

Kocsisné Pfeifer Éva doktori (PhD) disszertáció

Dr. Balácsi Katalin kérdésére adott válaszok

Tisztelt Dr. Balácsi Katalin!

Hálásan köszönöm a doktori disszertációmra válasszul küldött bírálatot.

A bírálatban szereplő kérdésekre adott válaszaim a következők:

1) A gamma besugárzás hatását vizsgálja. A jelölt nagyon részletesen bemutatja a foszfóniumcsoport rezgésmódjait, melyeket az infravörös spektrumok értelmezésénél lehet felhasználni. Mit ért a jelölt a „szabad” foszfónium ion alatt?

„Szabad” foszfónium ion alatt azt az iont értem, amelynek egyik oxigén atomja sem kapcsolódik a fémfelülethez.

2) Mi a pontos mechanizmusa az önszerveződő nanoréteg kialakulásának különböző hőmérsékleten és időtartamban? Mennyire stabil ez a réteg hosszú távon különböző környezeti hatások alatt?

Az önszerveződő nanorétegek kialakulása és stabilitása Daniel K. Schwartz 2001-es átfogó tanulmánya alapján egy komplex, többfázisú folyamat, amelyet a molekulák és a felület közötti kölcsönhatások, valamint a környezeti feltételek – különösen a hőmérséklet, az idő és a kialakításhoz használt oldat koncentrációja – határoznak meg. Az önszerveződő nanorétegek kialakulása több lépésből álló, dinamikus folyamat, amely során a molekulák először eljutnak a szilárd-folyadék határfelülethez, majd ott rögzülnek és rendezetten helyezkednek el. A kezdeti szakaszban a molekulák a kezelőoldatból diffúzióval vagy áramlással érik el a felületet, ahol az adszorpció történik. Ennek sebessége függhet attól, hogy a folyamatot inkább a molekulák mozgása (diffúzió), az adszorpció reakció kinetikája, vagy ezek kombinációja határozza meg. A felületi rögzülés során kulcsszerepet játszik a molekula funkcionális csoportja és a hordozó közötti specifikus kölcsönhatás, amely biztosítja a stabil kötődést. Itt jegyzem meg, hogy a fejcsoport és a fém közötti kölcsönhatást mind a fejcsoport, mind a fém határozza meg: tiolok esetében teljesen oxidmentes fémfelszín (Cu, Au) a feltétele a nanoréteg kialakulásának, míg más fémeknél (Fe, Al) és fejcsoportoknál (kaboxil, foszfono) az oxidos felszín biztosítja a fejcsoport stabil kötődését.

Miután a molekulák a felülethez kapcsolódtak, megindul a kétdimenziós rendeződés, amely a réteg stabilitásának és funkcionalitásának alapja. Ez a rendeződés többféle módon is végbemehet. Az egyik lehetőség, hogy a molekulák kis, rendezetlen halmazokként jelennek meg a felületen, amelyek idővel növekednek, majd „összeolvadva” egybefüggő, monomolekuláris réteget alkotnak. Egy másik út szerint a molekulák kezdetben rendezetlenül fedik be a felületet, majd a borítottság növekedésével az alkiláncok közötti kölcsönhatások hatására fokozatosan rendezett szerkezet alakul ki. A folyamat során a molekulák konformációja is változik: kezdetben hajlott vagy fekvő helyzetben lehetnek, majd fokozatosan felveszik az álló, egymással párhuzamos elrendezést, amely a végső, stabil nanoréteg jellemzője.

A hosszú távú stabilitás szempontjából a réteg minősége, a molekulák lánchossza, a kötés típusa és a környezeti feltételek egyaránt meghatározóak.

A hosszabb láncú molekulák általában stabilabb, kompaktabb réteget képeznek, míg a rövidebb láncúak hajlamosabbak a rendezetlenségre. A kémiai kötés típusa – például a tiol–arany vagy a szilán–oxid kötés – meghatározza a réteg tapadását és ellenállását a külső hatásokkal szemben. A környezeti tényezők, mint a hőmérséklet, a pH, a víztartalom vagy az oldószer típusa, szintén jelentős hatással vannak a réteg stabilitására. Például a szilán alapú rétegek keresztkötései révén „megfagyasztják” a szerkezetet, de ezek kialakulása érzékeny a víz jelenlétére és a hőmérsékletre. A tiol alapú rétegek esetében a rendezett szerkezet kialakulása hosszabb időt vesz igénybe, és a végső stabilitás a kezdeti növekedési feltételektől is függ. A rétegeképződés során fellépő több időskálás folyamatok – például a gyors kezdeti adszorpció és a lassú rendeződés – együttesen határozzák meg a végső réteg minőségét és tartósságát. A stabilitás tehát nem csupán a molekulák és a felület közötti kölcsönhatások függvénye, hanem a növekedési körülmények és a környezeti hatások komplex összjátékának eredménye.

