

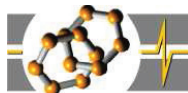
# Alkil-foszfónát monoréteg kialakulása és korrózióvédő hatása

*című doktori értekezés tézisei*

**Paszternák András**



Eötvös Loránd Tudományegyetem,  
Természettudományi Kar,  
Kémia Doktori Iskola



MTA Kémiai Kutatóközpont,  
Nanokémiai és Katalízis Intézet  
Felületmódosítás és Nanoszerkezetek  
Osztály

2010

# **Alkil-foszfónát monoréteg kialakulása és korrózióvédő hatása**

*című doktori értekezés tézisei*

**Paszternák András**

Témavezető: **Dr. Kálmán Erika**

Konzulens: *Dr. Felhősi Ilona, Dr. Nyikos Lajos*

Eötvös Loránd Tudományegyetem, TTK, Kémia Doktori Iskola  
Doktori iskola vezetője: *Dr. Inzelt György*

Analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai doktori program  
Doktori program vezetője: *Dr. Záray Gyula*

MTA Kémiai Kutatóközpont, Nanokémiai és Katalízis Intézet  
Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztály  
2010

*Dr. Kálmán Erika professzor asszony  
témavezetőm emlékére*

## I. Bevezetés és célkitűzés

A The World Corrosion Organization (Korróziós Világszervezet) 2009 májusában napvilágot látott tanulmánya szerint [Schmitt, 2009] földünkön a korrózióval kapcsolatos közvetlen költségek éves szinten elérik az 1,8 billió dollárt. E számadat tükrében valamennyi új módszer, eljárás, mely segít a korróziós folyamatok kialakulásának és végbemenetelének gátlásában, hasznos lehet az emberiség számára. A korrózió negatív hatásai ellen folyó évezredek küzdelemhez napjainkban a nanotudományok segítségével kifejlesztett bevonatok, festékek, védőrétegek járulnak hozzá.

Az 1-foszfono- és az  $\alpha,\omega$ -difoszfono-alkánok korrózióvédő hatásának kutatása a 90-es évek végén kezdődött az MTA Kémiai Kutatóközpontjában. A szerves molekulákból álló, rendezett és tömör szerkezetű vékony rétegek kiválthatják a fémek élettartamának növelésére eddig alkalmazott, sokszor toxikus inhibitorokat, konverziós-, fémes- és festékbevonatokat. Használatuk anyag- és energia-megtakarításhoz vezet. Az alkil-foszfonátok környezetbarát bevonatrendszerek részét képezhetik, megfelelően a Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium által 2005-ben megfogalmazott útmutatónak, mely részletesen foglalkozik a rákkeltő króm(VI) vegyületek helyettesítésével és minimalizálásával [KVM, 2005]. A hazai törekvések összhangban vannak az európai irányelvekkel, melyek korlátozzák a termékekben maradó króm(VI) vegyületek mennyiségét káros környezeti, egészségügyi vonatkozásaik miatt az autó-, a villamos- és az elektronikai iparban.

Az intézetünkben folyó kutatás kezdeti szakaszában az elsődleges cél a korrózióvédelem szempontjából legmegfelelőbb vegyület kiválasztása volt [Felhősi, 2002]. Az előzetes mérések azt mutatták, hogy az 1-foszfono-hexán (HePA), 1-foszfono-heptán (HpPA), 1-foszfono-oktán (OcPA), 1-foszfono-dekán (DPA) vegyületeknél, a szénatomszám függvényében a korrózióvédő hatást maximum görbe írta le. A felsoroltak közül az OcPA molekulák önszerveződő tulajdonságait felhasználva kialakított védőréteg tűnt a leghatásosabbnak.

