



PANNON EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

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

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

KÉSZÍTETTE:

Kocsisné Pfeifer Éva

okleveles anyagmérnök

DOI:10.18136/PE.2025.933

TÉMAVEZETŐK:

Prof. Dr. Telegdi Judit

a kémiai tudományok doktora

professor emeritus

Dr. Gyurika István Gábor

tanszékvezető egyetemi docens

Pannon Egyetem

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

2025.

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudományok és technológiák tudományágban

Írta: Kocsisné Pfeifer Éva

Témavezetői: Prof. Dr. Telegdi Judit
Dr. Gyurika István Gábor

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
Prof. Dr. Telegdi Judit
(témavezető)

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
Dr. Gyurika István Gábor
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
[A BÍRÁLÓ ALÁÍRÁSA]
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....
[A BÍRÁLÓ ALÁÍRÁSA]
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém, [DÁTUM]

.....
[A BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG ELNÖKÉNEK ALÁÍRÁSA]
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém, [DÁTUM]

.....
[AZ EDHT ELNÖKÉNEK ALÁÍRÁSA]
(az EDHT elnöke)

„Elvárjuk a kutatótól, hogy bizonyítékokkal szolgáljon. Ha például egy nagy hegy felfedezéséről van szó, azt várjuk el tőle, hogy nagy köveket hozzon magával.”

Antoine de Saint-Exupéry: A kis herceg

Tartalom

| | |
|---|----|
| Bevezetés..... | 1 |
| 1. Általános szakirodalmi áttekintés..... | 2 |
| 1.1. Rozsdamentes acélok..... | 2 |
| 1.2. Korrózió..... | 6 |
| 1.3. Korróziógátló bevonatok | 7 |
| 1.4. Önszerveződő rétegek..... | 9 |
| 1.4.1. Az önszerveződő rétegek kialakítása | 10 |
| 1.4.2. Az önszerveződő rétegek szerkezetét meghatározó tényezők..... | 12 |
| 1.5. A szilárd felszín vizsgálatánál alkalmazotti módszerek | 17 |
| 1.5.1. Peremszög (CA) mérés..... | 17 |
| 1.5.2. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatok..... | 18 |
| 1.5.3. Atomi erőmikroszkópos (AFM) vizsgálatok..... | 20 |
| 1.5.4. Infravörös spektroszkópiás (FT-IR) mérések | 22 |
| 1.5.5. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES)..... | 25 |
| 2. Célkitűzések | 27 |
| 3. Kísérleti rész..... | 29 |
| 3.1. Anyagok és módszerek..... | 30 |
| 3.1.1. A kísérletek során alkalmazott anyagok..... | 30 |
| 3.1.2. Az önszerveződött réteg kialakítása | 31 |
| 3.1.3. Peremszög-meghatározás | 32 |
| 3.1.4. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiás mérések..... | 32 |
| 3.1.5. Infravörös spektroszkópia | 32 |
| 3.1.6. Atomi erőmikroszkópos vizsgálatok..... | 33 |
| 3.1.7. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria | 33 |
| 3.1.8. Co-60 gamma forrással történő besugárzás | 34 |

| | |
|--|----|
| 4. Eredmények és értékelésük | 34 |
| 4.1.1. A fémhordozók és XPS vizsgálatuk..... | 34 |
| 4.1.2. Az önszerveződött rétegek, készítésük és jellemzésük | 37 |
| 4.1.3. A SAM rétegek jellemzése peremszög méréssel | 39 |
| 4.1.4. Infravörös spektroszkópia | 42 |
| 4.1.5. A SAM rétegek jellemzése AFM-mel mért morfológiával..... | 54 |
| 4.1.6. Korróziós kísérletek követése ICP-OES- módszerrel | 67 |
| 4.1.7. A PREN értékek és a fémkioldódás összefüggése | 71 |
| Összefoglalás..... | 73 |
| Új tudományos eredmények: a doktori értekezés tézisei | 75 |
| New scientific results: thesis statements of the doctoral dissertation | 79 |
| A dolgozat témájához közvetlenül kapcsolódó publikációk | 83 |
| Egyéb tudományos publikációk | 84 |
| Függelék | 86 |
| Irodalomjegyzék..... | 91 |
| Köszönetnyilvánítás | 99 |

Kivonat

A kutatásom célja az undecenil-foszfonsav alapú önszerveződött molekuláris rétegek korróziógátló tulajdonságainak vizsgálata volt különböző fémfelületeken. A kísérletek során megállapítást nyert, hogy a nanoréteg képződésének hatékonysága és minősége nagymértékben függ a választott rozsdamentes acéloktól, a rétegeképzés időtartamától, hőmérsékletétől, illetve az utókezelésektől (hőkezelés, γ -besugárzás). Különböző fémötvözetek, különös tekintettel a rozsdamentes acélok vizsgálatával igazoltam, hogy az ötvözők (Cr, Ni, Mo, Mn) felületi jelenléte befolyásolja a rétegeképződést és a nanofilmek minőségét. A nanorétegek jellemző tulajdonságait olyan vizsgálatokkal jellemeztem, mint a nedvesedés, infravörös spektroszkópia, ellipszometria, atomi erőmikroszkópia; az önszerveződött nanorétegek korróziós ellenállást növelő hatását atomi erőmikroszkópos vizsgálatokkal, durvasági tényezőkkel és induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával mértem. A kísérletek eredményei egyértelműen igazolták az utókezelések által kiváltott megnövekedett antikorróziós hatást, különösen a γ -besugárzás által előidézett polimerizáció pozitív hatását a nanoréteg tömörségére és az ezzel előidézett megnövekedett korróziógátló hatásra. Az eredmények új alapot nyújtanak a fémek korróziógátlására használt nanofilmek fejlesztéséhez és ipari alkalmazásához különös tekintettel a lyukkorrózióra.

Abstract

My research aimed to investigate the anticorrosive properties of undecenyl phosphonic acid-based self-assembled molecular layers on various metal surfaces. Experiments revealed that the efficiency and quality of nanolayers depend significantly on the duration and temperature of the layer formation process and the post-treatment methods (heat treatment, γ irradiation). By studying different metal alloys, especially stainless steels, I demonstrated that the alloying elements (Cr, Ni, Mo, Mn) favorably impact the layer formation and the nanofilm quality. Using infrared spectroscopy, ellipsometry, and atomic force microscopy, I characterized the self-assembled nanolayers developed from undecenyl phosphonic acid. I confirmed the corrosion-inhibiting effect of the self-assembled molecular layers by atomic force spectroscopy, by roughness parameters, and by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry. The results demonstrated the positive impact of post-treatments on the quality of the self-assembled molecular layers, particularly of the γ irradiation-induced polymerization that increases the compactness and anticorrosion effect of the nanolayer. These findings provide a new possibility for development in the industrial application of nanofilms to improve the corrosion protection of metals, especially against pitting corrosion.

Abstrakt

Ziel meiner Forschung war es, die korrosionshemmenden Eigenschaften selbstorganisierter, auf Undecenylphosphonsäure basierender molekularer Schichten auf verschiedenen Metalloberflächen zu untersuchen. Die Experimente zeigten, dass die Effizienz und Qualität der Nanoschichtbildung stark von den gewählten Edelstählen sowie von der Dauer und Temperatur des Schichtbildungsprozesses und von Nachbehandlungsmethoden (Wärmebehandlung, γ -Bestrahlung) abhängt. Durch die Untersuchung verschiedener Metalllegierungen, insbesondere von rostfreien Stählen, konnte ich nachweisen, dass das Vorhandensein von Legierungselementen an der Oberfläche (Cr, Ni, Mo, Mn) die Schichtbildung und Qualität der Nanofilme positiv beeinflusst. Die Eigenschaften und korrosionshemmende Wirkung wurden durch Messungen und Analysen, wie Infrarotspektroskopie, Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie, Rauheitsfaktor und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma bestätigt. Die Ergebnisse der Experimente bestätigten die durch die Nachbehandlungen erhöhte Korrosionsschutzwirkung, insbesondere den positiven Effekt der durch γ -Strahlung verursachten Polymerisation auf die Kompaktheit der Nanoschicht und die dadurch verursachte erhöhte Korrosionsschutzwirkung.

Die Ergebnisse bieten eine neue Grundlage für die Entwicklung und industrielle Anwendung von Nanofilmen zum Korrosionsschutz von Metallen, mit besonderem Augenmerk auf Lochfraß.

Alkalmazott rövidítések

AFM Atomi erőmikroszkóp

ATR Gyengített teljes reflexió

CA Peremszög

FT-IR Fourier - transzformációs infravörös spektroszkópia

ν - vegyértékrezgés

δ - deformációs vagy ollózó rezgés

ω - bólogató rezgés

τ - torziós rezgés

ρ - kaszáló rezgés

β - síkbeli deformáció rezgés

γ - síkból kilépő deformáció rezgés

ICP-OES Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektroszkópia

PREN Pitting (lyuk)-korróziós ellenállás egyenértékszám

SAM Önszerveződő monomolekuláris réteg

SEM Pásztázó elektronmikroszkópia

UPA Undecenil-foszfonsav

XPS Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

Bevezetés

A korrózió jelensége jelentős anyagi és strukturális problémákat okoz a fémes szerkezetek esetében, különösen az időjárás viszontagságainak kitett, vasalapú ötvözetekből készült kültéri rendszerekben. E szerkezetek hosszú távú védelme elengedhetetlen az ipari és építőipari alkalmazásokban, ezért napjainkban is nagy figyelmet kell fordítani a hatékony korrózióvédelmi megoldások fejlesztésére. A korszerű felületkezelő anyagok és szerves bevonatrendszerek egyre inkább előtérbe kerülnek, mivel nemcsak hatékony védelmet biztosítanak, hanem környezeti és egészségügyi szempontból is kedvezőbb alternatívát jelentenek a hagyományos módszerekkel szemben.

Az önszerveződött molekuláris rétegek (Self-Assembled Monolayers, SAM) a korrózió elleni védelem ígéretes eszközei, lehetőséget kínálnak rendkívül vékony, de hatékony védőrétegek kialakítására a fémfelületeken. A munkám célja, hogy különböző minőségű acélfelületeken vizsgáljam az önszerveződött molekuláris rétegek korróziógátló tulajdonságait, valamint rámutassak ezek ipari alkalmazhatóságára. Az ilyen jellegű kutatások hozzájárulnak a fémes szerkezeti anyagok élettartamának növeléséhez, ezáltal csökkentve a karbantartási költségeket és a környezeti terhelést, miközben új lehetőségeket nyitnak meg a fenntartható korrózióvédelem területén.

1. Általános szakirodalmi áttekintés

A korrózió elleni védelem évtizedek óta kiemelt kutatási terület, mivel a fémes szerkezetek élettartamának meghosszabbítása jelentős gazdasági és fenntarthatósági előnyökkel jár. A hagyományos korrózióvédelmi módszerek közé tartoznak a passzív bevonatok, például a cink- és krómalapú rétegek, amelyek hatékonysága bizonyított, ugyanakkor környezetvédelmi és egészségügyi aggályokat vetnek fel. Az utóbbi években egyre nagyobb figyelem irányul az alternatív, környezetkímélő megoldásokra, mint például a korszerű szerves bevonatrendszerek és az önszerveződött molekuláris rétegek (SAM).

A SAM-rétegek alkalmazása különösen ígéretes, mivel képesek kémiai úton erős kötést kialakítani a fémfelülettel, miközben minimalizálják a bevonatok vastagságát. Számos kutatás foglalkozik a különböző funkcionális csoportokkal rendelkező önszerveződött rétegek korróziógátló hatásával, különösen acél és más vasalapú ötvözetek esetében. Emellett a modern vizsgálati technikák, például az elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) és a felületanalitikai módszerek (Röntgen-fotoelektron spektroszkópia - XPS, Atomi erőmikroszkópia - AFM) lehetővé teszik a bevonatok hatékonyságának pontos értékelését, ami hozzájárul a fejlesztési irányok meghatározásához.

A szakirodalmi áttekintés célja, hogy bemutassa a korrózióvédelemmel kapcsolatos legfontosabb elméleti és gyakorlati eredményeket, különös tekintettel a SAM-rétegek alkalmazására különböző acélminőségek esetében. Az alábbi fejezetek részletesen tárgyalják a bevonatrendszerek fejlődését, az önszerveződött rétegek működésének mechanizmusait, valamint azokat a legújabb kutatási eredményeket, amelyek hozzájárulhatnak a fenntartható és hatékony korrózióvédelmi stratégiák kidolgozásához.

1.1. Rozsdamentes acélok

A rozsdamentes acélok kulcsfontosságú szerepet töltenek be számos ipari, kereskedelmi és háztartási alkalmazásban, beleértve az élelmiszeripart, a vegyipart, a gyógyszeripart és az építőipart. A XX. század kezdetéig a vas- és acéliparban a fő kihívást a korrózióállóság jelentette, melynek megoldását a króm adagolásában látták, amit már Henry Le Chatelier kísérleti munkái is előrevetítettek közel száz évvel korábban.

A rozsdamentes acél kategóriájába soroláshoz legalább 10,5% krómtartalom és kevesebb, mint 1,2% szén szükséges (EN 10020:2000 számú szabványt [1]). Ezen acélok nagy családja több mint 200 különböző minőséget foglal magában. A króm mellett jellemző ötvöző elemek közé tartozik a nikkell, a molibdén, a réz, a titán, a nióbbium és a nitrogén. Például a nikkell főként az acél alakíthatóságának és nyújthatóságának javítására szolgál. Az ötvöző elemek hatására más kristályszerkezetek alakulnak ki, ami különböző tulajdonságokat eredményez a megmunkálás, formázás, hegesztés stb. során [2]. Számos rozsdamentes acélt fejlesztettek ki azért, hogy ellenálljanak a különféle korróziót okozó környezeti hatásoknak és munkakörülményeknek, ezzel növelve a gyárak biztonságát, az épületek élettartamát, vagy akár az ételek higiéniai szintjét. A rozsdamentes acél újrahasznosítható a használat során bekövetkező elhasználódás után, ami lehetővé teszi azt, hogy beolvasztva újra felhasználják és más anyagokat állítsanak elő belőle.

Az acélok terminológiai rendszerezését az EN 10020 európai szabvány képezi, amelynek jelenleg érvényes változata 2000-ben került kiadásra, míg a magyar nyelvű 2. kiadása 2003-ban látott napvilágot. Ez a szabvány rögzíti az acélok alapvető fogalmait és kategorizálását. Formálisan a rozsdamentes acélokat felsoroló európai szabvány értelmében (EN 10088:1995 [3]) a rozsdamentes acélokat a felhasználási területük alapján általában három fő csoportba lehet sorolni:

- korrózióálló acélok,
- hőálló acélok
- kúszásálló acélok.

Az MSZ EN 10088-1 [4] szabványra hivatkozva további részletezés szerint a rozsdamentes acélok korrózióálló típusai a szövetszerkezetük alapján alcsoportokba rendezhetők. A ferrit térközepes köbös (BCC) kristályszerkezetű, míg az ausztenit lapközepes köbös (FCC) kristályszerkezetű. Ezzel szemben a martenzit olyan mikroszerkezettel rendelkezik, amely az ausztenites mikroszerkezet nem egyensúlyi átalakulása révén jön létre meghatározott feltételek mellett. Az EN 10027-es szabvány [5] az "acélok megnevezési rendszerével" foglalkozik, melyben a rozsdamentes acélok képletes megnevezése az „X” betűvel kezdődik, és olyan acélokat jelöl, amelyek legalább egy ötvöző elemet tartalmaznak 5% vagy annál magasabb arányban. Ezt követi a szén tartalma x100, majd az ötvöző elemek vegyjelei csökkenő sorrendben. Ezeket az elemeket kötőjellel elválasztva mutatják az átlagos tartalmukat, továbbra is a csökkenő sorrendben.

Az EN 10027 szabvány szerint az acélok kétféle jelölési rendszert használnak: az EN 10027-1 az acélok rövid neve, míg EN 10027-2: az acélok numerikus jelölését tartalmazza (pl. 1.0330, 1.4541, 1.4571, 1.4841). Az általam vizsgált acélok megfelelő EN 10027-1 szerinti nevei:

1.0330 → DC01 (hidegen hengerelt, nem ötvözött acél, mélyhúzási célokra);

1.4541 → X6CrNiTi18-10 (ausztenites rozsdamentes acél, titánnal stabilizált, hőálló);

1.4571 → X6CrNiMoTi17-12-2 (ausztenites rozsdamentes acél, titánnal stabilizált, molibdéntartalmú, korrózióálló);

1.4841 → X15CrNiSi25-21 (hőálló ausztenites rozsdamentes acél, magas krómtartalommal és szilíciumtartalommal).

Ezek az acélminőségek különböző alkalmazási területekre specializáltak, például az 1.0330 konstrukciós célokra, az 1.4541 és 1.4571 korrózióállóságot igénylő ipari felhasználásra, míg az 1.4841 extrém hőálló környezetben való alkalmazásra alkalmas.

A króm jelenléte a rozsdamentes acélban lehetővé teszi egy vékony védőoxidréteg, u.n. passzív film kialakulását a felszínen. Ez a film főként króm-oxidokat és -hidroxidokat (Cr_2O_3 és $\text{Cr}(\text{OH})_3$) tartalmaz, melyek nagyon nehezen oldódnak, tömör struktúrájúak, és szorosan tapadnak az alapanyagra, így nyújtanak hatékony védelmet. A króm-oxidban gazdag passzív réteg kialakulása kizárólag a fémesen tiszta rozsdamentes acélfelületeken jön létre. A vízkőlerakódások, hegesztési elszíneződések és foltok, ferrites szennyeződések, valamint mechanikai kezelések jelenléte akadályozza a teljesen zárt passzív réteg kialakulását. Emellett a króm passzív réteg kialakulása metallurgiai tényezőktől és a környezeti feltételektől függ, ahol olyan változók, mint a hőmérséklet, a nyomás, és a vegyszerek koncentrációja kulcsfontosságú szerepet játszanak [2]. A nikkelt hajlamos a passzív film és az acél alapanyag közötti területen felhalmozódni [6]. Az XPS technikával végzett elemzések kimutatták, hogy a passzív film molibdén-oxidokat és -hidroxidokat is tartalmaz. A molibdén a rozsdamentes acél passzivitását a fémfelületen történő dúsulásával javítja, mégpedig az oxidáció után a kialakult passzív film tömítő tulajdonságai révén védi a fémfelszínt az agresszív ionokkal szemben [7], [8], [9]. Könnyebb megérteni a rozsdamentes acélokban a fő ötvöző komponensek szerepét, ha összehasonlítjuk a króm-, vas- és nikkelt-oxidok oxidképződésének moláris normál szabadentalpia értékeit (ΔG) (1. táblázat).

1. Táblázat Az oxidok képződési reakcióinak moláris normál szabadentalpiája, valamint a hozzájuk tartozó oxigén egyensúlyi parciális nyomása 550°C-on

| Reakció | ΔG (kJ/mol) | pO_2 (atm) |
|----------------------------|---------------------|--------------|
| $8 Cr + 6 O_2 = 4 Cr_2O_3$ | -610 | 10^{-37} |
| $3 Fe + 2 O_2 = Fe_3O_4$ | -430 | 10^{-28} |
| $2 Ni + O_2 = 2 NiO$ | -340 | 10^{-22} |
| $Mo + O_2 = MoO_2$ | -591 | 10^{-36} |

Kiseb ΔG értékek esetén, mint a krómnál, a fém nagyon reaktív oxigén jelenlétében (az oxidrétege stabilabb) és redukciójuk nehézkes [10]. A rozsdamentes acélok passzív rétegvastagság kb. 1-3 nm. A króm feldúsulása a felületi oxid passzívrétegben a Cr(III) kis oldódási sebességéből adódik a Fe(II)/Fe(III)-oxidokhoz képest. Titán jelenlétében a króm-nikkel rozsdamentes acélokban megnő a lyukkorrózióval szembeni ellenállás a keménység és a rugalmasság megtartása mellett [11]. Az oxidfilmek tömörebbek, mint a fémhidroxidok [7], [12].

A PhD kutatásom során a molekularétegek kialakításához választott szilárd hordozók mindegyike rozsdamentes acél, melyek mikroszerkezetük alapján négy csoportba sorolhatók: martenzites, ferrites, ausztenites és ausztenites-ferrites (duplex) acélok [13], [14], [15]. Lee és munkatársai arra világítottak rá, hogy nemcsak az összetételük, hanem a mikroszerkezetük is meghatározó szerepet játszik főbb jellemzőik (mechanikai tulajdonságok, szívósság, keménység) és alkalmazási lehetőségeik (pl. az autóiparban) kialakításában [16].

A rozsdamentes acélok tulajdonságainak javítására a kémiai összetételük megváltoztatása nélkül is több lehetőség van. Számos acél természetes módon passziválódik levegőn vagy oxidálószer jelenlétében; továbbá léteznek olyan felületkezelések (például mechanikai polírozás, pácolás, elektropolírozás, mechanikai tisztítás, bevonatok stb.), amelyek javítják speciális tulajdonságaikat (hegeszthetőség, fokozott korrózióállóság); más szóval, speciális felületkezelések megválasztásával javíthatók a vizuális, mechanikai és egyéb tulajdonságok [17], [18]. Amit érdemes megemlíteni, hogy a rozsdamentes acélok is korrodálódhatnak lyukkorróziót kiváltó közeg jelenlétében. Munkám során a kiválasztott acéloknak ezen tulajdonságán kívántam javítani.

