

NANOSZERKEZETŰ BEVONATOK

Kálmán Erika

a kémiai tudományok doktora, igazgató, Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet;
MTA Kémiai Kutatóközpont Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztály
kale@chemres.hu

Csanády Andrásné Bodoki Ágnes

az MTA doktora, tudományos tanácsadó, Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet
csanady@bzaka.hu

*Az anyagtudomány változása
a századfordulón, és a nanoszerkezetű
anyagok kutatásának összefüggései*

Az új elméleti felismerések (kvantummechanika) és az anyag szerkezetét egyre „nagyobb felbontással elemző”, azaz több részletet feltáró vizsgálati módszerekkel megszerzhető tapasztalataink folyamatosan alakítják át, tökéletesítik világunk már meglévő technológiai eljárásait. *Alapvető szemléletváltást indítottak el gondolkodásunkban, és az emberi fantázia számára új, a korábbinál sokkal tágabb lehetőségeket kínálnak.* Segítik az emberiség törekvéseit: a nyersanyagokkal történő takarékosabb gazdálkodást, a mind mechanikai, mind kémiai szempontból tartósabb, megbízhatóbb szerkezeti anyagok előállítását. Magasabb szintre emelik, reprodukálhatóbbá teszik a korábban kidolgozott eljárásokat. Az egyre nagyobb figyelmet követelő nanotechnológia gyakorlati alkalmazásai nem csak a „különlegességek” körében keresendők, új lehetőségeket teremtenek a nagy mennyiségben termelt szerkezeti anyagok megújítására is.

Az anyagtudomány korábbi, hagyományos és úgynevezett új technológiai egyaránt jelentős energia felhasználásával nagy mennyiségű anyag lehet leghatékonyabb átalakítását célozták.

Az anyagtakarékosságra való törekvés egyre erősebb kényszere következtében azonban már régóta alkalmazzák a nagyobb mennyiségben előállított gyengébb minőségű alapanyagok mechanikai és/vagy korróziós tulajdonságainak javítása érdekében a hordozóknál nagyobb értékű és az alapanyagoknál értékesebb tulajdonságú bevonatokat. Ezek az eljárások a hordozó felületén építenek fel fizikai vagy kémiai módszerekkel a hordozó anyagától eltérő szerkezeteket. A bevonatok előállítása különösen nagy lendületet kapott a 20. század utolsó évtizedeiben kifejlesztett új technológiák elterjedésével. A metallurgia szerkezeti, összetételi és morfológiai szempontból metastabil szerkezeit, lényegében az új technológiákkal előállítható új anyagok jellegzetes tulajdonságait David Turnbull (1981) foglalta össze.

Fenti új technológiák egyre szélesebb körben való elterjedését követően, Herbert Gleiter (1989) tevékenysége nyomán indult el a *nanoszerkezetű anyagok* intenzívebb kutatása. A szerző kísérleti munkája során felismerte, hogy a <100 nm-es szemcseméretű (krisztallitméretű) anyagok tulajdonságai jelentősen eltérnek az azonos összetételű, de nagyobb szemcsékből (krisztallitokból) álló anyagok tulajdonságaitól (Gleiter, 2000). A tulajdonság-vizsgálatok általában a ko-

rábbiaknál kedvezőbb használati tulajdonságokra (mechanikai, mágneses, korróziós stb.) utaltak. Az anyagokat felépítő egységek méretének csökkentése a termékeket esetenként új funkciók (multifunkciók) betöltésére is alkalmassá teheti. Nyilvánvaló azonban, hogy az anyagok szerkezetét és morfológiáját elektronmikroszkópokkal – elsősorban transzmissziós elektronmikroszkóppal és felületanalitikai eszközökkel évtizedek óta vizsgáló kutatók (azaz a *nanodimenziókat* vizsgáló kutatók) már jó ideje az anyagok azon *nanoszerkezeti* sajátosságaival foglalkoztak, amelyek *megnövekedett fontosságúvá* csak a 90-es években váltak, és 2001-től kerültek a kutatások előterébe.

Az iparilag legfejlettebb államok (elsősorban az USA és Japán, majd ezt követően az Európai Unió), felismerve a nanoszerkezetű anyagok mind szélesebb körű és mind nagyobb számú potenciális alkalmazási lehetőségeit, a nanotechnológiával kapcsolatos

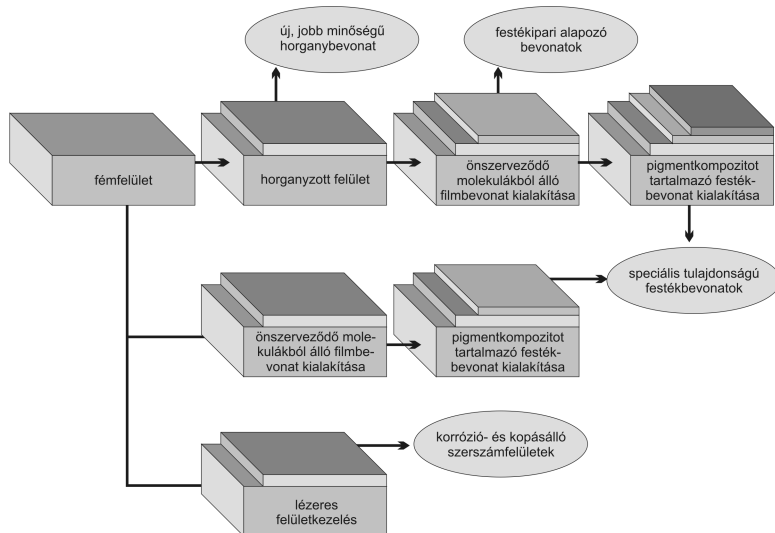
kutatások finanszírozására igen jelentős és folyamatosan emelkedő összegeket fordítanak. Az Európai Unió 6. keretprogramjának egyik kiemelt témája a nanotechnológiával kapcsolatos kutatás-fejlesztés.

