



KEEP  
CALM  
AND LEARN  
MATERIALS  
SCIENCE

KÉMIAI ANYAGTUDOMÁNY

EGYETEMI JEGYZET

Dr. Sinkó Katalin és Dr. Kiss Éva diái alapján szerkesztette: Török Mátyás

## Tartalomjegyzék

ELŐSZÓ .....	5
FUNKCIONÁLIS ÉS SZERKEZETI KERÁMIÁK .....	6
Kerámiák definíciója, felosztása és főbb típusainak jellemzése.....	7
TRADICIONÁLIS KERÁMIÁK .....	7
ÚJ TÍPUSÚ KERÁMIÁK .....	7
Kerámiagyártás - olvasztásos technológia, az üvegyártás példáján keresztül .....	10
Kerámiagyártás - porotechnológia (formázás, szinterelés).....	12
Kerámia porok korszerű gyártási módszerei .....	15
HŐBONTÁS, PREKURZOR MÓDSZER.....	15
TOPOKÉMIAI MÓDSZER .....	16
INTERKALÁCIÓ.....	17
IONCSERE.....	18
EGYÜTTES LECSAPÁS / KRISTÁLYOSÍTÁS .....	18
HIDROTERMİKUS MÓDSZER .....	21
PORLASZTVA SZÁRÍTÁS (SPRAY DRYING) .....	21
PLAZMA ELJÁRÁS .....	22
Kerámia porok korszerű gyártási módszerei - Felület bevonási módszerek .....	23
Kerámiagyártás korszerű módszerei - Szol-gél módszer.....	26
Kerámiák szerkezete, fázis átalakulása, kristályos kerámia szerkezetek.....	28
Aerogélek, szuperkritikus szárítás .....	33
FÉMEK.....	35
Fémek definíciója, általános jellemzése, kristályszerkezete.....	36
Fémötvözetek, fémüvegek .....	37
Fémek előállítása .....	39
Fémek tulajdonságai és a tulajdonságokat befolyásoló tényezők.....	40
Fémek új típusú alkalmazási lehetőségei - emlékező fémek, fémimplantátumok...	43

EMLÉKEZŐ FÉMEK .....	43
FÉMIMPLANTÁTUMOK.....	43
Fémek szuperötvözetei .....	45
POLIMEREK.....	47
Polimerek definíciója, szintézise, általános jellemzése .....	48
Polimerek szerkezete, morfológiája és termomechanikai sajátosságai .....	50
Termoplaszt, termoszet polimerek.....	54
Biodegradábilis polimerek.....	55
BIODEGRADÁBILIS POLIMEREK .....	55
CELLULÓZ.....	56
MŰANYAG TEJSAVBÓL .....	58
EGYÉB FELHASZNÁLÁSI TERÜLETEK.....	60
KOMPOZITOK.....	62
Hibrid és kompozit anyagok definíciója, kompozitok általános jellemzése, tulajdonságai.....	63
Kompozitok felosztása, áttekintő ismertetése.....	65
Hibrid anyagok előállítási lehetőségei I: Szervetlen monomer/oligomer és szerves monomer kiindulási anyagokból. ....	67
Hibrid anyagok előállítási lehetőségei II: Szervetlen térháló vagy szerves polimer felhasználásával. ....	69
Részecske- és szálerősítésű kompozitok.....	71
Réteges, felületi réteggel bevont kompozitok, metanyagok .....	74
BIOANYAGOK .....	77
A bioanyagok típusai és jellemzésük. A biokompatibilitás, felületmódosítási stratégiák.....	78
Szemészeti bioanyagok.....	82
Ortopédiai és fogászati bioanyagok.....	84
Kardiovaszkuláris és egyéb lágy bioanyagok.....	86
NANOANYAGOK.....	88

A nanotechnológia fogalma, nanoanyagok. Nanorészecskék előállítása, funkcionálizálása .....	89
A kvantumpöttyök jellemző tulajdonságai és alkalmazásuk .....	92
Kolloidális gyógyszerhordozó rendszerek, feladatuk, anyagaik. A főbb polimeralapú típusok. ....	95
Önrendeződő monorétegek képződése, szerkezete, funkcionális monorétegek, mintázatképzés SPM-mel. ....	99
Nanorétegek, felületi filmek előállítása és mintázat kialakítása litográfiai módszerekkel .....	104
A Langmuir-Blodgett filmek előállítása, szerkezeti jellemzői és alkalmazásuk ....	107
Nanoszerkezetű anyagok előállítása – alulról való építkezés – asszociáció és fázisszeparáció alkalmazása .....	110
Nanoszerkezetű anyagok előállítása – alulról való építkezés – kolloid kristály, kolloid tinta, elektrosztatikus fonás .....	113
OPTIKAI TULAJDONSÁGOK.....	115
Optikai tulajdonságok. Az optikai szál felépítése és egy előállítási módja.....	116
A fotonikus anyagok, szerkezetük, előállításuk.....	118
MÁGNESES ÉS ELEKTROMOS TULAJDONSÁGOK.....	120
Mágneses tulajdonságok, az anyagok csoportosítása mágneses tulajdonságuk alapján. A ferromágnesség .....	121
A ferromágneses anyagok típusai, jellemzésük.....	125
Ferrimágneses anyagok, szuperparamágnesség, óriás magnetorezisztencia .....	127
Elektromos vezetőképesség, anyagtipusok, a vezetőképesség változása a hőmérséklettel.....	129
Félvezetők és felvezető eszközök.....	130
A molekuláris elektronika. Kerámiák különleges elektromos tulajdonságai .....	133

# ELŐSZÓ

Az anyagtudomány (materials science) az emberiség XXI. századi problémáival foglalkozik. Az újfajta energiaforrások, műanyagok, nanorendszerek, biokompatibilis anyagok stb. mind közösek abban, hogy kutatásuk nem szűkíthető egy tudományterület gondozása alá, hanem egyre inkább interdiszciplináris ismereteket kíván. A kémia, fizika és a biológia megfelelő részeiből így született, s születik meg folyamatosan az anyagtudomány. A természettudomány különböző szakterületein hallgató egyetemisták képzése nem lehet teljes anélkül, hogy legalább minimális belelátásuk lenne az anyagtudomány eredményeibe.

Jelen jegyzet az anyagtudomány kémiai vonatkozásait kívánja hangsúlyozni, ezért készült elsősorban a Kémia BSc megfelelő előadásához, de érdeklődők is sok hasznos információt találhatnak benne.

A tudásanyag Dr. Sinkó Katalin egyetemi docens és Dr. Kiss Éva egyetemi tanár előadásaira épül, a jegyzetben ezek találhatóak, a legtöbb helyen magyarázatokkal kiegészítve, hogy az olvasó elkerülhesse a fogalomzavarokat.

Az olvasáshoz jó szórakozást, a vizsgázáshoz sok szerencsét kívánok!

Török Máttyás

## FUNKCIONÁLIS ÉS SZERKEZETI KERÁMIÁK



# Kerámiák definíciója, felosztása és főbb típusainak jellemzése

**A kerámiák alapvető felosztása:** tradicionális (hagyományos) és új típusú, korszerű (műszaki) kerámiák.

A két típus közötti főbb különbség abban van, hogy míg az egyik természeti forrású nyersanyagból, a másik szintetikus anyagból épül fel.

## TRADICIONÁLIS KERÁMIÁK

**Tradicionális kerámiák definíciója:** kemény, szilárd, szervesetlen, nem fémes anyagok, melyeket magas hőmérsékleten állítanak elő nyersanyagokból. A legtöbb hagyományos kerámiának jó hő- és korrózió ellenállása van.

**Példák a hagyományos kerámiákra:** agyagedények, porcelánárak, szanitertermékek, csempék, téglák, cement, tűzálló anyagok.

## ÚJ TÍPUSÚ KERÁMIÁK

**Új típusú, korszerű (műszaki) kerámiák definíciója:** kemény, szilárd, szervesetlen, nem fémes jellegű anyagok, szintetikus kiindulási anyagokból készítve.

### Alkalmazás szerinti felosztásuk:

#### a) *Funkcionális kerámiák*

Nevük onnan ered, hogy egyedi funkcionális tulajdonságokkal kell rendelkezniük.

Ilyen tulajdonságok:

- *Ionos vezetőképesség:*

Az elektromos áramot a szabad ionok áramlása teszi lehetővé.

Ilyen anyag pl. a  $ZrO_2$  (baddeleyit): oxigénérzékelőkben, és az üzemanyagcellákban használják, mert magas hőmérsékleten lehetővé teszi az oxidionok szabad mozgását a kristályrácsban.

- *Szupravezető-képesség:*

A **szupravezetés** azon fizikai jelenség, melynek során egyes ún. **szupravezető** anyagok nagyon alacsony hőmérsékleten (általában  $-200\text{ °C}$  alatt) elvesztik elektromos ellenállásukat, valamint kizárják magukból a mágneses mezőt. Ez egy, a kvantummechanika által (közelítőleg) leírható jelenség.

Ilyen anyag pl. a  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

- *Félvezető-képesség:*

**Félvezetőknek** nevezzük azokat az anyagokat, amelyek fajlagos ellenállása a vezetők és a szigetelők közé esik. A félvezetők fajlagos elektromos vezetése közepes, azaz gyengén vezetik az áramot és nem jók szigetelőnek sem. A félvezetőknél a vegyértéksáv és a vezetési sáv közötti tiltott sáv keskeny, sok elektron már

szobahőmérsékleten is rendelkezik akkora termikus energiával, hogy átugorjon a vezetési sávba, pozitív töltésű mozgékony lyukat hagyva maga után. Így a vezetési sávban az elektronok, a vegyértéksávban pedig a lyukak keletkeznek. A töltéshordozók kialakulása révén az anyag vezeti az elektromos áramot.  
Ilyen anyagok pl. GaAs, GaAlAs<sub>2</sub>, InSb

- *Piezoelektromosság és elektrostrikió:*

Piezoelektromosság: a tulajdonságot mutató kristályok meghatározott tengelyeinek mentén alkalmazott nyomás elektromos töltések megjelenését okozza a kristály felületén.

Elektrostrikió: elektromos térbe helyezve a kristályt annak felülete deformálódik, egyik irányba megnyúlik, a másikba összenyomódik.

Ilyen kerámia pl. a PZT, **azaz az ólom-cirkónium-titanát** intermetallikus vegyület. (Képlete:  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$   $0 \leq x \leq 1$ ).

- *Piroelektromosság:*

A piroelektromosság egyes anyagok azon tulajdonsága, hogy melegítés illetve hűtés hatására ideiglenesen potenciálkülönbség lép fel kristályukban. Ennek oka, hogy a hőmérséklet változása kismértékben befolyásolja a kristályrácsban lévő atomok helyzetét, és így polarizáció lép fel. A piroelektromosság csak a hőmérséklet változásakor lép fel, ha az új érték konstans marad, a piroelektromos tulajdonság megszűnik.

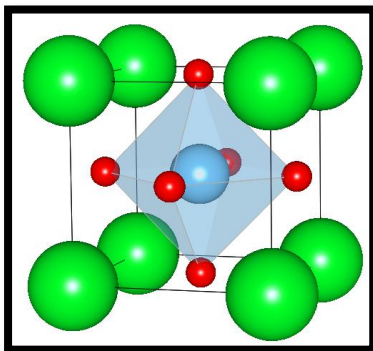
A PZT mutat piroelektromos tulajdonságot is.

- *Ferroelektromosság:*

Ferroelektromoságnak nevezik azt a jelenséget, amikor egyes szigetelőanyagok permanens spontán polarizációval rendelkeznek, azaz külső tér nélkül is kialakulhatnak bennük dipólusok. Ez a tulajdonság azonban reverzibilis – hiszen általában egy nem poláros kristály enyhe deformációjából származtatható.

Ilyen anyagok pl. a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  és az elsőként felfedezett  $\text{BaTiO}_3$ .

A ferroelektromos tulajdonság kialakulásának bemutatása:



Ezek az anyagok általában perovszkit szerkezetűek. A köbös elemi cella csúcsain  $\text{Ba}^{2+}$ -ionok, a közepén (térközépen) a  $\text{Ti}^{4+}$ -ionok és a lapközépen pedig az  $\text{O}^{2-}$ -ionok helyezkednek el. A titánion számára több hely áll rendelkezésre, mint amennyire azt az ion sugara szükségessé teszi, így az oxidion felé elmozdulva, kovalens kötést létrehozva dipólusmomentum alakul ki. Ehhez még az elektronos polarizáció is hozzáadódik, mely a külső tér függvénye.

A ferroelektromos anyagokat kerámia kondenzátorok

dielektrikumaként alkalmazzák.

- *Ferromágnesesség:*

A jelenséget mutató anyagok azon tulajdonsága, hogy külső mágneses tér hiányában is permanens mágnesként viselkednek, illetve kölcsönhatnak a mágneses mezővel.

Ilyen anyagok pl. a ferritek vagy kerámiamágnesek. Ezen anyagok a  $\text{MO}_n\text{Fe}_2\text{O}_3$  képlettel adhatók meg, ahol M fémion, n pedig egy (egész) szám.



- *Biokompatibilitás:*

Nehezen definiálható fogalom. A IUPAC definíciója:

**Biokompatibilitás:** Az arra való képesség, hogy egy anyag oly módon legyen kontaktusban az élő szervezettel, hogy benne ellenséges hatást ne váltson ki. Ilyen anyagok pl. a kalcium-foszfátok, az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (biokerámiák).

#### b) *Szerkezeti kerámiák*

Ezeknek a kerámiáknak elsősorban mechanikai követelményeknek kell megfelelniük. Innen erednek a szerkezeti kerámiagyártás XXI. századi célkitűzései:

- nagy mechanikai szilárdság, jó kopásállóság
- agresszív kémiai környezetben való ellenállóképesség
- magas hőmérsékletnek való ellenállóképesség („termikus sokk rezisztencia”)

Ilyen anyagok pl.:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , cordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2/2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), szilícium-karbid ( $\text{SiC}$ ), szilícium-nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) és SiAlONok ( $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ), kerámiakompozitok.

#### **Kötéstípus szerinti felosztásuk:**

- Ionos jellegű: pl.  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Kovalens jellegű: pl.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$
- Fémes jellegű:  $\text{Cr}_3\text{Si}$

#### **Szerkezet szerinti felosztásuk:**

- Kristályos: pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Amorf: pl. üvegek

#### **Összetétel szerinti felosztásuk:**

- Oxidok: pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$
- Nitridek: pl.  $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_4$
- Boridok: pl.  $\text{TiB}_2$
- Karbidok: pl.  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$
- Szilicidok: pl.  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$
- Szulfidok: pl.  $\text{CdS}$
- Arzenidek: pl.  $\text{GaAs}$
- Titanátok: pl.  $\text{BaTiO}_3$
- Szilikátok: pl.  $\text{CaSiO}_3$
- Aluminátok: pl.  $\text{NaAlO}_2$

# Kerámiagyártás - olvasztásos technológia, az üvegyártás példáján keresztül

## Az olvasztásos technológia előnyei:

- Az olvasztott termékek élettartama 5-8-szorosa az égetett termékekének.
- Az olvasztott termékek tömörebbek (0-10% pórustérfogat, míg a portechnológiával készültké 20-30%).
- Nagy szilárdság.

## Az olvasztásos technológia hátrányai:

- Nagy energiaigény (tűzálló anyagoknál 2000-2500 °C szükséges).
- Nincs fázistisztaság, csökkent homogenitás.
- Kicsi szerkezeti és összetétel kontroll, sok összetétel nem elérhető olvasztással.
- Jelentősebb környezetszennyezés.

## Példák az olvasztásos technológia termékeire:

Kvarcüveg (amorf  $\text{SiO}_2$ ), korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , mullit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )

## Morfológiát befolyásoló tényezők olvasztásnál:

- Anyagösszetétel
- Hűlési sebesség

## ÜVEGGYÁRTÁS

### Alapanyagok:

*Hálózatképző oxidok:* pl.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$

Ezek az oxidok hozzájárulnak az üveg alapvető szerkezetéhez, a szabálytalan térrácsot (pl. az  $\text{SiO}_4$ -tetraédereket).

*Módosító oxidok:* pl. alkáli- és alkáliföldfém-oxidok.

Ezek az anyagok beépülnek az üvegbe és módosítják szerkezetét. Minél több alkotót tartalmaz az üveg, szerkezete annál rendezetlenebb, ún. amorf-mikrokristályos lesz. Az amorf anyag között kristálygócok alakulnak ki. A módosító anyagok egyrészt leszállítják a kvarchomok olvadáspontját, másrészt javítják az üveg fizikai és kémiai tulajdonságait.

### Öblösüveg gyártás:

Az öblösüvegyártás az üvegyipar legjelentősebb területe. A leggyakoribb előállított termékek: élelmiszeripari csomagolóüvegek (szörpös-, boros-, sörös palackok, konzerves üvegek), gyógyszeres üvegek.

*Alapanyagok:* kvarchomok ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dolomit,  $\text{CaCO}_3$ .

*Segédanyagok:*  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ , üvegcserep, homályosító anyagok (fluor- és foszforvegyületek), színező anyagok (**molekuláris:** vas-, kobalt-, nikkel-, króm-, réz-, szelén- és urán vegyületek, **kolloidális:** arany, ezüst, réz), színtelenítő anyagok (a nem kívánatos színező és szennyező anyagok hatását szüntetik meg, pl. vas-oxid).

#### *A gyártás folyamata:*

1. Az anyagok aprítása-örlése, keverékkészítés.
2. Olvasztás az üvegolvasztó kemencékben.
3. Tisztítás, színezés.
4. Kidolgozás: fúvás, préselés, centrifugálás.
5. Hűtés a hűtőkemencében.
6. Utómegmunkálás (beégetés, pattintás, savmaratás, csiszolás), majd csomagolás.

#### **Float (úsztatott) síküveg gyártás:**

A síküveg-gyártás jelenleg alkalmazott legmodernebb eljárása a float technológia, amelynél az olvadt üveget ónfürdőn úsztatva vízszintes húzással történik az üvegszalag kialakítása. Azért ónt használnak ehhez, mert az alkalmazott hőmérsékleten nincs számottevő gőznyomása.

A float üveg magas fényáteresztő képességű, kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkezik. Különböző vastagságban és méretben, akár több színben is elérhető. Végtermékként rendkívül széles körben használják az építészetben (vágva, csiszolva, fúrva, sav maratva, stb. és ajtónak, ablaknak, bútornak, üvegháznak), de emellett alapanyaga számos további megoldásnak, mint például tükör, hőkezelt/edzett, hőszigetelt, ragasztott, biztonsági, hő és fényvisszaverő üvegek.

*Alapanyagai:* szilícium-dioxid ( $\text{SiO}_2$ ), nátrium-oxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), kalcium-oxid ( $\text{CaO}$ ), magnézium-oxid ( $\text{MgO}$ ), alumínium-oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kálium-oxid ( $\text{K}_2\text{O}$ )

#### *A gyártás folyamata:*

1. Az alapanyagok összekeverése.
2. Az anyagok megolvasztása egy kemencében.
3. Az olvadt üveget egy fűthető csatornán keresztül az olvadt ón felületére vezetik, megfelelő szétterülést biztosítva.
4. Az ónfürdőn végighaladva az üveg kb. 1000 °C-ról 600 °C-ra hűl le, és ezalatt egyenletes vastagságot ér el.
5. A fürdő kijárata után az üveg egy hűtőszalagra jut, ahol lassan 600 °C-ról 60 °C-ra hűtik, hogy az üvegben keletkező feszültségek minél kisebbek legyenek.
6. A lehűlt üveg minőségét ellenőrzik.
7. Ezután az ellenőrzött üveget méretre vágják, csomagolják.

# Kerámiagyártás - portechnológia (formázás, színterelés)

## Portechnológia előnyei:

- nyersanyagok alacsony ára,
- általában készterméket eredményez,
- tömör szerkezet,
- nem-egyensúlyi összetételek kialakítása,
- olvasztásos technológiához képest alacsonyabb hőmérséklet ( $T_{szint} \leq 2/3 T_{olv}$ ).

## Portechnológia hátrányai:

- nagy energiaigény,
- drága formázási berendezések, sokszor a porok készítése (örlése), kezelése is költséges,
- nincs fázistisztaság, csökkent homogenitás,
- kicsi szerkezeti és összetétel kontroll,
- jelentős környezetszennyezés.

## Az anyag morfológiáját befolyásoló tényezők:

- alapanyagok ásványi és szemcse összetétele,
- égetési hőmérséklet,
- égetési időtartam.

## Alapvető mechanizmus a technológia során:

Kerámiapor előállítása -> Formázás, sajtolás -> Színterelés

Porok feldolgozásánál a szemcsék határrétegében lejátszódó folyamatok, jelenségek meghatározók a végső kerámiatermékek tulajdonságainak kialakulásában. Ilyenek pl.:

- szemcsehatáron végbemenő diffúzió,
- határrétegben végbemenő reakciók mechanizmusának kontrollálása,
- szemcsehatár potenciál,
- szemcsék határfelületén nagy elektromos ellenállású réteg kialakulása,
- szemcsehatáron létrejövő kötések.

## Formázás fajtái

### Öntés:

- *Gipszöntés*: a szuszpenzió víztartalmát az öntőforma felszívja a kapilláris szívóhatás következtében.
- *Szalagöntés*: vékony, rugalmas kerámialapok gyártása. A kerámia szuszpenziót elpárologtatással szárítják.

### Képlékeny eljárások:

- *Extrudálás*: hagyományos, pl. agyag + víz → képlékeny massa. A kívánt alakú nyíláson át sajtolják ki a képlékeny masszát (csövek, rudak gyártása).
- *Fröccsöntés*: a képlékeny masszát nagy nyomással a kívánt alakú formába sajtolják (20-150 MPa, szerves kötőanyag).

### **Sajtolás:**

- *Hideg sajtolás:* a közel száraz port fémformába (20-150 MPa, polietilén-glikol) / gumizacsokba (100 MPa, folyadék) tömörítik nagy nyomással.

- *Meleg sajtolás:* egyidejű sajtolás és színterelés.

### **Színterelés**

A határfelületi energia által kikényszerített sűrítési eljárás. A színterelés legfontosabb hajtóereje a felületi energia csökkentése. Az anyag viszkozus folyással vagy diffúzióval mozog, csökkentve a szilárd-gőz határfelületet és a pórusokat.

Csökken a fajlagos belső felület. Jellemző hőmérséklettartomány: 700 – 2000°C.

A kis (szubmikronos, nano) porátmérő előnyös a színterelés sebessége és a végtermék tömörsége (pórusmentesség) szempontjából.

A nehezen színterelhető kerámiáknál gyakran adalékokkal (a felületi energia csökkentése, szemcseközi fázis létrehozása) ill. nyomás egyidejű alkalmazásával segítik elő a zsugorodást.

A színterelés közben kémiai reakció is lejátszódhat, pl.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  előállítás Si por  $\text{N}_2$ -atmoszférában történő izzításával, a Si és  $\text{N}_2$  reakcióba lép egymással.

A színterelés folyamatát két szakaszra bontjuk:

#### **I. (kezdeti) szakasz:**

A sajtoláskor az érintkező szemcsék között kialakult nyak diffúzió útján növekszik. A szemcsék felületéről induló diffúziós mechanizmusok dominálnak, a térfogati diffúzió gyenge. A pórushálózat nyitott, még összefüggő. A tömör anyagréteg már összefüggő.

#### **II. szakasz:**

Pórusok bezáródása, legömbölyödése, kis pórusok eltűnése, a nagyok továbbnövekedése, a térfogati (szemcsehatárról és a szemcse belsejéből induló) diffúziós folyamatok felerősödése, jelentős zsugorodás, porozitáscsökkenés, szemcsenövekedés.

#### **Szilárd fázisú színterelés:**

A porkeverék főalkotójának olvadáspontja alatti hőmérsékleten történő sajtolás. A részecske növekedéshez szükséges anyagtranszportot diffúzió biztosítja.

Néhány színterelési hőmérséklet:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1400-1650°C,  $\text{ZrO}_2$  1400-1700°C,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  1800°C.

#### **Folyadékfázisú színterelés:**

Alapja: oldás / ismételt csapadékképzés, a részecskék újrendeződnek az oldás következtében.

Az oldás és az újra kristályosodás függ a szemcsemérettől, minél nagyobb, annál kevésbé oldódik. Energetikailag kedvezőbb a nagyobb szemcse a kisebb felület, a kisebb felületi energia miatt. A sok kristály kinetikailag kedvezőbb, a kevés nagy szemcse pedig termodinamikailag.

### ***Ostwald-féle részecske növekedés:***

Olyan porkeveréket színterelnek ezzel a módszerrel, melynél az egyik (néhány százalékban levő) komponens olvadáspontja lényegesen alacsonyabb a főkomponensnél. Az égetést az olvadáspont feletti hőmérsékleten végezve folyadékfilm alakul ki a szilárd szemcsék felületén. Ez elősegíti a részecskék közötti anyagtranszportot, gyorsítja a színterelést. Feltétel, hogy az olvadék nedvesítse a szilárd testet és részleges oldódás is bekövetkezzék.

*Pl.:* CaO-SiO<sub>2</sub> (MgO-adalék), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (MgO adalék), keményfém (WC - 8% Co).

*Előnyök:* lehetővé válik nehezen színterelhető anyagok pórusmentes zsugorítása, alacsonyabb hőmérsékleten történik, mint a hagyományos színterelés ( $T_{olv} > T_{szil. színterelés} > T_{foly. színterelés}$ )

*Hátrány:* a szilárdság csökken.

### **Példa portechnológiára: Tűzálló téglá gyártása**

#### *Eljárás:*

1. Magnezit nyersanyag őrlése.
2. Oszályozás (0-2 mm)
3. MgCl<sub>2</sub>- / MgSO<sub>4</sub>-oldat adagolásával nedvesítés, pihentetés.
4. A nedves anyaghoz szulfid-lúgoldat adagolása, majd az egész elegy összekeverése.
5. Magnezitliszt (0-0,1 mm) adagolása.
6. Sajtolás 100 MPa-on.
7. Szárítás 60-80 °C-on.
8. Égetés 1550-1700 °C-on.

# Kerámia porok korszerű gyártási módszerei

## HŐBONTÁS, PREKURZOR MÓDSZER

Kiindulási anyagként a prekursorok szilárd oldata/keveréke alkalmazható hatékonyan, általában oxidok előállítására.

A hidroxidok, nitrátok, karbonátok, szerves fémvegyületek, fémorganikus vegyületek hevítése finom szemcséjű, tiszta oxidokat eredményez.

Pl. a)  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  hevítése.

b)  $\text{Me}(\text{OR})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n + n \text{ROH}$   
 $\text{Me}(\text{OH})_n \rightarrow n \text{MeO}_{n/2} + n/2 \text{H}_2\text{O} (T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C})$

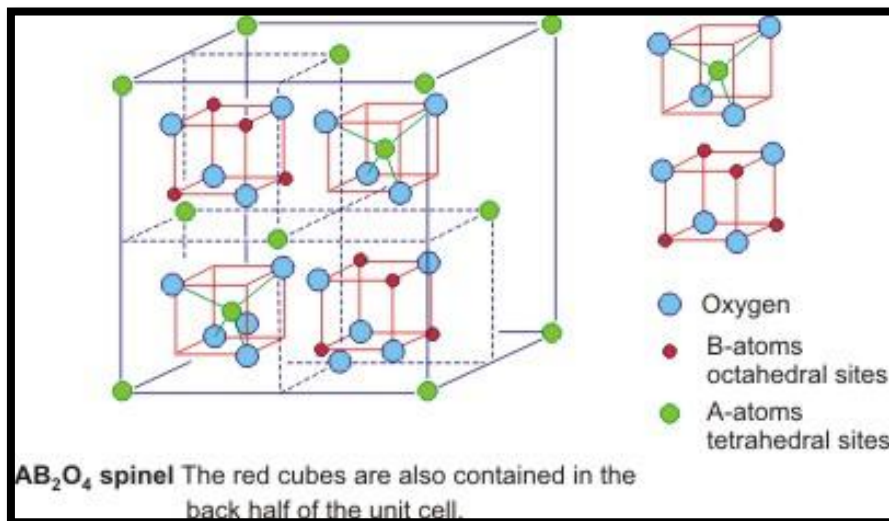
c)  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 \rightarrow 2 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{ZrO}_2$  (2-5 nm-es szemcsék)

### Összetett oxidok előállítása:

Pl. a)  $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2 + \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + 27 \text{O}_2 = \text{BaTiO}_3 + 18 \text{CO}_2 + 21 \text{H}_2\text{O}$   
*dimetoxi-bárium tetrabutoxi-titán*  
(Hagyományos portekológiával:  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$  keletkezne!)

b) Spinel előállítása hőbontással:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  keverékből indulnak ki, pH = 4, salétromsavas hidrolízis. Ezután az oldószer elpárologtatása következik,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x \text{Al}(\text{OH})_3$  marad vissza. Ezt hőkezelik 250 °C-on, így nanoméretű spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  részecskék keletkeznek.



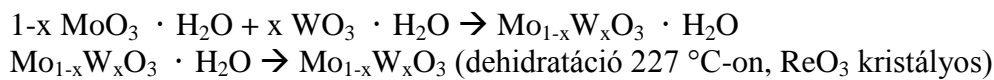
A spinelek olyan ásványosztály, melynek általános képlete  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$ .

## TOPOKÉMIAI MÓDSZER

*Olyan (szilárd fázisú) reakció, melyet inkább maga a kristályszerkezet határoz meg, mint a kristályszerkezet kémiai komponensei.*

A topokémiai reakciókban az új szilárd fázis olyan helyeken képződik, amelyeket eredetileg a gazda fázis foglalt el. A termék, az új kristályos fázis ugyanolyan szerkezetű lesz, mint az eredeti gazda fázis. Az ily módon kialakult kristályos szerkezetet általában nem lehet konvencionális kerámia technológiával előállítani. Topokémiai reakciótípusok: szilárd fázisú kémiai reakciók, ioncsere, interkalációs reakciók, oldatfázisú topokémiai polimerizáció.

*Pl. a) MoO<sub>3</sub>-t stabilizálni lehet WO<sub>3</sub>-szerkezetben is (egyébként réteges szerkezetű): a W-atomokat részben szubsztituálják Mo-atomokkal. Más úton nem lehet homogén fázisú Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3</sub> szerkezetet létrehozni, topokémiai dehidratációval viszont igen, Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O-ból:*



b) Ólommentes piezoelektromos szenzor (síkszerkezetű NaNbO<sub>3</sub>) előállítása topokémiai-ioncsérés módszerrel. (Olvasztással perovszkit szerkezet keletkezik!)

*Szintézis lépései:*

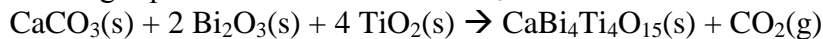
1. Síkszerkezetű Bi<sub>2,5</sub>Na<sub>3,5</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (BiNN5) előállítása olvasztással sókból.
2. Síkszerkezetű NaNbO<sub>3</sub> előállítása BiNN5-ből topokémiával, Bi – Na ioncsérével.
3. NaNbO<sub>3</sub> síkokat, mint reaktív templátokat (mintákat) felhasználva (K,Na)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> (-LiSbO<sub>3</sub>) polikristályos szenzor készítése.

**Polikristály:** Az egykristályok és az amorf szerkezet közé esik a polikristály, amely mikroszkopikus egykristály darabkákból felépült kristály. A krisztallithatárokon igen gyakran idegen anyagok helyezkednek el. A polikristályos szerkezetű anyag tulajdonságai eltérnek az egykristályos szerkezetűétől. Félvezető eszközök készítéséhez nem alkalmazható.]

c) Kalcium-titanát mikrohullámú dielektromos kerámia porok előállítása topokémiai mikrokristályos konverzióval.

*Szintézis lépései:*

1. Réteg-lapka szerkezetű CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> előállítása olvasztással sókból 1100 °C-on.



2. Réteg-lapka szerkezetű CaTiO<sub>3</sub> előállítása 950 °C-on CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-ből topokémiai konverzióval, Bi – Ca ioncsérével.



CaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> olvasztásával poliéderez szerkezet lenne!



## INTERKALÁCIÓ

*Vendég részecskék beépülése a gazda-szerkezet üregeibe, rétegei közé, csatornáiba, anélkül, hogy a gazda-szerkezet nagyobb mértékben megváltozna.*

A gazda-szerkezet rendszerint réteges. Általában kompozitokat, szervetlen / szerves összetett anyagokat hoznak létre interkaláció segítségével. Természetben is előfordul, pl. az agyagásványoknál.

*Szupravezető  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  készítése:*

1. Lítiumot interkaláltatnak  $\text{TiO}_2$  (anatáz) kristályszerkezetébe  $\rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  összetételű interkalált struktúra keletkezik.
2.  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ -t 770 K-en hőkezelik  $\rightarrow$  spinel szerkezetű, szupravezető  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  alakul ki. Akkumulátorok elektródanyagaként is alkalmazható.

### **Agyagásványok interkalációja:**

#### **Agyag–aminosav réteges nanokompozitok előállítása**

Montmorillonit rétegei közé lizint, arginint, hisztidint interkaláltak vizes közegben. Az interkalációhoz kedvező a savas közeg ( $\text{pH} < 4$ ) az ikerionos aminosav szerkezet miatt. A bázikus aminosavak stabilizálják az interkalációs szerkezetet. Orvos-biológiai, gyógyszerészeti alkalmazásuk jelentős.

#### **Agyag – polimer réteges nanokompozitok előállítása**

a) Montmorillonit (monoklin rétegszilikát, képlete:  $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) rétegei közé pl. poliakrilnitrilt (redukálószerként) interkaláltak. Ezt hevítették  $\text{N}_2$ -áramban  $\rightarrow$  nitridek keletkeznek, főtermék:  $\beta$ -SIALON  $> 1150$  °C-on, melléktermékként SiC és AlN.

b) Kaolinitet akrilsavval és Na-akriláttal interkaláltak, majd in situ („azon a helyen”) az akrilsavat és az akrilátot polimerizáltatták a kaolinrétegek között  $\rightarrow$  kiváló (sóálló) nanokompozit abszorbens jön létre. A rétegtávolság 0,72 nm-ről 1,42 nm-re nő.

c) Polimerrel interkalált rétegszilikát nanokompozitok új, speciális tulajdonságokkal rendelkeznek, pl. nő a keménységük, a termikus stabilitásuk, javul a szigetelő tulajdonságuk, könnyebbek, stb.

#### **Szénvegyületek interkalációja**

a) Grafít kompozitok előállítása: szénalapú nanoszerkezetek képesek tárolni a  $\text{H}_2$ -molekulákat, a szénrétegek közötti interkalációval. Autómotorok hidrogén üzemanyag-tárolására alkalmasak a fullerének, kiváltva a nagy nyomású megoldásokat. (USA-szabvány: 0,039 kg  $\text{H}_2$ /l 250 K-on, 10 MPa-on.)

A kompozitok olyan összetett anyagok, amelyek két vagy több különböző szerkezetű és makro-, mikro- vagy nanoméretben elkülönülő anyagkombinációkból épülnek fel a hasznos tulajdonságok kiemelésére és a káros tulajdonságok csökkentése céljából.

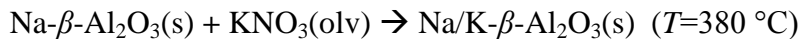
b) Szénnanocsöveket interkaláltak Li-ionnal  $\rightarrow$  akkumulátorok, elemek anód anyaga.

c) Flexibilis grafittekeres készítése. Interkaláció, majd gyors hevítés  $\rightarrow$  az interkalálódott szerves anyag elbomlik  $\rightarrow$  a részecskeméret gyorsan expandálódik  $\rightarrow$  grafitréteg sajtolása.

## IONCSERE

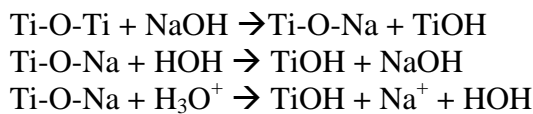
Önálló preparációs módszerként ritkán alkalmazzák, inkább kiegészítő módszer: pl. topokémiai, interkalációs folyamatoknál – vagy a már meglévő szerkezetet módosítják ioncsere segítségével.

a) Az ionos vezető Na- $\beta$ -alumínium-oxid mechanikai szilárdságát 50 %-kal megnöveli egy Na – K ioncsere. A K-ion nagyobb méretű, a belső feszültséget csökkenti. A Na / K- $\beta$ -alumínium-oxid kerámiákat szilárd tüzelőanyag-cellákban alkalmazzák. A módszer felhasználható Pb-, Sr-, Ca-, Cd-  $\beta$ -alumínium-oxid kialakítására.



b) Gorilla glass – Corning Glass üvegből készült képernyő: 2,0 mm – 0,2 mm rétegvastagságú; rendkívüli szilárdságú, rugalmasságú, kopásállóságú alumínium-szilikát üveg: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO és Na<sub>2</sub>O építi fel. Üveghúzás után edzik, majd KNO<sub>3</sub> sóolvadékban, 400°C-on kezelik kemény felületi réteg kialakításáért.

c) Nátrium-titanát bioaktivitásának növelése ioncserevel: szol-gél módszerrel előállított Na-titanát bioaktivitása javítható Na-tartalmának növelésével. A szol-gél módszert követő szintereléskor a Na-tartalom csökken és kétféle kristályos fázis keletkezik: Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> és Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. A nagyobb bioaktivitás újra elérhető, ha a szinterelt Na-titanátot vizes NaOH-oldattal kezelik, mert ioncsere játszódik le.



A Na-tartalom bioaktivitásnövelő hatása azon alapul, hogy a kerámia felületi Na-ionjai kicserélhetők H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ionokkal a biológiai környezettel való érintkezéskor. Ekkor Ti-OH csoportok alakulnak ki, átmenetileg Ca-titanát keletkezik. A lokális pH-növekedés kiváltja a biomimetikus (biológiai funkciókat utánczó) kalcium-foszfát (apatit) réteg képződését a biokerámia felületén.

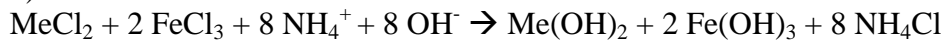
## EGYÜTTES LECSAPÁS / KRISTÁLYOSÍTÁS

Az oxidok vízoldható sóiból együttes oldatot készítenek és ehhez olyan lecsapószeret adnak, amely oldhatatlan csapadék alakjában kicsapja az oxidok keverékét vagy az oxidok prekursorait. A leggyakoribb lecsapószeretek: lúgok (NH<sub>3</sub>-oldat, NaOH), oxalátok ( (COOH)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub> ), karbonátok (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) .

## Együttes lecsapás lúggal

a) Szervetlen Al-sókból ammóniával / urotropinnal  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t állítanak elő  $\rightarrow$  hevítés  $\rightarrow$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$  szinterezés  $\rightarrow$  korund.

b) Ferrit készítés:



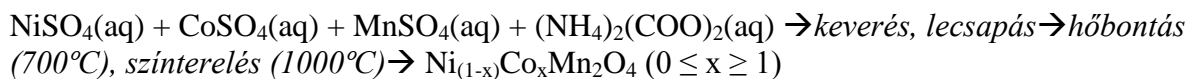
c)  $\text{MgTiO}_3$  készítés:



hevítés 670 °C-on: 20-40 nm-es geikielit  $\text{MgTiO}_3$  kristályok.

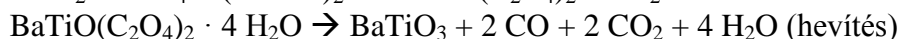
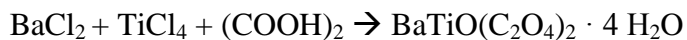
## Együttes lecsapás oxaláttal

Hidroxidok helyett **oxalátokat** is lehet együttes lecsapásra alkalmazni, majd kihevíteni (CO és CO<sub>2</sub>) képződése mellett.



A spinelszerkezetek közül a  $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$  összetételű termisztor a legérzékenyebb!

Bárium-titanát készítése Ba-titanil-oxalát-tetrahidrát készítésén keresztül:



## Együttes lecsapás: nanoporok

*Weimarn-szabály:* A részecskeméretet a gócképződés és a gócnövekedés sebessége, illetve ezek aránya határozza meg. A sebesség nemcsak a koncentrációtól, hanem a keletkező csapadék oldhatóságától is függ.

$$\text{Gócképződés sebessége: } v_k \sim \frac{(c-L)}{L}$$

$$\text{Gócnövekedés sebessége: } v_n \sim (c - L)$$

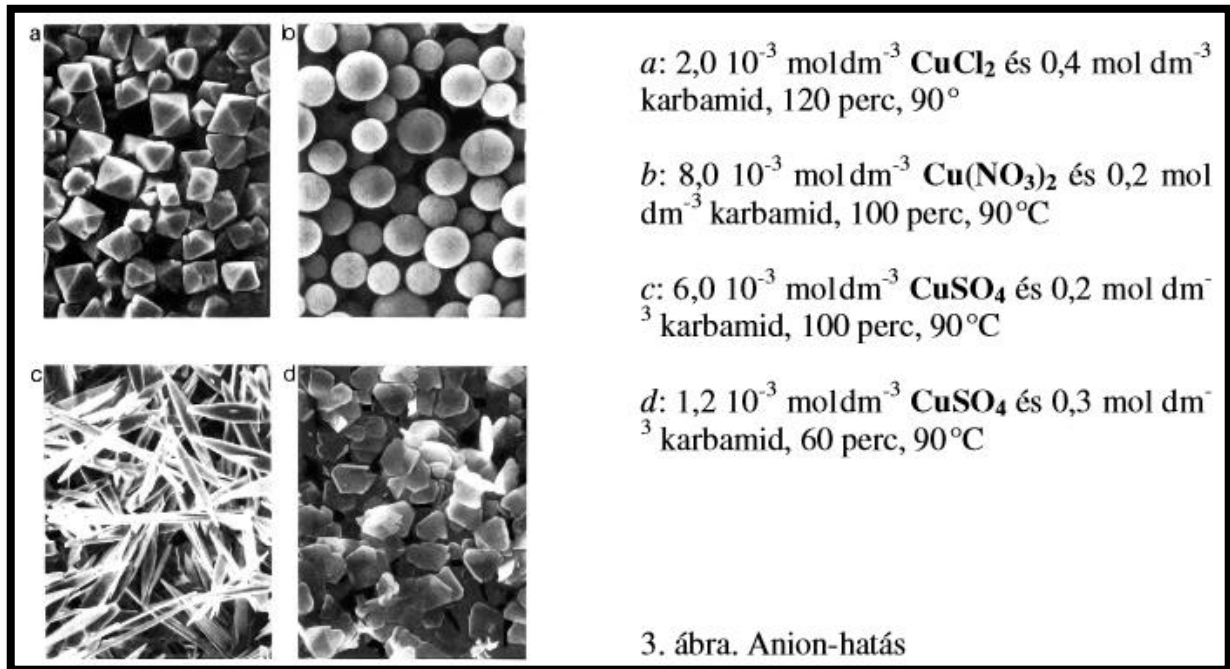
Az egyenletekben  $c$  a koncentráció,  $L$  pedig a csapadék oldhatósága. Ezekből következik, hogy ha  $L$  kicsi, a gócképződés sebessége nagy.

