



PANNON EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

**Amfifil molekulákból önszerveződött molekuláris rétegek kialakítása;
a rétegeképzés körülményeinek hatásvizsgálata felületanalitikai módszerekkel**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette: Kocsisné Pfeifer Éva
okleveles anyagmérnök

TÉMAVEZETŐK:

Prof. Dr. Telegdi Judit
a kémiai tudományok doktora
professor emeritus

Dr. Gyurika István Gábor
tanszékvezető egyetemi docens

2025.

Bevezetés és célkitűzés

A rozsdamentes acélok általában korrózióállóak, azonban speciális körülmények között, elsősorban klorid jelenlétében, lyukkorrózióra hajlamosak. A felszíni korrózióálló tulajdonságok javítására többféle módszer van. Én a kutatásomban egy speciális technikát alkalmaztam, az önszerveződő rétegekkel történő felületmódosítást. Ehhez egy foszfonsavat, az undecenil-foszfonsavat választottam. Korábbi munkáink során már bizonyítottuk, hogy a foszfono fejcsoportot tartalmazó amfifil molekulák alkalmasak vasalapú ötvözetek felületén nanorétegek (Langmuir-Blodgett: LB, vagy önszerveződött molekuláris réteg: SAM) létrehozására; ekkor egy rendezett szerkezetű felszíni réteg alakul ki és védi meg az alapfémeket a további korróziótól.

PhD munkámban egy olyan speciális foszfono fejcsoportot tartalmazó molekulát vizsgáltam, amely rövidebb szénláncú és a lánc végén egy kettőskötést tartalmaz. Ennek jelentősége, hogy speciális utókezelések lehetővé teszik a réteg tömörítését, kettős kötések módosítását. Munkám során bizonyítani kívántam ezen amfifil molekula alkalmazhatóságát olyan önszerveződött réteg készítésére, amely megfelelően izolálja a fémfelszínt az agresszív környezettől. Ezen túlmenően vizsgáltam a nanoréteg utókezelésének (hőmérsékletemelés és γ besugárzás) hatását az önszerveződött molekuláris réteg tömörségére, rendezett szerkezetére, minden esetben szem előtt tartva, hogy a foszfono csoport csak oxidos felületen kötődik meg.

A réteg-utókezelésre az irodalomban leírt példákat szem előtt tartva hajtottam végre a kísérleteket.

Kísérleteim során vizsgáltam a rétegek képződés idejének és hőfokának hatását a kialakult nanofilm tulajdonságaira (nedvesíthetőség, anyagi összetétel, antikorróziós viselkedés); választ kerestem az ötvöző komponensek réteg-kialakulásra gyakorolt szerepére. Számszerű eredményekkel bizonyítottam a nanorétegek antikorróziós hatásának függését a rétegek kialakítás kísérleti körülményeitől (rétegek képzési idő és hőmérséklet, az utókezelés hatása, rozsdamentes acélok ötvöző anyagai) illetve kísérletileg bizonyítottam a lyukkorrózióra való hajlamot kifejező PREN érték és lyukkorróziót okozó NaCl oldat által okozott fémoldódás függését a fémösszetételtől és a különböző SAM nanorétegektől.

Új tudományos eredmények, tézisek

1. Munkám során egyértelműen bizonyítottam, hogy az undecenil-foszfonsav önszerveződött réteget alakít ki a vizsgált 1.0330 szerkezeti acél, 1.4541, 1.4571 és 1.4841 rozsdamentes acélok felületén (összetételüket mutatja az alábbi táblázat).

fém	Fe%	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%	Ti%	N%
1.0330	fő alkotó	0,42	0,4	0,8	0,045	-	0,04	-	0,1	-	-
1.4541	fő alkotó	0,08	1,00	2,00	0,045	0,015	18,5	12,00	-	0,7	-
1.4571	fő alkotó	0.029	0.44	0.89	0.034	<.001	16.9	10.50	2.04	0.31	0.012
1.4841	fő alkotó	0.048	1.63	1.45	0.025	0.0010	24.1	19.09	0.37	0.022	0.022