A *nanoszerkezetű anyagok előállítási technikái* – egy-két kivétellel – a nem egyensúlyi (metastabil) anyagok (advanced materials) előállítására évtizedek óta alkalmazott, jól ismert eljárások, nem is beszélve a kolloid kémia még sokkal hosszabb múltra visszatekintő technikáiról. Ezen eljárások során a *szemcsék és/vagy fázisok mérete, szerkezete, összetétele és morfológiai sajátosságai* a technológiai paraméterek célirányos megválasztásával változtathatók. A *nanokristályos anyagok előállítása céljából* olyan technológiai paramétereket kell alkalmazni, amelyek következtében az előállítások során bekövetkező fázisátalakulások során a *nukleáció sebessége növekszik*, míg a *szemcseméret növekedési sebessége csökken* (Suryanarayana, 1999).

Kiinduló fázis	Technológia	A termék jellege*
Gáz-gőz	Inert gázos kondenzáció	3 D
	PVD: párologtatás és porlasztás	1 D
	Plazmatechnológiák	3 D
	CVD	3 D, 2 D
	Kémiai reakciók	3 D
Folyadék	Gyorskűtés	3 D
	Elektrokémiai leválasztás	1 D, 3 D
	Kémiai reakciók	3 D
Szilárd	Mechanikai őrlés	3 D
	Devitrifikáció	3 D
	Lézeres abláció	3 D
	Szíkraforgácsolás	3 D
	Csúszó-koptatás	3 D

*részecske, szemcse (3D), szál, tű (2D), vékonyréteg, film (1D)

1. táblázat • A nanoszerkezetű anyagokat előállító technológiák csoportosítása a kiinduló fázis halmazállapota szerint, a keletkező anyag nanodimenzióinak feltüntetésével. A felsorolt eljárásokkal mind *tömbi szerkezeti anyagokban*, mind *bevonatokban felhasználható és kombinálható* (kompozitként alkalmazható) komponenseket, kiindulási elemeket állíthatunk elő. A *csak tömbi szerkezeti anyagok* céljaira alkalmazott *nagymértékű képlekeny alakítás* módszerét táblázatunkban nem tüntettük fel.



1. ábra • A NANO-TECH NKFP pályázat technológiai és termékei

A funkcionális nanoszerkezetű bevonatok kutatása és fejlesztése mind az MTA Kémiai Kutatóközpont Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztályán, mind a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézetben központi feladat. Az alapkutatást az OTKA a T-037643 projekt (2002–2005) keretében támogatja. A nemzeti kutatási-fejlesztési programban (NKFP) kilenc konzorciumi taggal közösen sikeresen pályáztunk a *Különleges tulajdonságú nanoszerkezetű bevonatok (NANO-TECH, OM 00290/2002)* című projekttel (2002–2004, koordinátor: Kálmán Erika). Ennek keretében feladatunk új típusú korrózióvédő bevonatok, nanostruktúrák, vékonyrétegek és festékipari alapozók kutatás-fejlesztése.

Míg a felületmódosító kémiai eljárásokat és a felületvizsgáló módszereket (STM, AFM, EC-STM, EC-AFM, EQCM, nanokeménységmérés, stb.) az MTA KK-ban fejlesztik, az egyéb nanoszerkezet-előállító technológiák fejlesztése (pulzáló elektrokémiai leválasztás, mechanikai ötvözés, gyors hűtés, lézertechnológiával előállított bevonatok) a BAYATI kutatási területei.

A felsorolt eljárásokkal mind *tömbi szerkezeti anyagokban*, mind *bevonatokban felhasználható és kombinálható* (kompozitként alkalmazható) komponenseket, kiindulási elemeket állíthatunk elő. A *csak tömbi szerkezeti anyagok* céljaira alkalmazott *nagymértékű képlékeny alakítás* módszerét táblázatunkban nem tüntettük fel.

A bevonatok nanoszerkezetei

Ezeket három fő csoportba sorolhatjuk:

1. A mindenkori atmoszférával érintkező határfelületek

- Természetes és/vagy hőkezeléssel képződött *nanoszerkezetű felületi* (például oxid) *rétegek*,
- Felületmódosító kémiai eljárások:
 - *önszerveződő rétegek*
 - *szol-gél eljárás*
 - *LB-technika*

2. A „*tömbi*” *belső szerkezetek*, azaz a különböző technológiákkal előállított – esetenként μm vastagságú heterogén szerkezetű bevonatok *belső felépítése*, szemcseszerkezete, esetleges kiválásai, kompozitáló ágensei. Ezen alkotóelemek *nanoméretei* új és

az eddig ismerteknél jobb tulajdonságokhoz vezethetnek, például:

- Elektrokémiai bevonatok:
 - *pulzáló elektrokémiai leválasztás*
 - *pórusos anódos oxidrétegek*

- Lézer technológiával előállított bevonatok

3. A szubsztrátum (bevont anyag) és bevonat határfelületén keletkező nanoszerkezetek, fizikai és kémiai anomáliái:

- szilárd-szilárd interdiffúziós folyamatok nanoszerkezetű termékei
- fémolvadékban fémen lejátszódó folyamatok során kialakuló nanoszerkezetű rétegek.

A nanoszerkezetű anyagok szintézisének és felépítésének *kritikus problémája az ellenőrzés módja.*

A különböző *szintetizáló eljárások sokfélesége* ellenére a technológiáknak két lényeges területet kell ellenőrizniük:

A nanoklaszterek, részecskék, szemcsék, *rétegek méreteit és összetételét* (függetlenül attól, hogy aeroszol-részecskékről vagy kvantumdotokról, stb. van szó).

A *határfelületeket és ezeknek eloszlását* a véglegesen kialakított, immáron összeépített anyagban (amennyiben az anyag *bulk* termékként vagy *bevonatként* kerül majd alkalmazásra).

Ez a két döntő ellenőrzési kényszer szorosan összefügg. Lényegében *a nukleáció és növekedés szabályozásáról* van szó. A második meghatározza a felépített nanoszerkezetek kémiai, termikus és időbeli stabilitását, mechanikai és egyéb azon lehetőségeit, hogy miképpen valósulhatnak meg a viszonylagosan olcsó és „tömeggyártásra” alkalmas technológiák. Ezek az ellenőrzések csak az egyre nagyobb feloldású és érzékenységgel szilárdtest- és felületvizsgáló vizsgálati eljárások segítségével valósulhatnak meg (TEM, XRD, AES, XPS, STM, AFM, stb.).

Egyes nanoszerkezetű bevonatok fejlesztése részét képezi a NKFP NANO-TECH témában alakított konzorciumi munkának.

