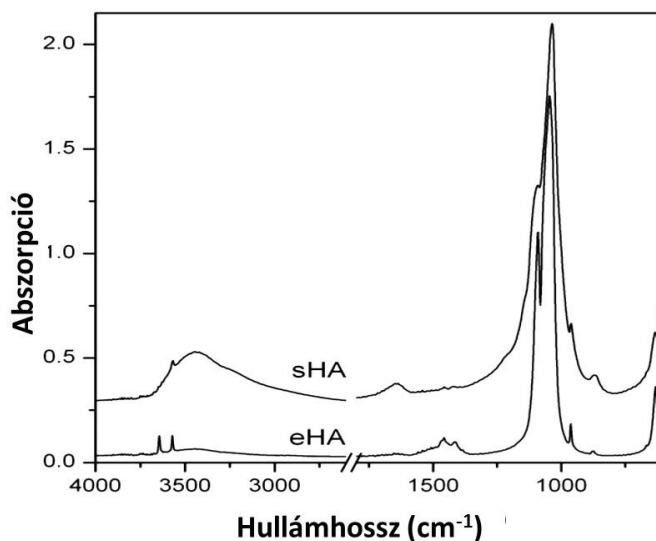
Adszorbált víz jelenlétét láthatjuk a széles $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelynek gyengébb H-O-H kötésszög-menti asszignációja 1640 cm^{-1} csúcsnál figyelhető meg. A 3571 cm^{-1} csúcs a felületre adszorbált OH^- rezgési asszignációja. A tojáshéjból előállított HAp esetében az ismert csúcsokat figyelhetjük meg. A szintetikus HAp-hoz hasonlóan itt is láthatók a PO_4^{3-} (ν_1 , ν_3 és ν_4) fő asszignációi, viszont lecsökkent az adszorbált víz mennyisége. 3643 cm^{-1} abszorpciós csúcs a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vagy eHAp OH^- rezgési csúcsa. 1456 és 1414 cm^{-1} csúcsok a karbonát jelenlétére utalnak (ν_3).



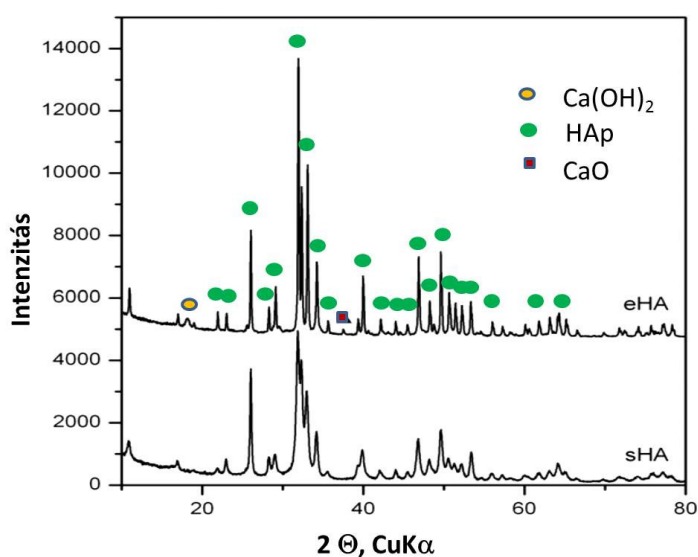
80. ábra. Tojáshéjból és szintetikus eljárással előállított HAp SEM képei. a) tojáshéjból előállított HAp, b) szintetikus HAp, c) gyenge agglomeráció a tojáshéjból készült HAp esetében, d) gömb alakú kompakt agglomeráció a szintetikus HAp esetében. [S41].

Tojáshéjból előállított HAp és szintetikus HAp röntgendiffraktogramjait mutatja a 82. ábra. Mindkét esetben a hexagonális szerkezetű sztöchiometrikus HAp csúcsai jelennek meg (JCPDS-PDF 74-0565). Egy érdekes különbség figyelhető meg a görbéken, az sHAp csúcsai kiszélesednek az eHAp csúcsaihoz képest. Ez a szemcsék méretének csökkenésével magyarázható. Ez a megfigyelés jól egyezik a SEM eredményeivel, ahol bizonyítottuk, hogy az szintetikus HAp-nak kisebb a szemcsemérete, mint a tojáshéjból származó HAp-nak. A fő eHAp fázis mellett, ebben az esetben is megfigyeltük a CaO (JCPDS-PDF 82-1691) és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS-PDF 78-0315) vonalait (81. ábra). A SEM vizsgálathoz hasonlóan, az XRD és FTIR vizsgálati eredmények alapján is jól demonstrálhatók az eHAp és sHAp közötti szerkezeti hasonlóságok (a fő fázis mindkét esetben HAp) és különbségek (eHAp esetében mellékfázisok CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is találhatóak a mintában – XRD alapján). Az FTIR több szerkezeti víztartalmat mutatott az sHAp esetében, míg több karbonátot és OH^- gyököt az eHAp esetében. Nagy valószínűséggel a megfigyelt szerkezeti különbségek a különböző

minta-előállítási módszernek tudható be, de nem zárható ki a környezet vagy mintakezelés hatása sem (nedvesség és CO₂ a levegőből).



81. ábra. Tojáshéjből előállított HAp (eHA) és szintetikus HAp (sHA) FTIR spektrumai [S41].



82. ábra. Tojáshéjből előállított HAp (eHA) és szintetikus HAp (sHA) XRD diffraktogramjai [S41].

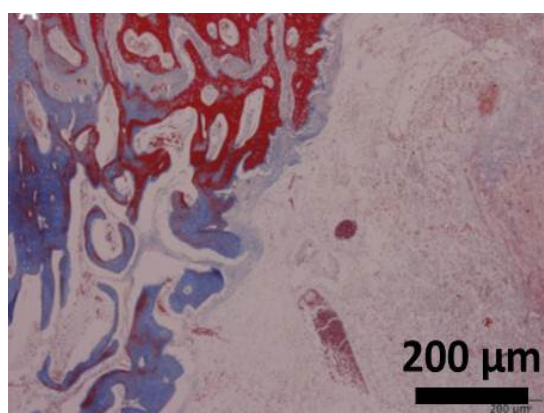
A hisztomorfometriai eredményeket a 11. Táblázatban mutatom be. A kontrol csoportban az újszont összmenyisége 4 héttel az operáció után $17.1 \pm 10.2\%$ volt. A szintetikus sHAp csoport esetében $28.8 \pm 12.6\%$, míg $25.7 \pm 10.9\%$ a tojáshéjből származó eHAp csoportnál. A különbségek nem voltak szignifikánsak ($P > 0.05$). A reziduális graft mennyisége $40.63 \pm 12.19\%$ az sHAp és $16.84 \pm 3.74\%$ eHAp csoport esetében 4 héttel az operáció után. A különbséget szignifikánsnak mértük ($P = 0.001$). A gyulladásos reakció mindkét csoportnál (eHAp és sHAp) elhanyagolható volt (83a. és 83b. ábra).

