

Bírálat

BALÁZSI CSABA

„NANOSZERKEZETŰ KERÁMIA KOMPOZITOK ALKALMAZÁS KÖZPONTÚ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA”

című MTA doktori értekezéséről

Balázsi Csaba doktori értekezésében különböző nanoszerkezetű kerámiák és kerámia-kompozitok előállítási körülményei, szerkezete és funkcionális tulajdonságai közötti kapcsolatot vizsgálta. Célja újszerű keramikus anyagok kifejlesztése volt, amellyel kiterjesztheti ezen anyagcsalád alkalmazási lehetőségeit. A jelölt sikeres munkát végzett, mert munkatársaival közösen olyan új anyagokat állított elő, amelyek tulajdonságai sok szempontból előnyösebbek, mint a hagyományos kerámiáké. Balázsi Csaba kutatásai magyar viszonylatban egyedülállóak és nemzetközi szinten is nagy érdeklődésre tarthatnak számot. Kiemelendő a jelölt tudományszervező tevékenysége, amivel számos hazai és külföldi kutatócsoport munkáját összehangolva sikerült az új anyagokat előállítani és az alkalmazásokban fontos tulajdonságaikat megvizsgálni.

Balázsi Csaba korszerű porkohászati módszereket (pl. Spark Plasma Sintering, SPS) alkalmazott kerámia-bázisú anyagai előállításához. A szinterelt anyagok három csoportba oszthatók: (1) Si_3N_4 /MWCNT kompozitok, (2) WO_3 és WO_3 /MWCNT kompozitok, (3) hidroxiapatit (HAp) és polimer/HAp szálak. A szerkezet vizsgálatához diffrakciós, képalkotó (pl. SEM) és analitikai módszereket egyaránt felhasznált. A funkcionális (pl. mechanikai, elektromos, elektrokromikus, csontképző) tulajdonságok vizsgálatára korszerű módszereket alkalmazott, és az azokkal kapott eredményeket eredményesen használta fel az anyagok előállítási körülményeinek optimalizálására.

Az értekezés 120 oldal terjedelmű. A tartalomjegyzék utáni első három oldalon egy rövid bevezetést és a célkitűzések ismertetését olvashatjuk. A 3. fejezetben az alkalmazott kísérleti módszerek leírása található 11 oldal terjedelemben. A 4., 5. és 6. fejezetek tartalmazzák a jelölt munkájának és tudományos eredményeinek ismertetését téma szerint tagolva. A 4. és 5. fejezetekben mechanikai illetve szenzorikai alkalmazásokra kifejlesztett a Si_3N_4 /MWCNT és WO_3 /MWCNT kompozitokról olvashatunk, míg a 6. fejezet az orvosi célra készített nanoszerkezetű hidroxiapatittal kapcsolatos eredményeket mutatja be. Mindhárom fejezet az adott téma irodalmi áttekintésével kezdődik, amit a saját eredmények követnek. A disszertáció végén található az eredmények tézises összefoglalása, azok gyakorlati hasznosításának leírása, a köszönetnyilvánítás, valamint a felhasznált irodalom és a rövidítések jegyzéke. A disszertáció felépítése segíti az anyag megértését, ugyanakkor nem világos, hogy az egész disszertációt összefoglaló tézisek, a köszönetnyilvánítás és az irodalomjegyzék miért van a 6. fejezetbe integrálva (lásd a számozásukat).

A disszertáció témájával kapcsolatos legfontosabb cikkek megjelennek az irodalmi áttekintésben, ami bizonyítja a jelölt jártasságát a háttérodalomban. Ugyanakkor a dolgozat rendkívül sok gépelési és helyesírási hibát, valamint nyelvtanilag helytelenül fogalmazott mondatot tartalmaz. Összesen kb. 70 gépelési hibát vagy elírást találtam a szövegben, amiket itt nem sorolok fel. Néhány helyen rosszak a fejezet illetve az ábra és táblázat számozások (a 9., 41. és 42. oldalakon). Sok helyen a mennyiségek értéke és a mértékegység között nincs szóköz (pl. 24. oldal). A pongyolán fogalmazott mondatok sokszor megnehezítik a szöveg megértését, így csökkentik a disszertáció értékét. Ennek illusztrálására néhány mondatot a következőkben idézek. A 6. oldalon a szerző ezt írja: „A volfrámoxid oxigén hiányos n-típusú