Doktori munkám az OcPA rétegek beható tanulmányozására összpontosult. Célom előzetesen passzívált polikristályos vasfelületen a foszfonátréteg kialakulásának, szerkezetének és korrózióvédő hatásának vizsgálata volt. A következő kérdésekre kerestem a választ:

- Hogyan alakul ki a foszfonátréteg a hordozó felületén?
- Mennyire ellenálló az OcPA réteg a korrózióval szemben?
- Milyen a kialakított védőréteg szerkezete?

[Schmitt, 2009] G. Schmitt (szerk.): Global Needs for Knowledge Dissemination, Research and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control, The World Corrosion Organization, 2009

[KVM, 2005] Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium: 6/1. KvVM útmutató az elérhető legjobb technika meghatározásához a fémek és műanyagok felületkezelése terén, Budapest, 2005

[Felhősi, 2002] I. Felhősi, J. Telegdi, G. Pálincás, E. Kálmán: *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2335

## II. Az alkil-foszfónát réteg kialakítása és a vizsgálatánál alkalmazott módszerek

Vizsgálataim során a foszfónátréteget az előzetesen borát pufferben passzívált polikristályos vas illetve a modellfelületként használt csillám felületén alakítottam ki a hordozót különböző ideig a kezelőoldatba merítve.

Az alkil-foszfónát monoréteg kialakulásának, szerkezetének illetve korrózióvédő hatásának tanulmányozására elektrokémiai, felületvizsgálati és felületanalitikai módszereket alkalmaztam:

*Felületi feszültség mérésével* határoztam meg, hogy a vizes foszfónát oldatok mely koncentrációtartományban tartalmaznak különálló, micellákat nem alkotó molekulákat.

*Atomi erőmikroszkóppal (AFM)* követtem a foszfónátos kezelés okozta morfológiai változásokat az előzetesen passzívált vasfelületen, és a foszfónátrétegek kialakulását vizes és etanolos oldatban, a modellfelületként alkalmazott atomi léptékben sík csillámon. A foszfónátréteg kialakulását és védőhatását *elektrokémiai impedanciaspektroszkópiával (EIS)* mérésekkel jellemeztem.

A kialakult védőréteg szerkezetét  *$^{57}\text{Fe}$  konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia (CEMS)* és *röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS)* segítségével térképeztem fel.

Kiegészítő mérésként *röntgendiffrakciós (XRD)*, *energiadiszperzív röntgenspektroszkóppal (EDS)* felszerelt *pasztázó elektronmikroszkópiával (SEM)* és *spektrális ellipszometria* vizsgálatokra is sor került.

## III. Az értekezés tézisei

A kutatómunka során elvégzett elektrokémiai, felületvizsgálati és felületanalitikai mérések alapján a következő új tudományos eredményeket fogalmaztam meg:

1. Fe(II)- és Fe(III)-foszfónát alkotta réteg kialakulását mutattam ki az 1-foszfono-oktán oldatban kezelt, előzetesen passzívált polikristályos vasminta felületén. A foszfónát molekulák deprotonált fejcsoporton keresztül kötődnek a hordozóhoz [K1, K2].

2. Igazoltam, hogy a foszfónátos kezelést megelőzően a polikristályos vasminta felületén borát pufferben növesztett passzív oxidréteg - a -200 mV-tól +800 mV-ig (vs. SCE) terjedő potenciáltartomány bármely elektródpotenciálján végezve a passzív oxidréteg kialakítását - elősegíti az 1-foszfono-oktán megkötődését. Kimutattam, hogy a passzív oxidréteg nanokristályos szerkezete a foszfónátos kezelés hatására átalakul. A nanoszemcsék alakja módosul, mivel a nanokristályok élein a foszfónátréteg kialakulásával párhuzamosan fémoldódás megy végbe [K1, K2, K5].