A kontrol csoportban az újszont összmenyisége 8 héttel az operáció után $27.50 \pm 10.9\%$ volt. A szintetikus HAp csoport esetében $38.6 \pm 17.4\%$, míg $41.9 \pm 8.4\%$ a tojáshéjből származó HAp csoportnál (83a. és 83b. ábra). Amennyiben az sHAp csoport eredményeit

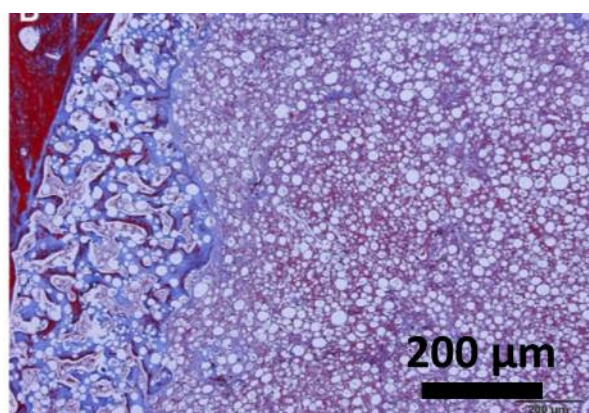
hasonlítottuk a kontrol csoport eredményeivel a különbségek nem voltak szignifikánsak ($P>0.05$). Azonban, az eHAp csoport szignifikáns különbséget mutatott a kontrol csoporttal összehasonlításban ($P=0.038$). Jól kifejezett lamellás újcsonst szigetek képződését figyelhetjük meg az eHAp csoport esetében (85a. ábra). Nem adódott szignifikáns különbség, amikor az eHAp csoportot összehasonlítottuk az sHAp csoport eredményeivel ($P>0.05$). A reziduális graft mennyisége $28.1 \pm 9.6\%$ az sHAp csoportban és $9.60 \pm 4.9\%$ az eHAp csoportban 8 héttel az operáció után (83a. és 83b. ábra). A különbség statisztikailag szignifikáns volt ($P=0.005$).

11. Táblázat. Hisztomorfometriai vizsgálat eredményei.

	4 hét			8 hét		
	kontrol	sHA	eHA	kontrol	sHA	eHA
Új csontképződés (%)	17.1 ± 10.2	28.8 ± 12.6	25.7 ± 10.9	27.5 ± 10.9	38.6 ± 17.4	$41.9 \pm 8.4^*$
Az eredeti graft (%)	-	40.6 ± 12.2	16.8 ± 3.7	-	28.1 ± 9.6	9.6 ± 4.9



a)

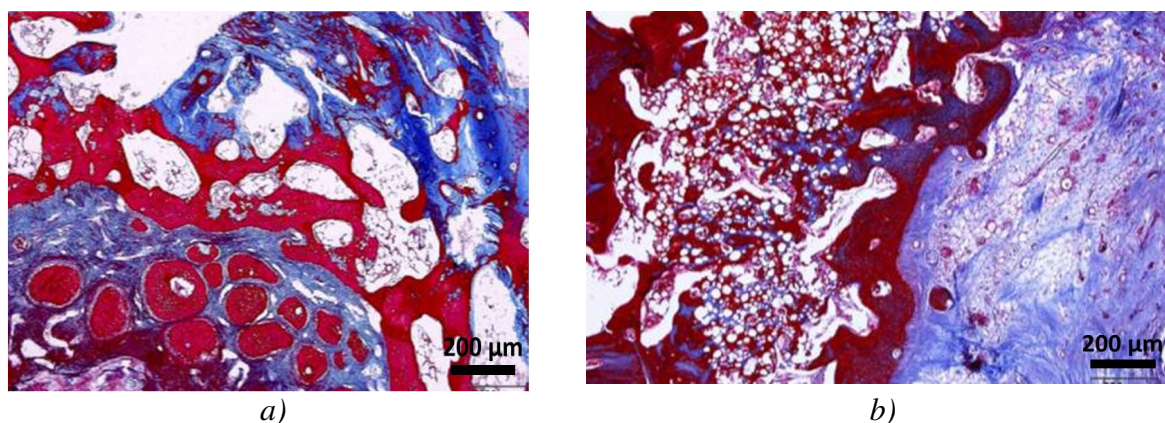


b)

83. ábra. Hisztológiai vizsgálat 4 héttel a műtét után. a) tojáshéjból előállított HAp, b) szintetikus HAp [S41].

Ebben az in-vivo vizsgálat sorozatban, az eHAp csoport szignifikáns különbséget mutatott a kontrol csoporttal összehasonlításban ($P=0.038$). Habár az sHAp csoport szintén nagyobb csontregenerációs hajlandóságot mutatott, mint a kontrol csoport, a különbségeket nem találtuk szignifikánsnak. A tojáshéj köztudottan az élelmiszeripar egyik mellékterméke, és éppen ezért az újrafelhasználása olcsó, könnyen megoldható és ugyanakkor az egész folyamat környezetbarát szemléletű [S34]. 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 [132]. Az sHAp csoportban tapasztalható újcsontképződés nagy fluktuációja (a nagy hibaszázalék) az újcsonttá át nem alakult és nem felszívódott reziduális graft mennyiségi hatásának tudható be.

Kisebb méretű részecskék nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, mint az egyébként azonos súlyú nagyobb méretű részecskék. Ezért, a kisméretű részecskék könnyebben eltávolíthatóak a szövetből. SEM felvételekkel kimutattuk, hogy a primér szemcsék mérete kisebb volt az sHAp-ban, mint az eHAp-ban (80a. és 80b. ábra). Ennek megfelelően, a kisebb primér szemcseméretű sHAp tömörebb és nagyobb méretű makroszkópikus szemcséket alkotott, mint az eHAp (80c. és 80d. ábra). Ezért, az eHAp hamarabb felszívódhatott a testben, mint az sHAp (11. Táblázat). Az XRD diffraktogramon az is jól látszik, hogy élesebb röntgensúcsokat kaptunk az eHAp esetében, mint az sHAp-nál (82. ábra). Ezzel összefüggésben, mivel nagyobb az eHAp kristályossági foka, mint az sHAp-nak, az irodalmi munkák alapján is az várható, hogy nagyobb oszteogénikus sejt proliferációt indukál az eHAp, tehát biológiailag aktívabb, mint az sHAp [133]. Következésképpen, a testben történő felszívódás sebessége nemcsak egyedül a HAp minták szemcseméretétől függ. A legtöbb defektusrészt regenerált újcsont töltötte ki az eHAp esetében és a megmaradt eHAp szemcsék beintegrálódtak a regenerált csontszerkezetbe 8 héttel az operáció után (84a. ábra). A gömbalakú agglomerálódott sHAp szemcsék azonban, 8 hét és dekalifikáció után is buborékszerű pöttyök formájában jelen vannak a szövetben (84b. ábra).