1.2. Korrózió

A korrózió, amely az anyagok, különösen a különböző ipari területeken használt fémek súlyos, nemkívánatos elváltozását okozza, kémiai és elektrokémiai reakciók következménye; amely kémiai és fizikai degradációhoz vezet, amelynek komoly pénzügyi következménye van. A korróziós folyamat annak a folyamatnak a természetes következménye, hogy az anyagok magasabb energiaszintről (tisztá fémek) alacsonyabb energiaszintre törekszenek (fémionok, sók). A nem-fémes anyagok is korrodálódnak, a közönséges üvegeken az alkálifémek vizes oldata, a betonok esetében a szulfátionokat tartalmazó talajvíz okozhat repedéssel is együttjárható korróziót [19]. Összegezve: a korrózió rontja a műszaki tárgyak használhatóságát, annak élettartalmát.

A fémek és az ötvözetek esetében a korrózió anódos fémoldódással, a katódon pedig (a pH-tól függően) vagy hidrogén- vagy hidroxidionok keletkezésével jár. Befolyásoló tényezők az elektrolitok jellege, az oldott szilárd szerves és szervetlen anyagok vagy gázok (különösen az oxigén és a CO₂), a pH, a szuszpendált vegyi anyagok és a hőmérséklet. Az elektrokémiai korrózióban a katódos és anódos helyek elkülönülnek a fém felületén [20], [21].

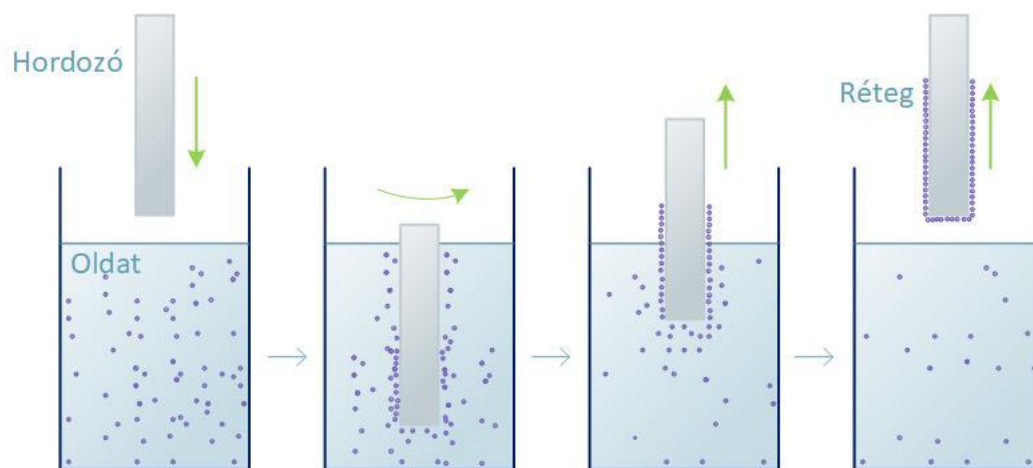
A korrózióknak számos formája van: egyenletes vagy általános, galvanikus, lyuk-, rés-, feszültség-, szelektív stb. korrózió [22]. Víz és kloridionok folyamatos jelenlétében (pl. tengeri környezetben) a lyukkorrózió nagyon lecsökkentheti az anyag egyenletességét, mivel az agresszív ionok (különösen a kloridionok) gyors behatolása mély lyukakat hozhat létre, ami a mechanikai stabilitás romlásához, esetenként a fal átlyukadásához vezet. Tsutsumi és munkatársai AISI 304 (1.4301) rozsdamentes acél vizsgálatok során azt találták, hogy a fémfelszínen lévő energetikailag kedvező helyek teszik lehetővé a kloridionok adszorpcióját, az agresszív kloridion diffúzióját a fémfelszínhez [23], a fémkioldódás pontszerű megindulását. Első lépésben a passzív réteget a NaCl megbontja, ezt követi metastabil lyukak keletkezése majd tényleges, kis átmérőjű, de mély lyukak jelzik a fém kioldódását. Rozsdamentes acélok esetében a kloridionok jelenléte semleges vagy savas közegben indítja el a fémek pontszerű oldódását.

1.3. Korróziógátló bevonatok

A korrózió folyamatát megszüntetni nem tudjuk, csak hatékonyan csökkenthetjük a fémoldódás sebességét. A korrózióvédő bevonatok három fő kategóriába sorolhatók: fémes, szerves és szerves bevonatok.

A fémbevonatok különböző technikákkal készülnek, mint például az elektrolitikus bevonatolás, a tüzhorganyzás, a fizikai gőzfázisú leválasztás (PVD) és a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD).

A szerves bevonatok fizikai gátat képeznek a fém és a környezeti hatások között. Ide tartoznak a festékek és lakkok, amelyek védőréteggént fedik a fémfelületet, a polimerek, amelyek rugalmas, tartós réteggént izolálják a fémfelszínt a környezetétől. A szerves bevonatok porlasztással, diffúzióval és kémiai átalakítással készülnek. A szol-gél technika különösen alkalmas hatékony korrózióvédő rétegek kialakítására, főleg olyan hibrid szol-gél rendszerben, amely inhibitorokat és/vagy nanorészecskéket tartalmaznak. Ezek a szol-gél vékonyrétegek kiváló tapadást biztosítanak mind a fémekhez, mind a fedőrétegekhez, ami ipari alkalmazások szempontjából rendkívül fontos [24]. Speciális eljárásokat jelent a fémfelszín bevonása molekuláris rétegekkel (önszerveződés, Langmuir-Blodgett technika, dip-coating, azaz bemerítéses módszer (1.ábra)), ahol általában olyan szerves molekulákról van szó, amelyek képesek a fémfelszínnel intenzív kapcsolat révén rendezett szerkezetű réteget kialakítani, így gátolva meg a nedvesség és agresszív anyagok fémfelülethez való jutását [25].



1. ábra Dip-coatinggal, azaz bemerítéses bevonatolással történő rétegekialakítás

Ha nem előre elkészített bevonattal védjük a fémeket a korróziótól, akkor úgynevezett korróziós inhibitorokat alkalmazunk oldott formában. Az ilyen célra felhasznált molekulák általában kis méretűek, heteroatomokat tartalmaznak (mint például foszfort, nitrogént, ként stb.) és nagyon kis koncentrációban aktívak, ami a gátlási folyamat során nem változik. A vasötvözetek esetében a foszfortartalmú inhibitorok játszanak fontos szerepet. Számos tudományos közlemény foglalkozik a témával [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], amelyek nagyon jól foglalják össze az inhibitorok hatékonyságát adott körülmények között (fémek típusa, közeg, pH-értékek, hőmérséklet, koncentráció).

Kuznetsov és munkatársai különös figyelmet fordítottak a mono- és difoszfónátok szerepére a fémek védelmében és passziválásában [26], míg Otmacic és munkatársai 99,98% tisztaságú rézen alakítottak ki 1-fenil-4-metil-imidazol réteget [29]. Telegdi és munkatársai olyan vegyi anyagokat szintetizáltak (pl. N-hidroximetilált aminosavakat) és alkalmaztak, amelyek képesek mind az elektrokémiai, mind a mikrobiológiai korrózió szabályozására a nem-ionos polimerek hatékonyságát vizsgálva a szilícium-dioxid lerakódások szabályozásában [30], [31], [32], [33]. Monticelli könyvében összegyűjti a korróziógátlók terén elért legújabb fejlesztéseket, különös tekintettel az öko-barát hatékony kezelésekre és az „okos” bevonatokra. Bemutatja a nem mérgező vagy kevésbé mérgező összetételek fejlesztését, amelyek különböző anyagok szinergikus hatását használják ki. Például a természetes eredetű anyagok, mint a tanninok és a fitinsav, hatékonyan gátolják a korróziót anélkül, hogy káros hatással lennének a környezetre. Okos bevonatok alatt öngyógyító bevonatokat értünk. A nanotechnológia fejlődése lehetővé tette a hosszabb élettartamú korróziógátló bevonatok kifejlesztését. Például a nano- vagy mikrokonténerekbe zárt korróziógátló anyagok csak akkor szabadulnak fel, amikor és ahol a korrózió megkezdődik, így nyújtanak célzott védelmet. Az alkin csoportot tartalmazó alkoholok, mint például a propargil alkohol, korróziógátló hatását vas és acél felületeken savas környezetben, az alkil-benzotriazol származékok alkalmazását vas és réz korróziójának gátlására különböző savas és sós oldatokban mutatja be [34]. Popov egy fejezetet szánt a korrózióknak, melyben a mérnöki alapelveket és megoldott problémákat tárgyalja, különös tekintettel a korrózió elméletére, a passzivitásra és a korróziómegelőzési stratégiákra. Célja, hogy átfogó elméleti leírást nyújtson a korróziós folyamatok elektrokémiai természetéről és a korrózióvédelmi rendszerek tervezéséről [35].

A korróziógátló bevonat lehet makroszkopikus (vastagsága 10-100 μm) vagy nano/molekuláris réteg (néhány nm vastagságú). Fontos, hogy a bevonatok minden típusa a szerkezeti fémek élettartamát és tartósságát hivatott növelni.

A molekuláris rétegek kialakítására, a mártásos technikán kívül, már korán kialakítottak egy speciális technikát, a Langmuir-Blodgett módszert, [36] amelynek lényege: víz-levegő határfelületén kialakítható rendezett szerkezetű úgynevezett Langmuir molekuláris réteg, amely megfelelő berendezésben szilárd felületre vihető át a rendezett szerkezet megtartása mellett. Ez a Langmuir-Blodgett film [37], [38], [39]. Másik elterjedt, molekuláris film létrehozására alkalmas módszer az önszerveződött molekuláris rétegeket létrehozó technika. Az önszerveződő monorétegekkel (SAM) kapcsolatos szisztematikus tanulmány Bigelow nevéhez fűződik, aki 1946-ban írta le először az oldatokból adszorpcióval történő monomolekuláris rétegek előállítását fémek felületén [40]. Kuhn ezt a módszert használta klórszilán-származékok monorétegének üvegre történő felhordására [41]. Később Nuzzo és Allara felfedezte, hogy arany felületen tiolát vegyületekből SAM-ek állíthatók elő bifunkciós szerves diszulfidok híg oldatából történő adszorpciójával [42].

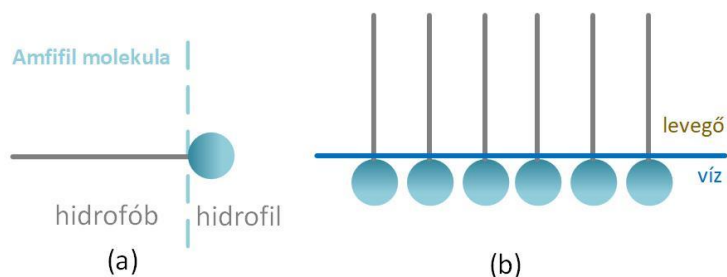
Mivel a dolgozat az önszerveződő molekuláris filmekre (SAM) összpontosít, az ezekkel kapcsolatos irodalmakat tekintem át részletesebben.

1.4. Önszerveződő rétegek

Az önszerveződő rétegek, vagy SAM-ek nanométer méretű szerves filmek, amelyek spontán módon alakulnak ki kaotikus molekuláris egységekből szilárd felületeken, az inter- és intramolekuláris kölcsönhatások révén szoros, szabályos és jól rendezett szerkezetet eredményezve [43]. Létezik statikus önszerveződés (nincs energialeadás, a réteg energiaminimumban van) és dinamikus önszerveződés (amikor a rendszer a réteggépződéssel energiát ad le). Kiváló modellrendszert biztosítanak a határfelületi folyamatok, a szerkezet-tulajdonság összefüggések alapszintű kutatása számára, valamint a felület szerkezeti és kémiai tulajdonságának tervezésére, szabályozására, megváltoztatására. Ez a réteggépzési technika fontos szerepet játszik a felületi kémia területén [44], [45], [46].

Önszerveződő tulajdonságokkal amfifil jellegű molekulák rendelkeznek, melyek fej csoportokkal (amelyek a molekulákat a szilárd felülethez rögzítik, tehát a kemisorpcióért felelősek), egy terjedelmes, hidrofób molekularésszel és végcsoporttal rendelkeznek (2.ábra). A fej csoportok, amelyek lehetnek polárisak (-SH, amino, -OH stb.) vagy ionosak (karboxil, szulfon, foszfon stb.), erősen ionos, vagy sószerű kötéseket alakítanak ki a fém felületével, ami elsősorban a réteg stabilitásáért felelős.

A hidrofób láncok (amelyek lehetnek alkil, alkenil, alkinil, aromás, alkilaromás stb.) különféle gyenge kölcsönhatások révén kapcsolódnak (van der Waals kölcsönhatás a szomszédos metilén csoportok között, hidrogénkötések, π -kölcsönhatás), amelyek hozzájárulnak a réteg stabilitásához [47].



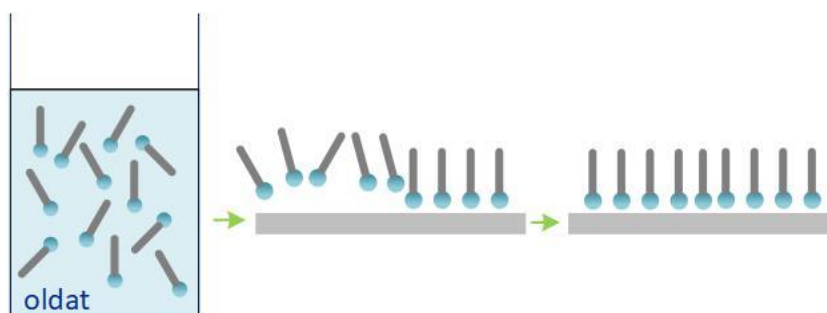
2. ábra Az amfifil molekula hidrofil és hidrofób részének sematikus ábrázolása (a) és a felületaktív molekulák víz/levegő határon (b)

A lánc hossza jelentős hatással van a réteg kialakulására; a stabil, kompakt SAM-réteg előállításához legalább 10 szénatom szükséges a láncban. Az alkillánc hosszának hatását az alkilfoszfonsavak gátlási hatékonyságára is vizsgálták. Arról számoltak be, hogy a gátlási hatékonyság az alkillánc hosszának növekedésével egy bizonyos mértékig növekszik, majd ezen túlmenően csökkenni kezd. A rövidebb amfifil molekula rész nem képes könnyen homogén nanoréteg kialakítására, de a hosszabb hidrofillánccal rendelkező molekulák rövidebb idő alatt kompakt molekuláris filmeket képeznek. Ez az alkil/aralkil láncok közötti erősebb hidrofób kölcsönhatásnak tulajdonítható [26], [48], [49].

1.4.1. Az önszerveződő rétegek kialakítása

A molekuláris rétegek kialakítása vízben és szerves oldószerben egyaránt elvégezhető. Mindkét módszernek megvannak a maga előnyei és hátrányai. Az önszerveződő molekuláris rétegek (SAM) vízalapú oldatból történő kialakításának két jelentős hátránya van. Először is, a rétegeképződés párhuzamosan megy végbe a fém korróziójával. Másodsor, az aktív komponens koncentrációja (amely befolyásolja a réteg leválasztásának sebességét) általában kicsi, ami az oldhatósági problémákból ered. Mivel a koncentráció pozitív hatással van a filmképződés sebességére, nyilvánvaló, hogy a vízalapú oldatból történő leválasztás hosszabb időt igényel, ami növeli a nem kívánt korróziós károsodás esélyét.

Általánosságban elmondható, hogy a szerves oldószerek (például tetrahydrofuran, etanol, kloroform stb.) sokkal jobban oldják a rétegeképző molekulákat, ami koncentráltabb oldatok készítését teszi lehetővé, és ezáltal fokozza a rétegeképződés sebességét, valamint kiküszöböli a párhuzamosan beinduló korróziós folyamatokat. Azonban a nagyobb hidrofób szénláncú nanoréteg képző anyagok vízben csak nagyon kevésbé oldódnak és ilyenkor fokozottan számolni kell a rétegeképződéssel párhuzamosan lejátszódó korrózióval is.



3. ábra Az önszerveződő réteg kialakulása

Egy másik lehetőség az önszerveződő molekuláris rétegek kialakítására, amikor a leválasztás gáz- vagy gőzfázisban történik. Ez egy önkorlátozó leválasztási folyamat; az ilyen módon létrehozott SAM nanorétegek rendkívül egyenletes nanostruktúrával rendelkeznek [50], [51], ami sokkal rövidebb idő alatt érhető el (néhány perc alatt), mint a folyadékból történő leválasztás esetében. Továbbá ennek a módszernek az egyik jelentős előnye, hogy a gőzfázisban leválasztott SAM rétegek (mivel főként organoszilán rétegekről van szó) hőstabilitása jobb, mint a szerves molekuláris rétegeké [52]. Ezzel szemben a szerves molekulákból kialakuló nanorétegek - ugyan az előállításuk hosszabb időt vehet igénybe - más célok elérésére alkalmas felületmódosítást tesznek lehetővé.

A SAM-réteg készítése egyszerű, alacsony költségű felületmódosítási technika, amely során a szilárd szubsztrátot SAM-képző molekulák oldatába merítik (3.ábra). A jól rendezett réteg spontán alakul ki (ez teszi többek között ipari alkalmazásokra alkalmasnak), ez lehetővé teszi az adhézió, nedvesítés és súrlódás elméleti kutatására [53], [54] alkalmas felületek létrehozását.

A rétegekialakítási idő és az amfifil molekula koncentrációja, valamint a Langmuir-Blodgett nanorétegek esetében a rétegszám határozza meg a molekuláris filmek tömörségét [55], [56], [57], [58], [59], [60]. A hőmérséklet növelésével a monoréteg stabilitása csökken, az oldott ionok kedvezőtlenül befolyásolhatják az amfifilek oldhatóságát.

Amennyiben az amfifil molekulák sója, amely a levegő/víz határfelületen képződik, kevésbé oldódik, mint az eredeti sav, akkor a film merevebb lesz, és jobban alkalmazható LB film lerakására [55].

A rétegeképzéshez használt oldat amfifil koncentrációjának növelése a réteg hidrofóbicitásának növekedéséhez vezet. Fontos megjegyezni, hogy a merítési idő növekedése azonban jelentősebben befolyásolja a peremszög értékeket, mint a magasabb koncentráció. Már rövidebb idő alatt az amfifil molekulák elkezdik befedni a fémfelületet, és bár a réteg nem fedti teljesen a szilárd hordozót, a felület hidrofóbicitása már nagyobb, mint a kezeletlen fém esetében. Hosszabb leválasztási idő alatt a SAM réteg szigetei összenőnek és homogén módon befedik a fémfelületet [61]. Ha az amfifil molekulák alkiláncában szubsztituensek vagy kettős kötések vannak, akkor részben akadályozott a jól rendezett szerkezetű önszerveződő molekularéteg kialakulása [62].

1.4.2. Az önszerveződő rétegek szerkezetét meghatározó tényezők

A jól rendezett, sűrűn illeszkedő molekulákból álló réteg kialakulását több paraméter is befolyásolja: a molekula szénláncának hossza, a felület összetétele és érdessége (minél érdesebb a felület, annál több molekula megkötődésére nyílik lehetőség, de rendezett, szorosan illeszkedő molekularéteg így nem alakítható ki [63]), a fémen lévő oxidréteg összetétele, vastagsága, vagy éppen annak hiánya, a fejcsoport affinitása a fémfelülethez stb. A film sokkal tömörebb lesz, ha a hidrofób molekularész (alkilánc) nem tartalmaz szubsztituenseket vagy kettős/hármas kötést (különösen nem a fejcsoport közelében); ezek jelenlétében a láncok nem tudnak jól egymáshoz illeszkedni, kisebb erők működnek, és a film laza lesz. Ennek következménye a megnövekedett áteresztőképesség. Aril molekulák esetében a gyűrű terjedelmes jellege hasonló hatással van a réteg minőségére, mint a szubsztituens és a kettős/hármas kötések jelenléte a láncban [64].

A nanoréteggé alakított telítetlen kötésekkel rendelkező molekulák szerkezetének módosítására, a rétegek minőségének javítására különböző technikák állnak rendelkezésre: kémiai és termikus kezelés, gamma-sugárzás, fotokémiai reakciók, elektronsugaras besugárzás, plazmakezelés stb. [65], [66], [67], [68], [69].