Nanorészecskéket meghatározó oldatparaméterek:

- reagens koncentráció,
- pH,
- hőmérséklet,
- oldószer.

### Anion-effektus:

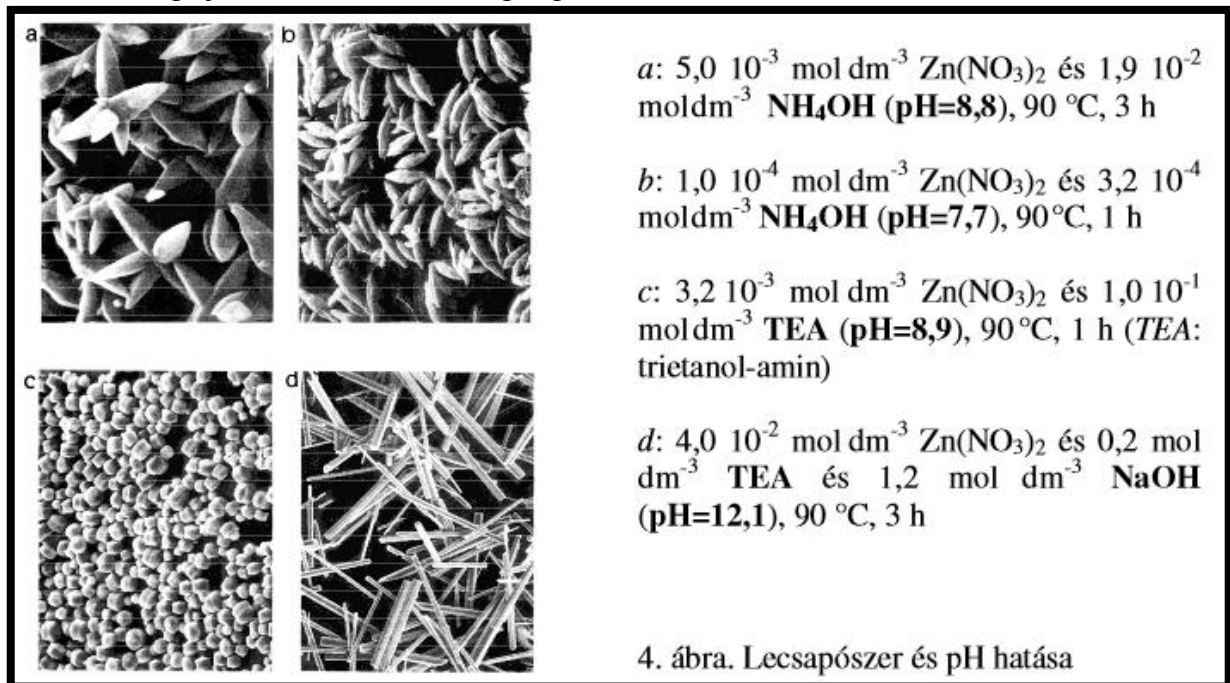
Ugyanazon kation mellett eltérő anion megváltoztatja a nanorészecskék morfológiáját.



a) poliéder b) gömb c) szálak d) amorf

### A pH hatása:

Eltérő lecsapószer eltérő pH-t állítanak be az oldatban, s ennek hatására ugyanazon reagens más morfológiájú nanorészecskéket fog képezni.



a) nagyméretű diszkosz b) kisméretű diszkosz c) gömb d) szálak

## HIDROTERMIKUS MÓDSZER

*Kristályos anyag (film, nanorészecskék, egykristály) készítése vizes oldatból, nagy gőznyomás mellett.*

Nanoszerkezetű anyagok keletkeznek az oldás, visszakristályosítás, részecske növekedés szabályozásával – azaz a „kontrollált kristályosítással”.

Réteggéztéskor általában alacsonyabb hőmérsékletet ( $\leq 200\text{ °C}$ ) alkalmaznak, pl.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  rétegek előállításakor.

Magas hőmérsékletű ( $100 - 10\,000\text{ °C}$ ) hidrotermikus módszerek tűzálló oxid kerámiák gyártására alkalmasak.

*Pl. a) Fotokatalitikus tulajdonságú  $\text{TiO}_2$  nanocsöveket állítanak elő  $\text{TiO}_2$  kristály részecskékből nagy nyomású hidrotermikus technikával  $110\text{ °C}$ -on,  $10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -es  $\text{NaOH}$  vizes oldatban:*

*prekursor előállítása:  $\text{Ti}(\text{O}^{izo}\text{Pr})_4 + \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{TiO}_2$  (szol-gél módszer)*

*$\text{TiOCl}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2$  30 nm-es anatáz (lecsapás technikája)*

*hidrotermikus lépés:  $4\text{ TiO}_2 + 2\text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{ TiO}_2$  nanocsövek.*

b) Nemlineáris optikai tulajdonságú, piezoelektromos  $\text{KNbO}_3$  kerámia porok előállítása  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hidrotermikus kezelésével  $210\text{ °C}$ -on,  $8\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KOH}$ -oldatban.

Összehasonlításképp: szintereléshez  $1030\text{ °C}$  szükséges!

## PORLASZTVA SZÁRÍTÁS (SPRAY DRYING)

A nyers, általában kolloid oldatot (szuszpenziót, diszperziót) pumpával porlasztóba viszik, porlasztják a szárítótornyban (*atomizer*), majd rendszerint meleg levegővel szárítják.

Kezdetben ferrit, titanát, nitrid, karbid porok, rétegek készítésére alkalmazták.

Manapság belsőégésű motorok, turbinák, akkumulátorok, implantátumok bevonására, gyártására használják. A porlasztott kerámia porok mérete általában  $50 - 150\ \mu\text{m}$ .

### **Néglépéses művelet:**

- homogén, pumpálható kiindulási oldat készítése,
- atomizáció (forró levegő kontaktus),
- párolgás (részecskealak formálódás, szárítás),
- szárított porok szeparációja.

*Pl. a)  $\text{SrTiO}_3$  szolt állítanak elő  $\text{Ti}(\text{O}^{izo}\text{Pr})_4$ -ból és  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -ből izopropil-alkohol – víz elegyében, ecetsavas katalízissel. A szolt  $500\text{ °C}$ -on porlasztják, így  $\mu\text{m}$  méretű  $\text{SrTiO}_3$  porok keletkeznek.*

b)  $\text{Sr}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{24}(\text{CrO}_4)_2$  (aluminát-szodalit) mikronos porok készítése porlasztással, nitrátjaik vizes oldatából  $225\text{ °C}$ -on.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sr}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{24}(\text{CrO}_4)_2$  ( $4-6\ \mu\text{m}$ )

## PLAZMA ELJÁRÁS

*Az eljárás alapját képező műveletsor:*

prekursor → induktív csatolású plazma reaktor → porleválasztó, ciklon, porszűrő (edzés, hűtés) → nanoporok.

Párolgás és kondenzáció elvén alapul: az alapanyagot (oxidot, karbidot, nitridet) megolvasztják, majd forráspontig hevítik, a keletkező gázt hűtött felületen kondenzáltatják. Nagy energiasűrűséggel, nagy sűrűségű gázfázisú prekuzort hoznak létre. A prekuzorokat axiálisan duplafalú, vízhűtéses acéltartályba vezetik, gyorsan áthajtják a magas hőmérsékletű szakaszon (párologtatás), és még gyorsabban lehűtik (kondenzáció-rekrisztallizáció).

A hűtés kondíciójától függően így 20-100 nm-es részecskéket hoznak létre. A sokszerű hűtés ultrafinom, gömb alakú, kristályos részecskék nukleációját segíti elő.

*Pl.* a)  $\text{ZrO}_2$  nanoméretű porok gyártása:  $\text{ZrSiO}_4$  hőbontása plazmával ( $> 2100\text{ °C}$ ) →  $\text{ZrO}_2(\text{por}) + \text{SiO}_2(\text{glass})$ .

b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoméretű porok gyártása:  $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$  ( $> 3000\text{ °C}$ ) →  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{por})$ .

# Kerámia porok korszerű gyártási módszerei - Felület bevonási módszerek

## *Kémiai módszerek:*

- Szol-gél módszer
- Csapadékleválasztás
- Kémiai gázfázisú leválasztás (CVD, PECVD, LACVD)
- Kémiai folyadék fázisú leválasztás (LPD)
- Elektrokémia leválasztás

## *Fizikai módszerek:*

- Hidrotermális leválasztás
- Fizikai gázfázisú leválasztás (PVD)
- Oldószerelvonás porlasztással (spray drying)
- Termikus elpárolgotatás és leválasztás (TED)
- Lézeres párolgotatás (MBE)
- Merítés diszperziós oldatba / centrifugálás

## **Kémiai gázfázisú leválasztás – CVD (chemical vapour deposition)**

A szubsztrátum feletti térbe vezetett gázmolekulák a szubsztrátum (hordozó) felületén reagálva hozzák létre a kívánt kerámieréteget. Lehet az egész reaktort fűteni, de lehet csak a felületet hevíteni.

- Pl.* -karbidrétegek (TiC, SiC, WC)
- nitridrétegek (AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN)
  - oxidrétegek (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)
  - szénrétegek (gyémánt, grafén)

Gyémántréteg előállítás:

CH<sub>4</sub>-t vagy C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-t reagáltatnak H<sub>2</sub>-nel dúsított légkörben, plazmával támogatott CVD-vel, 100 °C-on, rézfólia felületén, így 5-10 µm-es réteg keletkezik.

## ***Előnyök***

- 3D fedőréteg, míg a PVD (fizikai gázfázisú leválasztás) nem ad teljes fedést strukturált felületen,
- gyors,
- nincs szükség nagy vákuumra (szemben a PVD-vel),
- egyszerű kivitelezésű,
- párolgás sebességével, az adagolással kontrollálható a sztöchiometria.

## ***Hátrányok***

- toxicitás, gázfázisú melléktermékek,
- drága kiindulási anyagok (pl. fémorganikus vegyületek),
- a réteg és a hordozó eltérő hőtágulása rétegleválást okozhat,
- magas hőmérsékletű reakciónál a hordozó megrongálódhat.

A hátrányok kiküszöbölésére megoldást jelenthet:

- **PECVD:** Plazmaerősítésű CVD, ami által csökkenteni lehet a hőmérsékletet (ld. lentebb).
- **MOCVD (Metall Organic CVD):** Fémorganikus-alapú CVD. Alacsonyabb hőmérsékleten (< 500 °C) bomlanak, reagálnak a prekursorok.  
Pl.: a)  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{GaAs} + 3 \text{CH}_4$   
b)  $\text{Ti}(\text{O}^{izo}\text{Pr})_4 + \text{bisz-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionát-bárium-hidrát} \rightarrow \text{BaTiO}_3$ .
- **LACVD:** Lézererősítésű CVD, csak kis területet melegítenek, így akár mintázat is kialakítható.

Kémiai reakció	LPCVD (alacsony nyomású CVD)	PECVD
$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$	850 °C	200-400 °C
$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	400 °C	200 °C
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 (\text{TEOS}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	720 °C	350 °C

## PECVD

Nagyfeszültségű térben felgyorsított nagy sebességű gázionokkal (plazmával) bombázzák a réteg anyagát, melyből atomok lépnek ki, s azok egy felületen (pl. bevonandó tárgy felületén) lecsapódnak.

Réteggéztésnél leggyakrabban a katódporlasztást alkalmazzák: a negatív elektród anyagát a bevonó anyag adja, melyre a plazma pozitív ionjai csapódnak. Lehet még kisüléssel és ívhúzással is plazmát készíteni.

A plazmában a nagyenergiájú elektronok még alacsony hőmérsékleten is aktiválják a kémiai reakciót, így 100–300 °C-os hordozó hőmérséklet is elegendő.

Plazmaporlasztás (spray):  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-He}$  gázkeveréket elektromos íven vezetik át (~20000°C), ebbe porlasztják bele az olvasztandó bevonó anyagot.

### Alkalmazási példák:

#### - Oxidrétegek előállítása

SiO<sub>2</sub>: Si-organikus vegyületek hőbontásával, 200 °C-os hordozón  
 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$  vagy  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{Cl}_2$

#### - Nitridrétegek előállítása

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:  $3 \text{SiH}_4 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{H}_2$ , 400 °C-os hordozón

AlN:  $2 \text{AlCl}_3 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{AlN} + 3 \text{Cl}_2$ , 800-1000 °C-os hordozón

#### - Karbidok előállítása

TiC:  $2 \text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{TiC} + 8 \text{HCl}$  (900 - 1100 °C-on 3-10 μm TiC-réteg)

SiC:  $2 \text{SiH}_4/\text{SiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{SiC} + 5 \text{H}_2$ , 200 °C-os hordozón (bár 600-1000 °C-on jobb minőségű bevonat keletkezik...)

## Lézerrel erősített kémiai gázfázisú leválasztás – LACVD

A LACVD alkalmas különböző rajzolatok közvetlen kialakítására nagy felbontásban.

Fő előnye: elég alacsony hőmérséklet alkalmazható jó minőségű réteg készítéséhez.

A LACVD leggyakrabban „eximer (excited dimer, UV) lézert” használ, mely képes biztosítani a prekursor molekulák kötéseinek felbontásához szükséges nagy energiájú fotonokat.



### ***Két különböző geometriájú berendezés:***

- a) Merőleges besugárzás: Ennél sokszor fotokémiai effektus is kialakul a szubsztrátumra levált rétegben. Fotokémiai effektus akkor jön létre, ha a prekursor molekulák képesek abszorbeálni a lézer hullámhosszán.
- b) Párhuzamos besugárzás: előnye, hogy a reakció melléktermékei könnyen eltávoznak, anélkül, hogy beépülnének a kialakuló rétegbe.

### **Fizikai gázfázisú leválasztás- PVD (physical vapour deposition):**

Nem magas hőmérsékletű kémiai reakcióval, hanem vákuumgőzöléssel történik.

A leválasztandó részecskéket egyedi atomok, molekulák formájában viszik a hordozóra, amelyek fizikai (adhéziós) kötással kapcsolódnak a felülethez. Az alkalmazott hőmérséklet általában 200-550 °C, a rétegek 1-12 µm-esek, gyakran szerszámok bevonására használják. A legelterjedtebb PVD eljárások: plazmaszórás, elgőzöltetés.

A kerámiaport elektromos vagy égő berendezéssel ellátott ágyún átvezetve megolvasztják, és nagy sebességgel nekiütköztetik a bevonandó szubsztrátnak, amelynek felületén megszilárdul.

# Kerámiagyártás korszerű módszerei - Szol-gél módszer

## A szol-gél technika célja

- Az anyagok szerkezetének kontrollálása, tervezése nanoméret-tartományban már a folyamatok első lépésétől kezdve.
- Kémiai reakcióval, kémiai térhálósítással alakuljanak ki a kötések már oldat-, ill. gélfázisban.
- Magas hőmérsékletű olvasztási folyamatok kiváltása.
- Az anyagok felületének és határfelületének kontrollálása, szabályozása a gyártási folyamat alatt.
- Új, egyedi anyagi tulajdonságok kialakítása szerves és szervetlen komponensek hibrid szerkezetével.

## A szol-gél technika alapfolyamatai

### - Szolképzés:

A klasszikus esetben a kémiai térhálósítás először szolt eredményez, amelyben még nincs az egész térfogatra kiterjedő folytonos váz, de már tartalmazza a vázat alkotó egységeket. Ma már csak porok, bevonatok készítésénél alkalmazzák ezt a lépést.

### - Gélképződés:

A gélesítés alatt egy háromdimenziós térháló alakul ki. A gélek folytonos vázából származik az előállítandó anyag.

### - Gélek hőn tartása („aging process”):

Szerkezeti, tulajdonságbeli változások, amelyek a gélpont elérése után játszódnak le a gélesedés körülményei között: polimerizáció, szinerézis (tömörödés), méretnagyobbodás (coarsening), fázis transzformáció játszódhat le.

### - Hőkezelés:

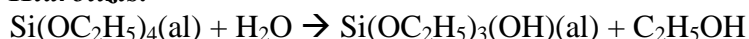
A végtermék szárítással (~100 °C, oldószer eltávolozása), hőkezeléssel (< 1000 °C, a szerkezet, a kötés rendszer rögzítése; a melléktermékek, felszíni OH-csoportok stb. eliminációja) nyerhető.

Szinterelés: a sűrítési folyamatot a gélekben dehidroxilezés és szerkezeti relaxáció kíséri, így gyorsabb, alacsonyabb hőmérsékletű szinterelés.

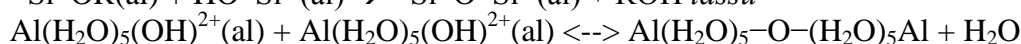
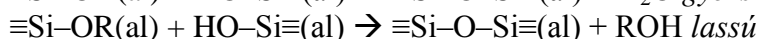
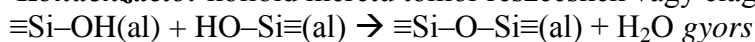
## A szol-gél módszer alapreakciói:

**Kiindulási anyag:** fémek (félfémek) szerves vegyületének (pl. alkoxidok) vagy szervetlen sójának (pl. nitrátok) oldata. Az oldószer lehet víz vagy szerves oldószer.

### **Hidrolízis:**



**Kondenzáció:** kolloid méretű tömör részecskék vagy elágazó láncok alakulnak ki.

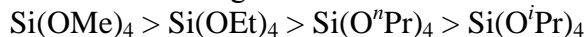


## Szol-gél folyamatokat befolyásoló tényezők:

### **Kiindulási anyagok: prekursorok, oldószer**

Az elágazások, a nagyobb alkoxicsoportok az alkoxi-szilánok hidrolízisét lassítják.

A reakciósebesség az alábbi sorrendben csökken:



A kis hidrolízisebesség limitálja a részecske nukleációt, a hidrolizált részecskék nagy egységekké aggregálódnak.

### **Víz/prekursor arány**

Kis víztartalom mellett ( $R < 4$ ), a  $\text{H}_2\text{O}$  nem elégséges a szilícium-prekursorok teljes hidrolíziséhez, a gélesedés lineáris láncokat eredményez, melyek el nem reagált, szerves csoportokat tartalmaznak, és tömör, bár lágyabb gélek jönnek létre.

Nagy víztartalomnál ( $R > 4$ ), a hidrolízis felgyorsul, és a kondenzáció fog visszaszorulni. A gélesedés laza gélstruktúrát alakít ki. Ha a mólarány ( $R$ )  $< 4$  vagy  $> 12$ , tömör, töredezett minták keletkeznek. A legkisebb sűrűségű ( $0,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) és legáttszőbb (90%) szilikagéleket 6 és 10 mólarány között lehet kapni.

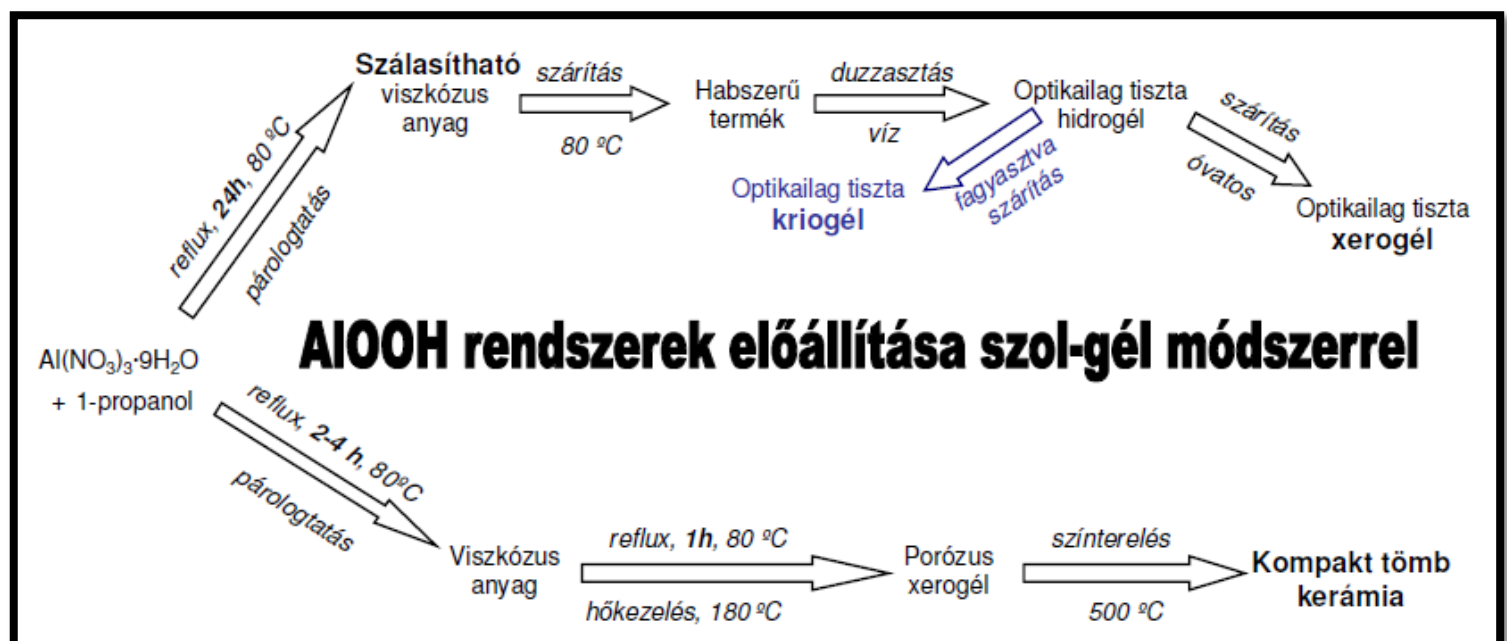
### **Reagens koncentráció**

Minél töményebb a kiindulási oldat, annál tömörebb minta jön létre. A nagyobb prekursor koncentráció elősegíti a kondenzációs reakciókat. A kisebb koncentráció csökkenti a polimer méreteket.

### **Kiindulási oldat pH-ja**

Savas közegben ( $\text{pH} < 5$ ) a hidrolízis a domináns reakció, a kondenzáció sebessége korlátozott. Bázikus közegben ( $\text{pH} > 8$ ) a hidrolízis visszaszorul, a kondenzáció kerül előtérbe. A prekursor molekulák kevés számú, nagyméretű és fajsúlyú részecskékké aggregálódnak.

**Emellett fontosak még:** katalizátorok minősége, koncentrációja, gélesítés hőmérséklete, gélesítési idő, hőkezelés, szárítás körülményei ( $p, T$ ), időtartama.



# Kerámiák szerkezete, fázis átalakulása, kristályos kerámia szerkezetek

## Kerámiák mikroszerkezete

A gyakorlatban használt kerámiák zöme polikristályos szerkezetű. A korszerű kerámiák számos tulajdonságát a mikroszerkezet speciális alakításával érik el.

### A mikroszerkezet főbb jellemzői:

- Szemcsék (grains)
- Szemcsehatárok (grain boundaries)
- Pórusok
- Mikrorepedések
- Kiválások, második fázis

### Fizikai paraméterek:

- Fajlagos felület (BET-módszer - N<sub>2</sub>-gáz szorpció)
- Részecskeméret és eloszlás (OM, EM, szórások, szedimentáció)
- Agglomerátumok mérete (OM, EM, szórások, szedimentáció)
- Porozitás, pórusméret-eloszlás (gáz-adszorpció, higany-poroziméter)
- Sűrűség (teoretikus  $\rho$  (atomi és rácsparaméterek), valódi  $\rho$  (He-piknométer))

BET-módszer: Brunauer, Emmett és Teller nevéből. Ők alkották meg a BET-izotermát, ami alapján gázadszorpció mérésével meghatározható a fajlagos felület.

OM, EM: optikai mikroszkóp, elektronmikroszkóp.

Higany-poroziméter: pl. Pascal 140. A mérés azon alapszik, hogy a higany nem nedvesíti a kőzetet. Washburn összefüggése szerint a pórus sugár fordítottan arányos az alkalmazott nyomással. A besajtott higany mennyisége megegyezik a kőzetminta pórustérfogatával, és így a porozitás egy egyszerű térfogathányadosként megkapható.

He-piknométer: a gázpiknométereknél elméletileg bármely gáz használható, azonban figyelembe kell venni a reaktivitást, azt, hogy mennyire közelíti meg az ideális állapotot és a gáz áthatolóképességét. A hélium a legkisebb pórusméretekbe is behatol, hozzávetőlegesen 10<sup>-10</sup> m az áthatoló képessége. Ebből következik, hogy a héliumot használó gáz piknométerekkel mért sűrűséget fogadhatjuk el valódi értéknek.

### Fázisösszetétel:

- Kristályos fázisok azonosítása (Fázisdiagramok, XRD, OM, EM)
- Amorf fázisok szerkezet vizsgálata (SAXS, SANS)

XRD: röntgendiffrakció

SAXS: kisszögű röntgensugár-szóródás

SANS: kisszögű neutronszerkezetvizsgálás

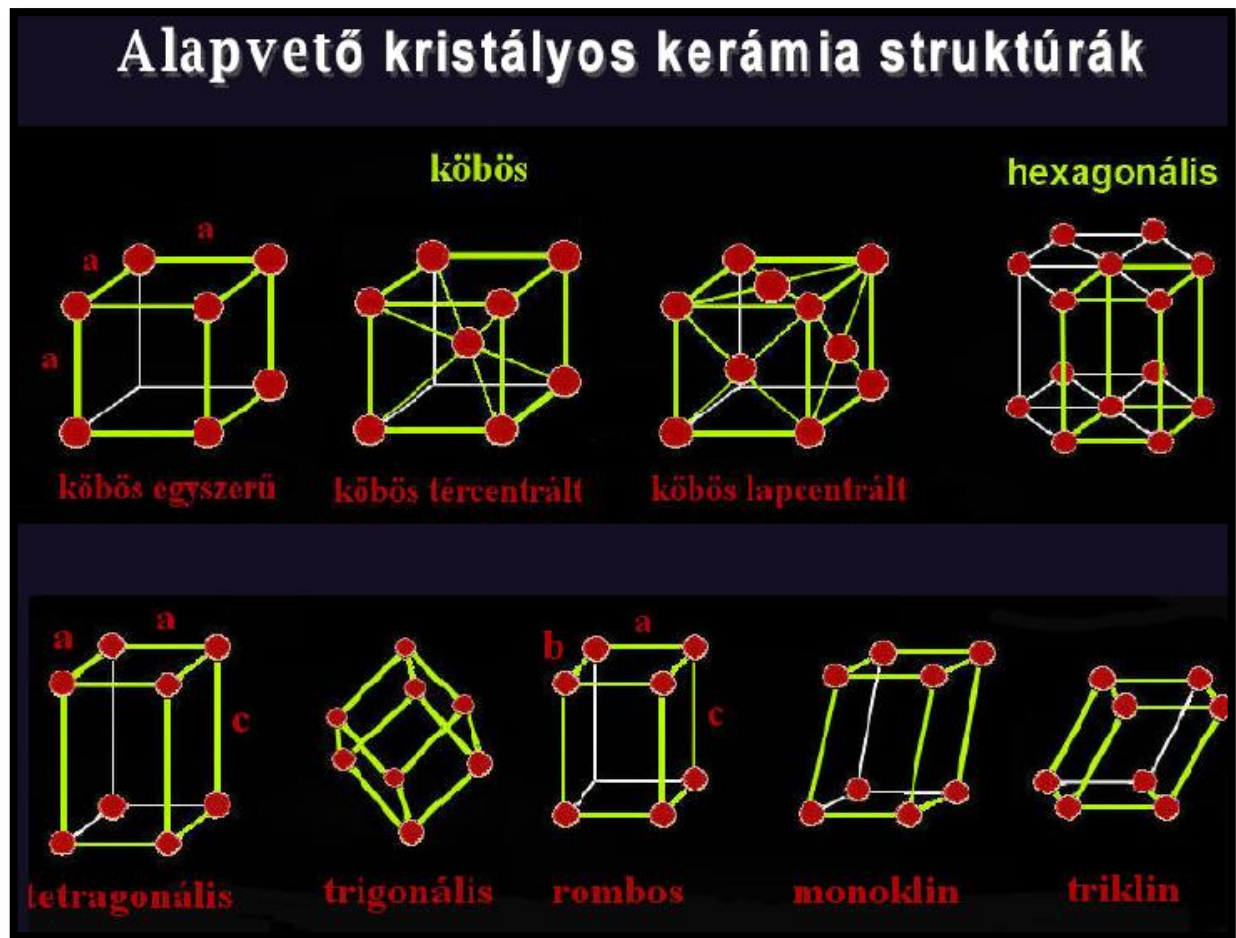
### Kémiai összetétel:

- Kerámia kémiai összetétele (ICP, AAS, XFS, IR, NMR)
- Szennyezőanyagok meghatározása (ICP, AAS, XFS)

ICP: induktív csatolású plazma (ez vagy emisszós, vagy tömeg spektrométerekben használt)

AAS: atomabszorpciós spektroszkópia (elemanalitika, Lambert-Beer alapján)

XFS: röntgen fluoreszcencia spektroszkópia



### Kübös-szerkezet:

**CsCl-típusú** rács (koordinációs szám 8): Cs<sup>+</sup> tércentrált, Cl<sup>-</sup> egyszerű köbös.

Pl. β-SiC

**NaCl-típusú** rács (koordinációs szám 6): Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> lapcentrált köbös.

Pl. MgO, TiN, ZrN

**CaF<sub>2</sub>-típusú** rács: Ca<sup>2+</sup> lapcentrált köbös, F<sup>-</sup> egyszerű köbös

Pl. ZrO<sub>2</sub>

### **Hexagonális-szerkezet :**

Szoros (pl. korund) és nem szoros (pl. grafit) illeszkedésű rács típusok, 12-es koordinációs számmal.

A korund O<sup>2-</sup> anionjai szoros illeszkedésű hexagonális, az Al<sup>3+</sup>-ionok oktaéderez intersticiális elrendezésűek.

### Jellegzetes kristályos kerámiastruktúrák

#### **Perovszkit-szerkezet**

Perovszkit-kristály: CaTiO<sub>3</sub>. Általános formulája a perovszkit-szerkezetű oxid-kerámia csoportnak: ABO<sub>3</sub>, ill. A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub>

**A**: 12-es koordinációban az oxigén oktaéderek között helyezkednek el, **B**: 6-os koordinációban az oktaéderek belsejében helyezkednek el.

Pl.: BaTiO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, NaCa<sub>4</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>

### **Dendrit-szerkezet / növekedés**

Tűszerű kristályosodás, a kristálycsírák tűszerűen növekednek egy kristálytani tengely körül (fenyőág jelleg). Majd az elsődleges irányokra merőlegesen is megindul a kristályosodás (látens hő felszabadulása miatt).

*Pl.* fémek kristálynövekedése kerámiamátrixban,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$

### **Spinel-szerkezet**

Spinel-kristály:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Általános formulája a spinel-szerkezetű oxidkerámia csoportnak:  $\text{AB}_2\text{O}_4$

Alapvetően kockarács. Az egyik kation, **A** tetraéderes, a másik kation, **B** oktaéderes. **A** és **B** lehet: pl. Mg-, Zn-, Fe-, Mn-, Al-, Cr-, Ti-, Si-ion. 32 O van egy elemi cellában.

*Pl.*  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

### **RO<sub>3</sub>-szerkezet**

Kockarács, éleken oxigénatomokkal, a kocka csúcsain kationok.

*Pl.*  $\text{WO}_3$

### **Szilikát-szerkezetek**

A szilikatetraéderek legkönnyebben a sarokpontokon kapcsolódnak össze.

Ha a szilikatetraéderek 3 közös oxigén-atomon keresztül kötődnek össze, akkor réteg-szilikátok képződnek.

Ha 4 közös oxigénatomon keresztül jön létre a kapcsolat, akkor 3-dimenziós kristályos szerkezet jön létre (pl. kvarc).

### **Szilárd oldatok**

Hasonló vegyületek szilárd oldatokat képezhetnek széles koncentrációtartományban.

Az egyik (kisebb mennyiségű) komponens beépül a másik (nagyobb mennyiségű, „oldószer”) komponens kristályrácsába. A beépülés vagy a rácspontokban való helyettesítéssel valósul meg, vagy a rácspontok közé ékelődnek be. Egy új közös kristályos fázis jön létre.

A *Home-Rothery*-szabály szerint szilárd oldat képződésére akkor van lehetőség, ha:

- hasonló atomrádiuszok,
- azonos kristályszerkezetek,
- hasonló EN-k,
- hasonló vegyértékű atomok/ionok vannak.

*Pl.*  $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO} + \text{FeO}$  szilárd oldatot,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  határfelületi szilárd oldatot képez.

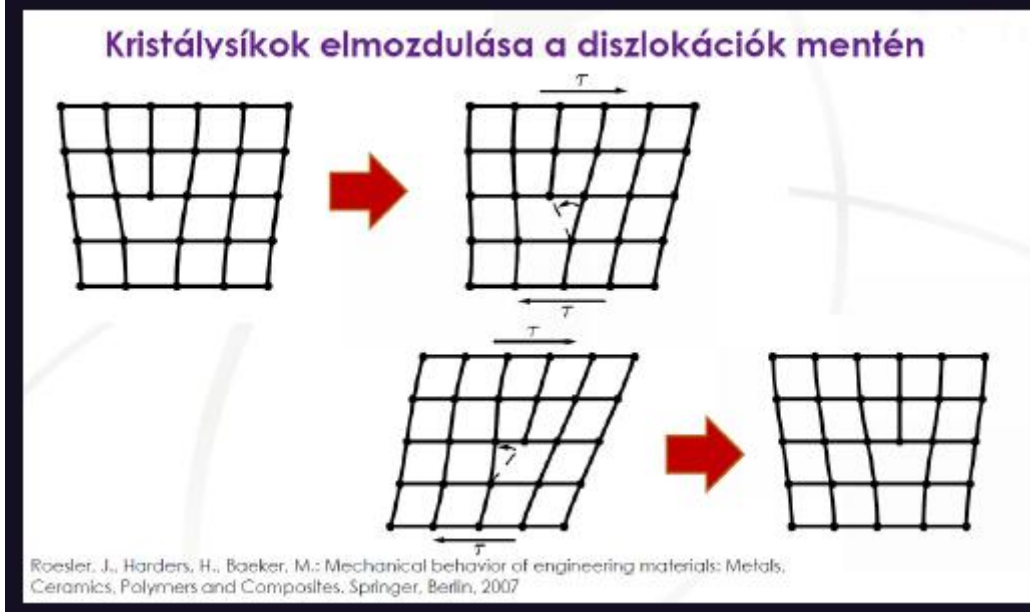
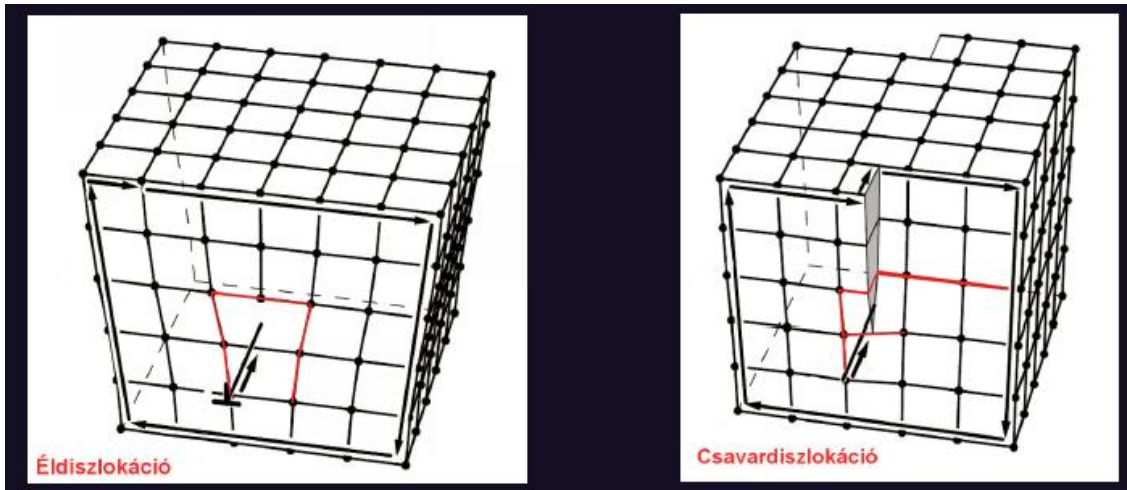
### **Kristályhibák – diszlokáció**

*Pontszerű hibák:*

- egy rácspont helye üresen marad,
- egy rácselem elhagyja a helyét és nem egyensúlyi pozícióba kerül.

*Vonalszerű hibák:*

- éldiszlokációk,
- csavardiszlokációk.



A diszlokációk környezetében az anyag némi többletenergiával rendelkezik, aminek következtében pl.

- könnyebben elmozdulhatnak atomsíkok, a képlékeny alakítás itt fejt ki a hatását,
- kémiaailag aktívabb az anyag, így pl. a diszlokációk mentén gyorsabb az oldódás, vagy a korrodeálódás.

### **Kerámiák fázisátalakulásai**

*Diffúziómentes* (diszplasztív): rácsátfordulással, pl.

- kristályszerkezet hirtelen változása rácsátfordulással,
- rács kisméretű torzulása,
- kooperatív atommozgás (az átalakulásban a második és néhány további legközelebbi szomszéd atom vesz részt),
- méretek hirtelen megváltozása, melynek nagy belső feszültségek, repedések kialakulása az eredménye.

*Pl.* a kvarckristály  $\alpha \rightarrow \beta$  átalakulása.

*Diffúzió segítségével* (rekonstruktív): hosszú távú atomi mozgással, pl.

- atomi kötések felszakadása és újraképződése,
- nagymértékű változás a kristályszerkezetben,
- csíraképződéssel járó növekedési folyamat,
- lassú atomi átrendeződés a bonyolult kristályszerkezet miatt,
- nagy energiájú, magasabb hőmérsékletű átalakulás.

Pl.  $\beta$ -kvarckristály átalakulása  $\beta$ -tridimitté.

#### **A szerkezeti kerámiák főbb mechanikai és fizikai tulajdonságai:**

- kis sűrűség, nagy rugalmassági határ, ridegség,
- nagy olvadáspont, nagy nyomószilárdság, törékenység,
- nagy keménység, nagy kémiai stabilitás, mikrorepedések,
- nagy kopásállóság, nagy melegsilárdság, kis hősokkállóság,
- nagy korrózióállóság,
- nagy villamos ellenállás, nehéz gyárthatóság,
- jó polarizálhatóság, nagy dielektromos állandó.

A kerámiák szerkezeti anyagként történő felhasználásának legnagyobb problémája a képlékeny alakíthatóság hiánya, a *ridegség*. A kerámiák ellenállnak a rács deformációjának, a diszlokációk mozgásának. Ennek fő oka kovalens kötésű kerámiáknál a kötések lokalizáltsága és erőssége, ion-kristályoknál a töltéssemlegesség követelménye (kevés a csúszási sík). A rács merevségének következménye a ridegség, a kis *törési szívósság*.

#### **Rugalmassági modulus (*Young-modulus*)**

A Young-modulus az anyag merevségéről nyújt információt.

Definíciója az alábbi egyenlet alapján történik:  $\sigma = E \cdot \varepsilon$  ahol  $\sigma$  a mechanikai feszültség és  $\varepsilon$  a fajlagos nyúlás. A két mennyiség közötti arányossági tényező a Young-modulus.

Kerámiák Young-modulusa általában nagyobb a fémekénél (acéloknál 200 GPa, szerkezeti kerámiáknál 150-400 GPa).

*Keménység*: A kerámiák a legkeményebb szilárd testek, főleg az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korund),  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



# Aerogélek, szuperkritikus szárítás

Az aerogélek a világ legkönnyebb szilárd anyagai, szinte olyan könnyűek, mint a levegő. Ezt a kis sűrűséget a rendkívül nagy porozitásukkal érik el. Az aerogélek szilárd vázát üveg, kerámia, polimer vagy hibridanyagok szolgáltatják, és az általuk közbezárt nanoméretű pórusokat, üregeket levegő tölti ki. Nanoszerkezetű (1-100 nm) pórusrendszerük következményei: extrém kicsi hővezető képesség, kis fény és hangszórás, nagy fajlagos felület, kis sűrűség (2-3 – 200-300 kg\*m<sup>-3</sup>).

Az aerogélek belső felülete lehet hidrofil (OH-csoportok) vagy hidrofób (alkil-csoportok).

Az első aerogélt 1931-ben Samuel Kistler készítette Kaliforniában. Vízüvegből (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> vizes oldatából) gyártott szilika aerogélt.

A szilika aerogélek a legismertebb, leggyakrabban alkalmazott aerogélek, 15 Guinness-rekord fűződik hozzájuk! A szilika aerogélek szilárd vázában ugyanolyan kötések találhatók, mint a kvarcüvegben, Si–O–Si kötések. Míg a kvarcüveg tömör, addig a szilika aerogél pórusos. A Guinness-rekordok többsége is ennek a pórusos szerkezetnek köszönhető.

*Pl.* A világ legjobb hőszigetelő anyagai, egy 18 mm-es aerogélréteg a Mars -130 °C-os hidegétől képes megvédeni. Emellett a világ legjobb hangszigetelői, jó elektromos szigetelők, nedvszívók.

A világ legkisebb sűrűségű szilárd anyagai, 95 – 99,8 %-uk levegő. A szilika kvarcüveg 2000-szer tömörebb, mint az azonos kémiai összetételű aerogél. 2003-ban sikerült előállítani 1,9 mg\*cm<sup>-3</sup> sűrűségű szilika aerogélt. (Összehasonlításként a levegőé 1,2 mg\*cm<sup>-3</sup>.)

Ipari méretekben 10 – 300 mg\*cm<sup>-3</sup> sűrűségű, 600 – 1000 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup> fajlagos felületű szilika aerogélt gyártanak. A laza, pórusos szerkezetet felépítő részecskék mérete 2 – 10 nm. Tehát nemcsak a pórusok nanoméretűek, hanem a szilárd vázat alkotó részecskék is.

## Aerogélek előállítása

Nagy oldószertartalmú (alko-, hidro-) gélekből szuperkritikus szárítással.

*Lépések:*

1. Tömb gélek előállítása: sókból hidrolízissel és kondenzációval (szol-gél), polikondenzációval (polimergélek).
2. Oldószercsere: a nedves gél oldószert metanolra cserélik.
3. Oldószercsere: a metanolt szuperkritikus CO<sub>2</sub>-ra cserélik
4. CO<sub>2</sub> (szuperkritikus) → CO<sub>2</sub> (gáz), a visszamaradt szilárd anyag az aerogél.

## Aerogélek szerkezete

Aggregát szerkezet: Tömör, 3D nanoméretű részecskék véletlenszerű összekapcsolódása.

*Pl.* báziskatalizált szilika aerogél.

Fraktál szerkezet: önismétlődő struktúra több dimenzió (2-3) keresztül.

*Pl.* savkatalizált alumínium-szilikát aerogél.

## Szuperkritikus szárítás

Egy anyag fázisdiagramját felrajzolva adódik egy olyan pont, amit szuperkritikus pontnak nevezünk. Ezt a pontot egyértelműen meghatározza a  $T_c - p_c$  értékpár. Szuperkritikus pontban a folyadék- és gőzfázis sűrűsége megegyezik.