fémoxid félvezető, ezek a vakanciák donorként viselkednek.” Az 55. oldalon ezt olvashatjuk: „A porformájú MWCNT 99%-át karbon és ebben 30-40% a nanocsőtartalom.” A 64. oldalon a jelölt ezt írja: „Az elektrodpozícióhoz 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.” Ebben a mondatban mit jelent az, hogy „kalcium foszfát bevonatú elektrolit”? A 62. oldalon ezt írja: „A Ca (I) atomi környezete párhuzamos a c-tengelyt határoló 9 oxigén atommal”. Egy atomi környezet vagy 9 oxigén atom hogyan lehet párhuzamos valamivel? Még egy megjegyzés. A 30. oldalon azt írja, hogy „A kompozit ~300–400 nm nagyságú nanokristályos szemcsékből áll.” A nanokristályos szemcseméret tartomány 100 nm alatt kezdődik, így ez inkább ultrafinom-szemcsésnek mondható.

A dolgozattal kapcsolatban a következő észrevételeim és kérdéseim vannak. Kérem, hogy a kérdésekre a védésen válaszoljon.

1. A 18. oldalon a kopási tényező meghatározására megadott képletben a W-vel jelölt mennyiséget „kikopott keresztmetszet”-nek nevezi. Ugyanakkor a mértékegység (mm^3) térfogatra utal. Melyik a helyes?
2. A 23. oldal alján a következőt olvashatjuk: „A Si_3N_4 /MWCNT kompozitok a klasszikus szívóssági viselkedést mutatták, egy élesen emelkedő repedés növekedési ellenállást és plató kialakulását a repedés hossza mentén.” Nem érthető, hogy a repedés mentén mi alakított ki platót!
3. A GPS módszernél miért nem alkalmaztak hosszabb szinterelési időt, mint az SPS eljárásnál? Az SPS-nél még az áramimpulzusok is segítik a tömörödést, így ugyanannyi szinterelési idő alatt arra lehetett számítani, hogy a GPS-szel tömörített minták porozítása túl nagy lesz.
4. A Si_3N_4 /MWCNT kompozitok sűrűsége kisebb, mint a Si_3N_4 sűrűségének névleges értéke (pl. a 26. oldalon), amit a jelölt csak a porozításnak tulajdonít. Miért nem vette figyelembe a szén nanocsövek Si_3N_4 -nél kisebb sűrűségét?
5. A 27. oldalon azt írja a jelölt, hogy a röntgendiffraktogramokon „nem látható a karbon (002) csúcsa ($2\theta = 26.4^\circ$ -foknál)”. Karbon nevű kristályos fázis nincs, így annak (002) csúcsa sem lehet. Kérem pontosítsa, hogy milyen fázis hiányáról beszél az adott mondatban!
6. Ugyanezen az oldalon szerepel az az állítás, hogy az MWCNT adagolás elősegíti az alfa/béta Si_3N_4 átalakulást a GPS-szel szinterelt mintákban. Ennek magyarázatát hiányolom, habár a 28. oldalon azt olvashatjuk, hogy feltételezhetően a MWCNT-k hordozóként járulnak hozzá a Si_3N_4 kristályosodásához és növekedéséhez. Az MWCNT-k nem inkább magképző helyek (a hordozó szerep helyett) a béta- Si_3N_4 kristályosodásában?
7. Honnan gondolja, hogy a 19.b ábrán CNT-vel jelölt tartomány szén nanocső, amikor azon semmilyen rendezett szerkezet nem ismerhető fel? Honnan tudja, hogy a szomszédos tartományok Si_3N_4 szemcsék?
8. A 30. oldalon az MWCNT diffrakciós vonalának d értékét 0,35 nm-nek írja, míg a 27. oldalon ez 0,337 nm. Melyik a helyes? A béta- Si_3N_4 0,33 nm-nél lévő csúcsa nem zavarja az MWCNT azonosítását?
9. A 30. oldalon a jelölt azt állítja, hogy az attritorban őrölt anyagban a nanocsövek orientációja hasonló, mint a bolygómalommal létrehozott kompozit esetében. Kérem, hogy magyarázza meg ezt az állítását, mert én nem láttam semmilyen speciális nanocső orientációt a bolygómalmos anyagban. Ehhez kapcsolódik az az észrevételem is, hogy a 31. oldalon azt írja, hogy a bolygómalmos anyagban „oldalirányú és keresztmetszeti orientációjú nanocsöveket figyeltünk meg”. Ez a mondat azt sugallja, hogy az egész