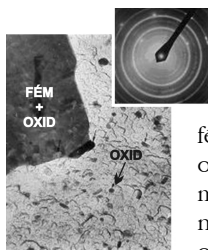
Természetes és hőkezeléssel képződött oxidrétegek

A fémek túlnyomó hányadán szobahőmérsékleten és szokásos atmoszférán egy óket a környezettől elhatároló, passzíváló felületi réteg jön létre. Ezek az általában nanoszerkezetű rétegek különböző felépítésűek és minőségűek. A fémek-ötvözetek oxidációja jellegzetesen heterogén reakció: határfelületeken és egymást követő lépésekben következik be. A bruttó folyamat sebessége és mechanizmusa a határfelületen létrejött kémiai reakció sebességén kívül a reagensek utánpótlásának sebességétől is függ. Ez az utánpótlás diffúzió útján megy végbe. Az új fázis kialakulását befolyásoló tényezők a fázis nukleációjának sebessége és a csírák, azaz a fázis továbbnövekedésének sebessége. Mivel egymás után következő folyamatokról van szó, az egész folyamat sebességét a legkisebb sebességi állandójú, tehát a leginkább gátolt részfolyamat határozza meg.

A tiszta alumínium felületén szobahőmérsékleten egy ún. záróréteg barrier jön létre. E réteg vastagsága 1-2 nm. Nedves atmoszférában a rétegvastagság több hónap után a 10 nm-t is elérheti.

A magnézium ötvöző, oxidképző hajlama erősebb az alumíniuménál. Már szobahőmérsékleten is jelentékeny mennyiség van belőle az alumínium szilárd oldatban, és az oldhatóság igen nagy mértékben fokozódik a hőmérséklet növelésével. Hőkezelés hatására már a kis hőmérsékletű hőkezelési szakaszban jelentékeny mennyiség épül be az amorf alumíniumoxid-rétegbe, majd ezt követi a kristályos oxidok megjelenése. Nemcsak az amorf alumíniumoxid réteg 1D nanoszerkezetű réteg, hanem, amiképpen a 2. *ábra* mutatja, a keletkező kristályos oxidok is 3D szerkezetű nanokristallitok.

A természetes és termikus oxidrétegek számos felületkezelő eljárásnál hatással vannak a bevonat tulajdonságaira.



2. ábra • AlMg (6 t%) ötvözet felületén 450 °C-on végzett hőkezelés (20 perc, 10^{-4} Pa) hatására a fém és az amorf alumínium-oxid között megjelenő primer ~100 nm-es Al_2MgO_4 nanokrisztallitok az amorf oxidban képződő szekunder ~10 nm-es MgO nanokrisztallitok. (Csanády Ágnes (1980): Die „insitu“ Elektronenmikroskopie und ihre Anwendung zur Untersuchung der chemischen Prozessen. Metall, **34**, 149-52.)

Felületmódosító kémiai eljárások

Önszerveződő rétegek

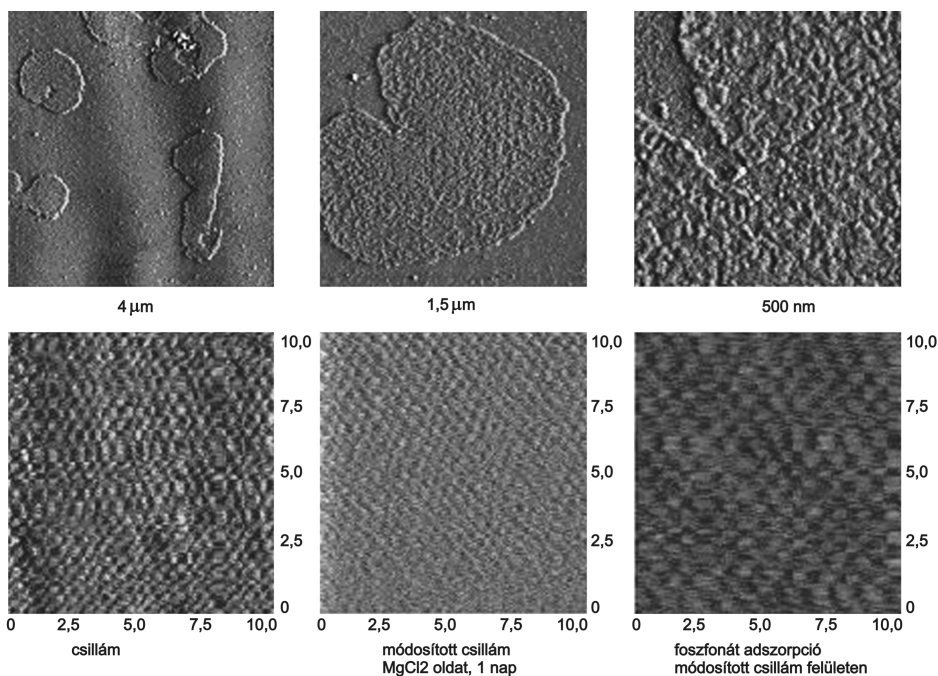
Napjainkban az oldatokból önszerveződött mono- és multimolekulás rétegek szerkezetének vizsgálata igen jelentős kutatási irányzatot képvisel a felülettudományban. Az önszerveződő rétegek molekuláinak nagyfokú rendezettsége és szoros illeszkedése a fémfelületen számos gyakorlati alkalmazás útját nyitotta meg. A filmek befolyásolják többek között a felület nedvesítő képességét, tribológiai tulajdonságait, nanokeménységét, valamint korróziós inhibítorként viselkednek. A felület molekuláris manipulációjának célja továbbá olyan szupramolekuláris rendszerek készítése, amelyek elektronikus műveletekre alkalmasak (kapcsolás, egyenirányítás, erősítés molekuláris méretekben).