*Pl.* CO<sub>2</sub>: 31,1 °C és 7,36 MPa; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 243 °C és 6,36 MPa; Víz: 374 °C és 22,0 MPa.

A szuperkritikus szárítás az aerogélek előállításának 4. lépése, amikor is szuperkritikus folyadékkal mossák át a gél, majd utána a nyomás atmoszfériusra csökkentésekor a gáz azonnal eltávozik (kiforr), maga után hagyva az aerogélt.

### **Aerogélek felhasználása**

- *Szűrő és szeparációs technikákban:* ultra-, mikro-, molekulaszűrők, membránok, víztisztítás.
- *Űrtechnikában:* „Stardust collector”, NASA repülőgépek, űrhajók egységei, feladatuk a csillagközi porok gyűjtése.
- *Szigetelés technikában:* épületek, ablakok, járművek, hűtőszekrények; a NASA a Mars Roverben hőszigetelőként alkalmazza a szilika aerogélt.
- *Energiatárolás:* szén aerogél az IR-sugárzásnak csak 0,3%-át tükrözi vissza, így napenergia-tárolásra alkalmas, emellett hidrogéngáz-tárolásra is.
- *Teniszütőkben:* növeli a keménységet, a kontrollálhatóságot.

### **PÉLDA: Aerogél előállítása alumínium-nitrátból és TEOS-ból**

1. TEOS +  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  1-propanolban történő oldása.
2. 22 órás reflux, 80 °C-on, így optikailag tiszta, homogén alkogél keletkezik.
3. Szuperkritikus szárítás: folyékony  $\text{CO}_2$ -dal történő mosás 2-3 napon keresztül, 284 K-en, 6-7 MPa nyomáson; majd 313 K-en, 10 MPa nyomáson 20 órán keresztül.
4. A nyomás atmoszfériusra csökkentése után kész az alumínium-szilikát aerogél.

*Az előállított Al-szilikát aerogél tulajdonságai:*

- 0-0,7 között változtatható  $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$  mólarány (összehasonlításképpen: max. 0,1-es  $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$  arány érhető el hagyományos olvasztásos technológiával),
- 50-70 %-a az össz Al-tartalomnak kötött a szilikát-térhálóban (0,5  $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$  mólarányánál),
- széles határok között, kontrollálhatóan változtatható porozitás (BET-módszer, fajlagos felület: 1-2000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),
- új szerkezet (fraktál) - új összetétel (>10  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ ), új tulajdonság (piezoelektromos hatás),
- lassú öregedés.

# FÉMEK



# Fémek definíciója, általános jellemzése, kristályszerkezete

## Fémek története

- i.e. 7000 - a réz és arany olvasztása
- i.e. 3000 - az ón, ólom, ezüst előállítás
- i.e. 1200 - első mesterségesen készített vastermék
- 1500 - nyersvas előállítása 3-5% széntartalommal
- 1856 - Siemens-Martin acélgártás
- 1905 - a réz elektrolitikus tisztítása
- 1910 - elektroacél gyártás villamos ívkemencében
- 1912 - első rozsdamentes Cr-Ni acél gyártása
- 1920 - titán színtém készítése
- 1926 - WC-Co keményfém lapkák előállítása
- 1940 - NiCoCr szilárd ötvözetek megjelenése
- 1960 - az amorf fémek kialakítása
- 1970 - egykristály öntvények
- 1990 - szupravezető és alakemlékező ötvözetek előállítása
- 1996 - felületi bevonás több rétegben

**Fémek definíciója:** negatív töltésű szabad elektronok felhőjében elhelyezkedő, kristályrács szerkezetbe rendeződött pozitív fémionok rendszere. A rácsösszetartó erő az elektronfelhő és a fémionok között kialakult elektrosztatikus vonzóerő.

A fémes kötés erős, stabil, meghatározza a fémes tulajdonságok nagy többségét, mint pl. az elektromos- és hővezetés, mechanikai szilárdság, fényvisszaverődés és - elnyelés, mágneses tulajdonságok, az elektromos ellenállás növekedése a hőmérséklet függvényében. A fémek általában nagy fényelnyelő képességűek, a fény különböző hullámhosszú komponenseit nem azonos mértékben verik vissza, emiatt a jellemző szürke szín. A fémionok leggyakrabban szoros gömbilleszkedésű rácsokban kristályosodnak, jellemző típusok: térben középpontos köbös, lapon középpontos köbös vagy hexagonális térrácsot alkotnak, 0,1-0,4 nm atomtávolsággal.

A fémek lokálisan amorffá válnak mechanikai behatásra, pl. hajlítgatással. Ez az amorf karakter visszakristályosodik hőkezelés hatására.

## Fémek kristályszerkezete:

*Térben középpontos köbös rendszer (8-as koordinációs szám)*

pl. Cr, Mo, W, V, Ti, Zr

*Lapon középpontos köbös rendszer (legszorosabb illeszkedésű, 12-es koordinációs szám)*

pl. Al, Cu, Ni, Au, Ag, Pt, Pb

*Hexagonális rendszer (12-es koordinációs szám)*

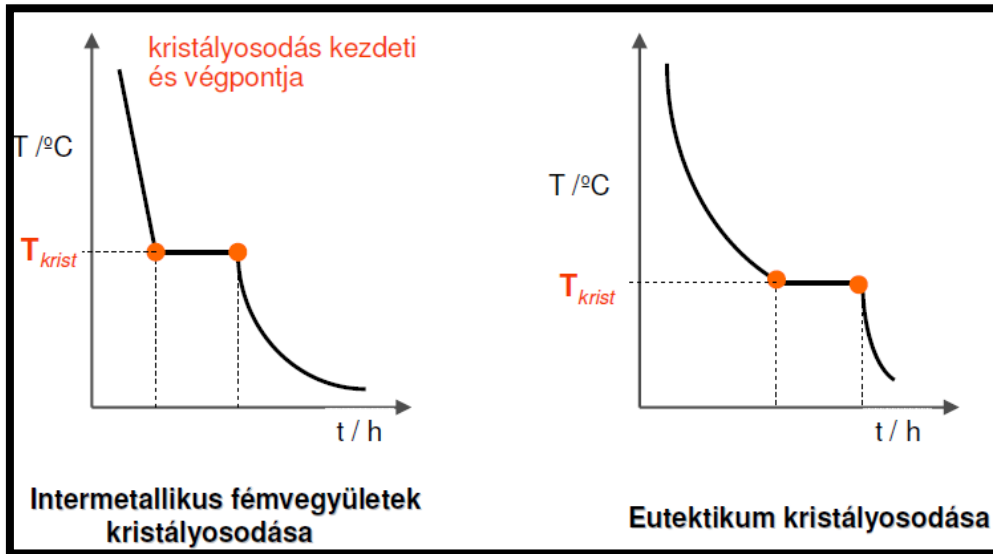
pl. Zn, Mg, Cd, Co( $\alpha$ ), Cr, Be

## Fémes fázisok általános jellemzői:

- Olvadáspont.
- Olvadáshő: az olvadás alatt elnyelt energiát látens hőnek, olvadáshőnek nevezik, mely minden fémes anyag specifikus állandója.
- Kristályosodási hőmérséklet: kristályosodással létrejön az ún. primer kristályosodási szövet, amely lehet pl. poliéderes szemcsés vagy dendrites szövet (Ostwald-érés).

Ostwald-érésnek nevezzük azt a folyamatot, amely során a nagyobb részecskék a kisebbek rovására nőnek, és az anyagtranszport valamilyen diffúziós folyamat által megy végbe.





## Fémüvegek

Üvegszerű, amorf szerkezetű anyagok, melyekben nincs hosszú távú atomi rendezettség. Igen nagy sebességgel ( $\approx 1$  millió  $^\circ\text{C} / \text{s}$ ) lehűtött ötvözetekből alakulhatnak ki. A heterogén atomoknak nincs elég ideje a kristályos újrendeződésre, az üvegesedési hőmérsékleten ( $T_g$ ) fémüveggé szilárdulnak.

*Jellemző tulajdonságaik:* a fémüvegek kevésbé törékenyek, mint az oxidüvegek, és úgy néznek ki, mint a fémek. Kompakt szerkezetűek, kevesebb energiát abszorbeálnak a deformáció alatt, így nagyobb az elaszticitásuk, kevés számú kristályhibájuk van. Nincs a mikroszerkezetükben szemcse határréteg, emiatt nagy szilárdságúak, szívósak, kicsi a törékenyséjük. Jól ellenállnak a korróziónak, jó mágneses tulajdonságúak, különösen az üvegeképzőket (B, Si, P) és ferromágneses átmeneti fémeket (Fe, Co, Ni) tartalmazó fémüvegek.

## **Zirkonalapú fémüvegek**

- Zr-Be-Ti-Cu-Ni (az elsők egyike), Al-Y-Ni-Co;  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ;  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ .
- A  $\text{Zr}_{33}\text{Ti}_{33}(\text{Nb,Cu,Be})_{34}$  kiküszöböli az amorf fémüveg-tömbökre jellemző rossz fáradástűrést, nagy szilárdságúak (30%-kal nagyobb az acélénál).
- A Zr-Ti-Cu-Ni-Al fémüvegek nagyon elasztikusak, szilárdak, kicsi a törékenyséjük, van üvegesedési pontjuk, emiatt könnyen megfolynak.
- 33% Zr – 33% Ti – 33% Nb,Cu, Be: jó fáradástűrő, nagy szilárdságú.

**Felhasználásuk:** csontprotézis, tengeralatti kábelek, sebészeti varratok, borotvapenge élek, számítógép alkatrészek, elektronika.

**Oldódó fémüveg implantátum:** Összetétel: 60% Mg – 35% Zn – 5% Ca.

*Tulajdonságok:* könnyű, nem korrozív, teljesen degradálódik, a felszabaduló ionok nem mérgezőek. Előállítás plazmával létrehozott 3000  $^\circ\text{C}$ -os olvadék gyors hűtésével történik.

## Fémek előállítása

Az arany, ezüst és platina (nemesfémek) kivételével a fémek vegyületeik formájában fordulnak elő a természetben. Vegyületeikből redukációs eljárással nyerhetők ki.

*Szenes redukció:* Fe (hematitból ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vagy magnetitből ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )), Co, Ni, Zn, Nb előállítására.

Probléma: karbidképzés, rácsközi ötvözetek kialakulása.

*Termit reakció:*

a) Ca-, Mg-, Al-, Na-, esetenként Zn-es redukció: Ti, Ta, W, V előállítására.

b)  $\text{TiO}_2$  (rutil)  $\rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{Na/Mg} \rightarrow \text{Ti}$

c)  $4 \text{Au} + 8 \text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{NaOH}$

$4 \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2 \text{Zn} = 2 \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 4 \text{Au}$  (aranyércből az arany kinyerése)

*Elektrolitikus redukció:*

- olvadákelektrolízissel:

a) Al (bauxitból,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),

b) Ca, Mg, Na, K (kloridokból),

c)  $\text{TiO}_2$  port feloldanak  $\text{CaCl}_2$ -olvadékban, majd elektrolizálják. A katódon fémtitán, az anódon oxigén válik ki.

- oldatelektrolízissel: Cu, Co, Ni, Cr, Ga, Cd, Mn.

*Termikus bontás:* drága eljárás, nagy tisztaságú fémekhez.

- Fémkarbonilok hőbontása:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Pl.  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$  ( $150^\circ\text{C}$ , 20 bar)

$\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4 \text{CO}$  (1 bar,  $230^\circ\text{C}$ ) *Mond-eljárás*

- Oxidok hőbontása:

Pl.  $2 \text{HgO} \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{O}_2$

$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{O}_2$

- Jodidok hőbontása (*van Arkel - de Boer eljárás*)

Pl.  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{ZrI}_4$ ,  $\text{HfI}_4$ ,  $\text{BiI}_3$  gőzeit vékony izzó W-szállra kondenzáltatják, melyen termikusan bomlanak.

*Csapadékképzéses ötvözet készítés / kiválásos keményedés (precipitation*

*(age)-hardening*): nem stabil, olvasztott ötvözetek stabilizálása köztes, átmeneti, nem stabil csapadékképzéseken keresztül.

Pl. Al-Cu előállítása. A réz oldódása a szilárd alumíniumban drasztikusan visszaszorul a csökkenő hőmérséklettel. Egy stabil szilárd oldat ötvözet ( $\text{AlCu}_2$ ) úgy jön létre, ha magas hőmérsékleten túltelített oldatot készítenek, majd lehűtik nagyon lassan szobahőmérsékletre. A túltelített kristály síkjain rézben gazdag zónák alakulnak ki. Kemény ötvözetek alakulnak ki ily módon.

# Fémek tulajdonságai és a tulajdonságokat befolyásoló tényezők

## A fémek tulajdonságait befolyásoló tényezők:

*Minőségi összetétel, fázisok minősége.*

Mikroszerkezet: a fémek mikroszerkezete szintén jellemezhető kristályos szemcsézettel.

A részecskék, a részecske határfelületek karakterét megszabja a részecskék rendezettsége, rendezetlensége, irányultsága. Fontos paraméter a részecskék mérete, alakja, a rácsozások üres helyei.

*Fázistranszformáció.*

## Kémiai tulajdonságok:

Az egyik legfontosabb az ipari felhasználás szempontjából a korróziós igénybevételekkel szembeni ellenállás. A korrózió a fémek és a környezet között fellépő kémiai vagy elektrokémiai reakció. Az elektrokémiai korrózió alapfeltétele, hogy a fém felülete olyan – általában vizes – elektrolittal érintkezzen, amelyben a fémionok oldódni képesek. Az elektrolit és az abba merülő fémek potenciálkülönbsége meghatározza az oldási potenciált, amely minél nagyobb, annál kisebb a korrózióval szembeni ellenállás.

## Korrózió megjelenési formái:

- egyenletes korrózió,
- helyi korrózió (pont-, lyuk-, túszerű korrózió),
- kristály határreteg korrózió: a kristályszerkezetben lévő szemcsék határfelületét követi, mélyen behatol a fémbe és jelentősen csökkentheti annak mechanikai szilárdságát – a teljes fémvesztés kicsi, de lokalizált jellege miatt igen nagy károkat okoz,
- szelektív korrózió: egy ötvözet nem mindegyik komponensét érintő korrózió, pl. cink a sárgarézben – a korrózió után visszamaradt fém porózus szerkezetű, rideg, rosszak a mechanikai tulajdonságai,
- feszültség korrózió (repedések),
- különleges korrózió (pácolási hólyagosodás, mikrobiológiai),
- gőzbomlásos, réteges, lemezes korrózió.

## Mechanikai tulajdonságok:

Három csoportba oszthatók:

- statikus anyagjellemzők,
- dinamikus anyagjellemzők,
- fáradási anyagjellemzők.

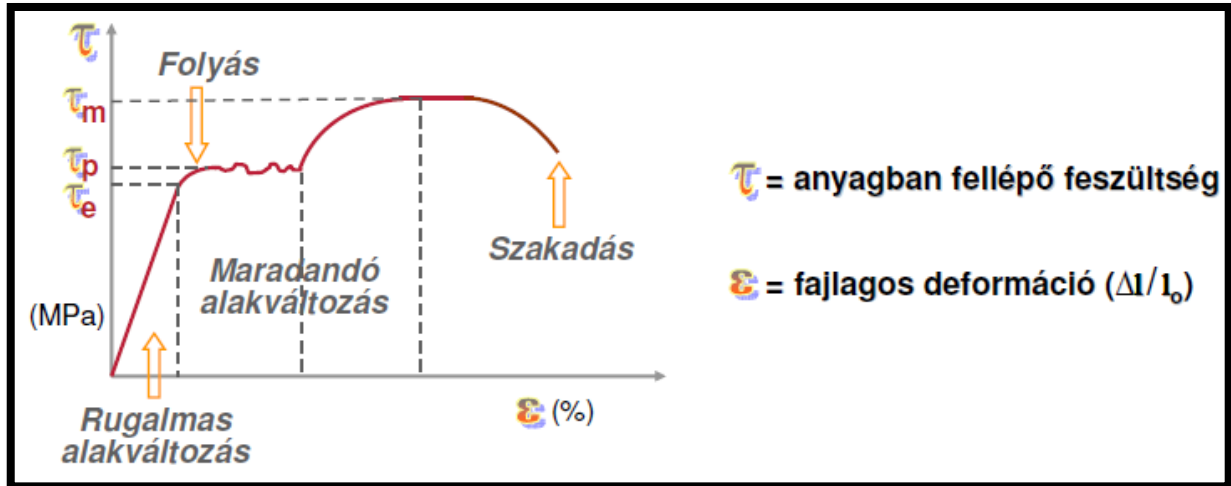
A statikus anyagjellemzők közül megkülönböztetnek:

- szilárdsági jellemzőket ( $\tau_m$  - szakítószilárdság (MPa);  $\tau_p$  - folyáshatár (MPa);  $\tau_e$  - elasztikus deformáció határa (MPa),
- képlékenységi tulajdonságokat,
- szívóssági jellemzőket..

A képlékeny alakváltozás egy olyan formaváltozása a fémeknek, melyet az tesz lehetővé, hogy atomjaik egyrészt nagy felületen érintkeznek egymással, másrészt egymáshoz képest történő elmozdulásuk nem jelenti a kötések megváltozását. A szennyezések, az ötvöző

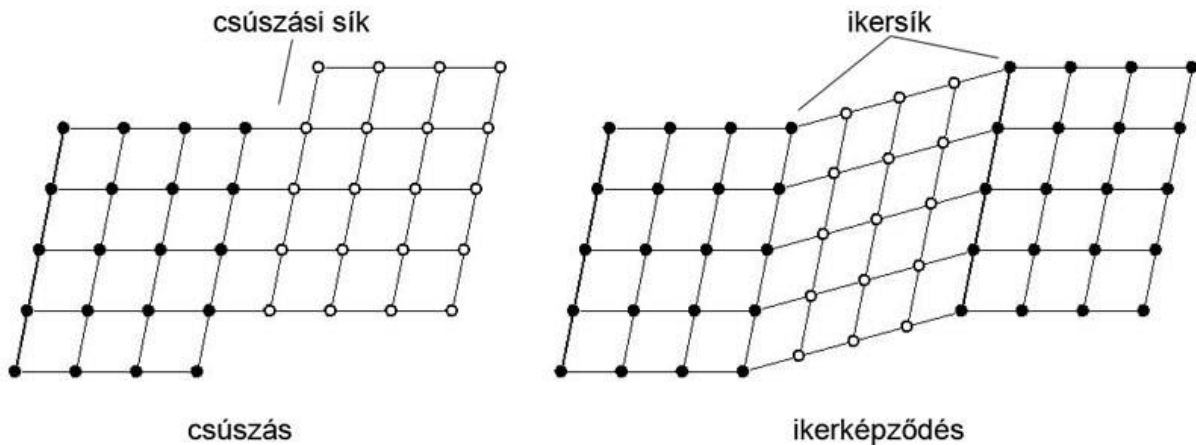


anyagok rontják a képlékenységet. A képlékeny alakváltozás akkor jelentkezik, ha a külső erő meghaladja a rugalmassági feszültség ( $\tau_e$ ) értékét. Ezt követően megkezdődik a fém folyása, a  $\tau_p$  feszültség állandó marad, a fém megkeményedik, nő az erő és a feszültség, amíg eléri a legnagyobb értékét, a  $\tau_m$  szakítószilárdságot, majd létrejön az anyag szakadása. E jelenségeket legjobban a Hooke-diagram ábrázolja. Az anyagban fellépő  $\tau$  feszültség változását mutatja a fajlagos alakváltozás ( $\epsilon$ ) függvényében.



Míg a rugalmas alakváltozás az atomtávolság (kristály paraméterek) növekedésével jár, a maradandó alakváltozás a következő két mechanizmuson alapszik:

- kristályrétegek csúszása vagy translációja,
- kristály ikerképződés: ilyenkor az elmozduló részek mintegy átbillennek egy sík mentén.



### Elektromos tulajdonságok

- Fajlagos ellenállás:  $\rho$  ( $\Omega\text{m}\cdot\text{mm}^{-2}$ ).
- Fajlagos elektromos vezetőképesség:  $\sigma$  (a fajlagos ellenállás reciproka).

Az elektromos és hővezető képesség kapcsolata (Wiedeman – Franz szabály, mely főként az egyvegyértékű fémekre jellemző):  $L = \lambda * (\sigma * T)^{-1}$

Az egyenletben  $L$  az ún. Lorentz-szám,  $\lambda$  a fajlagos hővezető képesség,  $\sigma$  a fajlagos elektromos vezetőképesség és  $T$  a hőmérséklet.

$L = 2,44 * 10^{-8} \Omega\text{W}\cdot\text{K}^{-2}$ , független a hőmérséklettől, és azonos minden olyan fémre, amelyekben az elektronok döntő szerepet játszanak a hővezetés folyamatában.

- Vezetés milyensége:

- a) vezetők: fémek (ideális vezetők: Ag, Au, Cu),
- b) félvezetők: az elektromos vezetőképesség nő a hőmérséklet függvényében, pl. Si, Ge, GaAs,
- c) szupravezetők: ötvözeteket használnak (NdZr – 10,8 K; Nd<sub>3</sub>Sn – 18K; NbGeAl – 23K), vagy nemfémek, kerámia anyagokat (LaB<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – 30K; Ti(CaBa)Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – 125K).

### **Elektromos tulajdonságokat befolyásoló tényezők**

*Mikroszerkezet:* az alábbi rácsrendezetlenségek számottevően növelik az elektromos ellenállást:

- a rács ionjainak termikus rezgései,
- ponthibák (idegen atomok, termikusan generált hibák),
- vonalszerű rácshibák (diszlokációk),
- felületszerű rácshibák (kristályfelület, krisztallithatár, idegen fázis határa, stb.).

*Olvadékképzés:* a legtöbb fém olvadásakor a fajlagos ellenállás ugrásszerűen változik (2-3-szorosára növekszik). Ez a hirtelen változás a szerkezeti rendezettség ugrásszerű csökkenésének tulajdonítható.

Idegen atomok hatása igen különböző lehet aszerint, hogy az ötvöző vagy szennyező atomok milyen fázisban vannak jelen a fémekben. Ha két fém minden összetételben szilárd oldatot alkot egymással, és a különféle atomok véletlenszerű rendezetlenséggel foglalják el a különböző rácspontokat, akkor bármilyen idegen atom jelenléte jelentősen növeli a fajlagos ellenállást a tiszta féméhez képest. Ha két fém szilárd állapotban egyáltalán nem oldódik egymásba, a heterogén szövetű ötvözet fajlagos ellenállása közelítőleg lineárisan változik a két fázis relatív térfogatarányával.

Az ötvözés ilyenkor lényegesen kisebb mértékben befolyásolja a fajlagos ellenállást, mint oldáskor.

### **Termikus tulajdonságok**

- *Fajhő:* azt az energiamennyiséget fejezi ki, amely az egységnyi tömegű anyag hőmérsékletét egységnyi értékkel emeli:  $C = dQ/dT$ , (J\*(kg\*K)<sup>-1</sup>).

- *Hőtágulás:* az anyag hő hatására történő térfogat növekedését jelenti. Ha ezt csak egy irányba vizsgálják, lineáris hőtágulásról beszélünk:  $\Delta l = l_0 * \alpha_t * \Delta T$ , ahol  $\alpha_t$  a lineáris hőtágulási együttható.

- *Hővezetés:* az a folyamat, amikor a hő egy adott közegben a nagyobb hőmérsékletű helyről a kisebbbe áramlik. A szilárd anyagokban a rácsrezgések és a szabad elektronok is részt vesznek a hőszállításban. A hővezetést a  $\lambda$  hővezetési együtthatóval (J\*(cm\*s\*K)<sup>-1</sup>), vagy a  $\lambda/c$  (cm<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>) hőterjedési (diffuzibilitási) együtthatóval jellemzik.

- *Termikus feszültség:* a hőmérsékletváltozás vagy az inhomogén hőmérsékleteloszlás által gerjesztett, a hőtágulás akadályoztatása miatt létrejövő belső mechanikai feszültség.

Képlete:  $\sigma = \alpha_t * E * \Delta T$ , ahol  $E$  a Young-modulus.

- *Termikus fáradás:* akkor jelentkezik, ha a hirtelen hőmérsékletváltozás – gátolt dilatáció mellett – feszültséget iniciál, amely időben mikrorepedések kialakulásához vezethet.

# Fémek új típusú alkalmazási lehetőségei - emlékező fémek, fémimplantátumok.

## EMLÉKEZŐ FÉMEK

Amennyiben az emlékező fém formáját egy kritikus hőmérséklet felett hozzuk létre, akkor a fém erre az alakra a kritikus hőmérséklet alatt bekövetkező maradandó alakváltozás után is emlékszik. Ha alacsony hőmérsékleten valamilyen mechanikai hatás miatt a fémtárgy alakja megváltozik, akkor ez a kritikusnál magasabb hőmérsékletre hevítve visszanyeri az eredetileg kialakított formáját. E szokatlan tulajdonság az alak és a termikus kölcsönhatás szoros kapcsolatának köszönhető.

### „Nitinol” Ni-Ti-ötvözet

Három fő típusa van az emlékező fémeknek: Cu-Zn-Al; Cu-Al-Ni; Ni-Ti (extra mechanikai tulajdonsággal). Az első emlékező fémszerkezet: 1938-ban lett létrehozva, majd 1990 körül indult el kutatásuk.

Ni-Ti ötvözet: vákuumolvasztással készítik 1400 °C-on. Sokszor a jobb kémiai tisztaságért, homogenitásért még egyszer átolvasztják. Porózus NiTi-t finom fémpor keverékből szintereléssel gyártják (1996 óta).

### Mi a magyarázat erre a szokatlan jelenségre?

Fázisátalakulás játszódik le, atomi szintű újrendeződés. Általában 10 °C-os változás elég a fázisátalakulás előidézéséhez.

*Pl.* A két fázis: martenzit (szénnel túltelített  $\alpha$ -Fe) – ez az alacsonyabb hőmérsékletű acélfázis – és a köbös ausztenit.

Az emlékező fémek két effektusa:

- egy utas effektus (gyakoribb),
- két utas effektus: ekkor a „hideg” alakra is emlékezik a fém.

### Felhasználásuk:

- robottechnika,
- űrjárművek (Mars Pathfinder Sojourner Rover, 1997),
- mobiltelefon antenna,
- szemüvegkeret.

## FÉMIMPLANTÁTUMOK

### Emlékező fémből

Az emlékező anyagokat az orvosi gyakorlatban is eredményesen használhatják. Például elzáródott erek újbóli megnyitásakor alkalmaznak emlékező fémeket. Az anyagszerkezetének megfelelő kialakításával a kritikus hőmérsékletet éppen az emberi test hőmérsékletére állítják be. A fémet melegen spirál alakúra hajtják össze, az így nyert rugót lehűtik, majd egyenesre nyújtják. Betolják az érbe, ahol a testmeleg hatására az egyenes szál ismét spirállá ugrik össze, így tágítja az eret és megakadályozza azt, hogy az esetleges vérrögöket a véráram magával ragadja.

*Emellett még:*

- mozgást elősegítő / izompótló anyagok.
- inzulinpumpa,
- csontpótlás (tömör és porózus).

### **Porózus bevonatú titán implantátum**

Porózus réteg készítése: titánport (500  $\mu\text{m}$ -es) szinterelnek plazmával vákuumban és 1300-1350 °C-on a titán tömb felületére. A ~2 mm-es kialakított réteg kemény és pórusos (40-60%-os, 200-500  $\mu\text{m}$ -es pórusmérettel). Az összefüggő pórusrendszer mérete szabályozott, a csont pórusrendszeréhez kell illeszkednie, elősegítve az összenövést a csonttal.

NaOH-os és hőkezeléssel javítják a bioaktivitását, elősegítve a hidroxipatit réteg kialakulását. Az titán implantátumot kristálymag-mentes titánhab borítja, melynek 65-70% a porozitása, és 350 - 550  $\mu\text{m}$  átmérőjű pórusok jellemzik. Az erősen porózus felület elősegíti az adhéziót és a csontképzősejtek kialakulását.

Csontképzősejtek vándorolnak, tapadnak, és összenőnek a plazma spray technikával készült pórusos titánréteggel, jelezve a kiváló biokompatibilitását az implantátum felületének.

# Fémek szuperötvözetei

Szuperötvözetek extra tulajdonságokkal jellemezhetők, pl. nagy a hőellenállásuk ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), kitűnő mechanikai tulajdonságúak még magas hőmérsékleten is: jó fáradástűrés, alakállandóság, fázis- és felületi stabilitás; jó korróziós- és oxidációs ellenállás.

**Szerkezetük:** általában ausztenites ( $\gamma$ -Fe), lapon középpontos köbös rácsúak.

## Típusai:

*Fe-alapú, jellemző összetételük:* 32-67% Fe, 15-22% Cr, 9-13% Ni ( $800^{\circ}\text{C}$ -ig).

*Co-alapú, jellemző összetételük:* 35-65% Co, 3-19% Cr, 35% Ni (nincs extra szilárdságuk, de jó hőállóságúak).

*Ni-alapú, jellemző összetételük:* 38-76% Ni, 22% Cr, 20% Co (legelterjedtebb, kiváló alaktartás, ennek oka: „gamma prime” másodlagos fázis,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  vagy  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  kiválás, mely akadályozza a diszlokációkat).

*Ti-alapú (titán-aluminid alapú) szuperötvözetek.*

A Ti-aluminidek intermetallikus vegyületek:  $\alpha$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\gamma$ - $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$ . Jellemzően lamellás szerkezetűek:  $\gamma$ - $\text{TiAl}$  +  $\alpha$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$ , de lehetnek duplex szerkezetűek, pl.  $\gamma$ - $\text{TiAl}$ . Tulajdonságaik: rendkívül könnyűek, jó a hőállóságuk, az alakállandóságuk, de drágák, kisebb a hajlékonyságuk, szilárdságuk, nehezen megmunkálhatók. Erre megoldást a nióbium ötvözőanyag jelenthet.

## A Ti-alapú szuperötvözetekről bővebben

a) 2003 Toyota: „Gum metal” szuperötvözet.  $\text{Ti}_3(\text{Ta},\text{Nb},\text{V}) + (\text{Zr},\text{Hf},\text{O})$

*Jellemzők:*  $-200 - 200^{\circ}\text{C}$  között szuper elasztikus, plasztikus, kitűnő mechanikai szilárdságú – így hidegen is megmunkálható.

*Szerkezet:* térben középpontos köbös rács. A szuper elasztikusság oka a diszlokáció mentes plasztikus deformáció.

Többféle tulajdonságú ötvözetet kialakítottak, a szuperötvözés feltétele szerintük számszerűen megadható: elektron/atom aránnyal (4,24), kötése erősséggel, EN-sal.

b) Ti-Al szuperötvözetek: USA 2005, 7% ideális Nb-tartalom a terner ötvözetekben, ezel még jobb hő- és oxidatív ellenálló képesség, egészen  $1100^{\circ}\text{C}$ -ig.

Legújabb: Ti-(6%)Al-(4%)V szuperötvözet: szuperkönnyű, kiváló szilárdság / tömeg arány.

*Alkalmazás:* A Ti-alapúak: űrhajók, katonai repülőgépek, gázturbinák, nukleáris reaktorok. Az F-14 (Tomcat) és F-15 (Eagle) gépek 25 – 26 %-a Ti-Al-Nb vagy Ti-Al-V ötvözet (pl. szárnyak, turbinák, kormány szerkezet; 33 db Ti-ötvözeti elemet tartalmaz az F-14).

c) F22-Raptor

*Szerkezeti anyagok összetétele:*

- Ti-ötvözetek: 42 m/m%,

- Kompozitok: 24 m/m %, termoszet (hőre keményedő) kompozit, aminek összetétele 50% epoxigyanta (olyan kis molekulatömegű prepolimerek, vagy nagyobb molekulatömegű polimerek, melyek minimálisan két epoxid (háromtagú gyűrűs éter) csoportot tartalmaznak) és 50% bisz-maleimid,

- Al: 16 m/m%,

- Egyéb: 18%.

A farok és a kormány könnyű, hexagonális szerkezetű Ti-6Al-4V, Ti-6-22-22 ötvözetből készül, fémtitán bordázattal és BMI-epoxi kompozittal borítva. A motorháztető és a tank fémtitán főelemekből áll, könnyű Ti-Al-Nb ötvözettel borítva.

A szárnyak, a kormánylapát könnyű, hexagonális, szendvics szerkezetű Ti-6Al-4V ötvözetekből készülnek (42 % Ti, 35 % kompozit, 900 kg, ~5 m).

*Ti-6Al-4V*: jól megmunkálható, 400 °C-ig alkalmazható, jó korrózióellenálló-képesség, extra nagy szilárdság, O<sub>2</sub>-tartalom limitált (0,13 %).

*Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si (Ti-6-22-22)*: 3 %, jó hőálló, turbinákhoz.

*Ezek mellett még: Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Ti-3Al-2,5V, Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Cr-2Mo-0,2Si.*

## POLIMEREK



# Polimerek definíciója, szintézise, általános jellemzése

A polimerek olyan nagy molekulatömegű anyagok, amelyek kovalens kötéssel összekapcsolt, ismétlődő szerkezeti egységekből épülnek fel.

A polimer gyűjtőfogalom, magába foglalja a természetes, ún. biopolimereket (pl. fehérjéket, poliszacharidokat, nukleinsavakat) és a szintetikus polimereket egyaránt. A műanyagok fő alkotórésze a polimer, de adalék anyagot is tartalmaznak, mely sokszor meghatározza az anyagi tulajdonságokat.

## Történeti áttekintés

- 1833: J. J. Berzelius: polimer kifejezés megalkotása.
- 1830-as évek: H. Braconnot: a polimer tudomány első komolyabb munkája, a cellulóz vizsgálata.
- 1839: Charles Goodyear: gumi vulkanizációja.
- 1909: bakelit, az első szintetikus polimer.
- 1922: H. Staudinger (később Nobel-díj): a polimerek kovalens kötésekkel összekapcsolt atomok hosszú láncolatából épülnek fel.  
(Korábban az asszociációs elmélet volt az uralkodó: polimerek = kis molekulák klasztere, melyet ismeretlen erők tartanak össze.)
- 1927: PVC (polivinil-klorid)
- 1935: nylon (poliamid)
- 1941: PE (polietilén)
- 1943: szilikon
- 1963: G. Natta és K. Ziegler Nobel-díja: Z-N katalízis
- 1971: kevlár (300 °C-ig hőálló)

## Polimerek tulajdonságai

- Kis sűrűség (0,92-2 g\*cm<sup>-3</sup>).
- Kis szilárdság és merevség, de: nagy szilárdság/súly arány. (A polimerek szilárdságát a másodlagos kötések biztosítják. Ha pl. nő a polimer lánc hossz, nő a másodlagos kötések száma, nő a szilárdság.)
- Rossz elektromos- és hővezetés.
- Jó vegyi ellenállás.
- Nagy hőtágulási együttható.
- Kiváló alakíthatóság, megmunkálhatóság.
- Viszonylag olcsó.
- Szín és átlátszóság szerint széles választék.

## POLIMEREK SZINTÉZISE

### Szerves szintézis

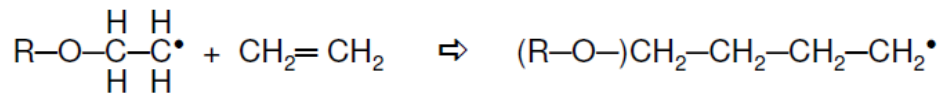
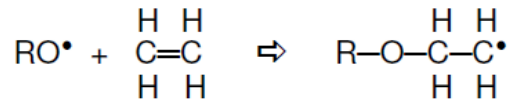
*3 fő lépés:* iniciálás — láncnövekedés — lánc lezáródás.

Addíciós (láncreakciós) polimerizáció: PE, PP, PVC előállítására.

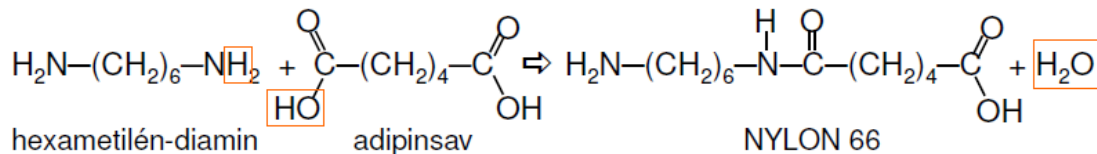
Kondenzációs (lépcsőzetes reakciós) polimerizáció: polikondenzációval poliamidok, poliészterek, polikarbonátok; poliaddícióval poliuretánok előállítása.



### **Addíciós polimerizáció** (gyökös, ionos vagy sztereospecifikus)



### **Kondenzációs polimerizáció** heteroatomot (O, N, S) tartalmazó vázak képződése



### **Biológiai szintézis élőszövetekben**

Enzim katalizált szintézis, pl.:

- polimeráz katalizált DNS szintézis,
- fehérje szintézis (többlépéses, enzimkatalizált folyamat: a DNS genetikus információjának lemásolása, lefordítása és a specifikus fehérje szintetizálása).

### **Természetes polimerek kémiai módosítása**

Sok kereskedelemben kapható termék készül ily módon, pl.:

- cellulóz reakciója salétromsavval, nitrocellulóz előállítása,
- kaucsuk vulkanizálása, hevítése kénnel, gumi előállítása.

# Polimerek szerkezete, morfológiája és termomechanikai sajátosságai

## Polimerek szerkezete

A polimer funkciók többsége abból ered, hogy a polimerek fizikai-mechanikai válaszaik nem egyszerűen rugalmas válaszok, mint a fémeké, hanem késleltetett, csillapított, viszkózus-elasztikus válaszok. A polimerek egyre bővülő gyakorlati alkalmazása tehát nem a fémek kiváltását, hanem a fémek funkciók kiegészítését szolgálja.

## Láncszerkezet

A szerkezet jellemzői az atomi elrendeződés, a monomer egységek típusa, kapcsolódási sorrendje, száma.

A láncok jellemzésére az alábbi adatokat adhatjuk meg: kötőszög, kötéshossz, torziós szög, molekulatömeg, polimerizációfok, konstitúció, konfiguráció, konformáció (lokális, globális).

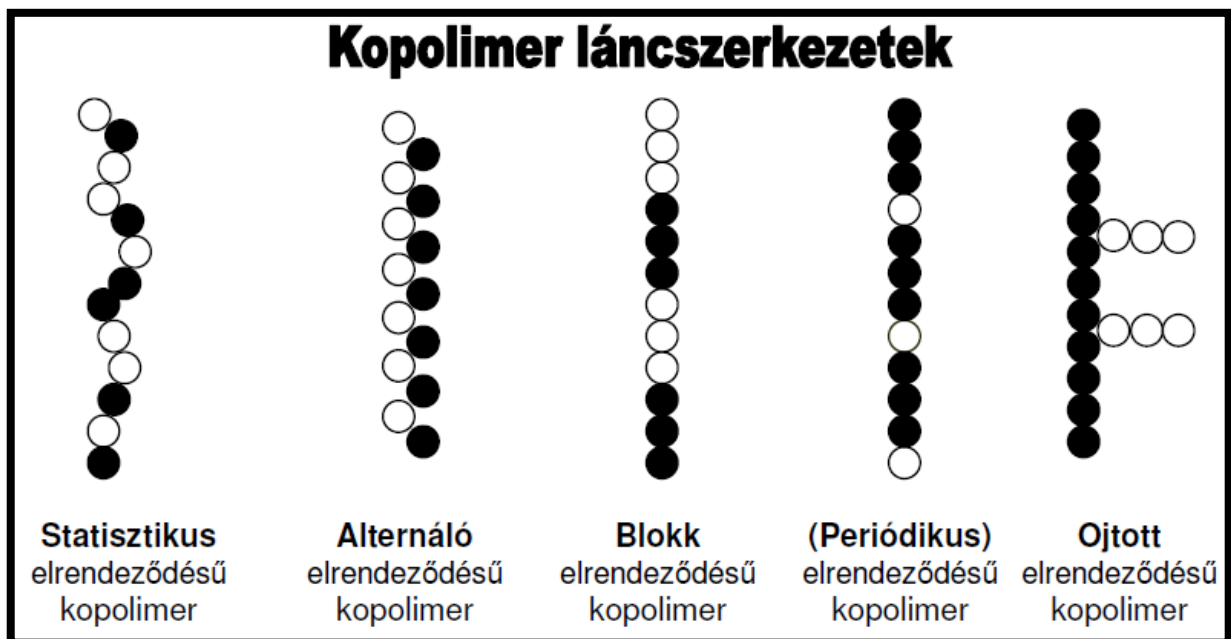
*Lineáris polimer:* egyféle ismétlődő egység (monomer).

*Elágazó polimer:* csak homopolimerre vagy alternatív kopolimerekre jellemző.

- csillag (az oldalláncok mérete lényegesen kisebb a főláncnál),
- fésűs (nincs kitüntetett főlánc),
- dendrites (hierarchikusan elágazó, fa alakú).

*Térhálós polimer:* a láncok egymáshoz kapcsolódnak, polikondenzációs reakciókra jellemző. Általában 3D-s, ritkán 2D-s térháló alakul ki.

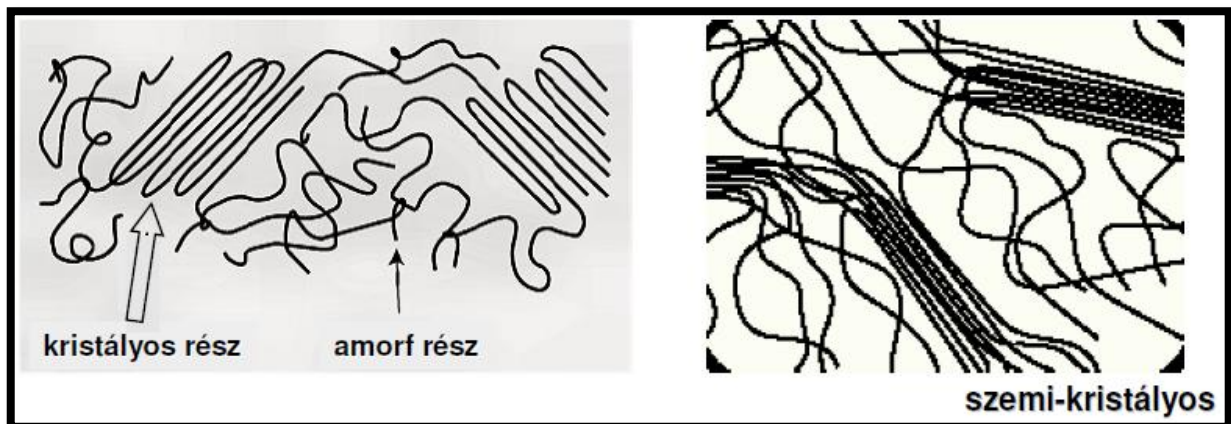
Homopolimernek nevezzük az anyagot, ha azt egyféle ismétlődő egység építi fel, kopolimernek pedig ha többféle ismétlődő egység (pl. etilén - vinil-acetát).