- szinterelt mintában csak bizonyos kitüntetett irányokban állnak szén nanocsövek, amit nem látok bizonyítottnak, sőt valószínűnek sem. Mi lenne az oka ennek az irányítottságnak?
10. A 31. oldalon a 22. ábra feliratában szerepel, hogy a „nanokompozit keresztmetszeti TEM képe”. Hogyan értelmezhető a szinterelt minta keresztmetszete? Van hosszmetset is? Milyen kitüntetett irányhoz képest definiálja ezeket a metszeteket?
 11. Kérem, hogy mutassa meg a 25.d ábrán a száلكihúzóást, amit az ábrafeliratban jelez, mert én nem látom!
 12. A 34. oldalon „dinamikus Oswald mérés”-ről ír. Nem az Ostwald-érés jelenségéről van szó?
 13. A 35. oldalon a 2. táblázatban mekkora a sűrűség értékek hibája? Ezt azért fontos tudni, mert enélkül nehéz megítélni, hogy mely sűrűség különbségek (ezek sokszor csak 1-2%-ot tesznek ki) tekinthetők szignifikánsnak.
 14. Az 1600 és 1700 °C-on SPS-sel tömörített minták esetén az 5 percig szinterelt minta sűrűsége kisebbnek van nyilvánítva a 3 vagy 10 percig szinterelt minták sűrűségéhez képest, de magyarázatot nem ad a szerző erre, az idő függvényében nem monoton viselkedésre. Mivel a különbség csak 1%, ezért nem lehet, hogy ez hibán belüli változás?
 15. Mi az oka annak, hogy a HIP-pel szinterelt 3 súly% MWCNT-t tartalmazó minta Young-modulusa jól illeszkedik a sűrűség függvényében megadott trendre (28. ábra), addig a szilárdsága magasabb, mint amit a sűrűségből várnánk (29-30. ábrák)?
 16. Nem világos, hogy a 31. ábrán látható adatokat milyen módon kapták a szinterelés során. Ez sokkal több érték, mint amit az 1. táblázatban feltüntettek, ahol a szinterelés végén kapott sűrűségek láthatók. Talán megállították a szinterelés folyamatát és így gyűjtöttek több adatot? Ha igen, akkor erről írni kellett volna a disszertációban.
 17. A 33. ábra vízszintes tengelyén szereplő „Vickers nyomás” Newton egységekben mit jelent?
 18. A 45. oldalon és a 6. táblázatban szereplő „termikus diffúzió” megnevezés nem a diffúziós együtthatót takarja?
 19. A 47. oldalon a jelölt azt írja: „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.” Mi köze van a korom-szilíciumnitrid kötésnek a szén-szén kötésekhez?
 20. Kérem, hogy adjon felvilágosítást arról, hogy az őrlés idejének és módszerének megváltozása hogyan idézi elő a HAp minták fázisösszetételének megváltozását (68. oldal)!