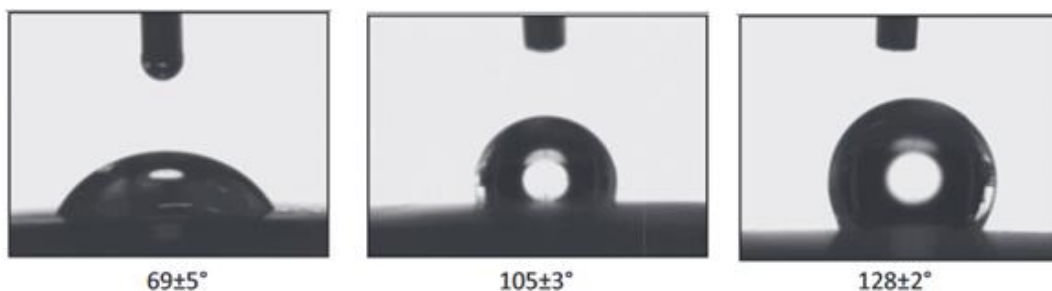
Minden technikának megvan az előnye és hátránya. A módszerek kiválasztása a követelményektől függ.

Az önszerveződő molekularétegekben résztvevő alkenil-karboxilsavak hőkezelésének pozitív hatása bizonyított [66], [69].

A nanorétegek magasabb leválasztási hőmérsékleten és utólagos hőkezelés esetén tömörebb szerkezetűvé válnak, melynek egyik következménye a fokozott korróziógátló aktivitás.

A kompakt felületi rétegek polimerizációval történő előállítása hatékony technikává vált a különleges fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező, tetszés szerint kialakított határfelületek előállítására. Ez gyakran alkalmazott módszer olyan polimerek előállítására, amelyek fontos alkalmazási lehetőségekkel rendelkeznek az elektronikában, bioérzékelőként és katalizátorként [70].

A legtöbb önszerveződő réteggel borított felület, amely hidrofóbabb, mint a fém felülete, új lehetőséget nyit a korrózió csökkentésére, a szubsztrát felületi energiájának csökkentésére, a peremszög növelésére (4.ábra), valamint a fémek és ötvözetek élettartamának növelésére a korrózió védelem fokozásával. A megnövekedett víztaszító képesség a bevonatos felületek természetének köszönhető, amely növeli a fémek és ötvözetek élettartamát, tehát a kisebb nedvesíthetőség elősegíti a korrózióállóságot [67], [71], [72], [73], [74], [75].



4. ábra Peremszög értékek alakulása (balról jobbra) a kezeletlen réz (tiszta réz; 99,9%), elaidinsav önszerveződő réteggel borított rézfelületen és elaidinsav önszerveződő réteg rézfelületen 3 kGy gamma besugárzást követően [67]

A vas és ötvözeinek korrózióvédelme szempontjából az amfifil molekulák közül a hosszú alkilláncú foszfonsavak bizonyultak a leghatékonyabbnak önszerveződő réteggént. Ezeket a molekulákat széles körben tanulmányozták: nagyon erős, a hidrolízisnek ellenálló fém-oxigén-foszfor kötéseket képeznek, amely biztosítja a megnövekedett korrózióvédelmi hatékonyságot [47], [56], [56], [59], [62], [76], [77], [78], [79], [80], [81].

A foszfonsav fej csoportja csak oxidált fém felületéhez kötődik, így mono-, bi- és tridentát kötéseket alakíthatnak ki [82]. Ezeknek a SAM-rétegeknek a korrózióállósága a réteg tömörségétől függ. Az alkil-lánc szubsztituensei vagy a láncban lévő telítetlen kötések a szénláncban zavarhatják a hidrofób láncok megfelelő illeszkedését.

Az irodalom áttekintése után egyértelmű volt, hogy a korróziógátlásban leghatékonyabban alkalmazható amfifil molekulák fejcsoportja a vas és ötvözetek esetében a foszfono fejcsoport és ha az alkil/alkenil lánc minimális hossza 10 szénatom. A karboxil, szulfo, amino és -OH és -SH csoportot tartalmazó amfifilek kevésbé kötődnek meg könnyen fémfelületen, és változó, hogy milyen fémfelületeknél alkalmazhatók, sőt, nagy különbség van a megvédendő fém felületével kapcsolatban: míg az -SH csoportot tartalmazó vegyületek elsősorban réz, ezüst felületén kötődnek meg, a karboxil, szulfo fejcsoportúak az oxidos réteget részesítik előnyben.

1.4.3. Az amfifil molekulákból kialakult SAM rétegek állapotának változtatása

Az önszerveződő rétegek tömörségének javítására, elősegítésére több megoldás létezik, például fizikai módszerekkel (elektronsugárzás, röntgensugár, UV-fény, ionsugár, lézerefény stb.) való módosítás [83], [84]. Az UV-fény hatására a foszfonsav SAM-rétegének besugárzása révén a hidrofóbicitás, így a korróziógátlás hatékonysága növekszik [67], [85].

Az alkil-foszfonsav SAM-réteg tömörségének növelésére a hőkezelés további lehetőséget kínál. A foszfonsav fejcsoporttal rendelkező amfifilek esetében először monodentát, majd bidentát, végül tridentát kötéseket alakulnak ki a fém-oxid réteg és a $-P(O)(OH)_2$ csoportok oxigénatomjai között miközben vízmolekula válik szabaddá. A hevítés segítheti ezt a dehidratációs folyamatot és javíthatja a foszfonsav és a fém szubsztrát közötti kötés intenzitását, tridentát kötéseket alakítva ki a foszforil-oxigén és a fém felületén lévő hidroxil csoportok között [78], [79]. Az oldószermolekulák eltávolításával a van der Waals erők és a hidrogénkötés erősödik a hidrofób láncok között. Foszfonsav amfifil molekulák önszerveződő rétegeit hőkezelési körülmények között vizsgálták, és 500 °C-ig bizonyították a rögzítő csoport, valamint a molekulaszervezet stabilitását [86]. Az alkil-karbonsav SAM-réteg kialakulásának hőkezelését, valamint a szárítási folyamat hatását vizsgálták Cu/Ni ötvözetben [66]. Mindkét esetben javult a nanofilm korróziógátló tulajdonsága jelezve a réteg tömörödését. Abban az esetben, ha a funkcionális csoportok hőmérséklet-érzékenyek, más technikákat kell alkalmazni tömör réteg kialakítására [87].

A hő hatása az alkillánc stabilitására a foszfonsav SAM-ekben nagyon hasonló az UV-fénykezelés hatásához [86], [88]. A hőmérséklet hatása információval szolgál a rendszer energetikájáról, mivel a termikus stabilitás függ az amfil molekulát a szilárd felülethez rögzítő csoportok kötődésétől. Másrészt a termikus kezelés intermolekuláris kötésekhez és keresztkötések kialakulásához is vezethet.

A telítetlen kötések közelsége a nanofilmekben polimerizáció létrejöttét teszi lehetővé egyéb adalékanyagok/katalizátorok nélkül. Fontos figyelembe venni a SAM-filmekben résztvevő molekulák hőérzékenységét. Az irodalomban több példa is található arra, amikor a melegítés pozitív hatása nemcsak a rétegeképződésre, hanem a nanoréteg szerkezetére is bizonyított, pl. rézötövet [66] és csillám esetében [89]. A cél minden esetben a foszfonsav rétegekben kialakult rések, hézagok, hibák csökkentése volt, a konformáció megváltoztatásával.

A gamma-sugárzás olyan elektromágneses sugárzás, amely az izotópok atommagjainak radioaktív bomlása során keletkezik. Ezt a típusú sugárzást alkalmazzák anyagok tulajdonságainak módosítására, kémiai átalakulások előidézésére, valamint új anyagok szintézisére. Azonban viszonylag kevés tanulmány készült a gamma-sugárzás fémek illetve felületükön lévő védőbevonatok korrózióvédelmi célú módosítására. Az elsők között említhetők Capobianco és munkatársai [90], akik a gamma-sugárzás hatását vizsgálták a rozsdamentes acél felületén kialakított passzív rétegek védő tulajdonságaira. Jin és kollégái [91] gamma-sugárzás alkalmazásával ojtottak (grafting) technikával 2-hidroxietyl-metakrilát (HEMA) monomereket dopamin bevonattal ellátott rozsdamentes acél felületére, Yu és társai [92] gamma-sugárzással hoztak létre poli(etilén-glikol) bevonatot NiTi ötvözetben. Mousaa [93] pedig olyan adalékokat vizsgált, amelyeket gamma-sugárzással kezeltek, beleértve az epoxidált szója zsírsavak és p-szubsztituált aromás aminok reakciótermékeit, amelyek potenciális korróziógátlóként szolgálnak UV-kezelhető acélbevonatokhoz.

Az UV sugárzás hatása a különböző felületi rétegek szerkezetére és tulajdonságaira jelentős kutatási érdeklődést váltott ki az elmúlt években, és számos tanulmány foglalkozott ezzel a témával. Ezek a kutatások különböző megközelítéseket és eredményeket mutattak be, amelyek mind hozzájárulnak a felületi rétegek UV-indukált módosításainak megértéséhez és kihasználásához. Baryshnikova és munkatársai például azt vizsgálták, hogyan lehet lipidszerű monomerek monorétegeit polimerizálni szerves iniciátorok nélkül, inert atmoszférában, 254 nm-es UV sugárzással.

Eredményeik azt mutatták, hogy az UV sugárzás képes sikeresen elindítani a polimerizációt önszerveződő rétegekben [94]. Ezzel szemben Batchelder és csapata diacetilén származékokat vizsgált arany hordozó felületén, és megfigyelték, hogy bár a hidrofil szénláncokban változások történtek, a polimer színének kékből pirosba történő átalakulása nem következett be, még hosszabb UV besugárzás után sem [95]. Brewer és társai az ózonmentes UV lámpa fotooxidációs hatását tanulmányozták önszerveződő rétegeken. Vizsgálataik kimutatták, hogy a 254 nm-es UV sugárzás gyors és teljes fotokémiai oxidációt okoz a merkaptoundekánsav réteg esetén, míg a dodekántiol réteg esetén a változás lassabb [96]. Ez rámutatott arra, hogy az alkilánc hossza és a végcsoportok kémiai tulajdonságai milyen fontos szerepet játszanak az oxidáció szabályozásában.

Cai és kollégái a besugárzási idő növekedésével vizsgálták az UV sugárzás hatását, és azt találták, hogy bár anyagvesztés nem mérhető, a metilén csoport torziós rezgése jelentősen csökken a hosszabb besugárzási idő hatására [97].

Cutler és munkatársai pedig arra jutottak, hogy a 200 és 280 nm közötti UV sugárzás destabilizálja a molekulák szomszédos szénatomjai közötti kettős kötések. A 254 nm-es UV sugárzás különösen hatékony ebben a destabilizációban [98]. Elbert és kollégái két módszert is vizsgáltak a rendezett polimer monoréteg előállítására: a közvetlen polimerizációt és az előre polimerizált lipidrétegek kialakítását. Megállapították, hogy az UV polimerizálással hibahelymentes, rendezett rétegek hozhatók létre, és a polimerizáció során a molekulák dőlésszöge csökkent, ami a kettősréteg vastagságának növekedéséhez vezetett [99].

Fariss és csapata az alfa oktadecilakrilsav réteg UV sugárzás hatására történő rendezettségének növekedését figyelte meg. Többrétegű minták esetén a polimerizáció teljes mértékben lezajlott [100]. Kanta és munkatársai megfigyelték, hogy mind az UV sugárzás, mind a plazmakezelés, mind pedig a hőkezelés jelentősen növeli a rétegek nedvesítő képességét, különösen az oktadecilfoszfonsav réteg esetében, amely ezek hatására lebomlott [101]. Laschewsky és kollégái munkájuk során kimutatták, hogy a hosszú hullámhosszú UV sugárzás oldható polimereket eredményez, míg a rövid hullámhosszú UV sugárzás oldhatatlan, valószínűleg térhálós polimereket hoz létre. Vizsgálataikban a fotopolimerizáció gyorsan és tökéletesen zajlott le, rendezett, polimerizálható LB rétegeket hozva létre [102].

Miyashita oktadecilakrilamid LB multirétegeket vizsgálva megállapította, hogy a polimerizáció 100%-os hatékonysággal zajlott le, és az így létrejött polimerizált réteg rendkívül ellenállóvá vált az oldószerekkel szemben.

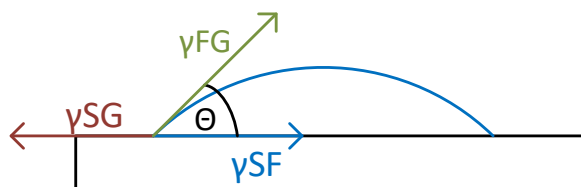
Az UV sugárzás jelentős különbségeket eredményezett az oldhatóságban a nem polimerizált és a polimerizált rétegek között. Kutatásaik azt is kimutatták, hogy az LB filmek gyakran repedésekkel és hibákkal rendelkeznek az UV sugárzás által okozott átrendeződések miatt, mivel ezek a filmek korlátozott mobilitással rendelkeznek. Az oktadecilakrilamid stabil, rendkívül alacsony oldhatóságú réteget hozott létre, amelyek további vizsgálatokhoz is felhasználhatók [103]. Neagele és munkatársai a kadmium oktadecil fumarát és oktadecil sztearát LB rétegek UV sugárzás hatására történő polimerizációját vizsgálták. Megállapították, hogy a polimerizáció minden esetben külön rétegsíkban megy végbe, függetlenül a szomszédos rétegektől. Ezt váltakozó rétegekkel végzett polimerizációs kísérletekkel is igazolták [104].

A bemutatott rétegmódosítási lehetőségek azt mutatják, hogy a kialakított nanoréteg utókezeléssel módosíthatók, a réteg rendezettsége, szerkezete és tömörsége változtatható.

1.5. A szilárd felszínek vizsgálatánál alkalmazotti módszerek

1.5.1. Peremszög (CA) mérés

A felület nedvesíthetősége, amelyet gyakran szilárd felületre cseppentett álló vízcsepp látszólagos érintkezési szögével jellemeznek, kulcsfontosságú szerepet játszik számos, a határfelületi jelenségekkel kapcsolatos vizsgálatoknál. Gyorsan és könnyedén szerezhethetünk alapinformációt a szilárd felületek fizikai-kémiai tulajdonságairól. Amint egy folyadékcsepp szilárd felületre kerül, három megkülönböztethető határfelület alakul ki (5. ábra).



5. ábra Szilárd (S), folyadék (F) és gáz (G) fázisok érintkezésénél fellépő határfelületi feszültségek (γ) és a peremszög

A peremszög (Θ) (vagy másképpen: illeszkedési szög, peremszög) egyértelmű függvénye a megfelelő (szilárd-gőz (γ_{SG}), szilárd-folyadék (γ_{SF}) és folyadék-gőz (γ_{FG})) határfelületi feszültségnek:

$$\cos\Theta = (\gamma_{SG}-\gamma_{SF})/\gamma_{FG} \quad (1)$$

A folyadékcsepp egyensúlyi érintkezési szöge egy vízszintes, ideális síma, szilárd felületen alakul ki, a klasszikus Young-egyenlettel [105] határozható meg. A folyadék-gáz határfelületi feszültséget gyakran felületi feszültségnek nevezik.

A peremszög vizsgálatnál a csepp alakjától függően három jellemző típus különböztethető meg:

Hidrofób csepp (víztaszító felületen): A peremszög nagy, általában 90° -nál nagyobb. A csepp szinte gömb alakú, ami azt jelzi, hogy a felület taszítja a folyadékot, a folyadékcsepp alig terül szét.

Hidrofil csepp: A peremszög kicsi, általában 90° -nál kisebb. A csepp laposabb, jelezve, hogy a felületet jól nedvesíti a folyadék. A csepp területe nagyobb, mint hidrofób felszín esetében.

Teljes nedvesedés: A peremszög 0° , ami azt jelenti, hogy a folyadék teljesen szétterül a felületen. Ebben az esetben nincs jól meghatározott csepp-alak, mert a folyadék szétfolyik a felületen.

Statikus peremszögérték alatt többnyire a haladó peremszögértéket értjük, amelyet a felületre cseppentett folyadék oldalról történő fényképezésével kapunk; ez nem azonos a Young féle egyensúlyi peremszög értékkel [105].

1.5.2. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatok

Az anyagok felszíni rétegeinek vizsgálatára szolgáló módszerek közül különösen a fotonnyaláb segítségével végzett technikák (photoelectron vagy photoemission spectroscopy, PES) emelkednek ki. Ezek a technikák a fény hullámhosszának típusai szerint két fő kategóriába sorolhatók: ultraibolya (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) és röntgen

(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) sugárzással dolgozó eljárásokra. Emellett az Auger-effektuson alapuló Auger elektron spektroszkópia (AES) is jelentős szerepet játszik. A foton hullámhosszától függetlenül a minta gerjesztésével elektronokat löknek ki, melyek kinetikus energiája által azonosíthatók a mintakomponensek. Mivel az egyes molekulák eltérő elektronszerkezettel rendelkeznek, ezek az elemzési módszerek az ionizációs energiák alapján az egyes elektronpályákra jellemző részletes információkat nyújtanak. Ezáltal rendkívül pontos és szelektív kvalitatív azonosítás válik lehetővé. Az XPS módszer különösen jelentős ebben a tekintetben, mivel lehetőséget kínál kvantitatív vizsgálatok elvégzésére is.

Az XPS technika alkalmazásával a minta felszíni rétegei elemezhetők, általában a felszíntől mért 10 nm-es vastagságig. Bár a gerjesztő sugárzás akár több mikrométer mélységbe is behatolhat, az ennél mélyebb rétegekből érkező elektronok gyakran ütköznek a felettük lévő atomokkal, ami szétszóródáshoz és energiavesztéshez vezet. Ezért nevezzük az XPS módszert felületérzékeny technikának. Az információs mélység tovább csökkenthető, ha a detektort a felszínhez képest kisebb szögben (például 45-75 fokban) helyezük el, ami lehetővé teszi a felszín közelebbi, mintegy 2 nm-es rétegének vizsgálatát.

Ezt az eljárást (szögeltérítéses XPS) különösen olyan felületi folyamatok, mint az adszorpció vizsgálatánál alkalmazzák. Mélyebb rétegek elemzéséhez az ionmaratás technikája használható, ahol nagy energiájú Ar^+ ionokkal bombázzuk a felszínt, eltávolítva így a felszín közeli komponenseket, és megnyitva az utat a mélyebben fekvő rétegek vizsgálatához. Az XPS vizsgálatok laterális felbontása nem kiemelkedően jó; a legjobb esetben is a felszín legalább 20-50 μm^2 -os területe vizsgálható [106].

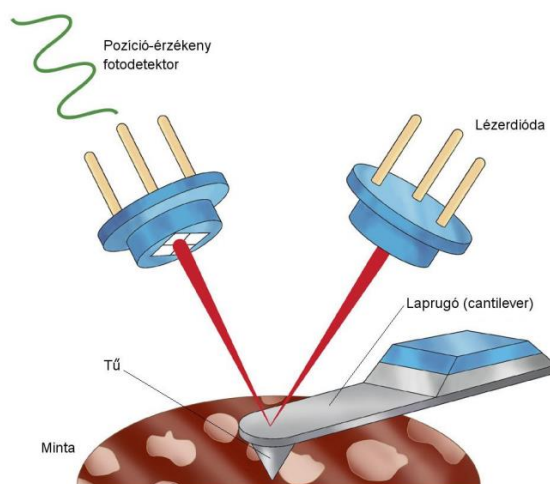
A minőségi elemzés gyakran egy áttekintő spektrum felvételével kezdődik, amely 0 és 1250 eV közötti kötési energiák tartományában készül. Ezzel a spektrummal, a legmagasabb energiájú gerjesztő sugárzást alkalmazva, az összes jelenlévő elem és azok intenzitása azonosítható a mintában, mivel még a kis rendszámú elemek belső elektronjai is kilökődnek. A spektrumvonalak jól felismerhetők az elektronok ionizációs energiáinak kvantált természetének köszönhetően, és ezek az értékek táblázatos formában is elérhetők az egyes elemekhez. A spektrum kiértékelésében általában a C1s csúcsot tekintik referenciának, amelynek kötési energiája 285,00 eV. Az XPS lehetővé teszi a legalább 0,1%-ban jelenlévő komponensek kimutatását. Az összetett spektrumok elemzésekor a lehető legtöbb spektrumcsúcs figyelembevételével érhető el az egyes elemek legpontosabb azonosítás. Az XPS spektrum jellegzetessége a vonalak felhasadása, vagyis vonalpárok, dublettek megjelenése.

Ez adja az XPS technika egyik legfőbb előnyét, mivel ezáltal válnak azonosíthatóvá az egyes elemek oxidációs állapotai is, sőt a csúcs alatti területből pedig ezek mennyiségi viszonyai is számolhatók. Az XPS technikában a kémiai eltolódás vizsgálata is kulcsfontosságú, mivel a spektrumvonalak eltolódása révén mélyreható információkat nyerhetünk a mintában lévő atomok kémiai környezetéről és oxidációs állapotáról. A kémiai eltolódás annak az energiaváltozásnak az eredménye, amelyet az atom körüli parciális töltések okoznak. Amikor egy elektron távozik egy semleges atomból, a megmaradó elektronokra ható vonzóerő megnövekszik, így a kötési energia is magasabb lesz. Az eltolódás mértéke általában 0,1 és 10 eV között van. Pozitív oxidációs állapotban lévő atomok esetében az eltolódás pozitív irányú, míg negatív oxidációs állapotban negatív irányú eltolódást figyelhető meg. A kémiai kötések azonosításához pontos eltolódási értékek ismerete szükségesek, amelyeket magas felbontású spektrumok elemzésével lehet meghatározni. Ezek a spektrumok szűk energiatartományban készülnek, és a kismértékű eltolódások gyakran összetett csúcsokként jelennek meg. A spektrumban található csúcsok dekonvolúcióval, azaz számítógépes elemzéssel történő szétválasztásával pontosan meghatározhatók az eltolódási értékek, ami lehetővé teszi az atomok kémiai kötéseinek részletes elemzését [106].