Sikerült a réteg létrejöttét bizonyítani és a nanofilmel bevont fémek tulajdonságait (hidrofóbicitás, felszín vizualizálása AFM-mel) befolyásolni a rétegeképzés idejének (4ó, 12ó, 24ó, 48ó) és hőmérsékletének (25 °C, 35 °C) növelésével tudjuk változtatni: hosszabb (24ó) idő alatt jól fedő, izoláló réteg alakul ki; a rétegeképzés hőmérsékletének növelése lehetővé teszi jobban izoláló tulajdonságú nanoréteg képződési idejének csökkentését. A nanoréteg fedőképességét, hidrofóbicitását, tömörségét lényegesen növelni lehet a nanofilm utólagos hő- vagy γ -sugár kezelésével [É.K. Pfeifer, J. Telegdi, Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2022**, 11(3) 1041–1062; DOI: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-9); É.K. Pfeifer, J. Mink, I.G. Gyurika, and J. Telegdi, Effect of heat treatment on the structure of self-assembled undecenyl phosphonic acid layers developed on different stainless steel surfaces, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 51(2), 7-14 (**2023**); DOI: [10.33927/hjic-2023-12](https://doi.org/10.33927/hjic-2023-12)].

2. Különböző mérési technikákkal (peremszög mérés, ellipszometria, korróziós kísérletek NaCl oldatban, felszíni morfológia mérése AFM-mel, durvasági paraméterek) bizonyítottam, hogy a rétegeképződést és a kialakított réteg tulajdonságait lényegesen befolyásolja az alkalmazott fémek összetétele (1.0330, 1.4541, 1.4571 és 1.4841 acélok), felszíni tulajdonságai: a szinte ötvöző fém nélküli 1.0330-es mintán a keletkezett önszerveződött undecenil-foszfonsav réteg nem képes teljesen megvédeni a fémet az agresszív közeg (esetünkben a lyukkorróziót okozó nátrium klorid oldat) deterioráló hatásától; a rozsdamentes acélokban különböző koncentrációban lévő ötvöző fémek (Cr, Ni, Mo, Mn) jelenléte (elsősorban a krómoxid) segíti az önszerveződött rétegek

minőségének javulását. Ezt nemcsak a víztaszító tulajdonságra jellemző peremszög értékekkel bizonyítottam, hanem ex-situ ellipszometriás mérésekkel is, amelyek lehetővé tették a nanoréteg vastagságának meghatározását. [É.K. Pfeifer, L. Trif, P. Petrik, J. Mink, I.G. Gyurika, J. Telegdi, Influence of gamma radiation on self-assembled molecular layers developed on different metals; Surface & Coatings Technology 489 (2024) 131092; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131092>]

3. A kristály formájú és önszerveződött undecenil-foszfonsav rétegek molekuláris szerkezetét Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával vizsgálva megállapítottam, hogy a kristály formában és a különböző összetételű (1.0330, 1.4541, 1.4571 és 1.4841) acél felszínén 24 óra alatt kialakult önszerveződött rétegek spektrumai eltérnek egymástól. Ezzel bizonyítottam, hogy az undecenil-foszfonsav molekula megkötődése során mind a fejcsoport, mind a hidrofób oldallánc változást szenved. A fejcsoport kötődésénél egyértelművé vált a fémoxidon keresztüli a megkötődés. Bizonyítottam, hogy a már kialakult önszerveződött réteg γ -besugárzásának hatására a molekula szerkezetében változás következik be, igazolva azt a feltevést, hogy az amfifil molekula hidrofób láncvégén lévő kettőskötések polimerizálódnak. Ezt a feltételezést kiegészítő kísérletekkel (peremszög mérés, a besugárzott réteg korróziós ellenállásának vizsgálata, felszíni morfológiájának megjelenítése AFM-mel) bizonyítottam. [É.K. Pfeifer, L. Trif, P. Petrik, J. Mink, I.G. Gyurika, J. Telegdi, Influence of gamma radiation on self-assembled molecular layers developed on different metals; Surface & Coatings Technology 489 (2024) 131092; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131092>]