A disszertációban ismertett tudományos eredmények értékelése

Balázs Csaba által elért eredmények három csoportba oszthatók. Az első csoportban a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ kompozitokkal kapcsolatos megállapítások szerepelnek. A jelölt feltárta a por őrlési és szinterelési körülményei, valamint a CNT adalék hatását a fázisösszetételre és a mikroszerkezetre, és ezeken keresztül a mechanikai tulajdonságokra és az elektromos vezetőképességre. A jelölt megmutatta, hogy a CNT adalékolás ugyan nem javítja a tömbi mechanikai tulajdonságokat, de kedvezőbb tribológiai tulajdonságokat eredményezhet, illetve hatékonyan növeli a kerámiák elektromos vezetőképességét. Az eredmények második csoportjában kifejlesztésre került egy WO_3/MWCNT kompozit, amely a hordozó fűtése nélkül is nagyon kis mennyiségben (100 ppb) képes NO_2 gáz érzékelésére. Végül a harmadik csoportba a csontpótlásra felhasznált hidroxipatit és hibrid polimer/HAp biokompozitok tartoznak. A jelölt kreatív módon tojáshéjból állított elő hidroxipatitot és megmutatta, hogy az őrlés körülményei hogyan befolyásolják az anyag fázisösszetételét és mikroszerkezetét.

Megállapította, hogy az említett módon kapott HAp szemcsékből és polimer szálakból készített kompozit jobb csontpótló anyag (mivel gyorsabb a csontképzés), mint a hagyományos, csak polimer szálakból álló implantátum.

A jelölt tudományos eredményeit 6 tézispontban foglalta össze, melyeknek összesen 44 alpontja van. Az alpontok nagy száma is mutatja, hogy a tézisek szövege túl hosszú. Ráadásul azokban szerepel jó néhány tudományos szempontból súlytalan megállapítás, illetve magyarázat nélküli mérési részeredmény, amelyek nem valók tézispontba. Ilyen például az 1.3 tézispont első mondata: „Megmutattam, hogy bolygómalmozással és GPS szintereléssel készült $\text{Si}_3\text{N}_4/1\text{m}\%$ MWCNT nanokompozitban a folyadékfázisú szinterelés során a szerkezetben maradó szén nanocsövek kapcsolatba kerülnek a Si_3N_4 felületével.” Egy másik ilyen mondat az 1.6 pontból: „Bizonyítottam, hogy az általunk alkalmazott SPS szinterelési hőmérséklet, hőtartási idő és a nyomás együttes hatására $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ vagy $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ és $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázisösszetételű a szinterelés során kialakuló nanokompozit kristályszerkezete.” Nyilvánvaló egy Si_3N_4 anyagban ezek a fázisok vannak, így ez nem tekinthető új tudományos eredménynek. Ugyanebben a pontban szerepel, hogy „a szén nanocsövek, nano- és mikrométeres önálló agglomerátumokba csoportosulva vannak jelen.” A nanométeres jelző pár nanométer átmérőjű térfogatot jelent. Ilyen méretű CNT agglomerátumokat nem látni a mintákban. A 6.1 és 6.2 tézispontok ugyanazt mondják, csak 4 illetve 8 héttel az operáció után, ezért ezeket egy pontba kellett volna foglalni. Ráadásul a 6.2 pontban három egymásutáni mondat ugyanazt az állítást fogalmazza meg. A tézisekben a mérési eredmények részletes leírása helyett azokat az általános érvényű következtetéseket kellett volna bemutatni, amelyek a részeredményekből levonhatók. A tézisek leírásának hiányosságai ellenére megállapítható, hogy a 6 tézispont mindegyike számos új tudományos eredményt tartalmaz, amiket el is fogadok a jelölt munkájának. A tézisek 42 saját cikke épülnek, amelyekből 23 publikációban a jelölt az első szerző.

Összefoglalva megállapítom, hogy Balázsi Csaba MTA doktori disszertációja új és értékes tudományos eredményeket tartalmaz a kerámia-alapú nanokompozitok szerkezetére és funkcionális tulajdonságaira vonatkozóan. A tézisekben összefoglalt eredményeket alkalmasnak és elegendőnek tartom az MTA doktora cím megszerzésére, ezért támogatom az értekezés nyilvános vitára bocsátását. Sikeres védelem esetén javaslom az MTA doktora cím odaítélését.

Budapest, 2014. január 15.

Prof. Dr. Gubicza Jenő
egyetemi tanár, az MTA doktora