3. Monomolekuláris vastagságú foszfonátréteg kialakulását bizonyítottam az előzetesen passzívált polikristályos vasfelületen az 1-foszfono-oktán oldatban történő kezelés során [K1].
4. Megállapítottam, hogy korrózió közegben az előzetesen passzívált polikristályos vasfelületen kialakított monomolekuláris foszfonátréteg korrózióvédő hatással (>98%) rendelkezik, amely a réteg sűrű és tömör szerkezetét igazolja [K1].
5. Elsőként sikerült monomolekuláris vastagságú foszfonátréteg kialakulását nyomon követnem az 1-foszfono-oktán vizes oldatában a modellfelületként használt atomi léptékben sík csillámon. Igazoltam a foszfonát fejcsoport és a hordozófelület közötti erős kölcsönhatás kopásállósági vizsgálat során. Az 1-foszfono-oktán molekulák hexagonális illeszkedését figyeltem meg csillám felületén [K4].
6. Amorf vas megjelenését tapasztaltam kis energiájú Ar ionokkal történt bombázás hatására vas felületére párologtatott <sup>57</sup>Fe vékonyrétegekben. Ez meglepő, mert korábban csak nagy energiájú ionokkal történt besugárzással vagy szonokémiai úton sikerült az amorf vas előállítása. Az amorf vas relatív mennyiségének az előzetes passzíválás és a foszfonátréteg kialakulásának hatására bekövetkező csökkenése azt jelzi, hogy az amorf vas jóval reakcióképebb a kristályos vasnál [K2, K3].

#### **IV. Felhasználási lehetőségek az iparban**

A doktori értekezésemben bemutatott eredmények hozzájárulnak hatásos korrózióvédelmi eljárások ipari alkalmazásának sikeréhez. A rendezett, tömör és stabil szerkezetű önszerveződött rétegeknek számos korrózióvédelmi alkalmazása merülhet fel. Korróziógátló és tapadást növelő tulajdonságaik miatt felhasználhatók az átmeneti korrózióvédelemnél illetve festési eljárások felület-előkészítésénél.

#### **V. Az értekezés anyagához kapcsolódó publikációk**

##### Tudományos folyóiratban megjelent dolgozatok:

- K1. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán: „**Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers**”, *Electrochimica Acta*, 55 (3), 2010, 804–812  
[Imp. f.: 3,078 (2008)]

K2. A. Paszternák, S. Stichleutner, I. Felhősi, Z. Keresztes, F. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, G. Pető, E. Kálmán: „**Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers**”, *Electrochimica Acta*, 53 (2), 2007, 337-345

[Imp. f.: 2,848]

K3. E. Kuzmann, S. Stichleutner, Z. Homonnay, A. Vértes, A. Paszternák, F. Nagy, I. Felhősi, G. Pető, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Amorphous iron formation due to low energy heavy ion implantation in evaporated <sup>57</sup>Fe thin films**”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 277, 2008, 699-702

[Imp. f.: 0,659]

K4. A. Paszternák, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonate SAMs on mica**”, *Materials Science Forum*, 589, 2008, 257-262

[A kiadvány utolsó mért imp. f.: 0,399 (2005)]

K5. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Keresztes, E. Kálmán: „**Formation and structure of alkyl-phosphonic acid layers on passive iron**”, *Materials Science Forum*, 537-538, 2007, 239-246

[A kiadvány utolsó mért imp. f.: 0,399 (2005)]

Tudományos könyv részletei:

K6. **Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába**, Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.), MTA Kémiai Kutatóközpont – Eötvös Kiadó, Budapest, 2009

III.2.3. fejezet: Kálmán Erika, Felhősi Ilona, Paszternák András:

**Önszerveződő rendszerek**, 96-100. oldal

IV.1.7. fejezet: Kálmán Erika, Nagy Péter Miklós, Paszternák András:

**Pásztázó tűszondás módszerek**, 172-182. oldal

Konferencia kiadvány:

K7. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászt, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Telegdi, E. Kálmán: “**Surface analytical characterization of alkyl-phosphonate thin layers on passive iron surface**”, EUROCORR 2008, Edinburgh, Egyesült Királyság, 2008. szeptember 7-11. konferencia kiadvány (CD)

Előadások:

E1. Paszternák András\*, Szabó Imola, Keresztes Zsófia, Felhősi Ilona, Kálmán Erika: „**Monorétegek vizsgálata pásztázó tűszondás mikroszkóppal**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja VIII., Veszprém, 2008. november 27.

