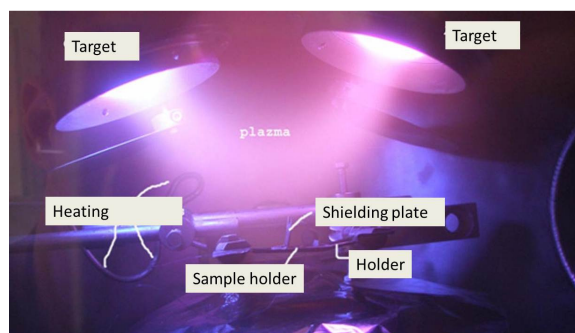


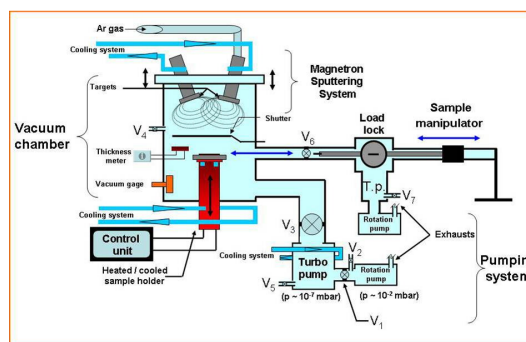
A 3 éves kutatás célja a multifunkcionális szén – titán bevonatok előállítása, szerkezeti, mechanikai és biológiai tulajdonságainak vizsgálata volt.

A téma időszerűségét és fontosságát igazolja, hogy több éve folynak már eredményes nanoszerkezetű anyagokkal foglalkozó kutatások, ugyanakkor a kutatás homlokterébe újabb anyagok kerülnek és maga az anyagok alkalmazása, fejlesztése újabb kérdéseket vet fel. A széles körben felhasználható szén-titán alapú bevonatok is ebbe a csoportba sorolhatók. Szerkezetükre jellemző a nanoméretű kristályos titánkarbid (TiC) és amorf szén (C) fázis.

A kb. 400 nm vastag rétegeket magnetronos porlasztással állítottam elő argon vagy nitrogén környezetben, különböző hőmérsékleteken (25°C – 800°C) (1. ábra). Két céltárgyat alkalmaztam; szenet 150W teljesítményen és titánt 15W – 50W teljesítményen.



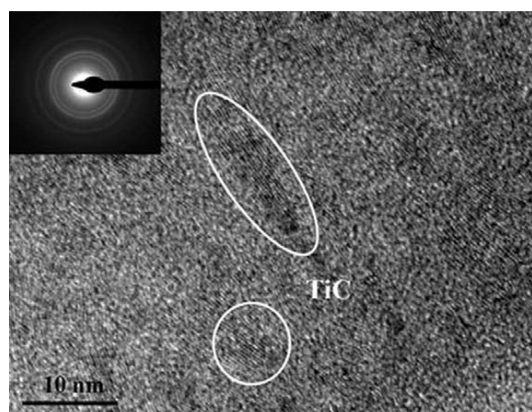
a)



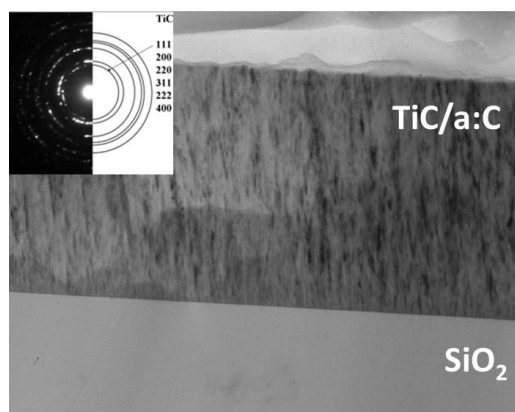
b)

1. Ábra. Porlasztó. a) reális fotó, b) sematikus ábra.

A MTA TTK MFA Vékonyrétegfizika osztályán végeztem el a szerkezeti vizsgálatokat transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), nagyfelbontású elektronmikroszkópia (HREM), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) segítségével. Megállapítottam, hogy az argonban előállított réteg az alkalmazott teljesítménytől függően 5 – 50 nm nagyságú köbös TiC szemcsékből és amorf szénből áll. A kis titán teljesítményen (5 - 20 W) porlasztott rétegekben a TiC globuláris néhány nanométer nagyságú kristály, mely 15-20 nm vastag amorf szén mátrixba van beágyazva. A titán teljesítmény növelésével a köbös TiC fázis megmarad, de vékony oszlopos szerkezetű lesz. Emellett a szén mátrix vastagsága arányosan csökken a titán többletével és eléri a 2 nm-t.