A molekulák kémiai önszerveződése oldatfázisban egy spontán lejárású folyamat, mely során a szubsztrátum felületén az önszerveződő molekulák oldatába merítéskor lejátszódó adszorpció és spontán szerkezeti rendeződés következtében a kialakuló felületi rétegek struktúráját nagyfokú molekuláris rendezettség jellemzi. Az önszerveződés a komponensek szupramolekuláris hierarchikus rendeződése. Fémek felületén kialakított önszerveződött monorétegek (SAM) szerves határfelületet képeznek, melynek tulajdonságai elsősorban a filmet képező molekulák végcsoportjának kémiai tulajdonságaitól függ-

nek. Az önszerveződött monorétegek kiváló modellrendszert biztosítanak a határfelületi folyamatok és a szerkezet-tulajdonság összefüggések alapszintű kutatása számára, valamint lehetőség nyílik a felület szerkezeti és kémiai tulajdonságainak szabályozására, a határfelület tulajdonságainak (nedvesedés, kémiai reaktivitás, adhézió) tervezésére. A nagyfokú molekuláris rendezettség lehetővé teszi alkalmazásukat elektronikai, elektrooptikai készülékekben, nanotechnológiai eljárásokban, a rétegek tulajdonságainak egyszerű alakíthatósága felhasználható új piezoelektromos eszközök, nemlineáris optikák, kémiai és biokémiai szenzorok készítésénél, tömör és stabil szerkezetük következtében felmerült védőbevonatként történő alkalmazásuk (korrózióállóság, kopásállóság).

Az önszerveződött rétegek tömör és stabil szerkezetének köszönhetően számos korrózióvédelmi alkalmazásuk merült fel, mint például korróziógátló és tapadást növelő tulajdonságuknak köszönhetően átmeneti korrózióvédelem, felület-előkezelés festési eljárás előtt, valamint adalékanyagok környezetbarát bevonatrendszerekhez.

Az önszerveződő molekulák korrózióvédő alkalmazására már történtek próbálkozások tiolszármazékokkal, amelyeknek gyakorlati alkalmazása toxikus hatásuk miatt korlátozott. Gyakorlati szempontból sokkal jelentősebb olyan környezetbarát vegyületek alkalmazása, melyek oxidál/hidroxidál borított fémfelületen képesek rendezett szerkezetű felületi rétegeket kialakítani. Környezetbarát vegyületként alkán mono- és difoszfonsavakat sikeresen alkalmaztak védőrétegek kialakítására fémfelületeken (Maegé, 1998, Felhősi, 2002/a; Póczik, 2000; Felhősi, 2002/b). A molekulák önszerveződésének egyik ígéretes alkalmazási területe az adhézió-növelő felületmódosítás festési eljárás előtt. Az önszerveződő molekulák egyik reaktív végcsoportja a fémfelületével alakít ki kölcsönhatást, míg a másik vég-



3. ábra • a.) 1-Foszfono-oktán réteg szigetes szerkezete csillám felületen 18 óra után; a szigetek magassága (1,4 nm) megegyezik az 1-foszfono-oktán molekula hosszával; b.) Atomi felbontású AFM felvételek a csillám-, módosított csillám- és foszfonátréteg szerkezetéről

csoport a szerves bevonathoz kötődik. Ezáltal a fém és szerves bevonat között erős stabil kötés jön létre, így ez a felületmódosítási eljárás a kromát konverziós rétegek potenciális helyettesítő eljárásává válhat.

Az 1-foszfono-oktán vizes oldatából kialakuló monomolekuláris réteg szerkezetét atomi erő mikroszkópos (AFM) vizsgálatokkal tanulmányoztuk csillámon mint atomosan sík modell felületen. Megállapítottuk, hogy az 1-foszfono-oktán adszorpciója során először ún. „domain”-képződés játszódik le (lásd 3/a. ábra 18 óra kezelés után), melyek növekedésével ezek a szigetek idővel összenőnek. Teljes borítottságot mintegy 60 óra után értünk el.

A csillám felülete negatív eredő töltésű, mely energetikailag nem kedvez a foszfonátok adszorpciójának, ezért kísérleteket végeztünk módosított csillám felületen is. A

felületmódosított csillámon rendezett négy- szöges szerkezetű monomolekuláris réteg alakul ki egy nap után (3/b. ábra). Az ily módon, önszerveződéssel kialakult monomolekuláris réteg kiváló modellrendszert eredményez szerves hidrofób felületek további tanulmányozására.

Bizonyos kísérleti körülmények között mono- és difoszfonsavak vizes oldatából kialakítható rendezett szerkezetű adszorpciós réteg vas felületen anélkül, hogy megindulna a szubsztrátum korróziója. A kialakított foszfonátrétegek kiváló korrózióvédő hatással rendelkeznek.

A foszfono-vegyületek korrózióvédő hatását armco-vas (99,8% tisztaságú) felületen tanulmányoztuk. A szénatomszám függvényében a korrózióvédő hatás maximumos görbét ír le, legjobb védőhatást az 1-foszfono-oktán esetében tapasztaltunk. A réteg-

növekedést *in situ* elektrokémiai impedancia spektroszkópia vizsgálatokkal követtük nyomon, ahol a polarizációs ellenállás növekedése a rétegben lejátszódó rendeződésre utal. Megállapítottuk, hogy a monofoszfónátok vizes oldatokból tömör szerkezetű hidrofób tulajdonságú védőréteget alakítanak ki az aktív vas felületén. Korábban, az irodalomban csak passzív fémeken (mint például alumínium), illetve indifferens felületeken kialakított rendezett szerkezetű alkil-foszfónát réteget írtak le. A monofoszfónátok gyors adszorpcióját egy nagyságrenddel lassabb rendeződés követi, mely során a molekulák rendeződésével párhuzamosan az adszorpció rétegben hidratált vízmolekulák kiszorulása játszódik le.

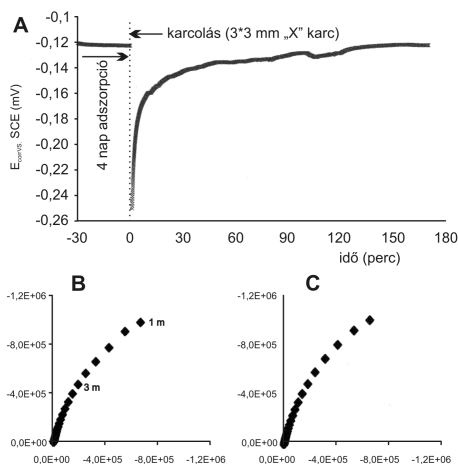
Megállapítottuk az *in situ* elektrokémiai impedancia spektroszkópia segítségével, hogy az adszorpciót Langmuir típusú kinetika jellemzi. A rendeződéses folyamat összetett kinetikájú, ahol az intermolekuláris kölcsönhatást is figyelembe kell vennünk.