84. ábra. Hisztomorfometriai vizsgálat 8 héttel a műtét után. a) tojáshéjból előállított HAp, b) szintetikus HAp [S41].

Amennyiben egy fogimplantátumot behelyezünk egy sHAp-ot tartalmazó graftba, akkor az implantátum felületének nagy része az sHAp szemcséivel fog érintkezni. Összehasonlítva az sHAp csoportot az eHAp csoporttal megállapítható, hogy a dekalifikáció és felszívódás után az eHAp csoport kevesebb buborékszerű üreget eredményezett, mint az sHAp csoport (84. ábra). Az XRD eredmények szerint az eHAp nem teljesen fázistiszta anyag, hanem tartalmaz kismértékben CaO , Ca(OH)_2 és karbonát gyököket is. Az említett fázisok valószínűleg, a minta preparációval vagy éppen a minta kezelése közben kerülhettek be az eHAp szerkezetébe. Ezek a komponensek ellenállhatnak a dekalifikációnak és reziduális termékként a szövetben maradhatnak. Ellenkező esetben, amennyiben gyorsabban felszívódnak a testben, akkor érthető lehet az eHAp csoport gyors degradációja. Irodalmi példák azt mutatják, hogy a HAp-trikálciumfoszfát bifázisú bioanyag degradációját, nagyrészt a trikálciumfoszfát reszorpciója okozza [134]. Többféle kereskedelmi HAp alapú termék létezik [135]. Habár, a degradációs sebesség minden egyes graft esetében különböző, a HAp alapú graftok nem mutatnak gyors felszívódást. A HAp lassú degradációja viszont komplikációkat okozhat, úgymint graft infekciókat és az osseointegráció teljes elvesztését. A HAp általában érdes felülettel rendelkezik és a mikroorganizmusok könnyen a felületére

tapadhatnak [136]. A fogászati implantátumoknál elterjedt a HAp bevonatok használata. Ámbár előfordul némi ellentmondásos eset is. HAp bevonattal ellátott implantátumok gyors csontintegrációt mutattak cukorbetegség esetében [137]. A HAp bevonattal ellátott implantátumok törékemenetele 5 év után csökkenni kezdett [138]. Feltehetően az történik, hogy az implantátumhoz közeli csontthártya felszívódott, és így az addig nem aktiválódott HAp felületén újcsontot képződhetett.

6.6. Eredmények összefoglalása

Összefoglalva, 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 nano-hidroxiapatit (HAp) állítottunk elő.

A kísérlet eredményeit megállapítható, hogy abban az esetben, ha eHAp-al vontuk volna be az implantátum felületét, a gyors degradációja és csontképzése megelőzheti a felmerülő problémákat, így az implantátum kilazulását vagy infekciókat. Az eHAp gyors degradációja lehetővé teszi a kalcium gyors kibocsátását és így megnöveli a helyi kalcium koncentráció szintjét. A magas helyi kalcium tartalom pedig előnyös a csontképződés szempontjából. Azonban, ha a degradáció túl gyorsnak bizonyul, akkor a graft túl hamar felszívódik, és nem fejtheti ki a tőle elvárt időbeni pozitív hatását. Éppen ezért, a kontrollált és jól kézben tartott degradáció a csontpotló anyagokkal szemben támasztott egyik fontos követelmény, amely a csontregeneráció sikerességéhez elengedhetetlenül szükséges.

Hibrid biopolimer / HAp nanokompozit implantátumokat sikerrel állítottunk elő elektromos fonással és csontsejt életképességi vizsgálatoknak vetettük alá. CA/HAp szálas implantátumok esetében kimutattuk az oszteoblaszt sejtek adhézióját és növekedését. Összességében, a vizsgálataink arra utalnak, hogy mind a CA/HAp nanokompozit morfológiája, mind a szerkezete a fontos szerepet játszik a sejtek terjedésének és differenciálódásának megkönnyítésében, emellett fokozza az apatit mineralizációját. A kutatásaink eredményei alapján, az elektromos fonással előállított CA/HAp implantátumok ígéretes anyagfajták a csontregeneráció területén.

6.7. Összefoglaló – tézisek

Si₃N₄ / MWCNT nanokompozitok előállítása és szerkezete

1.1. Elsőként hoztunk létre, bolygómalmozás, GPS és HIP szintereléssel Si₃N₄/MWCNT nanokompozitot. Megállapítottam, hogy a bolygómalommal őrlött (és ultrahangozott) és GPS vagy HIP szintereléssel előállított Si₃N₄/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 β -Si₃N₄ képződést. Ennek alátámasztására röntgendiffrakciós elemzéssel megmutattam, hogy az ugyanolyan körülmények között, bolygómalmozással (és ultrahangozással) és GPS szintereléssel előállított 1m% MWCNT nanokompozit szerkezete főleg β -Si₃N₄ csúcsok és maradék α -Si₃N₄, míg a referencia MWCNT nélküli Si₃N₄-et inkább az α -Si₃N₄ fő csúcsai és β -Si₃N₄ gyenge vonalai jellemzik [S3, S6, S26].

1.3. Megmutattam, hogy bolygómalmozással és GPS szintereléssel készült Si₃N₄/1m% MWCNT nanokompozitban a folyadékfázisú szinterelés során a szerkezetben maradó szén nanocsövek kapcsolatba kerülnek a Si₃N₄ felületével. Megmutattam, hogy egyes esetekben a szén nanocsövek beépülnek a Si₃N₄ felületi rétegeibe és a Si₃N₄ szemcsék középtengelyébe. Így a szén nanocsövek lényegében kristálymagként viselkednek a Si₃N₄ növekedésekor és meghatározzák a Si₃N₄ növekedési irányát. [S5, S8, S26].

1.4. A TEM és HREM felvételek segítségével megmutattam, hogy a bolygómalmozással és HIP szintereléssel készült Si₃N₄/MWCNT nanokompozitokban a szén nanocsövek és a Si₃N₄ szemcsék adott felülete között a töltésátvitelre és a mechanikai feszültségek átadására alkalmas, jó kontaktus alakul ki. Megállapítottam, hogy bolygómalmozás és HIP szinterelés esetében ~1 μ m β -Si₃N₄ nagyságú krisztallitok és ~500 nm nagyságú porozitások jellemzik a szinterelés utáni szerkezetet. Ezzel összehasonlításban, az attritor malmozással és az azt követő HIP szintereléssel létrehozott nanokompozitok kisebb, ~300 nm átlagos szemcsemérettel és ~250 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 Si₃N₄/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 bolygómalmozott (és ultrahangozott) és SPS szinterelt Si_3N_4 /1m% 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 α - Si_3N_4 vagy α - Si_3N_4 és β - Si_3N_4 fázisösszetételű a szinterelés során kialakuló nanokompozit kristályszerkezete. Megállapítottam, hogy a Si_3N_4 /1m% MWCNT nanokompozitok plazmaszinterelésekor, a referencia monolitikus minta szinterelési paramétereirehöz 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 bolygómalmozással (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, négy pontos és három pontos 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 négy pontos hajlítószilárdsága 220-230 MPa-ról 420-430 MPa-ra, a három pontos 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 négy pontos szilárdság érhető el megfelelő mennyiségű szén nanocső vagy egyéb karbon nanofázis hozzáadásával. [S4, S5, S6, S7, S17, S26].

