

Zárójelentés az “ Elektrokémiailag-, párologtatással, ionkeveréssel és gyorsítással előállított, mikrokristályos, amorf és kristályos ötvözetbevonatok és másként előállított rokonanyagok összehasonlító vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával és egyéb módszerekkel” című, T043687 nyilvántartási számú OTKA pályázat keretében 2003-2006 között elvégzett munkáról

### **Elektrokémiailag, párologtatással és ionkeveréssel előállított és mechanikai őrléssel készített Fe-Ni-Cr ötvözetek vizsgálata**

A vas-króm-nikkel elektrokémiai úton előállított bevonatok - tekintettel kiváló korrózióállóságukra, jó mechanikai tulajdonságaikra, jó tapadási képességeikre és nem utolsósorban esztétikus megjelenésükre - előnyösen és gazdaságosan alkalmazhatók a korrózióra érzékenyebb, illetve lágyabb anyagok bevonataiként. Korábbi vizsgálataink (E. Kuzmann, I. Czákó-Nagy, A. Vértes, C.U. Chisholm, A. Watson, M.R. El-Sharif, J. Kerti, G. Konczos, *Hyperfine Interactions*, 45(1989) 397) azt mutatták, hogy a Glasgowi Caledoniai Egyetemen kifejlesztett elektrokémiai eljárással készített Fe-Ni-Cr bevonatok az amorfhoz közelálló állapotú, mikrokristályos szerkezetűek, és minták fő fázisa ferromágneses, ellentétben az ugyanezen összetételű termikusan előállított ötvözetekével, amelyek paramágnesesek.

Jelen munkánkban tovább folytattuk idevágó kutatásainkat abból a célból, hogy további információkat szerezzük az említett mikrokristályos ferromágneses fázis képződési feltételeiről. Ennek érdekében az elektrodepozitokéval hasonló összetételű olyan analóg rendszerek összehasonlító vizsgálatát is elvégeztük, amelyeket egyrészt párologtatással és ezt követően nagyenergiájú nehéz ionokkal történő besugárzással (ion besugárzással való keveréssel) állítottunk elő, másrészt mechanikai őrléssel készítettünk.

A különböző módszerekkel előállított ötvözeteket pásztázó elektronmikroszkópiával, Auger elektron-spektroszkópiával, (kis szögű) röntgendiffraktometriával, elektrondiffraktometriával, DTA-val és Mössbauer-spektroszkópiával vizsgáltuk. Összehasonlítás céljából méréseket végeztünk gyorsítással előállított mintákon is.

A kutatási tervet a Padovai Egyetem Anyagtudományi Tanszékével, Prof. G Principivel, a Glasgowi Caledoniai Egyetem Mérnöki Karával, Prof. C.U. Chisholmmal, az Odesszai Politechnikai Intézet Vegyész-mérnöki Karával, Prof. I.A. Novohatskijjal, a Szófiai Akadémiai Fizikai Kémiai Intézettel, Prof. S. Vitkovával és a Moszkvai Kharпов Intézettel, Prof. Yu Tomaspolskijjal, a Tokyoi Egyetem Kémiai Intézetével, Prof. K. Nomurával, a Marylandi Egyetem Fizika Tanszékével, Dr. Takács Lászlóval, a Brazíliai Egyetem Fizika Intézetével, Prof. V.K. Garggal valósítottuk meg összehangolt aktív kooperáció keretében. Ennek keretében jól kihasználtuk azt, hogy az egyes laboratóriumokban egymást kölcsönösen kiegészítő mintaelőállítási és vizsgálati módszerek vannak. Az összehangolt kutatások végzésére 1997-ben megalakítottuk a Surface Technology International elnevezésű nemzetközi szervezetet.

A szóban forgó témában mi végeztük az elektrokémiailag leválasztott és párologtatással készített minták előállításának egy részét, valamint ezen és más minták hőkezelését. A szerkezeti vizsgálatok közül röntgendiffrakciós méréseket, az elektronmikroszkópos mérések egy részét, a DTA méréseket, valamint szobahőmérsékleti konverziós elektron-, ezenkívül a szobahőmérsékleti és alacsony hőmérsékleti transzmissziós Mössbauer-méréseket. A minták korróziós vizsgálatának egy részét szintén a magyar fél hajtotta végre.