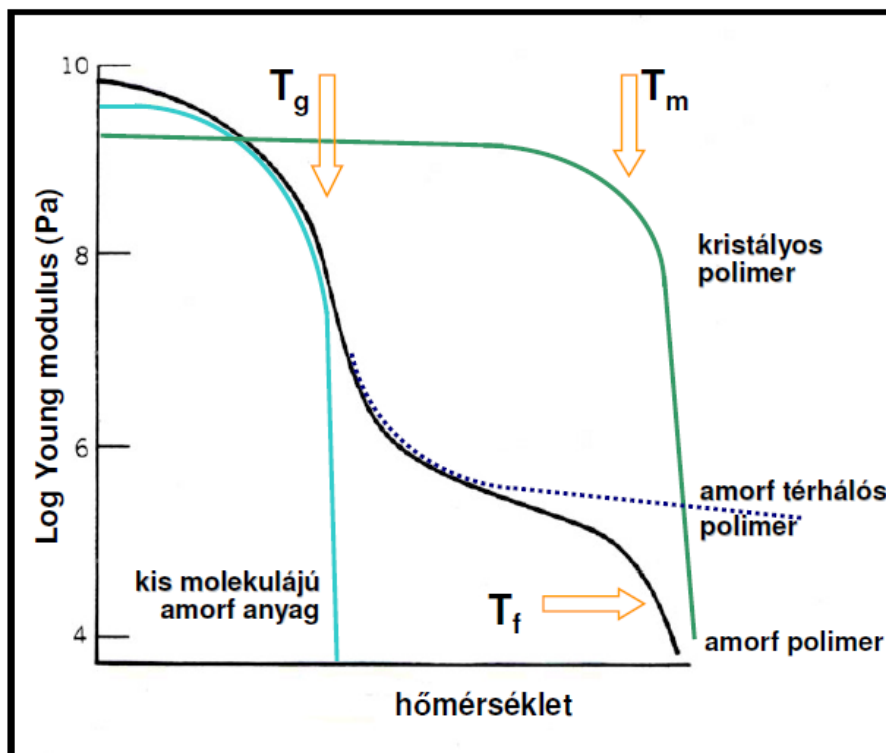
## Polimerek morfológiája

*Kristályos polimer:* csak homopolimerre vagy alternáló kopolimerekre jellemző, mert ezeknél lép fel szimmetria. A kristályosság soha sem 100%-os, már 10%-os kristályos karakter is jelentősnek számít! A kristályos polimerekre inkább egy tipikus olvadátképzési folyamat jellemző, mivel megőrzik a szilárd jellegüket az olvadáspontig.

*Amorf lánc:* Amorf polimerek nem mutatnak semmilyen szabályos rendezettséget. Az amorf polimerek molekuláris egységei vagy a szemikristályos polimerek amorf nagyobb egységei véletlenszerűen keverednek, rendeződnek. Az amorf polimereknek nincs meghatározott olvadáspontjuk.



## Polimerek termomechanikai sajátosságai



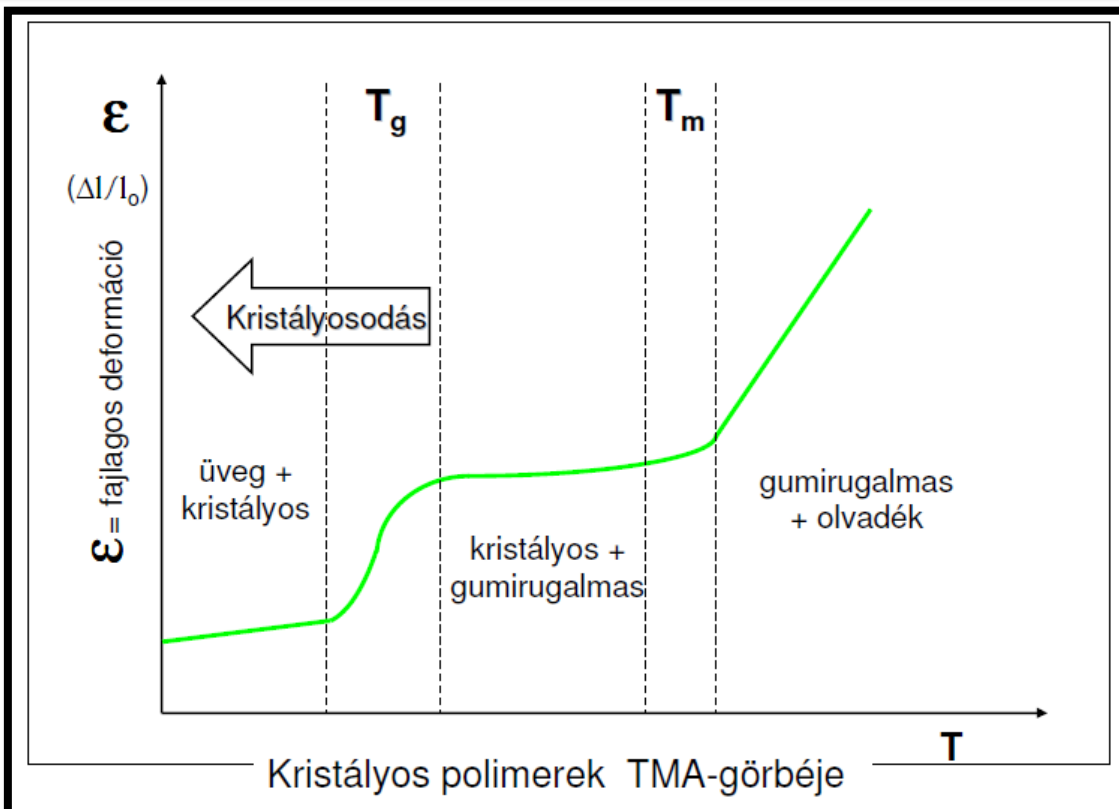
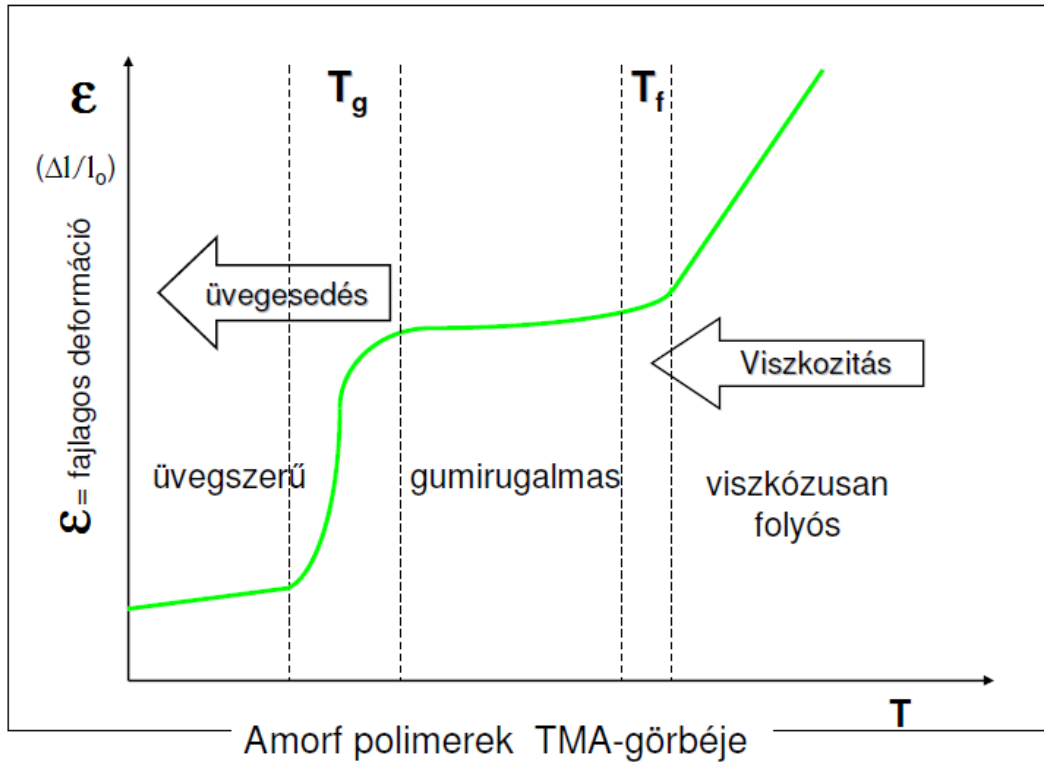
$T_g$  = üvegesedési hőmérséklet  
üveges  $\Rightarrow$  gumirugalmas

$T_m$  = olvadási hőmérséklet  
kristályos  $\Rightarrow$  rugalmas - amorf

$T_f$  = folyási hőmérséklet  
gumirugalmas  $\Rightarrow$  viszkózus folyás

A polimerek termomechanikai görbéjét a terhelés és a hőmérséklet változtatásával vehetjük fel. A fenti ábrán a Young-modulus logaritmusát láthatjuk a hőmérséklet függvényében. A grafikonon jelölt három hőmérséklet jól jellemzi a polimerek viselkedését.

## Polimerek viselkedése a hőmérséklet függvényében



Az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) leírja azt a hőmérsékletet, melyen az amorf polimer az üveges állapotból gumirugalmas állapotba kerül. A lánc egésze még nem mozog, de az ismétlődő egységek már igen. A polimereknél nem érvényes a Hooke-törvény. Az olvadáspont ( $T_m$ ) kristályos polimerek jellemzésére szolgál, egy kristályos (vagy szemi-kristályos) és rugalmas amorf fázisátmenetet jelöl. A pontos kifejezése a  $T_m$ -nek: „kristályos olvasztási hőmérséklet”. Az olvadáspont felett már a láncok is mozognak.

A molekuláris folyást a szemi-kristályos polimerekben akadályozzák a kristályos egység molekulái, egészen az olvadáspontig. A szintetikus polimerek közül, a kristályos - rugalmas átmenet a termoplaszt (hőre lágyuló) anyagokra jellemző, a termoszet (hőre keményedő) polimerek magasabb hőmérsékleten inkább elbomlanak, mint megolvadnak. A folyási hőmérséklet ( $T_f$ ) a gumirugalmas és a viszkózus folyás közötti átmenethez köthető. A polimerek molekulái a folyási hőmérséklet felett translációs mozgásra is képesek. A  $T_f$  mérése kevésbé egzakt, mint a  $T_g$ -é, így sokszor nem adják meg, ellentétben a  $T_g$ -vel.

A viszkozitást elsősorban a polimerek molekulatömege és a láncok közötti kölcsönhatások határozzák meg. Csökken a növekvő hőmérséklettel és a kisebb molekulatömeggel.

# Termoplaszt, termoszet polimerek

## Termoplaszt polimerek

Ezek a polimerek hőre lágyuló anyagok lineáris polimerláncokkal, melyek újraolvaszthatók, újra felhasználhatók. A termoplasztok szemikristályosak vagy amorfak.

A polimertermelés 85-90 %-a termoplaszt polimert eredményez. A termoplasztok általában széntartalmú polimerek, melyek addíciós vagy kondenzációs polimerizációval állíthatók elő. A láncon belül kovalens kötések hatnak, a láncok között Van der Waals kötések. A Van der Waals kötéseknek köszönhető az olvashatóság.

*Kristályos, hőre lágyuló polimerek:* PE (polietilén), PP (polipropilén), PA (poliamid).

*Amorf, hőre lágyuló polimerek:* PVC, poliakrilátok, PS (polisztirol) és ezek kopolimerjei.

*Térhálós, hőre lágyuló polimerek (elasztomerek):* gumik, javarészt természetes eredetűek.

A termoplasztok alkalmazása: háztartási eszközök, csomagoló eszközök, palackok, szigetelő anyagok, kábel bevonatok, textíliák, orvosi eszközök, fecskendők.

## Termoszet polimerek

Ezek az anyagok nem lágyulnak hő és nyomás hatására, nem újraolvaszthatók és nem újra felhasználhatók.

Vagy újra kell ezeket az anyagokat feldolgozni, pl. töltőanyagokként, vagy el kell égetni, a környezetből kivonva.

A hőre nem lágyuló polimerekben (termoszet) szintén Van der Waals kötések találhatóak, de erősebb (kovalens) kötések is kialakulnak a láncok között. A láncok közvetlenül vagy más molekulákon keresztül is összekapcsolódhatnak.

Ezek a keresztkötések akadályozzák meg a hőre való lágyulást. Az üvegesedési hőmérsékletük szobahőmérséklet felett van. Habár a termoszetek újra feldolgozása nehezen megoldható, mégis elterjedten használják ezeket az anyagokat.

*Előnyös tulajdonságaik:*

- nagy hőstabilitás és jó szigetelő képesség,
- nagy mechanikai szilárdság,
- merevség,
- jó ellenálló képesség a deformációval és a csúszással szemben,
- könnyűek.

*Termoszetek alkalmazása:* epoxi-, poliészter-alapú anyagok (ragasztók, gyanták), gépkocsi borítás, hajótestek, kompozitok mátrixai.

# Biodegradábilis polimerek

Az ún. biodegradábilis (környezet által lebontható) polimereket jelenleg igen csekély mennyiségben gyártják.

*2010-es adatok szerint:*

- acélgyártás: 1350 millió tonna,
- összes műanyaggyártás: 290 millió tonna (térfogatban kétszer akkora, mint az előállított acélé!),
- biodegradábilis polimerek gyártása: 900 ezer tonna.

A kőolaj alapú műanyaggyártás időben korlátozott, ennek két fő oka van: az egyre nagyobb kőolaj hiány, illetve a vele járó környezetszennyezés.

Az ún. természetes polimerek gyártása (papír-, fa-, bőripar) is sok mesterséges anyagot, polimert használ fel.

A jövő célja: olyan polimerek létrehozása, amelyek nem kőolaj alapúak, és a természetben lebomlanak mineralizáció („ásványosodás”), vagy teljes bomlás (pl. szén-dioxidá, vízzé) útján.

*Összehasonlításképpen pár anyag lebomlási ideje:*

- papír: 2-5 hónap,
- cigarettacsikk: 1-12 év,
- műanyag szatyrok: 10-20 év,
- üvegek: egymillió év,
- műanyag flakonok: talán sohasem!

## Polimerek környezeti lebontása

*Fotodegradálható műanyagok:* UV-fény hatására láncszakadás következik be.

A poliolefinok a legérzékenyebbek a fotodegradációra. Ezek jelentősége az erdőgazdálkodásban, mezőgazdasági fóliákban, szemetes zsákokban jelenik meg.

*Biodegradálható műanyagok:* az első ilyen 1973-ban gyártották: poliészter-poli(ε-kaprolaktám). Ezek a polimerek a természetben megtalálható mikroorganizmusok hatására lebomlanak. Mikroorganizmusok lehetnek: baktérium, alga, gomba.

## BIODEGRADÁBILIS POLIMEREK

### Fő típusai:

- poliszacharidok (cellulóz, keményítő, kitin, kitozán),
- biopoliészterek (politejsav, polihidroxi-alkanoátok),
- proteinek (kollagén, kazein, zselatin, albumin, selyem, gyapjú).

### További kiindulási anyagforrások

Biomassza: tenzidek, detergensok mellett vízoldható polimerek cukrokká bontják a biomasszát biológiai vagy kémiai kezeléssel, majd baktériumokkal polihidroxi-alkanoátokká (PHA) alakítják.

Növényi olajok, zsírok: kenőanyagok mellett poliuretánhabok.

Kőolaj alapú lebomló műanyagok: általában kopolimerek.

A keményítőtartalmú és konvencionális polimer mátrixú műanyag, ha érintkezik a talajjal vagy vízzel, megtámadják a mikrobák a benne lévő keményítőt, lebontják, mely után egy pórus marad vissza. Az üreges szerkezetű polimermátrix elkezd degradálódni az enzimek hatására.

A széttördelődött molekula részletek egyre kisebbek lesznek, végül eltűnnek, feloldódnak, megemésztődnek.

*Probléma:* szilárdság, vízdoldhatóság, ár (mely háromszorosa a hagyományos műanyagoknak).

### **Orvosi alkalmazásai**

- *Sebkezelés:*

- a) varratok,
- b) sebvarrócérna,
- c) kapocs,
- d) ragtapasz,
- e) sebészeti háló.

- *Ortopédiai eszközök:*

- a) szegecsek,
- b) rudak,
- c) csavarok,
- d) ínszalagok.

- *Fogászati alkalmazások:*

- a) irányított szövet regeneráló membrán,
- b) foghúzási üreg töltőanyaga.

- *Szív-, érrendszeri alkalmazás:* csövek erek tágítására.

- *Bélrendszeri alkalmazás:* anasztomózis gyűrűk.

- *Hatóanyag célba juttatás.*

- *Szövettechnológia.*

[Anasztomózis: „visszaszájadzás”, olyan vezetékrendszert jelent, amelynek elágazásai egymásba visszatérnek (mint például egy levél erezte).]

### **CELLULÓZ**

*Legrégebben felhasznált lebomló polimer (éghető anyagok!):*

- fa (kompozit),
- papír (kompozit),
- műselyem (viszkóz, cellulóz-nitrát),
- cellofán.

A cellulóz esetében  $T_m > T_{\text{degrad}}$ , így nem olvasható.

Erős H-kötések, emiatt nehezen oldható, jó oldószere: metilmorfolin-N-oxid + víz, vagy dimetil-acetamid + LiCl.

Módosított változatait használják inkább: különböző hidroxil-alkil-cellulózokat, karboxi-cellulózokat.



## Poliszacharid cellulóz

Cellulóz-észterből már olvasztható, jó minőségű termoplaszt műanyag készíthető.

A cellulóz-acetát csak 2,5 szubsztitúciós fokig biodegradábilis. Szokásos felhasználás: fogkefe, ragasztószalag.

A HPMC, NaCMC gyakran alkalmazott gyógyszerhordozók. CMC, HEC, HPC: vízdoldhatók.

[HPMC: hidroxil-propil-metil-cellulóz.

NaCMC: nátrium-karboxi-metil-cellulóz.

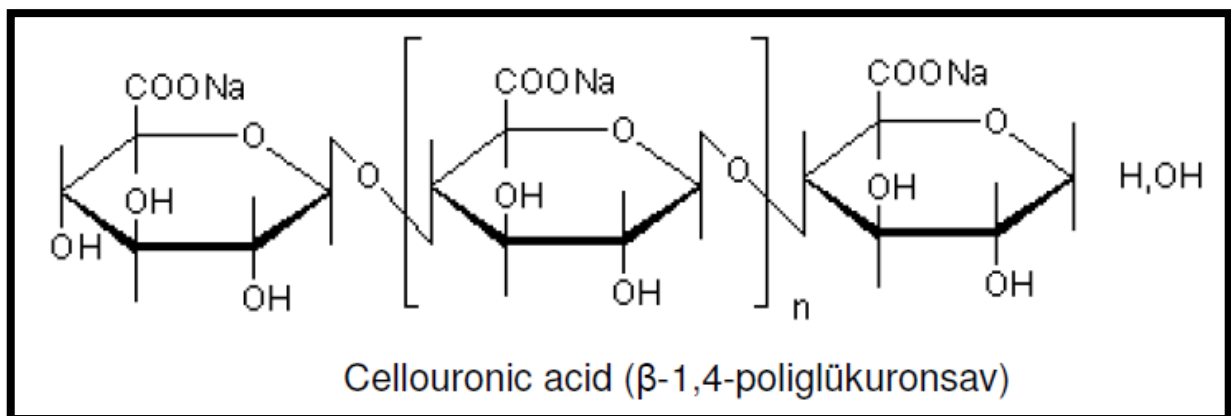
CMC: karboxi-metil-cellulóz.

HEC: hidroxil-etil-cellulóz.

HPC: hidroxil-propil-cellulóz.]

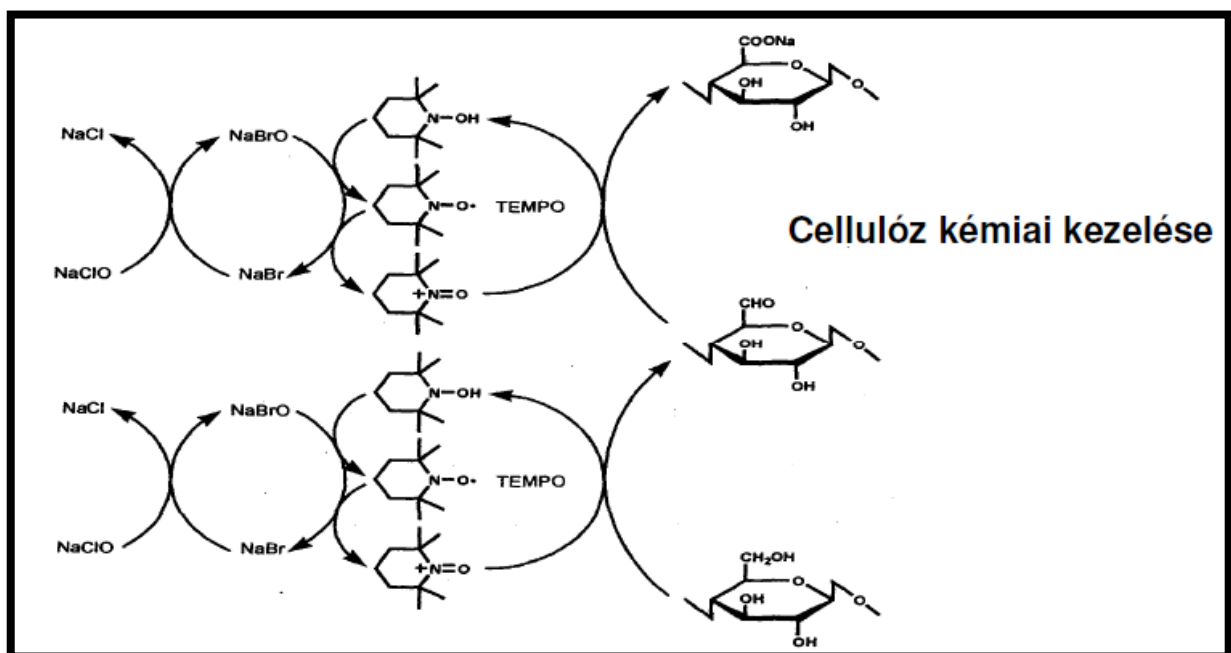
## Vízdoldható biodegradábilis polimer cellulózból

Az alkalmazott polimer egy cellulóz savi-származék, melynek szinte az összes C-6 pozícióban lévő alkoholos OH-csoportját oxidálták karboxil-csoporttá. Az alábbi képen ennek a poliglükuronsavnak a nátriumsója látható.



Alkalmazása: oxidált cellulóz-acetát-észterek, 3-25 % karboxilcsoport-tartalommal.

(Oxidálószer  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HOAc}$ , katalizátor cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .)



## **Alkalmazás**

CaCO<sub>3</sub>-tal keverve, karboxilezett SB-latex (sztirol-butadién-latex) kötőanyag mellett papír bevonásra. Ezzel kiváló nyomtathatóságot érnek el, a biodegradabilitás mellett (Japán, 2003).

*Vízoldható biodegradábilis polimerek:*

Cellouronic acid + keményítő + poli(vinil-alkohol)

Cellouronic acid + CMC → anionos polimerek

Cellouronic acid + HEC/HPC → nemionos polimerek

## **Műanyag készítése keményítóből**

Mivel a keményítő (a cellulózhoz hasonlóan) nem olvasztható, önállóan nem alkalmas termoplasztok gyártására. Lágyító szükséges, ami széttördeli a H-kötést, pl. glicerin vagy víz. Olvasztással kis mechanikai szilárdság érhető el.

Lehet társítani hagyományos polimerekkel (pl. PE, PVA), poliészterrel. Nem könnyű, amiatt, hogy gyenge az adhéziójuk más polimerekhez.

*Keményítőforrás:* kukorica, gabonaszemek.

*Probléma:* vízállóság, szilárdság, erős vízadszorpció, ár.

*Alkalmazás:* csomagolóipar, emészthető evőeszközök, gyógyszerkapszulák.

## **Keményítő- poli-L-tejsav kopolimer**

Új módszerrel (2005) alakítottak ki módosított keményítőt, ojtott módszerrel, hidroxil-csoport reakciójával L-tejsavval. Az új biodegradábilis, ojtott, keményítőalapú kopolimert in situ szintetizálták gyűrűnyitó „ojtás” polimerizációval.

Az L-tejsav (LLA) monomert a keményítő felületéhez kapcsolták Sn(Oct)<sub>2</sub> katalizátor jelenlétében.

A PLLA ojtás 64 tömeg%-ot is elérhet. A nehézség az ojtásos polimerizációban a keményítő víztartalma, mivel a kopolimerizáció katalizátorai érzékenyek a nedvességre.

## **MŰANYAG TEJSAVBÓL**

A politejsav (PLA) a második leggyakrabban alkalmazott biopolimer, melyet mikrobiológiai fermentációval készítenek.

D, L- vagy L-tejsavból kondenzációval lehet előállítani.

*Termoplaszt polimerek:*

- poli(L-tejsav) kristályos, nagy Young-modulussal és húzószilárdsággal, kicsi nyúlással, 2 év lebomlási idővel,

- poli(D,L-tejsav) inkább amorf, kevésbé rugalmas, kisebb a húzószilárdsága, viszont könnyebben lebontható.

A PLA orvos tudományi alkalmazásai a legjelentősebbek:

- hatóanyag célbajuttatás (pl. tejsav-glikolsav kopolimer),
- sebkezelő eszközök (cérna, háló, kapocs),
- anasztomózis gyűrűk, értágítók.

Különösen a nem stabil gyógyszerhatóanyagok célba juttatásánál van fontos szerepük: a nem biodegradábilis polimerhordozóknál a víz bediffundál a mátrixba, ebben feloldódik a gyógyszer, és együtt oldódnak ki lassan diffúzióval a mátrixból.

A biodegradális hordozókban jóval kevesebb időt tartózkodik a hatóanyag oldott formában, ez azért előnyös, mert az oldással párhuzamosan a hordozó lebomlik.

*Egyéb alkalmazások:*

- PLLA + nano agyagrészecskék → napelemek cellái.
- PDLLA + glikolid kopolimer → IR pulzáló lézer betét.

**Biodegradabilitás:** a tejsav morfológiája erősen befolyásolja a lebonthatóságát, az amorf részek gyorsabban degradálódnak a nagyobb felületük miatt. A D- és L- tejsav sztereoiszomerjeinek arányát változtatva teljesen amorf vagy szemi-kristályos politejsav alakítható ki. A PLA elsősorban hidrolízissel degradálódik, csak nagy nedvességtartalmú környezetben kerül a mikrobiológiai lebontás előtérbe.

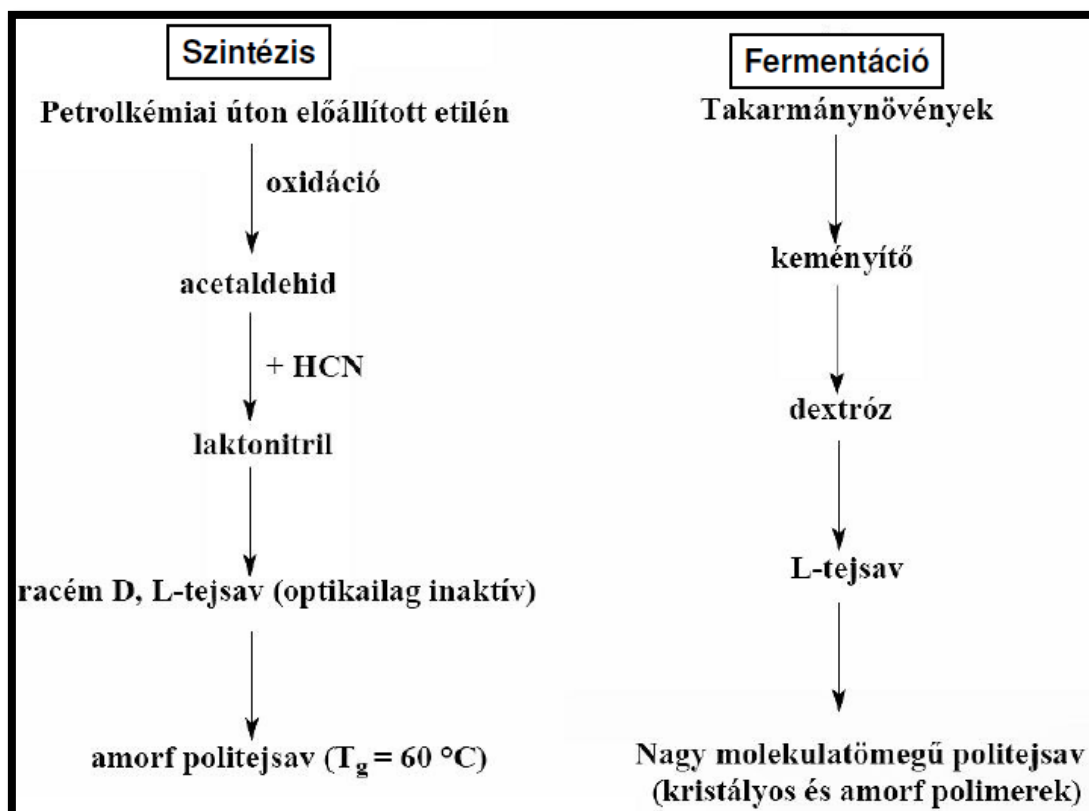
### Politejsav műanyag előállítása

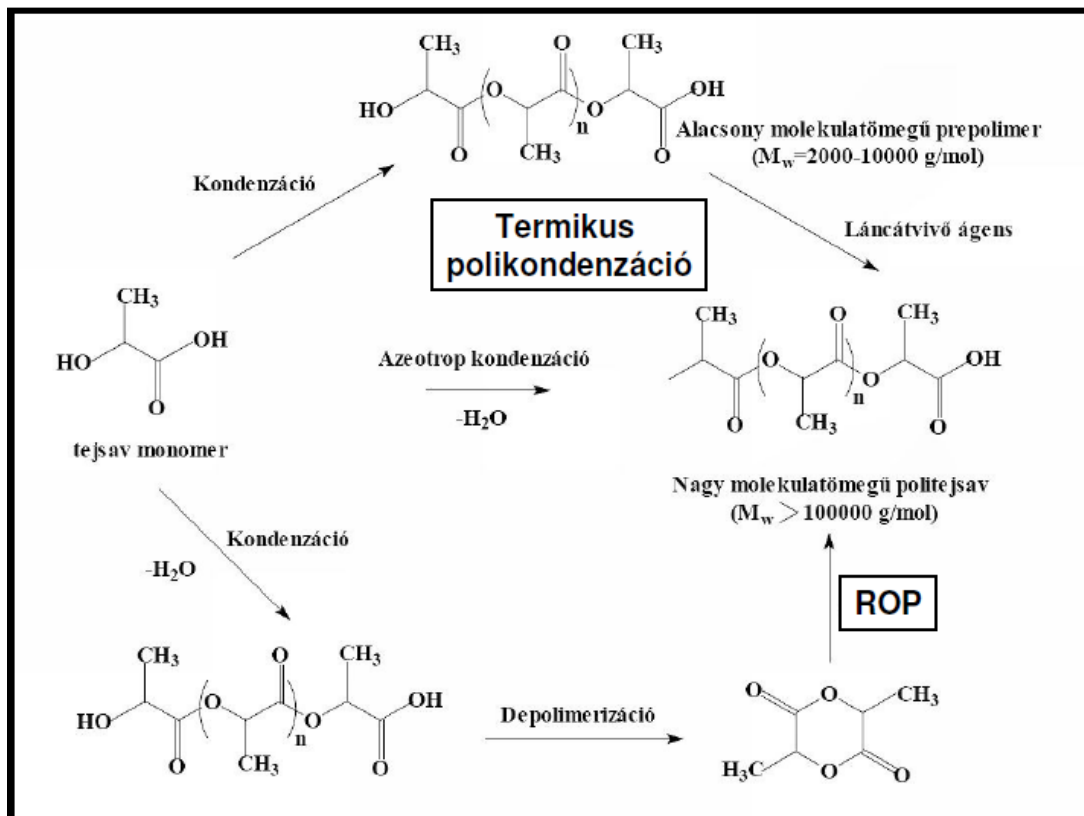
*1. lépés: a tejsav előállítása, kétféle módszer terjedt el.*

- Fermentációval: a búzából, kukoricából és burgonyából kivont keményítőt hidrolizálják glükózzá, majd bioreaktorban erjesztik, ahol a tejsavbaktériumok tejsavvá alakítják.
- Kémiai szintézissel: szénhidrogénekből (pl. etilénből) kémiai úton halogénezett vagy telítetlen karbonsavat készítenek, majd a savak hidrolízisével (vagy hidratálásával) tejsav keletkezik.

*2. lépés: a politejsav előállítása kétféle polimerizációval.*

- ROP: gyűrűfelynyitási polimerizáció. A tejsavmolekulák kondenzációs folyamatban gyűrűs formában dimerizálódnak, majd a keletkező átmeneti termék polimerizálódik, így nagyobb molekulatömegű polimerek állíthatók elő.
- Termikus polikondenzáció: direkt polimerizáció. Katalizátorként Sn(II)-vegyületeket vagy kénsavat használnak. Kisebb molekulatömegű polimerek, katalizátor nélkül csak oligomerek.





## EGYÉB FELHASZNÁLÁSI TERÜLETEK

### Zselatin

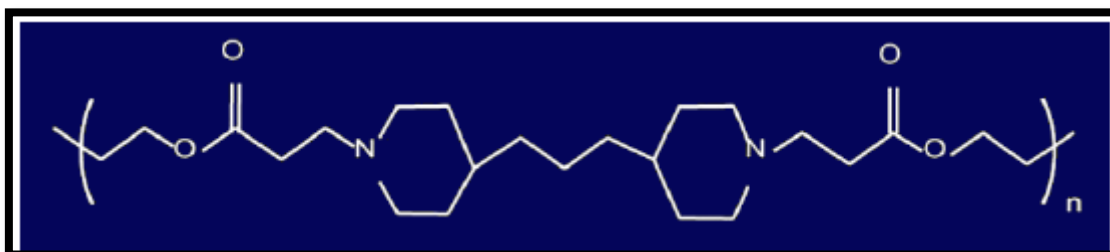
Hélix-szerkezetű kollagén, melyben hő hatására a hélixek felbomlanak, lehűtéskor a szálak egymásba gabalyodnak, térhálós gél alakul ki. Sűrítő, keményítő anyagként használják.

### Biodegradábilis polimerek, mint DNS-hordozók

DNS-szállításra alkalmazni vírusokat nagy kockázat. Új lehetőségek kutatása a terápiás génszállításra: poli( $\beta$ -amino-észter) vagy ennek alternáló kopolimere, mely amin- és diakrilát-csoportokat tartalmaz.

A világ legjobb szintetikus DNS-hordozói. Ennek oka: a láncvégeket aktívvá tették, mely drámai változásokat eredményezett. Az aktív láncvégek spontán reagálnak a DNS-sel, nanorészecskéket hozva létre. A polimer – DNS nanorészecske, mint egy szintetikus vírus aktivizálódik, és funkcionális DNS-szállítónak válik.

Ez a nem vírus DNS-hordozó nemcsak biztonságosabb, hanem sokkal hatékonyabb is. A polimerek nagyobb DNS terhet tudnak hordozni, mint a vírusok, és elkerülik az immunrendszert.



## Zöld polimerek

*Gabonák (fás növények):* poliszaharidok: cellulóz, keményítő - glutin (siker).  
Ligninből 2H-pirán-2-on-4,6-dikarbonsavat (PDC) nyernek kémiai kezeléssel, melyből poliamidot, poliésztert és poliuretánt egyaránt elő lehet állítani. Pektinből is készítettek montmorillonittal nanokompozitot.

*Tengeri kitin:* a kitin dezacetilezésével kitozánt gyártanak, mert a kitin nem oldódik vízben, a kitozán savas oldatokban oldódik.

*Szója:* szójafehérjékből kopolimerek, illetve kompozit anyagok.

*Citrushéjak:* limonén (1-metil-4-propenil-ciklohexén) - szén-dioxid kopolimerek

### **Poli-(limonén-karbonát) kopolimer**

- *Összetétel:* narancshéjból (citromhéjból) kivont limonén (a narancshéj olajtartalmának 95%-a limonén), szén-dioxid, katalizátorok ( $V_2O_5 - TiO_2$ ).
- *Átalakítás:* a limonén peroxidos oxidációjával (tercbutil-hidroxo-peroxid, TBHP) nyert limonén-oxid (monomer) a szén-dioxiddal alternáló kopolimerré, limonén-karbonáttá alakul.
- *Tulajdonságai:* megegyeznek a polisztiroléval, hőre lágyuló, szénláncú polimer, természetes úton lebomlik.
- *Felhasználása:* eldobható műanyag termékek (pl. papírpohár, csomagoló eszközök).

### **Emlékező polimer: alak- és színmemória**

*Emlékező polimer:* térhálós poli(ciklooktén), melyet fenilén-vinilén színezék oldatával kezelnek. A 75 °C-ra hevített rúd alakú polimert spirálba csavarják, majd 5 °C-ra lehűtik a szerkezet rögzítéséért. Az így kapott narancssárga polimer spirált, ha 80 °C-os szilikonolaj fürdőbe helyezik, újra visszanyeri eredeti alakját (rúd) és színét (zöld). A színváltozást a színezék egy reverzibilis aggregáció-dezaggregáció folyamata okozza, mely az átmenet hőmérsékletén következik be.

A színváltozás ciklikus ideje akár egy nap (építészeti alkalmazásnál), akár pár perc is lehet (orvosi felhasználásnál).

### **Poliizoprén és polikaprolaktám kopolimerek:**

Termoplaszt kopolimerek, melyek egyaránt bio- és fotodegradábilisak, talajban és tengervízben egyaránt lebomlanak.

### **Pektin és montmorillonit nanokompozit:**

Golyós malomban mechanikus őrléssel állítják elő. Az őrlés hatására az agyagásvány belediszpergál a polimer térhálóba. Kedvező mechanikai tulajdonságai vannak.

## KOMPOZITOK



# Hibrid és kompozit anyagok definíciója, kompozitok általános jellemzése, tulajdonságai

A hibrid anyagok általában szerves és szervesetlen komponensek molekuláris szintű kapcsolódásával jönnek létre. A kapcsolódást javarészt kovalens kötés biztosítja.

A kompozitok olyan összetett anyagok, amelyek két vagy több különböző szerkezetű és makro-, mikro- vagy legalább nanoméretben elkülönülő anyagkomponensekből épülnek fel. A kompozit komponenseit tehát meg lehet különböztetni egymástól, a komponensek nem oldódhatnak fel egymásban, nem léphetnek reakcióba egymással egy új fázist képezve. Az alapanyagot mátrixnak, a többi elemet pedig második (vagy erősítő) fázis(ok)nak nevezik. A kompozitok bármilyen két anyag (fém, kerámia, üveg, polimer) kombinációjaként előállíthatók, és az alapanyagot számtalan morfológiájú második fázissal kombinálhatják. Cél a tervezett tulajdonságok kialakítása, a mátrix tulajdonságainak javítása.

## **Tulajdonságok:**

- nagy szilárdság, kis törekenység, jó kopásállóság,
- nagy rugalmassági modulus,
- kis hőtágulási együttható,
- jó hőszigetelő képesség,
- jó korrózióállóság,
- katalitikus vagy membrán tulajdonságok,
- speciális mágneses tulajdonságok,
- speciális elektromos tulajdonságok (pl. szupravezetés),
- porózus szerkezetek (pl. orvos-biológiai alkalmazáshoz),
- irányított szerkezetek hozhatók létre belőlük.

Irányított vagy orientált szerkezetnek nevezzük azt, ha az anizotróp szemcsék szimmetriatengelyei a térben nem véletlenszerűen foglalnak helyet, hanem egy adott tengely mentén elrendeződnek. A nem véletlenszerű elrendeződés másik módja a helyi részecskecsoportosulás vagy rendezettség, de ekkor nincs orientációs tengely.

A kompozitok kialakítása lehetővé teszi:

- a tulajdonságok egy különleges kombinációjának megvalósítását,
- azt, hogy ezek a tulajdonságok egy adott tartományon belül folyamatosan változzanak,
- illetve olyan tulajdonságok létrehozását, mellyel nem rendelkezik külön-külön egyik alkotó sem, ezt nevezzük szinergikus („együtműködő”) tulajdonságnak.

## **Keverési szabály**

A kompozit anyagok tulajdonságainak tervezésére ad egy nyers közelítést.

A szabály alapján a kompozitok tulajdonságai az egyes komponensek (mátrix és diszpergált fázis) tulajdonságainak súlyozott átlaga.

*A szabály néhány alkalmazása:*

## **Sűrűség:**

$$d_c = d_m * V_m + d_f * V_f$$

Ahol  $d_c$  a kompozit sűrűsége,  $d_m$  a mátrix sűrűsége,  $d_f$  a diszpergált fázis sűrűsége ( $d$  – density),  $V_m$  – mátrix térfogati törte,  $V_f$  a diszpergált fázis térfogati törte.

**Hőtágulási együttható hosszanti (szál) irányban:**

$$\alpha_{cl} = \frac{\alpha_m * E_m * V_m + \alpha_f * E_f * V_f}{E_m * V_m + E_f * V_f}$$

Ahol  $\alpha_{cl}$ ,  $\alpha_m$ ,  $\alpha_f$  a kompozit, a mátrix és a diszpergált fázis hosszanti irányú hőtágulási együtthatója,  $E_m$ ,  $E_f$  a mátrix és a diszpergált fázis Young-modulusa.

**Terhelési feszültség:**

$$f * \sigma_m + (1 - f) * \sigma_f = \sigma_c$$

Ahol  $\sigma_m$ ,  $\sigma_f$ ,  $\sigma_c$  a külső terhelésre kialakult stressz (mechanikai feszültség) a mátrixban, a diszpergált fázisban és a kompozitban,  $f$  a mátrix térfogati hányada.



# Kompozitok felosztása, áttekintő ismertetése

## Mátrix anyaga szerint

- *Fém mátrixú komplex (MMC)*: fém mátrix (Al, Mg, Fe, Co, Cu) és diszpergált kerámia (oxidok, karbidok) vagy fém (Pb, W, Mo) fázis.

- *Kerámia mátrixú komplex (CMC)*: kerámia mátrix (oxidok, nitridek, karbidok) és diszpergált kerámia/fém fázis vagy beágyazott kerámia/fém szálak

- *Polimer mátrixú komplex (PMC)*: polimer mátrix (termoszet polimerek pl. poliészterek, epoxigyanták vagy termoplasztok pl. polikarbonátok, PVC, nylon, polisztirol) és beágyazott üveg-, szén-, acél-, Kevlár-szálak vagy ritkábban diszpergált kerámia/fém fázis.

## Tulajdonság irányultsága szerint

- *Izotróp anyagok*: melyek tulajdonsága nem függ a mérés irányától, pl. részecskeerősítésnél.

- *Anizotróp anyagok*: melyek tulajdonságai különböznek a mérés irányától függően (a részecskék tengelyével, síkjával párhuzamosan vagy arra merőlegesen más és más), pl. szálerősítésnél, rétegelt kompozitoknál.

## Tradicionális kompozitok felosztása

- *Természetben is megtalálhatók*:

- a) fa (cellulózszálak lignin és hemicellulóz mátrixban),
- b) csont (apatit és kollagén).