A védőrétegek inhibíciós hatása elsősorban blokkoló tulajdonságában jelentkezik, az aktív fémoldódás sebessége jelentős mértékben csökken.

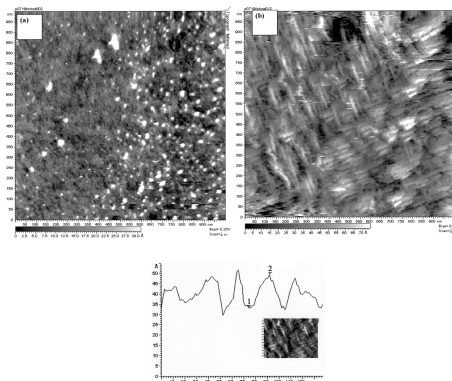
Vizsgálataink alapján a foszfónátok nem csak önszerveződő, hanem ún. „öngyógyító” tulajdonsággal is rendelkeznek. A felületet aktiválva – mechanikai karcolással – a foszfónát réteg a sérült helyen újból kialakul (4. ábra).

A vasfelület, illetve az adszorpció rétegek *in situ* megfigyelését pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) Fe(110) felületen, a 10^{-3} M 1,7-difoszfono-heptán (DPH) argon buborékolatással oxigénmentesített oldatban (pH=7) *in situ* végeztük. A mérés közben a minta feletti teret argongázzal folyamatosan öblítettük. Az előkezelés hatásaként az inhibitor viszonylag oxidmentes felületre adszorbeálódhatott.

Az 5a. ábrán az oxidréteg növekedésének kezdeti szakasza látható, lokális pontszerű kiinduló fázissal. Feltételezhető, hogy



4. ábra • Amcovas elektród korróziós potenciálja (a) 10^{-3} M 1,7-difoszfono-heptán oldatban (pH=7) karcolás előtt és után, illetve impedancia spektruma karcolás előtt (b), és után 3 órával (c)



5. ábra • Az Fe(111) felületen kialakult adszorpció réteg szerkezetének STM felvétele (a) 15 perc és (b) 50 perc után 10^{-3} mol. dm^{-3} 1,7-difoszfono-heptán oxigénmentesített oldatában, illetve (c) a kialakult réteg szerkezetének keresztmetszeti analízise 55 perc után (Póczik Péter – Felhősi I. – Telegdi J. – Kalaji M. – Kálmán E. (2001): Layer Formation by 1,7-diphosphophono-heptane. Journal of the Serbian Chemical Society. 66, 11-12, 859-870)

ezek az ún. oxidos pontokon kötődik meg az inhibitor. 45-50 perc elteltével a felületen átrendeződés, orientált formációk megjelenése figyelhető meg. Két jellemző irány látható melyek 90 ± 5 fokos szöget zárnak be egymással (5b. ábra). A képeken megfigyelhető alakzatok magassága átlagosan 10 és 20 Å közé esik – mely a DPH molekulák hosszának nagyságrendje –, míg szélességük a több száz angströmöt, illetve hosszuk akár az ezer angströmöt is elérheti (5c. ábra).

Szol-gél eljárás

Az ún. szol-gél bevonatok és vékonyrétegek előállítása és felhasználási lehetőségeinek vizsgálata az elmúlt évtizedben került a felületkémiai kutatásokkal foglalkozó szakemberek érdeklődésének előterébe. Ezen típusú rendszerek szintéziséhez szükséges alapvető fizikai-kémiai és kolloidkémiai ismeretek ugyan nagyrészt már régóta ismeretesek voltak, „újrafelfedezésük” mégis elsősorban a nanotechnológia térhódításának köszönhető.

Szol-gél eljárás alatt azt a műveletsort értjük, amikor a kialakítandó nanométer vastagságú bevonat alkotóelemeit, vagyis a kolloid mérettartományba eső (1-500 nm átmérőjű) részecskéket az ún. prekursor anyagból kiindulva folyadék közegben állítjuk elő. A részecskék keletkezésének folyamata minden esetben két egymást követő lépésből áll: először a prekursor molekulák hidrolízise következik be, majd ezt követően kondenzációs lépések eredményeképpen alakulnak ki a nanoméretű részecskék. Ennek eredményeképpen első lépésben egy stabil kolloid rendszert, azaz szolt állítunk elő. A második lépésben ebből a folyadék közegű rendszerből képezünk egy, még jelentős folyadékmennyiséget tartalmazó (nedves) réteget a bevonandó felületen. Ebből pedig megfelelő szárítási és hőkezelési eljárásokat alkalmazva alakítjuk ki a bevonat végső állapotát, természetesen a tervezett alkalmazásnak leginkább megfelelő módon.

A szol-gél eljárás alkalmazásának számos előnye van az egyéb vékonyréteg-előállítási technikákkal (például PVD és CVD módszerek) szemben, úgymint (Metroke, 2001):

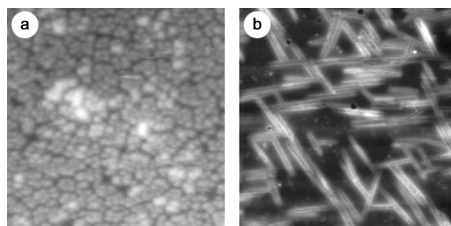
- egyszerű és költségkímélő megvalósítás,
- a kialakítandó rétegek vastagsága egyszerűen és pontosan szabályozható a rétegeképzési műveletek ismétlése révén,
- a komponensek aránya és rétegbeli eloszlása jól kézben tarthatóan szabályozható,
- különböző adalékok alkalmazásával a rétegek funkcionálizálása egyszerűen megvalósítható.

Szol-gél eljárással vas- és acélfelületeken ultravékony szilícium- és cirkónium-dioxid rétegeket állítunk elő. (6. ábra)

Langmuir-Blodgett rétegek

Szilárd felületen Langmuir-Blodgett-eljárással is alakíthatunk ki nanorétegeket.

