

KORSZERŰ MÉRNÖKI ANYAGOK KUTATÁSÁNAK NANOTECHNOLÓGIAI ASPEKTUSAI

Leszek Adam Dobrzański

*Professzor, Silesian University of Technology in Gliwice,
Mérnöki és Bioanyagok Intézet, Anyagtechnológiai Tanszék
Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, Lengyelország, e-mail: leszek.adam@gmail.com*

Összefoglalás

A cikk a nanotechnológia területén végzett kutatásokból mutat be válogatott eredményeket a szerző és munkatársai által az elmúlt években a Gliwicei Műszaki Egyetemen végzett kutatásokból összeállított szemelvények alapján. A kiválasztás fő szempontja az volt, hogy a nanoanyagok és nanotechnológiák területén folyó kutatások legfontosabb témaköreit tömören bemutassák, különös tekintettel a vonatkozó speciális szerkezeti és fázisátalakulással kapcsolatos példákra. Erre az átfogó összegzésre a szerző számára a Miskolci Egyetemen 2016. június 24-én adott díszdoktori kitüntetés adott kiváló alkalmat. A szerző ezt a cikkét a több mint 280 éves múlttal rendelkező egyetem akadémiai közösségének ajánlja.

Kulcsszavak: nanoanyagok, nanotechnológiai eljárások és vizsgálati módszerek

Abstract

In this paper, selected research results are summarized from the recent works of the author and his co-workers at the Silesian University of Technology in Gliwice. The main objective of this selection was to briefly introduce some of the main research topics in the field of nanomaterials and nanotechnology with special emphasis on structural and phase transformation examples. The opportunity for this kind of comprehensive research summary was provided by awarding Prof. Dobrzański with the Honorary Degree of Doctor Honoris Causa at the University of Miskolc, on 24th July 2016. The author dedicates this paper to the Authorities and Academic Community of this distinguished University having long traditions dating back more than 280 years.

Keywords: nanomaterials, nanotechnology processes and examination methods

1. Bevezetés

Az Európai Bizottság ajánlása szerint "a nanoanyagok olyan természetes, vagy mesterségesen előállított részecskéket tartalmazó anyagok, amelyekben a részecskék legalább 50%-a, vagy annál nagyobb hányada 1-100 nm közötti méretű". Speciális esetekben, környezeti, egészségi és biztonsági követelmények figyelembevételével az 50%-os küszöb 1-50%-ra módosítható¹. Ezt a definíciót tovább lehet pontosítani azon elv alapján, hogy a térfogategy-

¹ Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU), Official Journal of the European Union, 20.10.2011, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=PL>, Access in: 3.06.2016.

ség és a hozzá tartozó felület aránya nagyobb, mint $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. A nano méretben történő megmunkálást nano-megmunkálásnak nevezzük. A nano-megmunkálás tartalmazza a nanoanyagok, nanoszerkezetek és nanorendszerek nano léptékű, megbízható és költséghatékony megmunkálását. Továbbá tartalmazza a kutatást és fejlesztést, a felülről-lefelé elvű megmunkálások, valamint a komplex alulról-fölfelé és önépítő műveletek² területén is. Jelenleg a nanotechnológia magába foglalja az összes olyan megmunkálást és annak kiegészítő folyamatait, amelyek nanoszinten történnek, illetve olyan tárgyakon, amelyek egyirányú kiterjedése 1-100 nm közötti. A nanotechnológia kifejezést először 1974-ben használta N. Taniguchi³ (1912-1999) a Tokiói Tudományegyetem professzora. Richard Feynman-t (1918-1988) – aki fizikai Nobel-díjat kapott 1965-ben – gyakran nevezik a nanotechnológia szülőatyjának. 1958. december 29-én tartott előadást az Amerikai Fizikusok Közösségének Pasadena-i találkozóján "There's Plenty of Room at the Bottom" címmel, amely figyelemre méltó részletességgel jóslta meg a nanotechnológia jövőjét, olyan gépeket leírva, amelyek képesek lesznek olvasni és lekódolni a Britannica Enciklopédiát egy tű hegyéről⁴. A nanotechnológia kifejezést K. Eric Drexler alkalmazta 1986-os kiadású könyvében⁵. A könyv, amely az Amerikai Kiadók Szövetségének legjobb számítástechnikai könyvének díját nyerte el 1992-ben, a nanotechnológia jelenségének fontosságát írta le. A nanotechnológia fogalmát tovább népszerűsítette és a nano méretű jelenségek és eszközök technológiai jelentőségét hangsúlyozta egy másik könyvében⁶. A nanotechnológia általános meghatározását később a Nemzeti Nanotechnológiai Initiative (NNI) definiálta, az Egyesült Államok kormányának tudományos, mérnöki és technológiai kutatások és fejlesztések programjának keretében⁷. E dokumentumban fogalmazták meg, hogy „a nanotechnológia olyan nanoméretben zajló tudomány, mérnöki munka és technológia, amelyek mérete az 1-100 nm tartományba esik”⁸. Ezt megelőzően az általánosan elfogadott álláspont az volt, hogy a nanoszerkezetű anyagok azok, amelyekben olyan részek, részecskék, vagy szerkezeti komponensek találhatók, amelyek mérete, vagy kiterjedése legalább egy irányban kisebb, mint 100 nm, a nanomegmunkálás pedig ezeknek az anyagoknak az előállítási folyamata. Ezen a területen zajló kutatások megkövetelik a nanoméretű világ alapvető ismereteit, valamint azt, hogy ez a tudás felhasználható legyen jövőbeli innovációkhoz. Fontos megjegyezni azt, hogy a nanoszerkezeti hatások megértéséhez a legkorszerűbb és a legújabb kutatási eljárásokat kell alkalmazni. A cikkben ismertetett vizsgálatokat a legkorszerűbb optikai és elektronmikroszkópos technikák alkalmazásával végeztük, ezen belül konfokális mikroszkóppal, nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóppal (Supra 35 by Zeiss), nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (TITAN 80-300 by FEI), hagyományos transzmissziós

² United States National Nanotechnology Initiative, Manufacturing at the Nanoscale, <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/manufacturing>, Access in: 3.06.2016.

³ N. Taniguchi, On the Basic Concept of 'Nanotechnology', Proc. Intl. Conf. Prod. Eng., Part II, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, 1974.

⁴ J. Gribbin, M. Gribbin, Richard Feynman: A Life in Science, Penguin Books, Dutton, 1997, 170.

⁵ K.E. Drexler, Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology with a foreword by Marvin Minsky, Anchor Pr., Doubleday, New York, 1986.

⁶ K.E. Drexler, Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

⁷ Started on 3rd December 2003 when the US President signed into law the 21st Century Nanotechnology Research and Development Act (Public Law 108-153).

⁸ United States National Nanotechnology Initiative, What is Nanotechnology?, <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>, Access in: 3.06.2016.

szíós elektronmikroszkóppal (200CX by JEOL), valamint atomerő mikroszkóppal (XE 100 by Park Systems). A kutatás kiinduló pontja a kémiai összetétel elemzése, amelyhez olyan eszközöket használtunk, mint a ködfénykisüléses spektroszkóp (GDS 500 and 850), Raman spektroszkóp (Renishaw) és FTIR spektroszkóp (Nicolet by Thermo Scientific), továbbá olyan kémiai összetétel vizsgálati módszereket, mint az energia spektroszkópia, röntgen diffrakciós vizsgálatok (EDS, WDS és EBSD technikák). A fázisátalakulásokkal kapcsolatos vizsgálatokat keménységmérővel kiegészített dilatométeres berendezéssel végeztük, egy Bahr gyártmányú, próbatest deformációt mérő DIL 805AD eszközzel. A vizsgálatokat további mechanikai anyagvizsgálatok, tribológiai és opto-elektronikai, valamint korróziós vizsgálatok követték.

Ez a cikk olyan, a nanotechnológia területén végzett vizsgálataink eredményeit mutatja be, amelyeket az elmúlt években végzett kutatásainkból válogattunk⁹. A kiválasztás fő szempontja az volt, hogy a főbb kutatási témákat tömören bemutassuk, kiegészítve speciális szerkezeti és fázisátalakulással kapcsolatos példákkal. A leírásokat metallográfiai fénykép felvételekkel illusztráltuk, amelyeket elektron mikroszkóppal, transzmissziós, illetve nagy felbontású pásztázó mikroszkóppal készítettünk.

Erre az átfogó összegzésre kiváló alkalmat adott a Miskolci Egyetemen 2016. június 24-én rendezett ünnepség, amelyen a szerzőt a Miskolci Egyetem díszdoktori címével tüntették ki. A szerző ezt a cikkét a több mint 280 éves múlttal rendelkező egyetem vezetésének és akadémiai közösségének ajánlja. A cikk magyar nyelvű változatának ösztönzéséért, valamint a díszdoktori címre való ajánlásért külön köszönettel tartozik Tisza Miklós professzor úrnak, aki ennek a megtisztelő eljárásnak minden fázisában kiemelkedő szerepet töltött be.

2. Magnézium ötvözetek felületi kezelése lézerrel

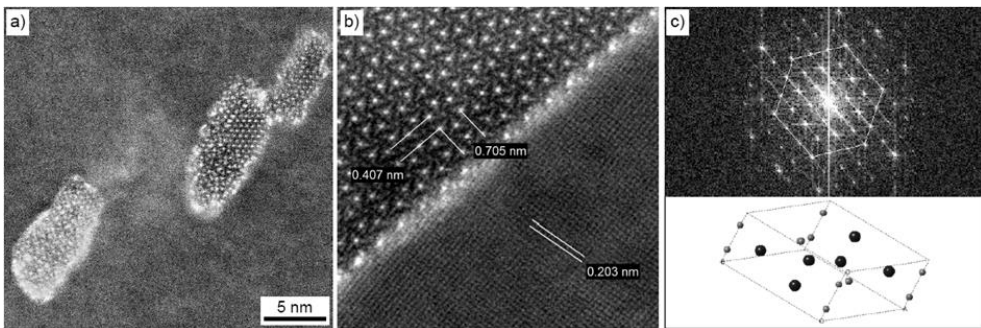
Az öntészeti MCMgAl₁₂Zn₁ ötvözet lézeres felületkezelése lehetővé teszi, hogy olyan speciális tulajdonságokkal rendelkező felületi réteget állítsunk elő, amelynek a vastagsága 1 millimétertől több milliméterig terjedhet. Az ötvözet felületét HPDL lézerrel kezelve a felületi rétegben az újraolvasztott mátrixban diszperz eloszlású SiC és WC karbid porokkal bevont kvázi-kompozit anyag keletkezik. A lézerkezelés hatására egy erős cirkuláció indul meg a folyékony fémekben. A lézeres újraolvasztást egy gyors szilárdulás követi a még éppen folyékony anyagban. Ezeken a területeken a kristálynövekedési irány többszörös változását

⁹ A hivatkozott vizsgálatokat főképpen a következőkben felsorolt projektek keretében végezték.

Projects:

- „BIOLASIN – Investigations of structure and properties of newly created porous biomimetic materials fabricated by selective laser sintering” funded by the DEC-2013/08/M/ST8/00818 of the Polish National Science Centre in the framework of the “Harmony 4” competitions, headed by Prof. Leszek A. Dobrzański.
- „NANOCOPOR – Determining the importance of the effect of the one-dimensional nanostructural materials on the structure and properties of newly developed functional nanocomposite and nanoporous materials”, funded by the DEC-2012/07/B/ST8/04070 of the Polish National Science Centre in the framework of the “OPUS” competitions, headed by Prof. Leszek A. Dobrzański.
- „MATWITRIS – Structural foundation of counteracting cracking by increase of the cold plastic strain energy margin of the newly developed high-manganese steels of TRIP, TWIP and TRIPLEX types”, funded by the DEC-2012/05/B/ST8/00149 of the Polish National Science Centre in the framework of the “OPUS” competitions, headed by Prof. Leszek A. Dobrzański.

figyelték meg. A szilárd és folyékony fázis határán apró dendrites kristályok jelentek meg, amelyek főtengelye igazodott a hőelvonás irányához. A lézerrel kezelt felületi réteg vastagsága rendkívüli módon meghatározza az anyag tulajdonságait, élettartamát és végső felhasználását. A vizsgált felületi rétegben három elkülöníthető zónát figyeltünk meg: újra olvadt zónát (RZ), hőhatás övezetet (HAZ) és az alapszövetet. Mind az RZ és HAZ különböző alakú és vastagságú volt attól függően, hogy mekkora volt az alumínium koncentrációja a magnézium mátrixban valamint, hogy mekkora lézerenergiát és mennyi kerámia port használtak. A metallográfiai vizsgálatok azt igazolták, hogy a kompozit réteg szerkezete hibáktól mentes, a különböző szemcsék finomításával finoman elszórt WC és SiC karbidok keletkeztek, amelyet igazoltak az EDS és pásztázó elektron-mikroszkópos (SEM) vizsgálatok. A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp használatával felfedezték, hogy a szilícium karbidok megolvasztott alumínium ötvözet mátrixban való teljes oldhatóságának hiánya ellenére új nano-méretű fázisok keletkeztek (mint pl. β' Mg₉Si₅ és Ω' Al₅Mg₈Si₆Cu₂), amelyek nem voltak jelen a lézerkezelést megelőzően. Az alkalmazott technológiának jelentős hatása van a lézerrel felületkezelt magnézium ötvözetek keménységére, különösen a bevont porok és kemény fázisok megjelenése miatt, amelyek révén tovább erősödik a felület abrazív kopással szembeni ellenállása, valamint jelentősen befolyásolja az így kezelt könnyűfém ötvözetek későbbi alkalmazási sajátosságait (1. ábra).



