

# **Szén nanoszerkezetekkel adalékolt szilícium-nitrid nanokompozitok**

PhD értekezés

**Tapasztó Orsolya**

MTA TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

**Témavezető: Dr. Balácsi Csaba**

MTA TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

**Konzulens: Dr. Hárs György**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Természettudományi Kar



Budapest 2012

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés:.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák szerkezete.....	5
2.2. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák előállítása .....	8
2.3. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák műszaki alkalmazásai .....	11
3. Szilícium-nitrid alapú kompozitok.....	16
3.1. Szén nanoszerkezetek, mint kerámiákban alkalmazott adalékanyagok .....	18
3.1.1. Szén nanocsövek .....	18
3.1.2. Grafén.....	23
4. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ mintáink jellemzésére alkalmazott kísérleti módszerek.....	28
4.1 Sűrűségmérés .....	28
4.2 Hajlítószilárdság-vizsgálat .....	28
4.3 Young-modulusz mérése.....	32
4.4. Keménységmérés .....	34
4.5 A kisszögű neutron-szórás módszer.....	36
5. Saját eredmények .....	42
5.1 Szén nanoszerkezetekkel erősített szilícium-nitrid alapú kerámiák előállítása .....	42
5.2. Az őrlési idő hatása a szén nanocsövekkel adalékolt szilícium-nitrid kerámiák mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira .....	46
5.3. A szinterelési módszer hatása a különböző szén nanoszerkezetekkel erősített $\text{Si}_3\text{N}_4$ alapú kompozitok mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira.....	54
5.4. Szén nanocsövek eloszlásának vizsgálata a kerámia mátrixban kisszögű neutron- szórással .....	64
5.4. Többfalú szén nanocsövek és néhány rétegű grafén eloszlása Si N kerámia mátrixban és nanokompozitok mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatása .....	70
6. Az értekezés tézisei: .....	78
7. Publikációs lista.....	80
8. Köszönetnyilvánítás .....	83
9. Irodalomjegyzék.....	84

## 1. Bevezetés:

A műszaki területeken alkalmazott, kiváló tulajdonságokkal rendelkező kerámiák, egyre nagyobb teret hódítva, egyre több alkalmazás számára szolgáltatnak vonzó alternatívát a sokkal elterjedtebb fémes anyagoknál. Annak ellenére, hogy gyártásuk általában költségesebb, bizonyos alkalmazási területeken olyan mértékű javulás érhető el a funkcionalításban, amely hosszútávon sokszorosán megtérül mind költség, mind pedig az elérhető hatásfok tekintetében.

A műszaki kerámiák is rendelkeznek azonban számos, az anyagcsaládra jellemző korláttal, amelyek nagyrészt mechanikai ridegségükből származnak. Napjainkban egy ígéretes és korszerű eljárás, amely ezekre a problémákra megoldást jelenthet a kerámia mátrix szén-nanoszerkezetekkel történő adalékolása. A kerámia alapú kompozitok nanoszerkezetekkel történő adalékolása témakörében több kulcsfontosságú kihívás is áll a területen dolgozók előtt. Egyrészt, biztosítani kell a nanoszerkezetek és a kerámia mátrix közötti határfelületen a mechanikai terhelés és az elektromos töltés minél hatékonyabb átadását, másrészt a nanoszerkezetek minél egyenletesebb eloszlását a kerámia mátrix teljes térfogatában. A nanoszerkezetek ugyanis nagy fajlagos felületük miatt különösen hajlamosak kisebb (néhány tíztől, néhány száz nanométerig) aggregátumokba, illetve nagyobb (több mikronos) agglomerátumokba tömörülni..

Doktori disszertációm témája a különböző szén nanoszerkezetekkel (egyfalú és többfalú szén nanocsövekkel, illetve néhány rétegű grafénnal) adalékolt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú nanokompozitok vizsgálata, különös tekintettel a nanokompozitok mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti összefüggések feltárására. Doktori munkám során vizsgáltam, úgy a kerámia mátrix szerkezetének, mint a nanoszerkezetek eloszlásának hatását a

nanokompozitok különböző mechanikai tulajdonságaira (szilárdság, törés, szívósság, keménység).

Doktori értekezésem első részében áttekintést kívánok nyújtani a nanokompozitok kutatásának főbb irányairól, kitüntetett figyelmet fordítva a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kompozitok szerkezeti tulajdonságaira, előállítási módszereire és alkalmazási területeire. A következő részben áttekintem az általam is alkalmazott kísérleti módszereket és berendezéseket, amely magába foglalja úgy a kisszögű neutronszórást, mint a mechanikai mérésekre alkalmazott módszereket.

Az értekezés utolsó és legfontosabb részében a saját eredményeimet mutatom be. A minták előállításának rövid ismertetése után megvizsgálom, hogy milyen hatással bír a kiindulási porkeverék szemcsemérete a szinterelt minta mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira; összehasonlítok két különböző szinterelési módszert (a plazma szinterelést és meleg izosztatikus préselést); illetve először alkalmazok kisszögű neutronszórási kísérleteket kerámia alapú nanokompozitok vizsgálatára, amelynek segítségével globális módon sikerült jellemezni a szén nanoszerkezetek eloszlását a kerámia mátrix teljes térfogatában. Minden esetben arra törekedtem, hogy minél jobban feltárjam, a nanokompozitok mikroszerkezetére vonatkozó eredményeim és a minták mechanikai tulajdonságai között fennálló összefüggéseket.

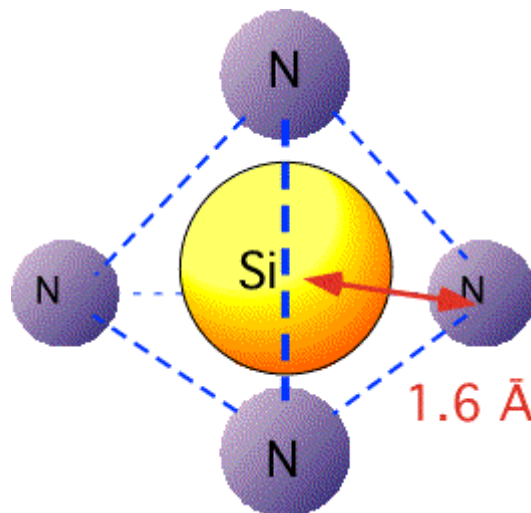
## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák szerkezete

A kerámiák nemfémes, szervesetlen anyagok, melyek atomjai ionos vagy kovalens módon igen erős kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Jó hőállóság, nagy keménység, kis szakítószilárdság, nagy nyomószilárdság, ridegség, kiváló elektromos és hőszigetelő tulajdonság, valamint az oxidációval és korrózióval szembeni nagy ellenállás jellemzi őket.

Anyagszerkezetük alapján a kerámiák lehetnek amorf (üveg) ill. kristályos szerkezetűek. Összetételüket tekintve megkülönböztethetünk egyatomos, illetve vegyületkerámiákat, ezen belül tovább differenciálhatunk oxid és nem oxid alapú kerámiák között. Az utóbbi csoportba tartoznak a doktori munkám tárgyát képező, szilícium-nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) alapú kerámiák is.

A kerámiák tipikus kristályszerkezetei a köbös szerkezetek, de gyakori a tetragonális és hexagonális szerkezet is.



*1. ábra A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetraédes szerkezeti egysége*

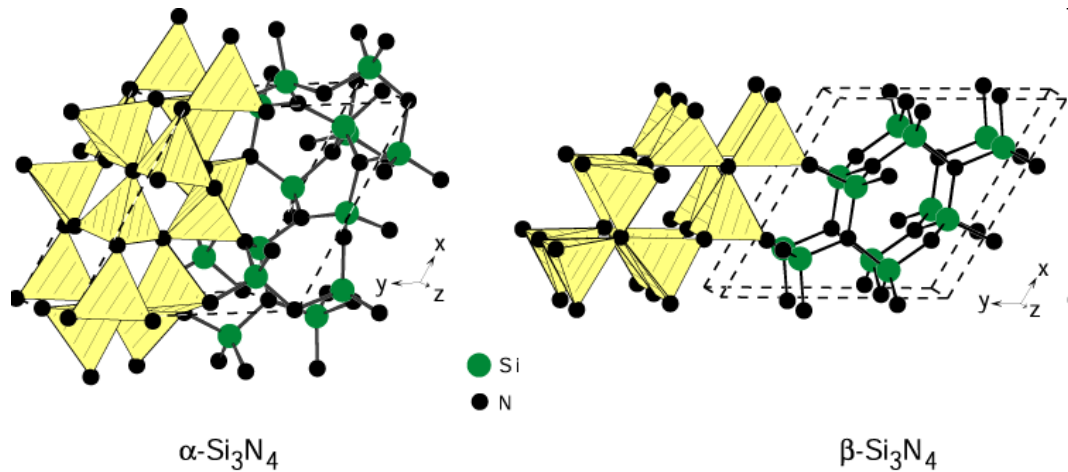
A műszaki kerámiák világa manapság egyre intenzívebb kutatások tárgya, mivel más anyagokkal nem megvalósítható tulajdonság-kombinációkat is létre lehet hozni a segítségükkel. A fémekkel szemben a kerámiáknak kisebb a sűrűsége, nagyobb a kopásállósága és keménysége, illetve kisebb hőtágulást mutatnak. Kiváló elektromos és hőszigetelő képességükkel sok területen kiszorítják a fémes anyagokat a mérnöki alkalmazásokból. Hátrányuk azonban, hogy nehezen alakíthatóak, valamint könnyebben és ridegebben törnek. A kerámiák szerkezetének és tulajdonságainak jobb megértése és kontrollálhatósága még bőven rejt kiaknázatlan lehetőségeket az alkalmazások számára. További kutatásokat igényel, hogy ismertté váljanak a gyártás pontos alapkritériumai, és a reprodukálhatóság is jobban megvalósuljon.

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák a kristályos kerámiák csoportján belül a nem oxid kerámiák közé tartoznak. 1950-ben, röntgen diffrakció segítségével (XRD) azonosították először a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kétféle kristálytani módosulatát<sup>1</sup>, melyek:

- az  **$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$**  : hexagonális szerkezetű, ekvixiális felépítésű, méretét tekintve izotróp módosulat. Ez a kristályszerkezet 1000°C-ig stabil.

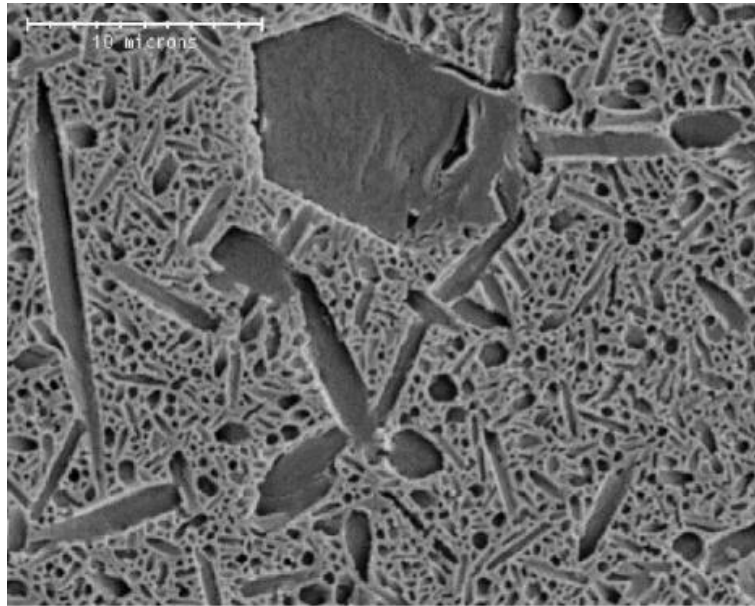
- a  **$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$**  : hexagonális szerkezetű, jellemzően tű alakú krisztalitokból áll, ez a fázis 1000°C felett alakul ki, mint stabil kristályszerkezet.

E két kristálytani módosulat megfelelő arányú keveredése folytán, elsősorban a béta- $\text{Si}_3\text{N}_4$ - jelenléte következtében a szilícium-nitridet, már adalékanyagok hozzáadása nélkül is, önerősítő kerámiának, illetve szálerősítéses kompozitnak tekinthetjük.



*2. ábra A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  különböző rétegei az alfa és béta módosulatokban<sup>1</sup>. Mindkét módosulat hexagonális szerkezet szerint épül fel, továbbá mindkettő réteges felépítésű, azonban a rétegződés típusa alapvető eltérést mutat.*

Míg az  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -et a-b-c-d rétegződés jellemzi, addig a  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a-b-a-b elrendezést mutat. A két módosulat között, magas hőmérséklet hatására, teljes vagy részleges fázisátalakulás mehet végbe. A folyamat irreverzibilis, eredményeként alfaból béta  $\text{Si}_3\text{N}_4$  képződik, egy rekonstruktív fázisátalakulás során<sup>1</sup>. Az eredeti alfa-mátrixban tú alakú béta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristályok ágyazódnak be és indulnak növekedésnek, így alakul ki egy szívósabb, a repedésterjedéssel szemben jobb ellenálló képességgel rendelkező mikroszerkezet.



*3. ábra  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixba beágyazott tűszerű  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kiválások pásztázó elektronmikroszkópos felvétele [14].*

## **2.2. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák előállítása**

Többféle eljárást ismerünk a szilícium-nitrid kerámiák előállítására, amelyek a gyártási folyamat függvényében más-más tulajdonságokkal rendelkező végső fázist eredményezhetnek. A gyártási folyamat alapvető szakaszai azonban lényegében azonosak:

1. a kerámia komponenseinek por fázisban történő előállítása
2. a kívánt kiinduló szemcseméret elérése őrléssel
3. kötőanyag hozzáadásával a kívánt forma (geometria) kialakítása
4. a kötőanyag eltávolítása hőkezeléssel
5. szinterelés
6. utómegmunkálás (csiszolás)

A kiinduló anyagként szolgáló porkeverék előállítására a legelterjedtebb módszer a gázfázisú szinterelés, amely révén igen magas terméktisztaság érhető el.



A **porszintézist** követő porelőkészítés (leggyakrabban őrlés) a kívánt kiinduló szemcseméret és morfológia kialakítása végett, illetve az adalékanyagok homogenizálása céljából fontos lépése az előállítási folyamatnak. Kimutatták, hogy a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámia minőségét, illetve szerkezetének homogenitását, nem csupán a szinterelési körülmények befolyásolják, hanem nagy szerepe van a porelőkészítés folyamatának is<sup>2</sup>.

A **formázási** eljárás kiválasztása a gyártandó termék geometriájától, illetve a gyártás volumenétől függ. Az egyszerűbb minták előállítására célszerűen alkalmazott módszer a száraz sajtolás, míg a bonyolultabb geometriát az öntést és fröccsöntést biztosítja, ez utóbbinál a kész termékünk minimális utómunkát igényel<sup>3</sup>.

Az **utómunka** a gyártás alatt keletkezett felületi hibák korrigálására szolgál, ennek segítségével a termék elnyeri végleges méretét, és ha szükséges, felületi megmunkálás során a megfelelő felületi érdesség beállítása is megtörténik<sup>2</sup>.

#### **A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák legjellemzőbb gyártási eljárásai a következők:**

##### **a) Reaktív szinterelés**

A kerámia a szinterelés alatt végbemenő reakció során alakul ki. Előnye, hogy utólagos megmunkálást nem igényel, illetve bonyolult geometriájú, nagyméretű termékek készíthetők vele. A gyártott termékeket magas kúszási ellenállás és hősokk-állóság jellemzi. Hátránya, hogy az oxidációnak kedvező nyílt porozitás marad a rendszerben, illetve erősen korlátozott a felhasználható alapanyagok köre.

## **b) Melegsajtolás**

Egytengelyű sajtolás és szinterelés, melynek következtében nagyobb sűrűségű és finomabb szemcseméretű, porozitás-mentes anyag jön létre. A termék tulajdonságai hasonlóak, illetve olykor kedvezőbbek, mint a reakciókötésű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tulajdonságai.

## **c) Gáznyomású szinterelés vagy meleg izosztatikus préselés**

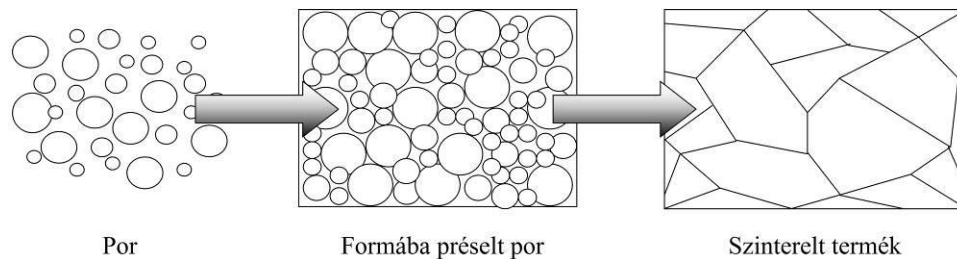
Az egyik legkorszerűbb és legjobb szerkezeti tulajdonságokat eredményező eljárási mód, tömör, nagyszilárdságú terméket eredményez, hátránya, hogy ugyanakkor igen költséges.

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák előállítására is alkalmazott eljárás, más néven szinter-HIP (Hot Isostatic Press), túlnyomásos szinterelés, kétlépcsős gáznyomású szinterelés. Ennél az eljárásnál a nagy tisztaságú nitrogén atmoszférában végzett gyártási folyamat során az anyagot alacsony hőmérsékleten előszinterelik (0,1-0,5 MPa), amíg zárt porozitást nem érnek el -így kapjuk meg az úgynevezett „zöld mintákat”- ezután a magas nyomású (5-20 MPa) szinterelés következik, aminek eredményeként jelentősen növelni tudjuk a minta sűrűségét.

A folyamat második szakaszában a magas nyomáson visszamaradt makropórusok töltődnek fel a folyékony fázisok és szemcsék keverékével, vagy csupán a folyékony fázisokkal. A munkadarabokat az eljárás alatt porba ágyazzák, amely bór-nitridből, szilícium-nitridből és a szinterelést segítő oxidokból áll. Ezzel az eljárással a műszaki felhasználás szempontjából kedvező mechanikai tulajdonságokat biztosító anyagszerkezet hozható létre kevésbé költséges úton.

Összességében elmondható, hogy az előállítási technológiáknak döntő szerepe van a termék végső szerkezetének és ezáltal a megfelelő tulajdonságok kialakításában. Tehát a

kerámiák tulajdonságainak befolyásolására, illetve módosítására az egyik leghatékonyabb módszer a gyártástechnológia célszerű megválasztása.



**4. ábra** Kerámiák szerkezetének kialakulása sematikus folyamatábrán.

### 2.3. A $\text{Si}_3\text{N}_4$ kerámiák műszaki alkalmazásai

A szilícium-nitrid alapú kerámiákat napjainkban egyre szélesebb körben és egyre változatosabb felhasználási területeken alkalmazzák. A műszaki alkalmazásokon kívül egyre inkább terjednek a szilícium-nitrid biológiai jellegű alkalmazásai is, bár ez a felhasználási terület még sok vetületében kísérleti stádiumban van.

A felfedezése óta eltelt alig egy évszázad alatt számottevő fejlődésen ment keresztül a szilícium-nitrid kerámia, melynek főbb állomásai a következők:

**1896**-ban Deville és Wöhler elkészítik a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  első szintézisét, elővetítve a műszaki alkalmazás lehetőségeit.

**1955**-től hőálló anyagként alkalmazzák.

**1960**-tól nagy hőmérsékleten üzemelő szerkezetek alkotóeleme – hő és mechanikai igénybevétel;

**1961**-ben előállítják, mint teljesen tömör, pórusmentes terméket, javítva a mechanikai teljesítőképességet;

**1970**-es évektől szintereléssel előállított szilícium-nitrid kerámiák lesznek az elsődlegesen alkalmazott anyagai a nyolcvanas évek turbina-programjainak.

**1980**-as években, a porszintézises eljárást fejlesztésével sikerült a kiinduló anyagok szubmikronos mérethatárba való csökkentését, illetve ezek magas fokú tisztaságát elérni.

- a meleg izosztikus préselés, mint szinterelési eljárás lehetővé tette a termékek kívánt alakban történő előállítását. A fejlesztések célja a mikroszerkezetben fellépő hibák (porozitások) számának csökkentése illetve a szakító szilárdság növelése volt <sup>4</sup>

**1990**-es években előállítják elő az első kerámia-kompozitokat, mely folyamat során a kerámia mátrix adalékanyagként erősítőfázist kapott: a szén, alumínium-oxid, szilícium-karbid és mullit voltak a legismertebb erősítőfázisok.

**2000-es évek** a szilícium-nitrid alapú nanokompozitok <sup>5</sup>.

**Járműipari alkalmazások:** A szilícium-nitridet, tehát az 1960-as években kezdték mechanikai igénybevételnek kitett járműipari alkatrész-anyagként alkalmazni. Felismerve az anyag előnyös tulajdonságait, nem sokat váratott magára a teljesen kerámia alapú adiabatikus motor megalkotása<sup>1</sup>. A fejlesztés megvalósult, azonban bizonyos korlátok miatt, úgy, mint a magas költségek, a felmerülő komoly technológiai és konstrukciós problémák, valamint a reprodukálhatóság hiánya következtében ez az innováció csupán kísérleti stádiumában maradt. A valóban megbízható alkatrészek gyártásának feltétele a lehető legtisztább alapanyag előállítása. Ez azonban a kerámiák esetében jelenleg rendkívül magas költségek mellett oldható meg, mivel az anyag tulajdonságairól még nincsenek olyan alapos technológiai ismereteink, mint a már jóval régebb óta alkalmazott és tanulmányozott fémek esetében. A magas költségek miatt  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ből egyelőre csak a kisméretű alkatrészek gyártása kifizetődő.

Szilícium-nitrid alkatrészszel készülnek például az alábbi szerkezeti elemek<sup>6</sup>:

-kisteljesítményű gázturbinák (5. ábra)

-hűtés nélküli kisteljesítményű adiabatikus Diesel-motorok

-nagyteljesítményű adiabatikus Diesel-motorok.



**5. ábra**  $Si_3N_4$  gázturbinák

A  $Si_3N_4$  alkatrészek alkalmazását a fémekkel szemben több előnyös tulajdonság is indokolja. Nagyobb termodinamikai hatásfokot, kisebb motorsúlyt, ebből adódó jobb üzemanyag-fogyasztást eredményeznek. Ezen felül nagy melegszilárdsága és jó hősokk-állósága következtében extrém terhelést is elviselnek, valamint a dinamikus hatásoknak is ellenállnak. Továbbá az sem elhanyagolható tény, hogy ezen kis alkatrészek meghibásodása – a motor egészére nézve- nem eredményez katasztrofális károsodást.

Bár a járműipari alkatrészekben is tárgyalhatnánk, alkalmazásának sokrétűsége miatt külön ki kell emelni a csapágyakat <sup>1,6,7</sup>, melyek különösen lényegesek mozgóalkatrészeket igénylő alkalmazások szempontjából. Az olajfűrókban, vákuum-szivattyúkban, repülőgép turbinákban, valamint steril, önkenő fogászati fűrókban egyaránt

fellelhetőek a szilícium-nitrid csapágyak mind golyós, mind pedig gördülő kivitelben. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  már jól ismert előnyös tulajdonságai és az ezek biztosította hosszabb élettartam indokolják az ilyen irányú felhasználást. A hagyományosan alkalmazott fémes csapágyanyagokhoz képest 50%-kal nagyobb sebesség, jobb gyorsulási reakció érhető el velük. Megvalósítható a kerámia porózusságát jól kihasználó önkenés lehetősége, mely kisebb költségeket eredményez és kiküszöböli a csapágy berágódásának lehetőségét. Sok esetben az élettartam, valamint a hatásfok tekintetében is javulás érhető el úgynevezett hibrid csapágyak alkalmazásával, melyek egyaránt tartalmaznak fém és kerámia elemeket.