A skót és a bolgár partner állította elő az elektrokémiai minták legnagyobb részét. Az ukrán partner készítette a gyorsított amorf mintákat. Az orosz partner néhány alacsony hőmérsékleti Mössbauer-mérést végzett. Az olasz partner végezte a párologtatással és ion besugárzással

kevert minták előállítását és hőkezelését. Az olaszoknál alkalmazott analitikai módszerek: pásztázó elektron mikroszkópia, energia diszperzív röntgen analízis, kisszögű röntgen diffrakció, Auger elektron-spektroszkópia, mélység szelektív konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia voltak. A japán partner EXAFS méréseket végzett. A mechanikai őrléssel előállított minták a Marylandi Egyetemen készültek. Ezek egy részének szobahőmérsékleti transzmissziós Mössbauer-mérése a Brazíliai Egyetemen történt.

Nagymértékben rendezetlen, mikrokristályos, metastabilis fázisok fellépését mutattuk a Fe-Ni-Cr ötvözetekben minden olyan esetben, amikor ezek az ötvözetek akár elektrokémiai leválasztással, akár párologtatással és ezt követő ionkeveréssel készültek, illetve amikor mechanikai őrléssel lettek előállítva. Ezek a metastabilis fázisok a termikusan előállított azonos összetételű ötvözetekben nem fordulnak elő, és fellépésük nem várható az egyensúlyi Fe-Ni-Cr fázisdiagram alapján sem. Megállapítottuk, hogy az elektrokémiai leválasztás, a párologtatás és ezt követő nehéz ion besugárzás, valamint a mechanikai őrlés kiváló technikák metastabilis fázisok előállítására Fe-Cr-Ni ötvözetekben. Az elektrokémiai leválasztás esetében szisztematikus vizsgálatokat végeztünk a különböző előállítási paramétereknek az elemösszetételre, fázisösszetételre és a rövidtávú rendezettségre kifejtett hatását illetően. Ilyen előállítási paraméter például a katódpotenciál, az elektrolit összetétel, az elektrolit áramlás sebessége, az elektrolit hőmérséklete, a pH, az áramsűrűség, és a leválasztási idő, amelyek együttesen fejtik ki hatásukat [8,39].

Jelen kutatásaink során, amelyet a hordozóra épített magashőmérsékleti szupravezetőknél alkalmazható vékonyrétegek előállítására vonatkozó törekvés is inspirált, sikerült olyan új előállítási paramétereket találnunk Fe-Cr-Ni ötvözetbevonatok előállítására, amelyeknél ezen fémrétegek rövid távú kémiai rendezettsége, elem- és fázisösszetétele, morfológiája és mágneses paraméterei célszerűen és finoman beállíthatók az elektrokémiai paraméterek alkalmas megválasztásával. Az elektrolit oldatban a fémionok, valamint az adalékanyagok koncentrációját alkalmas értékekre állítottuk be, miáltal elértük, hogy az alkalmazott feltételek mellett elkerüljük Cr(II) ionok katód környezetében való felgyülemlését, és kiváló minőségű, amorf szerkezetű bevonatokat állítsunk elő, amit a röntgendiffrakciós és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálataink egyértelműen mutattak. A korábbi irodalomban közöltekhez képest eltérő elektrokémiai leválasztási paraméterek mellett tehát sikerült lehetővé tennünk, hogy a katódpotenciál alkalmas megválasztásával finoman hangolva nagyon széles összetétel tartományban célszerűen változtathassuk az összetételt és ezáltal, az ezzel összefüggésben lévő, a technológiai alkalmazások szempontjából kedvező ötvözetbevonatot állítsunk elő. A Mössbauer-spektrumok alapján három alapvetően különböző fázis különíthető el. Ezek egyike a szingulett által reprezentált egyensúlyi paramágneses Fe-Ni-Cr fázis, ami kizárólagosan jellemző a termikusan előállított azonos összetételű ötvözetekre. Ez a fázis egyáltalán nem jelenik a bevonatokban kivéve a legalacsonyabb katódpotenciálon leválasztott depozitot (ahol 5% alatt marad). A további kettő pedig új, általunk felismert fázis, melyek kizárólag nem-egyensúlyi fázisok. Ez utóbbiak egyike az amorf állapotra jellemző széles vonalakkal rendelkező szextett által reprezentált nem-egyensúlyi ferromágneses fázis, a másik pedig a kvadrupólus dublett által jelzett amorf vagy mikrokristályos állapotú nem-egyensúlyi paramágneses fázis. Bárhogy is választottuk meg az előállítási paramétereket, az előállított ötvözetben kizárólag csak ezek a fázisok voltak azonosíthatók. Azt tapasztaltuk, hogy valamennyi Fe-Ni-Cr bevonatban a ferromágneses fázis dominál. Azt találtuk továbbá, hogy az amorf ferromágneses fázis előfordulása a katódpotenciál közel lineáris függvénye. Ugyanakkor az amorf paramágneses fázis mennyisége monoton csökken a potenciállal korrelációban a Cr tartalom változásával. Ezenkívül