A vizsgálat roncsolásmentes, így előszeretettel alkalmazzák akár biológiai minták vizsgálatára is.

1.5.3. Atomi erőmikroszkópos (AFM) vizsgálatok

A pásztázószondás módszerek (SPM) közös jellemzője, hogy egy mikroszkopikus méretű szonda pásztázza a vizsgált felületet. Az első ilyen technikát, a pásztázó alagútmikroszkópot (STM-et), Binnig és Rohrer fejlesztette ki 1981-ben. Azóta számos hasonló technika látott napvilágot, köztük az atomi erőmikroszkópia (AFM), mely napjainkban a nanotechnológia egyik legfontosabb vizsgálati és manipulációs módszere. Előnye, hogy vezető és nem vezető anyagokra egyaránt alkalmazható, atmoszférikus nyomáson, vákuumban és folyadék közegben is.



6. ábra Az atomi erőmikroszkóp működési elve [107]

A berendezés a tű és a szilárd felszín között kialakuló erőt méri, ezzel lehetővé téve nem-vezető felszínek vizsgálatát. A felület feltérképezéséhez az AFM tűje egy rugalmas, nagyon finom tartószerkezet, laprugó (cantilever) alsó felén helyezkedik el (6.ábra). A tű Si-ból, SiO₂-ből, vagy Si₃N₄-ből készül mikromegmunkálással. A laprugó arannyal bevont hátát lézernyaláb világítja meg, amelyről a nyaláb egy négyes osztatú fotodetektorba kerül. Amikor a laprugó elhajlik, a lézerfény a detektor más és más szegmensébe jut, ami a vezérlő/adatgyűjtő elektronika számára jelzi az elhajlás irányát. A tűt a mintafelszínen, vagy a mintát a tű alatt finom piezokristály mozgatja nm-es tartományban.

Háromféle módon tudunk AFM-mel mérni. Amikor a minta és a tű közeledik, a kettő között először vonzó erők lépnek fel (pl van der Waals erő); ha a vonzóerőt mérjük, akkor kontakt üzemmódban dolgozunk. Ilyenkor a tű néhány nm-el a minta felett – kevéssel a rezonanciafrekvenciája felett – folyamatosan rezeg. Ilyen távolságban a van der Waals féle vonzóerők hatnak a minta és a tű között, amelyek lényegesen gyengébbek, viszont az oszcilláció frekvenciáját lecsökkentik. Z irányú visszacsatolással érik el, hogy a tű állandó frekvenciával rezegve megfelelő magasságban haladjon a minta felett. A tű-minta távolság adja meg a leképezéshez az információt. További minta-tű közeledés után egy taszító erőtartományt érünk el. Ekkor van legközelebb a tű a mintához (de azt sosem éri el!). Azokat a vizsgálatokat, amelyek a taszító erő tartományban történnek, kontakt üzemmódnak nevezzük. Problémát okozhat, ha a felületen nedvesség található, ez ugyanis a felületre „húzhatja” tűt.

A harmadik üzemmód az ún. tapogató mód (tapping), amely során folyamatosan, rezonancia frekvenciájához közeli frekvenciával (kHz nagyságrend), 100 nm-es amplitúdóval oszcillál a tű a vonzó és a taszító erő tartománya között, csak rövid ideig közelítve meg a minta felszínét. Az erő hatására bekövetkező frekvencia csökkenést itt is visszacsatoláson keresztül kompenzálják. Ezzel a módszerrel elkerülhető a minta felületének sérülése, (főként puha, biológiai minták esetében ajánlott a használata); azonban a felbontás megközelíti a kontakt-módban kapott képét. A tapogató üzemmódban a tű „ugrál” a kontakt és a nem-kontakt mérőtartomány között [107].

1.5.4. Infravörös spektroszkópiai (FT-IR) mérések

Az infravörös spektroszkópia (IR spektroszkópia) széles körben alkalmazott analitikai módszer, amely a molekulák rezgési és forgási energiájának azonosítására szolgál az infravörös tartományban. A módszer különösen hasznos a molekuláris szerkezetek, funkciós csoportok, valamint a kémiai kötések vizsgálatában. Az IR spektroszkópia alkalmazása során az infravörös sugárzás kölcsönhatásba lép a molekulákkal, ami a rezgések energiaállapotainak megváltozását eredményezi. Ez az energiaátadás spektrum formájában jelenik meg, amelyet az adott anyagokra jellemző abszorpciós sávok reprezentálnak.

Az infravörös spektrum három fő területre osztható: közeli ($4000\text{--}12500\text{ cm}^{-1}$), közép ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), és távoli ($10\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) infravörös tartományra.

A közép-infravörös tartomány (MIR) a leginkább tanulmányozott terület, mivel ebben a tartományban található a legtöbb molekuláris rezgés, amelyek az alapvető kémiai kötésekre jellemzőek. A közeli infravörös (NIR) tartományt gyakran használják a felhangok és a kombinációs frekvenciák vizsgálatára, míg a távoli infravörös (FIR) tartomány elsősorban az alacsony energiájú forgási és rezgési átmenetek tanulmányozására szolgál.

Az IR spektroszkópia működési elve azon alapul, hogy a molekulák bizonyos frekvenciájú infravörös sugárzást abszorbeálnak, amely megfelel a molekulák rezgési, vagy vibrációs energiái különbségének. Amikor egy molekula infravörös sugárzást abszorbeál, annak vibrációs állapota megváltozik, ami az abszorpciós spektrumban sávokként jelenik meg. Ezek a sávok oly mértékben jellemzőek az adott molekulákra, hogy az IR spektrum egyedi "ujjlenyomatként" szolgál az azonosításhoz.

Az IR spektroszkópiai mérések során a mintákat mindhárom fizikai formában lehet elemezni, például gáz, folyadék vagy szilárd állapotban. A minta előkészítésének módja nagyban függ az anyag fizikai tulajdonságaitól és a vizsgálat céljától. A szilárd mintákat gyakran vékony filmként, pasztillaként, KBr mátrixban, vagy szuszpendált formában vizsgálják, míg a folyadékokat általában vékony filmként vagy cellákban mérik. A gázok esetében a spektrumot gyakran hosszú fényutas cellákban veszik fel a minta koncentrációjának növelése érdekében.

A modern IR spektrométerek két fő típusa a diszperzív és a Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektrométerek. A diszperzív IR spektrométerekben monokromátor bontja fel az infravörös sugárzást különböző hullámhosszokra, és a detektor méri az abszorpciót hullámhosszonként. Ezzel szemben az FT-IR spektrométerek a teljes infravörös tartományt egyszerre mérik interferométer segítségével, és a spektrumot Fourier-transzformációval nyerik ki az interferogramból. Az FT-IR spektroszkópia előnyei közé tartozik a nagyobb érzékenység, a gyorsabb adatgyűjtés és a jobb spektrális felbontás.

Az IR spektroszkópia számos tudományterületen hasznos eszköz, köszönhetően a molekulák vibrációs állapotainak pontos meghatározására való képességének. Az egyik legfontosabb alkalmazási terület a kémiai analitika, ahol az IR spektrumok segítségével gyorsan és megbízhatóan lehet azonosítani a különböző anyagokat és azok funkcionális csoportjait. Például a szerves vegyületekben található kötéseket, mint a C-H, O-H, N-H, C=O és C≡N kötéseket, könnyen azonosíthatjuk az IR spektrumokban megjelenő karakterisztikus abszorpciós sávok alapján.

Az egyik fő kihívás az atmoszférikus víz intenzív abszorpciója az infravörös tartományban, ami sávokat fedhet el a mérések során. Ennek kiküszöbölésére a méréseket gyakran a berendezés öblítésével, száraz atmoszférában vagy vákuumban végzik. Továbbá, a spektrális átfedések is problémát jelenthetnek, különösen összetett minták esetén, ahol több komponens abszorpciós csúcsai egybeeshetnek. Az infravörös spektroszkópia számos mérés technikával, sajátos előnyökkel és alkalmazási lehetőségekkel rendelkezik. A transzmissziós spektroszkópia a mintán áthaladó infravörös fény abszorpciójának vizsgálatára, míg az ATR (belső reflexiós technika) és DRIFT (diffúz reflexiós) technikák különösen hasznosak a komplex pl. nem átlátszó minták felületi vizsgálatában. Az IRES (emissziós technika) lehetővé teszi a magas hőmérsékletű minták emissziós tulajdonságainak tanulmányozását, a RAIRS (reflexiós-abszorpciós technika) pedig rendkívül érzékeny a vékony felületi rétegek vizsgálatára. A PA (fotoakusztikus) spektroszkópia széles körben alkalmazható különböző anyagtípusok analizálására.

Az általunk is használt ATR technika gyors méréseket tett lehetővé, a cink szelenid ATR kristályban megvalósuló 5 reflexiónak köszönhetően a rétegek spektrumi értékelhető minőségben voltak felvehetőek. A mérés elvi alapja az ATR kristály felszínéről visszaverődő fény, az úgynevezett „evaneszcens” sugárzás létrejötte. Az „evaneszcens” kifejezés a latin eltűnni szóból származik és az optikában a képződési határfelületről exponenciálisan gyengülő hullámot jelenti. A mérés kivitelezhetőségét az ATR kristály magas törésmutatója és az infravörös fény bevezetési szögének köszönhetjük. Az infravörös sugárzás az ATR kristályba jut, ahol a belépő sugár teljesen visszaverődik a kristály felszínéről, majd továbbhalad a detektor felé. Teljes visszaverődés abban az esetben következik be, ha az ATR kristály (n_{IRE}) törésmutatója nagyobb a határfelületen lévő minta törésmutatójánál (n_{MINTA}), valamint a fénysugár beesési szöge nagyobb ($\Theta = \Theta_{kritikus} + 0,02$), mint a kritikus beesési szög ($\sin\Theta_{kritikus} = n_{MINTA}/n_{IRE}$). Az alkalmazott ATR kristály leggyakrabban gyémántból, germániumból vagy ZnSe-ből készül. Az alkalmazott ATR kristályba beérkező fény a kristály anyagától és nagyságától függően különböző szögekben, egy vagy több alkalommal szenved teljes visszaverődést a kristály felszínéről.

Az „evaneszcens” hullám behatol az ATR kristállyal érintkezésben lévő anyagba, aminek a mélységét, a behatolási mélységét az 2. egyenlet adja meg:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_{IRE} \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_{MINTA}}{n_{IRE}}\right)^2}} \quad (2)$$

d_p = behatolási mélység (m)

λ = hullámhossz (m)

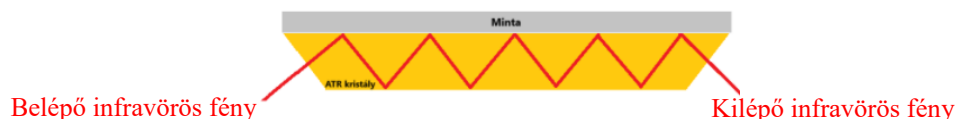
n_{IRE} = az ATR kristály törésmutatója (2,4 ZnSe esetében)

n_{MINTA} = a minta átlagos törésmutatója,

Θ = a teljes reflexiót szenvedő infravörös sugár beesési szöge ($^\circ$).

Ennek értelmében a behatolási mélységet az infravörös fény hullámhossza, az ATR kristály és a mért anyag törésmutatója, valamint a reflexió szöge határozza meg (7. ábra). Az infravörös elnyelés, az abszorbancia intenzívebb az alacsonyabb hullámszámok felé haladva, ezért alkalmazunk ATR korrekciót, amely elvégzésével kompenzálható az abszorbancia hullámszám függése, így a spektrumok jobban összehasonlíthatók a hagyományos transzmissziós, pl. KBr pasztillás módszerrel készült felvételekkel.

Az ATR korrekció a spektrumkezelő szoftverekben elérhető, beépített funkció. Izotróp és egykomponensű anyagok esetében viszonylag egyszerű művelet, hiszen csak egyetlen törésmutatóértékkel kell számolni. Fontos megjegyezni, hogy maga az ATR korrekció rendszerint nem befolyásolja a minőségi kiértékelést, hiszen a jellemző elnyelési sávok maximum pozícióját jelentősen nem módosítja [108].



7. ábra Az ATR optikai elem sematikus rajza a sugárút feltűntetésével

A kristály felületére szilárd és folyadék halmazállapotú mintákat is elhelyezhetünk. A sikeres ATR mérés feltétele a közvetlen érintkezés a mért anyag és az ATR kristály között.

Ezt szilárd anyagok esetében egy arra kiképzett üllő segítségével érhetjük el, amely a mérendő anyagot közel azonos és vagy állítható erővel nyomja az ATR kristályhoz [108].

1.5.5. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES)

Az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) egy széles körben alkalmazott analitikai technika, amelyet a nyomelem-tartalom pontos és gyors meghatározására fejlesztettek ki. Az ICP-OES elve a nagy hőmérsékletű plazmaforráson alapul, amely argongázzal működik. Ez a forrás képes a minták atomizálására és azok gerjesztésére, így a kibocsátott fény spektrumának elemzésével lehetőség nyílik az elemek minőségi és mennyiségi meghatározására. A plazma hőmérséklete elérheti a 6000-10,000 K közötti tartományt, amely elegendő ahhoz, hogy szinte minden elem gerjesztését és ionizációját biztosítsa.

A módszer különösen alkalmas folyékony minták elemzésére, de szilárd minták is vizsgálhatók megfelelő mintabeviteli rendszerek, például lézerablációs eszközök vagy grafitcső-kemencék segítségével.

Az ICP-OES egyik kiemelkedő jellemzője a multielemes képesség, amely lehetővé teszi akár több tucat elem egyidejű mérését, a modern CCD vagy CID detektorok alkalmazásával pedig a teljes spektrum rögzítése is lehetséges. Az emissziós vonalak felbontása és pontos azonosítása érdekében nagyfelbontású mono- vagy polikromátorok használata elengedhetetlen. Az ICP-OES előnyei közé tartozik a széles dinamikus mérési tartomány (5-6 nagyságrend), az alacsony kimutatási határok (ppb szinten), valamint a minimális spektrális zavarok. Az eljárás által biztosított magas hőmérséklet és inert környezet következtében a kémiai és ionizációs interferenciák csökkenthetők. Azonban néhány nemfémes elemnél – például halogéneknél – a kimutatási határ magasabb lehet, mivel a legérzékenyebb vonalak a vákuum UV-tartományba esnek. Annak ellenére, hogy léteznek alacsonyabb kimutatási határral rendelkező módszerek, mint például az ICP-MS, az ICP-OES módszert sokoldalúsága és a mérés gyorsasága miatt előszeretettel alkalmazzák laboratóriumokban. Ezen tulajdonságok miatt az ICP-OES a modern elemanalitikai kutatások és ipari alkalmazások egyik alapvető eszköze [109].

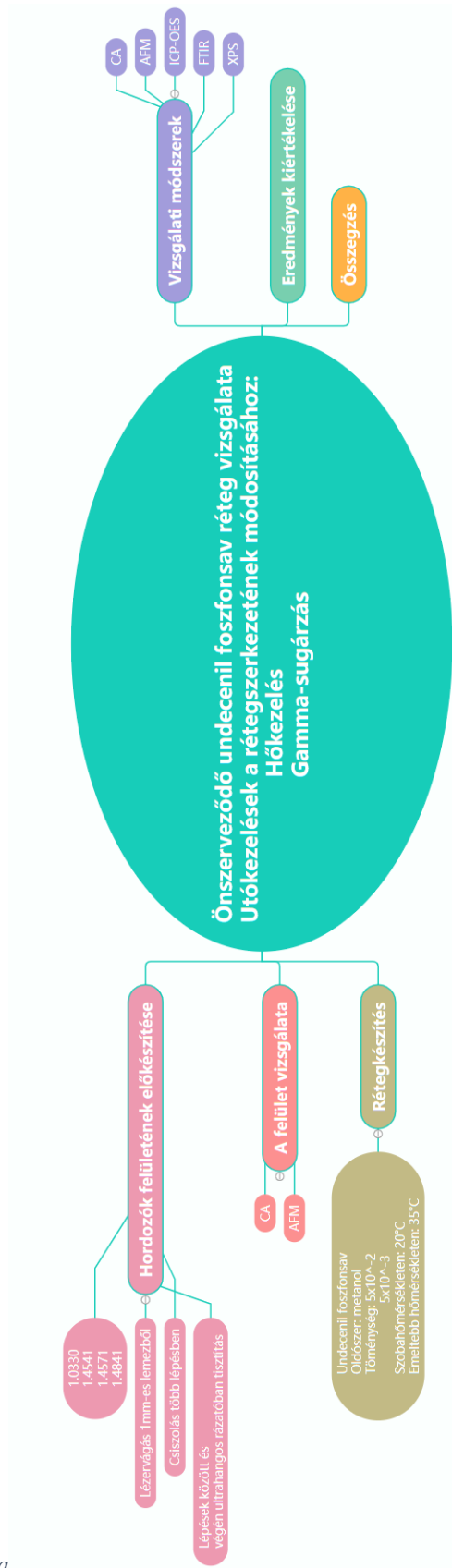
2. Célkitűzések

Bár a rozsdamentes acélok általában korrózióállóak, azonban speciális körülmények között, elsősorban kloridionokat tartalmazó környezetben, 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 munkáinkkal már bizonyítottuk, hogy a foszfono fejcsoportot tartalmazó amfifil molekulák alkalmasak vasalapú ötvözetek felületének nanorétegekkel való módosításra, hiszen rendezett szerkezetű felszíni réteg alakul ki, mely megvédi az alapfémeket a korróziótól [55], [57], [110]. A korábban vizsgált molekulák nagy hidrofób, egyenes szénláncú molekularésszel rendelkeztek, és vizsgáltuk ezeket mind Langmuir-Blodgett, mind önszerveződött rétegekben. PhD munkámban egy olyan speciális foszfono fejcsoportot tartalmazó molekulát választottam, amely rövidebb szénláncú és a lánc végén egy kettőskötést tartalmaz. Ennek jelentősége, hogy lehetővé teszi a kettős kötések módosítását. Munkám során bizonyítani kívántam ezen amfifil molekula alkalmazhatóságát olyan önszerveződött réteg készítésére, amely megfelelően izolálja a fémfelületet az agresszív környezettől és vizsgálni kívántam a nanoréteg utókezelésének (hőmérsékletemelés és γ besugárzás) hatását az önszerveződött molekuláris réteg (SAM) tömörségére, rendezett szerkezetére, szem előtt tartva, hogy a foszfono csoport csak oxidos felületen kötődik meg. Kísérleteim során vizsgáltam a rétegeképződés idejének és hőfokának hatását a kialakult nanofilm tulajdonságaira (nedvesíthetőség, morfológia, antikorróziós viselkedés); választ kerestem az ötvöző komponensek réteg-kialakulásra gyakorolt hatására és fontos vizsgálatokkal bizonyítani kívántam a nanorétegek antikorróziós hatásának függését a fémek összetételétől, a rétegekészítés körülményeitől, a kísérleti körülményektől.

Vizsgálataim során az önszerveződött rétegek morfológiai jellemzésére atomi erőmikroszkópot használtam, amely egyben lehetővé tette a korrózió következtében kialakult felszíni átalakulások 3D-s és 2D-s megjelenítése mellett a durvasági tényezők összehasonlítását. Az eredeti és utókezelt rétegekkel, valamint a réteg nélküli fémfelületekből a korróziós kísérletek során kioldódott fémionok mennyiségét induktívan csatolt plazma-optikai emissziós spektrometriás méréssel határoztam meg.

A különböző módszerekkel kapott eredmények egymást kiegészítően és alátámasztva egyértelműen bizonyították az undecenil-foszfonsav önszerveződött nanorétegeknek, az utókezelt SAM rétegeknek aktív korróziógátló hatását, egyben bizonyítva az utókezelés fontosságát, valamint az alapfém összetételének meghatározó szerepét.