Rendezett szerkezetű Langmuir-Blodgett (LB) molekuláris rétegeket már több évtizede tanulmányoznak. Az LB és az ön-szerveződött rétegek között a film kialakításában van lényeges különbség. Az LB film létrehozásánál az első lépés stabil monomolekulás Langmuir-réteget alakítunk ki filmméregben (egy mozgatható kar segítségével). A víz felszínén lévő, vízben nagyon rosszul



6. ábra • AFM felvételek csillámfelületen kialakított ZrO_2 vékonyrétegekről (a: gömb alakú nanorészecskékből felépülő réteg, b: láncszerű aggregátumokat tartalmazó réteg.). A képek mérete: 10 x 10 nm.

oldódó molekulák helyigényét folyamatosan csökkentve hozzuk létre a rendezett szerkezetű szilárd fázist. Ekkor a levegő felé néző hidrofób láncok közti molekuláris kölcsönhatás rögzíti a láncokat s ezzel a réteget. Az önszerveződés során exoterm kémisorpció jön létre a molekulák és a szilárd hordozó közt. Ezért a molekulák minden lehetséges helyet elfoglalva alakítanak ki egy rendezett, kristályszerkezetű molekuláris réteget.

Az LB rétegek egyre szélesebb körű alkalmazása válik lehetővé számos területen: a molekuláris elektronikától a biokatalizátorokon, a biológiai membránokat utánzó, levegőn stabil kettősrétegen kívül az illó anyagok detektálásáig. Az LB kompozitok alkalmasak elektrontranszportra. Az LB rétegek tanulmányozása lehetővé tette levegő-víz határfelületen biokémiai folyamatok modellezését és a termodeszorpció kvantitatív analízisét.

Az LB filmek korróziós inhibitorokként történő alkalmazására is történtek kísérletek (Guo, 1994)

A nanorétegek kialakítási körülményeivel és felhasználási lehetőségeivel az MTA KK-ban az elmúlt években intenzíven foglalkozunk. Egyik fontos vizsgálati területünk a mikrobiológiai lerakódást és korróziót okozó mikroorganizmusok megtapadásának megakadályozása. A monomolekulás réteg izotermái alapján kiválasztottuk az LB réteg készítéséhez legmegfelelőbb körülményeket. A hordozók különböző szilárd anyagok (szénacél, réz, üveg) voltak. Mikrobiológiai és felületvizsgáló kísérletekkel igazoltuk, hogy a mikroorganizmusok megtapadását üvegen mindkét amfipatikus molekulából kialakított LB rétegek gátolták, szénacélon a nitrogéntartalmú vegyületek lényegesen hatékonyabbak voltak, mint a foszfortartalmúak (Telegdi, 2003).

Újabb kísérleteink a hidroxámsavakból kialakított LB rétegek védőhatásának tanulmányozására irányultak. (7. ábra) Elektroké-

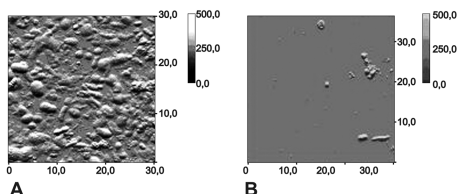
mi és felületvizsgáló módszerekkel (atomi erő mikroszkóp, pásztázó elektronmikroszkóp) megállapítottuk, hogy a láncossz növekedésével az inhibíciós hatékonyság lényegesen nő. Ezzel párhuzamosan a részecskék mérete és a felület borítottsága is növekszik, a részecskék méreteloszlása élesen behatárolt. A rétegek számának növelésével egy optimális határig a hatékonyság is növekedett (ez molekulatípustól függően 5-9 réteg).

Elektrokémiai bevonatok

Pulzáló elektrokémiai leválasztás

A nanoszerkezetű anyagok előállításai technológiai közül kitűnik a nem egyensúlyi elektrokémiai eljárás, a pulzáló elektrokémiai leválasztás egyszerűsége és gazdaságossága. A fém- és ötvözet-bevonatok pulzáló árammal történő leválasztásakor a nagy katódos áramimpulzusokat árammentes időtartamok szakítják meg. Ennél az eljárásnál a leválasztott réteg minőségét és szerkezetét az elektrolit összetételén és hőmérsékleten kívül az impulzus paraméterek is jelentősen befolyásolják.

Kísérleteket folytatunk nanoszerkezetű Ni-, Zn-Ni bevonatok, valamint Fe/Fe-oxid multirétegek (Lakatos, 2003) pulzáló árammal történő leválasztására, a bevonatok vizsgálatá-



7. ábra • Az LB réteg szerepe a biofilm kialakulásában; hűtővízből három hét alatt üvegen kialakult biolerakódás atomi erő mikroszkópos képe; (a): kontrollkísérlet, (b): LB réteg okta-decyl hidroxámsavból (Telegdi Judit – Rigó T. – Beczner J. – Szárász L. – Kálmán E. (2001): Proceedings of the International Conference On Biofouling and Materials. 33-35)

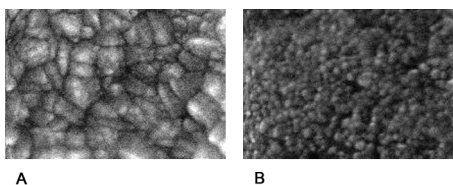
ra és minősítésére. Szisztematikus vizsgálatokkal ellenőriztük, hogy a fürdő összetétele és adalékanyag-tartalma hogyan befolyásolja a bevonatok szemcseméretét. A következő ábra adalékmentes Watts-fürdőből (8a) és tartarát (8b) komplexképzőt tartalmazó oldatból leválasztott Ni minták SEM felvételeit mutatja. Komplexképzőt tartalmazó fürdő alkalmazása jelentős szemcseméret-csökkenést eredményezett. Hasonló típusú vizsgálatokkal optimalizáltuk a Zn-Ni és a Fe-bevonatok leválasztását.

Vizsgáltuk továbbá a nanoszerkezetű vas passzíválódási hajlamát a Fe/Fe-oxid multi-rétegek előállítása céljából. Ugyancsak tanulmányoztuk a különböző szemcseméretű Zn-Ni ötvözetbevonatok passzíválódását Naszulfát-oldatokban.