1. ábra. A kiválások szerkezete β' (Mg₉Si₅) vagy Ω' (Al₅Mg₈Si₆Cu₂) a lézerrel kezelt AlSi9Cu hőhatásövezetében, a) a mátrixban lévő β' vagy Ω' fázisok eloszlása (HRTEM), b) a β' vagy Ω' fázisokban lévő különálló atomok eloszlása (HRTEM), c) a β' vagy Ω' fázisban lévő különálló atomok diffrakciós képe

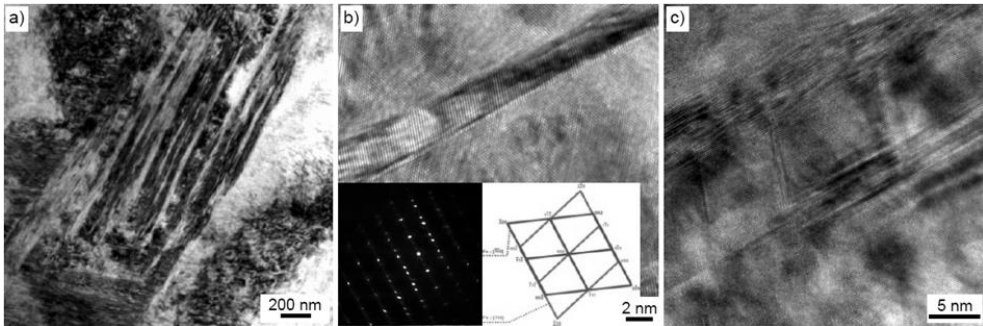
3. Austenites, nagy mangántartalmú acélok nanoszerkezetének TWIP mechanizmussal végzett alakítása

Az alakváltozási mechanizmusok, különösen az újonnan kifejlesztett nagy mangántartalmú, X8MnSiAlNbTi25-1-3 és X73MnSiAlNbTi25-1-3 típusú TWIP acélok hidegalakításakor lejátszódó ikerképződés, növeli a hidegalakítás során elnyelt alakváltozási energiát. A vizsgált acélok meleg képlékeny állapotban történő alakításakor dinamikusan újrakristályosodott, vagy részlegesen statikusan és/vagy meta-dinamikusan újrakristályosodott austenitet hozhatunk létre. Termo-mechanikus kezeléssel – szabályozott hűtéssel kombinált melegalakítással – az újonnan kifejlesztett acélok szerkezete tovább finomítható, különösen, ha a disperz karbidok koncentrációját mikro-adalékokkal fokozzuk.

Szobahőmérsékleten az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél szakítószilárdsága $R_m=587$ MPa, az X73MnSiAlNbTi25-1-3 acélé 698 MPa volt. A szakítószilárdság jelentősen változott a vizsgálati hőmérséklet függvényében. A legnagyobb értékeket -70 °C-on mértük, ami az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetében 693 MPa volt, az X73MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetében pedig 726 MPa, míg a legkisebb értékek 200 °C-on adódtak, amelyek rendre 496 és 561 MPa értékűek voltak. A termomechanikus kezelés után az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél rendelkezett a legnagyobb százalékos szakadási nyúlással, ami 42,5-44,5% volt, míg az X73MnSiAlNbTi25-1-3 acélé a 39,3-42,5% tartományban változott. Mindkét vizsgált acélnál a legnagyobb szakadási nyúlást szobahőmérsékleten mérték. Ha növeljük a szobahőmérsékleten végzett képlékeny alakváltozás sebességét 250 , 500 és 1000 s^{-1} -re, ami rendre 4, 7, és 14 m/s alakítási sebességnek felel meg, akkor a teljes nyúlás is megnövekszik, a maximális sebességénél az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetén 56%-ra, míg az X73MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetén 50%-ra. A 250 s^{-1} alakváltozási sebességnél a szakadási nyúlás 15%-ra (X8MnSiAlNbTi25-1-3), illetve 25%-ra (X73MnSiAlNbTi25-1-3) csökkent a deformációs sebesség kismértékű növekedése mellett. Az alakváltozás sebességének növelése 1000 s^{-1} -re növelte a szakítószilárdságot az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetén körülbelül 660 MPa-ról 910 MPa-ra, illetve 690 MPa-ról 1100 MPa-ra az X73MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetén.

Dinamikus terhelésnél – például egy közúti ütközésnél – a járművek szerkezetében keletkező deformációs energia egységnyi térfogatra vonatkoztatott értéke (E_{zp}) – amelyet a feszültség-nyúlás görbe alatti terület ad meg – függ a vizsgálati hőmérséklettől. Ez az érték az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetében 81 és 293 MJ/m^3 , míg az X73MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetében 110 és 339 MJ/m^3 között változott. Az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél szobahőmérsékleten érte el az egységnyi térfogatra vonatkoztatott legnagyobb átlagos deformációs energiát: értéke 239 MJ/m^3 volt, míg az X73MnSiAlNbTi25-1-3 esetében ez 301 MJ/m^3 volt. A deformációs energia értéke 200 °C-on mindkét vizsgált acél jóval kisebb értéket mutatott. Szobahőmérsékleten végzett nagy alakváltozási sebességű (1000 s^{-1}) képlékeny alakítás hatására ez az érték az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetében 80%-kal, azaz 431 MJ/m^3 -re növekedett, míg az X73MnSiAlNbTi25-1-3 esetében a növekedés mértéke 110%-os volt, elérve a 574 MJ/m^3 értéket, ami ezen acél esetében egyben a maximális érték is volt. Az X8MnSiAlNbTi25-1-3 acél esetében a deformációs energia maximális értéke ennél 10%-kal kisebb alakváltozási sebességnél jelentkezett. A statikus húzóvizsgálatok során mindkét acél austenites szövetszerkezetű volt, és a deformáció 5-10%-a arra fordítódott, hogy a szemcséket a húzóerő irányában megnyújtsa. Az egymást metsző csúszási kötegek az austenit szemcsék és az újrakristályosodási ikerkristályok határán találhatók. A próbatest szemcseszerkezete egészen a szakadásig deformálódott, amelyet erősen megnyúlt austenit szemcsék jellemeztek. Vékonylemezek nagyfelbontású transzmissziós mikroszkópos vizsgálatok az tapasztaltuk, hogy az újonnan kifejlesztett nagy mangán tartalmú austenites X8MnSiAlNbTi25-1-3 és X73MnSiAlNbTi25-1-3 acélok a termo-mechanikus kezelés és a húzóvizsgálat után erősen deformálódott, nagy diszlokáció sűrűségű austenites szemcséket és alakváltozási ikerképződést mutattak. Nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópi vizsgálatokkal igazolták, hogy a TWIP mechanizmus alapja az, hogy a hidegalakítás hatására ikerképződést lehet aktiválni az egymást keresztező csúszási rendszerekben. A térfogategységre vonatkoztatott deformációs energia növelése kiváló alapot teremt a vizsgált acélok alkalmazására lemez vagy szerkezeti elemként, amelyek irányított, energiaelnyelő elemként viselkednek ütközéskor azáltal, hogy hidegalakítást szenvednek el. Ez teszi lehetővé a vizsgált acéloknál, hogy a képlékeny alakváltozási energiát arra használjuk, hogy

megelőzzük a törést mindaddig, amíg a képlékeny deformáció tart. A töréses tönkremeneteleket az ütközés során úgy kerüljük el a szerkezeti és karosszéria elemekben, hogy dinamikus képlékeny alakváltozással elnyeljük az ütközési energiát, amelyet az anyagszerkezeti változások emésztenek fel. A nagy fajlagos alakváltozási energia biztosítja az energiaelnyelést, ezáltal is megelőzve a sérült autóelemek korai törését. A TWIP típusú acélok fajlagos deformációs energiája a hidegalakítás után azonos, mindkét esetben $227,50 \text{ MJ/m}^3$ volt. A deformáció sebességének növelése ezt tovább növelte $529,49 \text{ MJ/m}^3$ értékre.



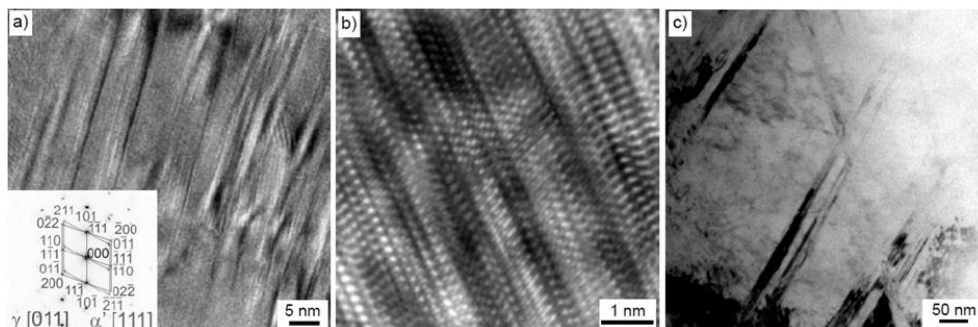
2. ábra. A nagy mangántartalmú X8MnSiAlNbTi25-1-3 TWIP típusú acél szerkezete a hidegalakítás okozta ikerképződés után, a) ikerkristályok két iker-rendszerben austenit mátrixban (TEM), b) Egyedülálló ikerkristály az austenites mátrixban (HRTEM) a vonatkozó diffrakciós felvétellel, c) egymást metsző ikerkristályok az austenites mátrixban (HRTEM)

4. Nagy mangántartalmú austenites acélok nanoszerkezetének alakítása TRIP mechanizmussal

A nagy mangántartalmú X11MnSiAl17-1-3 acélok, amelyekre TRIP mechanizmussal végbemenő alakváltozás jellemző, öntés után homogén austenites szerkezetűek számos ikerképződéssel. Az austenit szemcsék átlagos átmérője $150\text{--}200 \mu\text{m}$. Az olyan termoplasztikus kezelések után, mint a többlépcsős melegalakítás, vagy a Gleeble 3800 fizikai szimulátorral közel ipari körülményeket megvalósító alakítás során homogén gamma fázist hoznak létre. Hidegalakítás után az acél szerkezete olyan austenit szemcsékből áll, amelyek az alakítás irányában $5\text{--}10\%$ -ot nyúltak, illetve csúszósíkokkal elmesztett ikerképződéseket tartalmaznak. A törésig végzett alakítás során az acél deformálódott, amit az erősen deformálódott szemcsék, a deformálódott ikerkristályok és a csúszósíkok nagy száma jellemez. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok során megfigyeltük, hogy a hidegalakítás hatására az austenit részlegesen α' és ϵ martenzitté alakult (3. ábra).