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  egyre inkább elterjedt a fémmegmunkálás különféle területein is. Az öntöttvas, a keményfém és a nikkkel-alapú ötvözetek nagy sebességű vágása is megvalósítható  $\text{Si}_3\text{N}_4$  segítségével. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  szerszámmal a keményfém szerszámhoz képest 25x nagyobb forgácsoló sebesség érhető el, az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz képest pedig nagyobb szívósság és jobb hősokk-állóság jellemzi. Napjaink legújabb, legígéretesebb változata a gyémántbevonatú  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vágószerszám, egyre inkább teret hódít a fémmegmunkálásban <sup>1, 6</sup>.

Azt, hogy melyik  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gyártási eljárással állítjuk elő az elvárt tulajdonságokkal rendelkező kerámiát, az nagyrészt annak a függvénye, hogy milyen célra, milyen termék formájában kerül a kerámia felhasználásra. Ennek megfelelően az alkalmazástól függően, kívánatos lehet a teljesen tömör, vagy a porózus változat is. Míg a fentebb emlegetett forgóalkatrészek esetében az önkenés miatt előnyös a porózus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , addig, például a fémek meleg-alakítása, illetve kemencék bélésanyagaként a porozitás-mentes mikroszerkezet a kívánatos. Ilyet alkalmaznak az Al kokillaöntése során, ahol előnyös tulajdonságként jelenik meg, hogy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nem lép kémiai reakcióba az Al-al, ami nagyobb tisztaságú, szennyeződésmentes előállítási eljárást biztosít. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ezen porozusmentes változata igen kedvelt speciális kemencék bélésanyagaként is, jó hősokk-állósága és kiváló hőszigetelése révén.

**Bioalkalmazások:** A kerámiák közül az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alapúak már igen elterjedtek a biológiai jellegű alkalmazásokban. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz képest kopásállóbb anyag, így ez a tény hamar elindította a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -et a biokompatibilitás szerteágazó vizsgálati útján. Még kísérleti stádiumban van, de már megvalósult a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mikroelektromos kémiai érzékelőként való alkalmazása. A kísérletek során az érzékelőt a bőr alá ültették, amely nem lökődött ki és elváltozásokat sem okozott a környező szövetekben, alátámasztva ezzel az anyag szövetbarát anyagként való hasznosításának lehetőségét<sup>8</sup>. Komolyabb és figyelemreméltóbb bioalkalmazási terület a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mozgásszervi implantátumként való alkalmazása, ahol a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jó kopásállóságát, kis súrlódási arányszámát, szívósságát és nagy szilárdságát használják ki.

Laboratóriumi kísérletek során megállapították, hogy a legjobb minőségű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  implantátum, szinterelt reakciókötés eljárással érhető el, s az eredmény tovább fokozható a felület megfelelő polírozásával, ugyanis az ilyen gyártási módszerrel és sima felület létrehozásával a kísérleti darabon képződött csontsejtek gömbölyűbbek, szabályosabbak, jobb anyagcserével rendelkeznek, és jobban szaporodnak, mint a csiszolatlan felületű szinterelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -en<sup>9</sup>.

A szilícium-nitrid gyakran megjelenik kompozit anyagok alkotórészeként, melyre a bioalkalmazás területén is könnyen találhatunk példát. Ilyen anyag a 70%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és 30% bioüveg összetételű biokompozit. Ennek gyártási eljárása a folyadék-fázisú szinterelés, majd az ezt követő  $1350^\circ\text{C}$ -on, 30MPa nyomáson, 40percig történő melegsajtolás. Ennek során a nagyon gyors tömörítés következményeként megtörténik a bioüveg kikristályosodása, amely 98%-os relatív sűrűségű, majdnem teljesen tömör anyagot eredményez. Ez a fajta biokompozit a már jól ismert bio-anyagként alkalmazott  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz képest jobb törési szívósságot és jobb hajlítószilárdságot szolgáltat<sup>10, 11</sup>.

A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  előfordul fogászati alkalmazások területén is, nemcsak mint fogépítő anyag, de a fogfűrők, abrazív anyagok gyakori alapanyagaként egyaránt. Az eddigi hagyományos megoldás a fémes (Ni) mátrixba ágyazott gyémánt szemcsék variációjával szemben egy újfajta lehetőséget biztosít a szinterelt, lézeres mintázat kialakítású, gyémántborítású  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mely, 1,7-szer hatékonyabb anyagleválasztást tesz lehetővé<sup>12</sup>.

Összességében elmondható, hogy igen széles területet fog át a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák felhasználása a bio-alkalmazásokban, s ez a terület egyre inkább szélesedni látszik, ahogy egyre több szempontból megvizsgálják és megismerik ezt a rendkívül jó tulajdonság-kombinációkkal rendelkező kerámiát.

### **3. Szilícium-nitrid alapú kompozitok**

Két vagy több, kémiai összetételében különböző anyag társításával kialakított heterogén rendszert nevezünk kompozit anyagnak. A folytonos alkotó (mátrix) körülveszi az adalékanyagot (diszperz fázis), a köztük kialakuló határfelületnek pedig döntő szereppel bír a tulajdonságok kialakításában. A kompozitok fejlesztésének fő oka, hogy az így kialakított anyagokkal olyan újszerű tulajdonságok valósíthatóak meg, melyek az alkotókkal külön-külön nem lehetségesek.

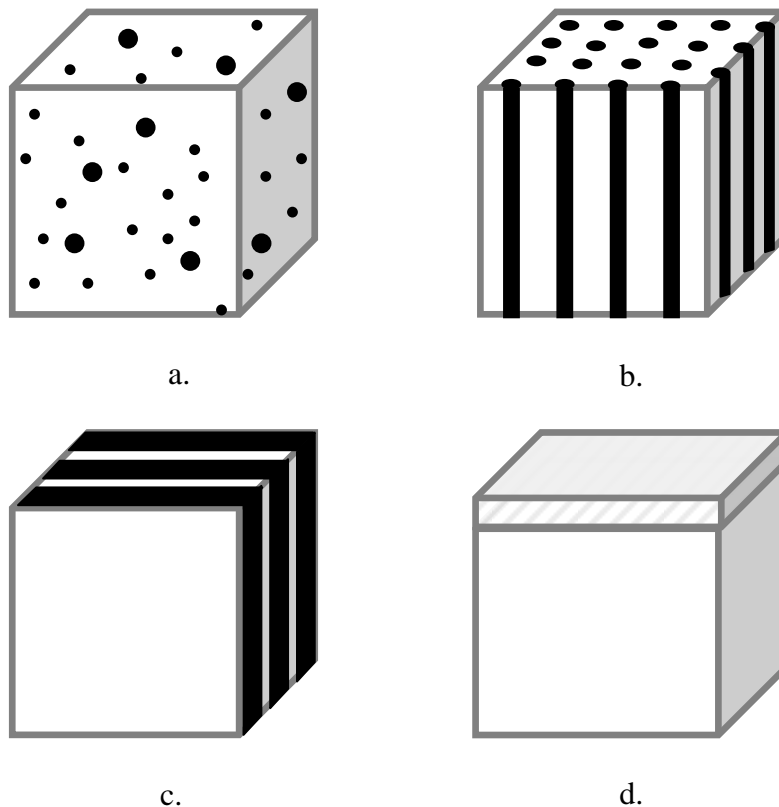
Kompozitanyagok létrehozásával a következő tulajdonságok tervezett módosítása érhető el:

- szilárdságjavítás
- törési szívósság növekedés
- rugalmassági modulus növelése
- hőtágulási együttható csökkentése
- tömegcsökkentés
- elektromos tulajdonságok javítása



- kopásállóság növelés
- szupravezető szerkezet előállítása
- hőszigetelő vagy hővezető képesség javítása

A mátrixba beágyazott erősítő fázisok morfológiának függvényében a kompozitok lehetnek szemcse-, szál-, lemez- vagy felületi-réteg erősítésűek (6. ábra).



**6. ábra** Kompozit anyagok fajtái: a. szemcse, b. szál, c. lemez, d. felületi réteg erősítésű kompozitok

Szemcsés kompozitok mátrixába tipikusan 0,1-1  $\mu\text{m}$  átmérőjű részecskék képviselik a diszperz fázist. Szálerősítésű anyagok tipikusan a nagyobb szakítószilárdság és szívósság elérésének érdekében készülnek. Az erősítő szálak anyagaként gyakori a szén, üveg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vagy a SiC. A lemezes kompozitok réteges szerkezetűek, a különböző rétegek pedig síkok mentén kapcsolódnak egymáshoz. A felületi réteges vagy bevonatos anyagok a kopás,

korrozó és hőszokk állóság javítására, illetve különleges igénybevételnek kitett alkatrészek felületein alkalmazzák.

Míg a hagyományos kompozitokban a diszperz fázis (részecske, szál, lemez) jellemző mérete (átmérő, vastagság) a mikrométeres tartományba esik, addig ez a méret a nanokompozitoknál akár több nagyságrenddel is kisebb lehet. Megállapodás szerint, nanokompozitokról beszélhetünk, ha az adalékanyag legalább egyik dimenziója 100 nm alatti méretű<sup>13</sup>.

Mivel a kerámia mátrix általában nagy szilárdsággal és rugalmassági modulussal rendelkezik, a kerámia mátrixú kompozitok fejlesztésénél nem annyira a szilárdság, hanem inkább a kerámia hátrányos tulajdonságának, a ridegség csökkentésének elérése a cél.

Nanoszerkezetek kerámia mátrixba való ágyazása napjainkban az egyik legdinamikusabban fejlődő terület a kerámiakutatásban.

### **3.1. Szén nanoszerkezetek, mint kerámiákban alkalmazott adalékanyagok**

Számos különböző típusú nanorészecskét és nanoszálakat használtunk fel kerámia alapú nanokompozitok készítéséhez. Ebben a fejezetben kizárólag az általunk is alkalmazott szén nanoszerkezetek, úgymint, egy- és többfalú szén-nanocsövek illetve grafén, részletes tárgyalására szorítkozom.

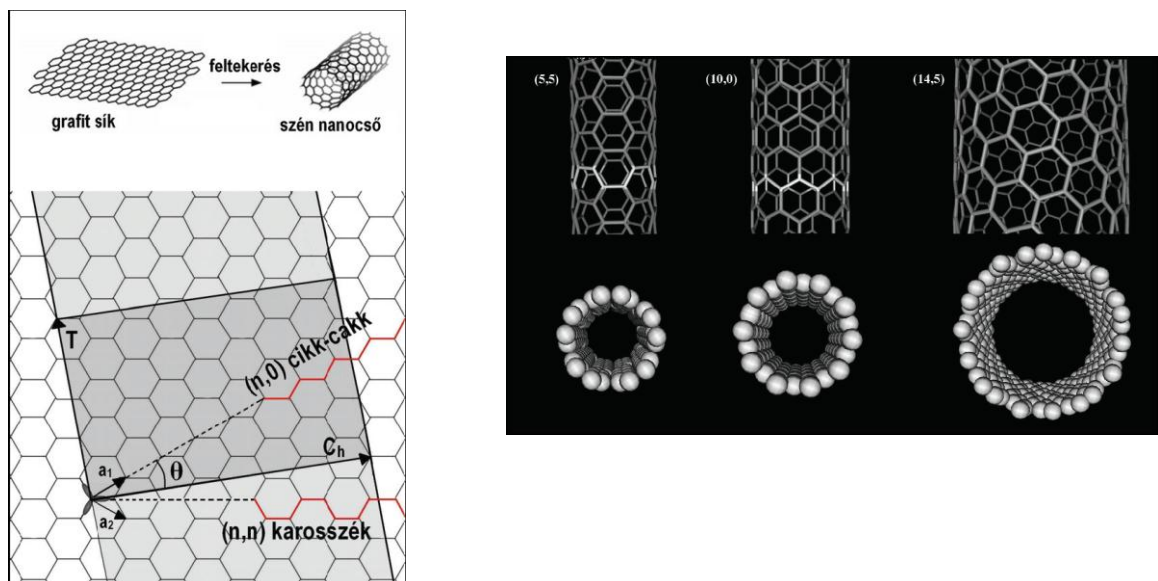
#### **3.1.1. Szén nanocsövek**

A szén nanocsövek olyan hengeres geometriájú szerkezetek, melyek falát hatszögös rácsban elhelyezkedő, egymáshoz kovalens kötással kapcsolódó szénatomok alkotják. A szén atomok  $sp^2$  hibridállapotban vannak, amely három kovalens síkbeli kötést eredményez, a

negyedik kötésben részt nem vevő elektronpályák, pedig biztosítják a nanocsövek jó elektromos vezető tulajdonságait.

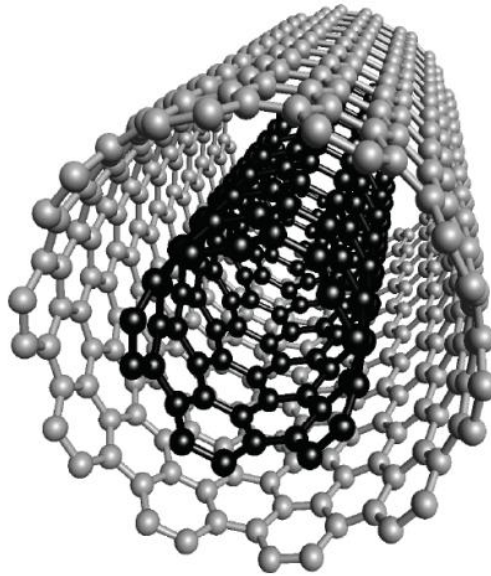
Az egyfalú szén nanocsövek átmérője a nanométeres tartományba esik (0,6–1,8 nm), hosszuk, pedig néhány mikrométertől akár miliméteres nagyságig is terjedhet. A nanocsövek falának vastagsága egyetlen szénatom átmérőjének felel meg.

Az egyfalú szén nanocsöveket úgy tekinthetjük, mint egyetlen grafít atomsíkból (grafénból) kivágott néhány nanométer széles, hosszú szalagot, amelyet atomi szinten hibátlan illesztésű hengerré tekertünk fel (7 ábra). A szén nanocsövek szerkezetét és ebből eredően tulajdonságaikat két paraméter határozza meg: a csövek átmérője, valamint a hatszöges rácsban elhelyezkedő C-C kötések orientációja a cső tengelyéhez képest (kiralitás).



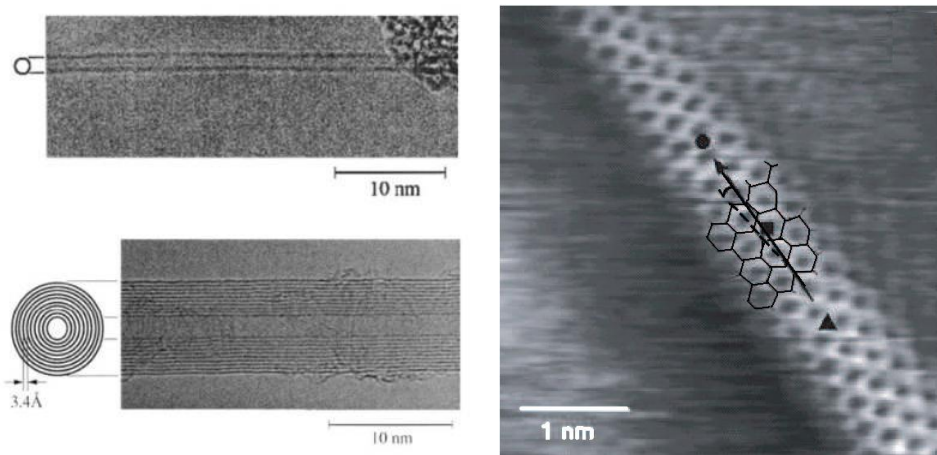
7. **ábra** a) Kétdimenziós (2D) grafén síkból kivágott szalag feltekerésével kapott nanocső b) Különböző szerkezetű szén nanocsövek 3D atomi szerkezete.

A többfalú nanocsöveket úgy képzelhetjük el, mint koncentrikusan, egymásba helyezett egyfalú csövek sorozatát, ahol a falak közötti átlagos távolság 0,339 nm (8. ábra). A többfalú szén nanocsövek átmérője, néhány nanométertől, több száz nanométerig változhat a falak számtól, illetve a cső belső átmérőjétől függően.



**8. ábra:** Többfalú szén nanocsövek szerkezete: növekvő átmérővel egymásba ágyazott egyfalú nanocsövekből épül fel, ahol a falak közötti távolság átlagos értéke 0,339 nm.

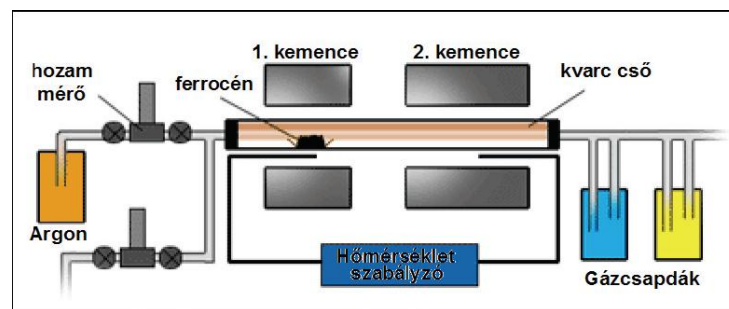
A nanocsövek geometriája, valamint atomi szerkezete kísérletileg nagy felbontású transzmissziós elektron mikroszkópiás (TEM) vagy pásztázó alagútmikroszkópos (STM) mérések segítségével vizsgálható legkönnyebben (9 ábra).



**9. ábra** Szén nanocsövek atomi szerkezete. A TEM képeken (bal) a hengeres geometria<sup>3</sup>, míg az STM képen (jobb) a falakat alkotó hatszögös grafén rács azonosítható<sup>14</sup>.

Napjainkban három széles körben elterjedt módszer létezik szén nanocsövek előállítására: a lézeres elpárolgatás, az elektromos ívkisülés, és a szénhidrogének katalitikus bontása (CVD- Chemical Vapor Deposition). Az általam vizsgált nanokompozitokban felhasznált nanocsöveket ez utóbbi módszer segítségével állították elő, ezért csak erre az előállítási módszerre térek ki részletesen.

A CVD módszert lényege a széntartalmú vegyületek fém felületén történő katalitikus bontása. A szénforrásként használt szénhidrogént (leggyakrabban acetilén) inert gázzal hígítva juttatják a reakciótérbe, ahol nanométeres skálán diszpergált fémszemcséken (jellemzően átmeneti fém Fe, Co, Ni katalizátorszemcsék) nanocsövek keletkeznek. A folyamat 700-900 °C hőmérséklet tartományban megy végbe.



**10 ábra:** A CVD módszer egyik változatának sematikus felépítése

A katalizátorszemcse tulajdonságai és a növekvő nanocsövek jellemzői között szoros összefüggést állapítottak meg<sup>15, 16, 17</sup>, így más módszerekhez viszonyítva a CVD módszerrel növesztett nanocsövek jellemzői jobban szabályozhatók. A katalizátorszemcsék méretének a szabályozásával egy- illetve többfalú szén nanocsövek állíthatók elő: egyfalú csövek növekedéséhez tipikusan néhány nanométer átmérőjű szemcsék szükségesek<sup>15</sup>.

Meg kell említenünk, hogy számos előnye mellett a CVD módszer legnagyobb hátránya, hogy az így növesztett csövek szerkezete átlagosan több hibát tartalmaz, mint a magas hőmérsékletű módszerekkel növesztett nanocsöveké<sup>18</sup>

***Mechanikai szempontból*** a nanocsövek  $sp^2$  típusú C-C kötéseik erősebbek a gyémántban lévő C-C  $sp^3$  kötéseknél, ezért azt várjuk, hogy nanocsövek rendkívül nagy rugalmassági modulussal rendelkeznek. Azonban nanoszerkezetek esetében nincs általánosan használható eljárás és nagyon komoly kihívást jelent az anyagok mechanikai tulajdonságainak a pontos meghatározása. A nanocsövekre mért értékek leggyakrabban a 270-950GPa tartományba esnek, de gyakran közölnek TPa-los értékeket is <sup>19</sup>. Ennek fényében kijelenthetjük, hogy a nanocsövek az egyik legerősebb anyagcsoport, amely nagyon ellenálló a károsodással szemben, akár 5% os megnyúlást is képesek elviselni, szakítószilárdságuk pedig az igen magas 11-63GPa tartományba esik<sup>19</sup>.

Ugyanakkor, például sugárirányú terhelésre inkább puha anyagként viselkednek; a sugárirányú rugalmasságot vizsgáló első transzmissziós elektronmikroszkópos mérések kimutatták, hogy még a van de Waals erők is képesek két szomszédos nanocsövet keresztmetszeti irányban deformálni <sup>20</sup>.

Ez a tulajdonságkombináció különösen fontos szerephez jut, amikor a nanocsöveket kompozit anyagokba ágyazzuk be, ugyanis ebben az esetben a nanocsöveket érő terhelés elsősorban transzverzális irányú, ezáltal az adalékként hozzáadott szén nanocsövek egyszerre tehetik szívósabbá és nagyobb szakítószilárdságúvá az így készült kompozitokat.

**Szén nanocsövek elektromos tulajdonságai:** A szén nanocsövek elektromos szempontból különleges anyagok, szerkezetük függvényében egyaránt mutathatnak fémessé vagy félvezető tulajdonságokat. Átlagosan az előállított egyfalú nanocsövek körülbelül harmada fémessé kétharmada, pedig félvezető, különböző méretű tiltott sávval. Félvezető csövek esetében a tiltott sáv szélessége fordítottan arányos a csövek átmérőjével. Ezért többfalú nanocsövek esetében ahol a külső (a vezetésben leginkább részt vevő cső) átmérője tipikusan a néhány 10 nanométeres tartományba esik, a szerkezetéből adódóan esetleg

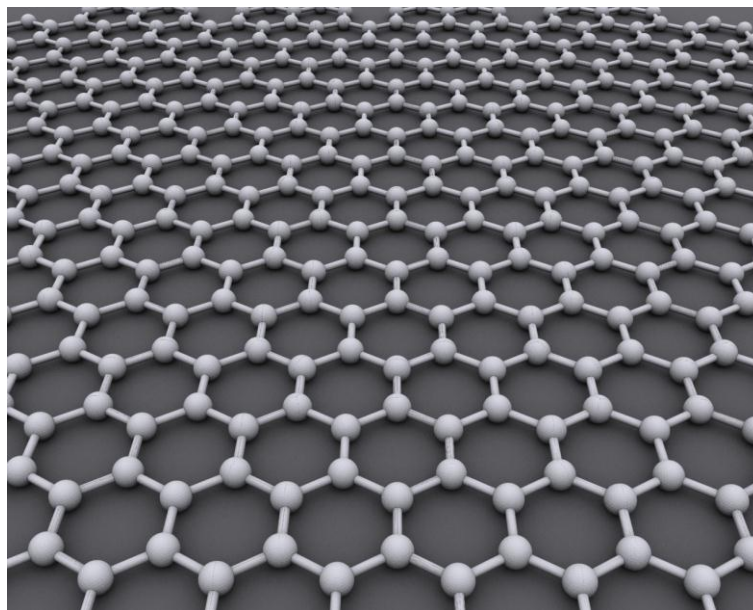
félvezető jellegű cső is vezető tulajdonságokat mutat szobahőmérsékleten, ugyanis a tiltott sáv szélessége kisebb lesz, mint a termikus energia.

A fémes szén nanocsövek kitűnő vezetők, nagyon alacsony a belső ellenállásuk, akár mikrométer hosszan is disszipáció nélkül képesek vezetni az elektromos áramot. Nanocső-kötegeken mért elektromos ellenállás tipikusan a  $10^{-4}$  ohm cm tartományba esik<sup>21</sup>. Ráadásul a kötések nagy mechanikai stabilitása miatt a nanocsövek sokkal nagyobb áramsűrűségeket ( $\sim 10^9$  A/cm<sup>2</sup>) képesek elviselni<sup>22</sup>, mint a közismerten kiváló vezető és az elektronikában is gyakrabban alkalmazott réz vezetékek, ahol már  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> áramsűrűségek esetében fellép az elektromigráció jelensége, amely a huzal gyors degradációjához vezet.