Alacsonyabb hőmérsékleten a réteg kompaktabb lehet, mert lassabb a molekulák mozgása, így jobban rendeződnek, míg magasabb hőmérsékleten gyorsabb a rétegeképződés, de a rendezettség csökkenhet. Egyes esetekben a hőkezelés (pl. szárítás vagy utólagos hevítés) javítja a réteg tömörségét és tapadását. A fémek felületén az önszerveződött rétegek olyan határfelületet képeznek, melynek tulajdonságai elsősorban a filmet képező molekulák végcsoportjának kémiai tulajdonságaitól függenek. Esetemben a láncvégi kettős kötés „polimerizációjával” a kiindulási felület hidrofóbicitása nőtt, a réteg az infravörös spektrumok alapján rendezettebbé vált és az 5% sóoldat hatására a lyukkorrózió mértéke is visszaszorult. Az általam kialakított rétegek szobahőmérsékleten, atmoszférikus körülmények között tárolva stabilak, egy év elteltével sem változtak a tulajdonságai (peremszög értékek, felületi morfológia, infravörös színek).

3) Miért különösen kedvezőtlen a 1.0330-as acél esetén a rétegeképződés? Van szerepe a passzíváló réteg hiányának? A különböző acélok közül melyik mutatta a legjobb korrózióállóságot, és milyen paraméter alapján lehetséges a pontos meghatározása?

A 1.0330-as acél egy alacsony széntartalmú, nem ötvözött acél, amely nem rendelkezik természetes passzíváló oxidréteggel. Az undecenil-foszfonsav molekulák stabil kötődése azonban jellemzően oxidált fémfelületeken történik, ahol a foszfonsavcsoportok kémiai kötést alakítanak ki a fém-oxidokkal. A 1.0330-as acél felületén az oxidáció nem egyenletes, így az oxid réteg sem, ami nem teszi lehetővé a homogén rétegeképződést, így a korrózióvédelem hatékonysága jelentősen csökken. A passzíváló réteg – például króm-oxid a rozsdamentes acélokon – elősegíti pl. a foszfonsavcsoportok stabil, kovalens kötődését a felülethez. Ennek hiányában a molekulák csak gyengén, fizikai adszorpcióval kötődnek, ami nem biztosít tartós védelmet. A passzíváló réteg hiánya tehát közvetlenül rontja a rétegeképződés minőségét és a korrózióállóságot.

A korrózióállóság meghatározása elektrokémiai módszerekkel történik, így például elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) segítségével a polarizációs ellenállás (R_p) értéke alapján, vagy potenciodynamikus polarizációval a korróziós áramsűrűség (i_{corr}) és a korróziós potenciál (E_{corr}) alapján. A legjobb korrózióállóságot az az acél mutatja, amelynél az i_{corr} értéke a legalacsonyabb, és az R_p értéke a legmagasabb – ezek a paraméterek a réteg tömörségére és védőképességére utalnak. Az általam vizsgált fémek esetében a legjobb korrózióállósága az 1.4571-es rozsdamentes acélnak van, ami titánnal stabilizált, molibdéntartalmú ausztenites rozsdamentes acél. A molibdén jelentősen javítja a pitting

korrózióval szembeni ellenállást, különösen kloridionos környezetben. A titán stabilizálás megakadályozza a szemcsehatáron történő króm kiválást, így magas hőmérsékleten is megőrzi korrózióállóságát. Az 1.4841-es acél kiváló hőállóságot és jó kémiai ellenállást mutat, különösen magas hőmérsékleten (akár 1100 °C-ig). Bár korrózióállósága jó, főként oxidáló környezetben, a molibdén hiánya miatt kloridos közegben kevésbé hatékony, mint a 1.4571. Az 1.4541-es acél szintén titánnal stabilizált ausztenites acél, amely jó általános korrózióállóságot biztosít, különösen interkristályos korrózióval szemben. Ugyanakkor a molibdén hiánya miatt pitting korrózióval szemben kevésbé ellenálló, mint a 1.4571. Végezetül az 1.0330-as acél alacsony széntartalmú, nem ötvözött acél, amely nem képez természetes passziváló réteget. Korrózióval szembeni ellenállása gyenge, különösen nedves vagy sós környezetben. Az ilyen acélok csak bevonatokkal vagy felületkezeléssel védhetők hatékonyan.

Köszönettel és tisztelettel,

Veszprém, 2025.május 27.



Kocsisné Pfeifer Éva