E2. J. Telegdi\*, L. Románszki, A. Paszternák, É. Pfeifer, T. Keszthelyi, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán: „**Special hydrophobic nanocoatings for controlling corrosion and microbial adhesion**”, 7<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Micro and Nano System Technology, Ein Gedi, Izrael, 2008. szeptember 15-18.

E3. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pásztai, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Telegdi\*, E. Kálmán: „**Surface analytical characterization of alkyl-phosphonate thin layers on passive iron surface**”, EUROCORR 2008, Edinburgh, Egyesült Királyság, 2008. szeptember 7-11.

E4. Paszternák András\*, Felhősi Ilona, Pásztai Zoltán, Stichleitner Sándor, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika: „**Funkcionális vékonyrétegek jellemzése felületvizsgálati- és felületanalitikai módszerekkel**”, XI. Kémia Doktori Iskola, Mátrafüred, 2008. április 21-22.

E5. Paszternák András\*, Stichleitner Sándor, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Pásztai Zoltán, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika: „**Korrózióvédő vékony szerves rétegek jellemzése felületanalitikai és felületvizsgálati módszerekkel**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja VII., Veszprém, 2007. november 28.

E6. Paszternák András\*, Stichleitner Sándor, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Pásztai Zoltán, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika: „**Alkil-foszfónát korrózióvédő rétegének vizsgálata passzívált vas felületén**”, MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2007. május 23.

**MTA Kémiai Kutatóközpont Ifjatal Kutatói Díj 2007**

E7. Paszternák András\*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Nagy Péter, Kálmán Erika: „**A pásztázó tűszondás mikroszkópia alkalmazása önszerveződő molekulák rétegeivel módosított felületek vizsgálatára**”, X. Kémia Doktori Iskola, Mátraháza, 2007. május 7.



E8. Felhösi Ilona\*, Keresztes Zsófia, Telegdi Judit, Kármánné Herr Franciska, Pilbáth Aranka, Paszternák András, Kálmán Erika: „**Foszfónát vékonyrétegek kialakulása és korrózióvédő hatása vas felületen**”, MTA Elektrokémiai Munkabizottság, Budapest, 2007. január 22.

E9. Paszternák András\*, Keresztes Zsófia, Nagy Péter, Felhösi Ilona, Kálmán Erika: „**Fémfelületek módosításának nyomonkövetése pásztázó tiszondás módszerekkel**”, MTA Elektrokémiai Munkabizottság, Budapest, 2007. január 22.

E10. E. Kálmán, I. Felhösi, A. Paszternák, J. Telegdi\*: „**Passive iron surface modified by phosphorous derivative**”, The International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings ("Thin Films 2006"), Singapore, 2006. december 11-15.

E11. Paszternák András\*, Stichleutner Sándor, Felhösi Ilona, Nagy Ferenc, Keresztes Zsófia, Kuzmann Ernő, Vértes Attila, Kálmán Erika: „**Passzívált vas felületének módosítása alkil-foszfónatokkal**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja VI., Veszprém, 2006. november 14.

E12. Paszternák András\*: „**Funkcionális nanobevonatok – 3. féléves kutatási beszámoló**”, ELTE Kémia Doktori Iskola, Budapest, 2006. november 11.

E13. A. Paszternák, S. Stichleutner, F. Nagy, I. Felhösi, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Keresztes, E. Kálmán\*: „**Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers**”, The 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, Egyesült Királyság, 2006. augusztus 27 - szeptember 1.