A szén nanocsövek kiváló elektromos vezetőképességéhez ugyanennyire kiváló hővezetőképesség is társul, amely tulajdonságot ki lehet aknázni az elektronikai alkalmazásoktól egészen a nanokompozitokig.

### **3.1.2. Grafén**

A grafén, a fullerének és a szén nanocsövek mellett, a szén nanoszerkezetek családjának legújabb tagja. A grafén egyetlen réteg szén atomból alkotott kétdimenziós kristály, tulajdonképpen, a grafit egy kristállysíkja.<sup>23</sup>



*11. ábra Kétdimenziós grafén sík szerkezeti modellje.*

A grafént először 2004-ben izolálta Andre Geim és Konstantin Novoselov, amely felfedezésért 2010-ben fizikai Nobel- díjban részesültek.<sup>24</sup>

Az első grafén pikkelyeket, egy egyszerű ragasztószalag segítségével hozták létre, egy grafit kristályt addig exfoliálva, míg egyetlen atomréteg vastag síkokat is találtak<sup>25</sup>. A felfedezése után a grafén nagyon gyorsan a modern anyagtudomány és fizika egyik legkutatottabb anyagává vált, elsősorban egyedülálló elektromos, termikus és mechanikai tulajdonságainak köszönhetően.<sup>26</sup>

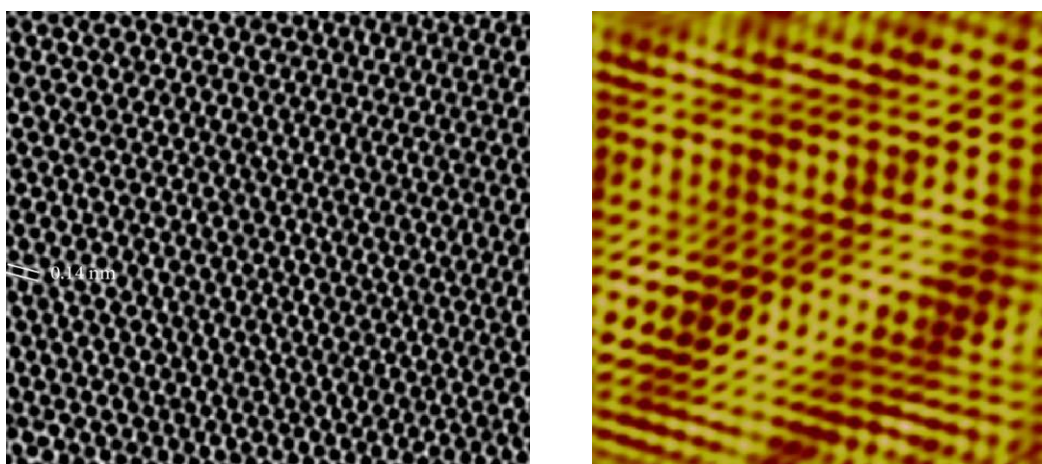
Kompozitokban, adalékanyagként való felhasználásra, természetesen nem alkalmas a ragasztószalag segítségével előállított grafén, de mára már számos más eljárást is kidolgoztak. Ilyen például a kémiai exfoliáció, amely során molekulákat interkalálunk a grafit kristálysíkjai közé, amelyek tovább gyengítik a síkok közötti eleve gyenge Van de Waals típusú kötést, így már egyszerű ultrahangos rázás során a grafit különálló grafén rétegekre esik szét<sup>27</sup>. A nagy hátránya a kémiailag exfoliált grafénnek, hogy az interkalált molekulák kovalens kötéssel kapcsolódnak a grafén síkok felületéhez, így végül nem tiszta grafént, hanem úgynevezett



grafén oxidot kapunk. A grafén oxid tulajdonságai azonban elmaradnak a grafén egyedülállóan jó tulajdonságaitól, főként a vezetőképességük csökken több nagyságrenddel.

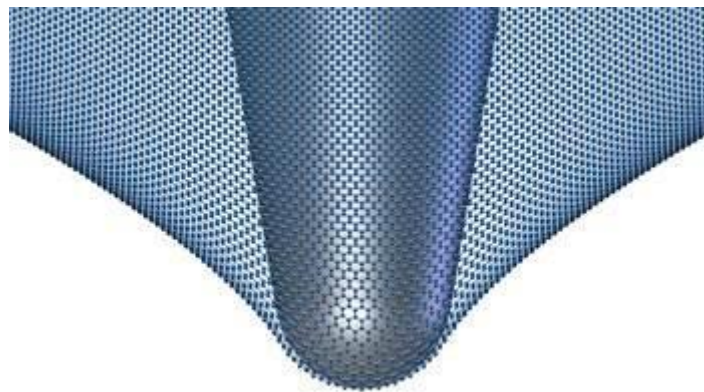
Napjainkban az egyik legígéretesebb grafén előállítási eljárás a CVD növesztés réz hordozó felületére<sup>28</sup>. Ezzel a módszerrel makroszkópikus, több négyzetcentiméteres méretű, folytonos egyrétegű grafén minták állíthatók elő.

Kompozitok szempontjából elsősorban a kémiai exfoliáció jön számításba, mint olyan módszer, amellyel nagy mennyiségben lehet grafént előállítani. Ha azonban fontos, hogy az előállított kompozit jó elektromos illetve a hővezető legyen, akkor a kémiai exfoliáció helyett alkalmazhatjuk még a grafit őrléssel történő mechanikai exfoliációját. Ez utóbbi esetben az exfoliáció nem teljes és tipikusan nem egyrétegű, hanem több (2-10) rétegből álló úgynevezett néhány rétegű grafén szemcséket eredményez. Esetünkben a mechanikai exfoliációnak egy speciális formáját választottuk, amikor a grafit pikkelyeket a kerámia mátrix kiinduló porkeverékével közösen őrljük egy nagy teljesítményű malomban. Az így kapott néhány rétegű grafén lemezek jellemzően hibákat tartalmazhatnak, de szerkezetük és tulajdonságaik minden valószínűség szerint még így is sokkal közelebb áll a hibátlan grafénhoz, mint a kémiaileg funkcionizált grafén oxid.



*12. ábra Grafén atomi szerkezete: transzmissziós elektronmikroszkóp (bal) és STM (jobb) mérésekből.*

A grafén legnyilvánvalóbb mechanikai jellemzője, hogy a síkbeli illetve az arra merőleges mechanikai tulajdonságai drasztikusan eltérnek. A síkbeli C-C kötések erőssége nagyobb a gyémántban található kötésekénél, ezért talán nem is annyira meglepő, hogy mechanikai szempontból a grafén az egyik legerősebb anyag, amit valaha vizsgáltak. Szakítószilárdsága  $42\text{Nm}^{-1}$  –nek adódott atomerő mikroszkóppal végzett indentációs mérések során, ami az acélénál 200-szor nagyobb érték<sup>29</sup>.



*13. ábra* Sematikus modell grafén mechanikai tulajdonságainak a vizsgálatára nanoindentációs módszerrel.

A ridegségre mért érték grafénban  $300\text{-}400\text{ Nm}^{-1}$ , míg a Young modulusra tipikusan  $0.5\text{-}1\text{ TPa}$  közötti értékek adódnak<sup>29</sup>. Ugyanakkor a grafén rendkívül rugalmas anyagként viselkedik, gyakorlatilag képes 20% fölötti nyújtást is elviselni, képlékeny alakváltozás nélkül. Ezek az egyedülálló mechanikai tulajdonságok a grafént az egyik legígéretesebb anyaggá teszik kompozitok erősítő fázisaként. A legjellemzőbb a grafén polimer alapú kompozitokban való felhasználása, ahol rendkívül jelentős javulásokat értek el a mechanikai, elektromos és termikus tulajdonságok terén a segítségével<sup>30</sup>.

A grafén síkra merőleges mechanikai tulajdonságairól nagyon kevés mért adattal rendelkezünk, az azonban az atomi szinten vékony geometriából adódik, hogy a grafén a síkra

merőlegesen rendkívül lágy membránként viselkedik, amely képes felvenni annak a felületnek a nanoskálájú domborzatát, amelyre elhelyezzük.

Elektromos szempontból a grafén egy nagyon különleges anyag, átmenetet képez a fémek és a félvezetők között. Tulajdonképpen egy nulla tiltott sávú félvezetőnek tekinthető, ugyanis a vezetési és a vegyérték sáv mindössze hat pontban érintkezik egymással. A grafén vezetése elektromos tér segítségével jól vezérelhető és folytonos átmenet van az elektron illetve lyuk típusú töltéshordozók segítségével megvalósuló vezetési tartományok között. A gyakorlatban a grafén kitűnő vezető, a töltéshordozók mozgékonyasága szobahőmérsékleten akár  $200000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ -ot is elér <sup>31</sup>, amely több mint két nagyságrenddel jobb az elektronikai eszközökben használt szilíciuménál.

Ami a grafén termikus tulajdonságait illeti, a Raman mérések segítségével megmért <sup>32</sup> hővezetési együtthatója  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ami több mint egy nagyságrenddel jobb a közismerten jó hővezető réz  $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  hővezetési együtthatójának értékénél.

## 4. A Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mintáink jellemzésére alkalmazott kísérleti módszerek

### 4.1 Sűrűségmérés

A sűrűségmérésre az Archimedes-i módszert használtam. Annak függvényében, hogy a próbatestünk porozitása milyen mértékű, kétféle eljárást alkalmazunk;

(1) *kis porozitású* (nyílt pórusokat nem tartalmazó) minták esetében a méréskor a mintát egy vékony Ni-drótra helyezzük és felületaktív anyagot tartalmazó desztillált vízbe merítve mérjük a sűrűséget. Ezt követően a mérést megismételjük, és 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 minták 72-100 órás áztatásnak vetjük alá, a fentebb említett folyadékba, annak érdekében, hogy pórusaik kellőképp megszívhasák magukat 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.

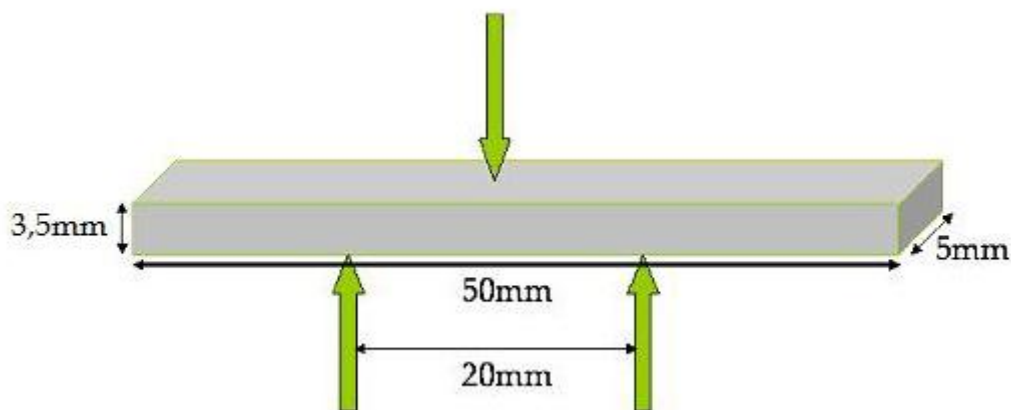
### 4.2 Hajlítószilárdság-vizsgálat

A hajlítószilárdság, a törést okozó maximális hajlítófeszültség. A fémekkel ellentétben, kerámiák esetében a szilárdság jellemzésére a hajlítószilárdság különböző értékeit használják, aminek oka, hogy a kerámiák esetében elsősorban a nagy nyomószilárdságot, illetve keménységet szokták kihasználni.

Ezt a vizsgálatot megelőzően a próbatestek felületét gyémánt köszörűkorongon simára csiszoljuk<sup>33</sup>. A megmunkálás a felületi hibák megszüntetését célozza, amelyek döntő módon befolyásolnák a mért hajlítószilárdság értékét. A felületi hibák megszűnése lehetővé teszi, hogy a véletlenszerű felületi hibák helyett az anyagokra jellemző tulajdonságokat mérjük, ezáltal összehasonlíthatóvá válnak a különböző próbatesteken mért hajlítószilárdsági értékek. Ennek a gyakorlati megvalósításához a csiszolással kisebb, mint 5µm-es felületi érdességet kell elérni.

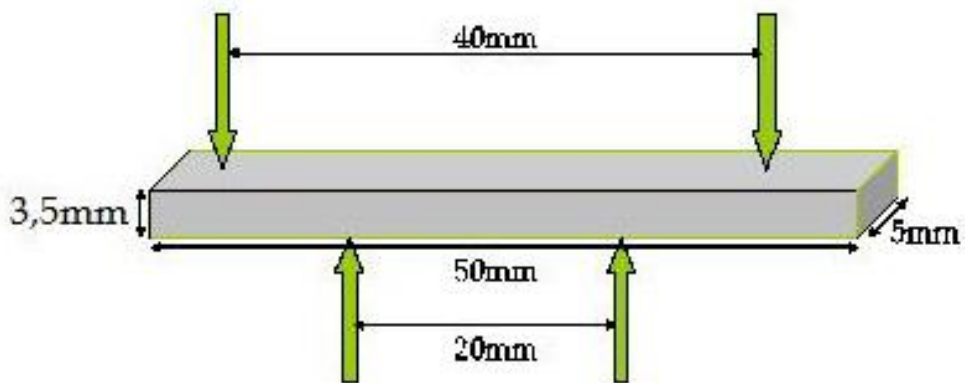
A minták hajlítószilárdságának a meghatározására két módszert használtam:

(1) **hárompontos hajlítószilárdság** - vizsgálatokor az alábbi ábrán látható módon a próbatesteket két ponton alátámasztjuk, míg felülről egy pontban alkalmazzuk a terhelést. Az ábrán feltüntetett geometriai jellemzők az ENV 843-6:200x hajlítószilárdságra vonatkozó szabvány szerint előírt méretek.



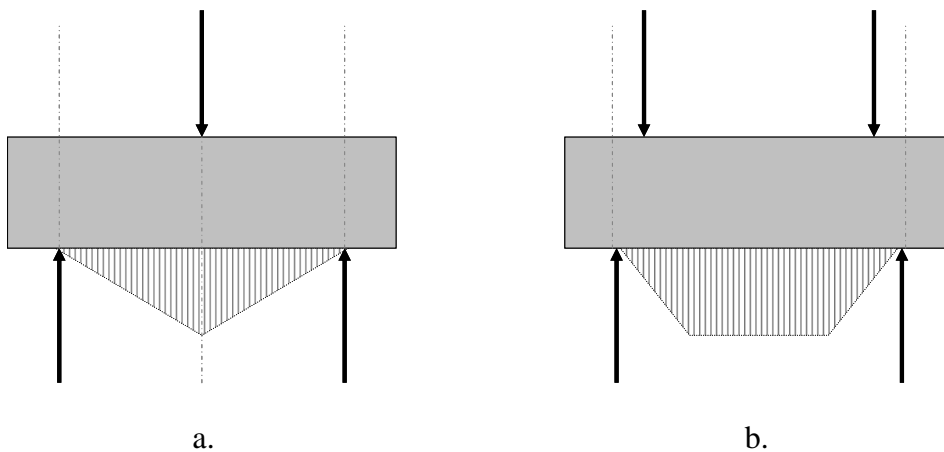
*14. ábra Hárompontos hajlítószilárdság mérési elrendezés vázlatos ábrázolása.*

(2) **négypontos hajlítószilárdság** mérés esetében a próbatest alsó állásban ismét két ponton kap alátámasztást, míg felülről szintén két ponton keresztül terheljük a 15. ábrán látható mérési geometria szerint.



*15. ábra Négypontos hajlítószilárdság mérési elrendezés vázlatos ábrázolása.*

A három illetve négypontos hajlítószilárdság mérések esetében a mért értékek közötti különbséget a mechanikai feszültségnek a próbatest mentén történő eloszlása adja, amely a 16. ábra szerint alakul:



**16. ábra** A húzófeszültség eloszlása a) három pontos és b) négy pontos esetekben.

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<sup>33, 34</sup>, szemben a négyponos 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> próbatesteken mért 3 pontos hajlítószilárdság értéke tipikusan 900MPa körüli érték, míg négyponos vizsgálatokból jellemzően kisebb, (~700MPa) hajlítószilárdság értékeket kapunk

A hajlítószilárdság fenti módszerekkel történő meghatározása egyszerű és költséghatékony módszer, ugyanakkor figyelembe kell venni a mérés okozta különbségeket. Ennek következtében egy nagyobb próbatest esetében a hajlítószilárdság kisebb lehet a fenti módszerekkel mért jellemző értéknél, abból az egyszerű tényből kifolyólag, hogy a nagyobb mintákban nagyobb valószínűséggel vannak jelen véletlenszerű hibák (repedések) az anyagban, amik lényegesen csökkentik a hajlítószilárdság értékét **Hiba!**  
**A könyvjelző nem létezik..**

A hajlítószilárdság kiszámítása, a már korábban említett ENV 843-6: 200x szabványban feltüntetett képlet alapján történik<sup>33</sup>:

A háromponos R<sub>h3</sub> hajlítószilárdság:

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

ahol: F<sub>max</sub>: a mért maximális erő, L<sub>s</sub> a támaszköz, W a próbatest szélessége, B a próbatest vastagsága

A négyponos R<sub>h4</sub> hajlítószilárdság:

$$R_{h3} = \frac{4F_{\max} L_s}{2BW^2}$$

A négypontos hajlítószilárdságra vonatkozó egyenlet abban az esetben alkalmazható, ha a nyomógörgők hatásvonala a támaszköz negyedére van a támaszgörgők hatásvonalától.

### 4.3 Young-modulusz mérése

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 ( $\varepsilon$ ) egyenesen arányos az őt létrehozó mechanikai feszültséggel ( $\sigma$ ), az arányossági tényező pedig éppen a rugalmassági modulus (E):

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

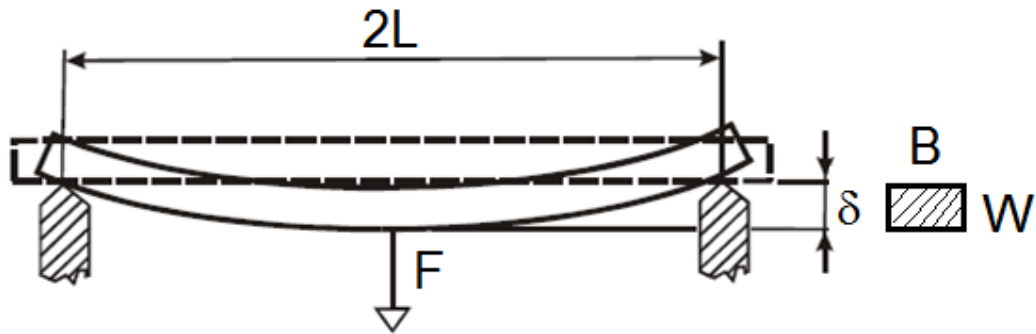
A leggyakrabban alkalmazott nyújtási kísérletek során a Young moduluszt a következő egyszerű összefüggéssel határozhatjuk meg:

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

Ahol E a Young modulus, F a mintára ható erő,  $A_0$  a minta eredeti keresztmetszete,  $\Delta L$  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 rúd alakú mintát két ponton szimmetrikusan alátámasztjuk, majd középen terhelést alkalmazunk, ahogy a 17. ábra mutatja. Az alkalmazott terhelés függvényében mérjük a minta elhajlásának mértékét.





17 ábra. Két oldalon alátámasztott, közepén terhelt rúd elhajlása

A hajlításos mérési eljárás esetében a Young modulust 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,  $\delta$  a minta elhajlásának mértéke a középpontban.

A Young modulus meghatározására egy másik lehetséges módszer az **ultrahangos vizsgálat**. E vizsgálat során egy ultrahang impulzust csatolunk be a minta egyik oldalán, majd mérjük ennek a minta ellentétes felületéről visszaverődött visszhangját. Az kibocsájtás és a visszhang detektálása között eltelt időből meghatározható az ultrahang sebessége a mintában, amelyet viszont összefüggésbe lehet hozni az anyag számos mechanikai tulajdonságával<sup>35</sup>, mint például a:

**Young modulus:**

$$E = \rho \cdot V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2) / (V_L^2 - V_T^2),$$

Ahol  $\rho$  az anyag sűrűsége,  $V_L$  és  $V_T$  pedig a longitudinális, illetve a nyíró irányú ultrahang terjedési sebessége.

Az ultrahangos vizsgálati módszer kevésbé pontos a hagyományos hajlító vizsgálatokhoz képest, ezért általában akkor alkalmazzuk, ha a vizsgált minta (kis) mérete vagy alakja nem teszi lehetővé a hagyományos módszer alkalmazását.

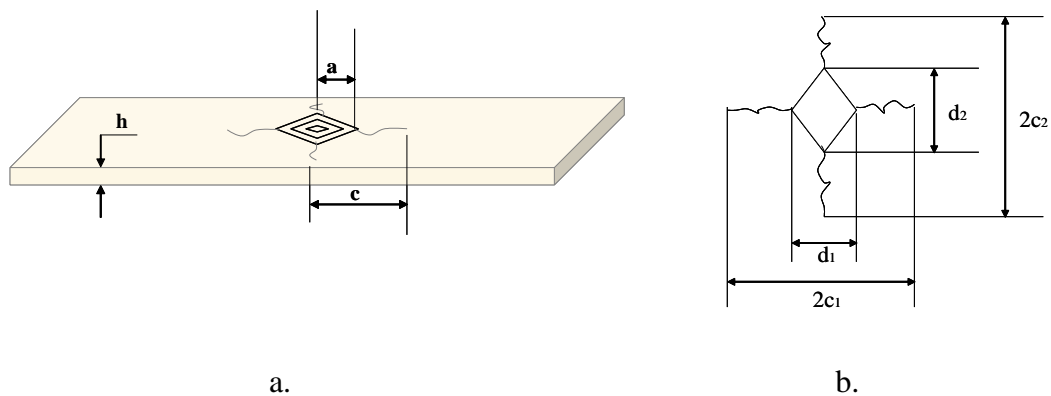
#### 4.4. Keménységmérés

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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák esetében mikro-Vickers eljárást alkalmaztuk az anyag keménységét a meghatározására. A módszer elve ugyanaz, mint a Vickers keménységmérés, eltérés csak az alkalmazott terhelőerők nagyságában van, mely esetünkben jellemzően 1-5N közé esik.

A mérés első lépéseként 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.