1.10. Megállapítottam, hogy a bolygómalmozással (és ultrahangozási kezeléssel) és HIP szintereléssel előállított nanokompozitok keménysége kisebb, mint a monolitikus referencia kerámia keménysége. A Si_3N_4 /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) őrlött és HIP szinterelt és az attritor malmozással őrlött 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 ($1700^\circ\text{C}/3\text{óra}$ hőntartás/20MPa, nitrogén gáz) nanokompozit kisebb szívóssággal ($5.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) rendelkezik, mint az SPS szinterelt ($1700^\circ\text{C}/10\text{perc}$ 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 1% 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 szénnanocső 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 szénnanocsövet kevertünk be a hexagonális 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. 50ppm 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 elveszítik 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. Ugyanilyen könnyen beépül a H^+ a h- WO_3 szerkezetébe. A kisebb előfeszítések (20-40 mV/s) hatására nehezebben, majd nagyobb feszültségek alkalmazása esetében (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 nano-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 fázisanalízis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és HAp főfázisok kialakulását mutatja, miközben még CaCO_3 is maradt a szerkezetben. 24 óra malmozás (és $\text{CaO}:\text{H}_3\text{PO}_4$ 1:2 tömegarány biztosításával) hatására a szerkezet teljesen átalakult, 3-5 μm -es, szabályos hexagonális alakú kristályokat kaptunk, melyeknél a fázisanalízis kimutatta a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fázisok együttes jelenlétét.

3.2. Megmutattam, hogy attritor malmozás esetében ugyanazokat a kiinduló komponenseket felhasználva ($\text{CaO} : \text{H}_3\text{PO}_4$ 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 nano-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 adhézíóját 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 alkálfoszfataz (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 hidroxipatitot 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 sejtenyészeten 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 tojáshéjból 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 tojáshéjból 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 tojáshéjból 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 ásványianyag 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 tojáshéjból előállított HAp

graft koponya defektusba való beültetése szignifikánsan jobb eredményeket adott, mint a kontrol csoport, az összes vizsgált paraméter, a csontok ásványianyagtartalma, 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 kifejlett 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. Szövettani 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.

6.8. 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. nanoszerkezetű 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 csapágyak előállítására.

A bolygómalmozással (és ultrahangozással) és HIP szintereléssel előállított 3m% MWCNT 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 szempontjából is értékes

kombinációjú tulajdonságokat hozhat létre. Például, a kerámiára jellemző magas üzemi hőmérséklet kombinálható elektromos vezetőképességgel. A legfontosabb eredményünk, hogy előállítottunk olyan kerámia nanokompozitot, amely egyidejűleg jó elektromos vezetőképességgel és jó szilárdsággal rendelkezik. A kifejlesztett szilíciumnitrid alapú nanokompozit esetében a tényleges értékek: 10 S/m és 450 MPa szilárdság. Ez a hasznosítás szempontjából annyit jelent, hogy a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ potenciálisan alkalmazható szikramentes csapágyak anyagaként, pld. bányá- és úriparban. Egy másik, az anyagfejlesztésünkkel közvetlenül kapcsolatos és az irodalomban már megvalósított hasznosulás, lényegében a MWCNT 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 gázérezékelők 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 csonképzésre, a defektusok sikeres gyógyulására és a graftok egyszerű elérhetőségére és a kereskedelmi mintával való összehasonlításban is előnyösebb tulajdonságaira nézve, a tojáshéjből előállított nHAp ígéretes eredményeket hozhat a csontregeneráció, csontpótlás és a szövetmérnökség területén. Az eredmények hasznosítása érdekében magyar és külföldi partnerekkel tárgyalásaink folyamatban vannak.

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

7. Szinergikus kerámia mátrixú kompozitok előállításához szükséges őrlőmalom 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: Balázsi Csaba
9. Network of Excellence 'Knowledge-based multicomponent materials for durable and safe performance' (KMM-NoE, External Research Network), társult külső tag: Balázsi Csaba
10. MTA-NEI: Szlovák Tudományos Akadémia, Elektrotechnikai Intézet, Funkcionált nanokompozit védőbevonatok szén nanocső adalékkal, 2007-2009, témavezető: Balázsi 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): Balázsi Csaba
12. Korszerű kerámiák újszerű szerkezettel, OTKA, K63609, 2006-2011, témavezető: Dr. Arató Péter, résztvevő: Balázsi Csaba

WO₃/MWCNT

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

Nanoszerkezetű HAp

1. Kerámia mátrixú biokompozitok előállítása és vizsgálata, NKTH-KPI, Öveges József program, 2006-2007, témavezető: Balázsi 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: Balázsi 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: Balázsi Csaba
4. Biokompatibilis kerámia mátrixú nanokompozitok előállítása és vizsgálata, OTKA (BIOCER), 2008-2012, Tsz: 76181, témavezető: Balázsi Csaba
5. Nano-biokompatibilis hidroxiapatit anyag kifejlesztése szájsebészeti alkalmazásokra, HU-Korea kormányközi TÉT (NKTH), 2010-2011, témavezető: Balázsi Csaba, társ-témavezető: Prof. Chang-Hoon Chae
6. Biogén nano-hidroxiapatit alapú kompozitok szerkezeti jellemzése és biológiai tulajdonságai, OTKA (BIOHAP), K105355, 2012-2015, témavezető: Balázsi Csaba
7. Hidroxiapatit kompozitok előállítása és jellemzése orvosi implantátumok fejlesztése céljából, MTA-NEI: Bolgár Tudományos Akadémia, Inst. of Solid State Physics, 2009-2012, témavezető: Balázsi Csaba, társ-témavezető: Prof. Emilia Pecheva

6.10. Köszönetnyilvánítás

Munkám eredményességéért köszönettel tartozom minden kollégámnak és munkatársamnak, az MTA TTK MFA-ban, de különösen annak Kerámia és Nanokompozitok osztályán.

Köszönetet mondok minden hazai és külföldi társszerzőmnek és együttműködő partneremnek, a következő intézményekből: MTA TTK, IMR SAS Kassa, ITU Isztambul, SUNY Stony Brook New York, Hallym Egyetem Seoul, Gangneung Wonju Egyetem, Limerick Egyetem, UPC Tarragona, Arrhenius Laboratórium Stockholm.

Köszönettel tartozom feleségemnek és családomnak, hogy megértésükkel nagyban hozzájárultak munkám eredményességéhez.