azt is tapasztaltuk, hogy belső mágneses tér a katódpotenciál lineáris függvénye, ami a bevonat összetételével is kapcsolatos, mivel a vas atommagjának a helyén a hiperfinom mágneses teret a vas koordinációs szférájában lévő ötvöző elemek polarizációs hatásai irányítják. Az összetételt figyelembevevő számítások azt jelezték, hogy a ferromágneses Fe-Ni-Cr fázis ternér szilárd oldatnak tekinthető. A Mössbauer spektrumok azt is mutatták, hogy a ferromágneses fázisban a vasatomok spinjei a bevonat felületének síkjával párhuzamosan helyezkednek el. Következésképpen, egy erős mágneses textúra van ezekben a bevonatokban a Fe-Ni-Cr depozitok alakanizotrópiája következtében. Ez a tulajdonság igen előnyös ezeknek a bevonatoknak a magashőmérsékleti kompozit szupravezetők hordozójaként történő alkalmazások esetében. A fentebb ismertetett elektrokémiai eljárással analóg úton nemcsak ferromágneses amorf Fe-Ni-Cr, hanem ferromágneses amorf Ni-Cr ötvözeteket is sikerült előállítanunk, amely utóbbi egy új amorf fázisnak tekinthető. A binér ötvözet amorf formában rendkívül széles összetétel tartományban állítható elő, ahol az ötvözet elemösszetétele a katódpotenciál monoton függvénye. Azt találtuk, hogy a negatívabb katódpotenciál a Ni leválásnak, míg a kevésbé negatív katódpotenciál a Cr leválásnak kedvez. A minták diffrakciós mérései azt mutatták, hogy a rendezetlenség mértéke nő a katódpotenciál csökkenésével, azaz a bevonat egyre "amorfabbá" válik. Elektrokémiai polarizációs mérések révén azt is kimutattuk, hogy a nagyobb rendezetlenséggel rendelkező, amorf szerkezetű Ni-Cr és Fe-Ni-Cr elektrokémiaiilag előállított ötvözetek az azonos összetételű kristályos ötvözetekénél nagyobb spontán passzivációra való képességgel rendelkeznek, az amorf ötvözetten keletkező passzív réteg korróziós védőképessége az egyenletes korrózióval szemben jobb. A Ni-Cr és Fe-Ni-Cr ötvözetbevonatok perspektivikusan jól alkalmazhatók lehetnek korrózióálló bevonatokként vagy kompozit szupravezető huzalok hordozójaként. (Szabadalmi eljárás folyamatban)

Megállapítottuk továbbá, hogy a Mössbauer-spektroszkópia kiválóan alkalmazható érzékeny módszer a Fe-Ni-Cr ötvözetekben fellépő metastabilis fázisok analizálására.

Japán együttműködés keretében Fe-18%Cr-8%Ni-0,1%C (a rozsdamentes acélnak megfelelő) összetételű vékonyréteget párologtattunk Si hordozó felületére és vizsgáltuk az így kialakított réteg átalakulását 400 °C – 600 °C hőmérsékleteken végzett izotermikus hőkezelés hatására mélységfüggő konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia, röntgendiffraktometria, transzmissziós elektronmikroszkópia mikroszkópia, optikai emissziós spektroszkópia és atomerő-mikroszkópia segítségével. A kutatás összehasonlító jellegén kívül a már korábban említettekétől eltérő technológiai jelentőséggel is rendelkezik, mivel az ilyen az ötvözeteket a nukleáris reaktorok hőcserélő csöveinek anyagaként prognosztizálták. Azt tapasztaltuk, hogy a termikusan előállított paramágneses egyensúlyi fázistól eltérően ebben a párologtatással előállított acél esetében egy metastabilis ferromágneses szilárd oldat képződik, ami 500°C hőmérsékleten részlegesen, míg 600°C-on teljesen az egyensúlyi paramágneses, felületen középpontos köbös rácsú fázisba alakul át. Az átalakulás folyamán az ötvöző elemek diffúziója történik, ami csökkenti az ötvöző elemek számát a vas koordinációs szféráiban, ez pedig jól tükröződött a belső mágneses tér megváltozásában. Nagyérzékenységgű mérés technikánkkal azt is sikerült kimutatni, hogy egy nagyon vékony Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ból és Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ból álló oxidréteg is képződik a közti rétegnél az 500°C és 600°C-on végzett izotermikus hőkezelések hatására [28].