3. Kísérleti rész



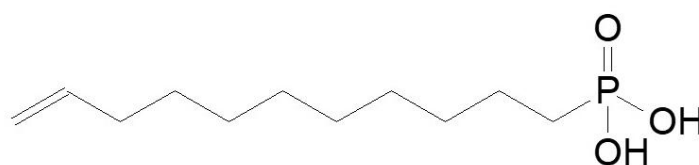
8. ábra A kutatást összegző folyamatábra

3.1. Anyagok és módszerek

3.1.1. A kísérletek során alkalmazott anyagok

A rétegekialakításhoz használt molekula

Az önszerveződő molekuláris rétegek (SAM) előállításához használt amfifil molekula az undecenil-foszfonsav volt ($\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{CH}_2]_9-\text{PO}(\text{OH})_2$) (9. ábra); molekulatömege 234,27; CAS: 867258-92-2; SP-61-003; Specific Polymers, Castries, Franciaország), amely heteroatomként foszfort és oxigént tartalmaz, valamint rétegeképzéshez megfelelő hosszúságú szénlánccal rendelkezik. Az önszerveződött rétegek kialakításához 5×10^{-2} M és 5×10^{-3} M-os metanolos oldatot használtam.



9. ábra Az undecenil-foszfonsav

A szilárd hordozók

Vizsgálataink középpontjában különböző összetételű, elsősorban rozsdamentes acélok álltak (2. táblázat). Ezek ötvözetartalma befolyásolja a felületi passzív (oxid, hidroxid) réteg összetételét.

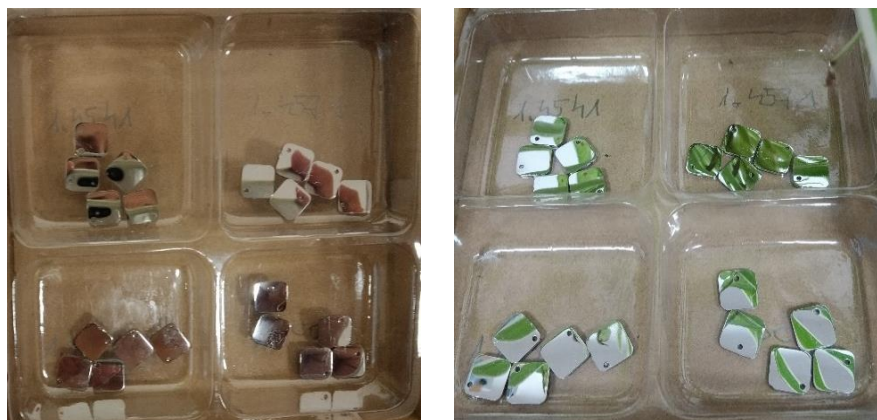
2. Táblázat A vizsgált fémek összetétele

| Acél | 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 |

Az 1.0330 összetételű fémeket a Dunaferrtől szereztem be (ISDN Dunafer, Magyarország), az 1.4541, az 1.4571 és az 1.4841 rozsdamentes ötvözeteket az APERAM cégtől vásároltam (Genk, Belgium). A fémeket 12x10x1 mm-es, illetve 30x10x1 mm-es lapokban vizsgáltam.

A vizsgált kuponok különböző méreteit az alkalmazott vizsgálati technika határozta meg: AFM vizsgálatnál a kisebb, az infra vizsgálatnál a nagyobb minták alkalmazása volt szükség.

Minden rendelkezésünkre álló fémhordozót a jól meghatározott és reprodukálható felület biztosítása érdekében lézerrel vágattam méretre, majd vizes csiszolással, szilícium-karbid csiszolópapírral, több lépésben jutottam el a kívánt felületi érdességhez. A különböző számozású csiszolópapírokat a következő sorrendben cseréltem: 120-, 180-, 240-, 320-, 400-, 600-, 800-, 1000-, 1200-, 2500-as. A számok az egy területegységre (2,54 cm x 2,54 cm) jutó abrazív szemcsék számát jelentik. Az egyes fokozatok közti váltásoknál 10 percen át ultrahangos berendezéssel tisztítottam a mintákat ioncserélt vízben az esetlegesen a csiszolóvásonról származó szemcsék eltávolításának érdekében, majd levegőn szárítottam. Mindezt polírozás követte két lépésben, 3 és 1 μ m-es gyémántpasztás szuszpenzió segítségével. A két fokozat között etanolos öblítést követően, ultrahangos rázó segítségével etanolban tisztítottam a fémfelületet. A polírozás után a minták felülete szemmel láthatóan karcmentes és tükörfényes (10. ábra).



10. ábra A különböző ötvözőelemeket tartalmazó hordozók méretre vágás, csiszolás és polírozás után

3.1.2. Az önszerveződött réteg kialakítása

Az undecenil-foszfonsav metanolos oldatába (5×10^{-2} M, 5×10^{-3} M) a fém minták meghatározott ideig (4, 12, 24, valamint 48 órán át) merültek 23 °C-on. A szükséges rétegeképződési idő után a fölösleges amfifil oldatot lecsepegtetéssel, illetve a fémlapok tiszta szerves oldószerbe való mártásával távolítottam el. A réteggel borított fém mintákat levegőn szárítottam meg.

Nemcsak szobahőmérsékleten (23°C-on), hanem ennél magasabb hőfokon (35 °C) is készítettem SAM réteget 1, 2, illetve 3 óra hatóidővel.

3.1.3. Peremszög-meghatározás

A statikus érintkezési szög értékeit nyugvó csepp módszerrel, házilag épített eszközön határoztuk meg Hamilton-fecskendővel és CCD-kamerával felszerelt készülékkel. A peremszöget a hordozó felületén kialakult gömb alakú csepp (MilliQ víz) fényképének geometriai kiértékelésével határoztam meg. A mérések szobahőmérsékleten (23°C) történtek [111].

3.1.4. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiás mérések

Az XPS-elemzések Kratos XSAM 800 műszerrel, Mg $K\alpha_{1,2}$ gerjesztéssel (1253,6 eV), rögzített analizátor transzmissziós üzemmódban, szobahőmérsékleten határoztuk meg. Az analiziskamra nyomása $<10^{-7}$ Pa volt. A spektrumokat 40 eV átmenetenergiával vettük fel és töltés-korrigáltuk a 284,5 eV-ra beállított C1s (C-C, C-H, járulékos szén) BE segítségével. A mért spektrumokat a Vision 2 szoftverrel dolgoztuk fel. Az adatokhoz a Shirley-féle háttérret és a fotoemissziós vonalak Lorentz-Gaussi alakját (30 % Lorentz hozzájárulással) használtuk. A felület összetételét és a felületi rétegvastagságot az XPS MultiQuant szoftverrel [112] számoltuk ki. A felületi összetételeket nem korrigáltuk a járulékos szénre. Az IMFP (Inelastic Free Path) számításokhoz a Tanuma-Powell-Penn módszert alkalmaztunk.

3.1.5. Infravörös spektroszkópia

Az FT-IR-spektrumokat Jasco FT-IR-4600-es spektrométer segítségével vettük fel, Jasco ATR multireflexiós (5 reflexió), ZnSe kristály ATR optikai feltétellel (beesési szög 45°). 4000-400 cm^{-1} spektrális tartományban DTGS detektorral 4cm^{-1} felbontással és 128 felvétel akkumulálásával. A nyers spektrumokon ATR-korrekciót végeztünk.

3.1.6. Atomi erőmikroszkópos vizsgálatok

A felület megjelenítése atomi erőmikroszkóppal történt (Digital Instruments, NanoScope III. Veeco (11. ábra), Santa Barbara, CA, USA; tű: Si_3N_4). A fémfelületek (nanoréteggel és anélkül) morfológiájának változását kontakt üzemmódban, levegőn követtük nyomon.



11. ábra NanoScope III készülék

A készülék szoftvere lehetővé tette a szilárd felületek numerikus jellemzését metszetprofiljainak és érdességi paramétereinek analízisével.

3.1.7. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria

Ez a technika alkalmas akár 30 különböző elem egy időben történő mérésére $\mu\text{g/L}$ és néhány % koncentrációtartományban. Az alkalmazott plazma nagyon stabil, ami a speciális működési frekvenciájának és sáv szélességének köszönhető; egy CCD kamerával van felszerelve, amely 175nm-től 775 nm-es tartományban alkalmas mérésre.

A mérésre egy Spectro Genesis spektrométert használtunk (axiális plazma-megfigyeléssel).

A 3%-os NaCl oldatok, amelyeknek fémiontartalmát ezzel a módszerrel határoztuk meg, a fémlemezeknek (önmagukban és különböző körülmények között kialakított SAM rétegekkel fedett állapotában) a vizsgált ötvözetektől függő ideig tartó bemerítése után keletkeztek (az 1.0330-as ötvözet esetében egy napig álltak a lemezek szobahőn a nátrium-klorid oldatban, a másik három rozsdamentes acél esetében az 5 nap alatt kioldódott fémion koncentrációját mértük).

3.1.8. Co-60 gamma forrással történő besugárzás

Az undecenil-foszforsav SAM rétegek szénacélon történő besugárzása szobahőmérsékleten a Központi Izotópkutató Intézet SLL-01 típusú ^{60}Co sugárforrást tartalmazó besugárzójában, 11,5 kGy/h (ami 11,5 kJ/kg/h) dózissebességgel valósult meg. 2 kGy, illetve 20 kGy volt az elnyelt dózis. Az inert atmoszférában történő besugárzás argon atmoszférában történt.

4. Eredmények és értékelésük

A munkám során mért kísérleti eredményeket és az ezekből levonható következtetéseket foglalom az alábbi fejezetekben össze.

4.1.1. A fémhordozók és XPS vizsgálatuk

A vizsgálat tárgyává választott fémekről elmondhatjuk, hogy az 1.0330-as alacsony széntartalmú, hidegen hengerelt, általános felhasználásra alkalmas, alakítható, mélyhúzható ötvözetlen acél; az 1.4541 titán adalékkal stabilizált ausztenites rozsdamentes acél, amely általános korrózióállósággal bír és nagyon jó szemcseközi korrózióállóságot mutat a hegesztési folyamatot követően. Ezt az anyagminőséget elsősorban az atomenergia iparágban, a reaktorhoz szükséges alkatrészek és műszerek gyártásához használják. Ideális alapanyag enyhe és közepesen maró hatású környezetben (ecetsav, salétromsav) üzemelő alkatrészek előállításához, hőcserélők, kemencék gyártásához. Az 1.4571-es anyagminőséget a molibdéntartalmának köszönhetően a kémiai hatásokkal, illetve kloridtartalmú közegben pontkorrózióval szembeni kicsit jobb ellenállóképessége miatt széles körben alkalmazzák a

vegy-, és textiliparban, valamint a petrokémiai iparban. Az 1.4841-es minőségű acélt magas hőmérsékleten üzemelő alkalmazásokra tervezték, ahol nagyon jó általános korrózióállóságot biztosít. Széles körben használják a gép- és vegyiparban, továbbá olajfinomító berendezéseknél.

Annak ellenére, hogy az említett ötvözetek esetén felmerült a korrózióállóság, nagyon fontos figyelembe venni, hogy ez elsősorban az általános korrózió esetén érvényes, a lyukkorrózióval szembeni ellenállás szinte mindegyiknél kritikus, még a molibdén tartalmú acél esetében is. Ez indokolta a témaválasztásomat, azaz, olyan felszíni rétegmódosítással foglalkozzak, amely elsősorban ezen ötvözetek lyukkorrózióját szorítja vissza.

A korábban ismertetett módon előkészített hordozók felületének kémiai összetételét fotoelektron spektroszkópiával vizsgáltuk.

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia a minták 5-10 nm-es külső felületi rétegről szolgáltat információt. A felületi összetétel nem feltétlenül egyezik meg a tömbfázis összetételével, mivel a felületen bizonyos összetevők feldúsulhatnak, vagy más állapotban lehetnek, mint a tömbfázisban, mint arról a bevezetőben már szó volt. A minták felületének röntgen-fotoelektron spektroszkópiás elemzése alapján a következő eredményeket kaptuk:

- A tömbfázis komponenseiként megadott mangán, kén, molibdén, nikkell és titán mennyisége a minták felületén a detektálási határ alatt volt (3. táblázat).
- Minden vizsgált mintánál a vas mennyisége 8 atomszázalék alatt volt. A vas Fe^0 , Fe(II) és Fe(III) oxidációs állapotban detektálható a felületen.
- A molekuláris réteg nélküli minták esetében a vas felületi koncentrációja minden esetben jelentősen magasabb, mint a réteggel ellátottak minták esetében. Ez várható, mivel a felületen kialakult egy plusz külső réteg, aminek következtében a vas jele gyengül az azt elfedő felületi réteg miatt; az XPS számára elérhető külső 5-10 nm-es rétegben a belső vas réteg mélyebbre kerül.
- A vizsgált mintákban a króm mennyisége 1 atom % körüli. A króm valószínűleg kromit és Cr^0 formában van jelen a felületen. Nitrogént az 1.4571 jelű minta felületén találtunk, valamint szilíciumot is detektáltunk 1-2 atom % mennyiségben. Ennél a hordozónál a tömbfázis összetételénél is jelzik szilícium jelenlétét.

3. táblázat A felszíni összetételt bemutató adatok az egyes hordozók esetén

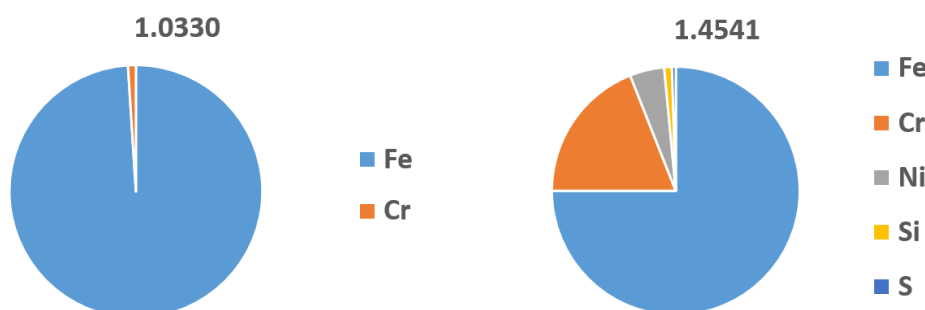
| Minta | Fe | Cr | O | Cszénhidrogén | C _{epoxi} | C _{karboxil} | N | P | Si |
|---------------|-----|-----|------|---------------|--------------------|-----------------------|-----|-----|-----|
| 1.0330 | 8.0 | - | 33.6 | 46.8 | 3.4 | 8.3 | - | - | - |
| 1.4541 | 6.8 | 1.2 | 34.1 | 43.9 | 6.0 | 8.0 | - | - | - |
| 1.4571 | 2.2 | 1.0 | 24.2 | 57.7 | 7.7 | 3.3 | 1.0 | 1.5 | 1.3 |

Az XPS eredmények alapján modelleztük az acél tömbfázist, illetve a síkfelületeken kialakított egybefüggő felületi rétegeket teljes borítottságot feltételezve. A modellezést Mohai Miklós által kifejlesztett Multiquant szoftverrel végeztük. A szoftver az eredmények megadásánál figyelembe veszi az egyes rétegeknek az alattuk lévő rétegekből érkező jelre kifejtett gyengítő hatását, és a rétegek alakját.

Az acél felületén közvetlenül kialakuló réteget egy vas-oxid rétegnek feltételeztük, amelynek vastagsága maximum 1 nm-nek adódott, amely az acél minőségétől függően különbözött. A 1.0330 minőségű acél minta felületén 0,9-1,0 nm-esnek adódott a felületi oxidréteg vastagsága a kezeletlen és undecenil-foszfonsavval kezelt minták esetében is. Ez az érték az 1.4541 minták esetében 0,6-0,7 nm volt, az 1.4571 minták esetében 0,4-0,5 nm.

Levegőn tárolt minták esetében XPS módszerrel mindig kimutatható a minták felületén egy szénhidrogén réteg, mely a levegőből adszorbeálódik a felületre. A vizsgált acél minták esetében is mindenhol mértünk felületi szénhidrogén réteget. Ez megnehezíti a felületi nanoréteggel bevont minták esetében az eredmények értelmezését.

Két fém (1.0330, 1.4541) esetében mutatom be a felszín összetételét (12. ábra).



12. ábra A fémfelszínek oxidos rétegének összetétele

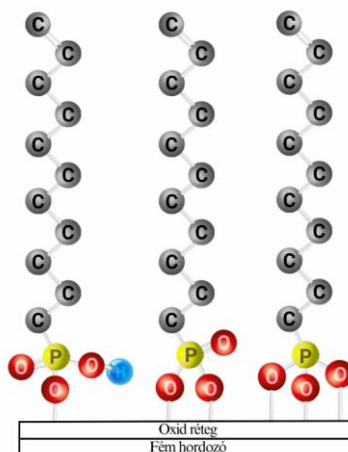
Jól ismert a tömbi és a felszíni oxid összetételében mutatkozó különbség: a felszínen a nikkelt nem zavarja meg a passzív réteget, főként fémes formában van jelen. A króm oxidja viszont nagyobb koncentrációban van jelen, mint azt a tömbi összetétel idokolná.

4.1.2. Az önszerveződött rétegek, készítésük és jellemzésük

A foszfonsavakban polarizált vagy ionos fejcsoport, a $-PO_3H_2$ egy szénatomhoz kapcsolódik. A foszfátok és a foszfonsavak közötti különbség, hogy míg a foszfátok oxigéneken keresztüli szénkötéssel rendelkeznek, amely sokkal könnyebben bomlik, addig a foszfonsavak a P–C kötés stabilitása miatt stabilak.

Az undecenil-foszfonsav molekulák által alkotott réteg vastagsága általában 1,5-2 nm közötti ideális esetben, amikor a molekulák a felületre merőlegesen helyezkednek el. Ez az érték azonban számos tényezőtől függ. A rétegek soha nem tökéletesen rendezettek, amit a felszíni hibák és egyenetlenségek, illetve a hidrofób láncban lévő zavaró tényezők (pl. szubsztituens) válthatnak ki. A kialakult réteg vastagságát befolyásolhatja a hordozó típusa, a felület előkészítése, a rétegekészítési módszer és a környezeti feltételek (pl. hőmérséklet, nyomás).

A foszfono fejcsoportú önszerveződő molekuláris réteg képződése során a funkcionális csoport egy natív, többé-kevésbé hidratált fém-oxid réteghez képes csak kötődni [113], [114], [115]. Ez egy sav-bázis katalizált kondenzációs folyamat, amely három lépésben megy végbe. Az első lépésben hidrogénkötés alakul ki a foszfonsav fejcsoport és a fémfelület között, majd sav-bázis katalizált reakció történik a P–OH csoportok és a felszínen található –OH csoportok között, aminek eredményeként mono- és bidentát kötések létrejötte mellett víz képződik. Harmadik lépésként tridentát kötések keletkeznek a foszforil oxigén és a felületi hidroxil csoportok közötti hidrogénkötés révén, ami a molekulák tömörebb önszerveződését eredményezi (13. ábra).



13. ábra Az undecenil-foszfonsav mono-, bi- és tridentát típusú kötődési formái a fém oxidos felületén

A foszfonsavak kemiszorpciójának a hordozó fém-oxid felületén történő mechanizmusát nagymértékben befolyásolják a reakciókörülmények, mint például a hőmérséklet, a pH-érték, az oldószer és az amfifil molekula koncentrációja, valamint az oxid típusa. Lewis-savas fémoxidfelületeken a kötődés a foszforil oxigénatom (P=O) kezdeti koordinációjából történik a felszín Lewis-savas helyein. Ennek következtében a P atom elektrofilebbé válik, és a szomszédos felületi hidroxici-csoportokkal egymást követő heterokondenzációt indukál, ami erős kovalens P-O-M lehorgonyzást eredményez. A Lewis-savassággal nem rendelkező fémoxidokon általánosan elfogadott, hogy a foszfor - oxigén koordinációja minimális, a kezdeti hidrogénkötés elősegíti a heterokondenzációs reakciót; ez a reakció hőkezeléssel felgyorsítható, mivel ez növelheti a P-OH-rész deprotonálódási sebességét. A foszfonátok enyhe, merítésen alapuló körülmények között heterokondenzációs reakciók által adszorbeálódnak. Minden esetben a fémfelületen lévő hidroxici-csoportok felületi sűrűsége kulcsfontosságú paraméter a megkötődés szempontjából [116].

A foszfono fejcsoport szoros kölcsönhatása a szilárd felszínnel, valamint a hidrofób molekularészek között létrejövői erők biztosítják a jól rendezett és tartós önszerveződő rétegek kialakulását.

A szénlánc végén lévő kettős kötés különös figyelmet érdemel, hiszen a molekulák szoros elhelyezkedését nehezíti, ami kihat a SAM réteg tömörségére. Munkám során ennek a kettős kötésnek a módosításával kívántam tömörebb, a fémfelületet jobban izoláló réteget létrehozni.

Fontos megemlíteni, hogy a fémek felületén kialakult passzív réteg vastagsága valamint a felület érdessége döntő befolyással bír a továbbiak során kialakítandó nanorétegekre [59].

Általában a durvább felület több aktív molekula adszorpcióját teszi lehetővé, de az egyenetlenség akadályozza a tömör, kompakt réteg kialakulását (valamint megnehezíti a rétegvizsgálatot).

Minden esetben jelzem az önszerveződött rétegeket jellemző paramétereknél a készítés körülményeit.

4.1.3. A SAM rétegek jellemzése peremszög méréssel

Az előkészített hordozók nedvesedési vizsgálata elősegíti a felületen kialakított réteg hatásának, minőségének nyomon követését. A módszer előnye, hogy gyors és könnyen kivitelezhető módon kapunk információt a hordozó felületének hidrofóbicitásáról.