- *Mesterséges kompozitok*:

- a) vályogtégla (szalma és agyag, Mezopotámia, 5-6000 éve): míg az agyagnak csak a nyomószilárdsága megfelelő, addig a szalma-agyag kompozitnak nyomó- és szakító szilárdsága is jó,
- b) beton (kő vagy kavics részecskék és cement),
- c) vasbeton: beton és vasrudak/szálak/kábelek.

## Az erősítő anyag szerint

A második fázis eloszlása lehet véletlenszerű vagy szabályos, az erősítő anyagok lehetnek folytonosak vagy kisméretűek. Attól függően, hogy az alapanyagban (mátrixban) milyen erősítő (társító) anyag, milyen formában van jelen, 4-féle kompozit típust különböztetünk meg:

- *Részecske erősítésű kompozitok*: részecskék vannak diszpergálva a mátrixban (pl. alumínium szilárdságának növelése  $Al_2O_3$ , vagy  $Al_4C_3$  részecskékkel).

A kemény részecskék puha mátrixban növelik a súrlódással és a karcollással szembeni ellenállást.

A lágy részecskék kemény mátrixban javítják az átalakíthatóságot és csökkentik a súrlódási együtthatót. Pl. ólom részecskék acélban vagy rézmátrixban, illetve ón alumíniummátrixban.

- *Szálerősítésű kompozitok*: különböző hosszúságú szálak vannak diszpergálva a mátrixban (pl. üvegszál erősítésű beton/polimer).

A szálerősítés növeli a kompozitok szilárdságát, merevségét, szívósságát, akadályozza a repedések kialakulását, növekedését a szálhosszra merőleges irányban.

- *Rétegelt (szendvics) kompozitok*: A réteges (szendvics) kompozitok egymáshoz síkok mentén kapcsolt rétegekből állnak.

A rétegelt kerámia kompozitokkal kiváló mechanikai tulajdonságok érhetők el: a réteges szerkezet növeli a kompozitok mechanikai szilárdságát két irányban is.

*Pl.* repülőgép ajtó: alumíniumötvözet-grafitszál-epoxigyanta-alufólia, különböző irányba rendezett szálakból kialakított rétegek.

- *Felületi réteggel bevont kompozitok*: főképpen korrózió, hőhatás, kopás vagy különleges mechanikai igénybevétel ellen használják. Funkcionális rétegek kialakítása is egyre gyakoribb, pl. vezető, mágneses, biokompatibilis bevonatok.

# Hibrid anyagok előállítási lehetőségei I: Szervetlen monomer/oligomer és szerves monomer kiindulási anyagokból.

**Szerves csoportokkal módosított fém-alkoxidok:** például ilyenek a szilícium-alkoxidok, melyek általános képlete:  $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}'_x$ . Az Si-R' kötések reaktívak, ha a Si-OR kötések helyettesítjük Si-R' kötéssel, szabályozható lesz a hidrolízis / kondenzáció arány. Az alkilcsoportok növelése csökkenti a térháló sűrűségét, növeli a szárított gélek porozitását. Egyéb, hasonló prekursor:  $\text{B}(\text{OPr})_3$ ;  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ .

**Hálózatképző szervetlen, három- és négyvegyértékű ionok:** bizonyos körülmények között ezek az ionok hálózatot képeznek, prekursorok pl.:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{VOCl}_3$ .

**Oligomerek:** Az előbb említett hálózatképzéshez hasonlóan némely elem oligomer ionvegyületet tud létrehozni, ilyenek pl.:  $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$ ,  $\text{Zr}_{13}\text{O}_8(\text{OMe})_{36}$ ,  $\text{Nb}_8\text{O}_{10}(\text{OEt})_{20}$ ;  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$

**3D-s amorf, vagy kristályos részecskék:** fém(I-IV)-oxidok, -oxi-hidroxidok, -karbidok, -nitridek, -szulfidok, -foszfátok.

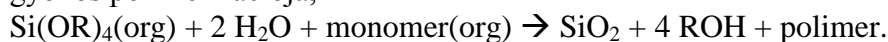
Szerepük a hibridekben, kompozitokban: mechanikai szilárdság, kopásállóság, termikus stabilitás növelése, egyéb egyedi jellegek.

Szervetlen monomer és szerves monomer közös felhasználása alapvetően kétfajta módon lehetséges:

- szekvencionális szintézis: két lépésben építik ki a térhálót,
- szimultán szintézis: egy lépésben építik ki a térhálót.

## Szimultán szintézis

Így lehet a leghomogénebb rendszereket létrehozni. A szol-gél termék felületi OH-csoportjai és a szerves monomerek kapcsolódnak össze. Pl.: TEOS + HEMA (2-hidroxi-etil-metakrilát) gyökös polimerizációja,



## Két független polimerizáció, szekvencionális szintézis (szol-gél technika):

Először a szervetlen térhálót alakítják ki, majd ezután a szerves térhálót.

Pl. a)  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -ből polikondenzációval állítanak elő szervetlen szilika térhálót HF katalizátor mellett, majd 2-hidroxi-etil-akrilát monomerből polimerizációval állítják elő a szerves térhálót. Így bioaktív hibrid anyag keletkezik, dendrites szerkezettel.

b) TMOS (tetrametil-ortoszilikát) reakciója N,N-dimetil-acetammal, LiCl és  $\text{CaCl}_2$  katalizátorok mellett. Gyökös polimerizáció játszódik le.

Szervetlen oligomerek és szerves monomerek közös felhasználására jó példák a polifunkciós alkoxi-szilánok.

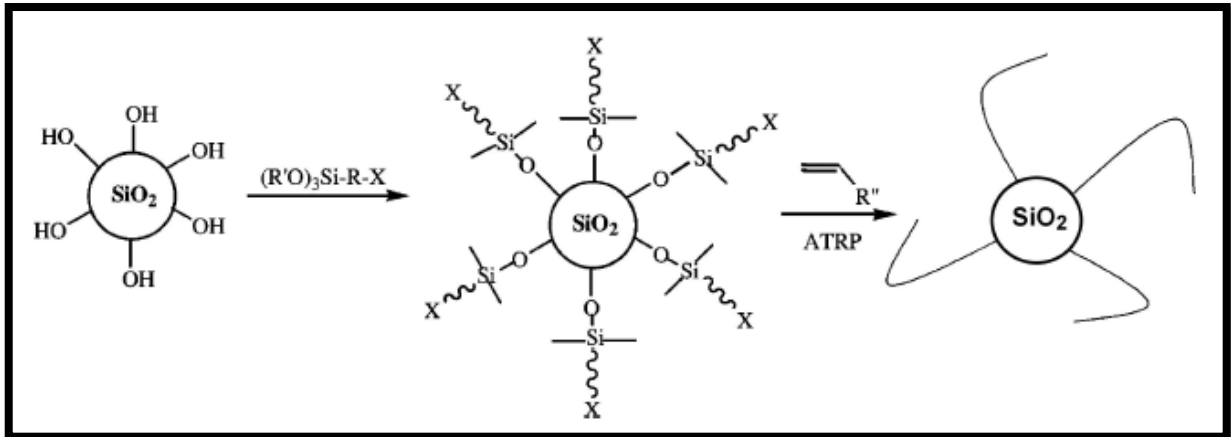
Néhány általános, lehetséges képletük:  $(\text{RO})_3\text{Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ ,  $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ ,  $\text{X}_3\text{Si-R}'\text{-SiX}_3$ ,  $\text{R}'_n\text{M}(\text{X})_{4-n}$ .

Felületi-otjott polimerizációval készülnek, melyet kombinálnak kontrollált ATRP-technikával.

Az ATRP (atom transfer radical polymerisation) magyarul kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció. Alkalmazásával előre meghatározott molekulatömegű és kis polidiszperzitású makromolekulák állíthatók elő, melyek az ATRP széleskörű alkalmazhatóságának köszönhetően igen változatos szerkezetűek lehetnek.

Katalizátorként átmenetifém-ionokat használnak.

Merev aril- vagy flexibilis alifás csoportok irányítják a kialakuló geometriát, a szerves komponens eltávolítható.



Az ábrán R-X egy alkil-halogenid, R'' pedig egy fenil- vagy egy COOR-csoport jelöl.

# Hibrid anyagok előállítási lehetőségei II: Szervetlen térháló vagy szerves polimer felhasználásával.

## Általánosan felhasznált szerves polimerek:

a) **PDMS (polidimetil-sziloxán):** hőálló, fizikai tulajdonságai  $-50 - 150$  °C között állandóak, kémiai behatásokra, UV-sugárzásra inert, nem degradálódik, kicsi a felületi feszültsége, hidrofób. Hatása a hibridrendszerekben: a merevség, törékenység és a hővezető képesség csökken, a tartósság, rugalmasság nő.

b) **Akrilát-, metakrilátalapú** polimerek: optikailag tiszták, öregedés- és hidegtűrők, polimerizációfokuk széles tartományban változtatható (rugalmas filmekről a kemény polimerekig). Hatásuk a hibridrendszerekben: növelik a rugalmassági moduluszt, keménységet, gélesítő ágensek.

c) **Poliakrilsavat** a hidroalkoholos gélek gélesítő ágenseként alkalmazzák.

d) **Egyéb polimerek:** poliamidok (tereftálamidok), poli(vinil-alkohol), poli(vinil-acetát), stb.

## Szervetlen térháló kialakítása, majd módosítása

Polimerrel interkalált rétegszilikát nanokompozitok új, speciális tulajdonságokkal rendelkeznek, pl. nő a keménységük, a termikus stabilitásuk, javul a szigetelő tulajdonságuk, könnyebbek, stb.

*Pl.* a) Kaolinit ásványt akrilsavval és Na-akrilát monomerrel interkaláltatnak, majd in situ az akrilsavat és az akrilátot polimerizáltatják a kaolínrétegek között. Így nagyon jó kémiai ellenállású nanokompozit adszorbens jön létre. A rétegtávolság  $0,72$  nm-ről  $1,42$  nm-re nő. Ennél a kompozitnál problémát jelenthet az erős mechanikai feszültség, mely a különböző sűrűséget következtében lép fel.

b) Kisméretű szerves molekulák szervetlen polimerhálóba (pl. szilikátba) ágyazása. Ezt általában festékanyagok (rodamin, piranin, kumarin, porfirin, ftalocianin, spiropirán) esetében használják, mert fluoreszcens, fotokróm, nemlineáris optikai tulajdonságok kialakítására képes.

A fluoreszkálás egy fizikai jelenség, melynek során egy anyag elnyel (abszorbeál) különböző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzásokat és ennek hatására fényt bocsát ki a bejövő sugárzástól eltérő hullámhosszon.

A fotokróm anyagok fényre érzékenyek, annak hatására színt váltanak, elsötétülnek.

A nemlineáris optika az optika azon területe, ami a fény viselkedését írja le nemlineáris közegben, tehát olyan közegben, amiben a polarizáció nemlineárisan függ a fény elektromos mezejétől. Ez a nemlineáriság általában nagy fényintenzitás esetén megfigyelhető, tipikusan lézer-impulzusoknál.

c) A d-mező fémjeinek oxidjait (polimer vagy kolloid részecskéket), szilikátréteggel bevonva a fém-oxid felületén lévő OH-csoportok reagálnak a megfelelő  $R-Si(OR')_3$ -kal (vinil-, epoxi-, metakrilcsoportot tartalmazó alkoxi-szilánokkal), így M-O-Si kötések alakulnak ki.

A szilikátréteg szerves csoportjai lépnek reakcióba a szerves monomerekkel.

## Szerves polimer kialakítása, majd módosítása

Ennél az eljárásnál alapvető célkitűzés a polimerek mechanikai tulajdonságainak szerves töltőanyagokkal történő javítása; homogén, transzparens, optikai rendszerek kialakítása.

A polimer és a szerves egységek mechanikus összekeverése könnyen vezethet inhomogenitáshoz, amelyekben csökken a polimer-töltőanyag kölcsönhatás. Megoldásként a szerves klasztereket magában a polimerben építik ki. A polimer és a fém-alkoxid közös oldatából kiindulva víz és katalizátor mellett a szerves komponens polikondenzációja in situ játszódik le – szol-gél módszer segítségével (a hidrofób polimereket összekeverik szol-gél alapoldattal).

*Pl.* Polimerek lehetnek: PVP (poli(vinil-pirrolidon), PMMA, PVAc, PVA, PDMAA (poli(dimetil-akrilamid)), PDMS (poli(dimetil-sziloxán)); ehhez a szerves prekursorok:  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$  vagy  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

*Kompozit előállítására:* poli(butil-akrilát) / PDMS / poli(fenilén-tereftálamid) +  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

*Hibrid anyag előállítására:* Poliamid / PDMS / poli(metil-metakrilát) + TEOS,  $\text{R-Si}-(\text{OR}')_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

# Részecske- és szálerősítésű kompozitok

## Részecske erősítésű kompozitok

Alapanyaguk lehet fém, kerámia vagy műanyag (polimer), amelybe finomra őrölt, apró, diszperz, legtöbbször 0,01-10  $\mu\text{m}$  átmérőjű kerámia-, fém-, vagy műanyagrészecskéket ágyaznak be nagy szilárdság vagy különleges tulajdonságok elérése céljából.

A diszperziósan erősített kompozitok magasabb hőmérsékleten is megtartják szilárdságukat.  
*Kétféle orientáció lehetséges:*

- véletlenszerű részecske orientáció,
- kiválasztott irányú részecske orientáció.

*A részecskék hatása a kompozitok tulajdonságaira függ a részecskék dimenziójától, méretétől, keménységétől.*

**Nagyon kis méretű részecskék (< 0,25  $\mu\text{m}$ ):** megakadályozzák a diszlokációk mozgását, az anyag deformációját. A szilárdságerősítő hatás hasonló a csapadékkiválás okozta keményedéshez, bár ez a hatás megmarad magasabb hőmérsékleten is.

**Nagyobb méretű részecskék (> 0,25  $\mu\text{m}$ ):** kis mechanikai szilárdság növelő hatásuk van, bár képesek a mechanikai terhelést megosztani a mátrix és az erősítő fázis között, mely növeli a merevséget és csökkenti az alakíthatóságot.

A **kemény részecskék** puha mátrixban növelik a súrlódással és a karcolással szembeni ellenállást.

A **lágyszemcsék** kemény mátrixban javítják az átalakíthatóságot és csökkentik a súrlódási együtthatót. *Pl.* ólom részecskék acélban vagy rézmátrixban, illetve ón alumíniummátrixban.

Ha a részecskék **paralel rendezettségű, két-dimenziós lemezek**, akkor a kompozit (iránytól, síktól függő) anizotrópiát mutat.

A részecskeerősítés makroméretű szemcsékkel is történhet (pl. beton), amikor az erősítő szemcsemennyiség elérheti akár a 90 %-ot is. Ilyen kompozitok például a 70-94 % volfram-, titán-karbid + Co-mátrix készítésű keményfém forgácsoló és alakító szerszámok. A szívósság növelésére ma már nanokristályos karbid-szemcséket ágyaznak be a Co-mátrixba.

A részecske erősítésű kompozitok nagy hányada karbidokat tartalmaz, növelve ez által a szilárdságot, szívósságot, merevséget, kopásállóságot.

## **PÉLDÁK:**

- $\text{Al}_4\text{C}_3$  – SiC – Cu-Si-mátrix (törésmentes szerkezetű kompozit)
- $\text{Mo}_2\text{C}$  – Si-mátrix
- SiC –  $\text{MoSi}_2$ -mátrix
- SiC – Al-mátrix vagy Ti-mátrix

## **Szálerősítésű kompozitok**

A szálerősítés növeli a kompozitok szilárdságát, merevségét, szívósságát, akadályozza a repedések kialakulását, növekedését a szálhosszra merőleges irányban. A kompozit anyagok tulajdonságai részecskeerősítés esetén iránytól függetlenek, míg a szálerősítésűeknél, valamint a rétegelteknél irányítottság áll fenn.

A szilárdságnövelő hatás sokkal erőteljesebb, ha a szálak a szálirányba rendezettek, és a terhelés is ebbe az irányba hat.

A hosszú (folytonos) szálak erősítő hatása intenzívebb, mint a rövid szálaké.

Hosszú szálak esetén a terhelés elsősorban a szálakon oszlik meg, a mátrixnak csak kötőanyag szerepe van: körbe fogja az erősítőanyagot, átadja és elosztja a mechanikai igénybevétel által okozott feszültséget, megnövelve az anyag szilárdságát, szívósságát, keménységét.

A kompozitoknál meghatározó szerepe van a mátrix és az erősítőanyag közti kémiai és fizikai kapcsolatnak, a fázisok közötti átmeneti rétegnek.

Szálerősítésű kompozitok készítésének célja legtöbbször nagy szakítószilárdság és szívósság kialakítása. Felhasználásuk ma már igen széleskörű: a repülőgép konstrukcióktól a turbinalapátokon át, egészen a sporteszközökig.

A szálak leggyakrabban grafitból, szénből, üvegből,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - vagy  $\text{SiC}$ -ből készülnek, 1-4  $\mu\text{m}$  átmérővel, 30-50 mm hosszúsággal. A szakítószilárdságuk elérheti a 20000 MPa, a rugalmassági modulusuk a 700 GPa értékeket.

### **Irányultságuk szerint lehetnek:**

- folytonos egyirányú szálak,
- véletlenszerűen orientált, nem folytonos szálak,
- egymásra merőleges szálak,
- rétegenként más-más irányú szálak.

A szálak orientációja hatással van a rugalmassági modulusra és a szakítószilárdságra.

### **Különböző száltípusok:**

- *Szénszálak*: erősebbek, szívósabbak, mint az üveg- vagy az aramidyszálak, de gyengébb az ütőszilárdságuk az utóbbiakénál. Kicsi a hőtágulásuk, elektromos vezetők, nem mágneseződnek, fémekkel érintkezve viszont korrodálnak.

- *Üvegszálak*: a leggyakrabban alkalmazott erősítőszálak (termelésük az EU-ban, 2003-ban 1 millió tonna fölött volt!), fémszerkezetek kiváltására. Az üvegszálak növelik a szilárdságot, a hőstabilitást, a korrózió-ellenállást, olcsók, gyenge viszont a koptatással szembeni ellenállásuk.

- *Aramidyszálak*: poli(para-fenil-tereftálsavamid), nagy ütő- és húzószilárdságúak és jó hőállóságúak (350-400 °C-ig).

- *Polietilénszálak*: könnyűek, jó kémiai ellenálló képességűek, jó ütőszilárdságúak.



### **Jellegzetes szálerősítésű kompozit anyagok a következők:**

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -vagy SiC-szálak Al-mátrixban: nagy szilárdság, keménység, merevség, kis sűrűség, nagy hővezető képesség, jó kopásállóság jellemzi ezeket a kompozitokat;
- SiC-szálak Ti-mátrixban: nagy szilárdság, keménység, merevség, nagy hőstabilitás, jó kopásállóság és csúszásgátlás;
- üvegszál erősítésű poliészter (sílécsek),
- kerámia szálak titánötvözetek (űrhajók),
- karbonszálak epoxi mátrixban (légcsavaros repülőgépek),
- zafirszálak szuperötvözetek (turbinák),
- acéldróttal erősített gumi (gumiabroncs),
- kerámia-kerámia túkristály (szerszámok),
- karbonszálak alumínium ötvözet (repülőgépek),
- SiC-szálakkal erősített boroszilikát üveg.

# Réteges, felületi réteggel bevont kompozitok, metanyagok

## Réteges (szendvics) szerkezetű kompozitok

Ezek a kompozitok egymáshoz síkok mentén kapcsolt rétegekből állnak.

A rétegelt kerámia kompozitokkal kiváló mechanikai tulajdonságok érhetők el, hiszen a réteges szerkezet növeli a kompozitok mechanikai szilárdságát két irányban is.

A réteges kompozitok őse a funérlemez, de manapság használnak alumíniummal bevont papírt, lakkal bevont alumínium csomagoló fóliát, poliészter-réz nyomtatott áramköri lapot, CuNi<sub>10</sub> ötvözzel borított réz pénzérméket, alumíniummal borított acéllemezt, alumíniumötvözet - grafit-szál - epoxigyanta - alufólia repülőgép ajtót, saválló NiCr-acéllal borított ötvöztelen acéllemezt stb.

Különösen jó mechanikai tulajdonságot mutatnak az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> rendszerek, az alumínium és aramid (kevlár) lemezes kompozitok.

Speciális esete a réteges kompozit szerkezetnek, amikor az egyes rétegek különböző irányultságú szálkötegekből állnak. Kiváló mechanikai tulajdonságokat mutatnak többé-kevésbé irányultságtól függetlenül.

## **Biomimetikus réteges szerkezetű kompozitok**

Mi az: CaCO<sub>3</sub>-lemezkék proteinbázisú biopolimerbe ágyazva? Nem más, mint a gyöngyházkagyló!

A szintetikus gyöngyházkagyló mimetikus nanokompozit anyaga: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-lemezkéket ágyaztak biopolimerbe (egy poliszacharidba, a kitozánba). Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-lemezkéket először etanolban diszpergálták, és vízfelületre szórták. A lemezkék monorétegbe rendeződtek a víz felületén.

Merítéssel Al-oxid réteget hoztak létre egy üveglemezen, majd erre kitozánt rétegeztek. Ezt a rétegezést sokszor megismételték. A lemezkék hossza és vastagsága nagyon jelentős. Ha az arányuk túl nagy, megnő a törékenység, ha túl kicsi, a kompozit merevsége csökken.

Az ideális hossz/vastagság arány 40, a lemezkék optimális hossza 5-10 μm.

A kapott biomimetikus anyag szívós, rugalmas és könnyű. Felhasználási lehetősége: csont-és fog-implantátumokként, könnyebb, kisebb energiafelhasználású gépkocsi és repülőgép burkolóanyagként.

## Felületi réteggel bevont kompozitok

Ezeket a kompozitokat főképpen korrózió, hőhatás, kopás vagy különleges mechanikai igénybevétel ellen használják. Funkcionális rétegek kialakítása is egyre gyakoribb: pl. vezető, mágneses, biokompatibilis bevonatok.

*Műanyagbevonatok:*

- akril- vagy alkid (egy szintetikus gyantaszármazék)-bevonatok acélon (autókarosszéria),
- szilikonréteg fémeken (hőnek kitett alkatrészek),
- nylonréteg fémeken (siklócsapágyak).

*Kerámiabevonatok:* zománcok, nitrdek, karbidok.

*Fémbevonatok:* lehet ón, ólom, cink, vagy alumínium; rétegmártó, olvasztásos bevonással, vagy galvanizálással készítve. Használják a kémiai lecsapásos (CVD) vagy fizikai lecsapásos (PVD) eljárásokat fémbevonatok készítésére is.

Különböző rétegszóró eljárások (láng, plazma, lézer, termoszórások) szintén használatosak fém- vagy kerámiarétegek felvitelére.

### **Metaanyagok**

Ha a fény egy negatív törésmutatójú közeg határához érve nem hatol be az anyagba, hanem azt megkerülve halad tovább, akkor az ilyen anyagból készült tárgy láthatatlanná válna, viszont láthatóvá válna az általa eltakart, mögötte lévő tárgy.

A metaanyagok rendkívüli tulajdonságai inkább a szerkezetükből erednek, mint a kémiai összetételükből. Az elnevezés Rodger M. Walsertől származik (University of Texas at Austin, 1999). Definíciója szerint a metaanyagok mesterséges, makroszkópikus kompozitok, három dimenziós, periodikusan ismétlődő sejtes szerkezettel.

Később inkább csak olyan anyagokra használták ezt a kifejezést, amelyek negatív törésmutatóval rendelkeznek. Ezek az anyagok nem találhatók meg a természetben.

A negatív elektromos ( $\epsilon$  – dielektromos állandó), illetve mágneses ( $\mu$  – mágneses permeabilitás) jellemzők teljesen más frekvenciatartományban jelennek meg.

A fizika törvényei megengedik, hogy a két paraméter egyszerre vegyen fel negatív értéket, bár nincs ilyen a természetben.

Több fémnek pl. az ezüstnek, aranyak negatív  $\epsilon$  értéke van a látható tartományban.

A metaanyag parányi elemek ismétlődéséből áll. A parányi elemek parányi hurkok, vezető egységek, szabályosan ismétlődő rendben elhelyezve. Az elemek méretét és egymástól való távolságát úgy kell megválasztani, hogy az jóval kisebb legyen a felhasználandó elektromos sugárzás hullámhosszájánál. Így a beeső elektromágneses hullám nem tudja megkülönböztetni az egyes komponenseket, homogénnek látja a metaanyagot. Az egyik komponens az elektromos, a másik a mágneses tulajdonságot képviseli.

2006-ban készült el az első kétdimenziós metaanyag. Az építőelemek üvegszálak felületre szerelt rézkarikák és -drótok voltak.

Háromdimenziós, látható fényben működő metaanyagot 2008-ban publikáltak.

Az új megoldások egyikében ezüst- és magnézium-fluorid rétegeket építettek egymásra, majd lyukakat fúrtak ebbe a huszonegy rétegből álló szendvicsbe. Ez a metaanyag az infravörös tartományban mutatott negatív törésmutatót. A kutatók bíznak abban, hogy a szendvics-szerkezet finomításával ugyanezt az eredményt a látható fény tartományában is elérjük.

A másik megoldásnál egy oxid alaplapra porózus alumínium-oxid közegben ezüst nanodrótokat növesztettek egymástól nagyon kis távolságra, a drótok távolsága kisebb volt a látható fény hullámhosszájánál. Ez a szerkezet a látható fény vörös tartományában térítette el a fényt.

A metaanyagokban terjedő síkhullámok elektromos mezeje, mágneses mezeje és hullámvektora követi a balkéz szabályt, emiatt sokszor nevezik a metaanyagokat „left-handed materials”-nak.

## **Antireflexiós bevonat**

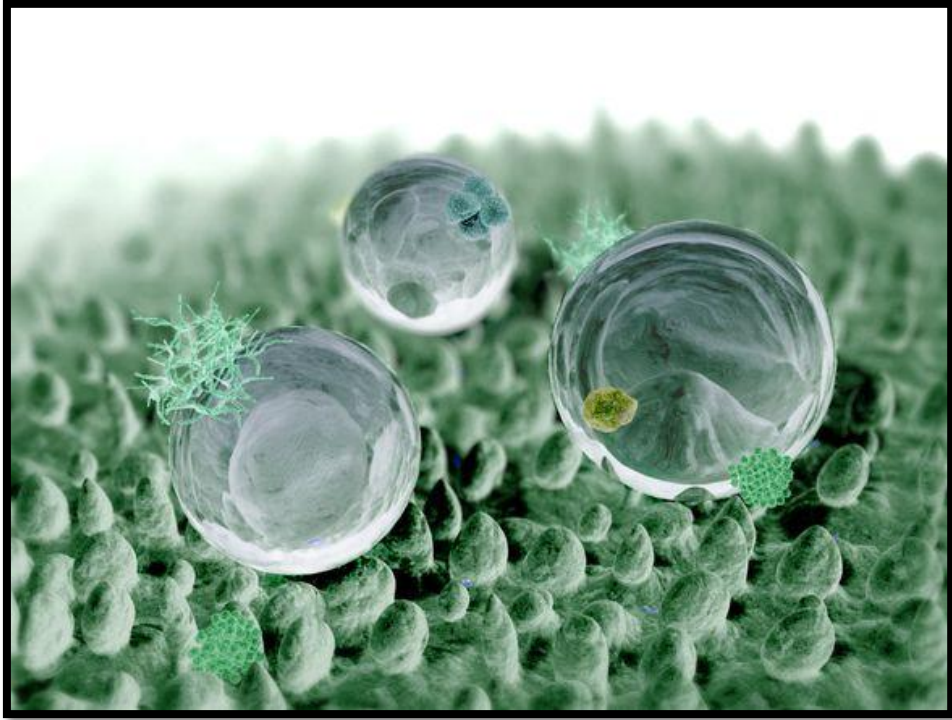
A Rensselaer Polytechnic Institute kutatói a világ első olyan anyagát, optikai bevonatát fejlesztették ki, mely gyakorlatilag nem veri vissza a fényt (2008). Az új anyag törésmutatója szinte a levegőjével megegyező (1,05), ez a legkisebb valaha publikált törésmutató szilárd anyagra. Összehasonlításként az üveg törésmutatója: 1,45.

A kutatók szilika nanorudakat, pálcikákat választottak le pontosan 45 fokban alumínium-nitrid vékonyréteg felületére, melyet félvezetőként alkalmaznak fényemittáló diódákban (light-emitting diodes, LED-ek). Ez a technika módot ad a kutatóknak, hogy erőteljesen csökkentsék, vagy meg is szüntessék a reflexiót minden hullámhosszon, a beeső fény minden szögében. A hagyományos antireflexiós bevonatok, melyeket széles körben alkalmaznak, csak egy adott hullámhosszon képesek működni, és a fényforrást közvetlenül az anyagra merőlegesen kell pozicionálni.

*Ezen anyag felhasználásával mód nyílik:*

- a napelemek hatékonyságának intenzív javítására,
- fényesebb fény-emittáló diódák (LED) fejlesztésére (közlekedési lámpák, autólámpák),
- új típusú, ún. "smart" fényforrás létrehozására, mely képes alkalmazkodni speciális körülményekhez is, pl. potenciálisan képes ez az anyag megváltoztatni az ember biológiai ritmusát a változó munkabeosztáshoz igazítva, vagy egy autó képes lesz kommunikálni a mögötte lévő autóval;
- sokféle számítógépes alkalmazásra,
- fekete testként való alkalmazásra: egy anyag, melynek nincs reflexiója (ideális „fekete test”, kvantummechanika).

# BIOANYAGOK



# A bioanyagok típusai és jellemzésük. A biokompatibilitás, felületmódosítási stratégiák.

A biológiai rendszerek, s azok működésének vizsgálata régre vezet vissza.

Vizsgált jelenségek pl.:

- szerkezetek,
- érzékelés,
- önrendeződő monomeregységek, építőelemek százainak halmozódása, rendeződése 3D-s szerkezetté (*bottom-up*),
- monodiszperzitás.

A vizsgálatok során felmerült az igény arra, hogy olyan anyagok jöjjenek létre, melyek az emberi szervezettel összeférhetőek (bioanyagok), vagy más élő szervezetek bizonyos tulajdonságait utánozzák (biomimetikus anyagok, pl. lepkeszárny, lótzuszlevél utánzása).

**Bioanyagok:** olyan szintetikus anyagok, melyek az élő szervek vagy szervrészek pótlására szolgálnak, s az élő szövetrel szoros kapcsolatban működni képesek. Nem tekintjük bioanyagoknak a külső segédeszközöket, melyeket bőr választ el, pl. műláb, hallókészülék. Megkülönböztető tulajdonságuk a biokompatibilitás.

**Biokompatibilitás:** az arra való képesség, hogy egy anyag oly módon legyen kontaktusban az élő szervezettel, hogy benne ellenséges hatást ne váltson ki. Ilyen anyagok pl. a kalcium-foszfátok, az  $Al_2O_3$  (biokerámiák).

## Bioanyagok típusai:

*Felhasználási terület szerinti osztályzás (orvos biológiai alkalmazások):*

- beteg, sérült, hiányzó rész pótlására, pl. csípőízület, fogászati implantátum,
- gyógyulás elősegítésére, pl. varrat, lemez, csavar (orvosi eszközök),
- működési rendellenesség kijavítására, pl. kontaktlencse,
- esztétikai probléma megoldására, pl. áll-, mell-, stb. plasztika,
- diagnosztizálás és kezelés, pl. katéter, szonda, kontrasztanyagok, bioszenzorok,
- terápia: intelligens rendszerek, gyógyszerhordozók.

*Anyagszerkezet szerinti osztályzás:*

- fémek: csonttrögzítő sínek és csavarok, implantátumok (nagy igénybevételnek kitett anyagok);
- kerámiák: műfog, ortopédiai és fogászati implantátumok bevonata;
- polimerek: felszívódó varratok és csavarok, fül és fülrészek, pacemaker, lágy szövet pótló protézisek: ér-, szívsebészet, szemészet, plasztika, bőrpótlás, szövetépítés, ízületek, egyéb eszközök: katéterek, vérsákok, dialízis membránok;
- kompozitok: fogászati tömőanyag, ízület és szívbillentyűpótlás, csonttrögzítés, kemény, ellenálló anyagok, bevonatok (nagy igénybevételnek kitettek).

### *Generációk szerinti osztályzás:*

- I. generációs bioanyag: inert, a szervezet számára „észrevételen” fémek, kerámiák, szilikongumi, teflon,
- II. generációs bioanyag: bioaktív, kémiai kapcsolat a bioanyag és a szövet között,
- III. generációs bioanyag: biomimetikus, bioaktív molekulák, őssejtek, növekedési faktorok, véralvadásgátlók a felülethez rögzítve, elősegíti a szövetek megújulását, csökkenti a káros bioválaszt.

### *Az anyagválasztást a használat módja, ideje is befolyásolja:*

- egyszer használatos, eldobható eszközök: olcsó és biztonságos,
- hosszabb idejű használat: stabilitás, biokompatibilitás,
- beépítés: tartós funkció, biokompatibilitás.

### **Követelmények a biokompatibilis anyagokkal szemben:**

- jó mechanikai tulajdonságok (pl. fémimplantátumoknál),
- jó optikai tulajdonságok (pl. kontaktlencsénél),
- stabilitás,
- ne legyen toxikus,
- kémiailag inert és sterilizálható legyen.

Tehát az, hogy egy anyag nem toxikus, nem elegendő ahhoz, hogy biokompatibilis legyen. Nagyon fontosak a határfelületi kölcsönhatások, hiszen a használt anyagok egy felületen keresztül érintkeznek a biológiai rendszerrel (ehhez kötődik a pozitív vagy negatív bioválasz).

Az anyag akkor optimális, ha beépül, nem vált ki klinikai tüneteket (gyulladás, trombózis, simaizom görcs, légzési nehézségek...) és hosszú ideig alkalmazható.

A biokompatibilitási kutatások ma is a felület kémiai, fizikai tulajdonságaira irányulnak: olyan bioanyag szükséges, ami a felületi tulajdonságok megfelelő szabályozása mellett kedvező bioválaszt vált ki.

### **A kutatások jelenlegi korlátai:** idő, méret, gyógyszeres kezelés, mellékhatások.

Ha egy anyag biokompatibilitása nem megfelelő, akkor a szervezet idegentestként kezeli. Ez a szervezetben olyan reakciókat vált ki, melyek az idegentest betokozódásához vezetnek.

Az idegentest reakció lépései:

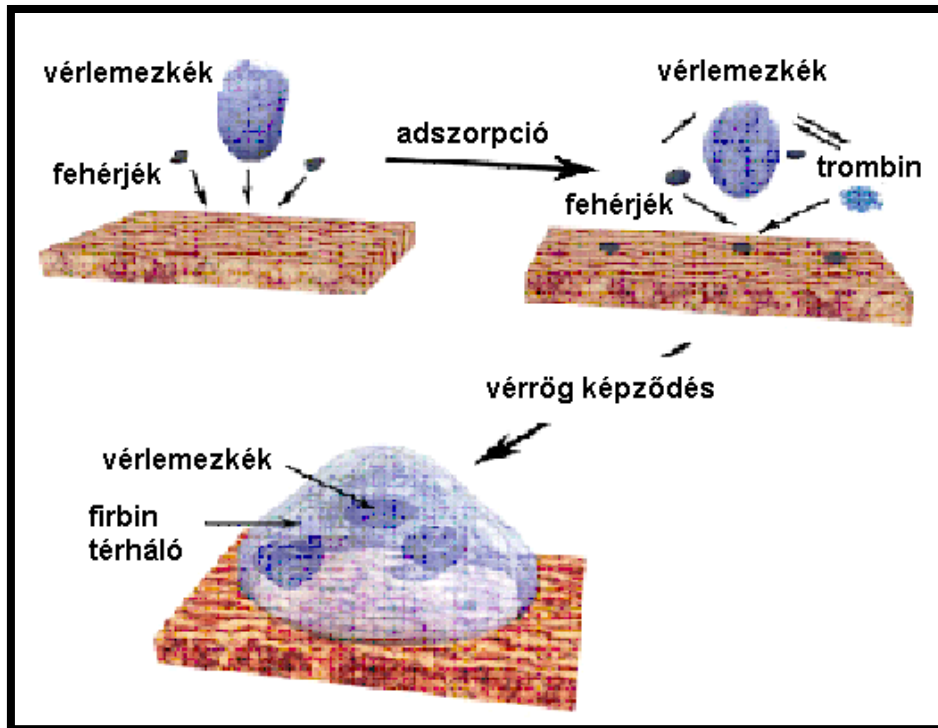
- implantátum beültetése,
- adszorbeált fehérjeréteg képződése,
- neutrofil és makrofág sejtek (fehérvérsejtek, bekebelező sejtek) vándorolnak a testhez,
- óriás sejtekké összeolvadva bevonják a testet,
- citokineket (más sejteknek jelző molekulákat) bocsátanak ki,
- fibroblaszt sejtek érkezik és kollagént szintetizálnak.

### *D. G. Castner, B. D. Ratner:*

„Hogy az idegen test által kiváltott kedvezőtlen reakciót mérsékeljük, a szervezet sérüléskor bekövetkező normál reakcióját kell tanulmányozni, **a fehérjék és más biomolekulák nem-specifikus adszorpcióját meg kell akadályozni**, a bioanyag felületét úgy kell kialakítani, hogy olyan „jeleket” küldjön a szervezet számára, mint a természetes anyag.”

**Fehérje (fibrinogén) adszorpció:** a vérlemezke membránján lévő receptorok külső ingerre (sérülés, vagy idegen bioanyag jelenléte) adhéziós és aggregációs folyamatokat indukálnak: adhézió, aktiválódás, szétterülés, kontrakció (pozitív visszacsatolás), majd további aktiválás és aggregáció.

Az alvadékot a fibrin térháló stabilizálja, ehhez a fibrinogén-fibrin átalakítást a trombin fehérje katalizálja, aminek a képződését az aggregálódott vérlemezkek segítik elő.



### A jó biokompatibilis anyag létrehozása: felületmódosítási stratégiák

#### Általános stratégiák:

Az anyag legyen a szervezet – a vizes környezet – számára „észrevételen”, ne aktiválja a felismerő és védekező mechanizmust. Ez a mechanizmus általában a fentebb leírt fehérje adszorpcióval kezdődik: véralvadás, opszonizáció (tokozódás) történik. Ezután immunreakciók következnek, majd a komplement aktiváció (nem specifikus felismerés, idegen elemek eltávolítása, 20 plazmafehérje részvételével).

**Szükséges feltétel:** hidrofil jellegű legyen a felület és csekély legyen rajta a fehérje adszorpció.

*Biomimetikus felület:* biológiai funkció, a beépülés elősegítése.

*Kémiai eszközök:* biomolekulák rögzítése, heparin (véralvadásgátló) immobilizálása az érpótló falán.

*Biológiai eszköz:* növekedési hormon megfelelő szekvenciájának rögzítése, majd sejtek beültetése.



## **Specifikus stratégiák:**

*Kontaktlencse:* nedvesedés növelése, a nem specifikus fehérjeadszorpció visszaszorítása.

*Ortopédiai anyagok:*

- *Felületkeményítés* a kopásállóság javítására:

a) fémeken szabályozott, termikus oxidálás,

b) ionimplantáció (nitridképzés),

c) plazmaimmerziós ionimplantáció,

d) polietilénen elektronsugaras térhálósítás (2 mm, 200 keV, 125 °C).

- *Bevonatolás, rétegleválasztás:* DLC (gyémántszerű szénréteg), sima, kemény, tömör, inert, 1µm-es nagyságú, szövetbarát.

- *Bioaktív felületbevonás:* hidroxipapatitos bevonás plazmaszórással vagy szol-gél módszerrel.

*Kardiovaszkuláris anyagok:*

- inert anyagok: PE, teflon, szilikongumi,

- vérkompatibilis, hidrofil felületi bevonattal: poli(etilén-oxid), foszfolipid, heparin (immobilizálva, vagy heparin kibocsátó bevonatként).

# Szemészeti bioanyagok

Két fő alkalmazási területük: kontaktlencsék és beépített szemlencsék.

## Kontaktlencse

A kontaktlencse korrekatív, kozmetikai vagy terapeutikus lencse, amelyet a szem szaruhártyájára helyeznek.

Két fő tulajdonsággal kell rendelkezniük: transzparencia (átlátszóság), nagy törésmutató.

*Funkciójuk lehet:*

- normál kontaktlencse: látásjavítás
- gyógy lencse: sérülés vagy szembetegség esetén gyógyszerhordozó

*Merevségük szerint kétféle kontaktlencsét különböztetünk meg:*

- Merev
  - a) pontos megmunkálhatóság,
  - b) látásélesség,
  - c) rossz nedvesedőképesség.
- Lágy
  - a) nagy víztartalmú,
  - b) jól nedvesedő,
  - c) jól illeszthet,
  - d) lerakódások keletkeznek rajta, ami irritációhoz vezet.

*A kontaktlencsék „evolúciója”:*

- XX. sz. eleje: üveg, veszélyes, kellemetlen érzés,
- 1940: PMMA „szerves üveg” (*plexiglass*),
- 1960-as évek: hidrogél,
- a mai napig: újabb polimerek.

## **Az alkalmazhatóságot meghatározó tulajdonságok:**

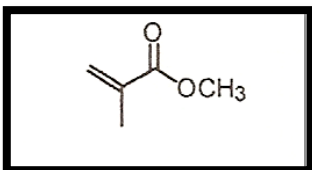
*Oxigénáteresztő képesség:* a szaruhártyának nincs erezete, ezért a légkörből kell felvennie oxigént. A használt anyag víztartalmának növelésével, valamint a vékonyítással nő az oxigénáteresztő képesség (plexi < hidrogél < szilikon elasztomer).

*Nedvesedés:* stabil könnyfilm alakuljon ki a kontaktlencsén.

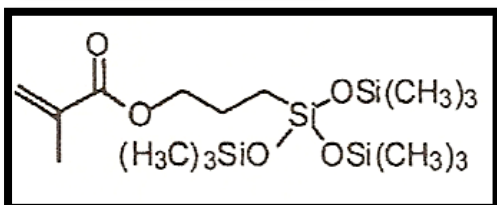
*Adszorpció, aggregáció ne jelentkezzen..*

*Ne legyen kellemetlen, irritáló.*

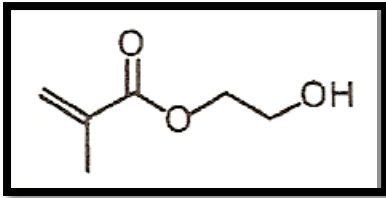
## **A különböző tulajdonságok optimalizálására való törekvések:**



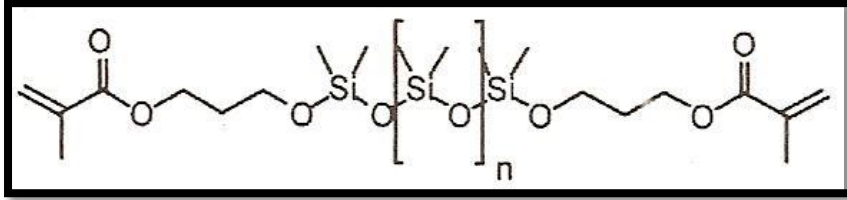
A merev kontaktlencsék anyaga, a PMMA (poli(metil metakrilát)):  
kis sűrűségű, de gyenge az oxigénáteresztő képessége.