<sup>57</sup>Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia segítségével vizsgáltuk a Paksi Atomerőmű reaktorai gőzfejlesztőinek korrózióját is a Veszprémi Egyetemmel való együttműködés keretében. Kutatásunk során többek között arra az eredményre jutottunk, hogy a Fe-Ni-Cr alapanyagú acél gőzfejlesztő csövek felületén egy amorf és kristályos fázisokat tartalmazó (amorf vasoxid/vashidroxid, ausztenit valamint Cr és Ni tartalmú spinellek) hibrid struktúrájú réteg

keletkezett, aminek a kialakulására illetve a dekontaminációkor bekövetkező átalakulására vonatkozóan mechanizmust javasoltunk [5,29,35,54,61].

A Newcastle-i Egyetemmel való együttműködésünkben Fe-Ni alapú NIMONIC 80A ötvözet tribológiai, csúszáskor bekövetkező kopásvizsgálatát végeztük 20 °C és 750 °C között transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia, röntgendiffraktometria, pozitronannihilációs és Mössbauer-spektroszkópia segítségével. Az eredményeink azt mutatták, hogy egy kopásálló nanostruktúrált üvegszerű réteg képződik az ötvözet felületén, amelynek a hiba (főleg diszlokáció) szerkezetére vonatkozóan is értékes információkat kaptunk [34].

Az együttműködésekben végzett összehasonlító vizsgálatok tették lehetővé, hogy megsokszorozzuk a Fe-Ni-Cr bevonatokban előforduló metastabilis fázisok kutatásának a hatékonyságát. Ezt a kutatást tovább kívánjuk folytatni.

### **Elektrokémiai úton előállított új amorf Sn-Co-Fe és Sn-Fe ötvözetek vizsgálata**

A Glasgow-i Caledonia Egyetemmel együttműködve tovább folytattuk azokat a kutatásainkat, amelynek a keretében sikerült újabb, igen hatásos korrózióvédelmi galvánbevonatokat készítenünk környezetbarát módon. Alapos előkészítés és munkaigényes szisztematikus kísérletezés után, az elektrokémiai leválasztás paramétereinek alkalmas megválasztásával és szisztematikus változtatásával sikerült előállítani Sn-Co-Fe ternér ötvözetbevonatot, valamint ennek megfelelő előállítási feltételek mellett az Sn, Co és Fe alkotóelemeknek bevonatait, ezenkívül Sn-Co, Sn-Fe és Co-Fe binér ötvözetbevonatokat készítenünk. Az előállításához Na-glukonátot tartalmazó elektrolitot alkalmaztunk, ami nem-mérgező, környezetbarát bevonat-készítést tesz lehetővé, és ez a komplexképző olyan módon módosítja a potenciált, hogy az a fémek kedvező együttleválását segítse elő. Az elektrokémiai úton nyert ötvözetek szerkezetét, elem- és fázisösszetételét, valamint mágneses orientációját röntgendiffrakcióval, pásztázó elektronmikroszkóppal, elektron mikropróba analízissel és <sup>57</sup>Fe valamint <sup>119</sup>Sn Mössbauer-spektroszkópiával vizsgáltuk az előállítási paraméterek függvényében [26,53].

A vizsgálatok többek között azt mutatták, hogy az Sn-Co-Fe ternér és az Sn-Fe binér ötvözetek túlnyomó részben új, eddig nem ismert fázisokból állnak. Ezek termikus úton nem állíthatók elő és nem szerepelnek az egyensúlyi fázisdiagramban sem. Azt találtuk, hogy az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe ternér és Sn-Fe binér ötvözetek amorf szerkezetűek és ferromágnesesek [26,33,38].

Sn-Fe binér ötvözetek esetében azt tapasztaltuk, hogy mind az áramsűrűség mind a leválasztási idő hatással van a bevonatok fázisösszetételére. FeSn<sub>2</sub> és/vagy amorf Sn-Fe összetételű bevonatok (egy kevés β-Sn mellett) hozhatók létre különféle leválasztási feltételek mellett. Az 1 A/dm<sup>2</sup>-nél nagyobb áramsűrűségekkel 5 percnél kisebb leválasztási idővel előállított Sn-Fe bevonatok esetében az amorf ötvözetekre tipikusan jellemző nagyon széles vonalú mágnesesen felhasadt <sup>57</sup>Fe Mössbauer-spektrumok, valamint a röntgendiffraktogramokban az ötvözetre jellemző nagyon széles vonalak egyértelműen mutatták, hogy a bevonat fő fázisa Fe-Sn amorf ötvözet [38]. Ezáltal egy új, metastabilis, ferromágneses amorf Sn-Fe ötvözet fázis létezését mutattuk ki. Megjegyezzük, hogy tudomásunk szerint ez az első eset, amikor amorf Sn-Fe fázist mutattak ki.