E14. E. Kuzmann\*, S. Stichleutner, Z. Homonnay, A. Vértes, K. Havancsák, C. Tosello, G. Principi, O. Doyle, C. Chisholm, M. El-Sharif, A. Paszternák, F. Nagy, I. Felhösi, E. Kálmán: „**Mössbauer investigations of amorphous iron formation due to heavy ion irradiation**”, Sixth Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Seeheim, Németország, 2006. június 7-11.

E15. Paszternák András\*, Felhösi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Foszfónát réteg képződési kinetikájának tanulmányozása atomi erőkroszkóppal**”, IX. Kémia Doktori Iskola, Tahi, 2006. április 24-25.

E16. Paszternák András\*, Felhösi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Szerves védőréteg kialakulásának és szerkezetének tanulmányozása passzívált vas felületen**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja V., Veszprém, 2005. november 21.

E17. Paszternák András\*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Alkil-foszfonát réteg kialakulásának és szerkezetének tanulmányozása passzívált vas felületen**”, V. Országos Anyagtudományi Anyagvizsgálói és Anyaginformatikai Konferencia és Kiállítás, Balatonfüred, 2005. október 9-11.

E18. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Keresztes, E. Kálmán\*: “**Surface modification of passive iron by self-assembled monolayer**”, The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Busan, Korea, 2005. szeptember 26-30.

E19. I. Felhősi, A. Paszternák, T. Rigó, Z. Keresztes, A. Pilbáth, J. Telegdi, E. Kálmán\*: “**Interfacial studies on SAM and LB nanolayers of alkyl-phosphonate**”, 29th International Conference on Solution Chemistry, Portorož, Szlovénia, 2005. augusztus 21-25.

E20. Paszternák András\*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Szerves vegyületek adszorpciója passzívált vas felületen**”, VIII. Kémia Doktori Iskola, Tahí, 2005. május 5-6.

Poszterek:

P1. A. Paszternák\*, I. Felhősi, Z. Keresztes, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonic acid layers on different substrate**”, Seeing at the Nanoscale VI, Berlin, Németország, 2008. július 9-11.

P2. A. Paszternák\*, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonate SAMs on Mica**”, Nanotechnológia mint az innováció egyik hajtóereje Konferencia, Budapest, 2007. november 14.

P3. A. Paszternák\*, Z. Pásztí, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Passive iron surface modified by alkyl-phosphonate SAMs**”, Nanotechnológia mint az innováció egyik hajtóereje Konferencia, Budapest, 2007. november 14.

P4. A. Paszternák\*, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonate SAMs on Mica**”, VI. Országos Anyagtudományi Konferencia, Siófok, 2007. október 14-16.

**VI. Országos Anyagtudományi Konferencia – „Legjobb poszter” díj a szakmai zsűri döntése alapján 2007**

P5. A. Paszternák\*, Z. Pászti, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Passive iron surface modified by alkyl-phosphonate SAMs**”, HUNN – Hungarian Network of Excellent Centers of Nanosciences, II. Nanotechnológiai Tudástranszfer, Budapest, 2007. október 11.

P6. A. Paszternák\*, Z. Pászti, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Passive iron surface modified by alkyl-phosphonate SAMs**”, 12<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Brüsszel, Belgium, 2007. szeptember 9-14.

P7. A. Paszternák\*, I. Felhősi, Zs. Keresztes, E. Kálmán: „**Alkyl-phosphonic acid layer formation on passive iron surface**”, 6<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Micro and Nano System Technology, Bonn, Németország, 2006. augusztus 22-25.

P8. A. Paszternák\*, Z. Keresztes, I. Felhősi, A. Pilbáth, E. Kálmán: „**Formation and structure of self-assembled monolayers of alkyl-phosphonate on mica**”, Nano-Chemistry Workshop of COST Chemistry Action D19 “Chemical Functionality Specific to the Nanometer Scale”, Koç University, Isztambul, Törökország, 2005. szeptember 1-4.