6.11. Irodalomjegyzék

6.11.1. Az értekezésnél használt irodalomjegyzék

- [1] S. Sōmiya, Handbook of Advanced Ceramics, Vol. 2, Processing and their Applications, Elsevier (2003)
- [2] F. L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, *J. Am Ceram Soc.* 83 (2000) 245.
- [3] H. Klemm, Silicon Nitride for High-Temperature Applications. Review, *J Am Ceram Soc.* 93 (6) (2010) 1501.
- [4] D. Pakula, L.A. Dobrzanski, K. Golombek, M. Pancielejko, A. Križ, Structure and properties of the Si₃N₄ nitride ceramics with hard wear resistant coatings, *J Mat. Proces & Technol* 157-158 (2004) 388.
- [5] M. Luo, G.-Y. Hou, J.-F. Yang, J.-Z. Fang, J.-Q. Gao, L. Zhao, X. Li, Manufacture of fibrous β-Si₃N₄-reinforced biomorphic SiC matrix composites for bioceramic scaffold applications, *Mat Sci & Eng: C*, 29 (4) (2009) 1422.
- [6] R. Kue, A. Sohrabi, D. Nagle, C. Frondoza, D. Hungerford, Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs, *Biomaterials* 20 (1999) 1195.
- [7] P. Villars and L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases I, Vol. 3, pg 2790, *Am Soc for Metals*, Metals Park, OH, 1985
- [8] J.J.Melendez-Martinez, A. Dominguez-Rodríguez, Creep of silicon nitrid, *Progress in Mat Sci* 49 (2004) 19.
- [9] A. Kuzjukevics, K. Ishizaki, Sintering of Silicon Nitride with YAlO₃ Additive, *J Am Ceram Soc* 76 (9) (1993) 2373.
- [10] J.F. Yang, T. Ohji, K. Niihara, Influence of Ytria – Alumina Content on Sintering Behavior and Microstructure of Silicon Nitride Ceramics, *J Am Ceram Soc* 83 (2000) 2094.
- [11] D.D. Lee, S.J.L. Kang, G. Petzow, D.N. Yoon, Effect of α-β(β') Phase-Transition on the Sintering of Silicon-Nitride Ceramics, *J Am Ceram Soc* 73(3) (1990) 767.
- [12] P. Descamps, D. Beugnies, F. Cambier, A two-step method to obtain superplastic silicon nitride with high thermomechanical properties, *J Eur Ceram Soc* 17 (1997) 433.
- [13] S. Hampshire, K.H. Jack, In: Taylor D, Popper P, editors. Special ceramics, vol. 7. Stoke-on-Trent: *British Ceram Soc*; 1981. p. 37.
- [14] H. Suematsu, M. Mitomo, T.E. Mitchell, J.J. Petrovic, O. Fukunaga, N. Ohashi, The α-β Transformation in Silicon Nitride Single Crystals, *J Am Ceram Soc* 80 (1997) 615.
- [15] T. Akashi, A. Sawaoka, Dynamic compaction of Si₃N₄ powder, *J Mater Sci* 22 (1987) 1031.

- [16] H. Hirai, K. Kondo, Shock-Compacted Si_3N_4 Nanocrystalline Ceramics: Mechanisms of Consolidation and of Transition from α - to β -Form, *J Am Ceram Soc* 77 (1994) 487.
- [17] B.L. Turner-Adomatis, N.N. Thadhani, Shock-enhanced α to β phase transformation in Si_3N_4 powders, *Mat Sci Eng A* 256 (1998) 289.
- [18] R. Roy, Purposive design of nanocomposites: Entire class of new materials. In. *Ceramic Microstructures 86, Role of Interface*, 21 (1) (1987) 25.
- [19] S. Komarneni, Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1219.
- [20] K. Niihara, New design concept for structural ceramics-Ceramic nanocomposites, *J. Ceram. Soc. Jpn*: The centennial memorial issue, 99(10) (1991) 974.
- [21] J. D. Kuntz, G-D. Zhan, A. K. Mukherjee, , Effect of Fabrication Method on Microstructure and Properties of Al_2O_3 --TiC Composites *MRS Bulletin*, 29(1) 2004 22.
- [22] M. J. Mayo, Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, *Int. Mater. Rev.* 41 (1996) 85.
- [23] M. Sternitzke, Structural ceramic nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1061.
- [24] G. Petzow, M. Herrmann, Silicon nitride ceramics, *Structure and Bonding*, 102 (2002) 48
- [25] W.H. Armistead, S.D. Stookey, Photochromatic silicate glasses sensitized by silver halides, *Science* 144(1964) 15.
- [26] T.K. Kundu, D. Chakravorty, Nanocomposite films of lead zirconate titanate and metallic nickel by sol-gel route, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 35763578.
- [27] 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.
- [28] H. Imamura, K. Hirao, M. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, Further improvement in mechanical properties of highly anisotropic silicon nitride ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 495–500.
- [29] C. Wang, Y. Huang, Z. Xie, Improved resistance to damage of silicon carbide-whisker-reinforced silicon nitride-matrix composites by whisker-oriented alignment, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 161.
- [30] H. Hyuga, M.I. Jones, K. Hirao, Y. Yamauchi, Friction and wear properties of Si_3N_4 / carbon fiber composites with aligned microstructure, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1239.
- [31] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56.

- [32] W.A. Curtin, B.W. Sheldon, CNT-reinforced ceramics and materials, *Mater. Today* (2004) 44.
- [33] X. Wang, N.P. Padture, H. Tanaka, Contact-damage-resistant ceramic/ single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites, *Nat. Mater.* 3 (2004) 539.
- [34] 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.
- [35] S. Yoshio, J. Tatami, T. Wakihara, T. Yamakawa, H. Nakano, K. Komeya T. Meguro, Effect of CNT quantity and sintering temperature on electrical and mechanical properties of CNT-dispersed Si₃N₄ ceramics, *J Ceram Soc Japan* 119 (1) (2011) 70.
- [36] 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.
- [37] J. González-Julián, Y. Iglesias, A.C. Caballero, M. Belmonte, L. Garzón, C. Ocal, P. Miranzo, M.I. Osendi, Multi-scale electrical response of silicon nitride/multi-walled carbon nanotubes composites, *Composites Sci & Technol* 71 (2) (2011) 67
- [38] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L.P. Biro, I. Kiricsi, Large scale production of short functionalized carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 429.
- [39] S.L. Shi, J. Liang, effect of multiwall carbon nanotubes on electrical and dielectric properties of Ytria-stabilized zirconia ceramics, *J Am Ceram Soc* 89(11) (2006) 3533.
- [40] Z. Shen, Z. Zhao, H. Peng, M. Nygren, Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening, *Nature* 417 (2002) 266.
- [41] B. Derby, Ceramic nanocomposites: mechanical properties, *Cur. Op. in Solid State Mat. Sci.* 3 (1998) 490.
- [42] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara, Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites, *Ceram. Int.* 31 (2005) 1131.
- [43] L. Ceja-Cardenas, J. Lemus-Ruiz, D. Jaramillo-Vigueras, S.D. de la Torre, Spark plasma sintering of α -Si₃N₄ ceramics with Al₂O₃ and Y₂O₃ as additives and its morphology transformation, *J Alloys Comp* 501 (2010) 345.
- [44] D.K. Shetty, IG. Wright, PN. Mincer, AH. Clauser, Indentation fracture of WC-Co cermets, *J.Mater. Sci.* 20 (1985) 1873.
- [45] M.I. Osendi, F. Gautheron, P. Miranzo, M. Belmonte, Dense and homogenous silicon nitride composites containing carbon nanotubes, *J Nanosci Nanotechnol* 9 (2009) 6188.