Sn-Co-Fe ternér ötvözeteknél a röntgendiffraktogramok egy új, metastabilis amorf ötvözet fázist mutatnak minden, az általunk alkalmazott előállítási feltétellel készített bevonat esetében.

A Sn-Co-Fe bevonatok <sup>57</sup>Fe CEM spektrumai egy domináns széles vonalakkal tipikusan a ferromágneses amorf fázisra jellemző szextettből és egy kismértékben jelenlévő, a paramágneses amorf állapotnak megfelelő, dublettből állnak. Érdekes, hogy a 'transzferált' mágneses térnek megfelelő mágneses felhasadás az <sup>119</sup>Sn Mössbauer-spektrumokban is fellép. Valamennyi <sup>119</sup>Sn spektrum széles vonalakkal bíró mágneses felhasadást mutat a mágneses szomszédatomoktól

származó transzferált hiperfinom tér következtében. Ez jól megfelel annak, hogy valóban egy amorf Sn-Co-Fe ternér ötvözet fázis képződött. Tehát, egy új, metastabilis, ferromágneses Sn-Co-Fe amorf ötvözetet mutattunk ki Sn-Co-Fe elektrokémiai bevonatokban. Ez az amorf fázis valamennyi vizsgálatainkban szereplő Sn-Co-Fe elektrokémiai bevonat fő fázisa. Megjegyezzük, hogy elsőként sikerült az Sn-Co-Fe ötvözetet előállítani [63].

Másrészt, figyelemreméltó, hogy  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópiai mérések a mágneses anizotrópia jelentős megváltozását mutatták valamennyi vasat tartalmazó bevonatban (Fe, Fe-Co, Fe-Sn, Sn-Fe-Co) a leválasztásnál alkalmazott áramsűrűség függvényében. Kis áramsűrűségeknél a mágneses momentumok az alakanizotrópia által meghatározottan a bevonat síkjával párhuzamosan helyezkednek el, de az áramsűrűség növekedtével fokozatosan a síkra merőlegeshez közeli irányba fordulnak át. Ugyanakkor, a leválasztási idő változtatása a mágneses anizotrópiára hatástalannak bizonyult [38, 63].

Megállapítható, hogy az elektrokémiai leválasztás kiváló módszer nem-egyensúlyi állapotú Sn-Fe és Sn-Co-Fe ötvözetek előállítására.

A jelen pályázat témavezetőjének a fenti eredményeket bemutató előadása után (ISIAME'04, Madrid) Prof. Jumas (Montpellier University) felhívta a figyelmünket az Sn-Co-Fe ötvözet Li-akkumulátorokban való alkalmazhatóságára, amellyel várhatóan nagy kapacitásnövelés lenne elérhető. Bevonatainknak ilyen célú vizsgálatát kezdték meg a Montpellier-i Egyetemen.

A fent említett bevonatokra vonatkozó kutatásokat tovább kívánjuk folytatni.

Japán kutatókkal való együttműködésben alumíniumon kialakított Sn bevonatokat is vizsgáltunk mélységfüggő  $^{119}\text{Sn}$  konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia segítségével. Azt tapasztaltuk, hogy bevonat a köztíréteg közelében Sn (II) specieszt, távolabb pedig Sn fémet tartalmaz, amit vékony  $\text{SnO}_2$  réteg takar. Utólagos molibdátos kezelés megnövelte a bevonat oxidációval szembeni ellenállását [12].