A martenzit jelenlétét röntgen fáziselemzéssel is igazoltuk. A vizsgálatokból azt is megállapítottuk, hogy a hűtés jellegének nincs hatása a szemcsék részarányára, amiből következik, hogy ennek a fázisnak a megjelenése a képlékenyalakítás következménye. A $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ -os tartományban végzett statikus nyújtás a szilárdsági és alakváltozási jellemzők csekély változását eredményezte. A szilárdsági és alakváltozási jellemzők egyértelműen növekedtek, amennyiben a statikus nyújtás hőmérsékletét $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -ról $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra csökkentettük. Az acél képlékeny alakváltozása két csúszási rendszerben lejátszódó ikerképződéssel valósult meg. Szobahőmérsékleten a százalékos szakadási nyúlás 40 és 32% között változott, a szakítószilárdság 620 MPa -ig növekedett. Az acél $23 \text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett statikus szakítóvizsgá-

lat számos ikerkristályt és sűrűn metsződő csúszási kötegeket eredményezett. Amikor a hőmérsékletet 23 °C-ról -25, majd -70 °C-ra csökkentettük, a százalékos szakadási nyúlás először kismértékben, 30%-ra csökkent, majd hirtelen 53%-ra nőtt. A szakítószilárdság eközben 850 MPa-ra nőtt. A vizsgált nagy mangántartalmú acél -25 °C-os képlékenyen alakítása során csekély mennyiségű csúszási köteget tartalmazó austenites szerkezet keletkezett. A csúszási kötegek sűrűsége határozottan nőtt a -70 °C-ig való lehűtés során.



3. ábra. A nagy mangántartalmú austenites X11MnSiAl17-1-3 TRIP típusú acél szerkezete a), b) 1000 s⁻¹ alakváltozási sebességgel végzett dinamikus szakítóvizsgálat után, c) 0,29 valódi nyúlással végzett meleghengelés és statikus szakítóvizsgálat után, a) Kurdjumov-Sachs orientáció az austenites mátrix és az α' martenzit között (HRTEM), b) az α' martenzit Fourier transzformációjával kapott nagyítás (HRTEM), c) egymást metsző ϵ martenzit lemezek

A képlékenyalakítás hőmérsékletének jelentős hatása van a fajlagos alakváltozási energiára, amelyet a folyási görbe alatti területtel határozhatunk meg. A hőmérsékletet 200-ról 100 °C-ra csökkentve az E_{zp} értéke 8 MJ/m³ -ről 150 MJ/m³ értékre növekedett. Az alakítási hőmérsékletet 80 °C-ra csökkentve az átlagos alakváltozási energia növekedett. Az E_{zp} körülbelül 256 MJ/m³ volt szobahőmérsékleten. Az alakítási hőmérsékletet -25 °C-ra csökkentve az E_{zp} értéke 232 MJ/m³-ra esett vissza, míg -70 °C-on 353 MJ/m³ értékre nőtt. A hőmérséklet -25 °C-ra csökkentésekor létrejött α' és ϵ martenzites szerkezetet diffrakciós vizsgálatokkal mutattuk ki. Az összes szerkezetváltozás nanoméreteken játszódtott le, amelynek eredményeként a makroszkópikus tulajdonságok megváltoztak. Az X11MnSiAl17-1-3 acél dinamikus szakítóvizsgálatát szobahőmérsékleten végeztük 0,01, 250, 500 és 1000 s⁻¹ alakváltozási sebességgel. A folyáshatár 942 MPa értéknél jelentkezett a rendkívül gyors 1000 s⁻¹ sebességű alakítás során. Kisebb alakváltozási sebességgel végzett alakítások során az egyezményes folyáshatár 827-909 MPa között változott. Statikus körülmények között vizsgálva a folyáshatár közel feleakkora, 486 MPa volt. A hideg képlékenyalakítás során a szakadási nyúlás 42% volt, és 64%-ot ért el, amikor a sebességet 1000 s⁻¹-re növeltük. A megnövekedett sebesség megnövelte a fajlagos deformációs energiát is, amelynek legnagyobb értéke 481 MJ/m³ volt 1000 s⁻¹ alakítási sebességnél, azaz közel kétszer akkora volt, mint a statikus körülmények között végzett vizsgálat során. Ez összhangban van a legnagyobb szakítószilárdsági értékekkel ($R_m=942$ MPa, $R_{p0,2}=826$ MPa) amelyeket hasonló körülmények között kaptunk. A statikus és dinamikus szakítóvizsgálatok után az X11MnSi17-1-3 acél számos ikerkristállal és egymást metsző csúszási kötegekkel rendelkező austenites szerkezettel jellemezhető. A kis alakváltozási sebességű (0,1

s⁻¹) alakítás során a metsződő csúszási vonalak dominanciája jellemezte az anyagszerkezetet. Az ikerképződmények szélessége 250 s⁻¹ deformációs sebességnél 40-60 μm volt, míg a csúszási síkok közötti távolság közelítőleg 7-10 μm. A sebesség 500 s⁻¹-re növelésekor a csúszási síkok sűrűsége és az ikerképződés intenzitása növekedni kezdett. Amikor a sebesség elérte az 1000 s⁻¹ értéket, akkor számos csúszási sík és ikerkristály jelent meg az anyag szerkezetében. Austenites ikerkristályokat jellemzően dinamikus szakítóvizsgálat után találtunk (3. ábra) 250 s⁻¹ alakváltozási sebességnél.

5. Többrétegű PVD és CVD bevonatok

Saját nanotechnológiai témájú kutatásaink egyik lényeges iránya az újonnan fejlesztett elgőzölögtetéssel, vagy katódos elgőzöléssel felvitt nanokristályos, többfázisú bevonatok, amelyeket szinterelt szerszámanyagokon, pl. a szerszám élek élettartamának növelésére használnak. Ezek a bevonatok az említett anyagoknál a mai napig nem kerültek széleskörű alkalmazásra, annak ellenére, hogy a hagyományos szinterelt karbid és cermet hasonló bevonatokkal kapcsolatos kutatások régóta ismertek.

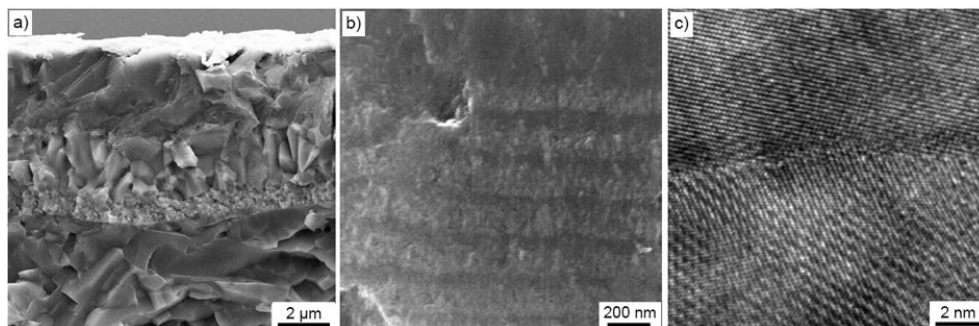
A szinterelt karbid, SiAlON és nitrid alapanyagú lapkákat CAE-PVD eljárás során az alábbi többrétegű bevonatokkal láttuk el: (Al,Ti)N, (Ti,Al)N, (Al,Cr)N, (Ti,Al)N+(Al,Cr)N, (Al,Cr)N+(Ti,Al)N, TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN, TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN. A nagy hőmérsékletű CVD eljárások során létrehozott bevonatok alapja pedig Ti(C,N), Al₂O₃, TiN és TiC fázis volt. A vizsgált szinterelt karbidokon a PVD bevonat vastagsága 0,7 és 5,0 μm, míg a CVD bevonatok vastagsága 1,7 és 10 μm között változott. A vizsgált összes réteg hibamentes és folytonos volt. A fraktrográfiai vizsgálatokat pásztázó elektron mikroszkóppal végeztük, és megfigyeltük, hogy a PVD és CVD bevonatok erős adhéziós kötést mutatnak a vizsgált anyagokkal. A PVD és CVD bevonatokkal ellátott szinterelt karbid és kerámia szerszámanyagok fraktrográfiai vizsgálatánál azt is megfigyeltük, hogy nem volt számottevő repedés a vizsgált tartományban a réteg és az alapanyag között, ami azt jelzi, hogy a bevonat jól tapadt a hordozó felülethez. A kvalitatív fáziselemzés röntgen diffrakciós vizsgálattal kiegészítve igazolta, hogy a szinterelt karbid és szerszámkerámia bevonatok TiN, Ti(C,N), AlN és CrN fázisokat, CVD bevonat esetében Al₂O₃ tartalmaznak.

GDOES analízissel kimutattuk, hogy az alakítás során a szubsztrát anyagát alkotó elemek koncentrációja növekedett a kötési zónában a bevonat felszínétől távolodva a bevonatot képező elemek koncentrációjának részét képezve. Ez a jelenség a szubsztrát és a bevonat között átmeneti zóna diffúz jellegére utal, amelyet a szerző már korábbi munkáiban említett. Az átmeneti réteg kialakulása kapcsolatban lehet az érintkezési zónában lévő anyagok keveredésével, ami a nagy energiájú ionok miatt rendkívül aktív lehet. A diffúz átmeneti réteg létezése segíti a jó adhéziós kapcsolatot a hordozó felület és a bevonat között. A PVD bevonatok kritikus terhelése 13 és 131 N között van, CVD bevonatoknál 15 és 110 N közötti. A szinterelt karbidok PVD eljárással készült bevonatai közül a legerősebb adhéziós kötést a (Ti,Al)N bevonat esetén értük el, amelynél a kritikus terhelés 109 N volt, míg a leggyengébbet a Ti(B,N) bevonat esetén, mindössze 34 N kritikus terheléssel. A szinterelt karbid szubsztrátokon CVD eljárással készített bevonatoknál a Ti(C,N)+Al₂O₃+TiN bevonat kritikus terhelése 93 N, míg a Ti(C,N)+TiN bevonaté 110 N volt. A nitrid és SiAlON kerámiák PVD bevonatolásakor a legnagyobb kritikus terhelést PVD bevonattal értük el, ami (Al, Ti)N bevonat esetén 112 N volt, míg a legkisebbet a Ti(B,N) bevonat esetén, ez 13 N volt. Nitrid és SiAlON kerámiák CVD bevonatolásánál a

kritikus terhelési érték 27 és 83 N között változott. A PVD eljárással készült bevonatok felületi morfológiáját a nagy inhomogenitás jellemzi, mert számos csepp alakú részecske van jelen. Ezeknek a csepp alakoknak a jelenlétét a katódívés elgőzölögtetési folyamata okozza. A részecskék mérete a néhány tized mikrométertől a 0,1 mikrométerig terjedhet. A felületen benyomódásokat is felfedeztünk, amelyeket nagy valószínűséggel a PVD eljárás végén megszilárdult részek becsapódása okozott.

A CVD technológiával bevont szinterelt karbid és kerámia szerszám anyagoknál heterogén felületet figyeltünk meg, amelynek morfológiáját nagyszámú pórus és mikrorepedés hálózata adja. Amikor az Al_2O_3 réteg felkerül a hordozó felületre, akkor a részecskék szögletes formát vesznek fel. A katódívés elgőzölögtetéssel készült vékonyrétegek elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatta, hogy a szerkezet nanokristályos. Ezt igazolták a titán nitrid szubsztráton készült $\text{TiN}+\text{multiTiAlSiN}+\text{TiN}$ és $\text{Ti}(\text{B},\text{N})$ bevonatok, valamint a hexagonális rácsú AlN bevonatok diffrakciós vizsgálatai is. A CVD eljárással készült $\text{TiN}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiN}$ típusú bevonatokban található Al_2O_3 és TiN fázisok jelenlétét szintén igazoltuk. A romboéderez Al_2O_3 réteg szerkezetét 500 nm alatti méretű finom szemcsék jellemzik.

A szerkezeti elemzések és HRTEM technikával készített diffrakciós képek Fourier FFT transzformációkkal kiegészülve igazolták, hogy az elkészített nitrid bevonatok szerkezetét Al, Ti, Cr, Si nanokristályok és nanorészek alkotják (4. ábra).



4. ábra. SiAlON hordozó felületen lévő többrétegű $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ti}(\text{C},\text{N})+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiN}+\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ bevonat szerkezete b) Szinterelt karbid hordozófelületen lévő többrétegű $\text{Ti}(\text{Zr},\text{N})$ bevonat szerkezete (SEM), c) a bevonat (felső réteg) és a szinterelt karbid hordozó réteg (alsó réteg) közötti határfelület

A HRTEM vizsgálati technikával végzett kémiai összetétel elemzések igazolták, hogy a szubsztrát és a bevonat közötti átmeneti réteg, valamint különböző Al és Ti koncentrációjú önálló rétegek között lehetnek további diffúz átmeneti zónák, amelyek a nagy adhéziós kötést biztosítják a katódívés elgőzölögtetés során. A vizsgált szerszámanyagok felületi rétegének keménységét sikerült nagymértékben növelni a PVD és CVD bevonatokkal. A legnagyobb keménységet a PVD technológiával készült $(\text{Al},\text{Ti})\text{N}$ multi komponensű bevonat és a többrétegű $\text{TiN}+\text{multi}(\text{Ti},\text{Al},\text{Si})\text{N}+\text{TiN}$ bevonat eredményezte, amelyekkel közel 100%-kal növeltük meg a felületi keménységet a bevonat nélküli anyaghoz képest. A vizsgált felületi rétegek ellenállóbbá teszik a felületet az abrazív kopással szemben, csökkentve a szerszám élek igénybevételét: amint látható, a CVD eljárással felvitt $\text{TiN}+\text{Al}_2\text{O}_3$ bevonat

volt a legkeményebb. A CVD és PVD eljárásokkal felvitt felületi réteg abrazív kopással szembeni jobb ellenállását a megnövekedett keménység biztosítja.