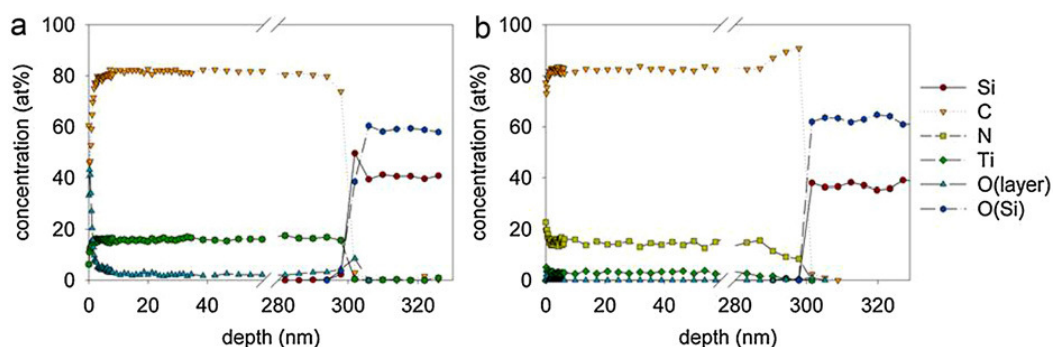
a)



b)

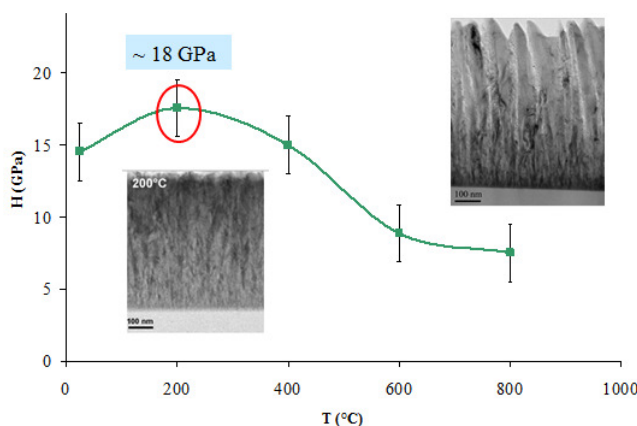
2. ábra. Argonban, szobahőmérsékleten porlasztott TiC/C rétegek szerkezeti vizsgálata. a) Világos látóterű TEM keresztmetszeti kép 20 W titán teljesítménynél, b) Világos látóterű TEM keresztmetszeti kép 50 W titán teljesítménynél.

Ugyanez a hatása a hőmérsékletnek. Szobahőmérsékleten a TiC oszlopok vastagsága 10-15 nm az amorf C mátrixé 2 - 4 nm, míg a magas hőmérsékleteknél az oszlopok szélessége és a mátrix vastagsága is többszörös (TiC ~ 50-100 nm, a:C ~ 20 – 40 nm). A rétegek jellege (szerkezete és morfológiája) eltért, ha argon gáz helyett nitrogént használtunk. Ez esetben a rétegre amorf szerkezet volt jellemző. EDS analízissel bizonyítottam, hogy a TiCN rétegben csak 1.2 at% titán található, ami kevésnek bizonyult a nagyobb TiN vagy TiCN kristályok kialakulásához. Auger elektronspektroszkópia (AES) segítségével kimutattuk, hogy az argonban előállított réteg felületén TiO_2 alakult ki, míg a TiCN esetében az oxidréteg nem volt észlelhető. Ez később fontosnak bizonyult a biológia vizsgálatok értelmezésében (3. ábra).



3. ábra. AES mélységi profil. a) argonban porlasztott TiC réteg, b) nitrogénben porlasztott TiCN réteg.