#### **Egyéb réteges szerkezetű bevonatok és rokonvegyületeinek vizsgálata**

**Réteges szerkezetű  $\text{Me}^{4+}$  foszfátok és rokonvegyületeinek vizsgálata** során vizsgáltuk a különböző Ti, Zr és Hf tartalmú foszfátok arzenátok és molibdenátok szerkezetét, amelyek a nukleáris iparban jól alkalmazható szervesetlen ioncserélők. Röntgen diffrakciós módszerrel kapott eredményeink alapján ezek réteges szerkezetű, monoklin cellájú anyagok a wolframátok és molibdenátok kivételével, amelyeket tetragonális szerkezetűnek találtuk. A kutatóhelyünkön kifejlesztett számítógépes program segítségével meghatároztuk az egyes anyagok elemi cella méreteit. A vizsgálatokat elvégeztük Zr, Ti és Hf foszfátok sóival is. Vizsgáltuk, továbbá, a fent felsorolt anyagok termikus bomlását termoanalitikai mérésekkel 25-1000 °C hőmérséklet tartományban. Elektromos vezetőképesség méréseket is végeztünk Zr, Ti és Hf-foszfátok sóin. Megállapítottuk, hogy a vezetőképességet mind a hidratációs energia, mind a titánfoszfát rétegek közé beépülő átmeneti fém ion befolyásolja [15]. A különböző cirkónium-sók nagyenergiájú nehéz ionokkal történő besugárzás hatására történő lehetséges szerkezeti változását vizsgáltuk sugárhatás vizsgálataink keretében. Azt találtuk, hogy az  $\alpha$ -kristály módosulatú cirkóniumfoszfát szerkezete a nagy dózisú besugárzások hatására sem változik szemben más Zr-vegyületekkel, amelyek amorffá válnak [16]. Értékes eredményeket kaptunk a nagyenergiájú nehézion besugárzásnak a titánfoszfátokon, illetve kettős kation helyettesített foszfátokon hatásával kapcsolatosan is. Azt tapasztaltuk, hogy a kristálytani formák közül az alfa módosulat nem változik, míg a gamma amorffá alakul 240 MeV energiájú  $^{84}\text{Kr}$  valamint 720 MeV energiájú  $^{203}\text{Bi}$  ionokkal történő bombázás hatására [50,51].

Réteges cirkónium foszfátok katalitikus aktivitásának növelésére gamma cirkónium foszfát  $\text{SiO}_2$  kompozitot állítottunk elő, ami bonyolult összetételű, amorf állapotú és mind az alfa mind a gamma cirkónium foszfátnál nagyobb termikus stabilitással rendelkezik [62].

**Új, mikrokristályos  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  és amorf  $\text{Cr}_2\text{V}_4\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vegyületeket állítottunk elő** szol-gél módszerrel. Termoanalitikai és röntgendiffrakciós módszerrel vizsgáltuk ezeknek a vegyületeknek az átalakulását a hőkezelés hatására. Meghatároztuk az átalakult fázisokat és megadtuk ezek krisztallográfiai jellemzését [13, 48, 60].

**W fémre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatban elektrokémiailag leválasztott  $\text{WO}_3$  reverzibilis hidrogénfelvételének kinetikáját vizsgáltuk.** A  $\text{WO}_3$  réteget 3 Hz-es frekvenciájú katódos-anódos áramimpulzusokkal alakítottuk ki. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal meghatároztuk a kiindulási és a különböző hidrogéntartalmú minták kristályszerkezetét és fázisösszetételét. Az impedanciadiagram kisfrekvencián tapasztalt részleges kapacitív telítési jellegét a H diffúziójánál nagyobb időállandójú O-H kötések kialakulásával magyaráztuk a diffúziós-megkötődési modell alapján [18].

A IUPAC illetékes bizottsága által elfogadott **új terminológiát** [11] **dolgoztunk ki a Mössbauer-spektroszkópia révén nyerhető analitikai információk tárgyalására**, amit a Nuclear Chemistry Handbook-ban [9] is ismertettük és jelen munkánkban is alkalmaztuk.

A szerkezet, a fázisátalakulások és oxidációs folyamatok, valamint a sugárzási károsodási hatások jobb megértése érdekében, összehasonlító vizsgálatokat végeztünk különböző ötvözetekre, vegyületekre és ásványokra vonatkozóan analóg mikrokörnyezetek kialakulásának összehasonlítása céljából, ami jól felhasználható a nem-egyensúlyi állapotú bevonatok és vékonyrétegek esetén is.

**Kation helyettesítések hatását tanulmányoztuk** szupravezető [2,41] és kolosszális mágneses ellenállású **átmenetifém oxidokon** [2,4,6,7,20,23] illetve más **rokonvegyületekben** [3,19,22,25,36]. Ezen eredményeink egyike az, például, hogy a szupravezető rétegek közé beépülő Eu helyettesítés hatására a Tl-tartalmú szupravezetőkben tapasztalt szupravezetés csökkenést jól tudtuk magyarázni a lukbetöltési modell segítségével a  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer izoméreltolódásnak az átmeneti hőmérséklettel megfigyelt korrelációja alapján [41]. Transzmissziós és emissziós Mössbauer-technikával egyaránt megmutattuk kolosszális mágneses ellenállást mutató anyagokban [4,6,7,20,23,36] a paramágneses-ferromágneses átmenet elhúzódását a hőmérséklet függvényében, amit széles méreteloszlással rendelkező mágneses klaszterek létrejöttéhez rendeltünk. Ez a jelenség értelmezi a kolosszális mágneses ellenállás mechanizmusát is, ugyanis a mágneses tér rendezi a klaszterek mágneses momentumát és ezzel megnöveli az elektronok mobilitását [45-47].

