

Válasz Dr. Bakó Imre bírálataira

Jelölt: Balogh Diána

PhD értekezés: Magnetoreológiai és elektorreológiai elasztomerek tulajdonságainak vizsgálata

Tisztelt Dr. Bakó Imre Professzor Úr!

Ezúton szeretném megköszönni, hogy időt és figyelmet szentelt doktori értekezésem ismételt részletes elolvasására és értékelésére. Nagyra értékelem a bírálat alaposságát, a felvetett szakmai észrevételeket, valamint azt, hogy a dolgozat több pontján is rámutatott a további finomítás és pontosítás lehetőségeire. Külön köszönöm, hogy a dolgozat terjedelmét, hivatkozásait, módszertani megközelítését és a kísérleti eredmények értelmezését ilyen körültekintően vizsgálta, és konstruktív módon fogalmazta meg észrevételeit.

Az alábbiakban, a bírálat szerkezetét követve, pontonként válaszolok a felvetésekre:

Bevezetés:

(15. oldal) Van lényeges különbség a kemény és lágy illetve a permanens és kapcsolódó szakaszok (irodalom) között (intelligens kemény anyagok).?

Igen, lényeges különbség van mind a kemény és lágy intelligens anyagok, mind pedig a permanens és kapcsolódó (indukált) szakaszok között, ahogyan azt az irodalom is egyértelműen elkülöníti. A kemény intelligens anyagok (pl. piezoelektromos kristályok, alakemlékező ötvözetek) esetében a külső ingerre adott válasz kristályrács-szintű, jól definiált, diszkrét szerkezeti átrendeződéshez kötődik. Ezek az anyagok nagy modulusúak, deformációjuk kicsi, és működésük alapja a permanens, anyagszerkezeti eredetű polarizáció vagy mágnesezettség. Fontos különbség továbbá, hogy a kemény anyagoknál a minta alakja erősen korlátozott, míg a lágy intelligens anyagok esetében gyakorlatilag tetszőleges formájú test előállítható, ami jelentősen bővíti alkalmazhatóságukat.

Ezzel szemben a lágy intelligens anyagok (pl. ER-, MR-folyadékok, ERE-, MRE-elasztomerek) viselkedése a részecskék közötti dipólus–dipólus kölcsönhatásokon alapul, amelyek a külső tér hatására indukált módon jönnek létre. Ezekben az anyagokban a deformáció nagyobb, a válaszidő gyors, és a szerkezetváltozás folyamatos, reverzibilis láncképződés formájában jelenik meg.

A permanens szakasz olyan anyagokra jellemző, amelyekben a dipólusmomentum vagy a mágnesezettség külső tér nélkül is fennáll (pl. ferromágneses anyagok, piezoelektromos kristályok). Ezzel szemben a kapcsolódó (indukált) szakasz azokra a rendszerekre vonatkozik, ahol a polarizáció vagy mágnesezettség csak a külső tér hatására alakul ki, és annak megszűnésével eltűnik – ez a lágy intelligens anyagok működésének alapja.

(17. oldal) Létezik olyan eset, ahol a külső tér mozgató ereje nem hat dipólussal rendelkező részecskére?

Igen, létezik olyan eset, amikor a külső tér mozgató ereje nem eredményez részecske-elmozdulást, még akkor sem, ha a részecske dipólussal rendelkezik. Ennek oka, hogy homogén térben a dipólusokra csak forgatónyomaték hat, amely a dipólusok orientációját igyekszik a tér irányába rendezni, ennek eredményeképpen a részecske nem mozdul el. A tényleges elmozdulás csak anizotrop térben jelenik meg, ahol a tér gradienséből származó erő a dipólusra már vonzó vagy taszító hatást fejt ki, és ez a részecskét a nagyobb térerősségű tartomány felé mozdítja.

Az ER- és MR rendszerekben ezért a részecskék láncképződése és makroszkopikus szerkezetváltozása nem pusztán a dipólusok meglététől függ, hanem attól is, hogy a külső tér térbeli eloszlása homogén vagy anizotrop. Homogén térben a részecskék csak orientálódnak, míg anizotrop térben valódi részecske-migráció indul meg, amely a láncszerű struktúrák kialakulásának alapvető feltétele.

(19. oldal) Mi a polimer gélben az oldószer?

A polimer gélben az oldószer az a folyadékfázis, amely a polimerhálózat pórusaiban helyezkedik el, és amely a gél térfogatának jelentős részét kitölti. A dolgozatban tárgyalt rendszerek esetében – ahol a gélek alapja polimerhálózatba ágyazott részecskerendszer – az oldószer tipikusan víz vagy más alacsony viszkozitású folyadék, amely a polimerláncok között szabadon mozog, és meghatározza a gél mechanikai, diffúziós és reológiai tulajdonságait.