TRIS (metakriláttal funkcionizált sziloxán polimer):  
nagyobb oxigénáteresztő képesség, rugalmas.



PHEMA (poli(hidroxietyl-metakrilát)): hidrogél, 38%-a víz, jól nedvesedő, biokompatibilis, kényelmes, de kicsi az oxigénáteresztő képessége.



PDMS (poli(dimetyl-sziloxán)): víztartalom 0,2%, lágy, nagy oxigénáteresztő képesség, de gyenge a nedvesedőképessége.

Ezekből a sziloxán alapú hidrogélekből gyakran kopolimereket készítenek, hogy összehangolják előnyös tulajdonságaikat.

A kontaktlencse felületére adszorbeálódott fehérjéket megfelelő mosófolyadékkal lehet eltávolítani, mely nemionos tenzides, illetve lúgos hidrogénkarbonátos lehet.

**Felületmódosítási stratégia:** nedvesedés növelése, a nem specifikus fehérjeadszorpció visszaszorítása.

### Beültetett szemlencse

Leginkább a szürkehályog gyógyítására alkalmazzák.

**Felhasznált polimerek:** PMMA, poliakrilátok, PHEMA, szilikon elasztomerek.

A felület fontossága itt is kiemelkedő! Meg kell akadályozni a fehérje és lipid lerakódást. Megfelelő megelőzés hiányában biofilm alakul ki a felületen, mely fertőzést okoz és ez immunreakciót vált ki. A felület morfológiájára és kémiai összetételére kell nagy hangsúlyt fektetni. A felületkémiai reakciók közül a nedves kémiai, illetve gázfázisú reakciók lesznek jelentősek.

### **Két jellemző módszer:**

- *Szilanzáció:* R-klórszilán vegyületek, kovalens kötés, egy molekulás réteg. (R: alkilfluor-, fenil-, ...).
- *Biomolekulák kapcsolása:* foszfatidilkolin (semleges és poláris zsírok természetes keveréke), heparin.

Gyakran ojtásos polimerizációt alkalmaznak a még optimálisabb szerkezetért.

A jó biokompatibilitás feltételei azonosak a kontaktlencsénél tárgyaltakkal: sima, jól nedvesedő, hidrofil, csekély a fehérje adszorpció.

# Ortopédiai és fogászati bioanyagok

## Ortopédiai anyagok

Ezen anyagok a csont és ízületi elváltozások pótlásos gyógyítására irányulnak.

Fajtái:

- cementes (PMMA alapú),
- cement nélküli (mechanikai, csavaros).

Jellemző példa a csípőprotézis, melyben fém szár és polietilén vápa (homorú görbület) található. Ez kopásnak van kitéve, 10-15 év az élettartama. Kilazulás miatt revíziós műtétre van szükség.

Nem megfelelő anyagválasztás esetén a terhelést a protézis viseli, melynek következtében a csont gyengül.

Olyan anyagra van szükség, melynek Young-modulusa azonos, vagy közel azonos a csontéhoz. Ez az anyag esetünkben az UHMWPE, azaz az ultra nagy molekulatömegű polietilén, melynek Young-modulusa 0,9 GPa. Ez az érték megfelelő, tekintve, hogy a csont szivacsos állományának 0,4 GPa.

Problémát okoznak a lekopott szemcsék, törmelékek, mert ezek immunreakciót váltanak ki, a legaktívabb frakció: 0,8-0,1  $\mu\text{m}$ .

Az élettartam növeléshez jó tömbi és felületi tulajdonságok szükségesek.

### **Tömbi:**

- alkalmazott fém: CoCrMo, Ti6Al4V,
- alkalmazott kerámia:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,
- fej/vápa: kerámia/kerámia, így 100-szor kisebb kopás (de probléma vele, hogy a rázkódás-elnyelése gyenge, törékeny, rossz a megmunkálhatósága).

### **Felületi:**

- megfelelő morfológia, kémiai összetétel,
- optimális érdesség, porozitás,
- felületi energia, felületi töltés,
- molekuláris rendezettség, homogenitás,
- hidrofób/hidrofil arány,
- specifikus funkciós csoportok.

Ahhoz, hogy a különböző tulajdonságokat minél inkább optimálisra tudják beállítani, az ún. „trial and error” tervezést alkalmazzák (ami nagyjából a „próba szerencse” megfelelője).

### **Morfológia:**

Elmozduló felületeknél kopáscsökkentő a simaság, a beépülést az érdesség segíti elő. Sejtspecifikus: „kontaktirányítás” mikromorfológiával szabályozható, hogy ne a rostsejtek, hanem a csontsejtek tapadjanak meg a protézis felületén, stabil csont/protézis határfázist létrehozva.

**Felületmódosítási stratégiák:**

- *Felületkeményítés:* kopásállóság javul

a) fémeken szabályozott, termikus oxidálás,

b) ionimplantáció (nitridképzés),

c) plazmaimerziós ionimplantáció,

d) polietilénen elektronsugaras térhálósítás (2 mm, 200 keV, 125 °C).

- *Bevonatolás, rétegleválasztás:* DLC (gyémántszerű szénréteg), sima, kemény, tömör, inert, 1µm-es méretű, szövetbarát.

- *Bioaktív felületbevonás:* hidroxipatitos bevonás plazmaszórással vagy szol-gél módszerrel. Megfelelő tapadás esetén a kötési szilárdság nagyobb, mint 20-30 MPa.

IBAD: ionsugárral elősegített leválasztás: kopásálló bevonat, jó adhézió, atomkeveredés.

Tömör, kristályos réteg alakul ki, ezüstionokkal baktericid hatás is elérhető.

Példák:

Kötéstípusok	Kötési szilárdság / MPa
HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5
HA-Ti6Al4V	14
HA-Ti(Mn)	70
HA- acél	44

Csontintegráció: ~ 100 nap, bioaktív hidroxipatit bevonattal: 20 nap.

**Fogászati anyagok - fogmegtartó és fogpótló anyagok**

A dentin és a cement a csontszövethez hasonló. A fogzománc a legkeményebb szövet, kristályos, szilárdanyag tartalma 97%. Hidroxipatit és fluorapatit építi fel.

Felhasznált implantátumok: titán, titánötvözetek.

A bioaktív HA, FA bevonat: jól tapadó, kristályos.

A Ti-OH csoportok a felszínen megfelelő göcök a kalcium-foszfát lecsapásához.

*A Ti-OH csoportok előállítási módjai:*

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-os kezelés, termikus kezelés, hidrogél,

- NaOH-os kezelés, termikus kezelés, nátrium-titanát képződése, hidrolízis.

## Kardiovaszkuláris és egyéb lágy bioanyagok

**Kardiovaszkuláris:** a szívvel és az érrendszerrel kapcsolatos dolgok jelzője.

**Vérrel érintkező eszközök:** érpótlók, értágítók, szív működést segítő eszközök, dializáló eszközök, katéterek, szívbillentyű.

**Felhasznált anyagok:** polimerek, kopolimerek (pl. poliuretánok PEO-tartalommal), fém kiegészítők.

**Funkcionális követelmények:** rugalmasság, szívósság (szívbillentyű), transzport szabályozás (érfal, dialízis membrán), nagy élettartam.

**Vérkompatibilitás:** ne váltson ki trombózist, sejt szaporodást, vérsejtkárosodást, a komplement rendszer aktiválását.

**Felületmódosítás:**

- inert anyagok: PE, teflon, szilikongumi,
- vérkompatibilis, hidrophil felületi bevonattal: poli(etilén-oxid), foszfolipid, heparin (immobilizálva, vagy heparin kibocsátó bevonatként).

**Műerek:** polimerszálból szövött-kötött rugalmas, porózus anyagok. Céljuk: a természetes erek rugalmasságának és átteresztőképességének közelítése.

*Műerek fajtái:*

- szövött érprotézis: poli(etilénoxid-tereftalát)-ból, 5 µm-es elemi szálak;
- kötött érprotézis: nagyobb porozitású, könnyebben varrható;
- habosítási eljárással készített mikropórusos PTFE érprotézis;
- poliuretánból elektrosztatikus fonással készített rugalmas szálak nemezelése, 1-2 µm-es méret.

A hosszirányú feszültség-deformáció hasonló a természetes erekéhez, a keresztirányú (tágulás) jóval kisebb mértékű.

### **Lágy anyagok**

Lágy anyagok pl. a hidrogélek. Ezek alkalmazása sokrétű:

- szemészet,
- sebgyógyító, kötöző tapasz,
- művese membrán,
- mesterséges bőr,
- hangszalag pótló.

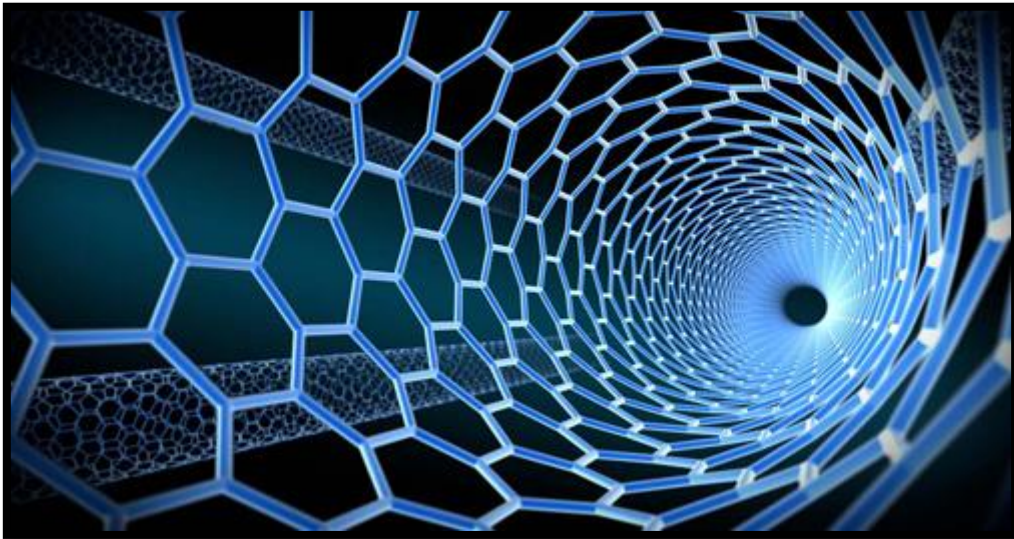
Konkrét példa a lágy anyagokra az orvosi tapadó fólia.

Ennek morfológiája hasonló a gekkólábhoz, s az alkalmazott kémiai módosítás lehetővé teszi a nedves szövethez való tapadását.

Si-mintát készítettek fotolitográfiával (minta létrehozása a fény segítségével) és reaktív maratással, majd ezt használták a poli(glicerin-szebacát-akrilát) (PGSA) oszlopocskák előállítására. Az oszlopok átmérőjét 0,1 és 1  $\mu\text{m}$  között, míg a magasságát 0,8 és 3  $\mu\text{m}$  között változtatták. Kétszer olyan erős tapadást tapasztaltak in vitro (ellenőrzött körülmények között, nem az élő szervezetben lejátszódó) kísérletekben, mint a nem mintázott felülettel.

Kötéshez használják, olyan anyagot kerestek, ami biodegradábilis, biokompatibilis és rugalmas is. A felületi borítás: oxidált dextrán poliszacharid, aldehid funkciós csoportokkal, amihez a fehérjék amincsoportjukkal kapcsolódva imidkötést alakítanak ki, elősegítve a szövethez való tapadást.

# NANOANYAGOK





# A nanotechnológia fogalma, nanoanyagok. Nanorészecskék előállítása, funkcionálizálása

## Mi a nanotechnológia?

Nanoanyagok gyártása és alkalmazása:

- kutatás és fejlesztés atomi vagy makromolekuláris szinten, közelítőleg az 1-100 nm-es mérettartományban,
- olyan szerkezetek, eszközök és rendszerek előállítása és használata, amelyek új tulajdonságokkal és funkcióval bírnak kis méretük miatt,
- képesség az atomi méretű szabályozásra és manipulációra.

## Nanorészecskék

Kis méretükből következően sajátos tulajdonságokat mutatnak.

*Pl.:* a) szén nanoszerkezetek,

b) dendrimerek: elágazó szerkezetű molekulák, amelyek egy központi magból indulnak ki,

c) kvantum pöttyök (pl. CdSe): olyan nanoszerkezetek, ahol az elektronok mozgása csak két illetve egy dimenzióban megengedett,

d) fém-oxidok (FeO, TiO<sub>2</sub>, ZnO),

e) liposzómák: foszfolipidekből felépülő vezikulumok, melyek segítségével pl. a hatóanyagokat sokkal mélyebbre lehet juttatni a bőrben (kozmetikai célú felhasználás).

*Típusai:*

- 1D nanoméretű, 2D nagyobb – nanorétegek, felületi filmek,
- 2D nanoméretű, 1D nagyobb – nanoszálak, nanorúd,
- 3D nanoméretű – nanorészecskék.

## Nanoszerkezetű anyagok

Nagy kiterjedésű anyagok, melyekben nanoméretű inhomogenitások vannak.

Különböző halmazállapotú, illetve különböző rendezettségű és összetételű fázisok jellemzik.

*Pl.:* szilárd habok, rendezett pórusos anyagok, nanokompozitok, piezoelektromos anyagok.

## Mik a kolloidok?

Olyan összetett, legalább kétkomponensű, részecskéket tartalmazó rendszerek, amelyekben a kolloid részecske mérete legalább 1 dimenzióban a szubmikroszkópikus, ill. szupermolekuláris tartományba esik.

A kolloid rendszerek a homogén rendszerek (pl. valódi oldatok) és a heterogén rendszerek között helyezkednek el.

**Speciális tulajdonságok:** kis diffúziósebesség, intenzív fényszórás, speciális reológiai (folyástani) viselkedés.

Két alapvető kérdés merül fel a kolloidokkal kapcsolatban:

- Részecskék-e? Zsigmondy Richárd Nobel-díjas tudós, az ultramikroszkóp feltalálója bebizonyítja, hogy heterogén rendszerek.
- Speciális anyagok-e? Wolfgang Ostwald és Buzágh Aladár kutatásai alapján egyértelmű lett, hogy a kolloid az anyag egy állapota, nem anyagi minőséghez kötött tulajdonság.

„A minőségileg új tulajdonságok a kolloid részecskéket képező atom-vagy molekula halmazok nagyságától, szerkezetétől, diszperzitásfokától függenek.”

A felületen elhelyezkedő molekulák aránya, és így a fajlagos felület rohamosan növekszik a részecskeméret csökkenésével, ennek köszönhetőek az új tulajdonságok.

### **Kolloid részecskék előállítása:**

- *Kondenzálással, homogén rendszerből*: atomok, molekulák szabályozott halmozódásával. A prekursor nagy túltelítettsége gyors göcképződést indít, majd a lassú göcnövekedés folytatódik (ld. korábban: *Weimarn szabály*).

A kísérleti körülményekkel szabályozható. A magasabb hőmérsékleten levált csapadék kristályosabb, kedvező, ha elkerüljük a lokális túltelítettség ingadozásokat.

- *Stabilizálás*: elektrosztatikus, amfipatikus molekulák; polimerek adszorpciójával.

- Pl.: a) AgI szol előállítása  $\text{AgNO}_3$  és KI reakciójával,  
b) arany szol előállítása Au só redukciójával (Faraday),  
c) kén szol előállítása oldószercserével.

A nanorészecske valójában kívánt méretű és szűk méreteloszlású részecske, a kolloid mérettartomány alsó határán.

### **Nanorészecskék előállítása:**

a) Az oxid félvezetők közé tartozó  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátor, erős oxidáló hatása van. Széles tiltott sávval ( $E_g$ ) rendelkezik, anatóz formájában: 3,2 eV, rutil formájában: 3,0 eV. Adalékolással (dópolással)  $E_g$  csökkenthető, fluort építenek be alacsony hőmérsékletű hidrotermális módszerrel (1 mM-os HF-oldat, 5 órán keresztül, 150 °C-on). Az így képződő nanorészecskék kristályosak, nagy fotokatalitikus aktivitásúak, virágalakúak. Felhasználásuk: vízbontás, szerves anyagok degradációja.

b) Fém nanorészecskék: arany vagy ezüst nanokristályok (5-20 nm-es tartományban); a fémtömbtől eltérő tulajdonságok alakulnak ki. Ezek például a reakciókészségben, színben, méretben, alakban, illetve a környezettel kapcsolatban (közeg törésmutatója, adszorbeált ionok...) mutatkoznak meg.

Előállítási lehetőség pl.: arany egykristály magra ezüst leválasztása. Felhasználásuk: szenzorok, orvosi diagnosztika, gyógyszerhordozók.

## Funkcionalizálás

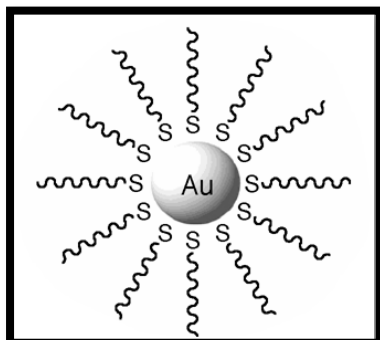
A funkcionális anyagok valamilyen *aktív* funkciót töltenek be, vagyis önállóan működnek, a feltételektől függően valamilyen hatást gyakorolva a környezetükre. Sok esetben tulajdonságaik megváltoztatásával megfelelő módon reagálnak is a környezetük megváltozására. A méretnek a funkcionális tulajdonságokra gyakorolt hatása leginkább a 1-100 nanométer ( $10^{-6} - 10^{-4}$  mm) tartományban jelentkezik.

Példák a különleges funkcionális viselkedésre:

- Igen jó színezőanyagok állíthatók elő, végtelen számú színárnyalat jöhet létre, illetve ezek az anyagok nem fakulnak, ugyanis a színhatások a részecskék méretének és nem a kémiai összetételnek a következményei (pl. a lepkék ragyogó színárnyalatai és mintázata).
- A környezet megtisztítására alkalmas, igen aktív katalizátorok hozhatók létre.
- Az ún. „smart bombs” bizonyos rákos sejtek vagy fertőző baktériumok, spórák célzott elpusztítására alkalmazhatók.
- Biológiailag vagy kémiaileg szennyezett területek megtisztítására is alkalmazhatók.
- Kiválóan működnek peptidek, fehérjék és DNS célzott bevitele során.

## **Funkcionális arany nanorészecske**

Előállítása:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -t kezelnek  $(\text{oktil})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ -dal. A keletkező  $\text{Au}^{3+}$ -ionokat  $\text{NaBH}_4$ -del redukálják. Az így kapott arany nanorészecskék felületén létrehoznak egy tiol monoréteget.



Alkalmazása: a monoréteg kovalens módosításával lehetséges a molekuláris felismerés.

Molekuláris felismerésre példa a DNS láncok egymáshoz, a ligandum receptorhoz, illetve az enzim szubsztráthoz való kötődése.

Jelen példában a DNS komplementer láncainak kapcsolódása (A-T és C-G) az aranyrészecskékhez (a monoréteg kovalens módosításával) a nanorészecskék aggregációját okozza, a méretnövekedés pedig színváltozással jár. Az ismeretlen szekvenciájú DNS, ha komplementere a két különböző láncnak, a hibridizáció révén aggregációt okoz. Hő hatására a DNS denaturálódik. A színváltozás arányos a szekvencia hasonlósággal. Érzékeny szekvencia meghatározó módszer.

Vizsgálati módszerek: NMR, IR, UV (oldat technikák).

## A kvantumpöttyök jellemző tulajdonságai és alkalmazásuk

A kvantumpöttyök tanulmányozásához először a kvantumbezárás (*quantum confinement*) jelenségét kell megvizsgáljunk.

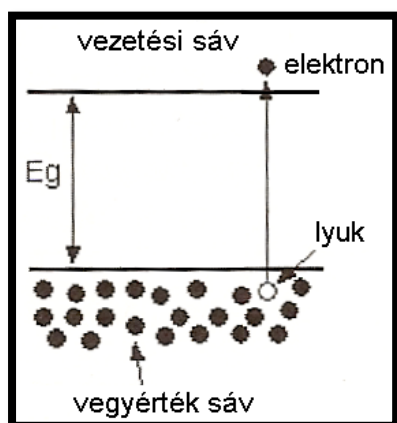
Az elektron kinetikus energiája kb.  $3 kT$ -nek felel meg. A klasszikus képletből meghatározható impulzusa, ebből pedig a Planck-állandó segítségével megkapjuk az elektron hullámhosszát. Ez szobahőmérsékleten pl. nagyjából 6 nm.

Tegyük fel, hogy egy anyag mindhárom koordinátatengely irányában olyan kisméretű, hogy még az elektron hullámhosszánál is kisebb lesz („parányi sziget”). Ekkor az elektron szabadsági fokainak száma nulla lesz – azaz bezártuk.

Az ilyen anyagi celláskákat nevezzük kvantumpöttynek.

A kvantumpöttyök jelölésére leggyakrabban a QD-t használjuk (az angol *quantum dot* kifejezésből).

Ezek 2-10 nm-es lumineszcens félvezető nanokristályok, 50-100 atomból felépítve.



A méret csökkenésével a félvezetőkben a tiltott sáv kiszélesedik, nő a gerjesztési energia, mely az abszorpcióhoz szükséges – azaz a sötét anyagok nanorészecskéi világosabbak lesznek.

A fotolumineszcencia (elektron-lyuk rekombinálódás) emissziós hullámhossza hangolható a mérettel: 350 nm-től (kék) 2300 nm-ig (infravörös).

Az optikai tulajdonságok függenek a felület minőségétől, összetételétől!

A QD-k ideális lumionofor anyagok (olyan, szervesetlen vegyületekből örölt por, amely elektronbombázás hatására (hidegen) fényenergiát bocsát ki). Éles emisszió, nagy kvantumhatékonyság (40-50%), szűk méreteloszlás (5%) jellemzi őket.

### Előállításuk

**Klasszikus kolloid eljárással:** kémiai reakció, lecsapás gyors göcképződéssel és stabilizálással.

*Megjegyzés:* nem volt eredményes a nagyméretű gyártás, mert polidiszperz lett az anyag.

**Molekuláris csíra módszer (Zsigmondy Richárd):** molekuláris klaszter vegyület, Cd és Se prekursorok (tri-n-oktilfoszfinszelenid és kadmium-acetát) illetve kationos stabilizátor (hexadecil-amin) felhasználásával készül. A kezdeti csírára lassan ráépül a CdSe nanokristály.

### **További módszerek:**

a) *Nanoreaktorban Langmuir-film létrehozása:* a Langmuir-Blodgett egyszeres vagy többszörös réteg egy, a folyadék fázisban nem oldódó vegyületből szilárd felületre áthelyezve képezhető (ld. később).

b) *Rétegszilikát hordozóban ionimplantáció (QDC):* az ionimplantáció alapvető sajátossága, hogy a szilárd anyag felületének (felületi összetételének) módosítása az anyagba ütköző és beépülő ionok révén történik. Ionimplantációnál kb.  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> mennyiségű, nagy sebességűre gyorsított Mo-, Ti-, Co- stb. ionokkal bombázzák a vákuumban, illetve hűtött asztalon elhelyezett tárgy felületi rétegét.

Az ionok maximum 1  $\mu\text{m}$  mélységben képesek a felületet ötvözni, abban járulékos nyomófeszültséget is létrehozva. A belőtt ionok vegyületet képezhetnek, növelik a rácshibák számát és így a szilárdságot is. Mivel a kezelés irányfüggő, az éppen kezelés alatt álló felületrész normálisának az ionforrás irányába kell mutatnia, azaz a munkadarabot pozícionálni kell.

c) *Hordozón epitaxiális növesztés:* kristálynövesztés gázfázisból, amelynél a növesztett réteg (epitaxiális réteg) úgy épül fel a hordozó felületén, hogy annak kristályszerkezetét követi, tehát egykristályos hordozón egykristályos epitaxiális réteg keletkezik.

A fentiek alapján például lehetséges egy ún. mag/héj QD szerkezet létrehozása. Ekkor (kívülről befelé haladva) ZnS/CdSe/ZnS rétegek váltakoznak, a héjréteg vastagságával hangolható az emissziós hullámhossz.

### **Felületmódosítás**

Egy QD nanorészecske relatíve sok felületi atomot tartalmaz, így nagy a reaktivitása, tehát stabilizálni szükséges:

- ne aggregálódjon,
- diszpergálódjon a kívánt közegben,
- sztérikusan is stabil legyen.

Felületmódosítási stratégiák:

a) Hozzunk létre a felületen szerves polimer burkolatot? Ez rontja a kvantumhasznosítást, rekombináció történik, így nem jó módszer.

b) Hozzunk létre a felületen szilika bevonatot? Például a CdSe QD szilika bevonattal megőrzi az optikai tulajdonságát, ráadásul hidrofíll, „vízoldható” lesz, biokompatibilis, emellett funkcionálizálható biomolekulákkal, így jó módszer.

*Felületmódosítási eljárás:* víz az olajban típusú, inverz mikroemulzióval, melyet ciklohexán, nonil-fenil-pentaetoxid, a QD toluolos oldata, NH<sub>3</sub>-oldat illetve tetraetil-ortoszilikát épít fel.

### **Technikai alkalmazás:**

- sík, jó fényerejű képernyő,
- napelemek,
- fényemittáló diódák (LED-ek).

**Orvos biológiai alkalmazás:**

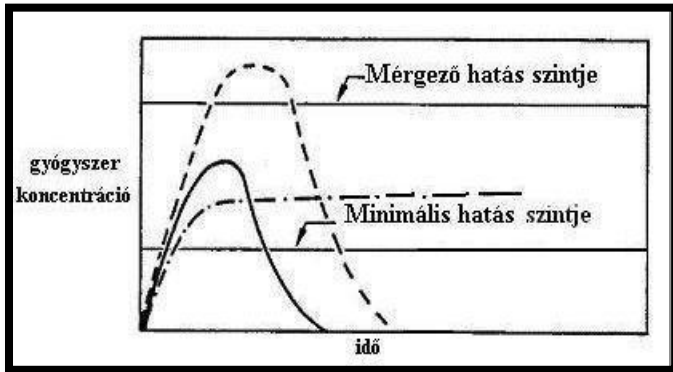
a) Fluoreszcens képalkotás a diagnosztikában: szerves színezékek helyettesítésére, mivel nagy a moláris extinkció, keskeny és éles az emisszió, egy fényforrással többféle részecske gerjeszthető szimultán, eltérő lumineszcenciával.

b) Az élő test mélyebb rétegeinek vizsgálatához (szövetek és vér) olyan QD, ami NIR-ben (közeli infravörös tartományban, 650-1000 nm-ig) emittál. Felépítése: CdTe/CdSe mag/héj nanorészecske, bevonata: oligofoszfín, 15,8 nm-es mérettel – így ideális méret a nyirokrendszer vizsgálatához, 1 cm mélyről látszik, erős lumineszcencia jellemzi.

c) Biospecifikus funkcionálizálás: a vízoldhatóságot biztosító szilika burokhöz kapcsolható: antitest, antigén, fehérje. Az irányító molekula (acetát-sejtmag) a speciális kölcsönhatás egyik komponense, mert a tumoros sejten lévő receptorhoz irányít, ott szabadul fel a hatóanyag. Immunreakció esetén a kapcsolódó ligandumtól változik az optikai tulajdonság.

**A jövő célja, hogy nehézfémmentes nanokristályt hozzanak létre.**

## Kolloidális gyógyszerhordozó rendszerek, feladatuk, anyagaik. A főbb polimeralapú típusok.



### Főbb hagyományos gyógyszerhordozók, gyógyszerformák:

- tabletták,
- por, kapszula,
- oldatok (injekció, cseppek),
- kenőcsök.

### Hátrányok:

- gyakori adagolás,
- nagyobb mennyiség szükséges,
- több mellékhatás.

### Fejlesztések:

- tapasz,
- retard kapszulák, filmtabletták.

### Mit várunk a korszerű gyógyszerhordozóktól?

#### Alapkövetelmények:

- lokalizált, késleltetett, szabályozott hatóanyag leadás,
- célzott hatóanyagtranszport,
- nem vízoldható, esetleg érzékeny hatóanyag bevitele (kapszula, emulzió, mikrokapszula, polimer mikro- és nanogömböcskék, liposzómák, szolubilizátum, szén nanocsövek konjugátumok felhasználásával),
- nagyobb diszperzitásfok,
- jobb elosztatás, jobb biohasznosulás,
- kisebb dózis, ritkább gyógyszerbevétel,
- a hatóanyag célba juttatásával a mellékhatások mérséklése.

#### Minőségi követelmények:

- Nanotechnológiai paraméterek:
  - a) részecskeméret és részecskeméret-eloszlás,
  - b) fajlagos felület, felületkémia, felületi borítás, porozitás,
  - c) hidrofilitás, felületi töltéssűrűség,
  - d) tisztaság, sterilitás,
  - e) stabilitás, aggregáció, fehérje adszorpció.
- Gyártás és ellenőrzés.
- Hatóanyag leadási paraméterek, bioekvivalencia vizsgálatok.

## Kolloidális gyógyszerhordozók

### **Részecskék osztályozása:**

- Szerves molekulák egyetlen szintetikus molekulához kötve, kovalens kötésekkel és nagy molekulatömeggel: polimer-hatóanyag konjugátum. Ennek fajtái:

- a) dendrimer,
- b) keresztkötött polimer gél,
- c) polimer mikrorészecskék (polimerizáció, vagy emulziós módszer),
- d) polimer nanorészecskék (polimerizáció, vagy lecsapás).

- Kisebb molekulákból, önrendeződéssel előálló aggregátumok: (vezikula típusú gyógyszerhordozók)

- a) liposzómák (lipidből),
- b) nioszómák (nemionos tenzidből),
- c) poliszómák (blokk-kopolimerből).

## Polimerek és felületaktív anyagok

**Alkalmazás:** orálisan, intravénásan, nyálkahártyán át (orrspray, tüdő).

**Hatóanyag leadás:** duzzadással, degradációval.

A tömbfázisbeli tulajdonságokkal szemben az alábbi követelményeket támasztjuk:

- stabilitás, illetve lebonthatóság,
- összeférhetőség a hatóanyaggal,
- ne legyen toxikus, a bomlásterméke sem(!).

Fontos hangsúlyoznunk, hogy az élő szervezetben a gyógyszerhordozó rendszerek is idegen anyagok, velük szemben természetes védekezési mechanizmusok zajlanak: betokozódás, vagy kiürülés a mobilitástól függően.

Felületmódosítással elérhető a kedvező bioválasz:

- ne ürüljön ki, maradjon a véráramban a kívánt ideig,
- irányított gyógyszertranszport: specifikus kölcsönhatásra alkalmas irányító komponensek a felületen, célba jutás, mérsékelt dózis és mellékhatások kiküszöbölése.

## **Polimer nanokapszulák**

A minta részecske lehet:

- polisztirol,
- szilika,
- biokolloid.

A rétegek kialakítása után a mag (a héjszerkezet megtartásával) kioldható, lebontható.

Gyógyszerhordozó: a polimerek megválasztásával, méretével, töltésviszonyaival, a pH-val, az elektrolitkoncentrációval szabályozható a kapszula permeabilitása, és így programozott gyógyszerleadás valósítható meg. Gélbe ágyazott hatóanyaggal töltött nanokapszula esetén a gél degradációja miatt nyomásnövekedés következik be, ami felpattintja a kapszulát, és egyszerre szabadul ki a hatóanyag.



## **Polimer nanorészecskék**

a) Szuszpenziós polimerizáció:

Az emulziócsepp tartalmazza a nem vízoldható monomert és az iniciátort. Polimerizáció után szilárd, gömb alakú polimer részecske, „gyöngy” jön létre: monodiszperz, mikrométeres.

*Pl.:* sztirol, akrilsavészter esetén.

b) Inverz szuszpenziós polimerizáció: vízoldható monomerekből indul ki, szuper nedvességfelvétel jellemzi, hidrogél keletkezik.

*Pl.:* akrilamid, akrilsav esetén.

c) Emulziós polimerizáció:

A polimerizáció a micellákban megy végbe, az emulziócsepp „csak” monomerforrás.

Az így keletkező gyöngy monodiszperz, és nanométeres méretű! Szabályos rendeződés jellemzi, a kristálynak speciális optikai tulajdonságai vannak.

## **Gyógyszerhordozó polimer mikro- és nanogömböcskék**

A gyógyszerhordozó programozott, célzott hatóanyag transzportra képes, emellett biodegradábilis és biokompatibilis. PLA, PLGA, PCL poliészter típusú polimerek építik fel.

Előállításuk v/o/v kettős emulzióból történik, oldószer elpárologtatásos módszerrel.

A hatóanyag-felszabadulása úgy zajlik, hogy a polimer mátrix hidrolízis útján degradálódik: duzzadás, erózió és porozitás növekedés, majd diffúzió. A hidrolízis termékei nem toxikusak. A hatóanyag-felszabadulás üteme szabályozható a porozitással és a hidrolízis sebességével, valamint az alkalmazott kopolimer összetételével, sztereoregularitásával, kristályossági fokával.

*Miért fontos a méretszabályozás?*

Kisebb méretnél a hatóanyag jobban injektálható, az injekció kevésbé fájdalmas.

Fagocitózissal nem fog idő előtt eltávozni a szervezetből.

*Pl.:* kb. 500 nm átmérőjű polimer nanogél gömböcskék poli(N-izopropil-akrilamid)-ból.

Vízoldható polimer, keresztkötött térhálót képez vízzel duzzasztva. Az ún. smart anyagok közé tartozik. Hatóanyag leadásának módja: a hőmérséklettel változik a polimer oldhatósága, a részecske testhőmérséklet közelében kollapszust szenved, ez a gélben elhelyezkedő hatóanyag kitéréséhez vezet.

## **Dendrimerek**

Gömb alakú polimer molekulák, molekulaszervezet: „fa, ágakkal”.

Poli(amido-amin) (PAMAM) az anyaga. Egy kis magmolekulára épített kémiai héjak, minden héj egy-egy generációnak felel meg. A héjak váltakozó szerkezetűek, két monomer, az akrilsav és egy diamin építi fel őket.

*Előnyök:* szabályozható méret és alak, nanoméretű, stabil, monodiszperz, nagyszámú funkciós csoporttal a felületén.

Irányított gyógyszerhordozó: mivel 5 nm-nél kisebb, átjut az érfalon és be a tumorsejtbe. Nem vált ki immunreakciókat, sok funkciós csoportja van. Az acetilezett PAMAM-ra kapcsolnak: folsav, ami az irányító, metotrexát, ami a hatóanyag, és fluoreszcens színezék, ami a nyomkövetést biztosítja. Az egyszerű hatóanyaghoz képest szignifikáns növekedés, 10-szeres hatás.

*Alkalmazás katalizátorhordozóként:* pl. Pd-ot hordoz, allil-alkoholok hidrogénezésére. A végcsoportokat különböző méretű, elágazó alkil-vegyületekkel kapcsolják. Ez szabályozza a szubsztrát katalizátorhoz való hozzáférést, így méretszelektív katalitikus aktivitás érhető el.

## **Reszponzív rendszerek**

A környezetre érzékeny polimerek, pl. poli(N-izopropil-akrilamid) (pNIPAM), poli(etilén-oxid) (PEO) építik el.

Az ún. LCST (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet) felett drasztikus változások lépnek fel az anyagi tulajdonságokban:

- megnyúlt láncok – kollapszus,
- oldat – fázisszeparáció,
- átlátszó – opálos,
- duzzadás – összehúzódás,
- nedvesedés – hidrofób jelleg.

*Pl.* szeparációs membrán gyógyszerhordozó, LCST kb. 35 °C, magasabb hőmérsékleten a hatóanyag hirtelen felszabadul, kipréselődik a pNIPAM gélből. Cellulóz membránba zárva szabályozható a felszabadulás.

## **Vezikulumok, liposzómák**

A lipidek aggregátumait liposzómáknak, a nemionos tenzidek liposzómáit pedig nioszómáknak nevezzük.

Zárt, gömbalakú, üreges szerkezet jellemzi őket vizes közegben:

- többrétegű multilamellás (hasonlít a hagymához), kb. 500nm-es,
- a multilamellás szerkezetből ultrahangos kezeléssel egyrétegű turbidrendszer.

*Gyógyszerhordozóként:*

- hidrofil és hidrofób hatóanyagoknál is alkalmazható,
- stabil,
- irányítás tapasztalható,
- mellékhatást csökkenti.

*Irányítás:*

- passzív: méret, töltés, lipidösszetétel, koleszterintartalom alapján,
- aktív: specifikus biológiai kölcsönhatás: glikolipiddel, antitest-antigén.

Gyors kiürülés ellen felületmódosítás: „lopakodó” liposzómák polimerburkolattal, hetekig cirkulál a vérben.

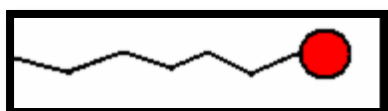
# Önrendeződő monorétegek képződése, szerkezete, funkcionális monorétegek, mintázatképzés SPM-mel.

## SAM (self-assembled monolayer), önrendeződés 2D-ben

„Kémiai fantáziával képesek lehetünk olyan molekulákat szintetizálni, amelyekkel elérhető, hogy külső kényszer hatása nélkül következzen be rendeződés.” - Kuhn és Möbius (1971)  
Ezeket önrendeződő rendszernek (self-assembled, SA) nevezzük.

### Amfipatikus molekulák önrendeződése

Az amfipatikus molekula (felületaktív anyag) felépítése: elkülönült poláris (elektrosztatikus, dipól) és apoláris (hidrofób, diszperziós) rész.

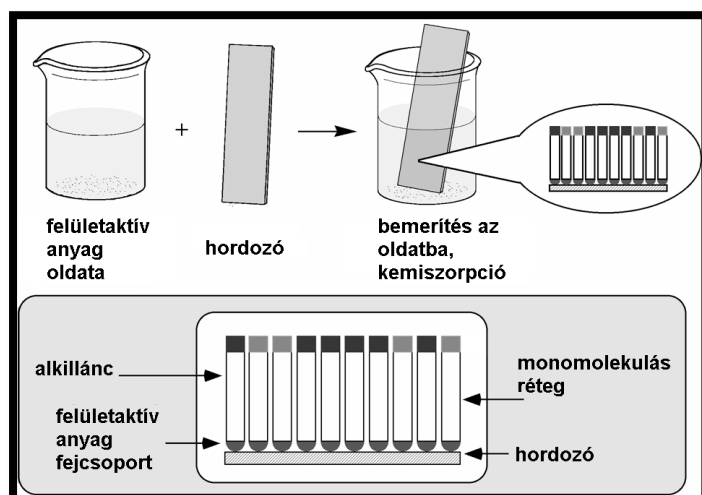


Szénlánc:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ ,  $n > 12$

Fejcsoport:  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$ ,  $-\text{OH}$ ,  
 $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ , -cukor,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ ,  $-\text{Si}-\text{Cl}_3$ .

Az amfipatikus molekulák asszociálnak: termodinamikailag stabil, spontán képződő rendszerek jönnek létre. A kovalens kötésnél gyengébb, másodlagos kötőerők, kölcsönhatások (erősségük  $5-300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) tartják őket össze:

- van der Waals (dipól-dipól, dipól-indukált dipól, diszperziós (London)) kötések,
- hidrofób kölcsönhatás: apoláris molekulák asszociációja poláris közegben (vízben).



Önrendeződő rendszerek, (SA)-filmek kialakulása szilárd hordozón, 2D-ben: SAM keletkezik, a réteg egy molekula vastag, néhány nm-es.

Az eljárás egyszerű, a monoréteg kialakulása a kapcsoló kémiai reakció sebességétől függ (percek vagy órák).

Leggyakrabban folyadékokban (vizes oldatban) megy végbe, de van gázfázisú is.

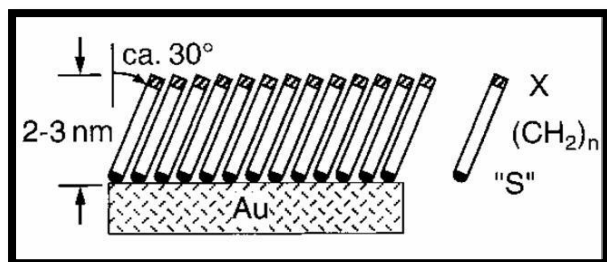
A monoréteg amfipatikus molekulákból áll, rendezett, orientált.

*Apoláris rész:* alkillánc,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ ,  $n > 9$ .

*Poláris fejcsoport:* tiol  $\text{HS}-$ , szulfid  $-\text{S}-$ , diszulfid  $-\text{S}-\text{S}-$ .

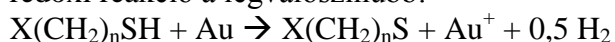
*A hordozó:* Au, Ag, Cu, Pt, GaAs.

## Az alkiltiol SAM-szerkezete



A teljesen kinyúlt (all-trans) alkilláncok szabályos elhelyezkedésűek, maximális van der Waals kölcsönhatás van köztük, ha 30°-ban dőlnek a felület normálisához képest. A hordozóként használt Au párologtatott, polikristályos réteg, így a SAM is polikristályos, domének különböző irányú dőléssel.

A tiol molekulák az Au atomok közötti mélyedésekbe ülnek, hexagonális elrendeződés jellemzi őket. Az Au-S kapcsolat még nem tisztázott teljesen, de egy hidrogénfejlődéses redoxi reakció a legvalószínűbb:



Koordinatív, datív kötés jön létre a S elektronpárja segítségével, melynek kötési energiája: 44 kcal\* $\text{mol}^{-1}$ . Ez a kötés egészen 75 °C-ig stabil.

## A SAM szerkezetváltozása

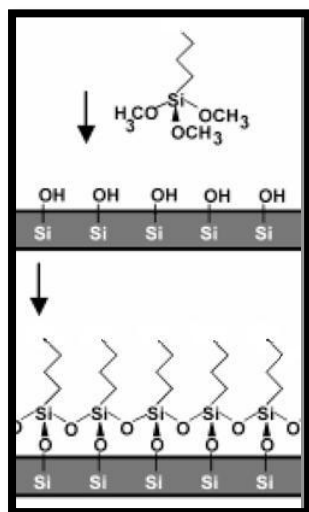
Aranyra tiol-funkciós felületaktív anyag lett kapcsolva, a molekulák másik vége hidrofób védőcsoporttal rendelkezik.

A SAM kémiai módosítása: a védőcsoport eltávolítása, pl. a prekursor karbonsavszármazék hidrolízisével  $\text{COO}^-$  csoportok keletkeznek.

A monoréteg szerkezete nagyban függ attól, hogy a hordozó negatív vagy pozitív pólus. (Pl.  $\text{COO}^-$ -ion esetén, ha a hordozó negatív töltésű, az alkillánc egyenesen áll, ha a hordozó pozitív töltésű, az alkillánc meggömbül, hiszen a negatív töltésű fej közel akar jutni az ellentétes töltéshez.)

A szerkezetváltozás egyben hidrofil-hidrofób átmenet is, jelentős nedvesedés szabályozás.