Bizonyítottam, hogy a szerkezeti tulajdonságok befolyásolják a rétegek viselkedését, így például a mechanikai tulajdonságokat is. A rugalmas szén és a keményebb fém fázis kombinációja hatással volt a rétegek keménységére és a rugalmassági moduluszára. Az MTA TTK AKI és az ELTE Anyagfizikai tanszék együttműködésével jellemeztem a TiC/C vékonyrétegek mechanikai tulajdonságait. A kutatás során megvizsgáltam a porlasztási paraméterek hatását a réteg keménységére (4. ábra). Azt tapasztaltam, hogy konstans porlasztási teljesítménynél ($P_C = 150 \text{ W}$, $P_{Ti} = 40 \text{ W}$) a porlasztási hőmérséklet növelésénél ($25^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) a mechanikai tulajdonságok 200°C -nál elérnek egy maximális értéket, a keménység eléri a $\sim 18 \text{ GPa}$ -t, rugalmassági modulusz $\sim 205 \text{ GPa}$. Magasabb depozíciós hőmérséklet negatív hatással van a mechanikai tulajdonságokra. Ez a durvább szerkezet kialakulásával magyarázható. Még alacsony ($25^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$) porlasztási hőmérsékleten a 10-15 nm vastagságú TiC oszlopokat vékony amorf szén mátrix válassza el, $250^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ tartományban a TiC oszlopok vastagsága többszörös, helyenként eléri a 100 nm és a szén mátrix vastagsága is 20 – 50 nm.



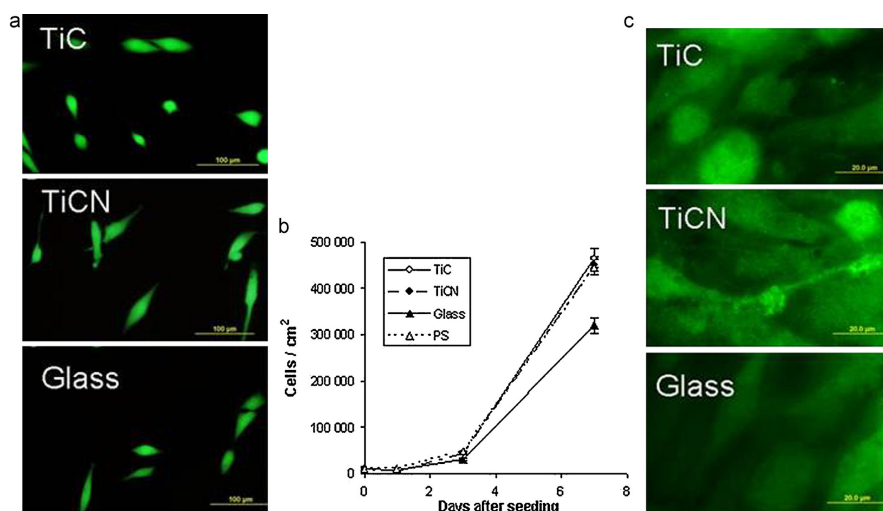
4. ábra. A depozíciós hőmérséklet hatása a szerkezetre és keménységre.

Mivel az alapkutatás egyik lehetséges eredménye a rétegek ipari felhasználása, törekedtem az egyszerűsége és olcsó anyagok fejlesztésére. Ezt a szempontot figyelembe véve, tanulmányoztam a rétegek viselkedését a titán céltárgy teljesítményének függvényében (15 W – 50 W) szobahőmérsékleti porlasztásnál.

Kimutattam, hogy az így előállított rétegek szerkezete kiváló mechanikai tulajdonságokkal jellemezhető. A nanokeménység eléri a 60 GPa, míg a modulusz 405 GPa. Az eredmények a *Journal of European Ceramic Society* impakt faktoros folyóiratban publikáltam.

A titán és a szén biokompatibilis anyag. A kutatás egyik fő célja a TiC alapú vékonyrétegek lehetséges orvosi alkalmazása. A fémből készült orvosi implantátumok nagy részét titánból készítik kedvező biokompatibilitása miatt. A titánnak kiváló kémiai, fizikai és mechanikai tulajdonságai vannak. Ennek ellenére a beültetés után titánionokat (vagy titánötvözet esetén alumínium vagy vanádium ionokat) lehet kimutatni a szervezetben. Annak érdekében, hogy növeljük a fém korrózióállóságát és a biokompatibilitását is, többféle módszert lehet alkalmazni. Egyik lehetséges módszer a felület passziválása a kristályos és amorf nanofázis kombinációjából álló kompozit rétegekkel.