14 nm átlagos szemcseméretű **magnetitet magábfoglaló polivinilalkohol hidrogélek** transzmissziós elektron mikroszkópiai, röntgendiffrakciós és Mössbauer-spektroszkópia vizsgálata alapján azt találtuk, hogy a polimer hálózatba ágyazódott kis magnetit részecskék közötti mágneses kölcsönhatásokat a nagy mennyiségű hibát tartalmazó mágnesesen rendeződött klaszterek irányítják [40].

**$(\text{Bi,Pb})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{}^{57}\text{Fe})_3\text{O}_y$  összetételű magashőmérsékleti szupravezető kerámiát állítottunk elő** a Linz-i Egyetemen együttműködésben és **sugároztunk be 246 MeV energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionokkal** szobahőmérsékleten  $10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal a Dubnai EAI-ban. A besugárzás hatására jelentős változásokat figyeltünk meg a szupravezető kerámiák  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumában, és a bekövetkezett szerkezetváltozásokat értelmeztük, amelyek a szupravezető rétegben lévő Cu-O

kötések fémes jellegét, valamint az apikális oxigén rézzel alkotott rétegre merőleges kötésének ionos jellegét is alátámasztják [30].

A  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópia és röntgendiffraktometria segítségével kimutattuk, hogy az **aceton és  $\text{FeCl}_3$  elegyével kezelt montmorillonitban a Fe beépül a rétegek közötti térbe**, ami hatékony katalizátornak bizonyult 1,1-diacetátok aromás aldehidből és ecetsavanhidridből történő előállításában [64].

**Nagyfrekvencián történő alkalmazások szempontjából kedvező mágneses tulajdonságú Fe/Fe-oxid [42] amorf Fe-P és mikrokristályos Fe-Ni multirétegeket [43] sikerült előállítani elektrokémiai úton**, impulzus technikával a Bay Intézettel és a KFKI-val együttműködve. Az egyes rétegek fázisösszetételét és vastagságát konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiával határoztuk meg a laboratóriumunkban kifejlesztett számítógépes eljárás segítségével.

**Karbon nanokapszulázott vaskarbidok képződésével kapcsolatos vas-ftalocianin oxigenáció vizsgálatok**

A tudományos és technológiai érdeklődés homlokterében álló nanofázisú anyagok kutatásával kapcsolatosan új eljárást sikerült találnunk ferromágneses vaskarbidok karbon nanokapszulába történő befoglalására vas-ftalocianin pirolízisével a Philadelphiai Drexel Egyetemmel történő együttműködés keretében, amely kutatásainkat a NATO is támogatja. A levegőben hidrolízisre és oxidációra érzékeny karbid részecskék nanoméretű karbon dobozokba, vagy karbon csövecskékbe történő kapszulázása nagymértékben megnöveli ezek alkalmazhatóságát (pl. mágneses adattárolókban, xerox tónerekben, ferrofluidokban). Ilyen módon sikerült egyenletes karbon bevonatot kialakítanunk, aminek vastagsága 2.7 nm volt. A karbon nanokapszulázott vaskarbidok képződésével kapcsolatos mechanizmus megértése végett a  $\beta$  módosulatú vas ftalocianint oxigenáltunk viszonylag alacsony hőmérsékleteken száraz és nedves körülmények között és az oxigén beépülését, valamint a rácsban való elhelyezkedését vizsgáltuk Mössbauer-spektroszkópia, röntgendiffraktometria, elektronmikroszkópia és IR spektroszkópia segítségével. Azt tapasztaltuk, hogy az oxigén jelentős mértékben diffundál be a szilárd állapotú vas-ftalocianin rétegei közé és ott nagy mennyiségben stabilizálódik, ami az oldat állapotú vas-ftalocianinban nem fordul elő. Az oxigén elhelyezkedésére vonatkozóan 5 különböző mikrokörnyezetet találtunk a  $\beta$  módosulatú vas ftalocianinban [10]. Mivel az oxigénbevitel hatására kialakuló komponensek között  $\mu$ -oxo-hidas és peroxo specieszeket is azonosítottunk, és összehasonlítás céljából részletesen vizsgáltunk más  $\mu$ -oxo-hidas [1,17,32] és peroxo [21,44,49,52,55] és rokon [24,37,56] vegyületeket is. Az összehasonlító vizsgálatokból nyert értékes tapasztalatok alapján a  $\beta$  módosulatú vas ftalocianinra vonatkozó újabb vizsgálatainkban hőmérsékletfüggő spinátmenetet találtunk az egyik Fe(III) komponensre vonatkozóan [27,31,53].