- [46] K. Hirao, K. Watari, M.E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, High thermal conductivity in silicon nitride with anisotropic microstructure, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (9) (1996) 2485.
- [47] T. Ukai, T. Sekino, A. Hirvonen, N. Tanaka, T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara, Preparation and electrical properties of carbon nanotubes dispersed zirconia nanocomposites, *Key Eng. Mater.*, 317–318 (2006) 661.
- [48] D.E. Williams, Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sens. Actuators B* 57 (1999) 1.
- [49] X. Wang, N. Miura, N. Yamazoe, Study of WO₃-based sensing materials for NH₃ and NO detection, *Sen. Actuators B* 66 (2000) 74.
- [50] D.S. Lee, S.D. Han, D.D. Lee, Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO₃-based nanocrystalline thick film gas sensor, *Sens. Actuators B* 60 (1999) 57.
- [51] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection, *Thin Solid Films* 324 (1998) 44.
- [52] W. Gopel, K.D. Schierbaum, SnO₂ sensors: current status and future prospects, *Sens. Actuators B* 26–27 (1995) 1.
- [53] A.K. Prasad, D. Kubinski, P.I. Gouma, Comparison of sol-gel and RF sputtered MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection, *Sens. Actuator B*. 9 (2003) 25.
- [54] A.K. Prasad, P.I. Gouma, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R.E. Soltis, P.J. Schmitz, Reactively sputtered MoO₃ films for ammonia sensing, *Thin Solid Films* 436 (2003) 46.
- [55] P.I. Gouma, Nanostructured polymorphic oxides for advanced chemosensors. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 123.
- [56] P. Esser and W. Gopel, Physical adsorption on single crystal zinc oxide, *Surf. Sci.* 97 (1980) 309.
- [57] S. R. Morrison, Chemical Sensors, in Semiconductor Sensors. New York: John Wiley, 1994.
- [58] G. Barbi, J. Santos, P. Gibson, M. Horrillo, and L. Manes, Ultrafine grain-size tin-oxide films for carbon monoxide monitoring in urban environments, *Sens. Act. B* 24-25 (1995) 559.
- [59] E. Comini, L. Yabao, Y. Brando and G. Sberveglieri, Gas sensing properties of MoO₃ nanorods to CO and CH₃OH, *Chem. Phy. Lett.*, 407 (2005) 368.
- [60] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *J. Electroceramics*, 7 (2001) 143.
- [61] D. M. Wilson, S. Hoyt, J. Janata, K. Booksh, and L. Obando, Chemical sensors for portable, handheld field instruments, *IEEE Sensors J.* 1(4) (2001) 256.

- [62] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. W. Pan, Z. L. Wang, Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1869.
- [63] M. J. Madou, and S. R. Morrison, Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press Inc., 1989.
- [64] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, *J. Solid State Chem.* 29 (1979) 429.
- [65] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, A new tungsten trioxide hydrate, $\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$: Preparation, characterization, and crystallographic study, *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 312.
- [66] N. Kumagai, N. Kumagai, Y. Umetzu, K. Tanno, J.P. Pereira- Ramos, Synthesis of hexagonal form of tungsten trioxide and electrochemical lithium insertion into the trioxide, *Solid State Ionics* 86–88 (2) (1996) 1443.
- [67] B. Schlasche, R. Schollhorn, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 534.
- [68] M.S. Whittingham, J. Li, J.D. Guo, P. Zavalij, Hydrothermal synthesis of new oxide materials using the tetramethyl ammonium, *Mater. Sci. Forum.* 152-153 (1994) 99.
- [69] C.J. Smithells, Tungsten, Chapman and Hall, London, 1952.
- [70] A. Chemseddine, R. Morineau, J. Livage, Electrochromism of colloidal tungsten oxide, *Solid State Ionics* 9–10 (1983) 357
- [71] P. Judenstein, R. Morineau, J. Livage, Electrochemical degradation of $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin films, *Solid State Ionics* 51(1992) 239
- [72] H. Zocher, K. Jacobson, Über Taktosole, *Kolloidchem. Beih.* 28 (6) (1929) 167.
- [73] K. Furusawa, S. Hachisu, *Sci. Light (Tokyo)* 15 (1-2) (1966) 127.
- [74] E. Comini, M. Ferroni, V. Guidi, G. Faglia, G. Martinelli, G. Sberveglieri, Nanostructured mixed oxides compounds for gas sensing applications, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 84 (2002) 26.
- [75] M. Figlarz, New oxides in the $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ system, *Prog. Solid State Chem* 19 (1989) 1.
- [76] Yang, J.; Dutta, P.K. , Promoting selectivity and sensitivity for a high temperature YSZ-based electrochemical total NO_x sensor by using a Pt-loaded zeolite Y filter, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 125 (2007) 30.
- [77] A. Al Mohammed, M. Gillet, Phase transformations in WO_3 thin films during annealing, *Thin Solid Films* 408 (2002) 302.