Nemzetközi együttműködés keretében a cseh Fiziológiai Intézet munkatársai segítségével megvizsgáltuk a TiC és TiCN rétegek biokompatibilitását. MG-63 oszteoblaszt felhasználásával *in-vitro* kísérletek segítségével kimutattuk, hogy mindkét rétegfajta jó biológiai tulajdonságokkal rendelkezik. A TiO₂ antibakteriális réteg jelenlétének köszönhetően az argonban növesztett TiC/a:C réteg felületén elvégzett 7 napos sejtenyésztés jó csontsejtképzést, kitapadást mutatott és több az életképes, növekedő sejt a TiCN felületéhez képest. Mindkét TiC/a:C és TiCN réteg jobb sejtképzést mutat, mint a kontrol üveg és polisztrén minták.



6. ábra. A TiC/a:C és TiCN rétegek *in-vitro* vizsgálata. a) 1. napos tenyésztés után, b, összesített adatok, c) 7. napos tenyésztés után.

A nanokompozit TiC/a:C réteg igen kemény, bioinert anyag, azaz elhanyagolható, vagy egyáltalán semmilyen fiziológiai ellenreakciót nem vált ki a szervezetből. Az implantátumoknál fontos a szervezetbe beépülés gyorsasága, főleg a lehetséges fertőzések elkerülése miatt. Ennek érdekében a TiC réteget bioaktív hidroxipatit réteggel is bevontuk. A hidroxipatit (HAp) tojáshéjból, pormetallurgiai úton, nagyhatékonyságú malmozással készült. A koreai Hallym Egyetem és Gangneung-Wonju Egyetem munkatársai segítségével *in vitro* és *in vivo* vizsgálatok alapján bebizonyítottuk, hogy az általunk előállított nanoméretű HAp, a kereskedelemben fellelhető szintetikus HAp-ot meghaladó bioaktivitással és reszorbciónal

rendelkezik. Az ipari bevonatoknál szempont az egyszerű és olcsó technológia. Ennek értelmében, a további alapkutatás a szobahőmérsékleten előállított TiC rétegek szerkezeti, mechanikai, tribológiai és biológiai tulajdonságainak optimalizálását célozza majd meg.

A TiC alapú rétegek multifunkcionalitását alátámasztja a hidrofób felületük is. Nemzetközi együttműködés keretében a Cseh Masaryk Egyetem Fizika és Elektronikai Osztálya segítségével megvizsgáltuk a rétegek felületi viselkedését. A különböző titán és szén teljesítménynél előállított vékonyrétegek viselkedése víztaszító, így felhasználhatók mind hidrofób védő vagy keménybevonatok is. Az eredmények publikálás alatt vannak.

Összefoglalásul, a projekt munkaterve minden pontja teljesült. Megvizsgáltam a porlasztási paraméterek befolyását a szerkezetre és ezzel a különböző tulajdonságokra is. Az amorf szén mátrixban elhelyezkedő oszlopos TiC nanokristályok kiváló keménységgel (18 – 60 GPa) és rugalmassági moduluszal (205 – 405 GPa) bírnak, emellett a stabil szerkezetüknek köszönhetően alkalmazhatóak védőbevonatoknak implantátumok felületére. Hidrofób tulajdonságuknak köszönhetően víztaszító bevonatoknak is használhatók.

A 3 éves kutatás alatt 12 db publikáció született, melyek közül több rangos folyóiratban jelent meg vagy publikálás alatt van. Összesített impact faktor ~ 20.

A kutatási témát több nemzetközi és hazai konferencián mutattam be, melyek közül 4 db előadás meghívott volt.

Az OTKA PD projekt eredményei megalapozták, hogy pályázni tudtam a Magyar Tudományos Akadémia által meghirdetett Lendület I. pályázatra. Emellett, ERC Starting Grant, EU FP7 és H2020 pályázatot nyújtottam be a témában.