A polimer gél olyan kétkomponensű rendszer melyben a szilárd komponens a keresztkötött polimerhálózat, a folyadék komponens pedig az oldószer, amely a hálózatot kitölti és duzzasztja.

Ennek megfelelően a gél viselkedését – rugalmasságát, duzzadókéességét, viszkoelasztikus tulajdonságait – döntően az oldószer jelenléte és mennyisége határozza meg.

(20. oldal) Mi a taszító erők szerepe ebben az esetben?

A taszító erők szerepe ebben az esetben az, hogy megakadályozzák a részecskék szétesését és kontrollálják a szerkezet stabilitását a külső tér hatása alatt. Az intelligens polimergélekben – különösen az ER- és MR rendszerekben – a részecskék között nemcsak vonzó dipólus-dipólus kölcsönhatások lépnek fel, hanem elektrosztatikus vagy sterikus taszító erők is jelen vannak. Ezek a taszító kölcsönhatások meghatározzák a részecskék egyensúlyi távolságát, megakadályozzák a teljes aggregációt vagy flokkulációt, biztosítják a láncstruktúrák rugalmas, reverzibilis kialakulását, és szabályozzák a gél makroszkopikus reológiai válaszát.

Ha a taszító erők nem lennének jelen, a részecskék a külső tér hatására széteső, irreverzibilis aggregátumokat képeznének, ami megszüntetné az anyag adaptív viselkedését. A taszító erők tehát kulcsszerepet játszanak abban, hogy a részecskék csak rendeződjenek, de ne tapadjanak össze tartósan, így a külső tér megszűnése után a rendszer vissza tud térni eredeti állapotába.

(21. oldal) Tudna olyan molekulát mondani, ahol nincsenek ellentétes töltések?

Minden molekulánál vannak ellentétes töltések, még ott is, ahol nincs permanens dipólusmomentum. Az apoláris, permanens dipólusmomentum nélküli molekulákban is fellépnek pillanatnyi, indukált töltésetolódások, és ezek hozzák létre a van der Waals-kölcsönhatást.

(29. oldal) Milyen mintáknak nincs részecskeeloszlásuk?

Azok a minták nem rendelkeznek részecskeeloszlással, amelyek egyfázisú, töltetlen polimerből állnak, vagyis a rendszerben nem található diszpergált szilárd fázis, amelynek térbeli eloszlását értelmezni lehetne. Ilyen esetben a minta teljes térfogata homogén polimerhálózatot alkot, így a „részecskeeloszlás” fogalma nem értelmezhető. A disszertációban szereplő példák közül a töltetlen PDMS elasztomer tipikusan ilyen anyag: mivel nem tartalmaz sem mágneses, sem dielektromos, sem más típusú töltőanyagot, a rendszer nem kompozit, ezért nincs olyan második fázis, amelynek eloszlását vizsgálni lehetne.

A részecskeeloszlás vizsgálata tehát kizárólag kompozit elasztomerek esetében releváns, ahol a polimer mátrixban valamilyen töltőanyag jelen van. Ezzel szemben a tiszta, töltetlen polimerek egyfázisúak, így a részecskeeloszlás hiánya a rendszer fizikai természetéből következik, és nem mérési vagy előállítási sajátosság.

(30. oldal) Miért probléma a túlillesztés?

A túlillesztés problémája abban áll, hogy az illesztett modell nem a vizsgált fizikai jelenség valódi törvényszerűségeit, hanem a mérési adatokban jelen lévő véletlenszerű zajt, fluktuációkat vagy mérési hibákat kezdi követni. Ilyen esetben a modell látszólag kiváló illeszkedést mutat az adott adathalmazra, azonban ez az illeszkedés nem hordoz fizikai tartalmat, és nem általánosítható a rendszer más állapotaira vagy további mintáira.

A túlillesztés különösen problematikus reológiai és anyagtudományi vizsgálatokban, mivel fizikailag értelmezhetetlen paramétereket eredményezhet; mesterséges trendeket hozhat létre a koncentráció-, tér- vagy frekvenciafüggésben; torzíthatja a valódi anyagtörvények felismerését, illetve a modell prediktív erejét teljes mértékben elveszíti. (Pl.: új mintákra vagy más mérési körülményekre nem lesz alkalmazható.)

A kutatásokban alkalmazott illesztések célja a fizikai jelenségek kvantitatív leírása, ezért kerülendő minden olyan eljárás, amely túl sok szabadsági fokkal vagy túl bonyolult függvényformával dolgozik. A túlillesztés tehát nem csupán matematikai hiba, hanem a fizikai értelmezhetőség elvesztésének kockázata, amely torzíthatja a következtetéseket és gyengítheti a kísérleti eredmények megbízhatóságát.

(45. oldal) Milyen módon hordoz a hibahely (O hiány) dipólusmomentumot?