- [78] E. Masetti, M.L. Grilli, G. Dautzenberg, G. Macrelli, M. Adamik, Analysis of the influence of the gas pressure during the deposition of electrochromic WO₃ films by reactive r.f. sputtering of W and WO₃ target, *Solar Energy Mat & Solar Cells* 56 (1999) 259.
- [79] S. Pal, C. Jacob, The influence of substrate temperature variation on tungsten oxide thin film growth in an HFCVD system, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3317.
- [80] Cs. Balázsi, M.Farkas-Jahnke, I. Kotsis, L. Petrás and J. Pfeifer, The observation of cubic tungsten trioxide at high temperature dehydration of tungstic acid hydrate, *Solid State Ionics* 141- 142 (2001) 411.
- [81] Balázsi Cs, Pfeifer J, Development of Tungsten Oxyde Hydrate Phases during Precipitation, Room Temperature Ripening and Hydrothermal Treatment, *SOLID STATE IONICS* 151:(1-4) 353.
- [82] <http://www.merccorp.com>
- [83] A. Felten, C. Bittencourt, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, J.-J. Pireaux, Nucleation of metal clusters on plasma treated multiwall carbon nanotubes, *Carbon* 45 (2007) 110.
- [84] <http://daq.state.nc.us/rules/rules/D0407.pdf>
- [85] S.K. Deb, A novel electrophotographic system, *Appl. Opt.* 3 (1969) 192.
- [86] S.-H. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, G. Jorgensen, S.K. Deb, Electrochromic coloration efficiency of α -WO_{3-y} thin films as a function of oxygen deficiency, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1541.
- [87] J.-D. Guo, K.P. Reis, M.S. Whittingham, Open structure tungstates: Synthesis, reactivity and ionic mobility, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 305.
- [88] CM. Lampert, Optical switching technology for glazings, *Thin Solid Films* 236(1993) 6
- [89] R.A. Batchelor, M.S. Burdis, J.R. Siddle, Electrochromism in Sputtered WO₃ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 143 (3) (1996) 1050.
- [90] S.-H. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, G. Jorgensen, S.K. Deb, Alternating current impedance and Raman spectroscopic study on electrochromic α -WO₃ films, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3908.
- [91] Williams, D. F., Black, J. and Doherty, P. J. Second consensus conference of definitions in biomaterials. In: Williams, D. F., Black, J. and Doherty, P. J. ed. *Advances in biomaterials* 10. Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1992. p.525-33.
- [92] M.M. Mofid, R.C. Thompson, C.A. Pardo, P.N. Manson, V. Kolk, C. A. Biocompatibility of fixation materials in the brain, *Plast Reconstr Surg* 100(1) (1997) 14.
- [93] A.K. Gosain, and J. A. Persing, Biomaterials in the face: Benefits and risks, *J Craniofac Surg* 10(5) (1999) 404.

- [94] D.C. Mears, G.P. Rothwell, In: Mears, D. C., ed. *Materials and orthopaedic surgery*, Williams & Wilkins, Baltimore, (1979) 59.
- [95] M. Jarcho, J.F. Kay, K.I. Gumar, R.H. Doremus, H.P. Drobeck, Tissue, cellular and subcellular events at a bone ceramic hydroxyapatite interface, *J Biosci Bioeng.* 1 (1977) 79.
- [96] S. Nath, B. Basu, A. Sinha, A comparative study of conventional sintering with microwave sintering of hydroxyapatite synthesized by chemical route, *Trends Biomater Artif Org.* 19(2) (2006) 93.
- [97] C. Combes, C. Rey, Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3362.
- [98] E. G. Norstrom and K. H. Karlsson, Carbonate-doped hydroxyapatite, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 1 (1990) 182.
- [99] T. Kijuma and M. Tsutsumi, Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite, *J. Amer. Ceram. Soc.* 62 (1979) 455.
- [100] L.L. Hench LL, J. Wilson, *An introduction to bioceramics*. London: World Scientific, 1993.
- [101] P. Gaurav, S.P. Jayaswal, A. Dange, A. N. Khalikar, Bioceramic in dental implants: A review, *J Indian Prosthodontic Soc* 10 (1) (2010) 8.
- [102] M.H. Santos, M. de Oliveira, P. de Freitas Souza, H. S. Mansur, W.L. Vasconcelos, Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Mater Res.* 7(4) (2004) 625.
- [103] C.S. Chai, B. Ben-Nissan, Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings, *J Mater Sci: Mater Med.* 10 (1999) 465.
- [104] I. Kimura, Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion, *Res Lett Mater Sci.* (2007) 1.
- [105] A.C. Tas AC, Synthesis of biomimetic hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids, *Biomaterials* 21 (2000) 1429.
- [106] M. Shikhanzadeh, Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes, *J Mater Sci: Mater Med.* 9 (1998) 67.
- [107] K. Matsunaga, Theoretical Defect Energetics in Calcium Phosphate Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [1] (2010) 1.
- [108] I. Cacciotti, A. Bianco, M. Lombardi, L. Montanaro, Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour, *J Eur Ceram Soc* 29 (2009) 2969.

- [109] K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng, Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄, *Biomaterials* 22 (2001) 2705.
- [110] A. Slosarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz, M. Gawlicki, Calcium phosphate materials prepared from precipitate with various calcium : phosphorus molar ratios, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2539.
- [111] P. Wutticharoenmongkol, N. Sanchavanakit, P. Pavasant and P. Supaphol, Preparation and characterization of novel bone scaffolds based on electrospun polycaprolactone fibers filled with nanoparticles, *Macromol. Biosci.* 6 (2006) 70.
- [112] P. X. Ma, Scaffolds for tissue fabrication, *Materials Today* 75 (2004) 30.
- [113] H. J. Gong, X. P. Yang, G. Q. Chen, T. Q. Liu, S. M. Zhang, X. L. Deng and X. Y. Hu, Study on PLA/MWNT/HA hybrid nanofibers prepared via electrospinning technology, *Acta Polymerica Sinica* 2 (2005) 297.
- [114] Y. Wu, L. L. Hench, J. Du, K. L. Choy and J. Guo, Preparation of hydroxyapatite fibers by electrospinning technique, *J. Amer. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1988.
- [115] G.A. Rodan, S.B. Rodan, Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion, *Bone Miner. Res.* 2 (1984) 244.
- [116] K.M. Woo, V.J. Chen, P.X. Ma, Nano-fibrous scaffolding architecture selectively enhances protein adsorption contributing to cell attachment, *J. Biomed. Mater. Res.* A67A (2003) 531.
- [117] K.L. Kilpadi, P.L. Chang, S.L. Bellis, Hydroxylapatite binds more serum proteins, purified integrins, and osteoblast precursor cells than titanium or steel, *J. Biomed. Mater. Res.* 57 (2001) 258.
- [118] H.S. Yu, J.H. Jang, T.I. Kim, H.H. Lee, H.W. Kim, Apatite - mineralized polycaprolactone nanofibrous web as a bone tissue, *J. Biomed. Mater. Res.* 88 (3) (2009) 747.
- [119] A.P. Marques, R.L. Reis, Hydroxyapatite reinforcement of different starch-based polymers affects osteoblast-like cells adhesion/spreading and proliferation, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (2005) 215.
- [120] Z.W. Ma, M. Kotaki, R. Inai, S. Ramakrishna, Potential of Nanofiber Matrix as *Tissue Engineering* Scaffolds, *Tissue Eng.* 11 (2005) 101.
- [121] A. Hunter, C.W. Archer, P.S. Walker, G.W. Blunn, Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use, *Biomaterials* 16 (1995) 287.
- [122] D.A. Rubenstein, Development of a Novel Bioassay Chamber to Optimize Autologous Endothelial Cell Viability and Density on Topological and Topographical Substrates, PhD thesis, Department of Biomedical Engineering, Stony Brook University, NY, 2007.