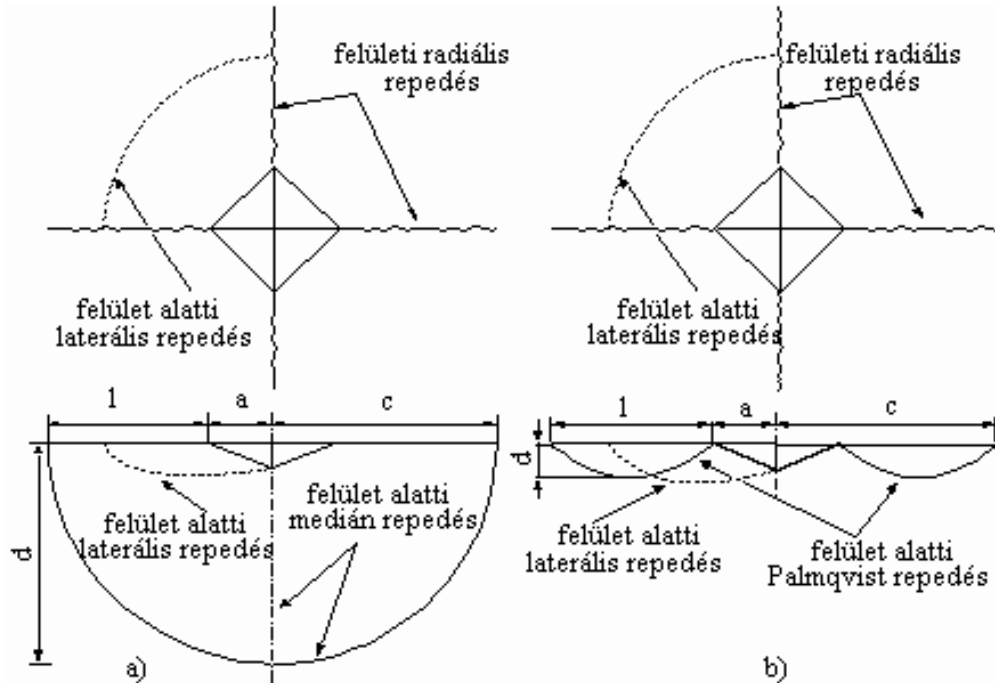


**18. ábra** Vickers lenyomat mérésének vázlata: a) a próbatest és a létrejött repedés geometriája b) a mért geometriai jellemzők<sup>36</sup>.

A létrejövő repedésrendszert kétféle modellel lehet jellemezni, attól függően, hogy milyen típusú kerámiát vizsgálunk:

- rideg kerámiákra a 19. a. ábra szerinti ún. „félpenny” repedéskép a jellemző (pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vagy üveg esetében)

- szívós kerámiákra a 19. b. ábrán látható „Palmqvist” típusú modellel írható le pontosabb a repedési rendszer (pl.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vagy  $\text{ZrO}_2$  esetében)



19. ábra. Repedéskép modellek kerámiák törési szívósságának meghatározásához a)

“felpenny” repedés modell; b) Palmqvist repedés modell

Esetünkben a mikro-Vickers keménységet egy KS Prüftechnik berendezés segítségével mértük, 10 Kp terhelés mellett, 10s-os mérési időegységekkel. A minták keménységét az alkalmazott terhelés és a lenyomat átlagos átmérőjének az ismeretében kapjuk:

A törési szívósságot a Niihara-képlet segítségével számoltuk ki<sup>37</sup>, amely Palmqvist típusú repedés ( $1,25 \leq c/a \leq 3,5$ ) esetén a következő összefüggést jelenti:

$$K_{IC} = 0,035 \cdot l^{-0,5} \cdot a \cdot H_v^{0,6} \cdot E^{0,4} \cdot \Phi^{-0,6}$$

Ahol  $l = (c - a)$  a repedés (Palmqvist) hossza,  $a$  lenyomat átlójának fele,  $H_v$  a mért Vickers-keménység érték,  $E$  a Young modulus,  $\Phi$ , pedig egy az anyagra jellemző állandó.

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.

#### **4.5 A kisszögű neutron-szórási módszer**

A SANS mérések során egy monokromatikus kollimált neutron nyalábot irányítunk a mintára, és detektáljuk a mintáról kis szögek alatt rugalmasan szóródó neutronok intenzitását a szórási szög függvényében. A módszer segítségével az anyagok szerkezete a nanométertől a mikrométerig terjedő skálán vizsgálható. A neutronok a mintában található atomok atommagjain szóródnak. Mivel a különböző anyagok esetében a szórási hatáskeresztmetszet (tulajdonképpen szóróhossz sűrűség) eltérő, a SANS észleli ezt a kontrasztot és így alkalmas a heterogén összetételű tartományok megkülönböztetésére. Ez a tulajdonság teszi különösen jól alkalmazhatóvá a kisszögű neutronszórást folyadékban oldott makromolekulák, kolloid részecskék, valamint polimer alapú nanokompozitok vizsgálatára. A mérés típusától, a berendezés paramétereitől, illetve a minta jellegétől függően meghatározható a szóró objektumok: alakja, orientáltsága, mérete, méreteloszlása, össz-felülete, illetve a szóró részecskék közti korreláció<sup>38</sup>. A kisszögű neutronszórási mérésekhez, úgynevezett hideg neutronokat használunk, amelyek hullámhossza tipikusan a 1 – 30 Å tartományba esik és ezáltal az 1 -100 nm mérettartományba eső inhomogenitások vizsgálatát teszik lehetővé. Ennél nagyobb objektumok vizsgálatára, úgynevezett ultra kisszögű neutronszórási berendezéseket alkalmaznak (USANS). Az USANS mérések esetében a fő problémát a kis

szórási intenzitás jelenti, ezért ilyen mérések csak különösen nagy hozamú neutronforrások segítségével valósíthatók meg (pl. szinkrotronoknál).

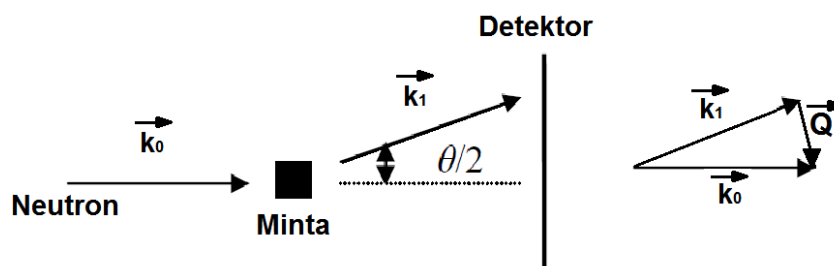
A SANS módszer legnagyobb előnye, hogy szemben a különböző mikroszkópos módszerekkel, a mintáról nem csak lokális, hanem a makroszkopikus méretű nyaláb ösztérfogatból származó információt ad. További nagy előnye a módszernek a roncsolás mentesség, valamint az, hogy nincs szükség különleges minta előkészítési eljárásokra.

Mágneses anyagok vizsgálata esetén fontos a mágneses szerkezetre való érzékenység a neutron magspinjével fellépő kölcsönhatás miatt. A neutronoknak e tulajdonságát az anyagok mágneses szerkezetének a vizsgálatára használják fel. A kisszögű műszerrel vizsgálható minták vastagsága korlátozott, anyagtól függően néhány mikrométertől néhány centiméterig terjed, a kapott információk pedig a vizsgált térfogatra vonatkozó átlagértékek. A mintaméret szempontjából fontos az anyagon való nagy áthatolóképesség. A mintavastagságnak határt általában a többszörös szórás és nem az anyagban való elnyelődés szab. Esetünkben a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiákból mm-es vagy az alatti vastagságú minták preparálása bizonyult a legmegfelelőbbnek.

A neutronszórási mérések során a neutronok az anyag inhomogenitásain - esetünkben a szén nanoszerkezeteken, vagy ezek által alkotott agglomerátumokon - szóródnak, így a detektorfelületen egy kétdimenziós, a mintára jellemző szórási intenzitás-eloszlást kapunk. Az azonos szögben szóródott majd összegzett intenzitások a szórásvektor függvényében kerülnek ábrázolásra általában log-log skálán:  $I=f(Q)$

A beeső illetve szóródott neutronok hullámszám vektorainak különbsége eredményezi a  $Q$  szórásvektort (20. ábra), amelynek nagysága a neutronok hullámhosszától valamint a szórási

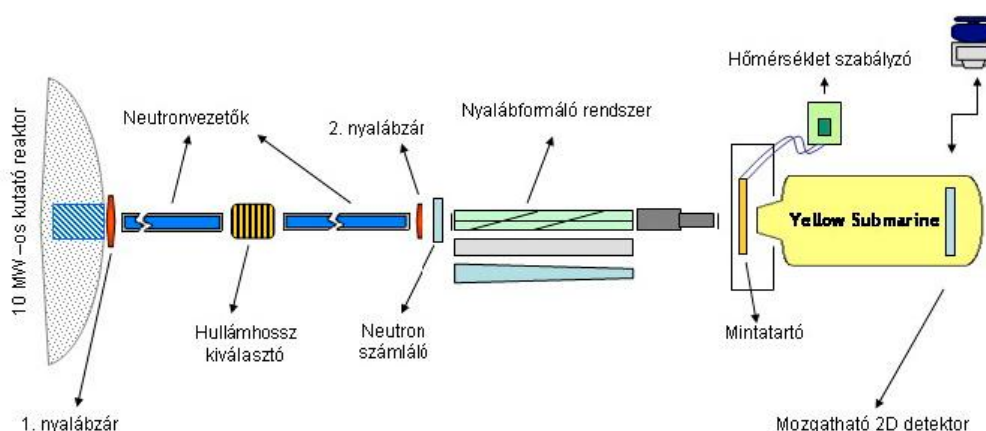
$$\text{szögtől függ } |\vec{Q}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2).$$



20. ábra A neutron szóródási folyamat sematikus ábrázolása

A neutronszerési méréseinket a Budapesti Kutatóreaktor Műszerközpontban (Budapest Neutron Centre) működő “Yellow Submarine”-nek elnevezett kisszögű berendezésen végeztük, amelynek elvi vázlata a 21. ábrán látható. A berendezés neutronforrása a KFKI-ban működő kutatóreaktor. A reaktorból kilépő neutronokat lassítani (hűteni kell), hogy a kisszögű mérések számára megfelelően nagy hullámhosszal rendelkezzenek. Erre a célra 17 K hőmérsékletű hidrogént használtunk.

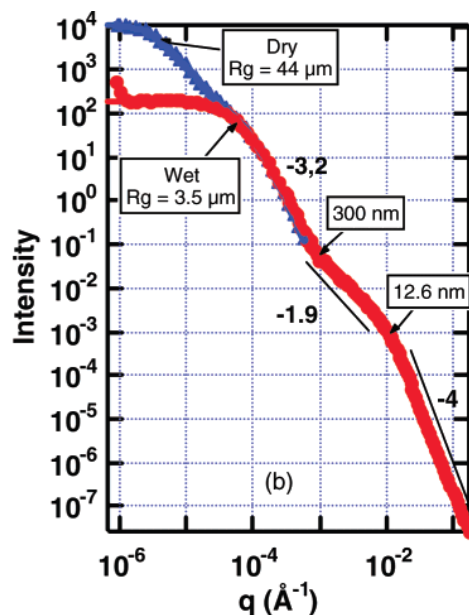
A mérést megelőzően, megválasztásra kerül a megfelelő hullámhossz, minta-detektor távolság és a nyálábkeresztmetszet. Kalibrációs mérések segítségével mérhető a háttérzaj, meghatározható a detektor pixelek egymáshoz viszonyított érzékenysége (homogéne szóró minta – pl. víz – segítségével kalibráljuk) illetve a minta transzmissziójának mérése, ami a mintán szóródás nélkül áthaladó neutronok hányadát jelenti.



21. ábra A budapesti „Yellow Submarine” kisszögű neutronszerési berendezés vázlata

A kisszögű neutronszerelési mérések értelmezésénél a mért  $I(Q)$  függvényt, illetve ennek különböző szakaszait hasonlítjuk össze elméleti modellrendszerre (pl. gömb, rúd, lemez geometriájú szóró centrumokra) számolt spektrumokkal. A kapott egyezés függvényében döntjük el, hogy a kiválasztott modell helyesen írja-e le a mintában található inhomogenitások szerkezetét.

Egy tipikus kisszögű szórás spektrum (a neutronokon kívül ide sorolható a kisszögű röntgen illetve a fényszórás is) a 22. ábrának megfelelően néz ki. Az intenzitás görbe egyes szakaszai hatványfüggvény szerint változnak (ezek az egyenes szakaszok a log-log skálán), amelyeket Porod tartományoknak nevezünk. Az egyenesek közötti átmeneti szakaszok, pedig az úgynevezett Guinier tartományok. A nanokompozitok morfológiájának (a nanoszerkezetek eloszlásának) meghatározásához elsősorban az egyenes szakaszok tartományából nyerhetünk információt.



**22. ábra** Tipikus kisszögű szórás spektrum (a konkrét esetben oldatból kicsapódó szilika-gömb agglomerátumokon). Jól megfigyelhető a különböző iránytényezőjű egyenes és az átmeneti szakaszok váltakozása<sup>39</sup>.

Az egyenes szakaszok (Porod-tartományok) esetében a szórás intenzitás szögfüggését a következő egyszerű összefüggéssel írhatjuk le:

$$I(Q) \propto BQ^{-d_m} \quad 1 < d_m < 3$$

Az egyenes szakaszok meredekségét jellemző  $d_m$  paraméter a szóró centrumok morfológiájával (tulajdonképpen dimenzionalitásával) hozható összefüggésbe.

Véletlenszerűen elhelyezkedő rúd alakú szóró centrumok esetében  $d_m = 1$  érték adódik, míg korong vagy lemez esetében  $d_m = 2$ . Háromdimenziós véletlenszerűen elhelyezkedő gömb alakú szóró centrumok esetében nem ilyen elegáns a megfeleltetés, ugyanis ekkor a  $d_m = 4$  érték írja le a kisszögű neutronszerzés intenzitásfüggését (ez utóbbit egyébként Porod törvényének is nevezik).

A fentiekből jól látható, hogy a SANS spektrumok segítségével gyakorlatilag ránézésre meg lehet különböztetni a rúd, korong (lemez) illetve gömb alakú szóró centrumokat egy adott homogén mátrixban. Más a helyzet azonban, ha a szórócentrumok nem ilyen szabályos alakúak (gondoljunk itt például egy szabálytalanul tekeredő nanocsőre), illetve ha a szóró centrumok nem egyenletesen oszlanak el a mintában, hanem például rendezetlen aggregátumokat alkotnak. Ebben az esetben a mért meredekség tört értékeket vesz fel, amit fraktáldimenzióknak is nevezünk. Az  $1.7 < d_m < 2.2$  közötti értékek tipikusan kinetikus növekedés folytán létrejövő rendezetlen rendszerekre jellemző, míg a 2 és 3 közötti értékek tipikusan egyedi nanoszerkezetekből összeálló rendezetlen aggregátumokra jellemzőek. Amint a 22. ábrán is látható három feletti iránytényezővel rendelkező egyenes szakaszok is előfordulnak, ezeket nem tudjuk értelmezni a fenti képlettel. Helyette a következő összefüggést használhatjuk<sup>39</sup>:

$$I(Q) \propto BQ^{-(6-d_s)} \quad 3 \leq d_s \leq 4$$

Azokat a szórócentrumokat, amelyek ezen egyenletekkel írhatók le felületi fraktáloknak nevezzük, míg az előző egyenlettel leírható objektumokat térfogati fraktáloknak.



Az ilyen három feletti irányítványozóval rendelkező szakaszokat általában rendezetlen, korrugált (gyűrött) felületeken szóródó neutronok hozzák létre.

## 5. Saját eredmények

### 5.1 Szén nanoszerkezetekkel erősített szilícium-nitrid alapú kerámiák előállítása

Ebben a fejezetben röviden bemutatom a továbbiakban vizsgált  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú nanokompozit minták előállítását. A mintáink összetétele: 90%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , illetve ezen arányok megtartása mellett a szén-nanoszerkezetek mennyisége 1, illetve 3 tömegszázalék volt. Annak érdekében, hogy az anyag a lehető legtisztább állapotában kerüljön a szinterelés fázisába, az előbb felsorolt kiinduló porok keverése „tisztaszobában” történt. Az őrlést egy nagy hatékonyságú attritor malomban végeztük (23. ábra) 3-tól 5 óra időtartamig terjedő őrlési idővel, 4000 ford/perc-es fordulatszámom. Az őrléshez a porkeveréket desztillált vízzel keverve egy  $\text{ZrO}_2$  golyókat tartalmazó  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kehelybe helyezük.



23. ábra Union Process, típusú attritor malom.

A porkeverék szemcseméretét az őrlési eljárás során 1  $\mu\text{m}$ -ról, tipikusan 300 nm-ig sikerült csökkentenünk. Az őrlési eljárás a szemcseméret csökkentésén túl a minták homogenizálását és a szén nanoszerkezetek egyenletes eloszlását is biztosítani hivatott.

Az őrlést követően létrejött masszát elektromos főzőlapon hevítjük, hogy elpárologjon a hozzáadott folyadék. Ezt követően finom szövésű (mikronos) szitán átszítaljuk. A továbbiakban préseléssel alakítjuk ki a próbatestek alakját. Ebben a lépésben a porkeverékhez polietilén-glikolt (PEG) adunk. A felületaktív anyag elősegíti a szemcsék jobb tapadását a hideg sajtoláskor. Az alkalmazott sajtoló berendezés a 24. ábrán látható.



**24. ábra** Az alkalmazott sajtoló berendezés (szárazprés)

A következő lépés a felületaktív anyag (PEG) eltávolítása, amely 500°C-ra való hevítéssel történik egy kemencében. Az így előkészített mintákon kerül sor a szinterelési eljárásra.

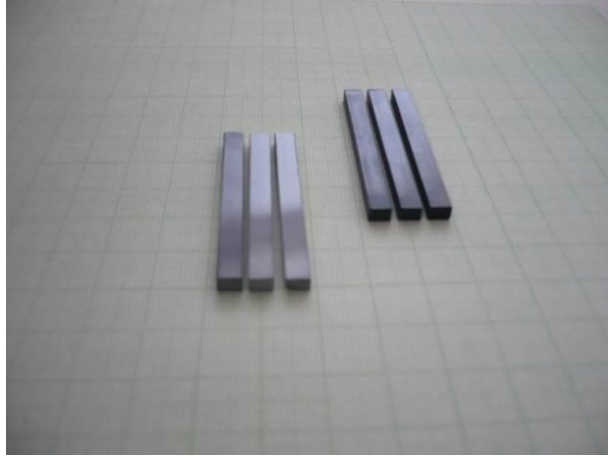
A szinterelést a HIP (Abra típusú) berendezésben végeztük, amely a 25. ábrán látható.



**25. ábra** ABRA típusú szinterelő berendezés

A szintereléshez a mintáinkat bór-nitrid porágyba helyezzük el, amely biztosítja a megfelelő gáztér kialakulását a minták körül. A hevítés vákuumban történik. Amikor elérjük a 900°C-os hőmérsékletet egy  $\text{SiO}_2$  réteg képződik a minták felületén, amely 1100°C gázfázisúvá alakul. 1350 fokon a hozzáadott szinterelési adalékokból ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) létrejön egy a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  szemcséket összekötő üvegfázis. Ezt követően a hőmérsékletet lassan emeljük 1700 C-ig, majd a mintákat nyomás alá helyezzük (20 MPa – 200 MPa). Ilyen körülmények között állnak be az anyag mikroszerkezetében a kívánt változások. Hogy a szén nanoszerkezeteket tartalmazó minták esetében biztosítsuk az egyforma gázkörnyezetet a mérésekben felhasznált mintákat minden oldalról egy-egy sor 4% széntartalmú mintával vettük körül, amelyeket a továbbiakban nem használtunk fel.

A szinterelést követően a felületmegmunkáló eljárások következnek, amely során különböző szemcseméretű gyémánt csiszolóporral simára csiszoljuk a minták felületét. Ez egyrészt a minták végleges méreteinek pontos kialakításához szükséges, másrészt megakadályozza, hogy a véletlenszerűen előforduló felületi sérülések, karcok jelentősen befolyásolják a mintákon mért mechanikai tulajdonágokat. Az elkészült minták a 26. ábrán láthatók.



**26. ábra** A kész  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /szén nanocső minták

## **5.2. Az őrlési idő hatása a szén nanocsövekkel adalékolt szilícium-nitrid kerámiák mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira**

A kerámia alapú nanokompozitok előállítási folyamatának egyik fontos lépése a kiinduló porkeverék őrlése. Az őrlés kettős célt szolgál, egyrészt kialakítjuk vele a megfelelő kiinduló szemcseméretet a szinterelési folyamathoz, másrészt az őrlés során biztosítjuk a szén nanoszerkezetek minél egyenletesebb elosztatását előbb a porkeverékben, majd a szinterelt minták térfogatában. A cél a minél egyenletesebb és nagyobb fokú diszpergálás. Jól ismert, hogy a kompozitokban jelenlévő nanoszerkezetek agglomerációra hajlamosak, azaz néhány tíz nanométertől akár mikronos méretig terjedő csomókba állnak össze, ami az előállított nanokompozit mechanikai és elektromos tulajdonságait jelentős mértékben rontja. Ezért a gyártási folyamatunk optimalizálása érdekében az egyik legfontosabb szempont volt, hogy a szén nanoszerkezeteket minél egyenletesebben oszlassuk el a kerámia mátrixban. Polimer alapú szén nanocső kompozitok esetében a hatékony elosztatás a polimer folyékony fázisában történik, amely sokkal egyszerűbben kivitelezhető feladat, mint egy szilárd porkeverékben<sup>40</sup>.

Ez utóbbi esetben a diszperzió javítására az egyik legkézenfekvőbb módszernek ígérkezett, a kiinduló porkeverék és az erősítő fázis együttes őrlésének az optimalizálása.

Számos eredmény támasztja alá, hogy az őrlési idő és atmoszféra, valamint a malom típusának megfelelő megválasztásával meghatározó módon befolyásolhatjuk a kiindulási porkeverék morfológiáját és mikroszerkezetét<sup>41 42 43</sup> ezáltal a szinterelés után kialakuló nanokompozitok tulajdonságait<sup>44</sup>. Ebből kiindulva vizsgáltuk az őrlési idő hatását, különböző szinterelési módszerekkel előállított, szén-nanocsövekkel erősített szilícium-nitrid kerámiák mechanikai tulajdonságaira nézve.

Annak érdekében, hogy a szerkezet és tulajdonságok közötti összefüggést megértsük, úgy a kiindulási porkeveréken, mint a szinterelt mintákon pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és röntgen diffrakciós (XRD) vizsgálatokat végeztünk a kiinduló és végső szerkezet

korrelációjának feltárására. A különböző őrlési idővel készült és különböző szinterelési eljárásnak alávetett minták mechanikai tulajdonságait három- illetve négyponos hajlítószilárdság vizsgálatokkal jellemeztük.

A minták összetételét, valamint az előállítás alapvető paramétereit az 1 -es táblázat tartalmazza.

Minták	CNT adalék (%)	Őrlési idő (h)	Szinterelési nyomás (MPa)	Látszólagos sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )
GPS-1	3	1	2	2,813
GPS-3	3	3	2	2,825
GPS-5	3	5	2	2,983
HIP-1	3	1	20	3,092
HIP-3	3	3	20	3,171
HIP-5	3	5	20	3,330

**1. Táblázat.** Szinterelt minták összetétele, előállítási körülményei és látszólagos sűrűségük.

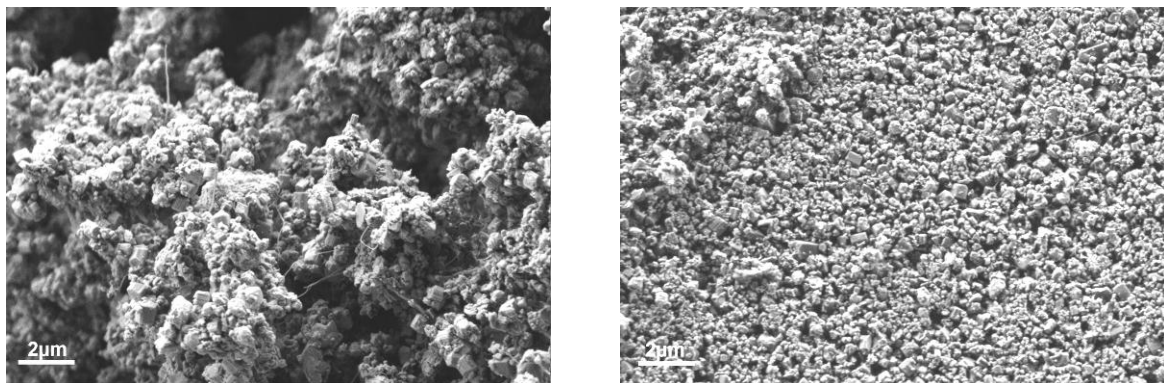
A mintáink előállításában a következő anyagokat használtam fel: alapanyag: 90 t%  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Ube, SN-ESP); szinterelési adalékok: 4 t%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alcoa, A16) és 6 t%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (H.C. Starck, grade C). A porkeveréket CVD módszerrel előállított a többfalú szén nanocsövekkel együtt<sup>45</sup>, desztillált víz hozzáadásával egy nagy hatékonyságú attritor malomban (Union Process, type 01-HD/HDDM) őröltük 4000 ford/perc fordulatszámmon.