Publikációk:

1. Katalin Balázsi, Marta Vandrovcová, Lucie Bačáková, Csaba Balázsi, Imre Bertóti, François Davin and György Radnóczy, Mechanical behavior of bioactive TiC nanocomposite thin films, Materials Science Forum, 729 (2013) 296-301.
2. Csaba Balázsi, Gréta Gergely, Katalin Balázsi, Chang-Hoon Chae, Hye-Young Sim, Je Yong Choi, Seong-Gon Kim, Bone Formation with Nano-hydroxyapatite from Eggshell, Materials Science Forum , 729 (2013) 25-30.
3. K. Balázsi, H.-Y. Sim, J.-Y. Choi, S.-G. Kim, C.-H. Chae, C. Balázsi, Biogenic nanosized hydroxyapatite as material for tissue engineering applications, IFMBE Proceedings, Springer, 1 (2012) 1-6.
4. K. Balázsi, M Vandrovcová, L Bačáková, I Bertóti, C Balázsi, Development of biocompatible TiC/a:C nanocomposite barrier coating for dental implants, European Cells and Materials, 24 (1) (2012) 36, ISSN 1473-2262, **IF 3.028**
5. K. Balázsi, G Gergely, C-H Chae, H-Y Sim, J-Y Choi, S-G Kim, C Balázsi, Biogenic hydroxyapatite from eggshell as bone formation material, European Cells and Materials Vol. 24(1) (2012) 18, ISSN 1473-2262, **IF 3.028**
6. C Balázsi, G Gergely, R Xue, C Goldbeck, P.L. Perrotta, K. Balázsi, P.I. Gouma, Biogenic nanosized hydroxyapatite / cellulose acetate composites for tissue engineering, European Cells and Materials 24 (1) (2012) 35, ISSN 1473-2262, **IF 3.028**

7. Katalin Balazsi; Marta Vandrovcova; Lucie Bacakova; Csaba Balazsi, Structural and biocompatible characterization of TiC/a:C nanocomposite thin films, *Materials Science and Engineering C*, 33 (3) (2013) 1671-1675, **IF: 2,178**

8. K. Balázsi, I.E. Lukács, S. Gurbán, M. Menyhárd, L. Bačáková, M. Vandrovcová, C. Balázsi, Structural, mechanical and biological comparison of TiC and TiCN nanocomposite films, *J. Eur Ceram Soc*, 33(12) (2013) 2217-2221, **IF 2.353**

9. Balazsi K, Balazsi C, Biogenic Hydroxyapatite Based Implant Materials, In: Vijay Kumar Thakur, Michael R Kessler (szerk.) *Green Biorenewable Biocomposites: From Knowledge to Industrial Applications*. 405 p. Waretown: Apple Academic Press Ltd. , 2014. p. in press. (ISBN:9781771880329)

10. Sang-Woon Lee, Csaba Balázsi, Katalin Balázsi, Dong-hyun Seo, Han Sung Kim, Chang-Hyen Kim, Seong-Gon Kim, Comparative Study of Hydroxyapatite Prepared from Seashells and Eggshells as a Bone Graft Material, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 11(2) (2014) 113-120.

11. Oláh N, Veres M, Sulyok A, Menyhárd M, Gubicza J, Balázsi K, Examination of nanocrystalline TiC/amorphous C deposited thin films, *J. Eur Ceram Soc*, 34 (14) 3421-3425. (2014), **IF 2.353**

12. Nikolett Olah; Zsolt Fogarassy; Monika Furko; Csaba Balazsi; Katalin Balazsi, Sputtered nanocrystalline TiC / amorphous C thin films as potential materials for medical applications, *Corrosion Science*, (2014) beküldve, **IF 3.686**

Meghívott előadások:

1. Katalin Balázsi, Je-Yong Choi, Seong-Gon Kim, Chang-Hoon Chae, Marta Vandrovcová, István E. Lukács, Zoltán May, Jenő Gubicza, Péter Szommer, Lucie Bačáková, Csaba Balázsi, Development of bioactive nanocomposite hydroxyapatite / TiC thin films, Biomaterials and their surfaces, Herbertov - Horní Mlýn, 12-15 Szeptember 2012, CR,

2. K. Balázsi, Multifunkcionális TiC/a:C nanokompozit vékonyrétegek fejlesztése, ELTE, Fizikai Intézet, Anyagfizikai Tanszék, TANSZÉKI SZEMINÁRIUM, 2013. Ápr.9

3. Balázsi Katalin, Biokompatibilis C-Ti nanokompozit vékonyrétegek fejlesztése, Kutatóközponti Tudományos Napok, MTA Természettudományi Kutatóközpont, 2012. november, 27-29.