- [123] P. Valentini, D. Abensur, Maxillary sinus floor elevation for implant placement with demineralized freeze-dried bone and bovine bone (Bio-Oss): A clinical study of 20 patients. *Int J Periodontics Restorative Dent* 17 (1997) 233.
- [124] H.J. Sohn, Y.H. Lee, R.B. Green, Y.I. Spencer, S.A.C. Hawkins, M.J. Stack, T. Konold, G.A.H. Wells, D. Matthews, I.S. Cho, Y.S. Joo, Bone marrow infectivity in cattle exposed to the bovine spongiform encephalopathy agent, *Vet Rec* 164 (2009) 272.
- [125] M. Piattelli, G.F. Favero, A. Scarano A, G. Orsini, A. Piattelli, Bone reactions to anorganic bovine bone (Bio-Oss) used in sinus lifting procedure: A histological long-term report of 20 cases in man. *Int J Oral Maxillofac Implants* 14 (1999) 835.
- [126] S. Garrett, Periodontal regeneration around natural teeth, *Ann Periodontol* 1 (1996) 621.
- [127] P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydi, F. Delannay, E. Munting, The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxyapatite, *J Mater Sci Mater Med* 6 (1995) 8.
- [128] D.A. Cottrell, L.M. Wolford, Long-term evaluation of the use of coralline hydroxyapatite in orthognathic surgery. *J Oral Maxillofac Surg* 56 (1998) 935.
- [129] H. Pohunkova, M. Adam, Reactivity and the fate of some composite bioimplants based on collagen connective tissue, *Biomaterials* 16 (1995) 67.
- [130] T.J. Webster, R.W. Siegel, R. Bizios, Osteoblast adhesion on nanophase ceramics, *Biomaterials* 20 (1999) 1221.
- [131] Suzuki T, Hukkanen M, Ohashi R, Y. Yokogawa, K. Nishizawa, F. Nagata, Growth and adhesion of osteoblast-like cells derived from neonatal rat calvaria on calcium phosphate ceramics, *J Biosci Bioeng* 89 (2000) 18.
- [132] V. Karageorgiou, D. Kaplan, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials* 26 (2005) 5474.
- [133] S.H. Maxian, T. Di Stefano, M.C. Melican, M.L. Tiku, J.P. Zawadsky, Bone cell behavior on matrigel-coated Ca/P coatings of varying crystallinities, *J Biomed Mater Res* 40 (1998) 171.
- [134] V.S. Komlev, M. Mastrogiacomo, R.C. Pereira, F. Peyrin, F. Rustichelli, R. Cancedda, Biodegradation of porous calcium phosphate scaffolds in an ectopic bone formation model studied by x-ray computed microtomograph, *Eur Cells Mater* 19 (2010) 136.
- [132] P. Felice, C. Marchetti, A. Piattelli, G. Pellegrino, V. Checchi, H. Worthington, Vertical ridge augmentation of the atrophic posterior mandible with interpositional block grafts: bone from the iliac crest versus bovine anorganic bone, *Eur J Oral Implantol* 1 (2008) 183.

- [136] D.H. Fine, D. Furgang, J. Kaplan, J. Charlesworth, D.H. Figurski, Tenacious adhesion of *Actinobacillus actinomycetemcomitans* strain CU1000 to salivary-coated hydroxyapatite, *Arch Oral Biol* 44 (1999) 1063.
- [137] H.F. Morris, S. Ochi, S. Winkler, Implant survival in patients with type 2 diabetes: placement to 36 months, *Ann Periodontol* 5 (2000) 157.
- [138] T. Thierer, J.P. Davliakos, J.D. Keith Jr, J.J. Sanders, D.P. Tarnow, J.A. Rivers, Five-year prospective clinical evaluation of highly crystalline HA MP-1-coated dental implants. *J Oral Implantol* 34 (2008) 39.

6.11.2. 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. Balázs, 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. Balázs, Characterizing the global dispersion of carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Appl Phys Lett* 93 (20) (2008) 201910
- [S13] O. Tapasztó, C. Balázs, 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 Si₃N₄/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/Si₃N₄ 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-silicon 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 ZrO₂-CNF and Si₃N₄-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 Si₃N₄, *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 Si₃N₄ Nanocomposites, *Mat Sci Forum* 589 (2008) 209.

[S25] C. Balázsi, O. Koszor, B. Fényi, K. Balázsi, Engineered Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Added Si₃N₄ Nanocomposites, In: Carbon Nanotubes: New Research, New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. pp. 200-224.

[S26] C. Balázsi, F. Wéber, Z. Kövér, Z. Kónya, Z. Kasztovszky, Z. Vértesy, 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. Balázsi, 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 WO₃.1/3H₂O thin film, *Mat Sci Forum* 537-538: pp. 113-120. (2007)

[S30] C. Balázsi, K. Sedlácková, E. Llobet, R. Ionescu, Novel hexagonal WO₃ nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO₂ gas sensor, *Sensor Act. B: Chem* 133 (1) (2008) 151.

[S31] C. Balázsi, K. Sedlácková, 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. Mihály, 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. Balázs, 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. Balázs, 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. Balázs, 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.

6.12. Rövidítés jegyzék

Å	Angström	K_{IC}	szívósság
Al₂O₃	alumíniumoxid	m%	tömegszázalék
ALP	alkáli-foszfátáz	MOS	fémoxid félvezető
Ar₂	argon	MPa	mega pascal
AT	attritor malom	MTS	tetrazólium vegyület
BM	bolygómalom	MWCNT	többsfalú szén nanocső
BMC	csont ásványi anyag tartalma	N₂	nitrogén
BMD	csontsűrűség	nHAp	nanoszerkezetű hidroxiapatit
CA	cellulóz-acetát	PBS	foszfátos pufferoldat
CB	korom	PGAA	prompt gamma aktivációs analízis
CNT	szén nanocső	PMS	fenazin-metoszulfát
CVD	kémiai gőzleválasztás	PVP	polivinilpirrolidon
DT	depozíciós hőmérséklet	SAED	elektron diffrakció
E	rugalmassági modulusz	SBF	testnedv oldat
EDS	energiadisperziós spektrum	SEM	pásztázó elektronmikroszkóp
eHAp	tojáshéjból hidroxiapatit	sHAp	szintetikus hidroxiapatit
FITR	Fourier transzformált infravörös spektroszkópia	S/m	Siemens per méter
FWHM	csúcs félérték szélessége	Si₃N₄	szilíciumnitrid
GPa	giga pascal	SPS	plazmaszinterelés
GPS	gáznyomású préseles	TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp
GR	grafit	TMD	szövet ásványi anyag sűrűsége
HAp	hidroxiapatit	TXRF	totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria
HFCVD	forró izzószál alapú kémiai gőzfázisú depozíció	WO₃	volfrámoxid
HIP	Meleg izosztatikus préseles	XRD	röntgen diffraktogram
HREM	nagyfelbontású elektronmikroszkóp	Y₂O₃	ittriumoxid
HV	keményesség	Y-TZP	ittriummal stabilizált cirkónia
ITO	Indiummal dópolt SnO	μ-CT	mikro-komputertomográfia
K	Kelvin	m%	tömegszázalék
t%	térfogatszázalék	ppb	rész a milliárdban
TMC	szövet ásványi anyag tartalma	ppm	rész a millióban