A statikus peremszögmérés eredménye mindig 5 párhuzamos mérés eredményének átlaga. Vizsgálataink során először mindig a csiszolt, polírozott és tisztított fémfelület peremszög értékét határoztuk meg (4. táblázat), ezután következett a rétegekialakítás, illetve a rétegek utókezelése különböző módszerekkel és ezen felszínek peremszög értékeinek vizsgálata.

4. táblázat A hordozók peremszög értékei rétegekialakítás előtt

| Hordozó | Peremszög érték [°] |
|---------|---------------------|
| 1.0330 | 65.3±2 |
| 1.4541 | 72.2±6 |
| 1.4571 | 65.6±3 |
| 1.4841 | 60.2±2 |

A következő táblázatban a vizsgált hordozókon az eltérő rétegeképzési idő alatt és más hőmérsékleten kialakított rétegek, valamint a rétegek utókezelése után kapott peremszög értékek mérési adatait mutatom be (5. táblázat).

5. táblázat A vizsgált hordozókon az eltérő rétegeképzési idő alatt és más hőmérsékleten kialakított rétegek, valamint a rétegek utókezelése után kapott peremszög értékek


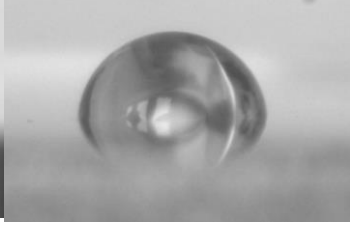
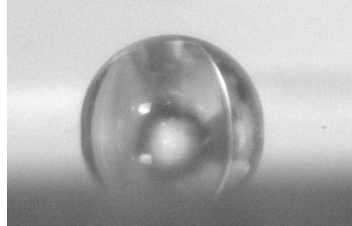
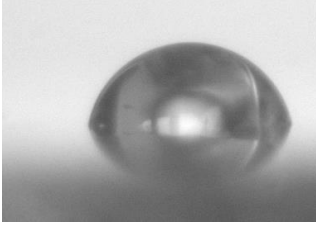
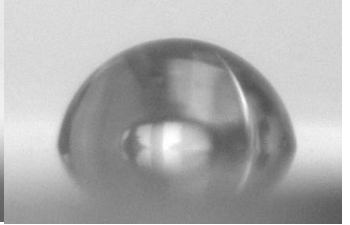
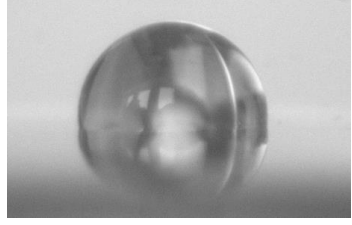
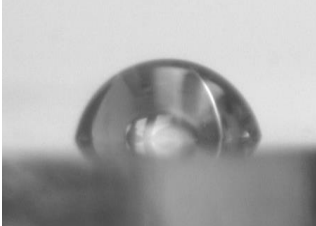
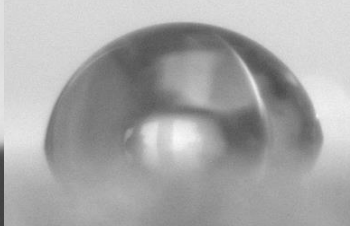
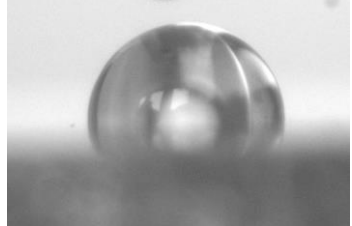
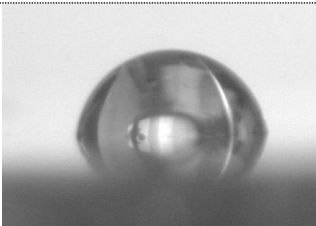
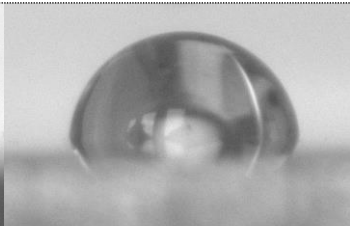
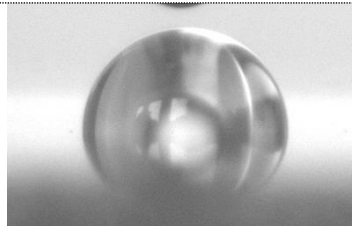
| Hordozó | SAM réteg utókezelés nélkül | SAM réteg 50°C 5 h utó-hőkezelés után |
|------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1.0330 | 65.3±2 | - |
| +4ó SAM (23°C) | 89.56±2 | 93.6±8 |
| +24ó SAM (23°C) | 98.6±5 | 101.3±1 |
| +SAM (35°C) 1ó | 87.1±2 | - |
| +SAM (35°C) 2ó | 95.2±1 | - |
| +SAM (35°C) 3ó | 96.3±3 | - |
| 1.4541 | 72.2±6 | - |
| + 4ó SAM (23°C) | 85.8±6 | 89.4±4 |
| + 24ó SAM (23°C) | 90.3±1 | 100.8±5 |
| + SAM (35°C) 1ó | 93.9±1 | - |
| + SAM (35°C) 2ó | 96.2±3 | - |
| + SAM (35°C) 3ó | 103.0±1 | - |
| 1.4571 | 65,6±3 | - |
| +4ó SAM (23°C) | 66,9±5 | 76,5±6 |
| +24ó SAM (23°C) | 72,4±2 | 81,3±4 |
| +48ó SAM (23°C) | 79,5±3 | 89,7±1 |
| 1.4841 | 60,2±2 | - |
| +4ó SAM (23°C) | 70,5±3 | 76,2±6 |
| +24ó SAM (23°C) | 81,1±2 | 90,5±1 |
| +48ó SAM (23°C) | 81,3±2 | 89,7±2 |

A nedvesedési értékek egyértelműen bizonyítják, hogy az önszerveződött rétegekkel bevont fémfelület sokkal víztaszítóbbak, mint a fém önmagában. Ennek mértéke a rétegekészítés idejétől függ: rövidebb idő nem teszi lehetővé homogén, összefüggő nanoréteg kialakulását. A bemerítési idő növelésével a felületen mért peremszög értékek nagyobbak, ami a réteg rendezettségének növekedését, a felület jelentős borítottságát mutatják.

Megállapítottam, hogy ha a rétegekészítés magasabb (35°C) hőfokon történik, akkor hamarabb alakul ki egy homogén, hidrofób felszín. Jól jelzi ezt, hogy már rövidebb idő alatt is hidrofób felszín alakult ki. Szem előtt kell tartani, hogy magasabb hőfokon az amfifil molekula oldószerének párolgásával (ami az amfifil anyag oldatára nézve koncentrációnövekedést is jelent) illetve nagyobb energiafelhasználással is számolnunk kell.

Ha a kész nanoréteget hőkezelésnek vetjük alá, nagyobb peremszög értékeket mérünk, azaz kevésbé nedvesedik a felszín, ami igazolja a rétegben lévő, a fejcsoport kondenzációjánál keletkező víz- és a maradék oldószermolekulák eltávozásával járó réteg-tömörödést. Ezt igazolják az 5. táblázatban lévő peremszög értékek.

A nanorétegek levegő atmoszférában, γ -sugárzás hatására történő tömörödését a peremszög mérés során felvett fotók segítségével mutatom be.

| Hordozó | Kezeletlen felület | SAM 24h réteggel bevont felület | SAM 24h réteg + 20 kGy γ -sugárzás |
|---------|---|--|---|
| 1.0330 |  |  |  |
| 1.4541 |  |  |  |
| 1.4571 |  |  |  |
| 1.4841 |  |  |  |

14. ábra A peremszög változása különböző hordozók esetében a kezeletlen, valamint a nanoréteggel bevont és a levegő atmoszférában, gamma-sugárzásnak kitett nanoréteg esetében

A peremszögek látványos emelkedése figyelhető meg a 14. ábrán bemutatott képeken. Valamennyi fémfelzínen kialakított SAM réteg jelentős tömörödése figyelhető meg a megnövekedett peremszög értékek alapján.

4.1.4. Infravörös spektroszkópia

FT-IR spektroszkópiát használtam az alkenil lánc rendeződésének és a molekulák felülethez való kötődési módjának elemzésére. A polírozott és megtisztított rozsdamentes acélhordozókon mért spektrumokon szerves lerakódás jeleit nem figyeltünk meg. Minden esetben a polírozott, tisztított fémfelületet használtuk a háttérspektrum felvételéhez. Az undecenil-foszfonsav molekula 108 alaprezgéssel rendelkezik, amelyeket kísérletileg lehetetlen meghatározni. Minden második CH₂ csoport egymástól függetlenül rezeg, nincs rezgési csatolás közöttük. Így nagyon sok alkillánc rezgés esik egybe, ezért nincs esély arra, hogy mind a 108 rezgési sávot mérjük.

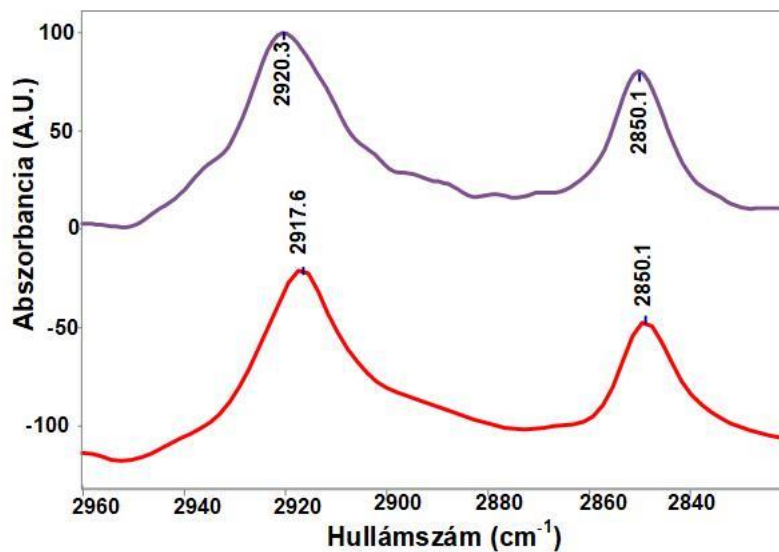
Tovább nehezíti az értékelést, hogy a poláros végcsoport hidrogénkötéseket képez vízmolekulákkal, és az alkil lánc több transz-gauche konformációt is kialakíthat különböző spektrális jellemzőkkel. Ezért vizsgálatunkat a kiindulási anyag színeképek hozzárendelésével kezdtük (Függelék).

Az undecenil-foszfonsav réteggel borított hordozók spektrumaiban a metilén-csoport C-H vegyértékrezgései alapján a réteg rendezettségéről kaphatunk információt. A C-H csoportnak két jellemző vegyértékrezgése van: a szimmetrikus, amelyet egy 2850 cm⁻¹-es sáv képvisel, és az aszimmetrikus rezgés 2918 cm⁻¹-nél. E két sáv frekvenciája magasabb vagy alacsonyabb lesz az alkil lánc konformációjától függően.

Abban az esetben, amikor a sávok magasabb frekvenciák irányába tolódnak ($\nu_{\text{asymCH}_2} > 2918$ cm⁻¹), akkor az rendezetlen monoréteg kialakulására utal, azaz gauche hibákkal az alkil láncban. Amennyiben a hullámhosszok alacsonyabb frekvenciákra tolódnak, akkor a monoréteg rendezettségnek tekinthető ($\nu_{\text{asymCH}_2} < 2918$ cm⁻¹) transz C-C kötések miatt.

A CH₂-nek megfelelő sávok a $\nu_{\text{asymCH}_2} = 2917.7$ és $\nu_{\text{symCH}_2} = 2850.5$ cm⁻¹ pozícióban jelentkeznek a kristályos undecenil-foszfonsavban, míg az undecenil-foszfonsav réteggént az 1.4841-es acél felületén 2920.3 és 2850.1 cm⁻¹-nél találjuk az ezeknek a rezgéseknek megfelelő sávokat.

Az aszimmetrikus CH₂ rezgés 2.6 cm⁻¹-gyel történő felfelé tolódása enyhén rendezetlen felületi szerkezet kialakulását jelzi néhány gauche konformációval az alkil láncban (15. ábra).

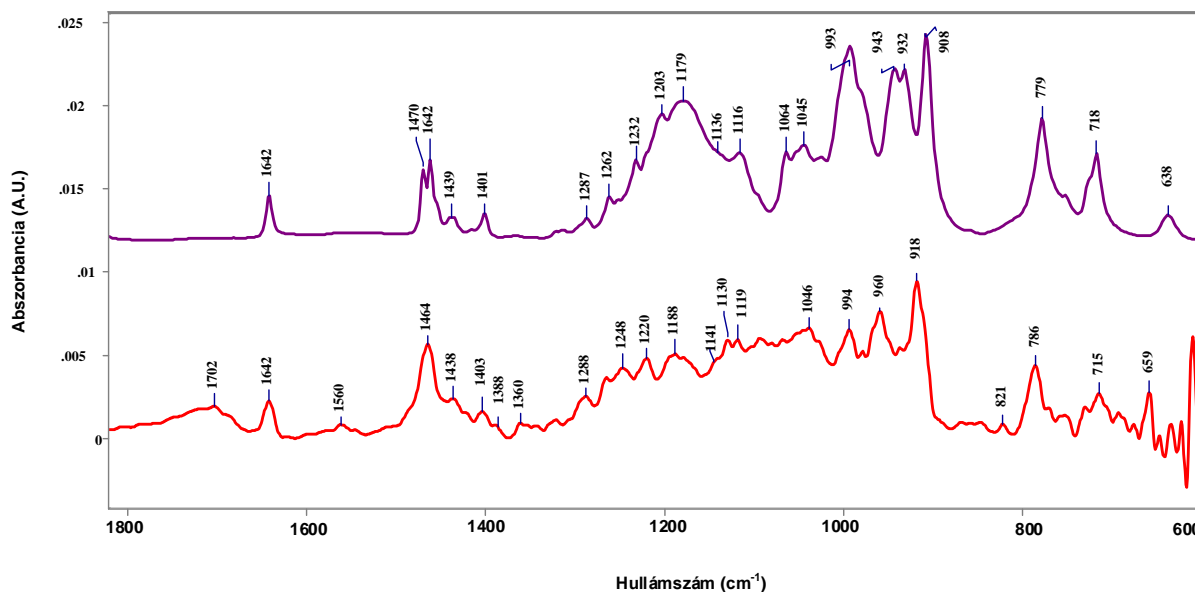


15. ábra A kristályos undecenil-foszfonsav (alsó, piros spektrum) és az undecenil-foszfonsav 1.4841- \AA -es hordozóra felviitt önszerveződő rétegének (felső, lila spektrum) infravörös spektruma a CH vegyértékrezgési tartományban

A szimmetrikus CH₂ rezgés sáv eltolódása elhanyagolható mértékű volt.

Nem csupán a sávok pozíciója, de a sávok félérték szélessége is változik, ha réteget alakítunk ki a molekulából. Esetünkben a rétegeképítés a sávok enyhe kiszélesedéséhez vezetett. A két CH₂ sáv 21 és 14 cm⁻¹ félérték szélességet mutat az undecenil-foszfonsav spektrumában, amelyek enyhén kiszélesedtek 23 és 16 cm⁻¹-re az aszimmetrikus és a szimmetrikus CH₂ sávok esetében a réteg spektrumában.

A fejcsoport hordozóhoz való kötődésének mikéntjéről az ujjlenyomat tartományban kerestem a választ. A 16. ábra és az 6. táblázat mutatja a kiválasztott sávokat, amelyek fontosak a képződött SAM réteg szerkezeti és összetételi jellemzéséhez.



16. ábra Az undecenil-foszfonsav (felső, lila színekép) és az hőkezelt undecenil-foszfonsav 1.4841-es hordozón kialakított rétegének (alsó, piros színekép) infravörös színeképe az ujjlenyomat rezgési tartományban

Az ujjlenyomat tartományban az egyes sávok hozzárendelését a CH₂ csoportok különböző deformációs rezgéseinek megjelenése jelentősen megnehezíti, nevezetesen ollózó, kaszáló, bólogató és torziós rezgések, valamint az alkil lánc C-C kötéseinek rezgési módjai.

Két további sávot észleltünk 1702 és 1560 cm⁻¹-nél, amelyeket a vegyület részleges oxidációjához, azaz a ketonok és a karboxilát csoport rezgismódjának aszimmetrikus nyújtásához rendeltünk. Az 1388 és 1360 cm⁻¹-nél jelentkező két gyenge sáv a COO-szimmetrikus rezgéshez rendelhető, ami szintén igazolja az oxidációt.

Az undecenil-foszfonsav réteg infravörös színeképében az olefin végcsoportok mind a négy jellegzetes sávja, nevezetesen a C=C vegyértékrezgés, az =CH₂ ollózó, a =CH₂ bólogató és a =CH₂ kaszáló megjelenik.

6. táblázat Az undecenil-foszfonsav és a belőle 1.4841-es hordozón kialakított réteg rezgési szinképsávjai

| Undecenil-foszfonsav | Undecenil-foszfonsav réteg 1.4841-es hordozón | Rezgéstípus | Megjegyzés |
|----------------------|---|--|-----------------------------|
| 2917.7 vs (a) | 2920.3 vs (b) | $\nu_a\text{CH}_2$ | |
| 2850.5 s | 2850.1 vs | $\nu_s\text{CH}_2$ | |
| - | 1702 w,b | $\nu\text{C}=\text{O}$ | Oxidációs termék |
| - | 1560 w | $\nu_a\text{COO}^-$ | |
| 1642 m | 1642 m | $\nu\text{C}=\text{C}$ | |
| 1401 m,w | 1403 w | $\delta=\text{CH}_2$ | |
| 993 vs | 994 s | $\omega=\text{CH}_2+\nu\text{P}=\text{O}$ | |
| 638 w | 659 w | $\rho=\text{CH}_2$ (vinyl)+ $\gamma=\text{CH}$ | |
| 1470 m,s | | δCH_2 | (<i>trans</i>) |
| 1462 m,s | 1468 s | δCH_2 | (<i>gauche</i>) |
| | 1388vw/ 1360 vw | $\nu_s\text{COO}^-$ | Oxidációs termék |
| 1136 w,sh | 1130 w | $\beta_s\text{POH}$ | |
| 1116 m | 1119 w | $\beta_a\text{POH}$ | |
| 1179 vs | 1188 m | $\nu\text{P}=\text{O}$ | (nem vesz részt a kötésben) |
| | 1046 m | $\nu\text{P}=\text{O}$ | (felülethez kötött) |
| - | 1141 vw | $t\text{CH}_2$ | (<i>gauche</i>) |
| 938s (doublet) | 960 s | $\nu_a\text{PO}_2$ | |
| 908 s | 918 s | $\nu_s\text{PO}_2$ | |
| - | 821 vw | $\rho\text{CH}_2 + \gamma_s\text{POH}$ | (<i>gauche</i>) |
| 779 s | 786 s | $\gamma_s\text{POH}$ | |
| 718 s | 715 m | $\gamma_a\text{POH}$ | |

Jelentéktelen frekvenciaeltolódások figyelhetők meg a szimmetrikus ($\beta_s\text{POH}$) és az aszimmetrikus ($\beta_a\text{POH}$) P-O-H síkbeli deformációs rezgéseknél. Az undecenil-foszfonsav spektrumában 1136 és 1116 cm^{-1} -nél, míg a vizsgált réteg esetében 1130 és 1119 cm^{-1} -nél jelentkeznek. Nagyon hasonló hatást figyeltünk meg a síkból kilépő P-O-H deformációk esetében. A szimmetrikus $\gamma_s(\text{POH})$ és aszimmetrikus ($\gamma_a\text{POH}$) síkból kilépő deformációs sávok 779 és 718 cm^{-1} -nél jelentek meg az undecenil-foszfonsav infravörös szinképében, míg a réteg esetében kissé eltolódtak 786 és 715 cm^{-1} -re. Ezekből a kísérleti eredményekből arra lehet következtetni, hogy a foszfonocsoport $-\text{P}(\text{OH})_2$ csoportja nem lépett erős kölcsönhatásba a fémfelülettel.