A szinterelt szerszámanyagok élettartamát technológiai vizsgálatokkal határoztuk meg. Ennek során a legnagyobb élettartamot (72 perc), az (Al,Ti)N bevonat esetén tapasztaltuk, míg a bevonat nélküli SiAlON kerámiából készült lapka esetén ez csupán 11 perc volt. A vágóél élettartamára a (Ti,Al)N bevonatnak volt a legnagyobb hatása. Az élettartam szinterelt karbidlapkára felhordva 60 perc volt, míg bevonat nélkül csupán 2 perc.

6. PVD gradiens bevonatok

A nanotechnológiai vizsgálataink eredményei mára már a különböző saját fejlesztésű gradiens bevonatok alapjaivá váltak. A szinterezett karbidokból, SiAlONból és nitridált szerszám-kerámiákból készült váltólapkák, a katódíves elgőzölögtetési eljárás (CAE-PVD) segítségével gradiens bevonattal láthatók el. Ezek a következő bevonat típusokba sorolhatók: Ti(B,N), (Ti,Zr)N, Ti(C,N), Ti(C,N)+(Ti,Al)N, TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N. A (Cr,Al,Si)N és (Al,Ti,Si)N típusú, tízrétegű nanokristályos bevonatok akár módosított *keresztíves forgó katód* (Lateral Arc Rotating Cathode - LARC) technikával is felvihetők a vizsgált, kerámia-fém szerszámanyagra. A CrN vagy TiN anyagok magközeleli réteggként alkalmazhatók a (Cr,Al)N/(Al,Cr)N és a (Ti,Al)N/(Al,Ti)N rétegeken. Nyolcrétegű, változó összetételű bevonatot is már sikerrel alkalmaztak. A CrAlSiN és AlTiSiN bevonatok teljes vastagsága 2.5-3.0 μm .

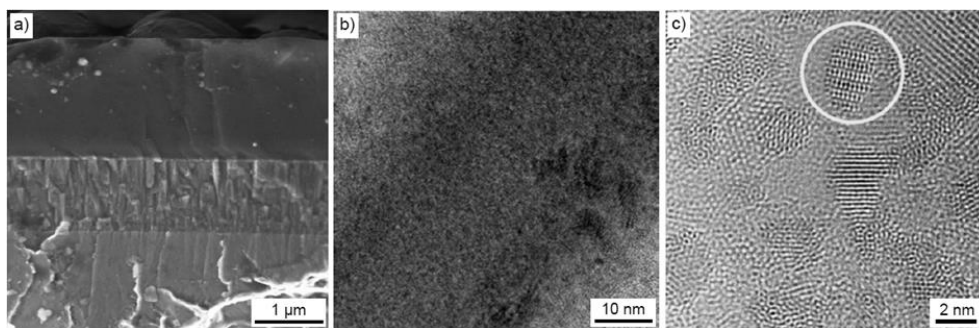
A TiAlSiN, CrAlSiN, AlTiCrN és CrN nanokristályos nitrid rétegeket extrudáló berendezések alakadó részeire viszik fel, amelyek alapanyaga ionos maratással előzetesen kezelt melegen ötvözött szerszámacél, a kettő közti átmenetet pedig Cr-bázisú köztes réteg biztosítja – ennek felviteli módja: PVD elgőzölögtetés, majd iv-módszer, ezt követően pedig a bevonatolás hőmérsékletének csökkentésével, kis sűrűdésű DLC rétegek PACVD-vel segített PVD eljárással való felvitele¹⁰. Függetlenül a technológiától és az elhelyezkedéstől, minden egyes réteg, amely a bevonat részét képezi, szorosan kapcsolódik egymáshoz és nem mutat törést vagy diszkontinuitást. Továbbá a bevonatolt szerszámanyagok fraktográfiai vizsgálata sem mutatott az alapanyag és a bevonat közti rétegenkénti leválást a vizsgált felületeken, ellenben erős adhézió volt megfigyelhető a rétegek közt. A CrAlSiN+DLC bevonat egyes alrétegeinek kémiai összetételbeli változását vonalmenti vizsgálatok útján röntgen spektrométer segítségével, az elemek felületi eloszlásának elemzését pedig energia-szűrt transzmissziós elektronmikroszkóp (EFTEM) segítségével végezték el. Az egyes elemek változási karakterisztikája utal az egyes alrétegek létezésére. A ködfénykisüléssel optikai spektrométer (GDOS) segítségével elvégzett vizsgálatok kimutatták, hogy a Ti(B,N), (Ti,Zr)N, Ti(C,N) és (Al,Ti)N atomi koncentráció-változása merőleges a felületre, ezen kívül a koncentráció az átmeneti zónában az alapanyag és a bevonati koncentráció között változik a felvitt rétegek számának függvényében. A vizsgálatok igazolják a gradiens bevonatok lényegi elemeinek tulajdonságait és gyakorlatban történő viselkedését. A bevonatalkotók koncentrációjának változási görbéi tökéletesen szemléltetik azok gradiens-jellegű szerkezetét.

A GDOES analízis eredménye kimutatta, hogy a kötési zónában az alapanyag eleminek koncentrációja a bevonat felszínétől kezdve növekszik, a bevonati elemek koncentráció-csökkenése mellett. Ez a tény egy keskeny diffúziós jellegű átmeneti réteget mutat az

¹⁰ Ezen kutatások eredményeit Prof. K. Lukaszkwicz publikálta.

alapanyag és a bevonat között. A (Cr,Al,Si)N és (Al,Ti,Si)N bevonatú, kerámia-fém alapú szerszámanyagok kémiai összetételének GDOS analízise a felülettől való távolság függvényében a különböző elemek koncentrációjának eltérő változását mutatta ki más-más elemek esetén, valamint az átmeneti zóna diffúz jellegét az egyes önálló bevonati rétegek és az alapanyag között, ahogyan azt már korábbi vizsgálatok is előre jelezték, más vizsgált anyagi összetételek és többrétegű bevonatok esetén.

Az előzetes vizsgálatok alapján transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok segítségével kerámia-fém alapra, katódívés elgőzöltetés (Cathode Arc Evaporation - CAD) módszerével, keresztívés forgó katódok (Lateral Arc Rotating Cathodes) segítségével felvitt, több rétegből álló (Cr,Al,Si)N és (Al,Ti,Si)N bevonatokat vizsgáltunk. Ezek alapanyag és bevonat közötti átmeneti zónáit vizsgáltuk oly módon, hogy az egyes rétegeket pásztázó módban, BF és HAADF detektorokkal elemezve. A vékony fóliák keresztmetszetén elvégzett tesztek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy ezekben kialakult egy nanokristályos, nanokompozit szerkezet, amelynek belső térfogatában nem tapasztalhatók diszkontinuitások, repedések, porozitás, ellenben magas homogenitású és kompakt szerkezet figyelhető meg benne. A nitrid bevonati rétegekben néhány különálló réteg létezése kimutatható, amelynek alapja Cr, Al és Si, valamint Al, Ti és Si, változó vastagságot és kémiai összetételt mutatva az alapanyagtól való távolság függvényében. Az első, közvetlenül felhordott, mag közeli TiN réteg gradiens jelleget mutat lineárisan csökkenő Ti koncentráció mellett, amelyet növekvő Al koncentráció kísér, majd pedig nyolc egymást követő réteg, változó Cr vagy Ti mellett növekvő Al koncentrációval. A CrAlSiN+DLC bevonat transzmissziós elektronmikroszkóppal elvégzett teszteredményei a kis sűrűdésű DLC réteg amorf jellegét erősítik meg. A DLC rétegről készült nagy nagyítású TEM képek azonban nem mutatják hosszú távú rendezettség jelenlétét. PVD technikával előállított, CrAlSiN, AlTiCrN és CrN nitrid rétegek keresztmetszetéből kimunkált vékony lamellák nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálata kimutatta, hogy a nagy homogenitású kompakt szerkezet és az 5 és 10 nm közötti részecskeméret nagyban függ a réteg típusától. Egy-egy ilyen közvetett réteg igen komplex gradiens bevonatot jelent, hiszen a CrN (CrAlSiN) néhány nanométer nagyságú kristallitok egy amorf Si_3N_4 mátrixba vannak ágyazva, amely mátrix egy CrAlSiN nitrid réteg az alapanyag oldala felől, és amely egyben meghatározza a réteg nanokompozit struktúráját is (5. ábra).



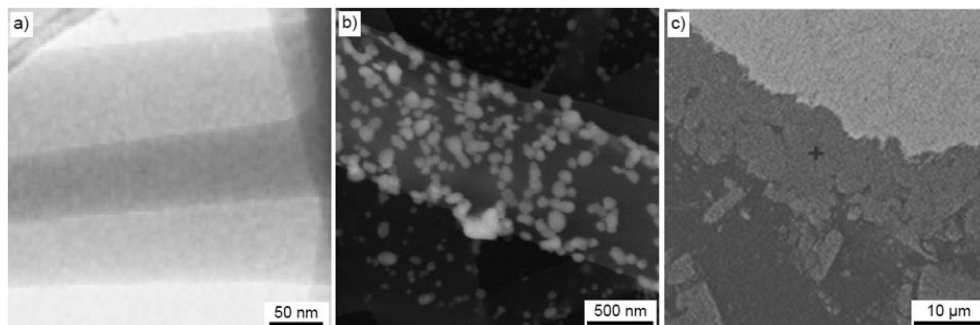
5. ábra. A többkomponensű gradiens bevonatok szerkezete: a) AlTiCrN és az alapanyagra felvitt gyémánszerkezetű karbon X40CrMoV5-1 melegmunkálással ötvözött szerszámacélon (SEM), b) DLC és CrAlSiN bevonatok (HRTEM), c) helyi Si_3N_4 dúsulások amorf CrAlSiN mátrixban (HRTEM)

A rétegek nagyfokú adhéziója határozza meg az acél alapanyag és az egyes bevonati rétegek közötti átmeneti tartományokat; mint például a CrAlSiN+DLC bevonat esetében is a kis súrlódású DLC réteg és a kemény nanokristályos CrAlSiN nitrid réteg között, valamint a bevont maganyag és a CrAlSiN réteg között is.

Az előkészített bevonatok alkalmazhatóságát számos példa megerősíti nem csak a laboratóriumokban, hanem félüzemi körülmények között is a megmunkálás és a műanyagfeldolgozás során, beleértve a vágószerszámokat, és a KOBO intenzív műanyagmegmunkálási folyamatát is. A bevonatolt szerszámok tartóssága, az üzemeltetési körülményekkel szembeni ellenállósága, növekszik, a bevonat nélküli szerszámokhoz képest.

7. Biomérnöki nanokompozitok előkészítése, és a biológiailag lebomló elektrospin nanoszálak orvosi alkalmazásai

Egy korábbi szerzői koncepció olyan biológiailag aktív kompozitok mérnöki anyagokkal és implantátum-összetevőkkel foglalkozik, amelyeken megfelelő méretű pórusokkal ellátott zónák vannak kialakítva, és amelyekben a pórusok felülete olyan borítást kap, melynek anyaga az emberi sejtek fejlődését segíti olyan területeken, ahol egy-egy műtét utáni vagy sérülés utáni hiányt kell kitölteni, különösen rákos megbetegedések kezelése után. A polimer- és karbonszálak mérnöki anyagokként használatosak oly módon, mint a biomérnöki kompozit anyagok vázai, amelyek rugalmas anyagokhoz vagy éppen merev szerkezetű titánhoz vagy TiAl6V4 ötvözethez társulnak (6. ábra).