Az oxigénhiányos hibahely (O-vacancy) dipólusmomentumot azért hordoz, mert a rácsból hiányzó oxigénatom lokális töltésegyensúly-megbomlást idéz elő. Az oxigén eltávolítása után a környező kationok elektroneloszlása aszimmetrikussá válik, így a hibahely környezetében nettó töltéseltolódás jön létre. Ez az aszimmetrikus töltéseloszlás egy lokális elektromos dipólus kialakulásához vezet, amelynek iránya a töltéshiány felé mutat.

A jelenség lényege tehát az, hogy a hibahely nem „üres”, hanem elektron- vagy töltéshiányt hordozó kvázi-részecske, amely a kristályrácsban polarizálható centrumként viselkedik. A környező ionok relaxációja tovább erősíti ezt az aszimmetriát, így a hibahelyhez tartozó dipólusmomentum stabilan fennmarad, és külső elektromos térben orientálódni képes.

Ennek megfelelően az oxigénhiányos hibahely dipólusmomentuma nem egy valódi részecskéhez, hanem a rácsban kialakuló lokális töltéseloszlási torzuláshoz kötődik, amely a kristály hibaszerkezetének egyik alapvető elektromos jellemzője.

Eredmények

a: (49oldal). Kalina és mts. milyen szimulációs módszert használt és milyen módon validálta azt?

Kalina és munkatársai mikroszkopikus szimulációs módszert alkalmaztak, amelyben a magnetoreológiai elasztomerek heterogén mikrostruktúráját kontinuum-alapú, végeselemes (FEM) Hill–Mandel-alapú homogenizációs eljárással oldották meg. A módszer lényege, hogy a részecskékkel töltött kompozitot reprezentatív térfogatelem (RVE) szintjén modellezték, ahol a mágneses és mechanikai mezők nemlineáris, összekapcsolt hatásait explicit módon számították ki.

Ez a megközelítés biztosította, hogy a makroszkopikus modell paraméterei függetlenek legyenek a minta geometriájától, és kizárólag a kompozit valódi anyagviselkedését tükrözzék.

Kalina és mts. a mikroszkopikus modell érvényességét két lépésben igazolták:

1. Anyagparaméterek validálása kísérleti adatokkal

A részecskék mágneses viselkedését a Langevin függvénnyel írták le, amelyet kísérleti mágnesezési görbéhez illesztettek (Spieler et al., 2013). Ez közvetlen validációt jelent a mágneses részmodellre.

2. A homogenizációs eljárás statisztikai validálása

A Kalina és munkatársai minden térfogattörtre öt különböző mikrostruktúrát generáltak, és ezek eredményeiből átlagot és konfidenciaintervallumot számítottak. Ez biztosítja, hogy a modell nem egyetlen mikrostruktúrára érzékeny, hanem statisztikailag stabil.

b: (53oldal) Mi a bizonyíték a kísérletek esetében, hogy 1 minta elég a pontos kiértékeléshez?

A kísérletek során egy mintával végzett mérés azért bizonyult elegendőnek, mert a vizsgált mechanikai és mágneses válaszok nagyon kis szórást mutattak, és a mérési görbék lefutása minden esetben reprodukálhatóan, zajmentesen és egyértelműen jelent meg. A mérőrendszer stabilitását és ismételhetőségét előzetes kalibrációk igazolták, amelyek során a terhelés–deformáció görbék egymással gyakorlatilag azonos alakot mutattak. A PDMS alapú elasztomerek homogén szerkezete, valamint az izotrop minták esetében a töltőanyag egyenletes eloszlása tovább csökkentette a minták közötti potenciális variabilitást, így a mérési eredmények nem függtek érzékenyen az egyedi minták közötti különbségektől. Ennek megfelelően a mérési adatok konzisztenciája, a görbék egyezése és a rendszer ismételhetősége szolgált bizonyítékként arra, hogy egy minta is elegendő volt a vizsgált jelenségek pontos és megbízható kiértékeléséhez.

c: (64 oldal) Állítható az, hogy az rFe mintákban sem teljes a polimerizáció (Hasonló módon viselkedik a bM mintákkal). Mennyi a kéntartalom a bM mintában?

A bírálói kérdésre válaszolva szeretném pontosítani, hogy a 64. oldalon lévő, 3.5. ábrán bemutatott EDS-spektrum alapján a bM magnetit mintában többek között (pl. magnézium, szilícium, szén, stb.) kén jelenléte volt kimutatható. Ez azért fontos, mert a platinaalapú katalizátorral végbemenő addíciós térhálósodási reakciót a kéntartalmú vegyületek gátolhatják, így a kén jelenléte magyarázatot adhat a bM töltőanyaggal készült minták esetében tapasztalt, feltételezetten nem teljes térhálósodásra.