## Szerves szilícium réteg



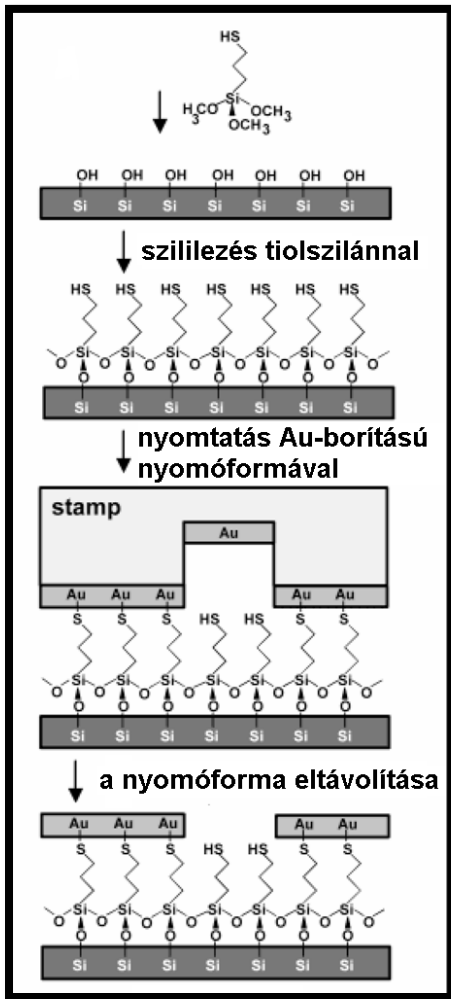
**Szililezés:** polimer anyagok (hidrofób) és hidrofil szerves részecskék, pl. kvarc vagy szilikagél közötti kompatibilitás biztosítására fejlesztették ki a szililezés módszerét. Szilícium-dioxid felületét módosították úgy, hogy a szilika-polimer átmenet folytonosabb legyen. Ez jobb mechanikai tulajdonságokat eredményezett a kompozitokban, töltött műanyagokban. Használják még az elválasztástechnikában kromatográfiás töltetek szabályozott felületmódosítására. A fordított fázisú kromatográfia éppen a hosszú alkilláncokkal borított felület hidrofób jellegéről kapta a nevét.

*Apoláris rész:* alkillánc  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ,  $n > 9$

*Poláris fejcsoport:* szilil-halogenid:  $-\text{Si}(\text{R})_2-\text{Cl}$ ,  $-\text{Si}-\text{Cl}_3$ ,  $-\text{Si}(\text{R})-\text{Cl}_2$ ; alkoxi-szilán:  $-\text{Si}(\text{R})_2(\text{EtO})$ ,  $-\text{Si}(\text{EtO})_3$ ,  $-\text{Si}(\text{R})-(\text{EtO})_2$

*Hordozó:*  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$

Kovalens kötés: Si-O-Si (szilanol), stabilitás 150 °C-ig.



## Mikrokontakt printing

Mintázatképzés az előbbi két reakció együttes alkalmazásával.

Topográfiai mester (öntő)forma használatával több öntvény, illetve mindegyikről több nyomat készíthető.

*Lépések:*

- Az öntvény: szilikongumi (PDMS), mintázata: 100-200 nm-es (optimális rugalmassági modulus!). A PDMS pecsétet komprimálják (összenyomják).

- Az öntvény (nyomóforma) borítása arannyal, végcsoport affinitása a fémhez megnő, tiol mintázat átvitele.

- Marás a tiollal nem borított fémfelületen:

- 1 mM kálium-ferrocianid,
- 1 mM kálium-ferricianid,
- 0,1 M nátrium-tioszulfát felhasználásával.

Jó felbontás, görbült felületre is alkalmazható, termelékeny, olcsó.

### Önrendeződés SAM-mel mintázott felületen - anyagok:

- víz,
- szerves folyadékok,
- polimerek, optikai hullámvezető,
- szervetlen sók,
- fémek (CVD, elektrokémiai leválasztás).

### További felhasználás, módosítás:

Tiolfunkciós szilán monorétegre nehézfémek szelektív megkötése, pl. Hg (Cu-etilén-diamin komplexképzővel).

Lenyomatképzés (molecular template) SAM-ben: szelektív mikroüreg a monorétegben, molekuláris felismerés, pl.:

- 3-aminopropil-trimetoxi-szilán kötése a lenyomatképző (cél)molekulához,
- kapcsolás sziloxán kötésekkel a hordozóhoz,
- hosszú láncú molekulákból SAM képzés,
- a célmolekula eltávolítása gyenge savas mosással,
- kívánt méretű üreg a monorétegben.

A szelektivitáshoz az üreg stérikus hatása is hozzájárul!

## Polimer felületi önrendeződése

Polielektrolitok rétegenkénti adszorpciója: „Layer by Layer, (LbL)”, pl. szulfonált polisztirol és allil-amin-hidroklorid felhasználásával.

Önrendeződés az elektrosztatikus kölcsönhatás által, az ellentétes töltésű polimerrétegek váltakozóan épülnek egymásra (az oldatból).

Egyszerű technika, a rétegek egyenletesek, bár kissé egymásba hatolók, a többrétegű szerkezet ellenálló (hő, oldószerek...).

*Alkalmazások:* felületmódosítás, elválasztás, bioszenzorok, vezető film (antisztatikus bevonat), fényemittáló dióda, nanokapszula.

SAM	
<i>Előnyök</i>	<i>Hátrányok</i>
egyszerű	az anyagi rendszerek száma korlátozott
oldatba merítés	hosszú előállítási idő
stabil (kémiai kötések)	csak monoréteg
egy- és többkomponensű	

**Minőség:** hibahelyek száma néhány ezer/cm<sup>2</sup>, befolyásolja a mintázatképzés hatékonysága, időigénye, ára, felbontása.

**Lehetséges alkalmazási területek:** felületmódosítás, korrózióvédelem, nedvesedés szabályozás, súrlódáscsökkentés, molekuláris felismerés, érzékelők, felületi biokémia, molekuláris kristálynövesztés, folyadékkristályok irányítása, mintázatképzés, nanolitográfia, templát-alapú elválasztás, nanoelektronika.

### Jövő céljai:

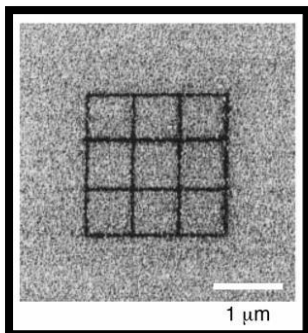
- hibahelyek csökkentése,
- kiterjesztés más hordozókra is,
- CVD irányítása,
- 3D-s SA,
- elektromos vezetés beépítése vezető polimerrel,
- nem szerves SA.

## Mintázatképzés

A SAM-eknél leggyakrabban az SPM, azaz a pásztázó tűszondás mikroszkópiát használják.

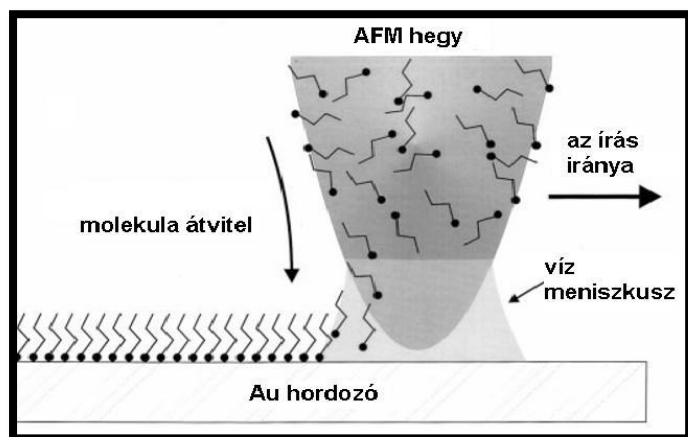
A pásztázó tűszondás mikroszkóp alkalmazása mintázatképzésre: **írás tiol-tintával** (AFM, atomi erő mikroszkóp).

Alagútáram: hegyes tűszonda alkalmazásával, marás (így pozitív / negatív reziszt létrehozása, ld. később), Si oxidációja. Kis írássebesség jellemzi.



Az ábrán egy LFM felvétel látható egy oktadekántiollal aranyra rajzolt rácsról.

Nem gyors módszer, de a felbontás figyelemreméltó: 10-100 nm!



A hegy és az aranyfelület közötti víz-híd irányítja az amfipatikus tiol molekulákat.

A víz-híd nagysága a páratartalomtól függ, így ezzel szabályozható a felbontás.

## **Pásztázó alagút mikroszkópia (STM) felhasználása mintázatképzésben**

Felbontás: 15-50 nm.

Feszültség-impulzusokkal eltávolítható a szigetelő SA molekula folt. Az üres helyre más, pl. konjugált (vezető) molekulák illeszthetők, ha ennek oldatában végezzük a mintázást.

Funkciós csoporttal, molekula felismerő részlettel rendelkező molekulák is beilleszthetők tetszőleges elrendezésben, ezért alkalmazható a szenzorikában is.

# Nanorétegek, felületi filmek előállítása és mintázat kialakítása litográfiai módszerekkel

## Előállításuk:

- CVD,
- szol-gél módszer,
- elektrokémiai módszerek,
- mártás,
- spin-coating (forgótárcsás technika, lényege, hogy a nagy sebességgel forgatott hordozóra cseppentett prekursor szol a centrifugális erő hatására szétterül, és így képez vékony filmet),
- szerves molekulafilmek kialakítása (SAM, LB, LbL).

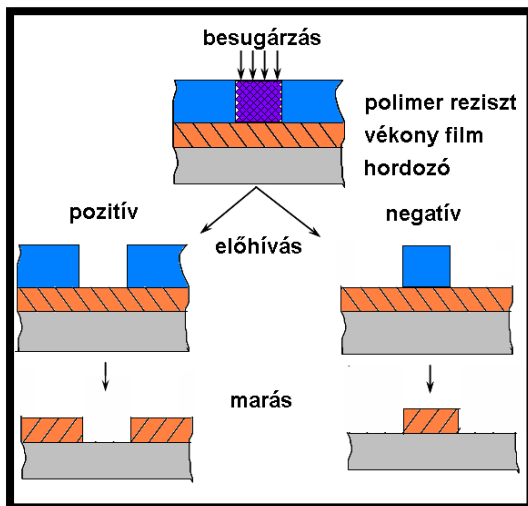
*Alkalmazás:* funkcionális bevonatok: optikai, elektromos, tribológiai (súrlódás, kopásállóság...), nyomtatható, hegeszthető, biokompatibilis, esztétikai, öntisztító, korrózióálló bevonat.

## Litográfia

Jelentése: „könyomat”, mintázat kialakítása felületi rétegben (nanoimprinting, mikrokontakt printing, SP módszerek).

### *Osztályozásai:*

- besugárzás módja: fény, elektron, ion,
- típus: soros, párhuzamos (maszk),
- módszer: kontakt, rés, projekciós.



A reziszt egy sugárzásérzékeny réteg.

Fajtái:

- *Pozitív reziszt:* degradáció, oldékonyság növekedés.
- *Negatív reziszt:* keresztkötés, térháló, oldhatatlan.

*Fontos paraméterek:*

- felbontás,
- produktivitás,
- megbízhatóság,
- hibahely-sűrűség.



Két fogalmat szükséges ismertetni a reziszték megértéséhez:

### **Érzékenység:**

A reziszt érzékenysége megmutatja, hogy mekkora az a legkisebb besugárzási dózis, amelynél a besugárzás helyén a minta bizonyos tulajdonságai megváltoznak a besugározatlan részekhez képest. A besugárzási dózis azon értékét, amelynél egy adott tulajdonság megváltozása valamilyen formában már érzékelhető, az adott energiájú és minőségű sugárzásra nézve a reziszt érzékenységi küszöbének ( $D_0$ ) nevezzük. Egy reziszt érzékenysége ( $D$ ) az a besugárzási dózis, ami ahhoz szükséges, hogy előhíváskor a besugárzott térfogat pozitív reziszt esetében teljes mértékben kimaradjon, negatív reziszt esetében teljesen térhálósodjon.

### **Kontraszt:**

Egy reziszt kontrasztja ( $\gamma$ ) az adott típusú és energiájú sugárzásra vonatkoztatott érzékenységi görbe lineáris szakaszának meredeksége.

$$\gamma_{p,n} = \left[ \log \frac{D_p}{D_p^0} \right]^{-1} \quad \gamma_{p,n} = \left[ \log \frac{D_n}{D_n^0} \right]^{-1}$$

A reziszt kontrasztja összefügg a láncprózódás / térhálósodás mértékével, illetve a különböző tömegű molekulatöredékek oldhatóságával.

Nagy kontrasztú reziszt esetében a besugárzott és a besugározatlan részek

oldhatóságának mértéke jelentősen eltér egymástól.

### **Pozitív reziszt:**

- PMMA felhasználásával,  $\gamma=2$ , előhívó: izopropil-alkohol és metil-izobutilketon elegye,
- DNQ (diaz-naftokinonok) felhasználásával,  $\gamma=6$ , előhívó: lág,
- kémiailag fokozott reziszt, fényérzékeny katalizátorral:  $\gamma=15$ .

*Maszk:* üveg vagy kvarc 80 nm-es Cr réteggel és rezisztrel.

*Írás:* elektronsugárral, nedves kémiai marás, vizsgálat és javítás: így kevesebb, mint 4 hiba/dm<sup>2</sup> érhető el.

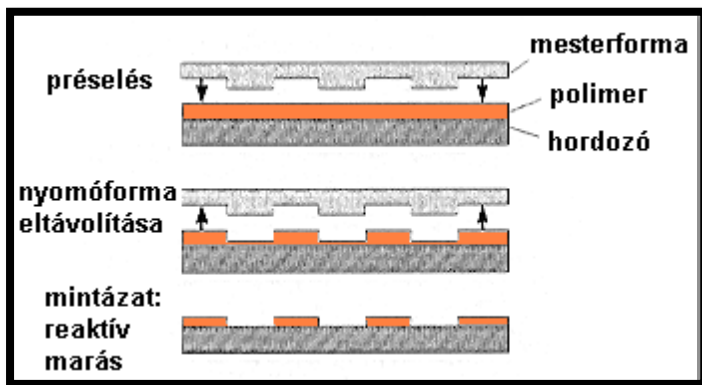
*Kontakt eljárás:* sérülékeny az anyag.

*Rés eljárás:* függ a beállításoktól.

*Projekciós eljárás:* az alábbi egyenlet igaz rá:

$$R = k * \frac{\lambda}{NA}$$

Az egyenletben  $R$  az oldható pontok közötti távolság,  $k$  egy állandó (értéke gyakran 0,61),  $\lambda$  a fény hullámhossza és  $NA$  az ún. „numerikus apertúra”, amely az optikai lencserendszerek fénygyűjtő képességének egység nélküli mérőszáma.



## Nanoimprinting módszer

A topográfiai mesterforma  
 - optikai-,  
 - elektron-,  
 - vagy ionsugaras litográfiával  
 előállítva, majd polimer rétegbe  
 préselve ( $T > T_g$ ).

Mintázat: 10 nm-es.

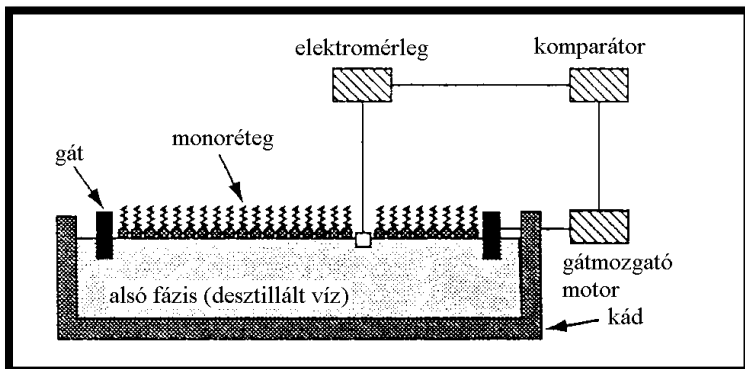
## Elektron litográfia az önrendezőző monorétegen

50 nm periódusú rácsot vizsgáltak AFM-mel, oktadecil-klórszilán SAM épült  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  hordozóra.

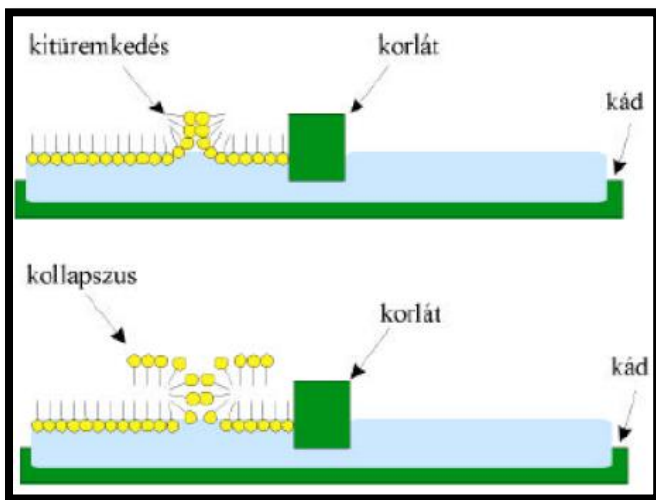
Az  $e^-$  expozíció után  $\text{SiO}_2$  maratás:  $\text{NH}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (6:1:4) elegyével, illetve Si marás: KOH 0,1M-os oldatával.

A részletes mechanizmus nem ismert, de XPS (röntgen fotoelektron spektroszkópia) és nedvesedési mérések szerint az exponált régióban grafityszerű szén látszik, azaz a SAM részlegesen elbomlott, és kereszt kötéses védőréteggé alakult. Ez a különbség elegendő a szelektív nedves maratáshoz. (Felbontás: 20 nm.)

## A Langmuir-Blodgett filmek előállítása, szerkezeti jellemzői és alkalmazásuk



Irving Langmuir mutatott rá elsőként arra, hogy a monorétegek a levegő-folyadék fázishatárról szilárd hordozóra vihetők át további tanulmányozás céljából. Katherine Blodgett-tel közösen megmutatták, hogy több monoréteget is fel lehet vinni ugyanarra a hordozóra, amelyek így tetszőleges vastagságú, többrétegű filmet alkotnak. Ezeket a tetszőleges vastagságú, szilárd hordozóra felvitt rétegeket hívjuk Langmuir-Blodgett filmeknek.

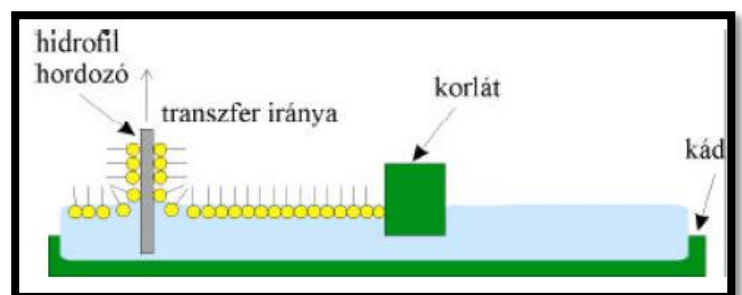
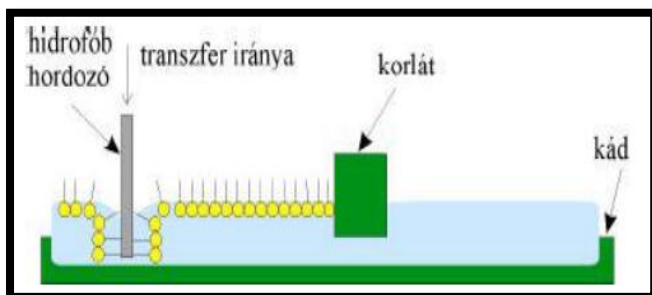


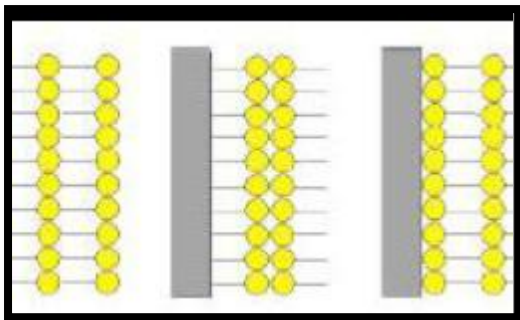
### LB-technika:

Filmlift alkalmazásával a rétegre való felvitel sebessége és a mozgás iránya változtatható. Az oldat felületi feszültségét Wilhelmy-lemezes tenziométerrel méri, konstans oldalnyomás ( $\gamma_0 - \gamma$ ), a felületi feszültség-mérő vezérli a gát mozgását. Célnyomás megállapítása az izoterma alapján történik.

A 60-as években Kuhn és Möbius zsírsavakhoz kötött festékmolekulák UV fluoreszcenciáját és kioltását vizsgálva rámutatott az LB-technikának a szupermolekuláris struktúrák létrehozásában rejlő lehetőségekre.

A szilárd felületre való átvitelrel több száz réteg építhető egymásra különböző összetételű filmekből. Többréteges kádak, vízfelszín alatti manipulációk, Langmuir-Schaefer technika, mozgó oldalfalú kádak stb. lehet még jellemző.





Rétegtípusok az egymást követő rétegek orientációja szerint (x, y, z).

**Korszerű vizsgálati lehetőségek:** IR; felületi L/V, S/V; UV spektroszkópia; XPS; neutron és röntgen-szórás; SPM; pozitron annihiláció; fluoreszcencia mérések; QCM (kvarckristály egyensúly).

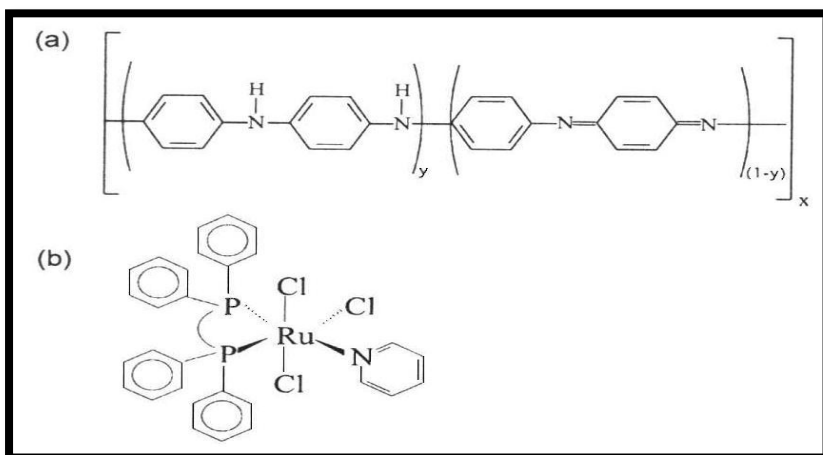
**Anyagok, molekulák nagy változatossága, tetszőleges hordozó:** befolyásolható a rétegvastagság, szerkezet, a molekulák orientációja, keverékfilmekben a fázisszeparáció, stabilitás, előállítási és alkalmazási körülmények.

Alkalmazások: antireflexiós és korrózióálló bevonat, kenőréteg, optikai tárolás, nemlineáris optika, vezető polimer filmek, hullámvezetők, biológiai membrán, szenzorok.

*Pl.:* tetraciano-p-quinodimetán, az azobenzol csoport reverzibilis fotoizomerizációja vezető/félvezető - váltást eredményez a filmben.

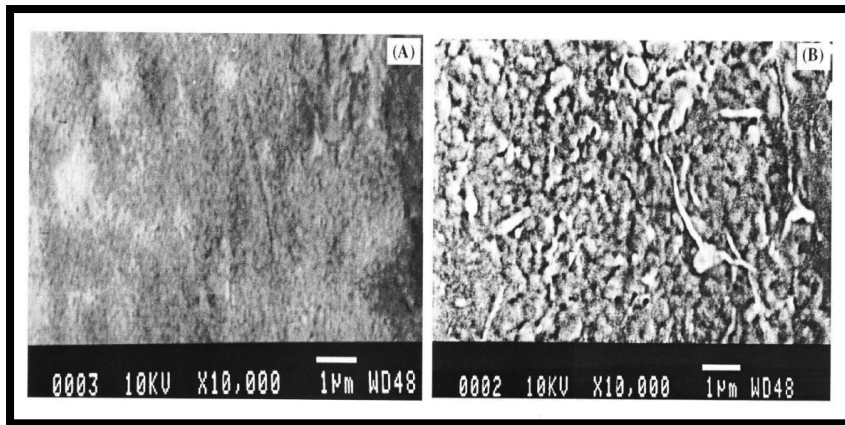
### LB-filmek alkalmazása:

*Ízérezelő szenzor*



Polianilin (PANi) és ruténium komplex (Rupy).

## Amperometriás bioszenzor



30 réteges LB-film a vezető polimer és sztearinsav keverékből, valamint a rétegbe épült galaktóoxidáz molekulákkal.

### Előnyök:

- egyszerű technika,
- szabályozható tulajdonságok: összetétel, filmvastagság, molekulák és rétegek közötti távolság,
- összetett rendszerek, funkcionális filmek,
- változatos anyagok,
- kis anyagigény.

### Hátrányok:

- kisebb adhézions stabilitás,
- méret- és alak korlát.

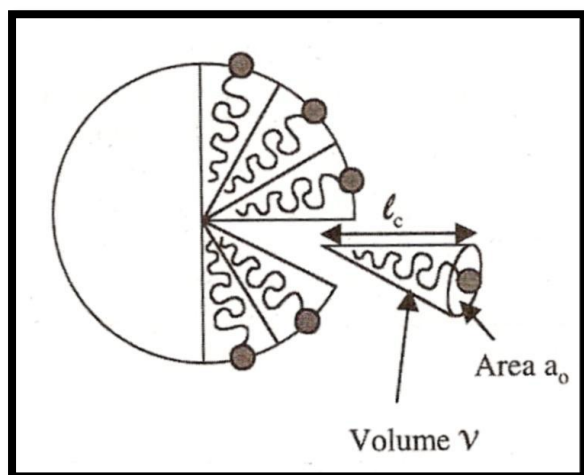
## Nanoszerkezetű anyagok előállítása – alulról való építkezés – asszociáció és fázisszeparáció alkalmazása

Az alulról való építkezésnél mindig egyedi részecskékből indulunk ki, pl:

- **templát módszer:** felületaktív anyag asszociáció, polimer fázisszeparáció,
- **kolloid kristály:** rendezett részecskehalmozódás,
- **nanoszálakból:** elektrosztatikus fonás, írás kolloid diszperzióval.

(Ezzel szemben a felülről való építkezésnél mindig egy tömbi anyag módosítása történik, pl. maratással, interferencia litográfiával...)

### Templát módszer – amfipatikus molekulák önrendeződése



Az amfipatikus molekula felépítése: elkülönült poláris és apoláris rész.

A felületaktív anyag felépítésből következtethetünk az asszociátum típusára. Israelachvili bevezeti a kritikus illeszkedési paramétert:  $\frac{v}{a_0} * l_c$ .

Pl.: gömbmicella  $< 1/3$ , hengeres micella  $1/2 - 1/3$ , lamella  $1/2 - 1$ , inverz micella  $1 <$ .

A felületaktív anyag koncentrációjától és típusától függően különböző asszociátumok jönnek létre. Bikontinuus (homomorf) a membrán szerkezet, ahol a lipid kettősréteg olyan módon tölti ki a teret, hogy két folytonos vizes fázist választ el egymástól. Ilyen membránszerkezet pl. levelekben is előfordul.

A kritikus illeszkedési paraméter változtatása többféleképpen lehetséges:

- pH-val,
- elektrolit koncentrációval,
- hőmérséklettel,
- adalékanyagokkal.

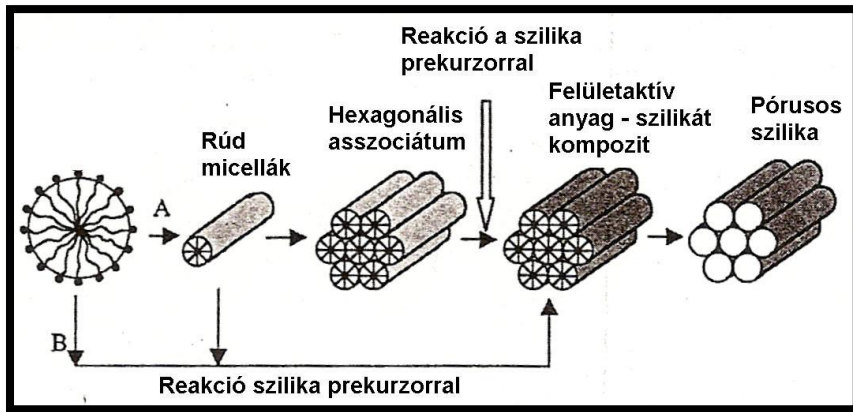
Ezek megfelelő változtatásával a kívánt szerkezetet érhetjük el.

Gyakorlati felhasználások: mosás, tisztítás, gyógyszertranszport, stb.

A felületaktív asszociátumok nanopórusos rendszerek kialakításához templátként, mintaformákként szolgálnak, szerkezetirányítók.

### Igények:

- *adszorbens*: nagy fajlagos felület, stabilitás, regenerálhatóság, könnyű kezelhetőség,
- *elválasztás*: molekulaszűrő, adott pórusméret(eloszlás), szelektivitás,
- *katalizátorhordozó*: nagy felület, hozzáférhetőség,
- *mikro- vagy nanoreaktor, további mintaforma*: pórusméret(eloszlás), pórusszerkezet,
- *optikai eszköz*: pórusszerkezet.



Pl. felületaktív anyag mintaforma: nanopórusos (2-50 nm), fajlagos felület:  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

A rendezett szerkezetnek megfelelően kondenzálódik a szilika vagy alumínium-szilikát (kerámia), ezután a felületaktív anyag hő- vagy kémiai kezeléssel eltávolítható.

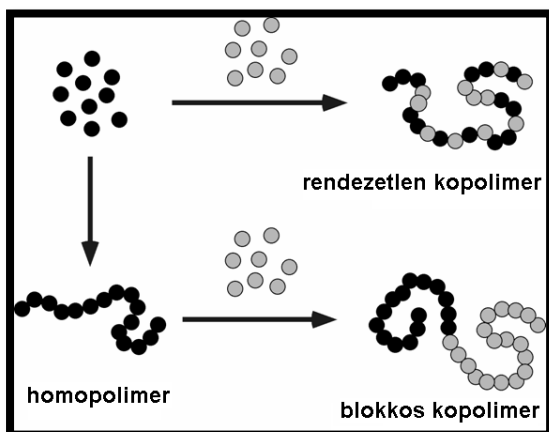
Kölcsönhatás a kationos felületaktív anyag és az oldott szervesen (anionos) prekuzor között.

### Nanopórusos anyagok

Vizes vagy nemvizes fázisban: szilícium-dioxid, mangán-oxid, germánium-szulfid, germánium-szelenid.

*További felhasználás, módosítás:*

- funkcionizálás, aktív helyek beépítése a csatornába, katalizátor (nem csak hordozó)
- korlátozott tér felhasználása: nanoextruder, PE szálak előállítása
- a nanopórusos anyag a templát: feltölthető szénnel, fémekkel (Pt nanotérháló mezopórusos szilika mintaformával)



**Polimerek:** ismétlődő egységekből (monomerekből) kémiai kötéssel felépülő nagymolekulák.  
Szerkezetirányítók a blokk-kopolimerek.

**Önrendeződés:** a különböző blokkok fázisszeparációja nanoméretű szerkezeteket hoz létre (10-100 nm).

A komponensek kémiai minősége és térfogataránya meghatározó. Domének periodikus elrendezésben.

Szerkezetmeghatározás: TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp), SANS/SAXS, AFM.

*Nanopórusos rendszer előállítása az egyik komponens szelektív kioldásával:*

ABA típusú kopolimer: A=szénhidrogén, B=szilikon. A térfogatarány aszimmetrikus. Az A ózon és UV oxidációval kioldható, a B szilícium-oxikarbid kerámiává alakítható.

Kopolimerrel is megvalósítható bikontinuus szerkezet, és ilyen pórusrendszer A pórusméretének széles tartományában változtatható: a nm-től mm-ig terjedhet.

A szabályos doménszerkezet 3D-ben nem nagy kiterjedésű, polidiszperzitás csökkentése (frakcionálással, szintézissel) szükséges.

**Vékony filmként**, a hordozó megválasztásával vagy elektromos térrel, a hordozó mintázásával, **irányítani** lehet a domének elhelyezkedését. A két határfelületi energia (hordozó/polimer, polimer/levegő) is számít. Merőleges doménelhelyezkedést elősegíti: a hordozó passzíválása.

**Irányított fémlerakódás:** nanoszál képzés PS-b-PMMA rétegen,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -en a PMMA laterális hengeres doméneket képez.

Au és Ag a PS-ra, In, Pb, Bi a PMMA-ra rakódik. Ismételt hőkezelés és fém párologtatás: 100%-os szelektivitás.



## Nanoszerkezetű anyagok előállítása – alulról való építkezés – kolloid kristály, kolloid tinta, elektrosztatikus fonás

**Kolloid kristály, mint öntőforma:** monodiszperz részecskék szabályos elrendeződésben, tömör illeszkedéssel.



### Lépések:

1. *Rendezés:* ülepítés, centrifugálás, szűrés, rétegenkénti felvitel, mikroáramlási cella.
2. *Prekurzor bejuttatása:* szol-gél módszer, fém sók lecsapása (pl.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), szárítás, hőkezelés, kémiai reakció, keresztkötés.
3. *Minta eltávolítása:*  $\text{SiO}_2$  esetén HF vagy lúgos oldás, polimer esetén oldószeres extrakció, hőkezelés.

Szabályos, periodikus pórusrendszer (hosszútávú, rendezett porozitás), szabályozható pórusméret, nagy fajlagos felület, jó átjárhatóság (ablakok).

**Alkalmazás:** érzékelők, fotonikus anyagok (ld. később), pigment (közegváltás ~ színváltás).

### Szabályozott alakú polimer nanorészecskék

Monodiszperz polisztirol gömböcskékből egyirányú nyújtással, polimerbe ágyazva, az üvegesedési hőmérséklet felett különböző tengelyarányú ellipszoidok nyerhetők.

*Lehetséges alkalmazás:* fotonikus kristályok, modell rendszerek az ülepedés, aggregáció, térhálóképzés, kristályosodás tanulmányozásához.

*Pl.:* polimer részecskék elektrosztatikus kölcsönhatása – aszimmetrikus töltéeloszlás a deformáció következtében, rendeződés.

### Nanoszerkezetek, írás

Periodikus szerkezet 3D-ben: „közvetlen írás kolloid tintával”.

Maga a tinta tömény kolloid diszperzió monodiszperz összetétellel, pl. polielektrolitok (40%-os PAA (poliakrilsav) és PEI poli(etilén-imin)) vizes oldata.

*Meghatározó tényezők:* pH, elektromos kölcsönhatás, reológiai tulajdonságok, nyírási fázisátmenet, gélesedés, tapadás, szövési lehetőség.

*Önhordó szerkezet:* oxidok, fémek.

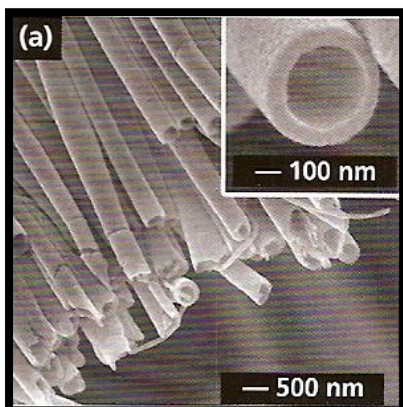
A mozgató asztal folyamatos tintaszálat biztosít, a 3D szerkezet rétegenként építkezik egy vagy több fonófej segítségével, a kicsapószerbe vezetve megszilárdul. A rendezettség hosszú távú, kevés hibával.

**Alkalmazás:** érzékelők, szövetépítő váz, fotonikus anyagok.

Sebesség: 1-10 mm/s

Méret: 200  $\mu\text{m}$ -200 nm

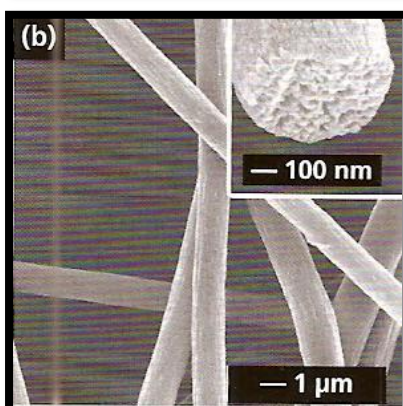
**Elektrosztatikus fonás:** szálképzés elektromos térben.



Nanoméretű szál > 100 polimerből, kerámiából, fémből. Nagy fajlagos felület jellemzi őket.

A képen  $\text{TiO}_2$  csövek láthatók.

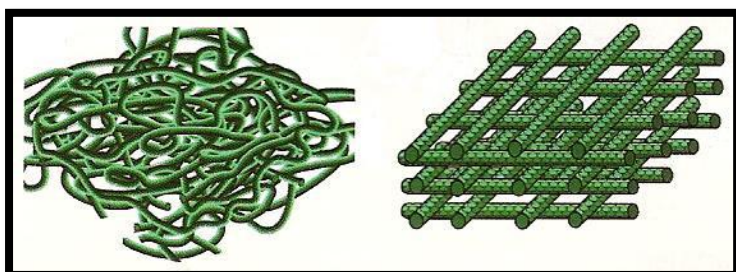
Fonófej: két koaxiális (azonos tengelyű) kapilláris, belsőben olaj, külsőben PVP (poli(vinil-pirrolidin)) vizes oldata és  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ .



Ezen a képen pedig PS pórusos szálak láthatók.

Folyékony nitrogénbe vezetik a sugarat, pórusos lesz a szál.

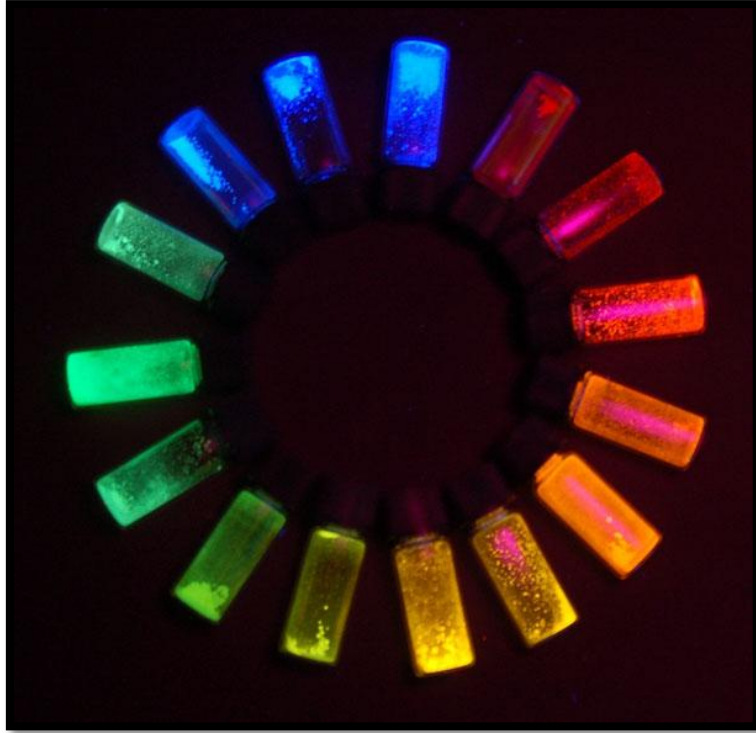
Szabályozott körülmények: térerő, sebesség, hőmérséklet, páratartalom, viszkoelaszticitás, polaritás, felületi feszültség, polimer molekulatömeg, elektromos vezetőképesség.



Az elektromos terelés hatása a másodlagos szerkezetre.

**Orvos biológiai alkalmazás:** szövegtámasz, ér pótló anyag, mesterséges bőr, izom.

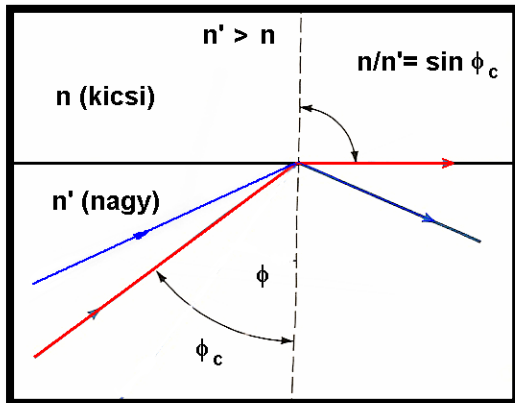
## OPTIKAI TULAJDONSÁGOK



# Optikai tulajdonságok. Az optikai szál felépítése és egy előállítási módja

## Optikai tulajdonságok

### Fénytörés



A fénytörés törvényei a következők:

1. A beeső fénysugár, a beesési merőleges és a megtört fénysugár egy síkban van.
2. A merőlegesen beeső fénysugár nem törik meg.
3. A beesési szög szinuszának és a törési szög szinuszának hányadosa a két közegre jellemző állandó. Ez a Snellius–Descartes-törvény, mely a teljes visszaverődés határszögének esetében a közeg törésmutatóját adja.

### Fényvisszaverődés

A tükrözéses és diffúz reflexió a felület morfológiájától, érdességétől is függ.  $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ .

### Fényelnyelés

A műanyagok közül átlátszóak, víztiszták: polisztirol, poli(metil-metakrilát), polikarbonát. A félvezetők (Si, Ge, GaAs) kis energiájú sugárzásra átlátszóak, elnyelés kezdete a tiltott sáv energiája.

Áttetsző az anyag, ha mikroheterogenitás van benne, melynek mérete összemérhető a fény hullámhosszával. Szelektív elnyelés esetén az anyag színes lesz (komplementre).

*Lumineszcencia:* elnyelés után emisszió nagyobb hullámhosszon.

*Katódlumineszcencia:* a jelenség az elektronmikroszkópnál, katódsugár oszcilloszkópnál, színes televíziónál jelenik meg. Acél maszk résekkel, szkennelés: 30/s, 16 ezer sor, 0,25 mm széles fényemittáló foltok.

*Színek:*

- vörös:  $Y_2O_2S$ , Eu,
- zöld:  $(Zn, Cd)S$ ,  $Cu^+$  akceptor,
- kék:  $ZnS$ ,  $Ag^+$  akceptor,  $Cl^-$  donor.

## Optikai szál

*Információtovábbítás:* transzmitter, a félvezető a lézer elektromos jelét fényjellé alakítja, fénytovábbítás az optikai szálon, érkezés a fotodiódáig, ami a fényjelet visszaalakítja elektromos jellé. Nagy sebesség jellemzi, a hullámhossz: 1,3  $\mu m$ .

*Fénytovábbítás:* nagyobb törésmutatójú mag, kisebb törésmutatójú burkolat, teljes visszaverődés.

**Előállítás:**

MCVD módszerrel: a cső óvatos olvasztása után a felületi feszültség által szálhúzás 125  $\mu\text{m}$ -re. Polimer borítás (60  $\mu\text{m}$ ), ami megvédi a felületét. A leválasztás ismételve, a törésmutató profil a gőz összetételével szabályozható:  $\text{GeO}_2$  növeli, F csökkenti a törésmutatót. A szennyeződés növeli a veszteséget.

Preform rúdból húzással: magas hőmérsékleten olvasztás, húzás 10 emelet magas toronyban,  $v = 10\text{-}20$  m/s.