A foszfonsavak P=O vegyértékrezgési tartományban (1000-1200 cm^{-1}) található abszorpciós sávok helyzetének elemzésével további információkhoz jutunk a fejcsoport hordozóhoz való kötődéséről. Bár e tartományon belüli sávok értelmezését akadályozza azok szélessége és összetettsége, a megfigyelt jelentős eltérések meggyőző bizonyítékot szolgáltatnak a foszfonát fejcsoport és az oxidált fémfelület közötti erőteljes kölcsönhatás létezésére. Az undecenil-foszonsav kiindulási szinképe és a fémfelületen kialakított rétegek közötti különbség igen jelentős. A legjelentősebb különbség a foszfonocsoport intenzív vegyértékrezgéseiben figyelhető meg. A molekula fémfelülethez való kötődésének egyik fő hatása az volt, hogy a kötés nélküli P=O rezgés 1179 cm^{-1} -ről 1046 cm^{-1} -re tolódott. A $-\text{P}(\text{OH})_2$ -ben a P-O egyszeres kötés rezgésével ellentétben az UDP $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ végcsoportjának erős sávjai 938 és 908 cm^{-1} -nél megfelelnek a $-\text{PO}_2$ aszimmetrikus, illetve $-\text{PO}_2$ szimmetrikus vegyértékrezgéseinek, amelyek az 1.4841 acélfelületen lévő undecenil-foszonsav réteg infravörös szinképében csak kismértékben tolódtak a magasabb hullámhosszok irányába 960 és 918 cm^{-1} -re. A P-O vegyértékrezgési sávok ilyen viszonylag kis eltolódásai alapján, amelyek összhangban vannak a P-O-H deformációs sávok kis eltolódásaival, arra lehet következtetni, hogy a $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ végcsoportban a $-\text{P}(\text{OH})_2$ rész gyenge kölcsönhatásba lép a fémfelülettel. A fémfelülettel való kapcsolat a $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ végcsoport $-\text{P}=\text{O}$ kötésénél a legjelentősebb, amely a fémfelületen mintegy 130 cm^{-1} -es eltolódást mutat az alacsonyabb hullámszámok felé.

Összefoglalva az infravörös spektroszkópiai eredményeket, az undecenil-foszonsav kristály és nanoréteg formában felvett spektrumainak pontos elemzése bebizonyította, hogy a SAM rétegekben lévő amfifil monomerek a tömbtől eltérő spektrumokat adnak. Emellett a spektrumok ujjlenyomat tartományának részletes elemzése egyértelműen kimutatta, hogy az amfifil molekula fejcsoportja ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) hogyan kötődik a fém/fémoxid felülethez (főként a fémoxid rétegeken keresztül), valamint bizonyította a hidrofób láncok közötti kölcsönhatást. Hasonló eredményeket figyeltünk meg a hőkezelt undecenil-foszonsav esetében szilárd és nanoréteg formában is.

A gamma besugárzás hatása az undecenil-foszonsavból kialakított SAM rétegre

Az undecenil-foszonsav heteroatomot tartalmazó fejcsoportjának szerkezetváltozását vizsgáltam inert atmoszférában és levegőn történő 20 kGy gamma besugárzást követően is. Arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a gamma besugárzás milyen szerkezeti változást hoz létre a kialakított rétegekben, befolyásolja-e a fejcsoport kötődését a fémfelszínhez, hatással van-e a láncvégi kettőskötésre.

Az eredmények azt mutatják, hogy a foszfóniumcsoport rezgési módjai jelentősen megváltoznak: a vasatomokhoz koordinálva, a P=O rezgési frekvenciája alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el, a P-OH rezgési frekvenciák pedig erősebben csatolódnak, azaz magasabb lesz a hullámszám. A levegőn történő besugárzás kétszeresen koordinált fejcsoport kialakulásához vezet, míg az inert atmoszférában történő besugárzás háromszorosan koordinált fejcsoportot eredményez.

A különböző módon adszorbeált foszfónium csoportok megfelelő hozzárendeléséhez DFT számításokat végeztünk a szabad $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-P=O(OH)}_2$, az egyszeres Fe kötésű $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-(HO)}_2\text{ P=O--- Fe}$, és a kettős kötésű $\text{CH=CH}_2\text{CH}_2\text{-(OH) P=O---Fe (O---Fe)}$ molekulákra. A -P=O(OH)_2 csoport rezgéseivel tartozó kiválasztott eredményeket, valamint az egyszeresen és kétszeresen koordinált kötések rezgéseit a 17. ábra mutatja.

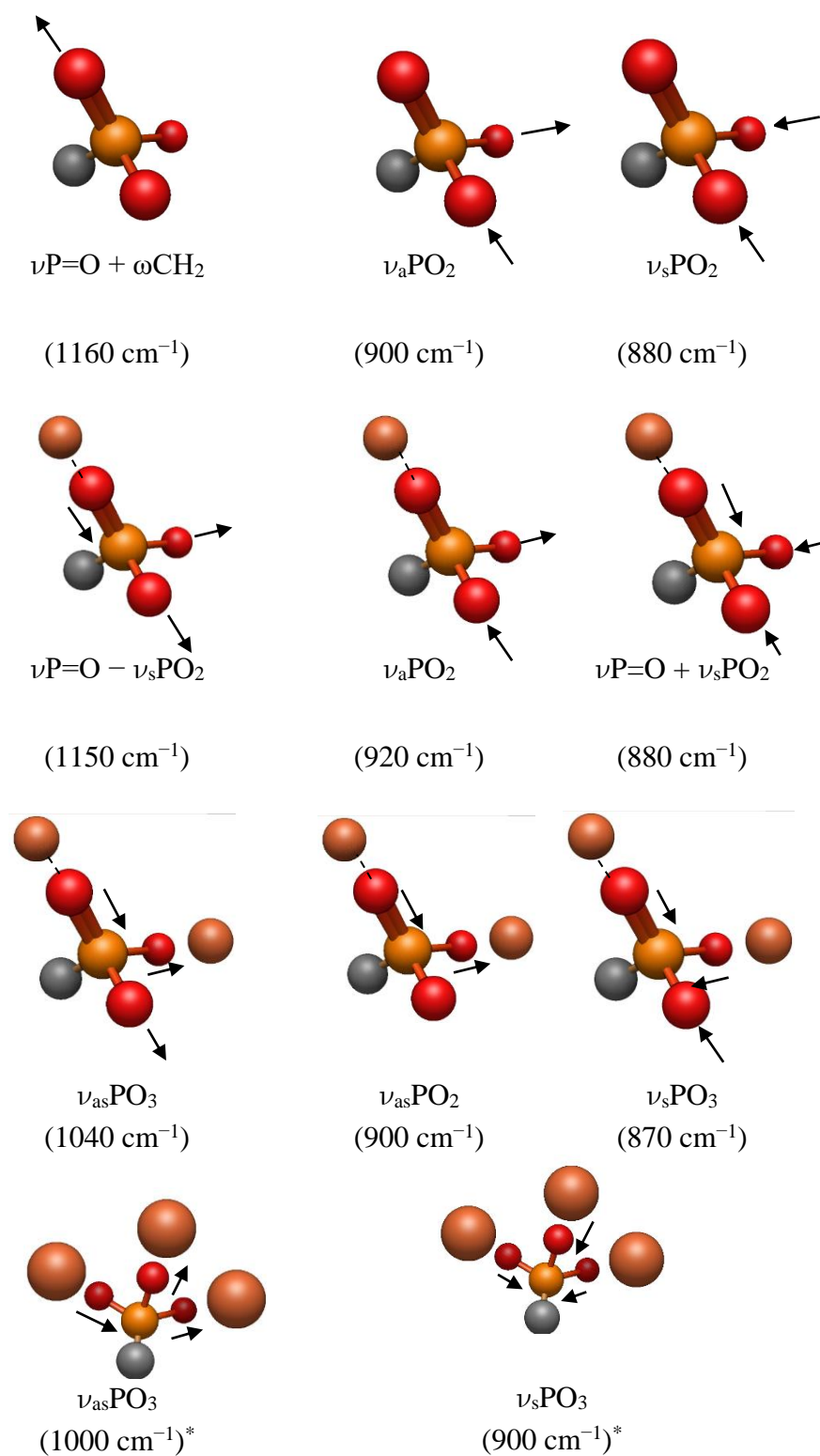
A „szabad” foszfónium ion rezgési formái egyértelműen azonosíthatók: 1160 cm^{-1} -nél a P=O kettős kötés míg az aszimmetrikus és szimmetrikus rezgései a P(OH)_2 kötéseknek, 900 és 880 cm^{-1} -nél. A számított kötéshosszak meglehetősen eltérőek, 1.48 \AA a P=O kettős kötés esetében, míg 1.61 \AA a P-OH egyes kötés esetében. A P=O rezgés önállóan jelentkezik, nem csatolódik a P-OH rezgéshez. A P=O és a P-OH rezgés átlagolt értéke közötti sávkülönbség 280 cm^{-1} , a PO kötéshosszak jelentős eltérései miatt.

Amikor egy oxigén kapcsolódik a fémfelülethez a PO kötéshosszak közelebb kerülnek egymáshoz: például a P=O 1.51 \AA és a két P-OH 1.60 \AA . Ezen kötéshosszak egyenlítődése miatt a PO rezgések jelentősen megváltoznak. A P=O és a P-O vegyértékrezgések síkból kilépve jelentősen csatolódnak 1150 cm^{-1} -nél, úgy mint a $\nu_{\text{P=O}} - \nu_{\text{s}}\text{ PO}_2$. Ezt a kombinációt egyszerűen $\nu_{\text{a}}\text{PO}_3$ -nak nevezhetjük, megközelítőleg a C_{3v} lokális szimmetriájú kétszeresen degenerált rezgési mód egyik komponenseként.

A P=O rezgés és a P-O rezgések átlagértéke között a sávseparáció 250 cm^{-1} a PO kötéshosszak közötti kisebb különbség következtében. A vonatkozó atomi elmozdulásokat a második sor első pozíciójában mutatja a 17. ábra. A P(OH)_2 aszimmetrikus rezgése a fenti "kétszeresen degenerált" mód második komponenseként a két P(OH)_2 kötés rezgése 920 cm^{-1} -nél jelenik meg, ahogy azt a 17. ábra második sorának második molekulája mutatja. Ez a rezgési forma egyértelműen a PO_2 aszimmetrikus rezgése, $\nu_{\text{a}}\text{ PO}_2$.

A három oxigén szimmetrikus elmozdulása levezethető a P=O és a szimmetrikus PO₂ rezgés azonos fázisban történő kapcsolásából 880 cm⁻¹-nél, azaz $\nu_{\text{P=O}} + \nu_{\text{s PO}_2}$. Ez az atomi elmozdulás valóban egy szimmetrikus PO₃ rezgésre, a $\nu_{\text{s PO}_3}$ -ra utal.

Amennyiben a fémfelülethez két oxigén atom koordinál, a kiszámított kötéshosszak még közelebb kerülnek: például a P=O---Fe fragmensben 1.57 Å, a P-O---Fe részben 1.60 Å és a P-OH csoportban 1.56 Å. Ez a geometria még közelebb áll egy "szimmetrikus" PO₃ csoporthoz C_{3v} lokális szimmetriával, mint az egyszeres kötésű PO₃ csoportban, ezért a legmagasabb számított PO₃ vegyértékrezgés 1040 cm⁻¹-nél nevezhető aszimmetrikus PO₃ rezgésnek, $\nu_{\text{a PO}_3}$. A következő rezgési mód a két koordinált oxigén ellentétes elmozdulásánál aszimmetrikus P(O---Fe)₂ módként jelentkezik 900 cm⁻¹-nél, $\nu_{\text{a PO}_2}$.



17. ábra A foszfóniumcsoport rezgésmódjai és frekvenciái különböző koordinációkban. „Szabad” $\text{P=O}(\text{OH})_2$ csoport (első sor); egyszeresen koordinált $\text{PO}_3\text{---Fe}$ csoport (második sor); kétszeresen koordinált $\text{PO}_3(\text{---Fe})_2$ csoport (harmadik sor) és háromszorosan koordinált $\text{P}(\text{O---Fe})_3$ csoport (negyedik sor)

A szimmetrikus PO_3 rezgés 870 cm^{-1} -nél jelentkezik, a $\nu_s\text{PO}_3$. Ebben az esetben a sávseparáció a $\nu_a\text{PO}_3$ és a $\nu_a\text{PO}_2$ és $\nu_s\text{PO}_2$ átlagértéke között csak 150 cm^{-1} köszönhetően a PO kötéshosszak közötti kis különbségnek. Ezeket a rezgési módokat a 17. ábra harmadik sora mutatja.

7. táblázat Az infravörös sávok hozzárendelése az $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ spektrális tartományban 1.4571-es hordozón kialakított undecenil-foszfonavréteg esetén, önmagában, levegőn és inert atmoszférában besugározva.

| Porminta | Kiindulási réteg (1.4571) | Inert atmoszférában besugárzott réteg (1.4571) | Levegőn besugárzott réteg (1.4571) | Rezgéstípusok |
|-----------------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|---|
| 1178 vs 1127 m, sh | | | | $\nu\text{P}=\text{O}$ (szabad) |
| | | 1014 vs 948 vs | | $\nu_a\text{PO}_3$ (mindhárom oxigén koordinált) $\beta_s\text{ POH}$ |
| 1064 w | <i>a</i> 1077 vs, b | | 1082 vs, b | $\nu_s\text{PO}_3$ – PO_3 Fe (kettő vagy több oxigén koordinált) |
| 1045 w 993 s 938 s 908 s | 932 m | 899 m 821 vw | 983 m, b | $\beta_a\text{ POH}$ $w=\text{CH}_2$ $\nu_s\text{PO}_2$ $\nu_a\text{PO}_2$ $\nu_a\text{PO}_3$ $\gamma_s\text{POH}$ |
| 789 s | 785 s | <i>b</i> | 750 vw | γPOH részlegesen deprotonált $\gamma_a\text{POH}$ |
| 718 m | 705 w | <i>b</i> | | |

Megjegyzések

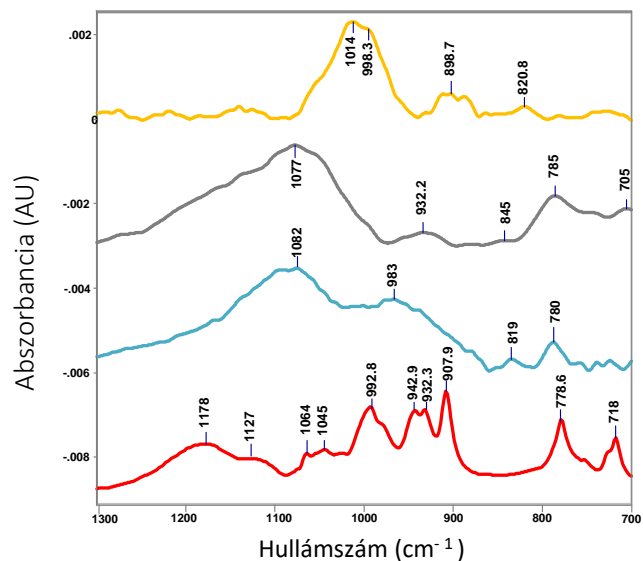
a Átfedés az 1077 cm^{-1} -nél lévő erős sávval

b Teljesen deprotonált $\text{-P}=\text{O}(\text{OH})_2$ csoport, háromszorosan koordinált -PO_3 (lásd a 9. ábra utolsó sorát)

A 17. ábra utolsó sorában a kísérleti megfigyelések láthatók a háromszorosan koordinált PO_3 csoport esetében, amelynek tényleges C_{3v} szimmetriával, aszimmetrikus ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) és szimmetrikus ($\sim 900\text{ cm}^{-1}$) alapvető rezgési módokkal. A három PO kötés hossza 1.58 \AA lehet, a fenti kötéstávolságok alapján és a sávseparáció két PO_3 rezgés között mindössze 100 cm^{-1} , azaz a három P-O kötés teljesen kiegyenlített.

A fent kiszámított eredményeket a $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9\text{-P}=\text{O}(\text{OH})_2$ különböző módon előállított és módosított különböző ötvöző tartalmú fémfelületen önszerveződő rétegeinek infravörös spektrumának értelmezésére használtam fel.

A $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9\text{-P}=\text{O}(\text{OH})_2$ szilárd, kristályos mintájának infravörös ATR spektruma a 18. ábra alján látható. Az infravörös sávok hozzárendelése az $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ spektrális tartományban a 7. táblázatban került összefoglalásra.



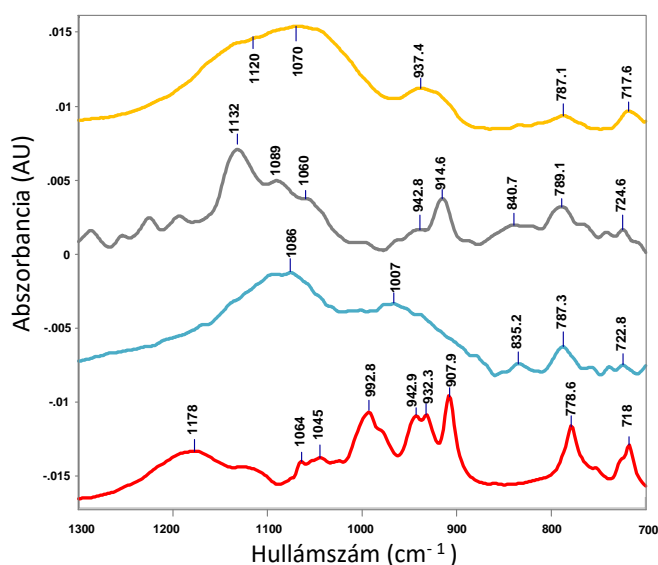
18. ábra Az 1.4571 rozsdamentes acél felületén 24 órás réteggépzéssel kialakított réteg infravörös spektruma 20 kGy besugárzás előtt és után. Alulról felfelé: Porminta (piros); levegőn besugárzott réteg (kék); kiindulási réteg (szürke); inert atmoszférában történő besugárzást követően a réteg (sárga)

Az 1.4571 rozsdamentes acél felületén az önszerveződő réteg kialakulása után a spektrum drasztikusan megváltozik az alulról számított harmadik (szürke) spektrumban (18. ábra). A fő P=O rezgési sáv 1178 cm^{-1} -ről 1077 cm^{-1} -re tolódott lefelé, ami a fémfelülettel való erős kölcsönhatást jelzi a P=O oxigénatomon keresztül.

A 8. táblázat adatai alapján a 993 cm^{-1} -nél lévő, a vinilcsoportra jellemző sáv eltűnt, ami a C=C kettős kötés eltűnése miatt lehetséges. Emellett a „szabad” molekula spektrumában kapott, a síkra merőleges POH deformációk 779 és 718 cm^{-1} -nél (a szimmetrikus γ_s POH és az aszimmetrikus γ_a POH rezgések, illetve a szimmetrikus γ_s POH és aszimmetrikus γ_a POH rezgések) jelentkező duplettje nem látható olyan tisztán, egy közepes intenzitású sáv 785 cm^{-1} -nél és csak egy gyenge 705 cm^{-1} -nél látható. Ez a spektrális változás arra utal, hogy a SAM-réteg kialakulása során az egyik OH-csoport deprotonálódik. Az 1077 cm^{-1} sáv jelenléte és a síkra merőleges POH-deformáció egy kettős koordinált forma kialakulására utal, amelyben egy POH-csoport megmaradt. Levegő atmoszférában történő besugárzás után a SAM-réteg (alulról a második, kék spektrum) erős és széles PO rezgésre jellemző sávot mutat 1082 cm^{-1} -nél, és egy széles vállat 980 cm^{-1} közelében. Egy nagyon gyenge sáv 750 cm^{-1} -nél utalhat a megmaradt POH nyomaira.

A felső (sárga) spektrum (18. ábra) az 1.4571-es ötvözet felületén kialakított, inert atmoszférában besugárzott SAM-réteg színképe. Az erősen lefelé eltolódott intenzív sáv 1000 cm^{-1} közelében és a gyenge sáv 989 cm^{-1} -nél aszimmetrikus, illetve szimmetrikus $-\text{PO}_3$ rezgésnek tulajdonítható. Ez egyértelműen bizonyítja a hármas koordinációjú $-\text{PO}_3$ csoportot, amely C_{3v} lokális szimmetriát mutat. Mindez azt jelenti, hogy a három P-O kötés kiegyenlítődik az inert atmoszférában történő besugárzás során, azaz nincs többé eltérő P=O és P-O kötés. A spektrális különbség egyértelmű a levegő és az inert atmoszférában besugárzott SAM-minták között. Az inert atmoszférában történő kezelés után erősebb hármas oxigén koordinált felületi formák képződnek (a 18. ábra felső, sárga spektruma), összehasonlítva a kettős koordinált foszfónium csoport atmoszférikus kezelés során kialakuló, pl. $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}-\text{Fe O}-\text{Fe}(\text{OH})$ felületen való képződésével (lásd a 17. ábra harmadik sorát).

Az 1.4841 rozsdamentes acélon kialakult SAM-rétegek infravörös ATR-spektruma a 19. ábrán látható. Az infravörös sávok javasolt hozzárendelését a 8. táblázat foglalja össze.