Pórusos anódos oxidrétegek

A nagyjelentőségű pórusos szilíciumot, a 90-es években felefedezett különböző lumineszcens (foto-, elektro-, stb.) képességei folytán először 1956-ban anódos oldás és oxidáció segítségével állították elő. (Jeske et al, 1995)

A szintén évtizedekkel ezelőtt korrózióvédelem céljaira kifejlesztett pórusos anódos alumíniumoxid-rétegek is reneszánszukat (ASST Symposium, Bonn, 2003) élik különös tekintettel a nanotechnológiák térhódítására.

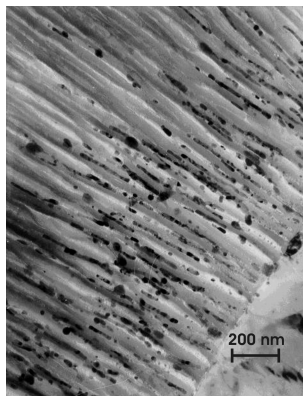


8. ábra • SEM felvételek a K-Na-tartarát komplexképzőt tartalmazó fürdőből leválasztott Ni mintákon (Lakatos-Varsányi M. – Mikó A. – Tury B. – Papp K. – Kálmán E. (2002/a): *Korróziós Figyelő*. XXXXII., 107–112; Lakatos-Varsányi M. – Kálmán E. (2002/b): 4th EC/ NSF Workshop on Nanotechnology: Tools and Instruments for Research and Manufacturing. Grenoble, France)

Ezeket az alumínium felületén elektrokémiai eljárásokkal kialakítható (és leválasztható) reprodukálhatóan szabályozható szerkezetű nanoléptékű textúrákat különböző nanogyártási célokra (membránok, kompozitok, stb.) kívánják alkalmazni. A 9. ábrán látható, hogy a dekorativitás céljából fém-sókkal színezett, egyébként színtelen anódos oxidréteg pórusaiban a színezési időtől függő hosszban a színező fém minőségétől függő ~10 nm-es 2D fémkristallit nanoszálakat lehet előállítani. Csakúgy, mint az anódos oxidrétegekben a szilícium pórusokba is katódosan vagy árammentes eljárással fém nanostrukturákat lehet kialakítani.

Lézertechnológiával előállított bevonatok

A nagyteljesítményű lézersugárral megolvastott és túlhevített fémolvadékok a hagyományos metallurgiai eljárásoknál szokásos ötvözőmennyiség akár többszörösét képesek rövid idő alatt feloldani. A rövid ideig tartó intenzív hevítést követő gyors hűlés



9. ábra • Kénsavas elektrolitban egyenárammal előállított anódos oxidréteg színezése céljából, a nanopórusokba elektrokémiai úton leválasztott ~10 nm átmérőjű fémkristallitok TEM felvétel (Csanády Ágnes (1979): *Transmission Electron Microscopy and X-ray Analysis of Coloured Films Prepared by Ultramicrotome without Embedding*. Journal of Material Science. 14, 2289)

során a szokatlanul nagy csíráképződési és kicsiny növekedési hajlam hatására rendkívül kicsiny kiválások jönnek létre.

A kezelt térfogatban ennek következtében sajátos szövetszerkezet alakul ki, ami az anyag tulajdonságainak is jellegzetes, újszerű megváltozásához vezet. Megváltoztatható az anyag szerkezete oly módon is, hogy őrlésmény formájában (mechanikai ötvözéssel előkészített kompozitáló részecskéket adagolunk a lézersugárral megolvasztott ömledékbe), és ilyen módon alakítjuk ki a megfelelő felületi tulajdonságokat.

Határfelületeken kialakuló nanoszerkezetek

Az új technológiák körének bővülésével – mindenütt, ahol fém hordozókon különböző fizikai vagy kémiai eljárásokkal bevonatokat képezünk, és eközben a hőmérséklet növekedésével is számolnunk kell, vagy nagy fajlagos felületű részecskék érintkeznek más anyagból való közeggel, például kompozitok előállításánál – bekövetkezhetnek határfelületi reakciók és/vagy interdiffúziós folyamatok. (Csanády, 1988). Fenti technológiák különleges családját képezik az olyan bevonat-előállító eljárások, amelyek során egy nagy olvadáspontú fémeket egy nála kisebb olvadáspontú fém olvadékával vonunk be. Ilyen például az acél tűzímártó horganyzása.

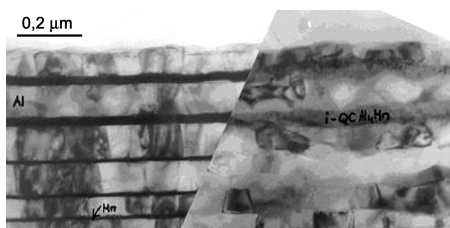
Az interdiffúzióval létrehozott határfelületi reakciókat csak akkor lehet biztonságosan reprodukálni, ha tisztázottakká válnak a reakció szabályozó mechanizmusok, és adottak azok műszaki befolyásolási lehetőségei.

Különböző magyarázatokat dolgoztak ki arra nézve, hogy egyes konkrét rendszerekben miért azok a fázisok jelennek meg, amelyek megjelennek, és miért nem azok, amikre a fázisdiagram alapján számítani lehetne. Nyilvánvalónak tűnik, hogy adott konkrét nagyipari technológiáknál is meghatározók az egyes fázisok nukleációjának és növekedésének, továbbá leépülésének (adott esetben

oldódásának) egymáshoz viszonyított sebességei. Egy évszázadok óta alkalmazott technológia esetében is találkozhattunk nanoszerkezetek kialakulásának mindmáig tisztázatlan bonyolult folyamatával. Ezek megismeréséhez napjainkban kiváló lehetőségek, vizsgálgató technikák (keresztmetszeti TEM, FIB-SEM, stb.) kínálóznak. Egy szilárd fázis és egy másik szilárd fázis között lejátszódó interdiffúziós folyamatokkal, azaz az intermetallikus fázisok képződésével főképpen vékonyréteg-rendszerekben (10. ábra) mint analóg folyamatokkal kapcsolatosan mind bőséges ismeretek, mind kialakult vizsgálati háttér (MTA MFA) hazánkban is megtalálható.