4. Balázsi Katalin, *Multifunctional TiC based thin films prepared by magnetron sputtering*, 15th Joint Vacuum Conference, June 15 - 20, 2014, Vienna, Austria.

Az eredmények ismertetése hazai és nemzetközi konferenciákon:

1. Balázs K., Radnóczy G., Bacáková, L., Vandrovcová, M., Bertóti I., Vávra, I., Lobotka, P., Nanocomposite Carbon-metal (Ti) Thin Films for Functional Applications, VIII. Országos anyagtudományi konferencia, Balatonkenese, 2011 Október 9-11, poszter
2. K. Balázs, Titán alapú biokompatibilis vékonyrétegek előállítása és vizsgálata, ELFT Vákuumfizikai, -technológiai és Alkalmazásai Szakcsoportja, Magyar Vákuumtársaság, MTA Elektronikus Eszközök és Technológiák Bizottsága és az MTA Felületkémi és Nanoszerkezeti Munkabizottsága szemináriumára, Budapest, 2012. Február 28, előadás
3. K. Balázs, L. Bačáková, M. Vandrovcová, C. Balázs, I. Bertóti, I. Vávra, P. Lobotka, G. Radnóczy, Carbon – metal nanocomposites prepared on silicon (001) wafers prepared by dc magnetron sputtering , International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, Seoul, Korea, 2012 Március 25-28, poszter and rövid szóbeli előadás
4. Csaba Balázs, Gréta Gergely, Ruipeng Xue, Katalin Balázs, Cheryl Goldbeck, Peter L. Perrotta, Pelagia-Irene Gouma, Bone cells growing by nano-hydroxyapatite / cellulose acetate composites, International Conference on Bio-based Polymers and Composites, Siófok, Május 27-31, előadás
5. K. Balázs, G Gergely, C-H Chae, H-Y Sim, J-Y Choi, S-G Kim, C Balázs, Biogenic hydroxyapatite from eggshell as bone formation material, eCM XIII: Bone Fixation, Repair& Regeneration (Focus CMF, Trauma, Vet) 24th – 26th June 2012, Davos, Switzerland, előadás
6. C Balázs, G Gergely, R Xue, C Goldbeck, P.L. Perrotta, K. Balázs, P.I. Gouma, Biogenic nanosized hydroxyapatite / cellulose acetate composites for tissue engineering, eCM XIII: Bone Fixation, Repair & Regeneration (Focus CMF, Spine, Trauma, Vet) 24th – 26th June 2012, Davos, Switzerland, poszter
7. K. Balázs, M Vandrovcová, L Bačáková, I Bertóti, C Balázs, Development of biocompatible TiC/a:C nanocomposite barrier coating for dental implants, eCM XIII: Bone Fixation, Repair & Regeneration (Focus CMF, Spine, Trauma, Vet) 24th – 26th June 2012, Davos, Switzerland, poszter
8. K. Balázs, I. Lukacs, M. Vandrovcova, L. Bacakova, Cs. Balazsi, Preparation and characterization of HAp covered biocompatible TiC nanocomposite thin films, 17th International School on Condensed Matter Physics - Open Problems in Condensed Matter Physics, Biomedical Physics and their Applications – Varna, Bulgaria, Sep 27, 2012, poszter
9. C. Balazsi, G. Gergely, O. Tapasztó, K. Balazsi, H. Hargitai, I. Orbulov, A. Nemeth, Z. Karoly, A. Dhar, Bulk aluminiumalumina nanocomposites-study of their nanosintering with respect to densification and grain growth, 17th International School on Condensed Matter Physics - Open Problems in Condensed Matter Physics, Biomedical Physics and their Applications - Varna, Bulgaria, Sep 2-7, 2012., poszter
10. Katalin Balázs, Je-Yong Choi, Seong-Gon Kim, Chang-Hoon Chae, Marta Vandrovcová, Lucie Bacáková, Csaba Balázs, Bioactive nanocomposite hydroxyapatite / Ti-based thin films, EMRS Fall Meeting 2012, Warsaw, Poland, 2012 Szept. 17-21, poszter
11. K. Balázs, H.-Y. Sim, J.-Y. Choi, S.-G. Kim, C.-H. Chae, C. Balázs, Biogenic nanosized

hydroxyapatite as novel material for tissue engineering applications, Riga, International Symposium on Biomedical Engineering and Medical Physics, **10–12 Október 2012, Riga, Latvia, poszter**