**Nehéz ion besugárzás hatására történő amorf Fe képződés elektrokémiai úton és párologtatással előállított Fe rétegeken**

Amorf állapotú vasat nem sikerült még gyors hűtéssel előállítani. Kérdés, hogy más nem egyensúlyi állapotra vezető technikával, például nehézion-besugárzás révén, milyen anyagokon és milyen feltételekkel lehet amorf állapotú vasat előállítani? Korábbi munkánkban (E. Kuzmann, K. Havancsák, C. Tosello, G. Principi, Gy. Dóra, Cs. Daróczy, A. Vértes, Radiation Effects and Defects in Solids 147 (1999) 255.) elsőként mutattuk ki az amorf vas képződését párologtatott Fe vékonyrétegeken nagyenergiájú nehéz ion besugárzás hatására. Jelen munkánkban, elektrokémiai úton előállított Fe vékony réteg bevonatokat 246 MeV energiájú Kr ionokkal sugároztunk be Dubnában az EAI Magreakciók Laboratóriumának U-400 ciklotronjában szobahőmérsékleten, vákuumban  $10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup> dózissal. Szignifikáns különbséget találtunk a besugárzott és

besugárzatlan minták  $^{57}\text{Fe}$  a konverziós elektron Mössbauer-spektrumai között. Egy az amorf állapotra tipikusan jellemző 26 T effektív mágneses indukciójú mágneses komponens fellépését tapasztaltuk a spektrumokban a besugárzás hatására, aminek Mössbauer-paraméterei megegyeztek az amorf vas paramétereivel. A nagyenergiájú nehéz ion besugárzásra létrejövő amorfizációt a pásztázó és alagút mikroszkópos, a röntgendiffrakciós valamint az EDAX mérések is alátámasztották. Az amorf állapot kialakulását a besugárzás által keltett ún. "thermal spike"-okkal hoztuk kapcsolatba. Ez az első alkalom, hogy elektrokémiai úton előállított anyagokban sikerült olyan amorf állapotú vasat sikerült megfigyelni, amelynél az amorf állapot kialakításért nem egy másik fém vagy metalloid atom a felelős [14,57]..

Egy másik kísérletsorozatban, a Kémiai Kutatóközponttal történő együttműködésben, vas hordozóra párologtatott 14 nm vastagságú  $^{57}\text{Fe}$  réteget implantáltunk 40 keV energiájú Ar ionokkal.  $^{57}\text{Fe}$  konverziós elektron Mössbauer-mérések segítségével sikerült első ízben kimutatnunk, hogy a felpárologtatott réteg mintegy 15%-a amorf vassá alakul a kisenergiájú nehéz ion besugárzás hatására [58,65], azaz, hogy nemcsak a nagyenergiájú, hanem a kisenergiájú nehézion besugárzás is alkalmas módszer amorf vas előállítására. Megfigyeltük továbbá elektrokémiai passzválásnak majd foszfónálásnak alávetett rétegeken [59]. azt is, hogy az amorf vashól képződik a foszfortartalmú vegyületek döntő része, ami azt mutatja, hogy az amorf a kristályos vasnál reakcióképesebb [65].

Erre a területre irányuló kutatásainkat is tovább kívánjuk folytatni.

Mindent egybevetve a pályázat keretében végzett kutatást nagyon eredményesnek tartjuk. A kutatás menetével és eredményeivel elégedettek vagyunk. Kutatási programunk végrehajtása az előre tervezettnél megfelelően, igen sikeresen alakult.

Eredményeink hozzájárulhatnak kedvező felhasználói tulajdonságú, új bevonatok technológiájának kidolgozásához is.

Eredményeink ahhoz is hozzájárultak, hogy a négyévenként tartott, 2008-ban megrendezésre kerülő Mössbauer Spektroszkópia Ipari Alkalmazásai Nemzetközi Konferenciájának (ISIAME'08) elnökletével a jelen projekt vezetőjét bízták meg.

Jelen eredményeink tükrében meghatároztuk a további végrehajtandó feladatainkat. Részletes programot dolgoztunk ki az egyes kutatási feladatok ellátására vonatkozóan.

Köszönjük a OTKA pályázat keretében kapott támogatást.

Határozott szándékunkat fejezzük ki arra vonatkozóan, hogy ezt a kutatást egy megújítandó program keretében kapott támogatással végezzük tovább.

Budapest, 2007. február 20.

Dr. Kuzmann Ernő  
témavezető

A hivatkozott közlemények a közlemények jegyzékében található