6. ábra. a), b) Mag-héj kompozitok jellemző geometriai formái: a) adalékanyag nélküli 10% polikaprolakton tartalmú bevonat, adalékanyag nélküli 4% of polikaprolakton tartalmú maggal (TEM), b) kétkomponensű szálak oldott PCL granulátummal, $M_w = 70,000-90,000$ g/mol moláris tömeggel, és 10% sósav és hangyasav 70:30 arányú keverékével, és 25% hozzáadott $AgNO_3$ -mal, a képek az ezüsttartalom 2% aszkorbinsav oldattal történő kicsapatása után készültek (SEM), c) $AlSi_7Mg_{0,3}/Ti$ kompozit anyag átmeneti fázisának képe (SEM)

Jelen tanulmányban számos vizsgálatot ismertetünk az elektrospin módszerrel előállított polimer nanoszálakra vonatkozóan, különösen a hosszan felszívódó, bioaktív maggal és baktericid burokkal ellátott kompozit nanoszálak tekintetében. A külső héj összetevőinek kiválasztását a burok vastagsága, egy kisebb molekulatömegű polimer alkalmazása, és a polimer anyaggal való minél kisebb felszívódási ideje határozza meg.

A polimer szálak gyógyászatban történő alkalmazhatósága azok biokompatibilitásától függ, továbbá csak nem toxikus anyagok alkalmazhatók. E tulajdonságokat az alkalmazott anyagok kémiai tisztasága és a bemeneti oldószerek toxicitása határozza meg. A nanoszálak potenciális toxicitási forrásait az alapanyagok gondos kiválasztásával kell kiküszöbölni. Számos egyéb tényező alapvető minőségét és jellemzőit is figyelembe kell venni ahhoz, hogy egy- vagy kétkomponensű polimer nanoszálakat hozhassunk létre belőlük.

Két megoldás alkalmazható koaxiális elektrospinning esetén. Mérsékelt illékonyaságú oldószerek, mint például hangyasav és sósav keveréke esetén, a nanoszálak képződését egy elektrostatikus mező hatásával segítjük úgy, hogy az oldószerek párolgási ideje pontosan megegyezzen a nanoszál keletkezéséhez szükséges idővel. Az alkalmazott kollektor típusa szintén befolyással lehet az oldószer párolgási sebességére. Abban az esetben, ha a kollektor lapos, a szálak hajlamosak az összetapadásra, azonban ez nem jellemző a forgó kollektorok esetén – ez a jelenség a gázok kollektor-felszín közeli áramlásával hozható összefüggésbe, a henger forgó mozgásának és a gáz kamrában való áramlásának szinergikus kölcsönhatásaként. A szálak átmérője különböző adalékanyagokkal változtatható: például az ezüst-nitrát és a kitozán hozzáadása esetén növekszik az elektromos vezetőképesség. Az első esetben az ezüst-nitrát ezüst atomja egy másik jelenlévő atomhoz kapcsolódik, míg a második esetben a kitozán poláris kémiai csoportjai (amelyek acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranose részecskéket és 2-amino-2-deoxy- β -glucopyranose csoportokat, nevezetesen nitrogént tartalmaznak) létesítenek kötést.

Az elektrospinning technikával előállított polimer nanoszálak a regeneratív gyógyászat alkotóelemeiként használatosak, valamint lényegi hatással vannak az antibakteriális és antifungális nanoszálak létrejöttére. Az ezüst-nitrát és az AlphaSan magas hatékonysággal veszik fel a harcot a Gram+ és Gram- baktériumokkal és gombákkal szemben, míg a makromolekuláris kitozán nem mutat antibakteriális és antifungális jellemzőket. A polimer nanoszálak jelentős mennyiségű felhasználási lehetőséget teremtettek ezen a területen. A kompozit mag-héj szerkezetű nanoszálak, a bevonat antibakteriális tulajdonságait kombinálják a mag bioaktív tulajdonságaival, így vonzó alapanyag a háromdimenziós szöveti vázszerkezetek kialakításához. Az ilyen típusú anyagok gyógyszerek hordozására is alkalmazhatók. Az elektrospinning technikával előállított polimer nanoszálak további vizsgálata olyan porózus implantátum-vázak megvalósítását segíti, amelyek a biomérnöki kompozit anyagok áttörő generációját képviselik a regeneratív gyógyászatban.

A titánból és a TiAl6V4 ötvözetekből, Szelektív Lézer Szinterezéssel (SLS) előállított, porózus mikrovázak gyártástechnológiája és az egyes szerkezeti változatok főleg kompozit elemként való hasznosításra lettek megalkotva, elsősorban biológiailag aktív mérnöki anyagokként vagy implantátum-vázakként, olyan helyeken, ahol a porózus rétegek pórusainak belső felülete élő sejtek növekedését segítő anyaggal van bevonva. Az eddigi tapasztalatok alapján olyan további új anyagokat fejlesztettek ki, amelyek előreláthatóan széleskörűen, számos alkalmazási területen felhasználhatók, különösen az autópárhuzban, a gépgyártásban, a repülő- és elektronikai iparban. Ezek elsősorban öntött alumínium mátrixba ágyazott titánerősítésű, vagy TiAl6V4 ötvözet vázú mikropórusos anyagok Szelektív Lézer Szinterezéssel (SLS) technológiával előállítva.

Az AlSi12/Ti és AlSi7Mg0.3/Ti kompozit anyagokat kétféle titán vázú kompozitként alkalmaznak, amelyek ~350 és ~250 μm pórusmérettel, hozzávetőlegesen ~66 és ~56% porozitással, és megközelítőleg 65 és 100 MPa hajlítószilárdsággal rendelkeznek. Tulajdonságaikat szakítóvizsgálatokkal az AlSi12 és AlSi7Mg0.3 jelű, SLS technológiával előállított, alumínium ötvözetből és szilárd titánból előállított anyagokkal is összehasonlították.

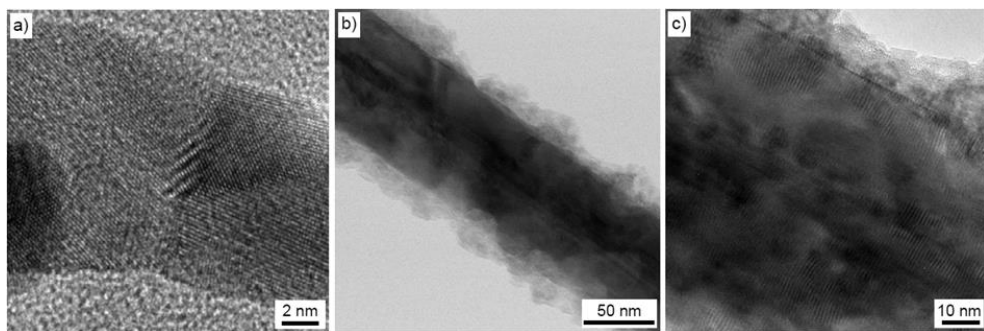
A titán 1680 MPa hajlítószilárdsága, közel tízszer nagyobb az AlSi12/Ti ötvözeténél, de mindössze több mint négyszerese, az AlSi12/Ti kompozit anyagénak. Az alumínium ötvözetek titán vázzal történő erősítése további előnyös tulajdonságokat is jelent a kompozit anyagok mechanikai tulajdonságokra nézve. A kísérletekhez hatszög keresztmetszetű egységcellákat különítettek el, majd térbeli mikro-erősített hálót alkottak ezek megsokszorozásával úgy, hogy a pórusméretet 450 μm -ben határozták meg, valamint az egységcellákat a koordinátra-rendszer y tengelyéhez képest 45° -ban helyezték el.

A mikropórusos titán vázak azzal az SLS technológiával készültek el, amely a kompozit anyagok előállításánál is használatos. Az SLS technológiával előállított titán mikrovázak AlSi12 and AlSi7Mg0.3 folyékony állapotú ötvözetekkel nyomásos préselésnek voltak kitéve 800°C hőmérsékleten 2 percig, 2-3 MPa gáznomás alatt tartva. Az infiltrációt követően a mátrixanyag kikristályosodott, így kialakítva a kompozit anyagot a már meglévő vázzal együtt.

Az ily módon, SLS technikával előállított, mikropórusos titán vázú, alumínium-ötvözet mátrixú, nyomásos préselésű AlSi12/Ti és AlSi7Mg0.3/Ti kompozit anyagok röntgen diffrakciós vizsgálata során megfigyelt α -Al és α -Ti fázisok jelenléte igazolja a megfelelő struktúrát. A nanoszerkezetű AlSiTi fázis szintén létezik, amelynek létezése EDS - röntgenvizsgálatokkal igazolható. A titán mikrováz pórusai az infiltráció eredményeképpen a mátrixanyaggal tökéletesen kitöltődnek, a mátrix és az erősítő anyag közötti kötési zónában mindenféle üreg keletkezése nélkül. A titán mikrováz megtartja eredeti alakját és szerkezetét, amely egyértelműen elkülöníthető a kompozit anyag szerkezetén belül.

8. Fémek nanoszálak előállítása és alkalmazása

A trietilén-tetraminnal térhálósított Epidian 5 típusú epoxigyanta mátrixú, nanoszerkezetű kompozit anyagok számára az 50°C -ra növelt hőmérséklet a legelőnyösebb, amely jelentősen lecsökkenti az epoxigyanta viszkozitását, így réz nanoszálakkal és réz nanoporral megerősítve sokkal kedvezőbb tulajdonságokat mutat a mikroméretű rézporral erősített polimer anyagokhoz képest (7. ábra).



7. ábra. Az a) platinum és b), c) réz nanoszálak szerkezete a) polírozott szilikon alapba (HRTEM), b), c) üveg alapba (HRTEM) ágyazva

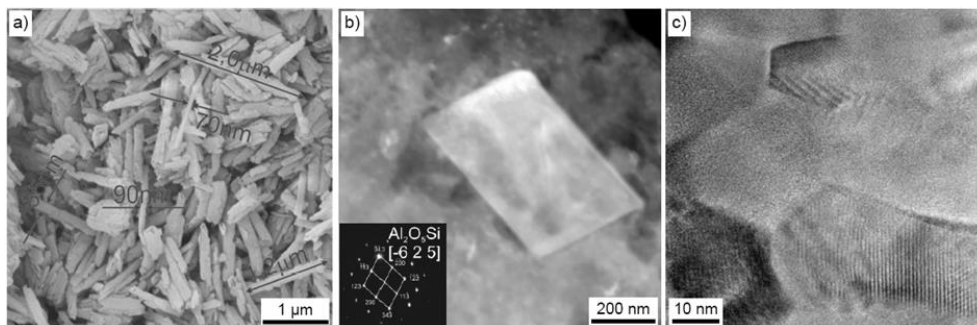
Kétséget kizáróan, a réz nanoszálak vonzó alternatívát jelentenek az olyan anyagok helyettesítésére, mint például a karbon nanocsövek. Rézporral és nanoporral erősített anyagok esetén keménységcsökkenés figyelhető meg, azonban réz nanoszálak alkalmazásával a

szilárdság növekszik. A rézerősítésű nanokompozit anyagok szerkezetének részletes – részben transzmissziós elektronmikroszkóppal, valamint a töretek pásztázó elektronmikroszkóppal történő – vizsgálatai kimutatták, hogy a mikroméretű rézpor dendrites kristályosodást eredményez, míg a réz nanopor gömb alakot. A nanoméretű rézport lényegesen nagyobb agglomerációs hajlam jellemzi, mint a réz nanoszálakat. A rézből készült nanoporok és nanoszálak alakja és méretei határozzák meg az átütési jellemzőket, amelyek lehetővé teszik az elektromos jelek terjedését a nem-vezető mátrix ellenére is.

UV/Vis vizsgálatok igazolják a megnövekedett abszorpciós csúcsok jelenlétét a rézzel erősített nanokompozit polimerekben, a tiszta gyantákhoz képest. A legnagyobb csúcstérték, valamint a legnagyobb hullámhossz 9% mennyiségű réz nanoszál alkalmazása esetén figyelhető meg. Az UV/Vis vizsgálatok továbbá azt is kimutatták, hogy az energiahányra vonatkozó számítások és a Fermi-energia relatív helye tekintetében az előbbieken bemutatott réz nanoszál-erősítéses nanokompozit anyagok mutatják a legkedvezőbb jellemzőket. Az anyag térfogati ellenállása mutatja az adott anyag ellenálló képességét a rajta átfolyó elektromos árammal szemben. A legalacsonyabb térfogati ellenállás értéket a 3%-nyi réz nanoszál tartalmú kompozitok mutatják. Ahogyan a tárgyalt nanokompozit polimer anyagok kedvezőbb tulajdonságokat mutatnak a hagyományos kompozitokhoz képest, úgy válik ezen anyagok alkalmazási köre egyre szélesebbé és fontossága egyre nyilvánvalóbbá.