A végső nanokompozitok előállítására két különböző szinterelési eljárást alkalmaztam: (1) *meleg izosztatikus préselést* (ABRA típus HIP), nagy tisztaságú nitrogén atmoszférában, 1700° C - on, 20MPa nyomáson, 3 órás szinterelési idővel.

(2) *gáznyomású szinterelés* (GPS), hasonló szinterelési paraméterekkel, mint a HIP esetében, de csak 2MPa nyomáson,  $\emptyset$  hőntartással.

Az előállított minták méretei: 3.5 mm x 5 mm x 50 mm, sűrűségüket Archimedesi módszer segítségével határoztam meg.

Az őrlési idő hatására irányuló vizsgálatok első lépéseként a különböző ideig őrlött, 3 t% szén-nanocsöveket tartalmazó porkeverékek morfológiáját tanulmányoztuk, LEO 1540 XB típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (27. ábra).



a.

b.

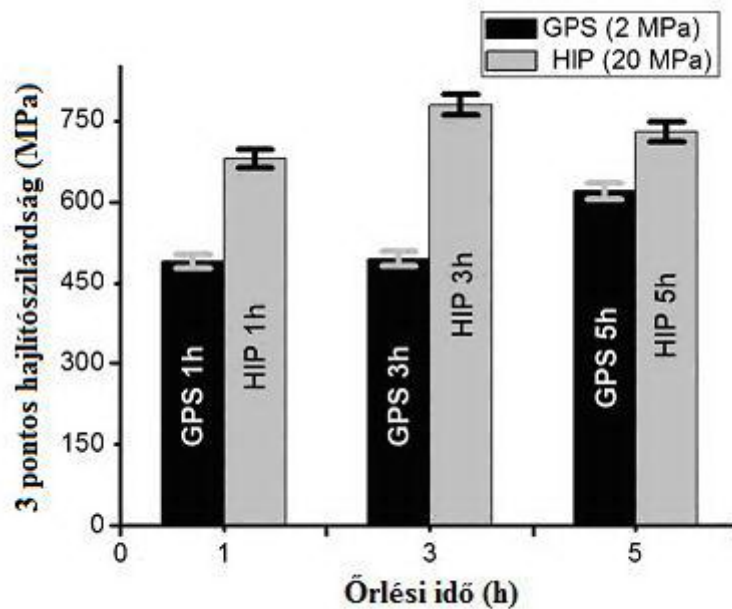
**27. ábra** *Különböző őrlési idővel előállított porkeverékről készült pásztázó elektronmikroszkópiás felvétel: (a) 1 h és (b) 5 h őrlési idő.*

Amint azt a 27. a. és b. ábrán látható SEM felvételek is jól példázzák, az őrlési idő megválasztásával, jelentősen befolyásolni tudjuk a szinterelésre kerülő porkeverék kiinduló szemcseméretet. A várakozásoknak megfelelően hosszabb őrlési idő kisebb szemcseméretet eredményez.

Az őrlési idő hatásának megértésére, három különböző őrlési idővel előállított porkeveréket vizsgáltunk, egy-, három-, illetve öt órás őrlésnek alávetve. Ezekből a keverékekből a fentebb részletezett két különböző nyomású szinterelési eljárás segítségével hat különböző típusú mintát állítottunk elő.



Az így előállított minták mechanikai tulajdonságainak meghatározására hárompontos hajlítószilárdsági méréseket végeztem. A kapott mechanikai paramétereket az őrlési idő függvényében ábrázoltam a 28. ábrán.

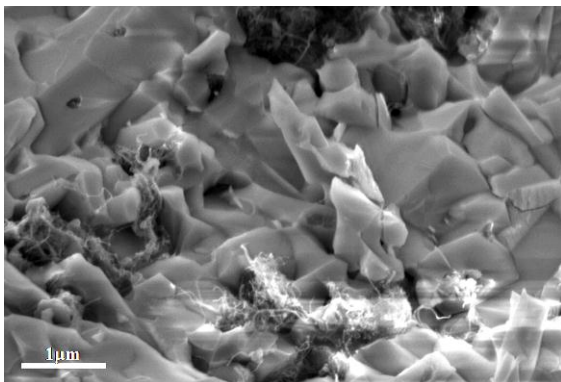


**28. ábra** Különböző szinterelési nyomásokkal előállított nanokompozitok három pontos hajlítószilárdság értékei az őrlési idő függvényében.

Az alapvetően észlelt tendencia, hogy az őrlési idő növelésével a nanokompozitok három pontos hajlítószilárdság értékei javíthatók. Ez tulajdonképpen megfelel az elvárásoknak, hiszen az őrlési idő növelésével egyrészt javul a szén nanoszerkezetek diszperziója, másrészt a kisebb kiinduló szemcseméret miatt jobban besűrűsödnek a minták a szinterelés folyamán, amint azt az 1-es táblázatban feltüntetett sűrűség értékek is mutatják. Ugyanakkor részletesebben megvizsgálva a kép ennél árnyaltabb, ugyanis a mechanikai tulajdonságok alakulása az őrlési idővel egyértelműen függ a szinterelési folyamattól (nyomástól). A 20 MPa-on szinterelt minták esetében a kezdeti növekedés (1h → 3h) után az ötórás őrléssel készült minták már a mechanikai tulajdonságok degradációját mutatják. Ezzel

szemben a 2 MPa-on előállított minták pontosan a (3h → 5h) tartományban mutatja a hajlítószilárdság legjelentősebb javulását.

A szinterelt minták töretfelületeit megvizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkóppal. A 29. ábrán a két különböző szinterelési eljárással készített egyaránt három órás őrlésnek alávetett minták mikroszerkezetét látjuk. Jól látható, hogy a nanocsövek mindkét esetben megtalálhatók a szinterelt mintákban is, tehát sikerült megőrizni őket az előállítási folyamat során. A nanocsövek bizonyos mértékű agglomerációja is megfigyelhető<sup>46</sup>. A SEM vizsgálatok alapján a különböző minták mikroszerkezete eltéréseket mutat, azonban ezek az összehasonlítások csak kvalitatív jellegűek, amelyek alapján nem tudjuk egyértelműen eldönteni a hajlítószilárdságok közötti különbségek, milyen tényezőnek tudható be.



a.

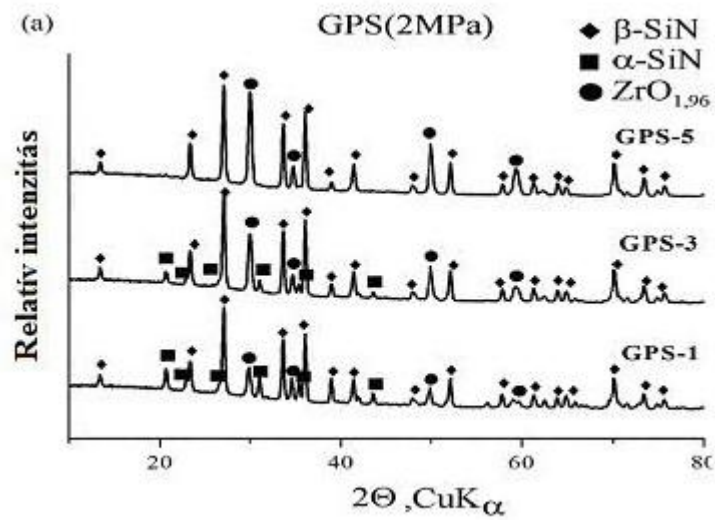


b.

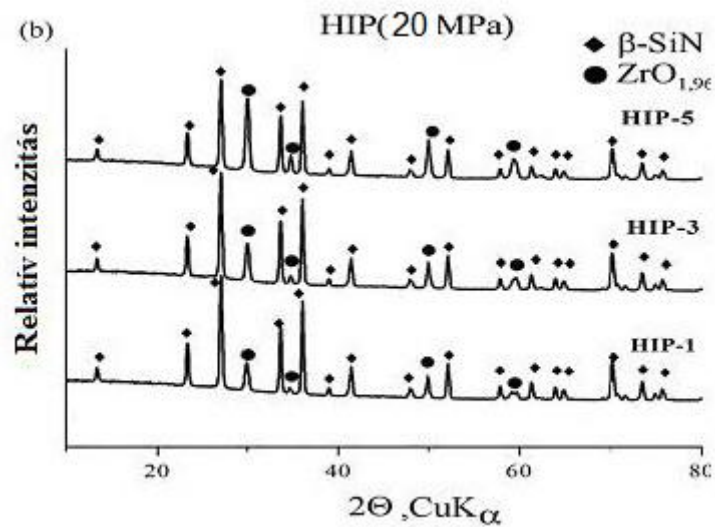
**29. ábra** Különböző szinterelési nyomáson előállított minták töretfelületéről készült pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek: 2 MPa (a) és 20 MPa (b).

Hogy megértsük a mintáink mechanikai viselkedésének szerkezeti eredetét, kiegészítő vizsgálati módszereket kellett alkalmaznunk. Ennek érdekében röntgen diffrakciós mérések segítségével vizsgáltuk a szinterelt minták fázisösszetételét, az őrlési idő és a szinterelési paraméterek függvényében (30. ábra).

A röntgen diffraktogrammból jól látható, hogy a két különböző nyomáson szinterelt nanokompozitok fázisösszetétele jelentősen eltér.



a.



b.

**30. ábra** 3 t% szén-nanocsövet tartalmazó, GPS (a) és HIP (b) módszerrel előállított kompozit anyagok röntgendiffrakciós felvételei.

A 20 MPa nyomású szinterelés eredményeként a kerámia mátrix az őrlési időtől függetlenül szinte kizárólag  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> szemcsékből áll a szinterelés után. A 2 MPa nyomáson

előállított minta esetében az egy és a három órás őrléssel előállított minta az  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  és a  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  keverékét tartalmazza, míg az öt órás őrléssel készült minta itt is tiszta  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  -ből álló végső mátrixot eredményez. Ezek az eredményekből rámutatnak, hogy az őrlési idő jelentősen befolyásolhatja a szinterelés folyamán a mátrix anyagában végbemenő fázisátalakulási folyamatokat.

A röntgen diffrakciós eredmények ismeretében már felállítható egy konzisztens kép az előállított minták mechanikai tulajdonságainak megértésére.

A 20 MPa-on szinterelt minták esetében, a kerámia mátrix fázisösszetétele nem játszik szerepet a három pontos hajlítószilárdsági értékek változásában, ugyanis itt az őrlési időtől függetlenül a  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  átalakulás teljes mértékben végbemegy. Ebben az esetben a kezdeti javulást a szén nanoszerkezetek magasabb fokú eloszlása valamint a mátrix sűrűségének növekedése okozza a megnövelt őrlési idővel. Az öt óráig őrlött minta esetében a kerámia mátrix sűrűsége tovább javul ezért a mechanikai tulajdonságok enyhe visszaesését a szén nanocső fázisnak tulajdoníthatjuk. Ismert, hogy a hosszú őrlési idő alatt a szén nanocsövek szerkezete jelentős mértékben roncsolódhat, illetve átlagos hosszuk csökkenhet. A szén nanoszerkezetek roncsolódásának egy bizonyos foka után ez a hatás a nanokompozit mechanikai tulajdonságainak a romlásához vezet. A pásztázó elektronmikroszkópiás felvételekkel a mintáinkon elérhető felbontás nem volt elegendő, hogy a nanocsövek falának szerkezetét és roncsolódásának mértékét direkt módon feltárjuk, ám az irodalomban megtalálható számos célzott vizsgálat ezt támasztja alá <sup>40, 47, 48</sup>

A 2 MPa nyomáson szinterelt minták esetében a mechanikai tulajdonságok lényeges javulása a (3h  $\rightarrow$  5h) szakaszban azzal magyarázható, hogy a szén nanocsövek roncsolódásából eredő negatív hatást felülírja a kerámia mátrix hajlítószilárdságának javulása, azáltal, hogy ebben a tartományban megy végbe az alfa  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow$  béta  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázisátalakulás.

A kapott eredményein azt mutatják, hogy az őrlési idő megválasztása a szemcseméretre illetve a diszperzió fokára (és a nanocsövek szerkezetére) gyakorolt hatásán kívül, befolyásolja a szinterelés kinetikáját is (a mátrix anyagának fázisátalakulását), és ez a szinterelés paramétereitől függően fontos szerepet játszhat a végső mechanikai tulajdonságok kialakításában.

Az őrlési idő hatását vizsgálva a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  többfalú szén nanocső nanokompozitok esetében bebizonyítottuk, hogy az őrlési idő megfelelő megválasztásával az előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságai jelentősen javíthatók. Ennek elsődleges okai egyrészt a nagyobb végleges sűrűség (a kiinduló anyag kisebb szemcseméretének köszönhetően), másrészt az őrlési idő optimális megválasztásával úgy tudjuk javítani a nanocsövek eloszlását, hogy ez a hatás még dominál a csövek szerkezetének degradációjából eredő negatív hatás felett.

Röntgen diffrakciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrix fázisátalakulása ( $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) alacsony szinterelési nyomáson (2MPa) függ az őrlési időtől (azaz a szemcsemérettől), míg magas nyomáson (20MPa) mindhárom alkalmazott őrlési időre végbemegy (30. ábra).

A  $\text{Si}_3\text{N}_3$  többfalú szén nanocső kompozitok esetében a legjobb eredményeket a 20 MPa-on szinterelt három órás őrlési idővel előállított mintákon értük el. A magas nyomású szinterelés biztosította a mátrix teljes fázisátalakulását, míg az őrlési idő optimális megválasztása megfelelő végleges sűrűséget és jó nanocső-eloszlást eredményezett, ugyanakkor megőrizte a szén nanocsövek szerkezetét és jó mechanikai tulajdonságait.

### **5.3. A szinterelési módszer hatása a különböző szén nanoszerkezetekkel erősített $\text{Si}_3\text{N}_4$ alapú kompozitok mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira**

A kerámia alapú nanokompozitok a szinterelési folyamat során rendkívül magas hőmérsékleteknek vannak kitéve. Normális körülmények között a szén nanoszerkezetek nem képesek roncsolódás nélkül elviselni ilyen magas hőmérsékleteket. Az előállítás során alkalmazott vákuum vagy nagy tisztaságú védőgáz és az előállítási folyamat optimalizálásával sikerül a szén nanoszerkezeteket megőrizni a szinterelt mintában, annak érdekében azonban, hogy ezek szerkezete minél kevésbé károsodjon, célszerű minél rövidebb ideig kitenni őket magas hőmérsékletnek.

Az általunk tradicionálisan használt előállítási módszerek (meleg izosztatikus préselés –HIP, illetve gáznyomású préselés GPS) során tipikusan több óráig tartjuk a mintát magas hőmérsékleten a mátrix megfelelő végső szerkezetének kialakítására. A szén nanocsövek esetében, egyértelmű jelek utalnak arra, hogy a hosszú ideig alkalmazott magas hőmérsékletek és nyomás a nanocsövek minőségének romlásához vezetnek<sup>5,47</sup>.

A fenti problémára megoldást jelenthet a plazma generált szinterelési technika (Spark Plasma Sintering - SPS), amely lehetővé teszi a kerámia alapú nanokompozitok alacsonyabb hőmérsékleten történő és jelentősen rövidebb ideig tartó szinterelését.

Ezt a módszert sikeresen alkalmazzák a kerámiák széles körében (oxidok, nitridek, karbidok és ezek kompozitjai)<sup>49, 50, 51</sup>, ahol a gyors beszinterelés elérhető célnak bizonyult<sup>52, 53</sup>.

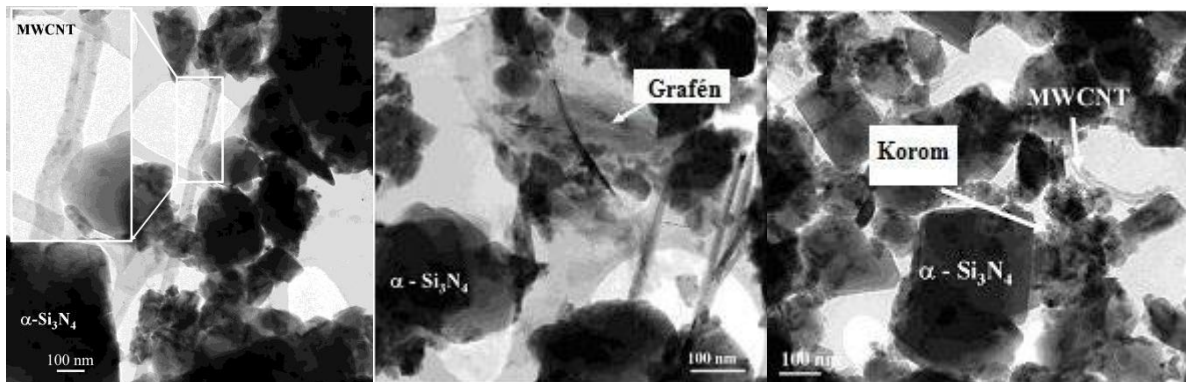
Az SPS módszer hasonló a hagyományos, meleg izosztatikus préseléses módszerhez, ahol a grafit mintatartóba helyezett kiinduló porkeveréket uniaxiális nyomással terheljük. A külső fűtőforrást itt azonban a mintatartón és a mintán is átfolyó elektromos áram helyettesíti, ami néhány ezer amper erősséget is elérhet. Az SPS szinterelési folyamat során a mintatartón keresztül folyó áram tulajdonképpen egy rezisztív fűtést biztosít, míg a mintán keresztül folyó áram elektromos kisüléseket, ívet, illetve plazmát hoz létre a kerámia szemcsék között,

amelyek biztosítják a gyors szinterelődést. E kisülések és ívek segítségével, a beszinterelődés alig néhány perc alatt megtörténik számottevő szemcsenövekedés nélkül <sup>53</sup>.

Ebben a fejezetben összehasonlítom a plazma generált szinterelési módszert a konvencionális meleg izosztatikus szinterelési módszerrel, az előállított Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/szén-nanoszerkezetek kompozitok mechanikai tulajdonságainak szemszögéből.

A szilícium-nitrid porkeveréket az 5.2.2 fejezetben tárgyalt folyamat alapján állítottuk elő, azzal a különbséggel, hogy most az egy- illetve többfalú szén-nanocsövek mellett, néhány rétegű grafittal (GR) és nanoszemcsés korommal (CB) adalékolt nanokompozitokat is előállítottunk és vizsgáltunk.

Az őrlés után a porkeverékek összetételét transzmissziós elektronmikroszkóppal (Philips CM-20, 200 kV) vizsgáltuk meg. A nagy teljesítményű attritor malmos őrlés után, a kerámia porkeverék tipikusan 200 nm körüli kristallitokból áll, ahogy azt a 31. ábra TEM felvételein is láthatjuk.



a.

b.

c.

**31. ábra** A kiinduló porkeverékben található szén nanoszerkezetek eloszlását vizsgáló transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek a) MWCNTs, b) grafén (GR) c) 2 t% többfalú szénnanocső (MWCNTs) és 1 t% korom (CB).

Az elektron diffrakciós (EDS) minta összetétel vizsgálatok folyamán a mintavétel két, egymástól különálló helyről történt, többfalú nanocsöveket tartalmazó anyagból; a vizsgálat eredményei az 1. táblázatban vannak feltüntetve.

Kémiai elem	3 t% MWCNT		3 t% néhány rétegű grafén		2 t% MWCNT + 1 t% korom	
	1. pozíció	2. pozíció	1. pozíció	2. pozíció	1. pozíció	2. pozíció
Si (at.%)	46.54	60.62	42.61	56.90	59.47	37.71
N (at.%)	18.44	21.38	12.35	17.24	21.27	18.67
O (at.%)	6.99	11.78	7.24	11.81	11.39	8.39
Al (at.%)	2.92	3.81	2.52	6.22	4.88	2.35
Y (at.%)	0.84	0.57	2.23	2.45	1.16	0.87
Zr (at.%)	2.24	1.85	2.45	3.06	1.83	1.56

**2. Táblázat** A kiinduló porkeverék elektron diffrakciós összetétel vizsgálatának eredményei.

Az észlelt ZrO<sub>2</sub> szennyeződés az attritor malmos őrlés következménye, ahol Zr golyókat használunk az őrléshez. Mivel a TEM mérésekhez alkalmazott mérőrács szénhártya található, a mintában található szén mennyiségét ezekből a mérésekből nem tudtuk megbízható módon meghatározni.

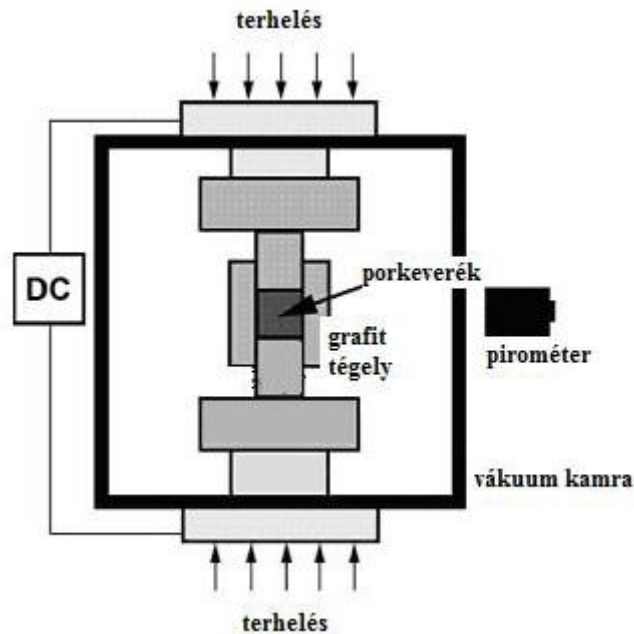
A nanokompozitokat a következő eljárásokkal készítettük:

**1. Meleg izosztatikus prézelés esetén (HIP - ABRA típus)** a porkeverék egy óras etanolos fürdőben ultrahangos kezelést kapott. Felületaktív anyagként polietilénlikolt (PEG) alkalmaztunk, az anyag egy 150 µm-es szitán volt átszítva; "zöld mintákat" pedig 220Pa száraz nyomással állítottunk elő. A minták 400 fokon lettek oxidálva a felületaktív anyag eltávolítása végett. A meleg prézelést (HIP) 1700°C-on alkalmaztuk, nagy tisztaságú nitrogénben, BN porágyon, 220MPa nyomáson, 3 óras szinterelési idővel.

A fűtés sebessége nem haladta meg a 25 °C/perc sebességet. A szinterelt minták méretei: 3.5 mm x 5 mm x 50 mm.



**2. Plazma generált szinterelési módszer (SPS- Sumitomo Coal Mining berendezés).** A porkeverék egy henger alakú grafittartóba lett helyezve, melynek belső átmérője 10mm. A hevítés impulzus üzemmódú egyenárammal történt, amely 100°C/perc fűtési sebességet biztosított. Amikor a hőmérséklet eléri a 600°C- egy, a mintatartó felületére fókuszált, optikai pirométer segítségével mérjük és ennek megfelelően szabályoztuk azt.