4. Az önszerveződött, undecenil-foszfonsavból kialakított nanorétegek előállítási körülményei által meghatározott korrózió gátló hatást bizonyítottam: rövidebb idő (4 ó) alatt nem alakul ki homogén, jól szerveződött réteg szemben a hosszabb idő (24 ó) alatt készült, felszíni homogenitást mutató nanofilmel, amely a korróziót nagymértékben gátolja. A 24 óra alatt készült önszerveződő rétegek antikorróziós hatékonyságát meg tudtam növelni utókezelésekkel: 50°C-on 5 órán át történt hevítéssel (ekkor a fejcsoport kötődése során keletkező vízmolekulák, valamint a maradék oldószer molekulák eltávolozását segíti elő a hőkezelés és így a réteg kompaktsága növekszik); ultrahőlyuga besugárzással ($\lambda = 254\text{nm}$, 60 perc; ez az utókezelés a telítetlen kötések polimerizációját segíti, tömörebbé téve a nanoréteget); γ besugárzással (inert és oxigéntartalmú atmoszférában, ^{60}Co gamma sugárforrás, az adszorbeálódott dózis: 20kGy): az infravörös spektrumok egyértelműen igazolták a rétegben korábban meglévő kettős kötések hiányát

és az ezzel párhuzamosan bekövetkező polimerizációt, aminek hatása egy plusz védőréteg funkció megjelenése a fém felszínén, megsokszorozva az antikorróziós hatást. [Éva Kocsisné Pfeifer, Judit Telegdi, István Gábor Gyurika; The Effect of Heating on the Anticorrosive Self Assembled Phosphonic Acid Nanolayers; Proceedings of the 6th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'20) Prague, Czech Republic Virtual Conference – August, 2020 Paper No. MMME 123 [DOI:10.11159/mmme20.123](https://doi.org/10.11159/mmme20.123)]

5 a) A vizsgált négyféle (1.0330, 1.4541, 1.4571 és 1.4841 acél) fémfelszín korrózió következtében kialakult felszíni morfológiájának atomi erőmikroszkópos vizsgálatával igazoltam a rétegek aktív részvételét a korrózió gátlásában: kimutattam a réteg fémösszetételétől és rétegtévesztési időtől (4ó, 24 ó) függő antikorróziós viselkedést mind 3D, mind metszeti ábrákon. Bemutattam a réteg nélküli ötvözetlen acél esetében a rendkívül komoly korróziós oldódást 3%-os NaCl oldatban, amit a rövidebb idő (4 ó) alatt kialakított önszerveződő undecenil-foszfonsav réteg csak kevéssé, a hosszabb idő (24 ó) alatt keletkezett nanofilm már hatékonyabban tudott csökkenteni. Az ötvöző anyagokat tartalmazó fémek esetében az alapfémek korrózió következtében kialakult felszíne sokkal kisebb fémoldódást mutatott, amit a nanofilmek jelenléte lényegesen javított. Ezeket a megállapításokat alátámasztottam peremszög mérésekkel és az AFM technika által nyújtott felszíni durvasági tényezők vizsgálatával, amely értékek egyértelműen alátámasztották a nanorétegek jelenlétében lecsökkent korróziós folyamatokat és a fémfelszín durvasági értékei nagymértékben lecsökkentek a nanorétegek hatására. [É.K. Pfeifer, J. Telegdi, Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2022, 11(3) 1041–1062; [doi:10.17675/2305-6894-2022-11-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-9); É.K. Pfeifer, I.G. Gyurika and J. Telegdi, Anticorrosion activity of phosphonic acid amphiphile in self-assembled molecular layer, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2023, 12, no. 3, 1261–1274; [doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-3-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-25)]