9. Porkohászati úton előállított, halloysite nanocsövekkel erősített nanokompozit anyagok

A halloysite nanocsövek (HNT) EN AW- AlMg1SiCu ötvözetű mátrixba ágyazva nanoszerkezetű kompozit anyagok vázerősítőként szolgálhatnak. Ezen halloysite nanocsövek (8. ábra) többfalú, hengeres, üreges tárgyak, amelyek átmérője kevesebb, mint 100 nm, hosszuk körülbelül 500 nm-től egészen 1.2 μm -ig terjed.



8. ábra. a) halloysite nanocsövek szerkezete (SEM), b), c) AlMg1SiCu ötvözet mátrixú, 15% halloysite nanocsövel erősített kompozit anyag szerkezete, b) valószínűleg mechanikai örlési folyamat során keletkezett elsődleges $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$ fázis (HRTEM), c) 5-10 nm méretű szemcsék előfordulása a mátrixban (HRTEM)

A fémes kompozit anyagok kutatási területe az utóbbi években a gyorsan fejlődő motoriparra fókuszált, és folyamatosan újabb és újabb, egyre jobb konstrukciós megoldásokkal áll elő, a könnyűsúlyú, ám megbízható és kiemelkedően erős új kompozit anyagok kutatása terén. Az ilyen irányú munka Lengyelországban egyre fontosabbá válik, mivel ez az a terü-

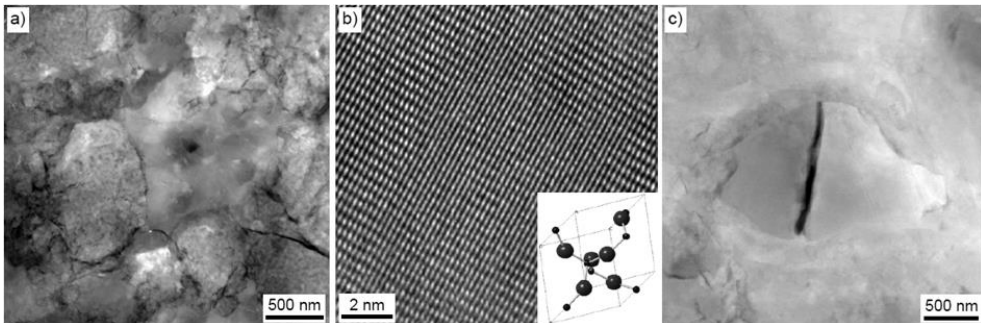
let, ahol – az USA és Új-Zéland után – a három legnagyobb halloysite, azaz a $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nitridált alumínium szilikát lelőhelyek egyike található.

Az ok, amiért halloysite nanocsöveket alkalmazunk különleges alumínium-ötvözet mátrixú kompozitok erősítésére az, hogy igen jó hővezető képességet biztosítsunk, miközben az anyag hőtágulása kicsi marad – épp ellenkezőleg, mint ahogy más anyagokkal, például kerámia részecskékkel erősített kompozit anyagok esetén történne. A halloysite nanocsövekkel erősített nanoszerkezetű kompozitok ilyen tekintetben felveszik a versenyt a hipereutektikus sziluminokkal és az Al/SiC, Al/Al₂O₃ kompozitokkal is. A nanokompozit anyagok előállítása mechanikus őrléssel, centrifugális golyósmalomban történik, majd tömörítés és szinterelés következik. Alkotói levegőbe porlasztott EN AW- AlMg_1SiCu alumínium-ötvözet por, amelynek névleges részecskemérete nem több mint 100 μm , és halloysite nanocsövek (HNT) hozzávetőlegesen 5 és 10% közötti arányban. A szinterelést 26 mm üregátmérőjű hideg formákban kezdik 300 MPa nyomáson, majd 460-480 °C hőmérsékleten extrudálják, kenőanyagként olajbázisú grafit szuszpenziót alkalmazva, gáztalanítás nélkül, védőburokban. A hidegen sajtolt rúd alakú kompozit anyagok formázása közvetlenül a vastagfalú formából történik, amelynek egyik vége bélyeggel, másik vége nyílással ellátott formázószerszámmal lezárt. Az anyag innen 460-480 °C hőmérsékleten, a bélyeg által kifejtett nyomással préselődik át a formázószerszám nyílásán 10,57-es deformációs faktoral, ahonnan 6 mm átmérőjű rúd formájában távozik, az elméleti értéket megközelítő sűrűséggel. A deformált részecskék szorosan összetapadnak, így létrehozva a pórusok és diszkontinuitások nélküli homogén morfológiai szerkezetet. A halloysite erősítő komponens amorfizációja több mint 10 perces őrlés után következik csak be. A mechanikai őrlés alkalmazása nagymértékű deformációval jár, ami – 100 nm alá csökkentett részecskeméretű, diszpergált erősítő részecskékkel társítva – önmagában is erősítő anyag. Az így előállított kompozit anyagban található halloysite erősítő fázis a meleg extrudálásor bekövetkező képlékeny alakváltozás eredményeként nagyon egyenletes elrendeződést mutat, és fordítva: amennyiben az eljárás megfelelően lett végrehajtva, az anyag nagyon finomszerkezetű, mindenféle részecske-agglomerátumtól mentesen. A vizsgált nagyon finomszerkezetű kompozit anyagok két jelentősen eltérő szerkezetű fázisból állnak. A pórusok hiánya, az üregek, és a szorosan kapcsolódó fázisok azt jelentik, hogy a mátrix és a beágyazott részecskék megfelelően kapcsolódtak össze a mechanikai egyesítés és a képlékeny alakváltozás során. A pásztázó elektronmikroszkóppal elvégzett vizsgálatok lehetővé tették egy alumínium szilárd oldat jelenlétének azonosítását a nanoméretű részecskékben – olyan intermetallikus primer AlFe_3 , $\text{Al}_4(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{Si}_{0,74}$ és az $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$ fázisokat, amelyek valószínűleg a mechanikai őrlési folyamat során jöttek létre. A nagyon finom szerkezet, különösen a néhány nanométer nagyságú részecskék azonosítása nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatok segítségével történt. A nagymértékű képlékeny alakváltozás, a nanoméretű finom struktúra jól eloszlott erősítő halloysite és oxid részecskékkel, amelyek mind a mechanikai őrlésnek köszönhetőek, olyan nyilvánvaló hatást eredményeznek, amely a mikro-keménység közel háromszoros növekedésével jár. Azonban megfigyelhető, hogy a képlékeny alakváltozás után a keletkezett anyagok mikro-keménysége 30%-kal csökkent az őrlött porokéhoz képest, amely jelenség összefüggésben lehet a magasabb hőmérsékletű extrudálás által okozott részleges újrakristályosodással. Mindazonáltal, az előállított kompozit anyagok mikro-keménységi jellemzője 110-150 $\text{HV}_{0,1}$ közötti skálán mozog, amely egyértelműen meghaladja a hagyományos EN AW- AlMg_1SiCu ötvözet helyesen kivitelezett hőkezelés után mért keménységét.

10. Gáznyomásos infiltrációval előállított, szinterelt halloysite nanocsövekkel erősített kompozit anyagok

Az alumínium ötvözet mátrixú kompozit anyagok – amelyek mechanikai tulajdonságai és kopásállósága sokkal jobb, mint a mátrixanyag funkcionális jellemzői – nyomásos infiltrációval is előállíthatók a szinterelt halloysite nanocsövekből képzett pórusos kerámia váz-erősítők közé nyomásos préselés segítségével bejuttatott folyékony alumínium ötvözet segítségével (9. ábra). Amennyiben a hevítési hőmérséklet meghaladja a 980 °C-ot, az anyagban szerkezeti változások figyelhetők meg, a halloysite mullitté alakul, amely szintén vázerősítőként szolgálhat egyes nanoszerkezetű kompozit anyagokban.

A porózus keramikus vázerősítőket, amelyek az EN AC-AISi12 mátrixba kerülnek beágyazásra, centrifugális golyósmalmokban állítják elő mechanikus őrléssel; majd préselés és a halloysite nanocsövek (HNT) szinterezése következik. Ekkor karbonszálak hozzáadásával állítható be a szerkezet és a nyitott pórusok mérete, kenő adalékként pedig 1% mennyiségű porított mikronizált amidviaszt alkalmaznak az eljárás során. Az így előkészített porkeveréket zárt formákban, még hidegen 100 MPa nagyságú egytengelyű nyomásnak teszik ki 15 másodpercig hidraulikus présen, majd egy kemencében 1100-1500 °C-ra hevítik 1 órán keresztül. A lassú hevítés eredményeként a minta a karbon-szálak 800 °C-os lebomlási hőmérséklete fölé hevül, így azok lebomlása a minta teljes térfogatában megtörténik. Ezután újra felhevítik a mintát a megfelelő mértékű szinterezés hőmérsékletére, lejtá-
szódik a folyamat, majd hűtés következik.



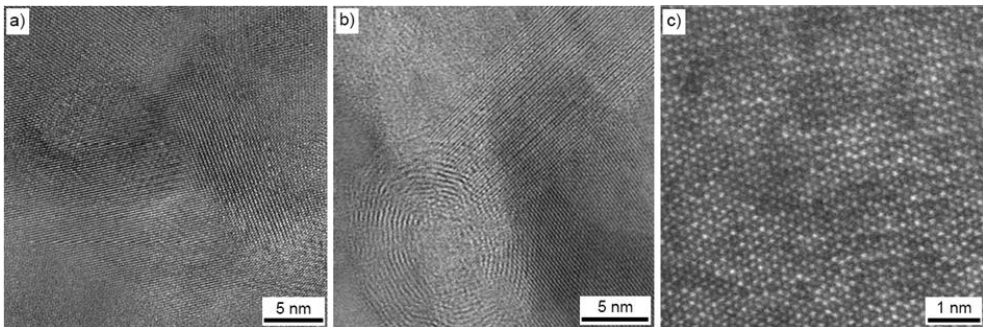
9. ábra. Gáznyomásos infiltrációval előállított AlSi12 mátrixú szinterelt halloysite nanocsövekkel erősített kompozit szerkezete a) nanoszerkezetű AlSi12 mátrix (TEM), b) kristoballit erősítés (HRTEM), c) vékony réteg mullittal körülvett Si szemcse (TEM)

Az α -Al szilárd oldat és az $\alpha+\beta$ szilícium-eutektikum jelenléte, a kompozit anyagok mátrixa és a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mullit előfordulása, a szinterelt formában megtalálható vázerősítő – mindegyik megtalálható a szinterelt halloyside nanocsöbe ágyazott anyaggal ellátott kompozitok szerkezetében, mivel a pórusos erősítő váz gyártásának körülményei nem gyakorolnak jelentős hatást a szerkezetre. Jelentős szerkezeti különbségeket ilyen típusú beágyazott anyagoknál a szinterezés hőmérsékletének változtatása okozhat, mivel ez esetben nagyszámú durvaszemcsés szilícium-kiválás jelenhet meg a szinterezés 1300 és 1500 °C-os hőmérsékletén, a keramikus fázis felületén történő kristályosodás formájában, amelynek intenzitása az erősítő anyag mennyiségével növekszik. Egy körülbelül 200 nm vastagságú átmeneti zóna található az alumínium oldat és a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mullit között, viszonylag

nagy részecskemérettel (amely nagyobb, mint a belső mullit-szemcsék mérete) – a mullit felől tekintve – az átmeneti zóna részeként, ezen felül alumínium oldatot, oxigént, és a mullithoz képest alacsonyabb koncentrációjú szilíciumot is tartalmaz. A SiO_2 fázis az alumínium jelenlétében instabil, azzal reakcióba lépve alumínium-oxid keletkezik, továbbá az infiltráció ideje alatt keletkezett durvaszemcsés tiszta szilícium kiválások a mátrix-beágyazott anyag határfelületére diffundáltak. Ez utóbbi eredményeként a mátrix szerkezeteileg egy hipereutektoidos szerkezetű ötvözetnek felel meg. Miután a SiO_2 kristoballit infiltrációja és lebomlása bekövetkezett, a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mullit képezi a kerámia váz egyetlen komponensét, amely már nincs kapcsolatban a folyékony alumíniummal. A mullit frakció növekedésével a nyomásos préseléssel előállított kompozit anyag keménysége is növekszik, amelynek legnagyobb értéke 114,6 HRF 1500 °C hőmérsékleten 70% kerámia váz tartalommal, közvetlenül az infiltráció után mérve; míg legalacsonyabb értéke 64,9 HRF az infiltráció után, 1100 °C hőmérsékleten. A hajlítószilárdság 1300 °C hőmérsékleten 60%-os HNT tartalommal szinterezett erősítő esetén 276 MPa értékre növekedett, míg 50% HNT-tartalmú anyag 1500 °C-os szinterzése esetén ez az érték 307 MPa-ra nőtt. Ez az EN AC- AlSi12 mátrix ötvözet 224 MPa értékű hajlítószilárdságához képest jelentős növekedést jelent. A beágyazott anyag mennyiségének növelése esetén a fentebb tárgyalt összetételű kompozit anyag hajlítószilárdsága csökkent.