**Elektrokróm üveg:** színváltozás elektromos feszültség hatására.  
5 rétegű rendszer: 2 transzparens elektród (ITO: indium-ón-oxid), elektrokróm anyag, iontároló réteg, ionátvivő réteg.

Feszültség hatására Li ionok hatolnak be a volfram-oxid perovszkit szerkezetébe, melynek hatására részleges volfram redukció következik be. Ez  $e^-$  vezetést indukál, fémes jelleg és mély szín alakul ki. Visszaalakulás transzparenssé: ellentétes feszültség hatására.

*Pl.* Öntisztító bevonat szélvédőre, épületüvegre, a  $\text{TiO}_2$  a lebomlás katalizátora (jó áteresztőképessége van a látható tartományban).

## A fotonikus anyagok, szerkezetük, előállításuk

**Fotonikus kristályok:** különböző törésmutatójú anyagokból készített periodikus szerkezetek. Az elektromágneses hullámok haladását befolyásoló tiltott sáv jelenléte a fotonikus szerkezetben bizonyos frekvenciatartományban blokkolja vagy szűri a fotonok terjedését, így a tér 1, 2, vagy 3 irányában bezárni, szabályozni lehet a fotonokat. Az optikai tulajdonságok a törésmutató különbségtől és a periodicitástól függenek.

**Alkalmazás:** LED, félvezető lézer dióda, hullámvezető, dielektromos tükör, gátolni vagy stimulálni lehet a spontán emissziót.

Fotonikus anyagok a természetben: pl. lepkeszárny, opál. Szerkezeti variációk, amik a lepkeszárny színeit adják: barázdák, pórusok, lamellák stb., amiknek köszönhető reflexió, diffrakció, fényszórás.

### Előállításuk:

A különböző dimenziókban:

- 1D: rétegelés,
- 2D: szelektív maratás,
- 3D: farakás-rács ( $\Delta n=1,9$ ).

Rétegenkénti kialakítás (LbL): feltöltés / simítás / leválasztás / mintázás.

### **Mikrolitográfia**

Mikrostruktúra: 100-300 nm.

Lézersugarak interferenciája okozza a mintázatot a fényintenzitásban.

Holográfiás mintázatképzés 4 koherens lézersugárral, polimerizáció a fotorezisztben, a nem exponált rész szelektíven eltávolítható.

Hátrány: lassú, fotoérzékeny polimer szükséges,  $\Delta n$  kicsi, feltöltés szervesetlen félvezetővel.

Bonyolultabb mintázat készítése több lézerrel, többszörös expozícióval lehetséges.

Pl. két lézerrel, sávok egymástól  $\left(\frac{\lambda}{2n}\right) * \sin \frac{\theta}{2}$  távolságra vannak, diffrakciós rács, antireflexiós bevonat.

## Önrendeződés

Termodinamikai egyensúly, nagyobb rendezettség jellemzi őket.

- Monodiszperz polisztirol latex részecskék rendezett szerkezete, szabályozott felületi töltés. Nagy doménméret, jól definiált szerkezettel.

- Kristályos szerkezet aszimmetrikus részecskékből, tiltott sáv kialakulása kisebb  $\Delta n$ -nél lehetséges.

- „Inverz opálok”, pl. polisztirol gyöngy körül metakrilát UV-polimerizációja, ezután a PS toluollal szelektíven kioldható.

Az opállal szemben itt teljes a tiltott sáv!

## Reszponzív rendszerek

A környezetre érzékeny polimerek, konformáció-átmenet egy kritikus hőmérsékleten.

Hibrid, hőérzékeny nanoszerkezet: monodiszperz PS részecskék rendezett szerkezete, kolloid kristály pNIPAM oldatban, UV- polimerizáció. A térhálósítás rögzíti a PS nanorészecskék által alkotott rácsszerkezetet.

Periodicitás jellemzi a szerkezetet, így Bragg-diffrakcióval mérhető (hullámhossz-eltolódás, szín).

*Változás a rácsállandóban:* duzzadás – összehúzódás, hőmérséklet, szelektíven kötődő ionok, enzimreakció (glükóz szenzor), elektromos tér, mechanikai hatás  
Felhasználás pl.: érzékelők koncentrációmérésre.

## MÁGNESES ÉS ELEKTROMOS TULAJDONSÁGOK





## Mágneses tulajdonságok, az anyagok csoportosítása mágneses tulajdonságuk alapján. A ferromágnesség

Anyagtípusok a mágneses viselkedés szerint (a mágneses dipólusok és a mágneses tér kölcsönhatása alapján):

**Diamágneses:** nincs indukált mágneses momentuma.

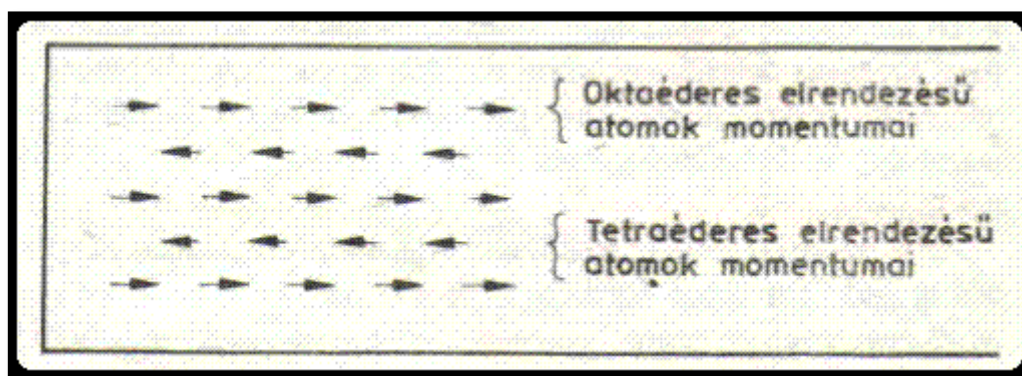
A mágnesesség egy formája, amely csak külső mágneses tér hatására jelentkezik. Ez általában egy gyenge hatás, de a szupravezetők erős hatást produkálnak (tökéletes diamágnesek).

A diamágneses anyagok jellegzetes tulajdonsága, hogy bennük a spin- és a pályamomentum semlegesítik egymást, ezért normális állapotukban nincs kifelé irányuló mágneses momentumuk. Lenz törvénye értelmében csak külső tér hatására alakul ki egy azzal ellentétes irányú eredő mágneses mező. A diamágneses anyagok relatív permeabilitása 1-nél kisebb, de 1-hez nagyon közeli érték, a szuszceptibilitása pedig negatív.

**Paramágneses:** egymástól független atomi dipólusok, amiket a mágneses tér orientál, revezibilis (Al, Cr, Mo, Ti,  $\gamma$ -Fe ausztenit). Csak a külső tér hatására rendeződnek a bennük egyébként jelen lévő páratlan spinű atomok.

**Ferrimágneses:** különböző ionok, különböző erősségű dipólusok.

A ferrimágneses anyagokban a nagyméretű oxigén foglalja el a térfogat jelentős részét, és megakadályozza a fématomok érintkezését, szabad elektronok keletkezését a kristályrácsban. Az oxigénatomok arra törekszenek, hogy mágneses momentumaik ellentétesen, egymással párhuzamosan irányítottak legyenek. Mégis kialakul eredő momentum, mert - amint azt az ábra mutatja - az ellenpárhuzamos momentumok különböző nagyságúak.



A fématomok egyharmada tetraéder alakzatú, kétharmada pedig oktaéder alakzatú. A tetraéderezes, oktaéderezes atomok momentumai ellenpárhuzamos irányításúak, ezért az eredő mágneses polarizáció lényegesen kisebb, mint pl. a vas esetében.

A ferrimágnesség egy speciális esete az anti-ferromágnesség, amikor az ellenpárhuzamos mágneses momentumok nagysága azonos, és így semlegesítik egymást.

**Ferromágneses:** elemi dipólusok kölcsönhatása, erősítés, doménekben egyirányú orientáció, a H-B összefüggés eltérő, maradó mágnesség.

A ferromágnesek külső mágneses tér hiányában is permanens mágnesként viselkednek, illetve kölcsönhatnak a mágneses mezővel.

Ilyen anyagok pl. a ferritek vagy kerámiamágnesek. Ezen anyagok a  $MO_nFe_2O_3$  képlettel adhatók meg, ahol M fémion, n pedig egy (egész) szám.

**$\mu$ = permeabilitás:** A szilárd testeknél, gázoknál és folyadékoknál áteresztőképességet jelent, azaz, hogy a test mennyire „ereszti át” mágnességet. A gerjesztés, majd a mágneses térerősség hatására kialakuló mágneses indukció függ a térben lévő anyagoktól.

A mágneses permeabilitás az az anyagra jellemző mennyiség, amely a  $B$  mágneses indukció és a  $H$  mágneses térerősség arányát adja meg:  $\mu=B/H$ .

A mágneses permeabilitás emellett két tagra bontható fel:  $\mu=\mu_0*\mu_r$

Az első tag a vákuum permeabilitása,  $\mu_0=4\pi*10^{-7} V*s*A^{-1}*m^{-1}$ .

A relatív permeabilitás dimenzió nélküli szám, amely megmutatja, hogy a mágneses indukció hányszor lesz nagyobb, ha a teret vákuum helyett valamilyen anyag tölti ki.

**$\chi_v$ = szuszceptibilitás:** Egy anyag mágneses szuszceptibilitása megmutatja, hogy az anyagra ható mágneses tér milyen mértékben mágnesezi azt át, azaz  $\chi_v= M/H$ .

Összefüggése a permeabilitással:  $\mu=\mu_0*(1+\chi_v)$

**$H$ = térerő:** a térvektor nagysága egy pontban, amelyben a  $v$  sebességgel mozgó  $q$  töltésre  $F$  erőt fejt ki. [ $F = q (v \times \mu * H)$ ]. Mértékegysége:  $A*m^{-1}$

**$B$ = mágneses indukció:** Ez egy elektromágneses kölcsönhatás, melynek során egy vezetőben elektromos feszültség keletkezik.

Ha egy vezetőt valamilyen indukciós vonalak, mágneses erővonalak keresztezik, és ezek megváltoznak, akkor a vezetőben a változás hatására feszültség indukálódik (Faraday indukciós törvénye).

Az indukált feszültség nagysága:  $U_i = B * l * v$  ahol  $l$  a vezető hatásos hossza  $v$  a mozgás sebessége. Mértékegysége: T.

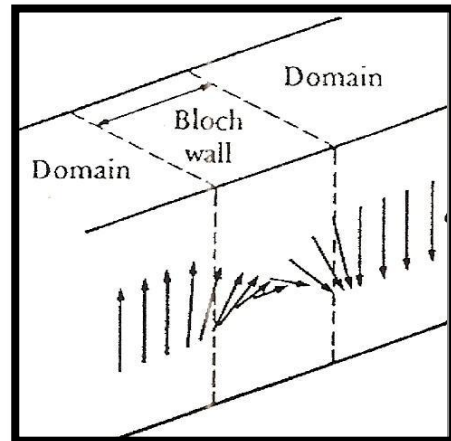
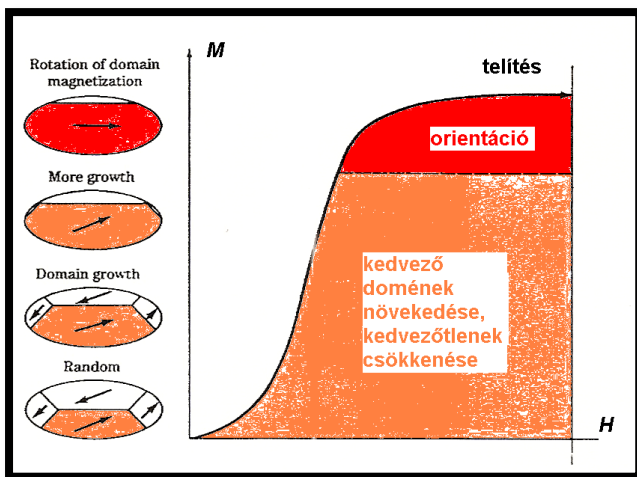
Ha a  $B$  indukciójú mágneses mezőben  $N$  menetszámú tekercset mozgatunk, akkor az indukált feszültség:  $U_i = N * B * l * v$ .

A végtelen hosszú, egyenes vezető körül a mágneses indukció nagysága egyenesen arányos a vezetőben folyó áram erősségével ( $I$ ), és fordítottan arányos a vezetőtől mért távolsággal

$$(R): B = \frac{\mu_0 * I}{2\pi * R}$$

**$M$ = mágnesezettség:** az egységnyi térfogatban indukált mágneses momentumok összege. Mértékegysége:  $A*m^{-1}$ .

## Ferromágnesség



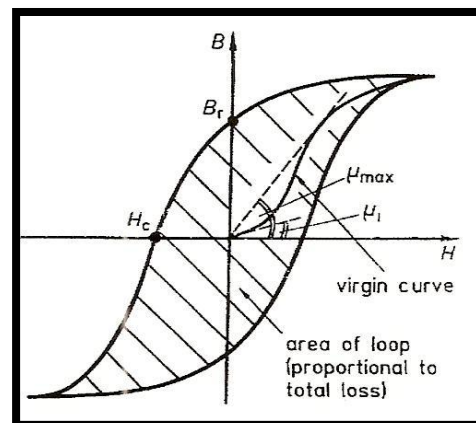
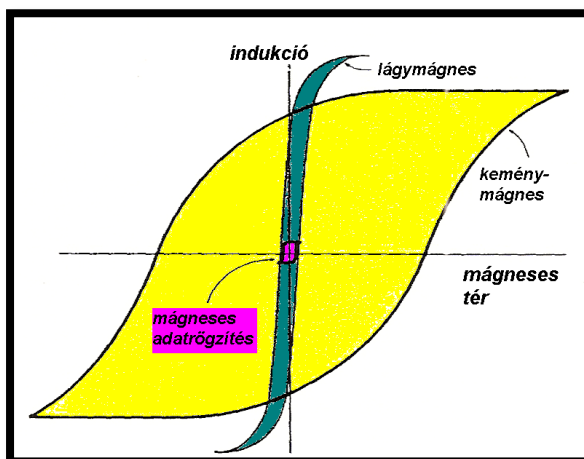
Ferromágneses anyagok mikroszerkezete: kristályszemcséken belül domének.

Doménméret: 50-100  $\mu\text{m}$ , falvastagság: 0,1  $\mu\text{m}$ .

Mágnesezés során, a növekvő  $H$ -val egyes domének növekednek, nagyobb  $H$ -nál orientálódnak, majd  $M$  telítésbe megy.

**Hőmérsékletfüggés:** Az ún. Curie hőmérséklet felett a ferromágneses anyagok paramágnesesek lesznek.

Pl.  $T_c$ : Fe: 770  $^{\circ}\text{C}$ , Ni: 358  $^{\circ}\text{C}$ , Gd: 16  $^{\circ}\text{C}$ .



Kezdő permeabilitás:  $\mu_i$ , maximális permeabilitás:  $\mu_{\text{max}}$ , telítési indukció:  $B_s$ , remanencia (maradék) indukció:  $B_r$ , koercitív (kényszerítő) tér:  $H_c$ , hiszterézishurok: veszteség.

Mitől függenek?  $B_s$ : összetétel,  $\mu$  és  $H_c$  : előállítási körülmények, utókezelés, hiszterézisgörbe alakja: kristály anizotrópia (mágnesezettség irányfüggése), kicserélődési energia (dipólus kölcsönhatás).

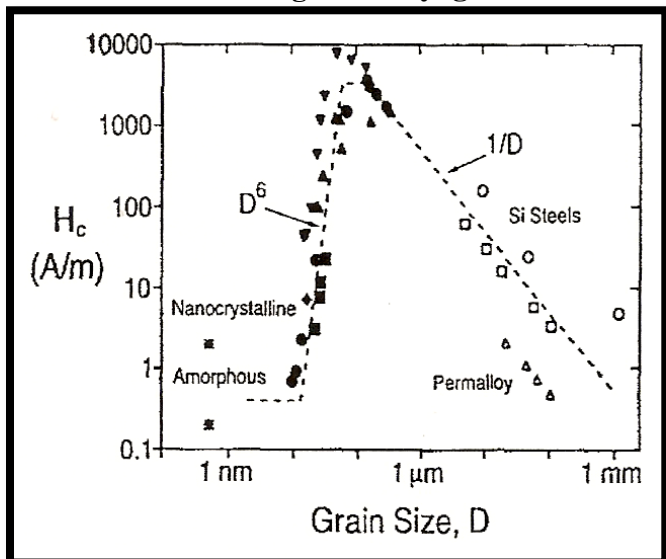
*Lágymágnes*:  $H_c$  kicsi,  $B_s$  nagy, nagy permeabilitás, az átmágnesezési veszteség kicsi.

*Mágneses adatrögzítéshez*: négyszög alakú hiszterézisgörbe, kis  $H_c$ .

*Keménymágnes*: nagy  $H_c$ , nagy  $B_s$ , az átmágnesezéshez nagy energiát kell befektetni.

## A ferromágneses anyagok típusai, jellemzésük

Ferromágneses anyagok



*Lágyvas:* hiszterézis, nagy elektromos vezetés.

*Fe-Si ötvözet:* általában 2-3 m/m% Si, trafólemezek gyártására, 0,2 mm-es vastagság. 4 m/m% felett rideg. A 6-7 m/m%-os már 0,1 mm-nél vékonyabb, gyorshengereléssel készül.

*Fe-Ni ötvözet:*  $B_s$  kisebb, de a permeabilitás nagy.

*Fémüveg:* izotróp, nincs kristály anizotrópia, az összetétel változó.

*Nanokompozit:* fémüveg részleges átkristályosításával.

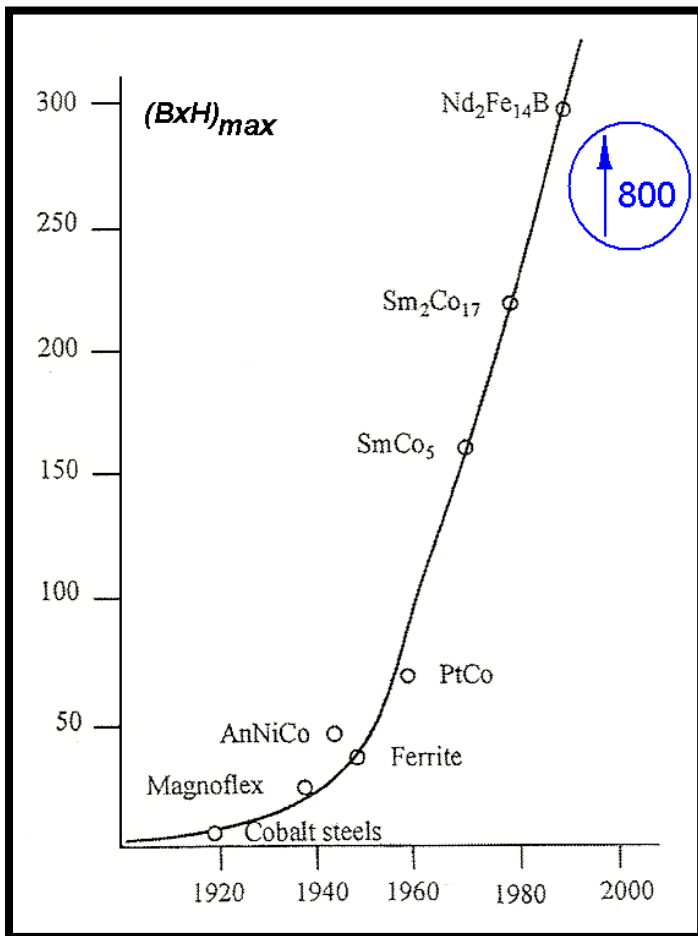
*Pl.:* FINEMET: Fe-Si-B-Nb-Cu (FeSi), NANOPERM: Fe-Zn-B-Cu (Fe), HIPERM: Fe-Co-Zr-B-Cu (FeCo).

Az **átmágnesezési veszteség** csökkenthető a

- vezetőképesség csökkentésével – ellenállás növelése ötvözéssel,
- a kristály anizotrópia csökkentésével – köbös rács: Fe, Ni, fémüvegek,
- szemcseméret csökkentésével – 100 nm alatt  $H_c \sim D^6$ ,
- hibahelyek csökkentésével – hőkezelés.

Lágymágneses anyagok	Hiszterézis veszteség ( $J \cdot m^{-3}$ )	Szuszeptibilitás
Fe	500	250
Fe-Si 4%	100	500
Fe55% - Ni45%	120	2700
Ni79% - Fe15% - Mo5% - Mn0,5%	2	10000
Ni75%- Fe18% - Cu5% - Cr2%	20	30000

Mágneses adatrögzítés: információ tárolás videoszalagokon, floppy lemezeken, merevlemezeken. Egy szemcse kb. megfelel egy doménnek.  
 Pl. Ritkaföldfém boridok, nitridek:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{NC})_3$

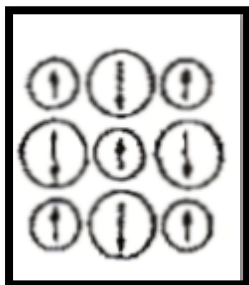


**Keménymágneses anyagok:** nagy  $H$  szükséges a telítéshez, permanens mágnes.

A mikroszerkezetükben kiválások jelenek meg, amik a doménmozgást akadályozzák, kristály anizotrópia lép fel.

Felhasználásuk motorokban, kapcsolókban, pl. Sm-Co, Fe-Nd-B.

## Ferrimágneses anyagok, szuperparamágnesség, óriás magnetorezisztencia



**Ferrimágneses anyagok:** van permanens mágneses momentum, nagy mágneses szuszceptibilitás, elektromos szigetelés. Hasonló a ferromágneses anyaghoz, de kisebb a telítés.

**Kerámiák - ferritek :** M(II) és M(III) oxidok, köbös ráccsal:  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , azaz spinel és inverz spinel szerkezetek.

A mágnesezhetőség maximuma  $2 \text{ MeO} : 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ -nál van.

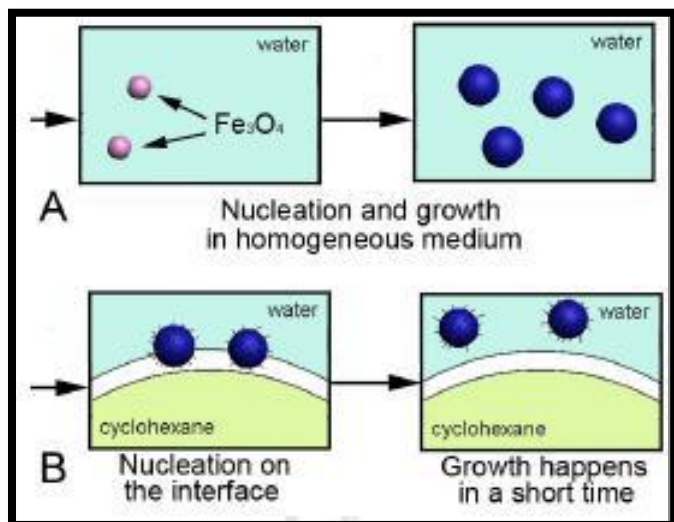
*Gyártás:* porított oxidos komponensek zsugorítása 1000-1450 °C-on.

*Adattárolás:* inert polimer hordozón ferrit por.

### Szuperparamágnesség

*Mágneses adattárolás:* kemény mágnes kell, nagy stabilitással, nagy koercitív erővel. A jel/zaj arány akkor jó, ha a szemcseméret kicsi, így jelentős lesz a hőmozgás és gyengül a domének orientációja.

Megjelenik a(z itt előnytelen) szuperparamágnesség.

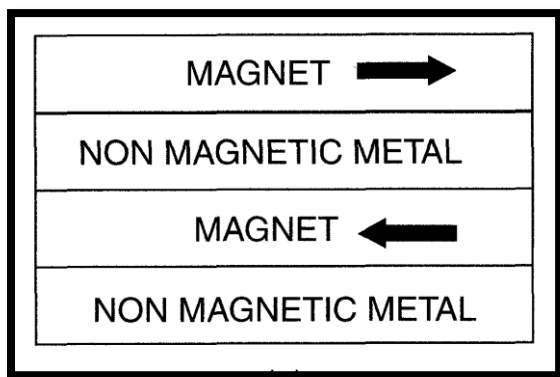


Ilyen szuperparamágneses nanorészecskék kellene az orvosi alkalmazásokhoz, mert:

- jól mágnesezhetőek kis térrel,
- nem mutatnak maradó mágnesességet.

*Magnetit:*  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , biokompatibilis, kémiaiilag stabil.

Előállítás: lúgos lecsapás polimer stabilizátor mellett, vagy határfelületi lecsapás 25-80 °C-on. Képképző diagnosztikához kontrasztanyag: SPIO (super paramagnetic iron oxide), amelyet a sejterápiában használnak (követhető MRI-vel); helyspecifikus hatóanyag szállítás.



### Óriás magnetorezisztencia

Az elektromos ellenállás nagymértékű változása a külső mágneses tér változásának hatására.

Ferromágneses és nem mágneses anyagokból (pl. CoFe és Cu) előállított réteges szerkezet: 1-3 nm-es tartományban.

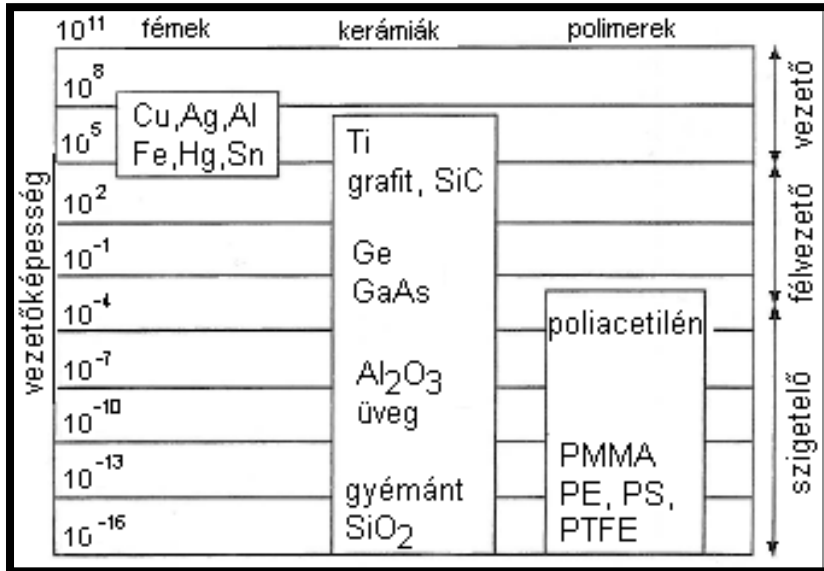
Felhasználása: olvasófejek hard diszk meghajtókban.

A hard diszken mágneses módon tárolt információ olvasása elektromos áram változasként történik. A kicsi mágneses térre való óriási érzékenység lehetővé teszi a mágneses egységek méretcsökkentését a hard diszken.

A jelenség azzal kapcsolatos, hogy a mágnesezettséggel azonos spinű és ellenkező spinű elektronok szóródása nem azonos. A megegyező spinű elektronok kevésbé szóródnak a fém-ferromágnes felületek mentén (spin-szelep).



## Elektromos vezetőképesség, anyagtípusok, a vezetőképesség változása a hőmérséklettel



Az anyagok vezetőképessége (mértékegysége: Ω<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>) összesen 24 nagyságrendet fog át!

Nagy változatosság jellemző, különlegességek: szupravezetés, grafit vezetésének irányfüggése...

Vezetőképességet befolyásolja:

- anyagi minőség,
- összetétel (a szennyezések csökkentik a vezetőképességet),
- kötésrendszer,
- kristályszerkezet,
- hőmérséklet.

### Vezetőképesség felosztása:

- vezetők: vezetési és vegyértéksáv átfed, 1,1 eV, 6-7 eV,
- félvezetők: a vezetési és a vegyértéksáv közötti tiltott sáv keskeny, a hőmérséklettel nő a vezetőképességük, pl. vezető/félvezető polimerek: szerves/polimer elektronika, szenzorok, tranzisztorok...,
- szigetelők: nagy a tiltott sáv, pl. a legtöbb polimer.

### Hőmérsékletfüggés:

- fémek vezetése csökken a növekvő hőmérséklettel, ütközés a rációnokkal arányos  $T^{-1}$ -el.
- félvezetők vezetése növekszik a hőmérséklettel, a tiltott sávon átjutó elektronok száma növekszik:  $e^{-E_g/2kT}$ .

Pl.: Si dópolása a III. vagy V. oszlop elemeivel:

- Al, Ga: p-típusú félvezetők,
- P, As: n-típusú félvezetők.

## Félvezetők és félvezető eszközök

A szilícium a legjobban tanulmányozott félvezető anyag, gyártása: 20000 tonna/év.  
Az első félvezetők:  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  (1939).

Szükséges a tisztaság és a hibátlanság precíz kontrollálása, egykristálynövesztés.  
Ezt zónaolvasztásos technikával és gázfázisú eljárással lehet elérni, egy nagy lap keletkezik,  $d=30$  cm.

Az első tranzisztor 1948-ban készült, a mai mikroprocesszor (funkcionális integrált áramkör) már 11 millió tranzisztort tartalmaz!

*Moore-törvény:* G. Moore (az Intel 1965ös társalapítója) mondta, hogy „egy chipen a tranzisztorok száma kétévenként megduplázódik”.

Elektronmigráció zajlik a fémekben, pl. Al cseréje Cu-re: lassan diffundál és jobb vezető lesz.

Ötvözéssel, a mikroszerkezet szabályozásával, a kristályszemcse alakjával, méretével, orientációjával, textúrájával javítható a vezetés.

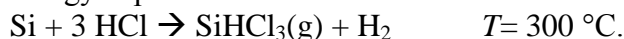
Ennek viszont vannak korlátai: mintázatképzés, 3D.

Alkalmazás: áramköri elemek, dióda, tranzisztor, LED, lézer, napelem, fotodetektorok stb.

### Nagytisztaságú Si előállítása:

$\text{SiO}_2$  magas hőmérsékletű redukciója szénnel, metallurgiai tisztaságú Si (96-99%).

Az így kapott szilícium oldása:



Ezután a  $\text{SiHCl}_3$ -ot  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ -on elbontják: tiszta Si, de polikristályos.

Zónaolvasztásos technika: egykristály lemezek, 9 9-es, elektronikai tisztaság.

*Felhasználás:* integrált áramkör kialakítása tiszta térben (szellőzés, felületek, ruházat, porszemkoncentráció...).

### Planáris tranzisztor

A tranzisztor kémiai elterő adalékolású rétegekből álló félvezető eszköz, amelynek jellemző felhasználásai az elektromos jelerősítés, jelek ki-be kapcsolása, feszültségstabilizálás vagy jelmoduláció.

**P-n határfelület:** ezt hívjuk diódának. N-típusú Si-ra növesztett p-típusú Si réteg.

Az n-re kapcsolt negatív feszültség növeli az áramot. Feszültségtől, polaritástól függően nagy vagy kis áram, egyenirányító.

**N-p-n határréteg:** ezt hívjuk bipoláris tranzisztornak.

Három kivezetésű elektronikai alkatrész. A bipoláris név onnan ered, hogy két, elektromosan szétválasztott (vagyis polarizált) réteggel rendelkezik (P-N és N-P). Működése során mindkét típusú töltéshordozó, az elektronok és lyukak is szerepet játszanak. Erősítőekben, szabályzó és kapcsoló áramkörökben használják.

Egy félvezető egykristályban kialakított három, eltérően arányolt tartományból áll. Az NPN-tranzisztor esetén két N-típusú tartomány között egy vékony P-típusú réteg van, PNP-tranzisztor esetén pedig két P-típusú réteg közé kerül egy vékony N-típusú tartomány.

A két szélső réteget kollektornak (C), illetve emitternek (E) nevezik, a középső réteget bázisnak (B) hívják. A félvezető rétegek két (egymással szembe fordított) p-n átmenetet alkotnak, ezeket emitter- ill. kollektordiódának nevezik. Minden réteg kivezetéssel van ellátva. A bázis jóval vékonyabb, mint a másik két réteg. A tranzisztor három rétege sokszor a félvezető kristálynak csak a felső, vékony rétegét foglalja el. A kristály alsó része mechanikusan tartja a rétegeket.

A félvezető kristály kialakítása nem szimmetrikus, ezért a kollektor és az emitter kivezetés nem cserélhető fel.

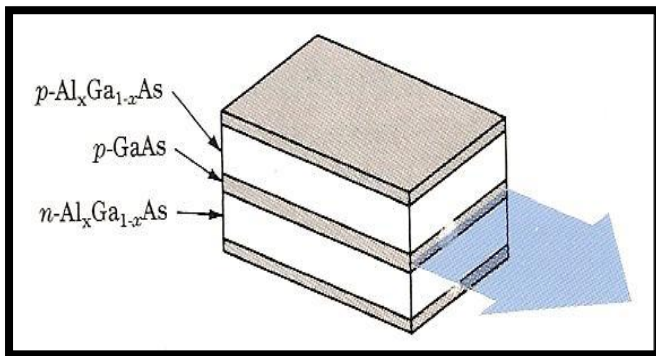
**Előállítás:** kb. 20 ionimplantációs, diffúziós, litográfiai, párologtatási, maratási lépéssel, „szennyezők” helyi és szabályozott bevitele.

**MOSFET** (metal oxide semiconductor field effect transistor, azaz fém-oxid félvezető térvezérlésű tranzisztor): félvezető fémoxid, csatornahossz: 15 nm, vastagság: 1,2 nm. Jó szigetelő, alagúteffektus léphet fel. Térbeli elrendeződés fontos! SiO<sub>2</sub>-nál jobb szigetelő pl.: HfO<sub>2</sub>, nagy dielektromos állandóval rendelkezik.

Térvezérlésű tranzisztor: három része a forrás, nyelő, kapu.

A p-réteg felett SiO<sub>2</sub> szigetelő, a fölött a kapu: polikristályos Si vagy fém (harmadik kontaktus) .

Ha plusz feszültséget kapcsolunk a kapura, akkor a kapu alatti Si n-típusú lesz, vezető csatorna nyílik a forrás és nyelő között.



### GaAs félvezető lézer

A kristály/levegő határfelület reflektál, elektron-lyuk felhalmozódás (és bezárás) történik a középső rétegben, majd fényemisszió.

### Fotovoltaikus cella, napelem

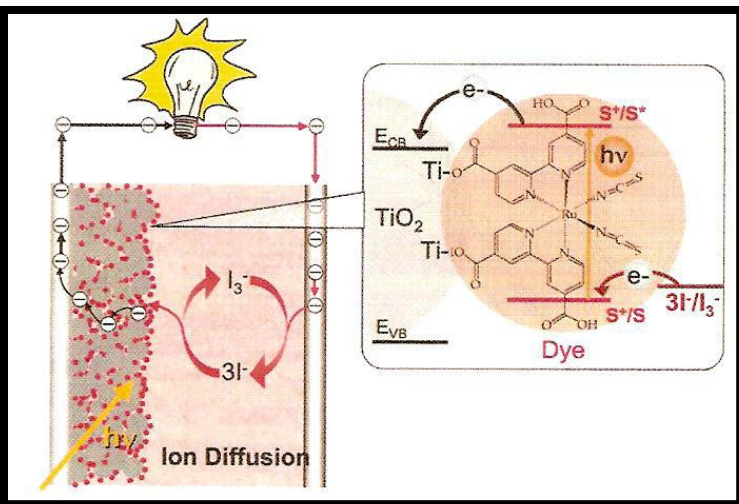
Fény hatására egyenáram keletkezik a vékony Si cellában, p-n átmenet.

Rétegek eltérő összetétellel: a spektrum különböző részeit nyeli el, epitaxiális növesztés.

*Hatásfok:* amorf Si hidrogénnel: 14%, Cu(Ga,In)Se: 17%, réteges, kapcsolt: 34%.

Példák az egyes félvezetők gerjesztési energiájára, illetve az ehhez kapcsolódó spektroszkópiákra:

- p-GaInP:  $E_g = 1,85 \text{ eV} \rightarrow \text{UV-Vis}$ ,
- p-GaAs:  $E_g = 1,42 \text{ eV} \rightarrow \text{NIR}$ ,
- n-Ge:  $E_g = 0,67 \text{ eV} \rightarrow \text{IR}$ .



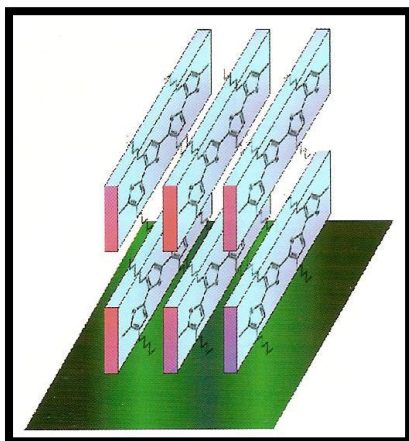
### Színezék-érzékenyített napelem

Fényelnyelés és töltésszállítás: a fénygyűjtő molekula (Ru-komplex) veszi fel a fotont, a nanopórusos  $\text{TiO}_2$  rétegbe kerül az elektron, a színezék regenerálódik.

Más fénygyűjtő: oligopiridin ligandum  $\text{Cu}^{2+}$ -ionnal.

# A molekuláris elektronika. Kerámiák különleges elektromos tulajdonságai

## Molekuláris elektronika



*Moore-törvény* a mikroelektronika fejlődéséről - a miniaturizálás elérte a molekula méretet.

Flexibilis áramkörök készülnek szerves aktív anyagokkal, pl. polihexiltiofén, ami önrendeződő anyag. Hosszútávú  $\pi e^-$  delokalizáció, így félvezető keletkezik, mely dópolással vezetővé tehető.

**Tranzisztor szén nanocsővel:** SWNT (single-walled nanotubes), lehet fémes, vagy félvezető.

Ha rés van az SWNT-ben, szerves molekula kovalens kapcsolása lehetséges, pl. diamin.

*Molekuláris híd:*

- Polianilin – a vezetőképesség pH-függő ,
- Diariletilén – fényérzékeny (konjugált átmenet),
- Terpiridin – fémion érzékelő (komplex, kapcsolat),
- DNS azonosítás: a komplementer és a hibás eltérő vezetőképességű.

## Kerámiák elektromos tulajdonságai

Az elektromos tulajdonságokkal rendelkező kerámiák alkalmazásai: nyomásérzékelő, finom mozgató, gyorsulásmérő, ultrahangos mosó.

**Jellemző tulajdonságok:**

- *Fényintenzitás-függő törésmutató*, pl. LiNb.
- *Feszültségfüggő ellenállás*, pl. ZnO szemcsék között Bi.

- *Piezoelektromosság*: a tulajdonságot mutató kristályok meghatározott tengelyeinek mentén alkalmazott nyomás elektromos töltések megjelenését okozza a kristály felületén.

*Elektrosztrikció*: villamos térbe helyezve a kristályt annak felülete deformálódik, egyik irányba megnyúlik, a másikba összenyomódik.

Ilyen kerámia pl. a PZT, azaz az ólom-cirkónium-titanát intermetallikus vegyület.

(Képlete:  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$   $0 \leq x \leq 1$ ).

- *Piroelektromos viselkedés*

A piroelektromosság egyes anyagok azon tulajdonsága, hogy melegítés illetve hűtés hatására ideiglenesen potenciálkülönbség lép fel kristályukban. Ennek oka, hogy a hőmérséklet változása kismértékben befolyásolja a kristályrácsban lévő atomok helyzetét, és így polarizáció lép fel. A piroelektromosság csak a hőmérséklet változásakor lép fel, ha az új érték konstans marad, a piroelektromos tulajdonság megszűnik.

A PZT mutat piroelektromos tulajdonságot is.

- *Ferroelektromos tulajdonság*:

Ferroelektromosságnak nevezik azt a jelenséget, amikor egyes szigetelőanyagok permanens spontán polarizációval rendelkeznek, azaz külső tér nélkül is kialakulhatnak bennük dipólusok. Ez a tulajdonság azonban reverzibilis – hiszen általában egy nem poláros kristály enyhe deformációjából származtatható.

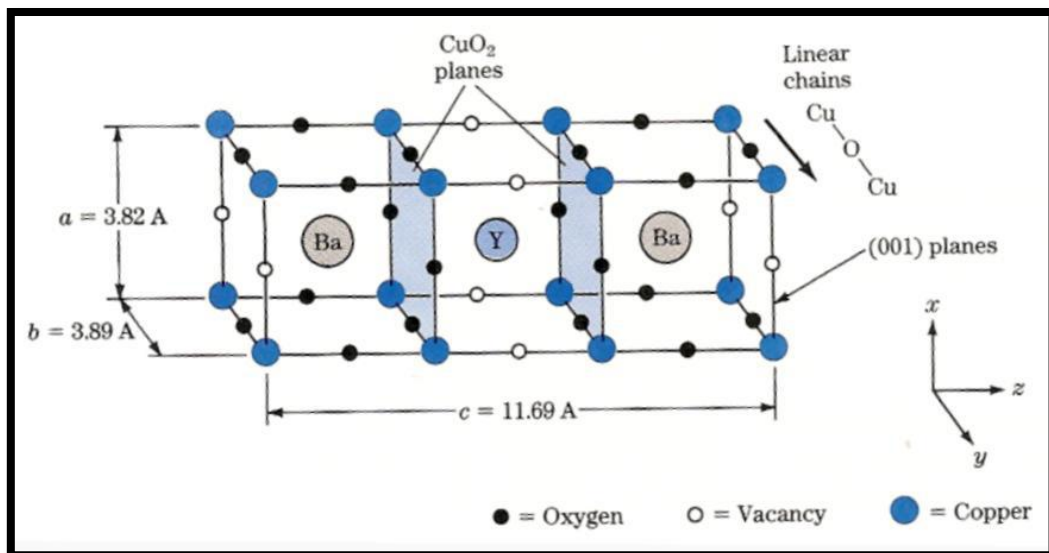
Ilyen anyagok pl. a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  és az elsőként felfedezett  $\text{BaTiO}_3$ .

- *Szupravezetés*:

A szupravezetés azon fizikai jelenség, melynek során egyes ún. szupravezető anyagok nagyon alacsony hőmérsékleten (általában  $-200$  °C alatt) elvesztik elektromos ellenállásukat, valamint kizárják magukból a mágneses mezőt. Ez egy, a kvantummechanika által (közelítőleg) leírható jelenség.

Ilyen anyag pl. a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Szupravezetők átalakulási, kritikus hőmérséklete: $T_c$ (K)					
fémek		intermetallikus vegyületek		kerámiák	
nióbium	9,15	$\text{Nb}_3\text{Ge}$	23,2	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	122
vanádium	5,3	$\text{Nb}_3\text{Sn}$	21	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	90
tantál	4,48	$\text{Nb}_3\text{Al}$	17,5	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$	30
titán	0,39	$\text{NbTi}$	9,5		



A legtöbbet tanulmányozott szupravezető kerámia:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .  
 Perovszkit-szerű kristályszerkezete van, de ebben  $y=9$  lenne. A szupravezetést viszont csak az oxigénhiányos vegyület mutatja!  $\rightarrow 6,4 < y < 7$   
*Jelentősége:* vékonyfilm technológia, nagy sebességű számítógépek.