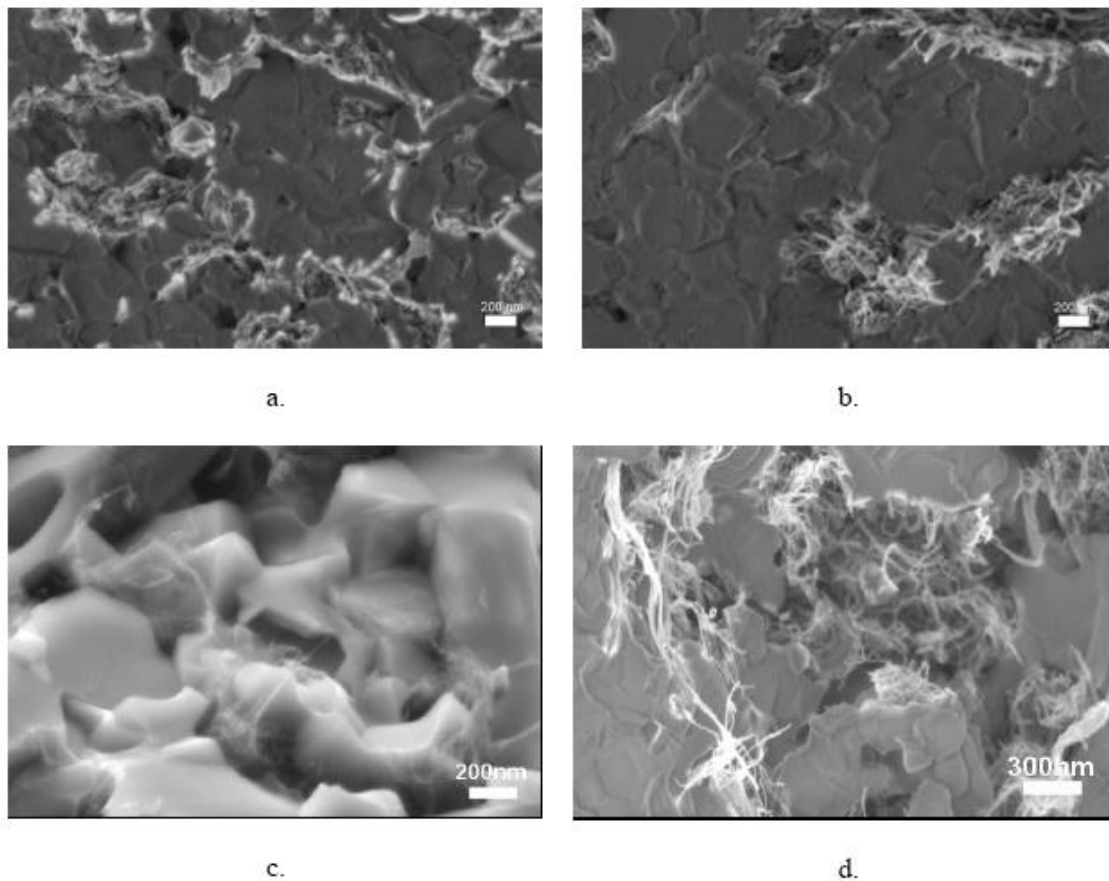


**32. ábra** SPS berendezés vázlatos rajza

A szinterelési ciklus teljes időtartama alatt 50-100MPa uniaxiális nyomást alkalmaztunk. A szinterelési folyamat tipikusan 3-5 percig tartott 650-1000°C közötti hőmérsékleten. A szinterelés bejezésével a mintát 400°C/perc sebességgel hűtöttük le. Az így előállított minták korong alakúak, méretei pedig: 10 mm x 5 mm (átmérő x vastagság).

Annak érdekében, hogy a szinterelt nanokompozitok morfológiáját vizsgáljuk, a minták töretfelületről pásztázó elektronmikroszkópiás (LEO 1540 XB FESEM) felvételeket készítettünk. Reprezentatív felvételek a 33. ábrán láthatók.

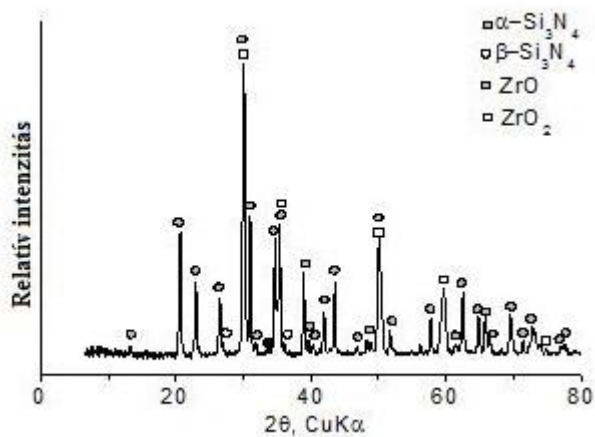
Ahogy az a felvételeken megfigyelhető, a szén nanocsövek úgy a HIP mint az SPS módszert követően megőrződtek a mátrixban.



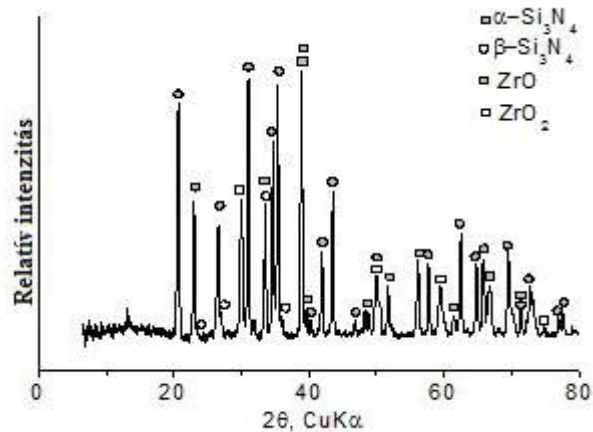
**33. ábra** 3% egyfalú (a, c) és 3% többfalú szén nanocsövet (b, d) tartalmazó  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokompozitok töretfelületéről készült SEM felvételek, melyek SPS (a, b) és HIP (c, d) szinterelési módszerekkel állítottunk elő.

A SEM felvételeken felfedezhetők ugyan különbségek a két szinterelési módszerrel előállított minták mikroszerkezetében, de ezek nem szolgáltatnak kvantitatív információkat.

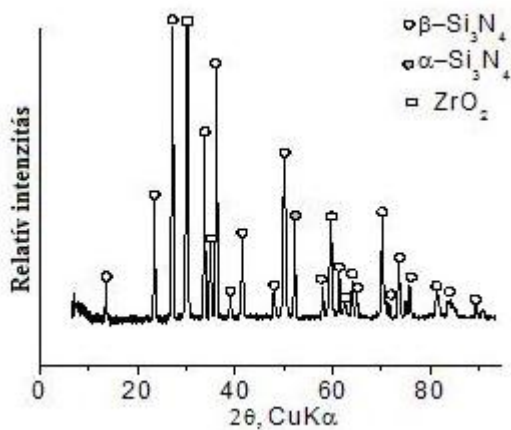
A különbség jobb megértése érdekében a különböző szinterelési módszerekkel előállított minták fázisösszetételét röntgen diffrakciós mérésekkel (Philips PW 1050) vizsgálatuk. Az eredmények az 34. ábrán láthatók.



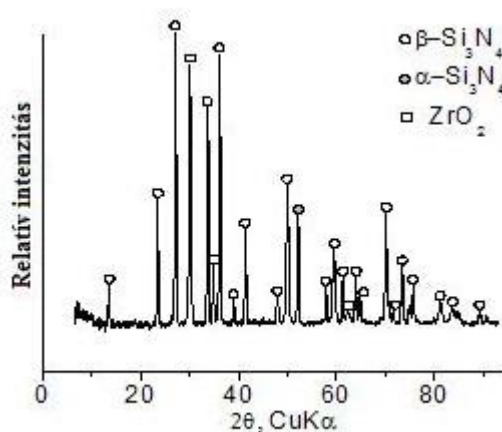
a.



b.



c.



d.

**34. ábra** 3% SWCNT és 3% MWCNT tartalmazó nanokompozitok röntgen diffraktogramjai, melyek SPS (a,b) és HIP (c,d) szinterelési módszerekkel előállított minták..

Megfigyelhető, hogy a HIP módszerrel előállított minták esetében a szinterelés után a nanokompozit többnyire  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázisból áll, ezzel ellentétben az SPS módszerrel szinterelt mintákat túlnyomó részben  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fázis alkotja, miközben  $\beta$  fázis elenyésző mennyiségben van jelen.

Annak érdekében, hogy a két különböző eljárással szinterelt minták mechanikai tulajdonságait összehasonlítsuk, rugalmassági modulus, keménység, valamint szívóssági méréseket végeztem. A HIP minták esetében a rugalmassági moduluszt a szokásos hajlítóvizsgálattal mértük, míg az SPS minták esetében ultrahangos módszert alkalmaztunk<sup>54</sup>, ugyanis az SPS minták mérete és geometriája nem tette lehetővé a hajlítóvizsgálatokat.

A minták Vickers típusú keménységét HV10 KS Prüftechnik típusú műszeren mértem, 10 KP terhelés mellett, 10s időtartamon. A szívósság a Niihara-féle képlet alkalmazásával lett kiszámolva<sup>55</sup>.

A mechanikai mérések eredményeit a 3. táblázatban összesítem.

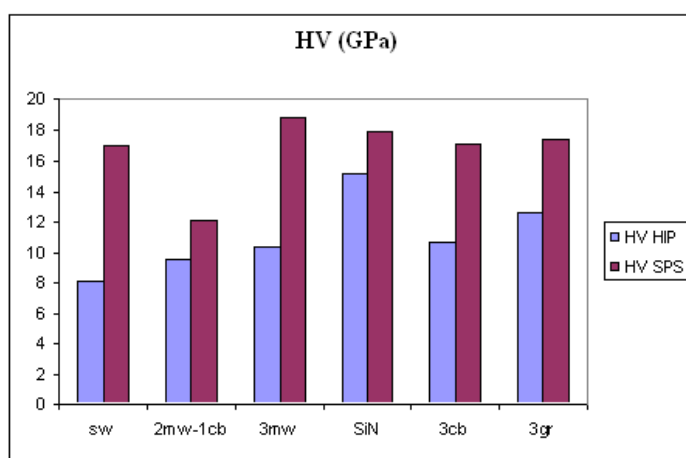
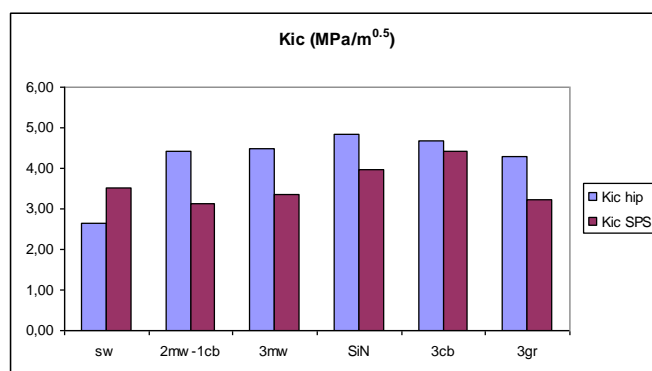
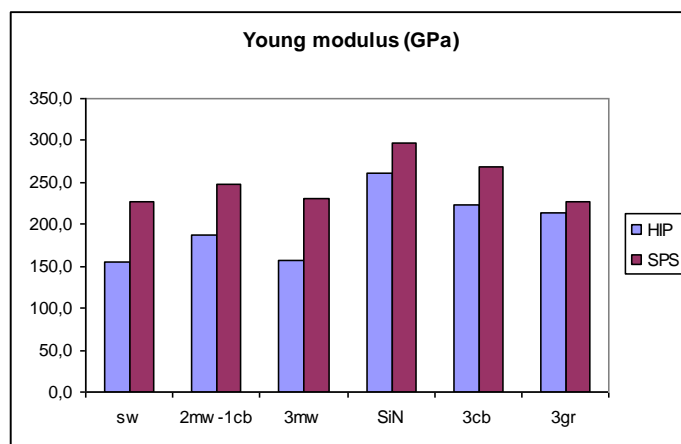
		HIP			SPS		
Minta	Összetétel	Young mod. (GPa)	Kic (MPa/m <sup>0.5</sup> )	HV (GPa)	Young mod. (GPa)	Kic (MPa/m <sup>0.5</sup> )	HV (GPa)
1	3%MW	157.66	4.5	10.41	231.74	3.35	18.73
2	2%MW-1%CB	187.66	4.43	9.57	247.50	3.12	12.15
3	3%SW	155.7	2.65	8.12	226.14	3.51	16.97
4	3%GR	214	4.29	12.6	227.37	3.24	17.37
5	3%CB	223	4.67	10.66	268.87	4.41	17.09
6	100%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	261.33	4.84	15.17	297.1	3.97	17.89

### **3. Táblázat** Különböző szinterelési eljárásokkal készített minták mechanikai tulajdonságai.

A különböző szén adalékokkal erősített szilícium-nitrid nanokompozitok mechanikai értékeit a grafikusán a 35. ábrán ábrázoltam. Jól látható, hogy az SPS módszerrel előállított anyagok rugalmassági modulus értékei 10% - 20%-al magasabbak a HIP mintákkal szemben.

Ugyanakkor a HIP módszerrel szinterelt mintáink (az egyfalú szén-nanocsöves minták kivételével) nagyobb szívósságot mutattak az SPS mintákkal szemben, ahogy azt a 35. ábra középső grafikonján is láthatjuk.

A legszámottevőbb relatív javulást (30-80%) az SPS módszerrel előállított minták keménysége mutatta. Kiemelkedő eredményeket többfalú szén-nanocsővel erősített kompozitok esetében értünk el, amik a referencia mintánk értékeit is meghaladták. Habár a legtöbb esetben a szén nanoszerkezetekkel készített nanokompozitok mechanikai paraméterei, nem haladják meg a referencia szilícium-nitrid minták értékeit, az ilyen típusú nanokompozitok előállításának mégis lehet gyakorlati haszna. Ezek a minták ugyanis nagyságrendekkel jobban vezetik az elektromosságot, mint a tiszta  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ugyanakkor mechanikai tulajdonságaik általában csak kis mértékben maradnak el a referencia anyaghoz képest, bizonyos esetben meg is haladják azt (lásd többfalú szén nanocsővel erősített SPS minták keménysége, illetve nanoszerkezetű korommal erősített SPS minták szívóssága). Annak az oka, hogy a szén nanoszerkezetekkel erősített minták mechanikai tulajdonságai általában nem érik el a tiszta referencia minták értékeit, elsősorban az az oka, hogy a nanoszerkezetek nem oszthatók el megfelelően a mátrix térfogatában.



35. ábra. Különböző mechanikai tulajdonságok (rugalmassági modulus (fent), szívósság (közép) illetve Vickers-keménység (lent)) összehasonlító diagramjai, HIP (kék), SPS(barna) módszerrel szinterezelt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokompozitok (1% egyfalú szén nanocső – sw, 2% többfalú szén nanocső plusz 1% nanoszemcsés korom – 2mw-1cb, 3% többfalú szén nanocső – 3mw, referencia minta -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 3% nanoszemcsés korom – 3cb, és 3% néhány rétegű grafén – 3gr) esetén.

Ebben a fejezetben összehasonlítottam két különböző szinterelési módszerrel előállított, egyfalú-, és többfalú szén nanocsővel, néhány rétegű grafénnal, illetve nanoszemcsés korommal erősített  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokompozitokat. Annak érdekében, hogy a kompozit anyagok szerkezetét és tulajdonságait fel tudjuk térképezni, a mechanikai mérések mellett pásztázó elektronmikroszkópiás, illetve röntgendiffrakciós vizsgálatokat is végeztünk.

A eredmények azt mutatják, hogy a különböző szinterelési módszerekkel előállított nanokompozitok élesen eltérő mikroszerkezettel és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Míg az SPS módszerrel szinterelt kompozitok nagyrészt  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -ből állnak és nagyobb a keménységük illetve rugalmassági modulusuk, addig a HIP módszerrel előállítottak döntően  $\beta$ -szemcséket tartalmaznak és mechanikai szempontból jóval szívósabbak. A kapott eredmények lehetővé teszik, hogy az adott felhasználás számára fontos mechanikai tulajdonságok eléréséhez a megfelelőbb szinterelési eljárást válasszuk ki. Ha egy bizonyos alkalmazáshoz a felhasználni kívánt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámia szívóssága a fontos, akkor a HIP szinterelési eljárást alkalmazzuk, ha azonban a keménység a kritikus paraméter, akkor az SPS módszerrel történő szinterelés javasolt.

#### **5.4. Szén nanocsövek eloszlásának vizsgálata a kerámia mátrixban kisszögű neutron-szórással**

A szén nanoszerkezetek eloszlása a kerámia mátrixban a kerámia alapú nanokompozitok egyik kulcskérdése, mivel a nanoszerkezetek fokozottan hajlamosak az agglomerációra, amely nagymértékben korlátozza mechanikai tulajdonságaik javítását. Elsősorban ennek tulajdonítható, hogy a kerámia alapú nanokompozitok mechanikai tulajdonságaiban nem sikerült még elérni a szén nanoszerkezetek hozzáadásától remélt javulást. Hogy ezen a téren szisztematikus és jelentős előrelépést érhessünk el, első lépésként fontos lenne, hogy minél pontosabb képünk legyen a nanoszerkezetek eloszlásáról a kerámia mátrixban. Sajnos mindeddig nem állt rendelkezésünkre olyan vizsgálati módszer, amely segítségével kvantitatív módon tudtuk volna jellemezni a kerámia mintákban jelenlévő szén nanoszerkezetek által alkotott aggregátumok eloszlását és szerkezetét. A nanoszerkezetek eloszlásának vizsgálatára eddig elsősorban elektronmikroszkópiás módszereket alkalmaztak.

E módszerek esetében a legfőbb limitáló tényező a mérések lokális jellege, illetve a mintapreparációs eljárások. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz a mintát lokálisan nagyon el kell vékonyítani (<100 nm) hogy az elektronsugár áthatolhasson rajta, míg a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok során a minták töretfelületeit vizsgáljuk, amely nem feltétlenül reprezentatív a minta teljes térfogatára nézve. Az elektronmikroszkópiás módszerek tehát ugyan szolgáltatnak némi információt az nanoszerkezetek eloszlási fokáról, illetve az aggregátumok méretét illetően, de az így nyert információ inkább kvalitatív jellegű és képesek.<sup>5, 56, 57, 58</sup> Nagyon nagy szükség lenne olyan kvantitatív módszerekre, amely a szén nanoszerkezetek eloszlását a minta teljes térfogatában jellemezni tudja. *A kisszögű neutronszórás vizsgálatokat (SANS) már sikeresen alkalmazták nanocsövek folyadékban*<sup>59, 60</sup> illetve polimerekben<sup>61, 62</sup> való térbeli eloszlásának vizsgálatára.

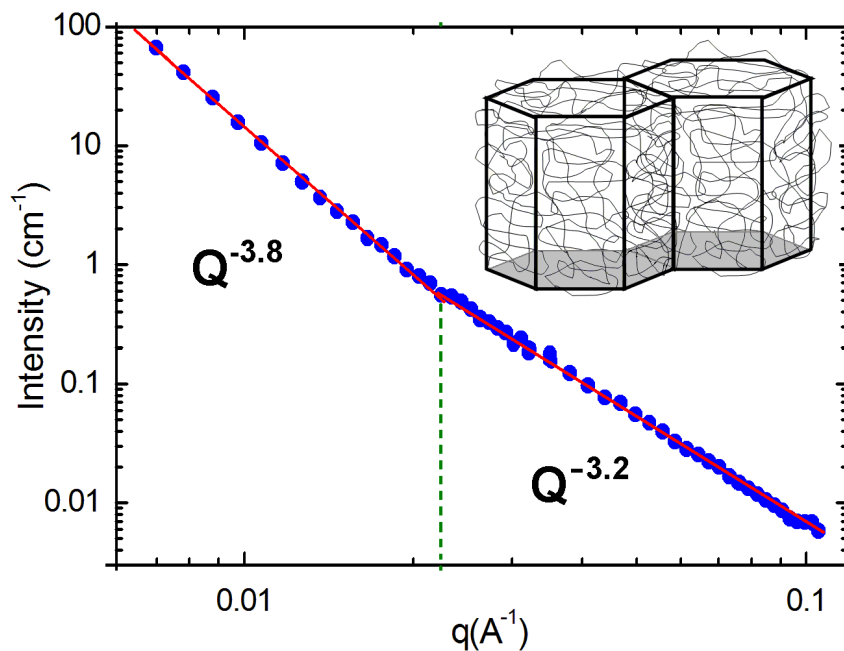


A saját ötlet az volt, hogy a neutronszórást fel lehetne használni kerámia mátrixú naokompozitok vizsgálatára is. Ennek a legfőbb akadálya eddig az volt, hogy a kerámia kompozitokban jelenlévő porozitások ugyanúgy szóró-centrumként viselkednek a neutronok számára, mint a szén nanoszerkezetek, és e két hatás különválasztása nem volt megoldott. Ezt úgy küszöböltük ki, hogy a neutronszórási kísérleteket előbb elvégeztük a szén nanoszerkezeteket tartalmazó mintán, majd ezekből a mintákból, levegőn és magas hőmérsékleten kiégettük a szén nanoszerkezeteket és az így kapott mintákon újra megmértük a neutronszórási képet. Ez utóbbi esetben a szórás csak a minta porozitásain történik. A porozitásokon történő szórási spektrumot kivonva az eredeti nanoszerkezeteket tartalmazó minta szórási képéből, tisztán megkapjuk a mátrixban jelenlévő szén nanoszerkezetek eloszlásának neutronszórási képét. Hasonló eredményeket kapunk, ha referenciaként nem a kiégett mintákat, hanem a szén nanoszerkezetek nélkül készített  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mintákat használunk.

Az első neutronszórással vizsgált mintáink 3% egyfalú szén nanocsövet (SWCNTs) tartalmazó  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kerámiák voltak, amelyek előállítása meleg izosztatikus présselésel történt, 20MPa nyomáson, 1700°C-on. Az előállítási folyamat részletes leírása az 5.1 fejezetben, található meg.

A kisszögű neutronszórási méréseket a Budapesti Neutronközpontban végeztük<sup>63</sup> a „Yellow Submarine” elnevezésű SANS berendezésen. A minta és a detektor közötti távolságot 5,6 méter, a neutronok hullámhosszát 11.52 Å értékűnek választottuk meg. A mérések szobahőmérsékleten és levegőn történtek. Amint már említettük, annak érdekében, hogy kizárólag az adalékanyagok diszperzióját tudjuk jellemezni, a neutronszórási méréseket elvégeztük olyan mintákon is, amelyből kiégettük a szén-nanoszerkezeteket a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixból. A 36. ábrán látható mért spektrum a két mérés különbségét ábrázolja. Az ábrán log-log skálán ábrázoltuk a mért szórás intenzitását a szórt hullámvektorok függvényében ( $Q = (4\pi/\lambda) \sin\Theta$ , ahol  $2\Theta$  a szóródási szög).

Jól látható, hogy az intenzitás hatványfüggvény viselkedést mutat a szórési szög függvényében, azaz  $I(Q) \sim Q^{-\alpha}$ . Ahogy azt a 4.5 fejezetben már kifejtettem a kitevőben szereplő  $\alpha$  tényező (azaz az egyenes meredeksége) a szórócentrumok morfológiájával (dimenzionalitásával) van kapcsolatban. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixban diszpergált szén nanocsövek esetében az exponens értéke  $\alpha = 3,8$  (illetve  $\alpha = 3,2$  nagyobb szögekre). Mivel mindkét érték nagyobb mint három, az értelmezésben a  $I(Q) \propto BQ^{-(6-d_m)} \quad 2 \leq d_s \leq 3$  összefüggést kell használnunk.



**36. ábra:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú egyfalú szén nanocsövekkel adalékolt nanokompozit kisszögű neutronszeres spektruma. Az ábra jobb felső részében a neutronszerési spektrum alapján felállított szerkezeti modell látható, ahol a nanocsövek rendezetlen hálózatokat alkotva burkolják be a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristalitok felületét.