Összefoglalás

A nanoszerkezetekkel a tudomány sok évtizede foglalkozik, ám a nanoszerkezetek funkcionális célra tervezett manipulálása, előállítása a XXI. század nagy kihívása. A molekulák kétdimenziós szervezése mellett a nanotechnológia nagy feladata a további nanoarchitektúrák fabrikálásához szükséges, megfelelő méretű és tulajdonságú építőelemek kialakítása. Ezeket az építőelemeket mind kémiai, mind fizikai módszerekkel előállíthatjuk, szervezhetjük. Az önszerveződő



10. ábra • Al/Mn/Al/Mn/Al.... szobahőmérsékleten előállított vékonyréteg rendszerében hőkezelés (300 °C, 1 óra) hatására végbemenő intermetallikus nanofázis (QC- Al_4Mn) képződése. (Csanády Ágnes – Barna P. B. – Pécz B. – Berek H. (1992): Quasicrystalline Phase Formation and Transformation to Al_6Mn in Al-Mn Thin Film Systems. Electron Microscopy. **2**, EUREM 92, Granada, 5732)

rétegek terminális csoportjainak könnyen befolyásolható funkcionálizálhatósága lehetővé teszi nanoarchitektúrák építését nanorészecske építőelemekből.

A komplex, nanostrukturált bevonatrendszerek kutatása új, különböző funkciókat (esetenként multifunkciókat) ellátó termékek előállításához vezet. A felületmódosító eljárások közül – a korlátolt terjedelmre való tekintettel – a kémiai módszerekkel (önszerveződés, szol-gél, Langmuir-Blodgett, elektrokémiai) előállítható nanoszerkezetekre helyeztük a hangsúlyt. A nanoszerkezetű bevonatok tudományos kérdéseinek bőséges tárháza további, itt nem tárgyalt tudományos kutatási feladatokat is kínál.

Fontosnak tartjuk azonban, hogy régóta alkalmazott bevonással készített gyártmá-

nyok esetében is egyre nagyobb feloldású és érzékenységgű vizsgáló módszerek segítségével mind teljesebb képet nyerjünk a bevonatokban megjelenő fázisokról és az ezekért felelős folyamatokról, hogy ezúton szolgáljuk a technológia eredményességét, az előállított termékek versenyképességét.

A tudásalapú, többfunkciós felületi bevonatok nanoszerkezetének kutatás-fejlesztése elősegíti a nagy mennyiségben termelt ipari anyagok minőségének ugrásszerű javulását.

Kulcsszavak: nanotechnológia, természetes és termikus oxidrétegek, önszerveződő molekulák (SAM), Langmuir-Blodgett-rétegek, szol-gél technológia, elektrokémiai módszerek, porusos nanoszerkezetek, lézertechnológia

IRODALOM

- Csanády Ágnes (Andrásné) (1988): Interdiffúzióval előállított határfelületi fázisok biner alumínium rendszerekben. *Magyar Alumínium*, **25**, **11-12**, 349.
- Di Natale, Corrado – Paolesse, R. – Macagnano, A. – Troitsky, V. I. – Berzina, T. S. – D'Amico, A. (1999): Pattern Recognition Approach to the Study of the Interactions between Metalloporphyrin Langmuir-Blodgett Films and Volatile Organic Compounds. *Analytica Chimica Acta*. **384**, **3**, 249-259.
- Guo, Du – Xing, Wei – Shan, Yi-Bin – Lu, Tian-Hong – Xi, Shi-Quan (1994): Inhibition of Corrosion by Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide Langmuir-Blodgett Monolayers on Carbon Steel. *Thin Solid Films*. **243**, **1-2**, 540-543.
- Felhősi Ilona – Kálmán Erika – Póczik, Péter; (2002). Corrosion Protection by Self-Assembly. *Russian Journal of Electrochemistry*. **38**, 230-237.
- Felhősi Ilona – Telegdi J. – Pálkás G. – Kálmán E. (2002): Kinetics of Self-Assembled Layer Formation on Iron. *Electrochim. Acta*, **47**, 2335-2340.
- Gleiter, Herbert (1989): Nanocrystalline Materials. *Prog. Mat. Sci.* **33**, 223.
- Gleiter, Herbert (2000): Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta mater.* **48**, 1-29.
- Jeske, M., Schultze, J.W., Münder H., (1995) "Porous Silicon: Base Material for Nanotechnologies", *Electrochimica Acta*, **40/10**, 1435
- Lakatos-Varsányi, Magdolna – Mikó, A. – Varga L. K. – Kálmán E. (2003): Electrodeposited Magnetic Multi Nanolayers. *Electrochimica Acta*. megjelenés alatt *Kálmán Erika* (koordinátor): *NKFP OM-00290/2002*

- „Különleges tulajdonságú nanoszerkezetű bevonatok fejlesztése környezetbarát felületmódosító eljárásokkal.*
- Maege (Mäge), Iris – Jähne, E. – Henke, A. – Adler, H. J. P. – Bram, C. – Jung, C. – Stratmann, M. (1998): Self-assembling Adhesion Promoters for Corrosion Resistant Metal Polymer Interfaces. *Prog. Org. Coatings*. **34**, 1
- Mannan, S. K. – Seetharam, V. – Ragunathan, V. S. (1983): A Study of Interdiffusion between AISI Type 316 Stainless Steel and Aluminium. *Materials Science and Engineering*. **60**, **1**, 79-86.
- Metroke, Tammy L – Parkhill, Robert L. – Knobbea, Ed T. – (2001): Passivation of Metal Alloys Using Sol-gel-driven Materials - A Review. *Progress in Organic Coatings*. **41**, 233-238.
- Póczik Péter – Felhősi I. – Telegdi J. – Kálmán, E. (2000): Corrosion Protection Properties of Self Assembling Molecules. in Bonora, P.L. – Deflorian F. (eds.): *Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies*. IoM Communications, in *EFC series*, No. **28**, 3-10.
- Telegdi Judit – Rigó Tímea – Kálmán Erika (2003): New Types of Corrosion Inhibitors Proc. of LATIN-CORR-2003, Chile
- Suryanarayana, C. (1999): *Non-Equilibrium Processing of Materials*. Pergamon Press
- Telegdi J. – Rigó T. – Kálmán E. (2003): Langmuir Monolayers of Hydroxamic Acids Observed by Brewster Angle Microscopy. *Langmuir*. megj. alatt Turnbull, David (1981): Metastable Structures in Metallurgy. *Metallurgical Transactions A*, **12A**, 695.