11. Többfalú karbon nanocsövekkel erősített alumínium mátrixú kompozitok

Az eredeti MWCNT erősítésű nanokompozit anyagok (10. ábra) gyártása nagyenergiájú mechanikus őrléssel és meleg sajtolással történik. A vizsgálatok tárgyaként szolgáló mintadarabok mátrixát 100 μm -es nagyságot nem meghaladó részecskemérettű levegő-porlasztott AlMg1SiCu alumínium-ötvözet pora adta, a beágyazott anyag pedig 2 és 5% mennyiségű MWCNT.



10. ábra. Az extrudált AlMg1SiCu mátrix szerkezete MWCNT nanokompozit szerkezettel, a) nanoszerkezetű részecskék a mátrixban (HRTEM), b) megfelelően eloszlott MWCNT a mátrixban (HRTEM), c) az Al_4C_3 karbidok (HRTEM)

A kompozit porok előállítása mechanikai őrléssel centrifugális golyós malomban történt, 1 tömegszázalék mennyiségű mikronizált etilén-bisz-sztearamid gyanta alkalmazásával. A porokat hideg, 26 mm belső átmérőjű formába sajtolják 300 MPa nyomáson, majd 460-480 °C hőmérsékleten extrudálták, olaj bázisú grafit szuszpenzió kenőanyag alkalma-

zása mellett, gáztalanítás nélkül, védőborításban. A direktben extrudált hidegsajtolású rúd alakú kompozit anyagok formázása közvetlenül a vastagfalú köpenyből történik: a szerzők egyik vége bélyeggel lezárt, másik vége nyílással ellátott. Az anyag növelt hőmérsékleten, a bélyeg által kifejtett nyomással préselődik át a formázószerzők nyílásán 10,57-es deformációs faktor mellett, ahonnan előre megadott keresztmetszetű rúd formájában távozik, az elméleti értéket megközelítő sűrűséggel. Először a kör alakú részecskék deformálódnak, ellaposodnak, majd tányérszerű alakot vesznek fel a mechanikai szintézis során. A porok őrlésekor deformált részecskék összetapadási hajlama fennáll, ennek eredményeként pedig egyre nagyobb részecskeméretű kompozit anyagok keletkeznek. A gömb alakú porrészecskék alakjának és méretének változásai azt eredményezik, hogy az egyes szemcsék az ütközés és csiszolódás révén az őrlőtestekre, vagy a malom falára hegednek. A hegedés eredményeként az ellaposodott részecskék konglomerátumai sokkal erősebbé, keményebbé, ezáltal törésre sokkal hajlamosabbá válnak. Az őrlési folyamat előre haladásával a részecskék töredeznek és újra egyesülnek, míg végül véletlenszerű orientációjú összehegedt részecskéhatárokat kapunk. Az őrlött porok viszonylag részarányos alakja ad információt a folyamat kívánt állapotának eléréséről. A deformált részecskék szorosan kapcsolódnak egymáshoz, így egy pórusoktól és diszkontinuitásoktól mentes szerkezetet hoznak létre. Az 5 térfogatszázalék MWCNT tartalmú porkeverékek rendelkeznek a legkisebb elérhető részecskemérettel.

Az MWCNT anyagokra jellemző sávok (D és G, G') jelenléte a Raman-spektrumban bizonyítja a karbon nanocsövek jelenlétét az AlMg1SiCu ötvözetű nanoporokban. A D sáv intenzitása az MWCNT-hez képest minden egyes por esetén magasabb, amely nagyobb számú hibára, vagy a karbon szennyeződésére utal sp^3 kötéssel, esetleg karbonhiányra az oldalfalon, amelyet az sp^2 kötés mechanikai őrlés miatti felszakadása okoz. A G' sávok intenzitásának jelentős csökkenése anyaghiányból adódó hibák esetén következik be.

Az a tény, hogy az MWCNT erősítésű, mechanikai őrléssel előállított és melegen préselt nanokompozit anyagok mátrix-szerkezetében nem figyelhetők meg folytonossági hiányok, a porok helyes előállítási módját jelzik. Az 5 térfogatszázalék MWCNT tartalmú, 10 órán át őrlött porból előállított nanokompozit anyag struktúra-vizsgálatait nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével végezték el. A vizsgált anyag homogén, 50-70 nm méretű részecskékből álló, szimmetrikus nanokristályos szerkezetű.

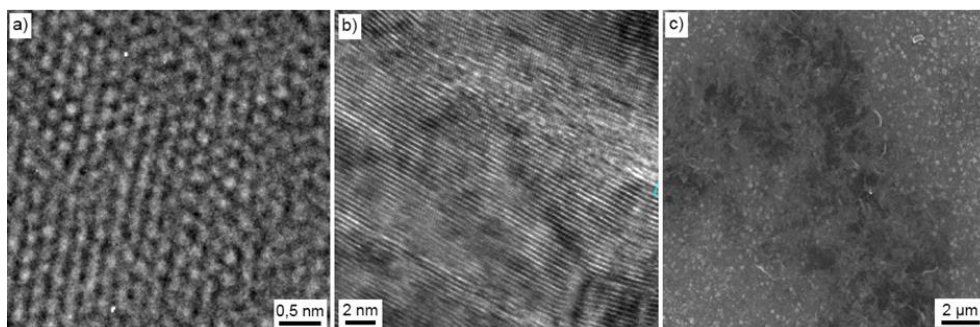
Elteltekintve az α -Al és Al_4C_3 karbid fázisoktól, egy különálló morfológiájú, 5-10 nm átmérőjű, 20-30 nm hosszúságú rúd is azonosítható, a képlékeny alakváltozást (nagyenergiájú őrlés, préselés és a meleg extrudálást) szenvedett anyagban. Ahol korábban karbon nanocsövek voltak, ott Al_4C_3 karbidok szabadulnak fel, amely valószínűleg az Al atomok oldalfalak és MWCNT-k közötti diffúziójából ered, az sp^2 kötések nagyenergiájú mechanikai őrlése közbeni felszakadásának köszönhetően. Az Al_4C_3 karbid kiválása a bevonat mechanikai tulajdonságainak javulását segíti elő, legnagyobb valószínűség szerint ugyanazon kiválás aktiváló mechanizmusának köszönhetően, ugyanúgy, mint ahogyan Orowan a kiválás erősítő mechanizmusát jellemezte¹¹. Az MWCNT tartalom 5 tömegszázalékig növelésével az őrlési idő is növekszik, a nanokompozit anyagok mikro-keménysége csaknem 200%-ra emelkedik a bemeneti, őrletlen por mikro-keménységéhez képest. A legnagyobb eddig elért mikro-keménységi érték 168 ± 7 HV volt 5 térfogatszázalék mennyiségű MWCNT beágyazott anyag esetén, amelyet 10 óráig őrlöttek, és amely több mint 55%-kal

¹¹ Egon Orowan, FRS, (1902-1989) magyar/brit/amerikai fizikus és metallurgus volt.

magasabb keménységi értékkel rendelkezett, mint az extrudált AlMg1SiCu ötvözet, amely ugyanennyi ideig tartó őrlésnek volt alávetve.

12. A karbon nanocsövek és a grafén alapú ellenelektrodok alkalmazása a festékképzékenyített napelemekben

Az alternatív fajtájú fotovoltaiikus napelemekkel végzett intenzív kutatások közül, amelyek hozzájárulhatnak az előállításuk költségeinek csökkentéséhez is, a legígéretesebb munkák a 7.1% hatásfokkal rendelkező festékképzékenyített napelemek (Dye-sensitized Solar Cells - DSSC) és ehhez kapcsolódóan a nanostrukturális anyagok használatát érintik. A DSSC számos előnye közé tartozik a szilícium alapú napelemekhez képesti nagyobb rugalmasság, a kis károsanyag-tartalom, a nagy fényáteresztő-képesség, a szabadon választható szín, a könnyű gyártás és a napsugárzás beesési szögére való kisebb érzékenység. Az elemek a jó áteresztőképességük és az épületekbe integrált fotovoltaiikában való felhasználhatóságuk miatt fontos szerepet játszanak a korszerű, környezet- és felhasználóbarát építészet kifejlesztésében. Ahogyan a rugalmas anyagokat, úgy a DSSC-ket is felhasználhatjuk ruhadarabok, táskák és sátrak részeként úgy, hogy hordozható elektronikai eszközök, mint például notebookok, vagy telefonok, esetleg napelemes autók energiaforrásaként szolgáljanak. Egy hagyományos festékképzékenyített napelem két vezető oxigén TCO-val ellátott üvegfelületből és a közöttük lévő elektrolitból áll. Az egyik üveglap katalitikus anyaggal bevont és ellenelektrodként szolgál, a másik felületen a titánoxid és az elnyelt színezék pedig fotoanódként. A festékképzékenyített napelemekben (foto-anód és anti-elektrod) a kémiai összetétel és a főbb elemek felépítésének módosításával javítani lehet a teljesítményüket és csökkenteni az előállítási költségeiket és így a hagyományos szilícium alapú fotovoltaiikus elemek alternatívájává válnak. Egy lehetséges megoldás az, hogy nanostrukturális karbon alkalmazunk (11. ábra) amit elektro-katalizátorként is használhatunk az ellenelektrodon önmagában, vagy akár más funkcionális anyagokkal társítva, így biztosítva a költséges platinum nanorészecskékre egy elektrolit töltőanyag-alternatívát a nanostrukturált fotoanódokon, ezzel növelve a vezetőképességet és lehetővé téve a redukált redox párokkal való elektronkombinációk csökkentését.



11. ábra. Az egymástól 0.3309 nm távolságra lévő grafénrétegek szerkezete (HRTEM), b) néhány réteg grafén szerkezete (HRTEM), c) vezető polimer PEDOT:PSS és redukált grafén oxid rétegek festékképzékenyített napelemhez ellenelektrodként használva (SEM).

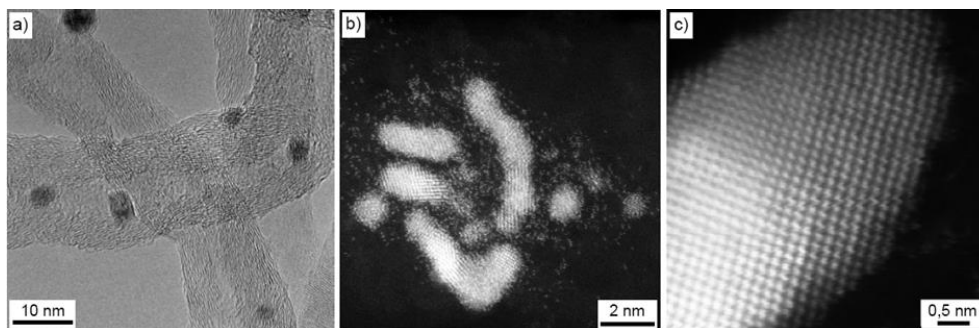
A nanostrukturális karbon anyagok, beleértve a grafén és a szén nanocsöveket (CNT), nagyon vonzó alternatívát jelentenek a platínával szemben, a festékérzékenyített napelem ellenelektrodájában a korrózióállóságuk, a jó elektromos vezetőképességük miatt és legfőképp pedig azért, mert a platina a DSSC legdrágább komponense. Függetlenül attól a tényről, hogy a platina jó katalizátor a redoxi-reakcióban, a stabil és nyereséges, de az árban versenyképes ellenelektroda-alapanyagok fejlesztése elengedhetetlen. Ez tovább fokozza a költségek csökkenését és az olcsó anyagokból készült DSSC-k nagyüzemi termelését, jobb napenergia-feldolgozó képességet biztosítva. A grafén elektrodákat vezető alapra is fel lehet vinni polimer kötőanyag segítségével, azonban ez problémákat okoz a vezető üvegre szükséges tapadás miatt. Emiatt a legígéretesebb út lehet nagyobb méretben, a grafén-oxid kémiai oxidációval való gyártása, majd annak a kémiai, vagy termikus redukciója. Ezt az is alátámasztja, hogy könnyen oldódik vizes és poláris szerves oldószerekben, ezzel lehetővé téve a felületekre való felvitelét, vagy más anyagokkal való keverését is, ami nem lehetséges primer grafén esetén. A grafén lapok oxidációja közben keletkező felületi sérülésekről úgy is vélekednek, hogy azok a felelősek az elektrokatalitikus aktivitásért, és ebből kifolyólag a grafén-oxid használata sokkal előnyösebb, mint a tökéletes graféné.