A neutronszerés szempontjából, a szén nanocsövek első közelítésben merev rudaknak tekinthetők, amelyeket hatványfüggvényes szerési profil és -1-es iránytényező jellemez<sup>62</sup>. Egy ilyen iránytényező mérése a mi mintáinkon azt jelentené, hogy a nanocsövek szétosztatása

teljes mértékben sikeres volt, a neutronszóródás, pedig döntően egyedülálló nanocsöveken történik.

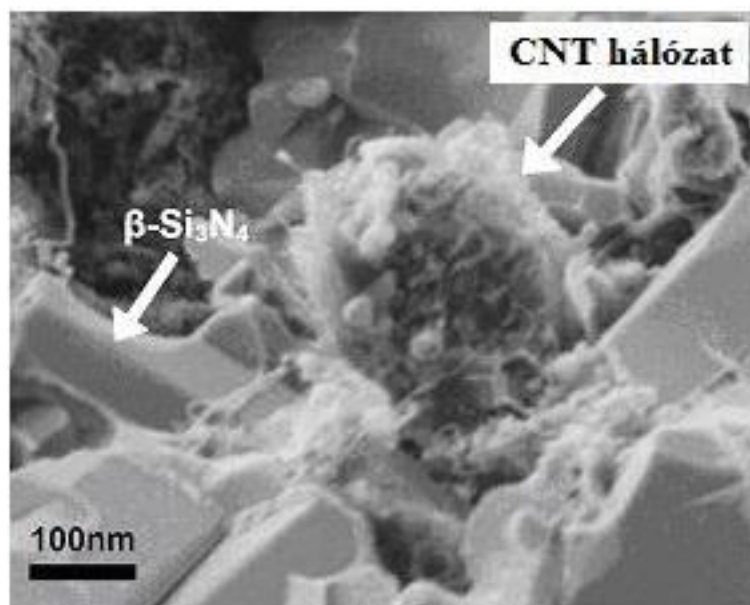
Ezt nyilván nem vártuk, mert a tapasztalat alapján nagyon nehéz a nanocsövek egyedi eloszlását elérni kerámia mátrixokban, inkább a nanocsövekből alkotott kisebb csomók (aggregátumok) dominálnak. Az oldatokban és polimerekben végzett kisszögű neutronszórásos vizsgálatok alapján viszont tudjuk, hogy a szén nanocsövek rendezetlen hálózatai (csomói) az  $\alpha \in (2, 3)$  tartományba eső irányítényezővel jellemezhető SANS spektrumot eredményeznek<sup>39, 64</sup>. Ezért első látásra, nagyon meglepő volt, hogy a mi kerámia alapú kompozitjainkon a mért exponensek (3,2 és 3,8) az  $\alpha \in (3, 4)$  tartományba esnek. Ebben az esetben a szóró centrumok (esetünkben az egyfalú szén nanocsövek) felületi fraktál típusú eloszlásáról beszélhetünk. Ezzel a képpel konzisztens szerkezeti modell kellett megalkotni. A legkézenfekvőbb feltevés szerint a nanocsövek a kerámia mátrix szemcsehatárain, a szemcséket körülölelő felületek mentén alkotnak rendezetlen hálózatokat. Mivel a mért érték a minta teljes térfogatára reprezentatív így kijelenthetjük, hogy az egyfalú nanocsövek a szilícium-nitrid mintában jellemző módon a mátrix kristályos szemcséinek a felületét burkolják.

Ez a modell egyben azt is magyarázza, hogy miért nem észlelték soha a nanocsövek felületi fraktál jellegű viselkedését folyadékokban illetve polimerekben diszpergált szén nanocsövek esetében, ugyanis a szemcsehatárok csak kristályos anyagokban vannak jelen.

Az 36. ábrán, a  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ -es hullámszámnál található töréspont, mely összeköti a két különböző irányítényezővel ellátott egyenest, információt szolgáltat a nanocső-háló „szövés sűrűségéről” vagy “szitaméretéről”<sup>60, 65, 66</sup> mely esetünkben megközelítőleg 30 nm. Ezen adatok alapján megalkottunk egy szerkezeti modellt, amelynek sematikus vázolata az 36. ábrán látható, és amely szemlélteti a nanocsövek diszperzióját a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixban.

A SANS mérések eredményei természetesen nem zárják ki, hogy a mintában egyedülálló nanocsövek is jelen vannak, de a domináns hozzájárulást a szemcsék felületeit dekoráló rendezetlen nanocső-hálók adják. A jelen esetben alkalmazott SANS berendezés az 1-100nm méretskálám képes információt szolgáltatni. A mintában 100nm-nél nagyobb nanocső aggregátumok is minden bizonnyal jelen vannak, ám ezek feltárására csak ultra-kis szögű neutronszórási berendezéssel lehetséges. Ehhez viszont nagyon nagy intenzitású neutronforrásra, azaz szinkrotronra van szükség.

Annak érdekében, hogy a SANS méréseinket, direkt képalkotású módszerekkel is összehasonlítsuk és alátámasszuk, részletes pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatoknak vetettük alá a mintáinkat. A kapott eredmények összhangban vannak a neutronszórási mérésekkel, ahogy az a 37. ábrán lévő SEM felvételen is látható.



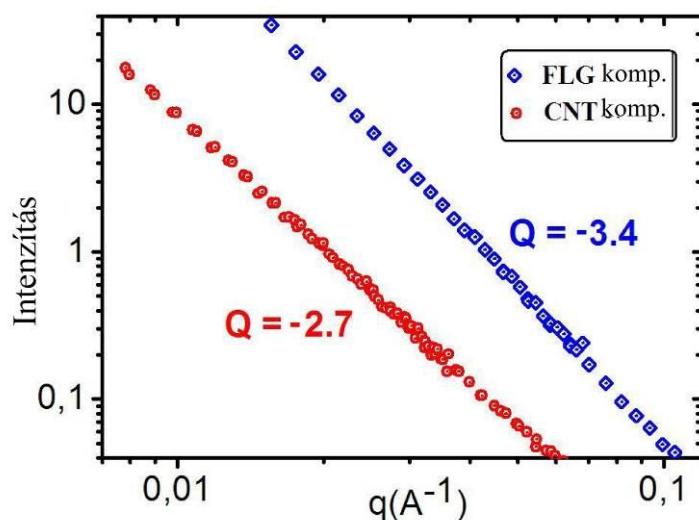
**37. ábra** Egyfalú szén-nanocsöveket tartalmazó szilícium-nitrid nanokompozit töretfelületéről készült pásztázó elektronmikroszkópiás felvétel.

Összefoglalva eljárást dolgoztunk ki szén nanoszerkezetek eloszlásának vizsgálatára kisszögű neutronszórási mérések segítségével, így lehetővé téve, hogy a nanoszerkezetek eloszlásáról a teljes minta térfogatára jellemző információt kapjunk. Megállapíthatjuk, hogy a

$\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixban az egyfalú szén nanocsövek kétdimenziós rendezetlen hálózatokat alkotva, elsősorban a mátrix anyagának szemcséit burkolják, azaz döntő módon a szemcsehatárokat dekorálják és nem tömbi agglomerátumokat képeznek. A kapott eredmények az egyfalú nanocsövekkel adalékolt kerámia alapú nanokompozitok tulajdonságainak helyes megértéséhez járulhatnak hozzá.

#### 5.4. Többfalú szén nanocsövek és néhány rétegű grafén eloszlása Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kerámia mátrixban és nanokompozitok mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatása

Az egyfalú nanocsövekkel adalékolt nanokompozitok sikeres jellemzését más szén nanoszerkezeteket tartalmazó mintákra is szerettem volna kiterjeszteni. A többfalú szén nanocsövekkel, illetve néhány rétegű grafénnal adalékolt Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mintáink előállítási folyamata ugyanaz, mint az előző fejezetben tárgyalt egyfalú szén nanocső tartalmú kompozitok esetében használt eljárás<sup>67</sup>. A néhány rétegű grafén lemezek az őrlési során végbemenő mechanikai exfoliáció révén alakultak ki<sup>68, 69</sup>. Az őrlés után a lemezek laterális mérete jellemzően a mikronos tartományba esik, míg vastagságuk néhány nanométer volt, ahogy azt elektronmikroszkópos vizsgálatok segítségével megállapítottuk. A többfalú szén nanocsöveket CVD módszerrel állították elő, átlagos átmérőjük 15 nm, míg hosszuk több mikrométer volt. A szén nanoszerkezetek mátrixban diszperziós fokának a megállapítására ismételten kisszögű neutronszerzési méréseket végeztünk az egyfalú nanocsövek esetében leírt módszer szerint<sup>70</sup>. A SANS mérésekből kapott eredményeket a az 38. ábra foglalja össze.



**38. ábra** Néhány rétegű grafént (FLG) és nanocsöveket (CNT) tartalmazó Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú nanokompozit kisszögű neutronszerzési spektruma.

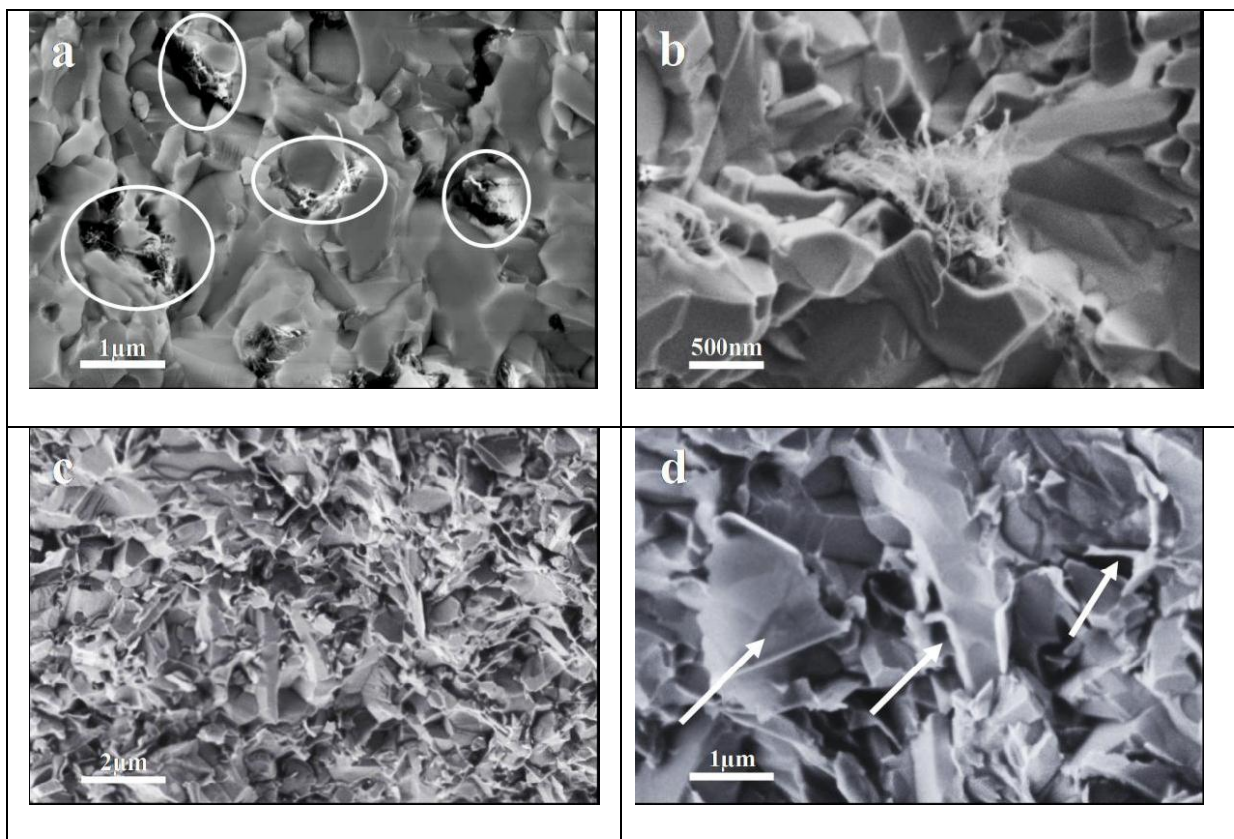
A mért szórás intenzitása a szóródási hullámszám vektor nagyságának függvényében ábrázoltam log-log skálán úgy a nanocsövet, mint a grafént tartalmazó kompozitokra. A szóródás intenzitása mindkét esetben hatványfüggvény szerinti függést mutat,  $I(Q) \sim Q^{-\alpha}$  ám az  $\alpha$  exponensek értéke jelentősen különbözik a két esetben. Az egyfalú nanocsöves mintákon végzett mérésekhez hasonlóan, annak érdekében, hogy kizárólag a szén nanoszerkezetek diszperzióját tudjuk jellemezni, SANS méréseket végeztünk olyan mintákon is, amikből kiégetésre kerültek a szén-nanoszerkezetek. Az 38. ábrán látható mérési pontok a megfelelő kiégetett mintán mért „háttér” levonása után kerültek ábrázolásra<sup>71</sup>.

Az irodalomban fellelhető SANS mérések eredményeit alapul véve kijelenthető, hogy a többfalú szén nanocsövet tartalmazó mintán mért 2 és 3 közötti kitevő (2.7) értéke rendezetlen tömbi nanocső-hálózatokra (csomókra) jellemző<sup>72</sup>. Az egyfalú nanocsövekkel ellentétben ez az eredmény teljesen megfelel az előzetes várakozásoknak. Az egy illetve többfalú nanocsövek eloszlásában észlelt különbségeket a geometriai (1, illetve 15 nm körüli jellemző átmérők), illetve a mechanikai tulajdonságokban mutatkozó különbségeknek tulajdonítjuk (a többfalú nanocsövek merevebbek). Annak a pontos megértéshez hogy ezek a különbségek, hogyan vezetnek az eloszlásban észlelt éles eltérésekhez a folyamatok részletes modellezésére volna szükség, amely meghaladja a jelen dolgozat kereteit.

Az egyfalú csövekhez hasonlóan a többfalú nanocsöves minták esetében is a SANS spektrumok pontos illesztése két enyhén eltérő exponensű tartományt eredményez:  $\alpha = 2.7$  értéket ha  $q < 0.03\text{Å}^{-1}$ , illetve  $\alpha = 2.5$  –öt, ha  $q > 0.03\text{Å}^{-1}$ . Ebből a jellemző  $q$  értékből meghatározhatjuk a 3D rendezetlen háló jellemző sűrűségét (szitaméretét)<sup>73</sup>. Esetünkben a hálózatot formáló nanocsövek „metszéspontjai” közötti távolságok átlagosan 50nm körüliek, ami egy igen sűrű nanocső hálózatot jelent. Figyelembe véve a mintához adott nanocsövek mennyiségét, lehetetlen, hogy ilyen sűrűségű nanocső-hálózat homogén módon oszoljon el a kerámia mátrix teljes térfogatában. Így az eredmények sokkal inkább arra utalnak, hogy a

többsfalú nanocsövek különálló, sűrű nanocső-csomók (aggregátumok) formájában találhatók meg a mintában.

A SANS mérések alapján felállított szerkezeti modell ellenőrzésére ebben az esetben is pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk a minták töretfelületén. Az így kapott SEM felvételek alátámasztják a SANS mérésekből levont következtetést, ami a nanocsövek agglomerációját illeti. A 39. b. ábra nagyobb nagyításban mutat rá a 3D nanocső-csomó rendezetlen belső szerkezetére.



**39. ábra** Többsfalú szén-nanocsövet (a, b) és grafént (c, d) tartalmazó nanokompozitok töretfelületéről készített pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek: a) fehér ellipszisekkel jelöltem a nanocső aggregátumokat, b) nagyobb felbontású kép, amely azt mutatja, hogy az agglomerátumokat rendezetlen nanocső hálók alkotják. c) a néhány rétegű grafént tartalmazó kompozitokban nem fedezhetők fel d) nagyobb felbontású felvétel, melyen láthatóak az egyedileg szétosztatott grafén lemezek (fehér nyilakkal jelöltem)



A néhány rétegű grafénnal adalékolt kompozitok esetében mért kitevő  $\alpha = 3,4$  értéke merőben különbözik a többfalú szén-nanocsövek esetében mért 2,7-es értéktől. A 3 feletti érték felületi fraktál viselkedésre utal<sup>39</sup>. Elméletileg a 2D lemezeken történő kisszögű neutronszóródás  $\alpha = 2$  exponenst eredményez, azonban a gyakorlatban figyelembe kell vennünk, hogy a néhány rétegű grafén lemezek nem tökéletes síkidomok, felületük mikronostól, nanométeres skáláig terjedő korrugációt (gyűrődést) mutat. Ennek fényében a mért felületi fraktál jellegű viselkedést egyértelműen a korrugált grafén lapok jelenlétének tulajdoníthatjuk. Ugyanakkor a felületi fraktál viselkedés megőrzése azt mutatja, hogy a grafén lemezek nem alkotnak háromdimenziós agglomerátumokat, hanem egyedi lemezek formájában, a minta egész térfogatában szétosztva helyezkednek el, ami egy nagyon fontos előrelépés a szén nanoszerkezetekkel adalékolt kerámia alapú nanokompozitok készítésében.

A neutronszerkezeti eredményeinket ismét SEM mérésekkel próbáltuk alátámasztani. A kis nagyítású 39.c. ábra jól mutatja a grafén agglomerátumok hiányát, ellentétben a szén-nanocsöveket tartalmazó kompozitokkal (39.a. ábra). Természetesen ilyen kis nagyításon nehéz egyedülálló grafén lemezeket megfigyelni így nagyobb nagyítású felvételek is készítettünk (39. d. ábra) melyek egyértelműen mutatják az egyedülálló grafén lapok jelenlétét.

A kisszögű neutronszerkezeti mérések eredményei összhangban az elektronmikroszkópos megfigyelésekkel azt mutatják, hogy míg ugyanolyan mintakészítési körülmények között a nanocsövek tömbi rendezetlen csomókba tömörülnek, addig a néhány rétegű grafén lemezek egyenletesen oszlanak el a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrix teljes térfogatában. Mivel azt várjuk, hogy a nanoszerkezetű adalékanyagok eloszlása nagy befolyással bír az előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságaira, a grafén alapú kerámia kompozitok a jövőben egy nagyon ígéretes alternatívát jelenthetnek a nanocsövekkel szemben.

Annak érdekében, hogy a nanoszerkezetek eloszlása és a mechanikai tulajdonságok közötti várt szoros korrelációt közvetlenül is igazoljam, összehasonlító mechanikai méréseket végeztem a két különböző típusú nanoszerkezettel adalékolt mintákon. Ezek a mechanikai vizsgálatok a nanokompozitok rugalmassági modulusának, három és négy pontos hajlítószilárdságának, illetve keménységének és szívósságának a meghatározását öleltek fel.

A rugalmassági modulus és a szakító szilárdság mérések a 4.2 fejezetben leírtak alapján történtek, egy INSTRON-1112 berendezésen.

Keménységi vizsgálathoz KS Prüftechnik berendezést használtunk, 10Kp terheléssel 10 másodperces időtartammal. A számoláshoz a Niihara képletet használtam fel<sup>37</sup>.

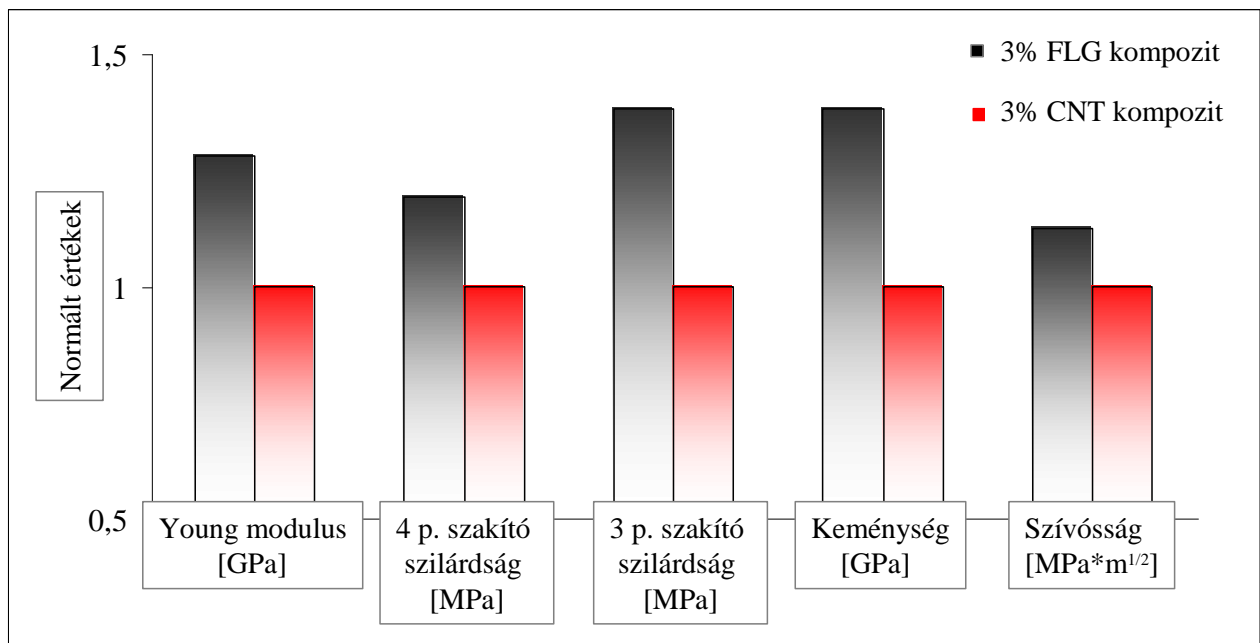
Ahogy az 5 összefoglaló táblázatból látható, a grafénnal erősített minták mechanikai tulajdonságai 10% -tól 50% -ig terjedő javulást mutatnak a többfalú nanocsöves mintákhoz képest.

Összetétel	Young modulus [GPa]	4 pontos hajlítószilárdság [MPa]	3 pontos hajlítószilárdság [MPa]	Keménység [GPa]	Szívósság [MPa*m <sup>1/2</sup> ]
3wt% CNT	<b>191</b> (±10)	<b>548</b> (±15)	<b>649</b> (±50)	<b>10.4</b> (±0.3)	<b>3.1</b> (±0.2)
3wt% FLG	<b>245</b> (±12)	<b>654</b> (±20)	<b>900</b> (±60)	<b>14.3</b> (±0.5)	<b>3.6</b> (±0.2)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ref.	<b>262</b> (±15)	<b>662</b> (±20)	<b>1036</b> (±70)	<b>15.0</b> (±0.5)	<b>4.0</b> (±0.2)

**4. Táblázat** A Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alapú néhány rétegű grafén lsz többfalú szén nanocsővel adalékolt nanokompozitok mechanikai méréseinek összehasonlító eredményei.

A néhány rétegű grafénnel adalékolt kompozitok mechanikai paramétereinek javulása a többfalú nanocsöves mintákhoz viszonyítva annál is inkább figyelemre méltó, hogy a mindkét esetben használt mintapreparációs eljárás előzetesen a nanocső tartalmú kompozitokra volt optimalizálva<sup>67</sup>.

Az 40. ábra grafikusan összegzi a mechanikai mérések értékeit a két különböző szén nanoszerkezetet tartalmazó nanokompozitokra.



**40. ábra** A különböző mechanikai mérések eredményeit összegző diagram néhány rétegű grafén ill. többfalú szén nanocső tartalmú szilícium-nitrid alapú kompozitokra. Hogy a különböző mechanikai paramétereket egy ábrán tudjuk összehasonlítani minden egyes mennyiséget az adott mechanikai paraméter nanocsövekre mért értékével normáltuk.