12. K. Balázs, I.E. Lukács, S. Gurbán, M. Menyhárd, L. Bačáková, M. Vandrovcová, C. Balázs, Structural, mechanical and biological comparison of TiC and TiCN nanocomposites films, EMRS Fall Meeting, 2013 Szeptember 21, Warsaw, Poland, poszter

13. Katalin Balázs, István E. Lukács,, Marta Vandrovcová, Lucie Bačáková, Csaba Balázs, Preparation and characterization of HAp covered biocompatible TiC nanocomposite thin films, ICACC13, Daytona Beach, Florida. 2013 Január 25, poszter

14. K. Balázs, I. E. Lukács, G. Gergely, C.-H. Chae, P.I. Gouma, S.-G. Kim, C. Balázs, Nano-hydroxyapatite composites for medical applications, ICACC13, Daytona Beach, Florida. 2013 Január 25, előadás

15. Katalin Balázs, Marta Vandrovcová, István L. Endre, V. Osváth, Sándor Gurbán, Miklós Menyhárd, Lucia Bačáková, Csaba Balázs, INVESTIGATION OF SPUTTERED NANOCOMPOSITE TiC-BASED BIOCOMPATIBLE COATINGS, SIWAN12, 2012 Október 27-29, Szeged, poszter

16. G. Radnóczy, J. Gubicza, M. Veres, I.E. Lukács, M. Menyhárd, K. Balázs, Nanocomposite TiC/a:C thin films for multifunctional applications: structural, mechanical and tribological properties, IUVESTA-19, 9-13 September, 2013, Paris, France, előadás

17. N. Oláh, M. Veres, Attila Sulyok, M. Menyhárd, J. Gubicza, K. Balázs, Examination of nanocrystalline TiC/amorphous C deposited thin films, Fracture 2013, 2013 Szeptember 29 – Október 2, poszter

18. K. Balázs, Mechanical and tribological behavior of TiC and TiC/HAp bioceramics, Fracture 2013, 2013 Szeptember 29 – Október 2, előadás

19. K. Balázs, C. Balázs, Biokompatibilis TiC/ hidroxiapatit anyagok fejlesztése mint potenciális implantátum, OATK IX, Balatonkenese, 2013 Október 13 – 15, előadás

A 3 éves alap kutatás eredményeinek népszerűsítése:

1) Oláh Nikolett, PhD diák, Szegedi Tudományegyetem, Titán alapú nanokompozit bevonat fejlesztése orvosi implantátumok felületi tulajdonságainak javítása céljából
FIKU 2013 - 2016 : Bioinert titán – szén nanokompozit bevonat fejlesztése orvosi implantátumok felületi tulajdonságainak javítása céljából

2) Németh Károly, BME, Gépészmérnöki kar, TDK és BSc, Szerszámbevonatok készítése DC magnetronos porlasztással
- nyári gyakorlat, 6 hét, BSc dolgozat

3) Nyári iskola – Titán alapú implantátumok optimalizálása porlasztott vékonyrétegek segítségével, 2 diák

4) 2012 és 2013 „Lányok Napja” Április.25 – 22 és 50 diáklány ismerkedett meg a Ti-C vékonyrétegek kutatásával

Az alapkutatás eredményeinek továbbfejlesztése:

1. K. Balázs, Biocompatible TiC, TiCN and TiN nanocomposite thin films, beadott pályázat Lendület 2013, erős „B” pályázat, nem finanszírozott

2. K. Balázs, Biocompatible sputtered TiC hard coatings, ERC Starting grant 2012, nem nyert

3. EU FP7, „QNANO” QualityNano Transnational Access, NILU, Oslo, Norvégia, Cytological characterization of TiC based thin films, 2014 augusztus, 5 nap

4. EU FP 7, „HypOrth”, 2013 – 2018, New approaches in the development of Hypoallergenic implant material in Orthopaedics: steps to personalised medicine, EU FP7, témavezető (összkölcsék 7 Milliő Eurő, MFA rész 1 Milliő Eurő)

4. H2020, „APLI4NANO”, 2014- 2017, H2020-NMP-PILOTS-2014, Accessible Pilot Lines for DLC-based NANOCOatings, bírálóat alatt