Az ellenelektroda fontos szerepet játszik katalizátorként az elektron-befecskendezés után a redox anyagok redukációjában. A karbon nanocsöveket és a grafén alapú és redukált grafén-oxid alapú ellenelektrodákat áttetsző vezető TCO oxid bevonatú üvegen készítették elő. A karbon nanocsövek oldata két jó vezetőképességű ionomer közvetlen keverékével készült: a poli-(3,4-etilén-edioxitiopén) poliszitirén szulfonát PEDOT: PSS-ot az újraegyesülés megakadályozása céljából alkalmazzák, ezt viszik fel az üveg felületére fluorral adalékolt ön-oxid segítségével (FTO). Egy jól diszpergált vékony nanocső réteg érhető el a PEDOT:PSS burkolószereként való bevezetésével és a TCO üvegre forgatásos bevonási módszerrel való felvitelével. A TCO üvegre nanokristályos titán alapú foto-anódot szitáznak, majd szinterelik azt. Ezután a nanoszerkezetű titán hátrýákat ruténium alapú etanol oldatos festékbe merítik. A DSSC gyártásánál a nanokristályos TiO₂ foto-anódot úgy készítik elő, hogy TiO₂ pasztát terítenek az FTO üvegre szitanyomással, majd 500 °C-on szinterelik 30 percen át, hogy anatóz fázisúvá konvertálják és részecskék közötti hálózatot hozzanak létre. A TiO₂ hátrýákat elmerítik ruténium alapú etanol-oldatos festékben 12 órára, majd tiszta etanollal leöblítik, hogy a fizikailag abszorbeált festékmolekulákat eltávolítsák. A grafén-oxidot PEDOT:SS-el keverik (hogy megelőzzék a reaggregációt) és utána felviszik az FTO üvegre forgatásos bevonási eljárás segítségével, ezután pedig a termikus hőkezelés következik, amit 30 percig 250 vagy 500 °C-on végeznek hidrogén vagy argon gázkörnyezetben. Egyetlen mintát pedig 105 °C-on egy éjszakára egy kemencében szárítanak. A karbon nanocsövek és a grafén alapú ellenelektrodok természetét Raman-spektroszkópia segítségével sikerült megállapítani. A transzmittancia a karbon nanocső elektrodák esetén csökkent. A DSSC-kben való karbon anyagú elektrodák használatának hatékonyságának vizsgálata kimutatta, hogy a legnagyobb hatékonysággal a redukált grafén-oxid rendelkezik, amit az ellenelektrodában a karbon nanocsövekhez képest magasabb katalitikus aktivitás és a növelt felület okozhat. A grafén alapú ellenelektrodok eleghetően átlátszóak a szolárspektrum teljes tartományában, ezáltal nem változtatja meg jelentősen az FTO elektroda átlátszóságát. Amennyiben redukált grafén-oxidot alkalmazunk a fotoanódban, akkor ez a napsugárzás elnyelésének hatékonyságát növeli, ennek eredményeként a napsugárzás elektromos árammá való alakításának a hatékonysága 1,03%-al nő. A költséges platina réteget PVP (Polyvinylpyrrolidone)-ből származó redukált grafén-oxiddal és egy réteg jó vezetőképességű, a felületre felvitt PEDOT:PSS polimerrel lehet

helyettesíteni, amely a hatékonyságot viszonylag kismértékben csökkenti a sokkal drágább platina ellenelektroódhoz képest. Amennyiben a hatékonyság egy platina ellenelektroódnál 0,3%-al kisebb és amennyiben egy redukált grafén-oxidos fotoanóddal és ellenelektroóddal ellátott és PEDOT: PSS réteggel borított felületű PVP DSSC a 3,77%-os hatékonyságot eléri, akkor az nagyban segítheti a DSSC gyártási költségeinek a csökkentését. Amennyiben egyedi, saját technológiát sikerül kifejleszteni a grafén-oxid termikus felvitelére és olyan festékérzékeny fotovoltaiikus cellák gyártására, ahol fotoanódként és ellenelektroódként grafén-oxidot alkalmaznak és szitanyomásos forgató bevonás segítségével pontosan felvisznek, akkor biztosítottá válik a megismételhető, előre megadott vastagságú rétegek szerkezeti hiba és szennyeződésmentes gyártása. A kutatási eredmények és a saját technológiák lehetővé teszik a módszer gyakorlatba átültetését annak érdekében, hogy a ma gyártott DSSC-ekkel is versenyképes legyen, legfőképpen gazdaságilag, a relatív gyártási költségcsökkenés szempontjából.

13. A nanokompozitok előkészítése: karbon nanocsövek nemesfémekkel

A nanokompozitok speciális csoportját alkotják az egy-, két- és többfalú karbon nanocsövek, valamint azok, amelyeket nemesfémek nanorészecskéivel egyesítettek, létrehozva az MWCNTs-NPs típusú nanokompozitokat, ahol az NPs-ek képviselik Pt, Pd, Rh, Re és a nanoszálakkal átszőtt nanocsöveket¹² és elemeiket (12. ábra). Ezekre a nanokompozitokra úgy tekinthetünk, mint a legkisebb kifejlesztett mérnöki alapanyagok egyikére. Az MWCNTs-NPs típusú nanokompozit anyagok gyártási technológiáját mára sikeresen kifejlesztették.



12. ábra. Az MWCNTs-NPs típusú nanokompozit anyagok felépítése: a) többfalú karbon nanocsövek ródiium részecskéikkel (TEM), b) atomok rendszere platina nanorészecskéiben karboncsövekben (HAADF HRTEM), c) réniium nanorészecske a nanocső felületén (HRTEM)

Az ilyen típusú nanokompozit anyagok gyártása közvetlen módon, a karbon nanocsövek funkcionálásával kémiai módon történik, például savval maratással (salétromsav, kénsav); valamint a nanorészecskék NPs fém anyagokkal való kémiai redukciójával, úgymint etilén-glikol, vagy a nátrium-citrát; és/vagy nagy hőmérsékleten argon, vagy hidrogén gáz termikus funkcionálásával. E vizsgálatok célja az ilyen nanokompozitok felhasználási

¹²The results of the research were made available by Prof. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz

lehetőségeinek vizsgálata, különösen kis koncentrációjú gázokat érzékelő berendezésekben, markerek azonosítására az orvosi diagnosztikában, és katalízis céljából.

14. Záró megjegyzések

A nanotechnológia egy új és dinamikusan fejlődő kutatási terület. Ennek a cikknek a célja volt az is, hogy demonstráljuk a nanotechnológia azon vonatkozásait, amelyek bár jelentősen túlléptek a modern anyagkutatások mérnöki területein, azonban korántsem csak egzotikus kutatási problémákat vizsgálnak, amelyeket kizárólag laboratóriumban hoztak létre, néhány kutató egyéni kutatási munkájában. Amint az már számos alkalommal igazolva lett, és ebben a cikkben is megerősítést nyert: „... a fizika alapelvei nem mondanak ellent annak a lehetőségnek, hogy bizonyos dolgokat atomok atomról atomra mozgásával valósítsunk meg” ahogy azt a Nodel-díjas Robert Feynman már mintegy félévszázaddal ezelőtt leszögezte¹³. Nincs kétség afelől, hogy a nanotechnológia megteremtette a lehetőséget, hogy olyan dolgokat valósítsunk meg, amelyek a lehető legkisebb méretskálán is működnek, atomról atomra elképesztő mértékű pontossággal¹⁴.

Az is a publikáció célja volt, hogy befolyásolja a képzeletet, hogy minden olvasó realizálja azt az irányt, amely felé az anyagtudománynak és a hozzá kapcsolódó mérnöki tudományoknak fejlődnie kell, és ahol számos önálló fejlesztési irány van, amelyek megoldhatják a megoldásra váró problémákat. Ez igazolva lett azokkal a szavakkal, amelyek azt mondják, hogy: „... folyamatosan új kihívások elé kell állítani magunkat. Tanulni a tagnapból, élni a mánap és remélni a holnapra”¹⁵. A legfontosabb, hogy ne hagyjuk abba a kételkedést és a kérdéseket. Folytatnunk kell a kutatásainkat, mert „... minden tudás, amely nem hoz magával új kérdéseket, halálra van ítélve”¹⁶. A jövőnk végzete a mi munkásságunkon múlik. Ez elég gyakorlatias példával lett megfogalmazva, nevezetesen „... az élet olyan, mint a kerékpározás, ahhoz, hogy egyensúlyban maradj, hajtani kell”¹⁷, vagy másképpen megfogalmazva, „... ha nem gondolsz a jövőre, akkor nincs jövő”¹⁸. A jövő technológiai fejlődése igényli az intenzív kutatást és fejlesztést a jelenben. „Ha valami arra érdemes dolgot művelsz, soha ne add fel és törekedj arra, hogy mások se tegyék”¹⁹.

A nanotechnológiai fejlesztések óriási kihívások a Tudomány Világának. Ahogy a nanotechnológia atyjának tartott Prof. R.P. Feynman szavaival körülírva, azt mondhatjuk, hogy ezen a területen is rengeteg lehetőség van minden kutatónak (ld. Feynman: *There's Plenty of Room... at the Bottom* korábban hivatkozott előadásában). Ez az az idő, amikor vállalni kell a kihívásokat. Ezek nagyon érdekes, varázslatosan magyarázható problémák, ugyanakkor hatalmas lehetőség, amit a mögötte rejlő piac jelent. Nehéz túlbecsülni a mérnökök szerepét ebben a folyamatban.

¹³as stated a little more than a half century ago by Prof. R.P. Feynman (1918-1988), a Nobel Prize Winner in Physics in 1965, in his famous lecture in Pasadena, CA, USA at the end of December 1959.

¹⁴as noticed by Prof. R.E. Smalley (1943-2005), a Nobel Prize Winner in Chemistry in 1996.

¹⁵ as stated by Prof. A. Einstein (1879- 1955), a Nobel Prize Winner in Physics in 1921.

¹⁶ as stated by W. Szyborska Dr hc (actually M.W.A. Szyborska 1923-2012), a Nobel Prize Winner in Literature in 1996 in her Noble Speech.

¹⁷ as stated by Prof. A. Einstein, a Nobel Prize Winner in Physics in 1921

¹⁸ as noticed by J. Galsworthy Dr hc multi (1867-1933), a Nobel Prize Winner in Literature in 1932

¹⁹ When choosing something worth doing, never give up and try not to let anybody down as encouraged by Prof. H.W. Kroto (1939-2016), a Noble Prize Winner in Chemistry in 1996.

15. Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond azoknak a kollégáknak, akik résztvettek a kollektív publikációik előkészítésében, amelyekből a szerző bemutathatta a fotókat a témák szemléltetéséhez (betűsorrendben): MSc A. Ahtelik-Franczak, Dr W. Borek, MSc D. Cichocki, Dr I. Czaja, Dr M. Czaja, Prof. A. Dobrzańska-Danikiewicz, Prof. K. Gołombek, Dr E. Hajduczek, Dr A. Hudecki, Dr M. Kujawa, Prof. K. Labisz, Prof. K. Lukaszewicz, Dr D. Łukowiec, Dr M. Macek, Prof. J. Mazurkiewicz, Prof. D. Pakuła, Dr M. Pawlyta, MSc M. Prokopiuk vel Prokopowicz, Dr M. Staszuk, Dr M. Szindler, Prof. T. Tański, Dr B. Tomiczek, Dr A. Wierzbicka, MSc W. Wolany²⁰.

A szerző külön köszönetét és háláját fejezi ki a Miskolci Egyetemről Prof. Dr. Tisza Miklósnak, aki inspirálta és előkészítette ezt a cikket magyar nyelven. Köszönet illeti a magyar nyelvű fordítás elkészítésében közreműködő Budai Dávid PhD hallgatót és különösen a fordítás szakmai lektorálásáért Dr. Marosné dr. Berkes Mária egyetemi docenst.

²⁰ Some fragments of the texts published earlier in English or Polish in other own publications are used in this paper.