Ugyanakkor szeretném kiemelni, hogy a 3.5. ábra kvalitatív EDS-eredményt mutat be, és a vizsgálat során a kén mennyiségi meghatározása nem történt meg. Ennek megfelelően a kén pontos koncentrációja sem tömeg-, sem atomszázalékos formában nem áll rendelkezésre, így nem tudom egyértelműen megállapítani, hogy a kimutatott kénmennyiség önmagában elegendő volt-e a térhálósodási reakció számottevő gátlásához. A dolgozatban ezért a kén jelenlétét nem bizonyított okként, hanem a megfigyelt jelenség egyik lehetséges magyarázataként kezeltem.

Az rFe minták esetében ezzel szemben nem állt rendelkezésre olyan kísérleti eredmény, amely inhibitor jelenlétére vagy a térhálósodási reakció gátlására utalt volna. A mechanikai vizsgálatok eredményei sem mutattak a bM mintákhoz hasonló anomáliát. Ezért a rendelkezésre álló adatok alapján nem tartom megalapozottnak azt az állítást, hogy az rFe mintákban is nem teljes polimerizáció zajlott volna le. Bár elméletileg a teljes térhálósodás hiánya egyik rendszerben sem zárható ki, az általam elvégzett vizsgálatok eredményei alapján erre vonatkozóan csak a bM minták esetében merült fel közvetett bizonyíték, amelynek egyik lehetséges oka a 3.5. ábrán kimutatott kén jelenléte.

d: (74 oldal) Anizotróp minták esetén nem kellene több párhuzamos mérést végezni?

Az anizotróp rendszerek esetében a szerkezet orientációja miatt különösen fontos a reprodukálhatóság ellenőrzése. Ennek megfelelően a 4.3. ábrán bemutatott fénymikroszkópos vizsgálatokat nem egyetlen mintán végeztem el, hanem több, azonos összetételű és azonos körülmények között előállított mintán is megismételtem. A különböző mintákon végzett megfigyelések minden esetben a 4.3. ábrán bemutatott morfológiával és részecskeorientációval egyező eredményt adtak.

A dolgozatban terjedelmi okokból egy reprezentatív képsor került bemutatásra, azonban a vizsgálatok során nem tapasztaltam olyan eltérést a párhuzamosan előállított minták között, amely a levont következtetéseket érdemben befolyásolta volna. Ezért a 4.3. ábrán szereplő felvételeket a vizsgált anizotróp minták szerkezetének reprezentatív bemutatására alkalmasnak tartom.

Ugyanakkor megjegyzem, hogy a fénymikroszkópos vizsgálatok elsődleges célja a mágneses tér hatására kialakuló részecskeorientáció kvalitatív igazolása volt. A több mintán elvégzett ismételt mérések eredményei megerősítették a megfigyelt szerkezet reprodukálhatóságát, így a bemutatott következtetések nem egyetlen mérésen alapulnak.

e: (83.oldal) Kép alapján lát e lehetőséget a perkoláció jellemzésére?

Az 5.7 ábra alapján a perkoláció jelensége csak kvalitatív módon ítéltető meg: a mikroszerkezeti kép jól mutatja a részecske-aggregációt, a láncszerű struktúrák kialakulását és a részecskék közeli érintkezéseinek növekedését, amelyek a perkolációt megelőző hálózatképződés tipikus előjelei. Ugyanakkor a perkolációs átmenet valódi bekövetkezése elsősorban a permitivitás és a fajlagos vezetés ugrásszerű megváltozásával bizonyítható, mivel ezek a mennyiségek érzékenyen jelzik a részecskék között kialakuló összefüggő vezetőlátzat megjelenését.

Az előzőekben megjelenített 5.5 ábra a folyamat vizuális megerősítéseként szolgált. A mintasor koncentrációfelbontása miatt a kritikus átmeneti tartomány nem került részletes vizsgálatra: 35 m/m% és 40 m/m% között nem készült köztes minta. Mivel a perkoláció 35 m/m%-nál már megindult, és 40 m/m%-nál teljes mértékben kialakult, a két pont közötti tényleges átmenet nem volt közvetlenül mérhető. Ennek megfelelően a perkolációt a fenti villamos tulajdonságok hirtelen változása támasztotta alá, míg a mikroszerkezeti kép csak a jelenség minőségi alátámasztására, nem pedig egzakt kvantitatív jellemzésére alkalmas.

A fenti válaszokkal igyekeztem minden felvetett kérdésre egyértelmű, szakmailag megalapozott és a dolgozat tartalmához szorosan kapcsolódó magyarázatot adni. Bízom benne, hogy ezek hozzájárulnak a dolgozat jobb érthetőségéhez.

Nagykanizsa, 2026. 06. 23.

Tisztelettel:



Balogh Diána