Nanokompozitokban az adalékanyagok erősítő szerepének hatékonyságát a következő tényezők befolyásolhatják:

- az erősítő fázisok saját mechanikai tulajdonságai

- a mechanikai terhelés továbbításának (csatolás) hatékonysága a mátrix és az adalékanyag határfelületén
- az adalékanyagok elosztatásának hatékonysága

Úgy a néhány rétegű grafén, mint a többfalú szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai kimagaslóan jók. Azt azonban meg kell jegyeznünk, hogy a grafén esetében a síkokkal párhuzamos irányú terhelés hatására a síkok viszonylag könnyen elmozdulnak egymáson. Ez azonban nem magyarázhatja a mechanikai tulajdonságokban észlelt különbségeket, hiszen a kísérletileg talált tendencia pontosan ezzel ellentétes. Ami a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrix és a szén nanoszerkezetek határfelületén történő terhelésátadást illeti, ezen a területen még sok a tisztázatlan kérdés, de nem várunk döntő különbséget a két típusú szén nanoszerkezet között.

Következésképpen a neutronszerkezeti és az elektronmikroszkópos kísérletek alapján nagy valószínűséggel megállapítható, hogy a grafénnal erősített  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kompozitok jobb mechanikai tulajdonságai döntő részben a néhány rétegű grafén lemezek magasabb diszperziós fokának tudható be, szemben az agglomerátumokba tömörülő nanocsövekkel. .

Azonban, annak ellenére, hogy a grafén sokkal jobban széteszlatható a kerámia mátrixban, mint a nanocsövek, a mechanikai tulajdonságokban elért javulás még mindig távol áll az előzetes várakozásoktól. Ugyanis, ahogy az 5 táblázatból látható a néhány rétegű grafénnal erősített minták, a javulás ellenére is csak megközelíteni tudják a referencia  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mintákon mért értékeket. További jelentős javulás érhető el mechanikai terhelés átadásának javításával a grafén és a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrix között – ami a megfelelő kémiai funkcionális egység segítségével valósítható meg, ahogy a nanocső/polimer<sup>74, 75</sup> illetve grafén/polimer<sup>76</sup> rendszerekben már sikeresen alkalmazták. A másik limitáló tényező a grafén nem teljes mértékű exfoliáltsága (jellemzően 5-30 rétegű lemezek a TEM felvételek alapján), ami szintén gyengítheti az előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságait, ugyanis a többretegű grafénlemezek könnyedén elcsúsznak egymáson. A probléma megoldása lehet,

már a kiindulási fázisban levő grafit lemezek minél nagyobb fokú exfoliáltsága, vagy a porkeverék őrlésének grafénra történő optimalizálása, a magasabb exfoliációs fok elérése érdekében.

A kisszögű neutronszórásra alapozott és pásztázó elektronmikroszkópiás felvételekkel támogatott eredmények segítségével kimutattam, hogy a grafén sokkal egyenletesebben osztható el a kerámia mátrixban, mint a többfalú szén nanocsövek, ugyanazon előállítási folyamat mellett. Néhány rétegű grafén esetében a grafén lapok egyéni diszperzióját is megvalósító volt, míg a nanocsövek minden esetben aggregátumokba rendeződtek. Kimutattam, hogy a grafén magasabb fokú eloszlása 10-50%-os javulást eredményezett az előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságaiban  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alapú kerámiák esetében.

Az eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a grafén új perspektívákat nyithat az szén-nanoszerkezetekkel adalékolt kerámia mátrixú kompozitok fejlesztésében.

## **6. Az értekezés tézisei:**

- 1. Vizsgáltam az őrlési idő hatását többfalú szén nanocsövekkel adalékolt szilícium-nitrid nanokompozitok mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira. [T1]**
  - a. Kimutattam, hogy a szinterelési körülmények függvényében az őrlési idő, döntő módon befolyásolhatja a szinterelési folyamat alatt a kerámia mátrixban végbemenő fázisátalakulások kinetikáját, ezáltal az előállított nanokompozitok fázisösszetételét, mikroszerkezetét és mechanikai tulajdonságait.
  - b. Rámutattam, hogy az őrlési idő megválasztásával az előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságai javíthatók, a hatás azonban komplex módon érvényesül, egyszerre befolyásolva a nanoszerkezetek diszperzióját, ezek roncsolódásának a mértékét, illetve a mátrix anyagának fázisátalakulási kinetikáját.
  
- 2. Összehasonlítottam kétféle szinterelési eljárással előállított többféle szén nanoszerkezettel (egyfalú- és többfalú szén nanocsövek, nanoszemcsés korom, illetve néhány rétegű grafénnal) adalékolt szilícium-nitrid kerámiák mikroszerkezetét és mechanikai tulajdonságait. Megmutattam, hogy a megfelelő típusú szinterelési eljárás megválasztásával a nanokompozitok más és más mechanikai tulajdonságának a javítása érhető el. [T2]**
  - a. Kimutattam, hogy az SPS módszerrel előállított minták döntően alfa szilícium-nitrid szemcsékből állnak és az erősítő nanoszerkezetek típusától függetlenül keményebb és ridegebb (nagyobb Young modulusú) nanokompozitokat eredményeznek.
  - b. Megmutattam, hogy a HIP-pel előállított minták döntően béta szilícium-nitrid fázisból állnak és a szén nanoszerkezetek típusától függetlenül szívósabb mintákat eredményeznek.
  
- 3. Elsőként alkalmaztam kisszögű neutronszerkezeti kísérleteket szén nanoszerkezetek eloszlásának vizsgálatára kerámia mátrixban. Megmutattam, hogy kisszögű neutronszerkezeti kísérletekkel a minta teljes térfogatára reprezentatív információt kaphatunk a nanoszerkezetek térbeli eloszlásáról, szemben az eddig alkalmazott lokális elektronmikroszkópos módszerekkel. [T3,T4]**
  - a) Kimutattam, hogy az egyfalú szén nanocsövek eloszlása a szilícium-nitrid kerámia mátrixban felületi fraktál jellegű viselkedés mutat a neutronszerkezeti kísérletekben, amely azzal

magyarázható, hogy az egyfalú nanocsövek rendezetlen felületi (2D) hálózatok formájában ölelik körül a szilícium-nitrid kristalitik szemcséit.

- b) Megmutattam, hogy az egyfalú nanocsövekkel ellentétben, a többfalú szén nanocsövek tömbi fraktál jellegű viselkedés mutatnak a neutronszórási kísérletekben, amely a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mátrixban kialakuló 3D (tömbi) rendezetlen agglomerátumoknak tulajdonítható.
- c) Bebizonyítottam, hogy ugyanolyan előállítási körülmények között, a néhány rétegű grafén lemezek sokkal egyenletesebben eloszthatók a kerámia mátrixban, mint a többfalú szén nanocsövek. A néhány rétegű grafén lemezek esetében sikerült elérni az egyéni diszperziót, míg a nanocsövek mindig rendezetlen agglomerátumokba tömörültek.
- d) Többfalú nanocsövek és néhány rétegű grafén összehasonlításával kimutattam, hogy a nanoszerkezetek eloszlása direkt korrelációba hozható az előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságaival. Így a kerámia mátrixban egyenletesebben elosztható néhány rétegű grafén lemezekkel erősített  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokompozitok mechanikai tulajdonságaiban 10 – 50 % -os javulást értem el a nanocsövek hozzáadásával készült kompozitokhoz viszonyítva.

## 7. Publikációs lista

### I.A tézispontok megfogalmazásánál felhasznált cikkek:

**T1. Tapasztó O**, Balázs Cs

The effect of milling time on the sintering kinetics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based nanocomposites.  
CERAMICS INTERNATIONAL 36:(7) pp. 2247-2251. (2010)

**IF: 1.471**

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**T2. O. Tapasztó**, P.Kun, F. Wéber, G. Gergely, K. Balázs, J. Pfeifer, P. Arató, A. Kidari, S. Hampshire, Cs. Balázs

Silicon nitride based nanocomposites produced by two different sintering methods.  
CERAMICS INTERNATIONAL 37:(8) pp. 3457-3461. (2011)

**IF: 1.471\***

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**T3. Koszor O**, Tapasztó I, Markó M, Balázs Cs

Characterizing the global dispersion of carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites.  
APPLIED PHYSICS LETTERS 93:(20) p. 201910. (2008)

**IF: 3.726**

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**T4. O Tapasztó**, L Tapasztó, M Markó, F Kern, R Gadov, C Balázs

Dispersion patterns of graphene and carbon nanotubes in ceramic matrix composites.  
CHEMICAL PHYSICS LETTERS 511:(4-6) pp. 340-343. (2011)

**IF: 2.280\***

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

### II. Az értekezés témájához kapcsolódó, de a tézisek megfogalmazásánál fel nem használt cikkek:

**5. P Kun, O Tapasztó**, F Wéber, Cs Balázs

Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites.

CERAMICS INTERNATIONAL 38:(1) pp. 211-216. (2012)

**IF: 1.471\*\***

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos



**6. A Kovalčíková, Cs Balázs, J Dusza , O Tapasztó**

Mechanical properties and electrical conductivity in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite.

CERAMICS INTERNATIONAL 38:(1) pp. 527-533. (2012)

IF: 1.471\*\*

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**7. Kovalčíková A, Tapasztó O, Balázs Cs, Dusza J**

Indentation thermal shock resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CNT composites.

CHEMICKE LISTY 105:(7) pp. s824-s825. (2011)

IF: 0.620\*

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**8. Hvizdoš P, Duszová A, Puchý V, Tapasztó O, Kun P, Dusza J, Balázs C**

Wear behavior of ZrO<sub>2</sub>-CNF and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CNT nanocomposites.

KEY ENGINEERING MATERIALS 465: pp. 495-498. (2011)

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**9. Pfeifer J, Sáfrán G, Wéber F, Zsigmond V, Koszor O, Arató P, Balázs C**

Tribology Study of Silicon Nitride-Based Nanocomposites with Carbon Additions.

MATERIALS SCIENCE FORUM 659: pp. 235-238. (2010)

Folyóiratcikk/Konferenciaticikk folyóiratban/Tudományos

**10. Koszor O, Horváth A, Weber F, Balázs K, Gillemot F, Horvath M, Fényi B, Balázs Cs**

The effect of neutron irradiation on the mechanical properties of advanced silicon nitride nanocomposites.

KEY ENGINEERING MATERIALS 409: pp. 237-243. (2009)

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

**11. Koszor O, Lindemann A, Davin F, Balázs C**

Observation of thermophysical and tribological properties of CNT reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

KEY ENGINEERING MATERIALS 409: pp. 354-357. (2009)

Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

### III. Könyv és könyvfejezet:

12. Balázs Cs, **Koszor O**, Fényi B, Balázs K  
Engineered Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Added Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
Nanocomposites.  
In: Cs Balázs, **O Koszor**, B Fényi, K Balázs  
Carbon Nanotubes: New Research.  
New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. pp. 200-224.  
Könyvfejezet/Szakkönyv része/Tudományos

## 8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Balácsi Csaba témavezetőmnek a doktori munkám során nyújtott szakmai és emberi támogatását, valamint a jó munkakörülmények és légkör biztosítását.

Köszönöm a minták előállításában nyújtott segítségét Wéber Ferenc kollégámnak; a hasznos beszélgetéseinkért köszönetet mondok Dr. Arató Péternek illetve a munkám során kapott segítségért a Kerámia osztály minden tagjának.

Köszönetet Dr. Markó Mártonnak, a Budapesti Neutronközpontban végzett SANS mérések lebonyolításában nyújtott segítségéért.

Köszönöm Dr. Vértesy Zsófia, Dr. Tóth Attila és Dr. Balácsi Katalin, segítségét az elektronmikroszkópos felvételek elkészítésében, illetve Dr. Horváth Zsolt Endre segítségét a röntgendiffrakciós mérések lebonyolításában.

Köszönöm a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet igazgatójának, Bársony István professzornak a jó kutatási feltételek és munkahelyi légkör biztosítását.

Köszönettel tartozom Dr. Főríz Edit professzornőnek, aki kolozsvári egyetemi éveim alatt töltötte be a mentorom szerepét, illetve családomnak és férjemnek, Dr. Tapasztó Leventének, hogy a munkám során mellettem álltak és mindenben támogattak.

## 9. Irodalomjegyzék

---

- <sup>1</sup> Frank R. Riley: Silicon Nitride and Related Materials. *Journal of the American Ceramic Society* 83(2):245-265, 2000.
- <sup>2</sup> Szépvölgyi János: Korszerű műszaki kerámiák – egy figyelemreméltó anyagcsalád, *Magyar tudomány*, 8. szám, 1994.
- <sup>3</sup> Arató Péter, Wéber Ferenc: Szilícium-nitrid alapú kerámiák mechanikai jellemzőinek vizsgálata. *Fémkohászat*, 133 évf., 3. szám, 2000.
- <sup>4</sup> D.W. Richerson: Ceramics for Turbine Engines, *Mech. Eng.*, September, 1997.
- <sup>5</sup> Cs. Balazsi, Z. Konya, F. Weber, L.P. Biro, P. Arato: Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites. *Mater. Sci. Eng. C*, 23(6–8):1133– 37, 2003.
- <sup>6</sup> Y. Hamano: Progress in Structural Applications of Silicon Nitride in Silicon-Based Structural Ceramics, B.W. Sheldon and S.C. Danforth, ed., *American Ceramic Society*, Westerville, OH, p. 3-14, 1994
- <sup>7</sup> M. Hadfield, S. Tobe: Residual stress measurements of hot isostatically pressed silicon nitride rolling elements. *Ceramics International* 24:387-392, 1998.
- <sup>8</sup> P. R. Hernandez, C. Taboada, L. Leija, Evaluation of biocompatibility of pH-ISFET materials during long-term subcutaneous implantation. *Sensors and Actuators B*, 133-138, 1998.
- <sup>9</sup> R. Kue, A. Sohrabi, D. Nagle, Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG-63 cells on silicon nitride ceramic discs. *Biomaterials* 20:1195-1201, 1999

- 
- <sup>10</sup> M. Amaral, M. A. Lopes, Densification route and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bioglass biocomposites. *Biomaterials* 23:857-862, 2002.
- <sup>11</sup> M. Amaral, M.A. Costa, M.A. Lopes, R.F. Silva, J.D. Santos, M.H. Fernandes: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bioglass composites stimulate the proliferation of MG63 osteoblast-like cells and support the osteogenic differentiation of human bone marrow cells. *Biomaterials*, 23:4897-4906, 2002.
- <sup>12</sup> A.J.S. Fernandes, E. Salgueiredo, Directly NPCVD diamond coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disks for dental applications. *Diamond and Rel. Mater.* 14:626-630, 2005.
- <sup>13</sup> K. K. Chawla: Ceramic matrix Composites, Chapman&Hall New York, ISBN 0 4123 6740. 8: 1-489, 1993.
- <sup>14</sup> F. C. Peillon, F. Thevenot: Microstructural designing of silicon nitride related to toughness. *Journal of European Ceramic Society*, 22:271-278, 2002.
- <sup>15</sup> M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* 70(14):1817, 1997.
- <sup>16</sup> Y. Yoon, J. Bae, H.K. Baik, S. Cho, S.J. Lee, K.M. Song, N.S. Myung, *Chem. Phys. Lett.* 366:109, 2002.
- <sup>17</sup> C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B.* 106:2429, 2002
- <sup>18</sup> W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, G. Luo, H. Yu, Z. Li, *Carbon* 41:2613, 2003.
- <sup>19</sup> M.-F. Yu et al: Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453):637, 2000.
- <sup>20</sup> R.S. Ruoff, et al. Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces. *Nature* 364(514):6437, 1993.
- <sup>21</sup> J.E. Fischer et al. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 55:R4921, 1997.
- <sup>22</sup> S. Hong, S. Myung: Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology* 2(4): 207–208, 2007.

- 
- <sup>23</sup> A. K. Geim and K. S. Novoselov: The rise of graphene. *Nature Materials* 6(3):183–191, 2007.
- <sup>24</sup> "The Nobel Prize in Physics 2010". *Nobelprize.org*. 16 Mar 2012  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)
- <sup>25</sup> A. K. Geim and P. Kim: Carbon Wonderland. *Scientific American*. April 2008.
- <sup>26</sup> K. S. Novoselov, et al.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306(5696): 66–9, 2004.
- <sup>27</sup> Park S., Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnol* 4, 217-224 (2009)
- <sup>28</sup> Li X. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foil. *Science* 324, 1312-1314 (2009)
- <sup>29</sup> C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887):385, 2008.
- <sup>30</sup> S. Stankovich, D. A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen , R. S. Ruoff: Graphene-based composite materials. *Nature* 442:282-286,2006.
- <sup>31</sup> K. Bolotin et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene *Solid State Commun.* 246:351, 2008.
- <sup>32</sup> A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau: Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, , 8(3):902–907, 2008.
- <sup>33</sup> Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Elevated Temperatures, ARTM C1211-98a, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1998
- <sup>34</sup> Flexural strength of high performance ceramics at ambient temperatures, MIL-STD-1942A, Department of the Army, Washington DC, 1990.

- 
- <sup>35</sup> Talapatra A., *Ultrasound* 66:28, 2011.
- <sup>36</sup> I. Gaál, M. Kocsisné Baán, Gy. Lenkeyné Bíró, J. Lukács, M. Marosné Berkes, Gy. Nagy, M. Tisza, *Anyagvizsgálat*, 1-494, 2001.
- <sup>37</sup> K. Nihara: A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics. *Mat Sci Lett*, 2:221-223, 1983.
- <sup>38</sup> O. Glatter and O. Kratky: *Small-angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- <sup>39</sup> D.W. Schaefer, R.S. Justice: How nano are nanocomposites? *Macromolecules* 40:8501, 2007.
- <sup>40</sup> L. An, W. Xu, S. Rajagopalan, C. Wang, H. Wang, Yi. Fan, L. Zang, D. Jiang, J. Kapat, L. Chow, B. Guo, J. Liang, R. Vajdyanathan: Carbon-nanotube-reinforced polymer-derived ceramic composites. *Adv. Mater.* 16(22):2036–2040, 2004.
- <sup>41</sup> O. Khamman, W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta: Effect of vibro-milling time on phase formation and particle size of lead zirconate nanopowders. *Materials Letters* 61(13):2822-2826, 2007.
- <sup>42</sup> E. Gordo, B. Gómez, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba: Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe–TiCN composite powders. *Materials Processing Technology* 162-163(15):59-64, 2005.
- <sup>43</sup> B. Gómez, E. Gordo, J.M. Torralba, Influence of milling time on the processing of Fe–TiCN composites. *Materials Science and Engineering A*, 430(1-2):59-63, 2006.
- <sup>44</sup> A. Chaipanich, T. Tunkasiri, Effect of milling time on the properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics using the starting precursors PbO and MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Current Applied Physics* 7(3): 281-284, 2007.
- <sup>45</sup> Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B.Nagy, A. A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L. P. Bíró, I. Kiricsi: Large scale

---

production of short functionalized carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 360(5-6):429-435, 2002.

<sup>46</sup> O. Koszor, L. Tapasztó, M. Márton, Cs. Balázsi: Characterizing the global dispersion of carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. *App. Phys. Lett.* 93(20):201910, 2008.

<sup>47</sup> E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marliere, F. Chastel, A. Rousset: Carbon nanotube–metal–oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Materialia*, 48(14):3803-3812, 2000.

<sup>48</sup> A. Kukovecz, T. Kanyo, Z. Konya, I. Kiricsi: Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes. *Carbon* 43(5):994-1000, 2005.

<sup>49</sup> M. Nygren, Z. Shen: On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sci.* 5:125–31, 2003.

<sup>50</sup> Z. Shen, H. Peng, J. Liu, M. Nygren: Conversion from nano- to micron-sized structures: experimental observations. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24:3447–52, 2004.

<sup>51</sup> R.S. Dobedoe, G.D. West, M.H. Lewis: Spark plasma sintering of ceramics. *Bull. Eur. Cer. S.*, 1:19–24, 2003.

<sup>52</sup> E.L. Corral, J. Cesarano, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. DiPrima, Z. Munir, J. Garay, and E.V. Barrera: Engineered Nanostructures for Multifunctional Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Silicon Nitride Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(10):3129-37, 2008.

<sup>53</sup> J.R. Groza, A. Zavaliangos: Sintering activation by external electrical field. *Mater. Sci. Eng*, 287:171–77, 2000.

<sup>54</sup> A. Díaz, S. Hampshire, J-F Yang, T. Ohji and S. Kanzaki: Comparison of Mechanical Properties of Silicon Nitrides with Controlled Porosities Produced by Different Fabrication Routes. *J. Am. Ceram. Soc.* 88:698–706, 2005.



- 
- <sup>55</sup> G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall: A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram Soc.*, 64:533-38, 1981.
- <sup>56</sup> T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal. *Mat. Sci. Eng. A*, 381:249-258, 2004.
- <sup>57</sup> E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel, A. Rousset. *Acta Mater.* 48:3803-3812, 2000.
- <sup>58</sup> Cs. Balazsi, F. S. Cinar, O. Addemir, F. Weber, P. Arato. *J. Eur. Cer. Soc.* 24:3287-3294, 2004.
- <sup>59</sup> K. Yurekli, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti. *JACS* 126:9902-9903, 2004.
- <sup>60</sup> L. A. Hough, M. F. Islam, B. Hammouda, A. G. Yodh, P. A. Heiney. *Nano Lett.* 6:313-317, 2006.
- <sup>61</sup> C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, C. C. Han. *Polymer*, 46:5125-5132, 2005.
- <sup>62</sup> R. S. Justice, D. H. Wang, L.-S. Tan, D. W. Schaefer, *J. Appl. Crystallogr*, 40:S88-S92, 2007.
- <sup>63</sup> L. Rosta, *Appl. Phys. A*, 74:S52-S54, 2002.
- <sup>64</sup> J. M. Brown, D. P. Anderson, R. S. Justice, K. Lafdi, M. Belfor, K. L. Strong, D. W. Schaefer, *Polymer*, 46:10854-10865, 2005.
- <sup>65</sup> J. A. Fagan, B. J. Landi, I. Mandelbaum, J. R. Simpson, V. Bajpai, B. J. Bauer, K. Migler, A. R. H. Walker, R. Raffaele, E. K. Hobbie, *J. Phys. Chem. B*, 110:23801-23805, 2006.
- <sup>66</sup> W. Zhou, M. F. Islam, H. Wang, D. L. Ho, A. G. Yodh, K. I. Winey, J. E. Fischer, *Chem. Phys. Lett.*, 384:185-189, 2004.
- <sup>67</sup> C. Balazsi, B. Fenyi, N. Hegman, Z. Kover, F. Weber, Z. Vertesy, *Comp. Sci. Technol.*, 37:418, 2006.

- 
- <sup>68</sup> T. He, J.L. Li, L.J. Wang, J.J. Zhu, W. Jiang, *Mater Trans.* 50:749, 2009.
- <sup>69</sup> M.V. Antisari, A. Montone, N. Jovic, E. Piscopiello, C. Alvani, L. Pilloni, *Scripta Materiala*, 55:1047, 2006.
- <sup>70</sup> L.L. Rosta, *Appl. Phys. A*, 74:S52, 2002.
- <sup>71</sup> O. Koszor, L. Tapaszto, M. Marko, C. Balazsi, *Appl. Phys. Lett.*, 93:201910, 2008
- <sup>72</sup> J.M. Brown, D.P. Anderson, R.S. Justice, K. Lafdi, M. Belfor, K.L. Strong, *Polymer* 46:10854, 2005.
- <sup>73</sup> L.A. Hough, M.F. Islam, B. Hammouda, A.G. Yodh, P.A. Heiney, *Nano Lett.* 6:313, 2006.
- <sup>74</sup> J. Zhu, J.D. Kim, H.Q. Peng, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, E.V. Barrera, *Nano Lett* 3:1107, 2003.
- <sup>75</sup> C.A. Mitchell, J.L. Bahr, S. Arepalli, J.M. Tour, R. Krishnamoorti, *Macromolecules* 35:8825, 2002.
- <sup>76</sup> T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, et al., *Nature Nanotechnol* 3:327, 2008.