b): Egy nagyon érzékeny analitikai módszerrel, az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriás méréssel számszerűsítettem és igazoltam az undecenil-foszfonsav önszerveződő nanorétegek hatékony korrózió gátló hatását a korrozív 3%-os NaCl oldatba beoldódó fémionok (elsősorban a vas) koncentrációjának mérésével; ez a technika lehetővé tette a rétegek hatékonyságának a korróziógátlásban való számszerű jellemzését, és megmutatva az utókezelés jelentőségét: mind a nanorétegek önmagukban,

mind utókezelés után nagyságrendekkel csökkentve a fémionok (elsősorban a vas) oldódását. Az acélok lyukkorrózióra való hajlamát jellemeztem a már korábban bevezetett PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) értékekkel, összehasonlítva az alapfémek és a nanoréteggel ellátott fémek PREN szempontbeli viselkedését. A számértékek egyértelműen megmutatták, hogy a nagyobb PREN értékkel rendelkező alapfém esetében a rétegek izoláló hatása is nagyobb, lényegesen hatékonyabban szorítják vissza a nagyobb ötvöző anyag tartalmú ötvözetek lyukkorrózióját; ezen kívül az önszerveződött réteg γ sugaras utókezelésével elért tömörebb nanoréteg jelenlétével magyarázható fémkioldás-csökkentő hatást is bizonyítottam. [É.K. Pfeifer, L. Trif, P. Petrik, J. Mink, I.G. Gyurika, J. Telegdi, Influence of gamma radiation on self-assembled molecular layers developed on different metals; *Surface & Coatings Technology* 489 (2024) 131092; pp. 1-9., <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131092>; Pfeifer, É.K.; May, Z.; Mohai, M.P.; Mink, J.; Gyurika, I.G.; Telegdi, J. Increasing the Resistance of Steel and Austenitic Stainless Steels Against Pitting Corrosion by a γ -Irradiated Self-Assembled Amphiphilic Molecular Layer. *Coatings* 2024, 14, 1601. <https://doi.org/10.3390/coatings14121601>

A témához közvetlenül kapcsolódó cikkek

É.K. Pfeifer, J. Telegdi, Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2022**, 11(3) 1041–1062; [doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-9);

É.K. Pfeifer, J. Mink, I.G. Gyurika, and J. Telegdi, Effect of heat treatment on the structure of self-assembled undecenyl phosphonic acid layers developed on different stainless steel surfaces, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 51(2), 7-14 (**2023**); [doi: 10.33927/hjic-2023-12](https://doi.org/10.33927/hjic-2023-12);

É.K. Pfeifer, L. Trif, P. Petrik, J. Mink, I.G. Gyurika, J. Telegdi, Influence of gamma radiation on self-assembled molecular layers developed on different metals; *Surface & Coatings Technology* 489 (**2024**) 131092; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131092>;

Éva Kocsisné Pfeifer, Judit Telegdi, István Gábor Gyurika; The Effect of Heating on the Anticorrosive Self Assembled Phosphonic Acid Nanolayers; *Proceedings of the 6th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'20) Prague, Czech Republic Virtual Conference – August, 2020 Paper No. MMME 123*
[DOI:10.11159/mmme20.123](https://doi.org/10.11159/mmme20.123)

É.K. Pfeifer, I.G. Gyurika and J. Telegdi, Anticorrosion activity of phosphonic acid amphiphile in self-assembled molecular layer, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2023**, 12, no. 3, 1261–1274; [doi:10.17675/2305-6894-2023-12-3-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-25)

Pfeifer, É.K.; May, Z.; Mohai, M.P.; Mink, J.; Gyurika, I.G.; Telegdi, J. Increasing the Resistance of Steel and Austenitic Stainless Steels Against Pitting Corrosion by a γ -Irradiated Self-Assembled Amphiphilic Molecular Layer. *Coatings* 2024, 14, 1601.
<https://doi.org/10.3390/coatings14121601>