19. ábra Az 1.4841 rozsdamentes acél felületén 24 órás réteggépzéssel kialakított réteg infravörös spektruma 20 kGy besugárzás előtt és után. Alulról felfelé: Porminta (piros); levegőn besugárzott réteg (kék); kiindulási réteg (szürke); inert atmoszférában történő besugárzást követően a réteg (sárga)

8. Táblázat Az infravörös sávok hozzárendelése az 1300-700 cm^{-1} spektrális tartományban 1.4841-es hordozón kialakított undecenil-foszfonsav réteg esetén

| Porminta | Kiindulási réteg (1.4841) | Inert atmoszférában besugárzott réteg (1.4841) | Levegőn besugárzott réteg (1.4841) | Rezgéstípusok |
|-----------------------|---------------------------|--|------------------------------------|--|
| 1178 vs 1127 m, sh | | | | ν P=O (szabad) |
| | 1132 vs | 1120 s, sh | | ν P=O fémhez koordinált |
| 1064 w | 1089s | a | | β_s POH |
| 1045 w | 1060 m, sh | a | | β_a POH |
| | | 1070 vs | 1086 vs | ν P=O $-\nu_s$ PO ₂ (síkból kilépő csatolás) |
| | | | ~1007 | β OH (önálló P-OH csoport) |
| 993 s | - | - | - | w=CH ₂ |
| | | | 968 m | ν_a PO ₂ (kettős koordinációban) |
| 938 s | 943 vw | 937 m,b | b | ν_s PO ₂ |
| 908 s | 915 m | 920 w, sh | | ν_a PO ₂ |
| | 841 w, b | c | 835 vw | ν_s PO ₃ (ν P=O + ν_s PO ₂ , fázisban történő csatolás) |
| | 789 m | | 787 m | γ POH (kettős koordinációban) |
| 789 s | 789 m | 787 vw | 787 m | γ_s POH |
| 718 m | (~735vw) | 718 w | (~723 vw) | γ_a POH |

Megjegyzések

a Átfedés az 1077 cm^{-1} -nél lévő erős sávval

b Ez a módus hasonló a közel kiegyenlített P-O kötések antiszimmetrikus PO₃ rezgéséhez.

c Ez a módus hasonló a közel kiegyenlített P-O kötések szimmetrikus PO₃ nyújtásához.

A porminta (kristályos undecenil-foszfonsav) 1178 cm^{-1} -nél lévő „szabad” P=O rezgése 1132 cm^{-1} -re tolódik lefelé a kiindulási SAM réteg spektrumában. A lefelé tolódás egyszerűen koordinált P=O---Fe rezgéseként értelmezhető, míg a két, nem koordinált P(OH)₂ rezgés 943 és 915 cm^{-1} -nél, mint szimmetrikus és aszimmetrikus PO₂ rezgések sávjai helyükön maradtak. Az 1089 és 1060 cm^{-1} -nél lévő sávok a két P-OH csoport felfelé eltolt síkbeli deformációs sávjai (β_s POH és β_a POH rezgések). Ezek a sávok a kristályos mintában 1064 és 1045 cm^{-1} -nél jelentkeznek. Az etilén =CH₂ csoport 993 cm^{-1} -nél lévő, hiányzó bólogató rezgésének hiánya az olefin végcsoport hiányára utalnak a SAM rétegben annak kialakulása után. Inert atmoszférában történő besugárzás esetén az 1120 cm^{-1} -nél lévő erős váll a fémfelülethez P=O csoporton keresztül történő kapcsolódására utal a molekularétegben. További bizonyíték erre a P(OH)₂ csoport szimmetrikus és aszimmetrikus PO₂ rezgésének jelenléte 937 és 930 cm^{-1} -nél, valamint a P(OH)₂ deformációs rezgések síkra merőleges kettőse 787 és 718 cm^{-1} -nél. Míg az 1070 cm^{-1} -nél lévő erős sáv a kettős koordinációjú foszfónium csoport aszimmetrikus PO₃ rezgésének tulajdonítható.

Mivel ez egy nagyon erős sáv, nem rendelhető a P(OH)_2 csoport síkbeli deformációjához (βPOH). A fenti spektrális bizonyítékok alátámasztják a mono- és a kettős koordinációjú PO_3 -csoportok együttes jelenlétét. A levegőn besugárzott SAM-réteg spektruma (a 19. ábra alulról számított második, avagy kék spektruma) csak kettős koordinációjú formák kialakulását támasztja alá, az 1086 , 968 és 835 cm^{-1} -nél lévő jellegzetes spektrális jellemzőkkel, amelyeket az aszimmetrikus PO_3 , az aszimmetrikus PO_2 , illetve a szimmetrikus PO_3 rezgéshez rendelhetünk. A DFT-számítás ezt a három sávot 1040 , 900 és 870 cm^{-1} -re javasolta (8. táblázat).

A fenti következtetések alapján megállapítható, hogy a két különböző acélfelületen (1.4571 és 1.4841) a SAM-rétegek eltérően kötődtek meg; a besugárzás különbözőképpen módosította a felületi rétegeket inert atmoszférában és levegőn.

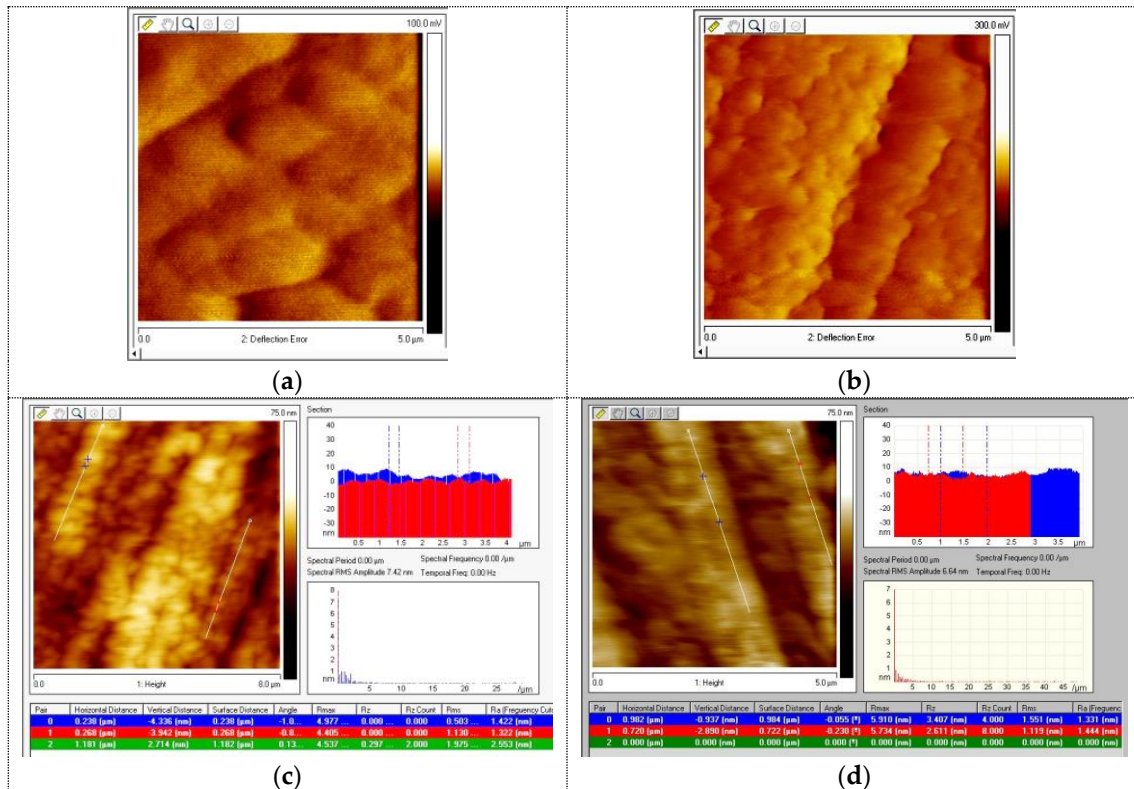
4.1.5. A SAM rétegek jellemzése AFM-mel mért morfológiával

A rétegekészítésre gyakorolt időfaktort, a nanorétegek hőkezelését és korrozív közeg hatását a felszíni morfológiák alakulásával jellemeztem.

A különböző fémfelszíneken kialakított SAM rétegek jellemzése és antikorróziós hatásuk vizsgálata AFM technikával

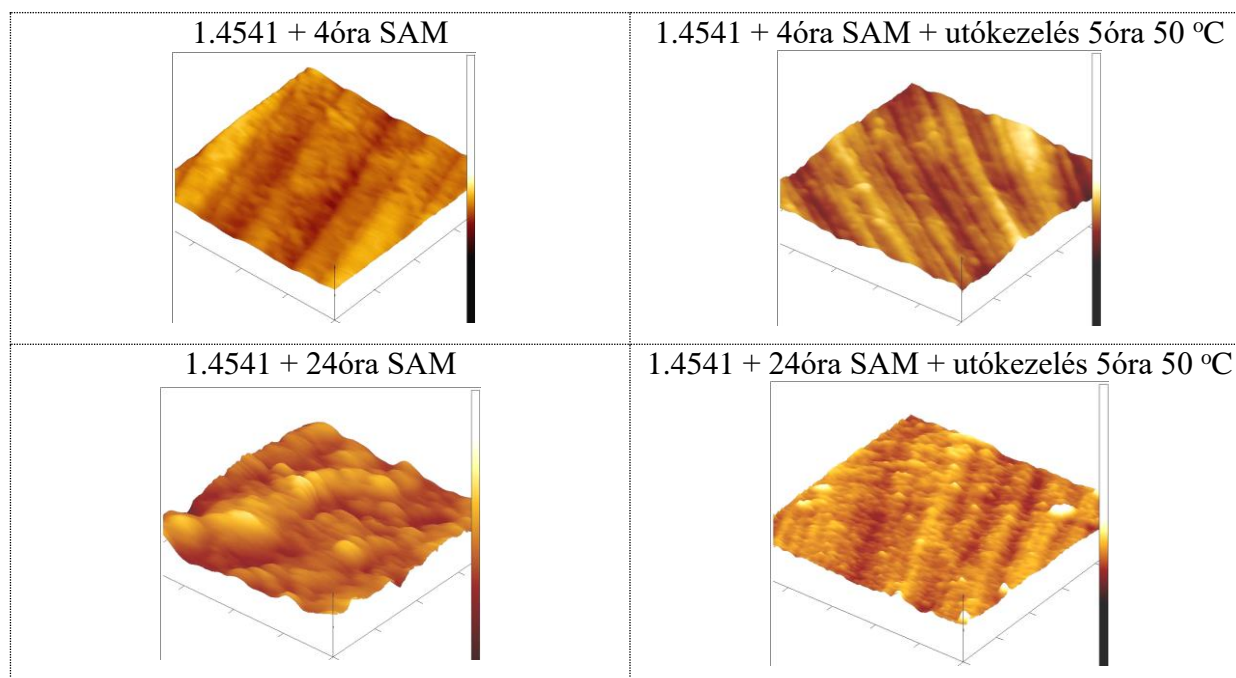
Ebben a fejezetben az ötvözeteket valamint azok különböző rétegekkel bevont felszíneit mutatom be atomi erőmikroszkópos képeken és egyben összehasonlítom a korrozív közegben (3%-os NaCl oldat) való viselkedésükkel.

Először az ötvözetlen 1.0330 fém felszíne, annak alakulása látható a következő AFM felvételeken, a kiindulási, majd a nanoréteg-fedett felszínek esetében (20 a-c. ábra) ahol a kiindulási fémfelületen kialakult SAM réteg rendezettségét (b) és rétegre jellemző szabályos rendeződést és annak metszeti képét (c) látjuk. Ez utóbbi jelzi nemcsak a felületen lévő szabályos elrendeződést, hanem a felület símaságát.



20. ábra 1.0330-as fém vizsgálata AFM-mel, szobahőmérsékleten, kontakt üzemmódban és metszeti analízissel (a): 4 óra alatt kialakult SAM felszín; (b): 24 óra alatt kialakult SAM felszín; (c) A 24 órás réteg metszeti képe; (d) A 24 órás réteg metszeti képe 5 óra 50 °C-on való kezelés után

Világosan látszik, hogy hosszabb SAM készítési idő alatt a réteg homogénebben fedi a fémfelszínt, amit hőkezeléssel még homogénebbé tettem: a magassági eltérés a hőkezelés előtt 4,336 nm illetve 3,942 nm hőkezelés után: 0,937 nm illetve 2,890 nm. A 21. ábra az 1.4541-es rozsdamentes acél felszínének különböző rétegekészítési idő és az utó-hőkezelés hatására kialakult morfológiai változását mutatja be 3D AFM képeken.

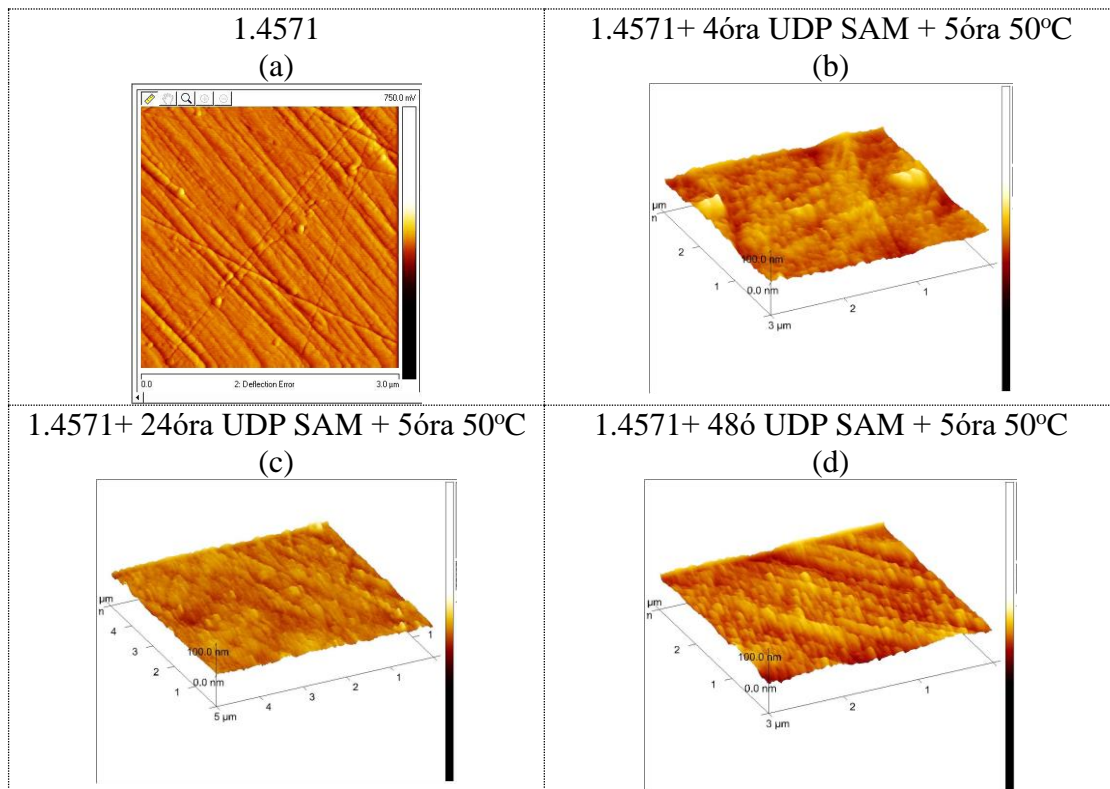


21. ábra AzI.4541-es fémfelületen kialakult rétegek idő- és utókezelés függése ($x,y: 4 \mu\text{m}$; undecenil foszfonsav oldat $5 \times 10^{-3} \text{M}$, SAM készítés: $23 \text{ }^\circ\text{C}$ -on; AFM: kontakt mód, 3D ábrázolás)

Ezt a peremszög értékek is mutatták: a hosszabb idő alatt kialakult réteg jobban nedvesedett, ami annak a következménye, hogy egyes helyeken újabb réteg rakódott le, ami csak úgy lehet, hogy a hidrofób „láb” részhez az újabb molekula hidrofóbb végével kapcsolódik, így a felszínen több foszfono csoport lesz, amik hidrofilabbá teszik a felszínt.

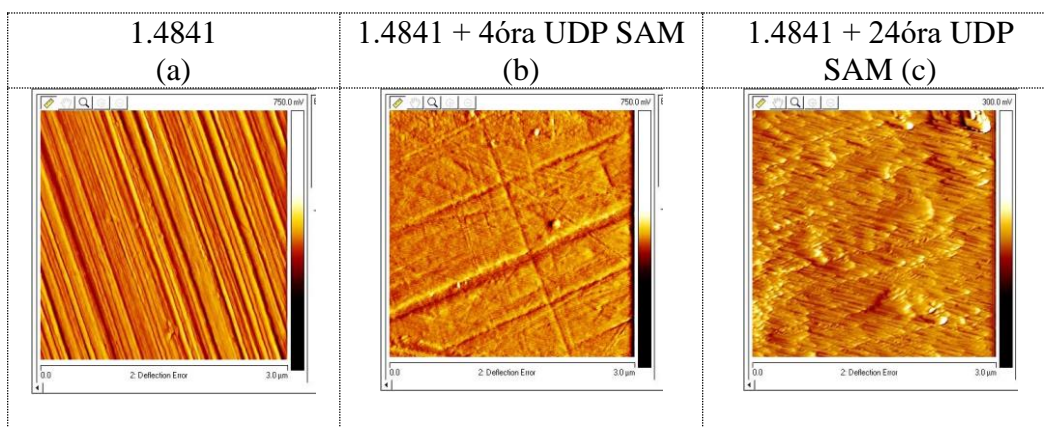
A 22. ábra rávilágít az 1.4571-es fémfelületen különböző idő alatt (4-24-48) kialakult és már hőkezelt rétegek közötti különbségekre. A legszembeütőbb a leghosszabb, 48 óra latti készült réteg, amely már plusz réteglakódást is mutat.

Az AFM felvételek nemcsak azt mutatták, hogy a rétegeképzési idő befolyásolja a réteg szerkezetét (hosszabb idő esetében a keletkezett réteg rendezettebb), de azt is, hogy a SAM-mal fedett felszín morfológiája ötvözetfüggő (20-21-22-ábra). Ezen túlmenően jól látszik, hogy az utó-hőkezelés hatására lényegesen tömörebb réteg keletkezik.



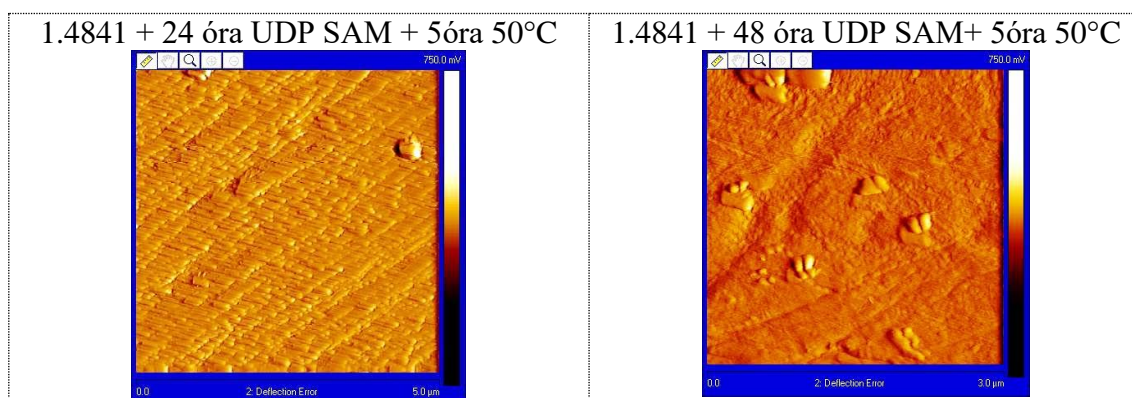
22. ábra Az 1.4571-es rozsdamentes acélról készült AFM képek (kontakt üzemmód, defleksiós és 3D és ábrázolás); (a): a kiindulási fémfelszín; (b): a 4 óra alatt keletkezett önszerveződött réteg utó-hőkezelés után; (c) a 24 óra alatt keletkezett önszerveződött réteg utó-hőkezelés után; a 48 óra alatt keletkezett önszerveződött réteg utó-hőkezelés után (undecenil-foszfonosav: 5×10^{-3} M, 23 °C)

Megállapítható, hogy a rétegek utóhőkezelése a különböző összetételű ötvözetek esetében különböző eredményt hozott: míg az ötvöztelen 1.0330-as acélnál lényeges változást eredményezett, addig az ötvöző anyagokat tartalmazó rozsdamentes acélok esetében kisebb változás következett be a nanorétegek utóhőkezelésének hatására. A peremszög értékek alakulása is ezt mutatta.



23. ábra Az 1.4841-es rozsdamentas acélról készült AFM képek (kontakt üzemmód, deflektációs ábrázolás); (a): a kiindulási fémfelszín; (b): a fémfelszínen 4 óra alatt keletkezett önszerveződött réteg; (c) a fémfelszínen 24 óra alatt keletkezett önszerveződött réteg

Az 1.4841-es ötvözet felszínén kialakított rétegek hő-utókezelésének hatását mutatja be a 24. ábra. Itt is jól látható, hogy a nagyon hosszú ideig tartó réteggészítés nem feltétlenül vezet jobb nanoréteghez: ebben az esetben is látszik, hogy a hosszú, 48-órás SAM adszorpció esetében a rétegen helyenként megjelennek újabb réteglakódásra utaló felszíni részletek, amelyek a hőkezeléssel nyilvánvalóbbá válnak. A 24 órás SAM esetében az utólagos hőkezelés hatására a réteg rendezettebbé vált.

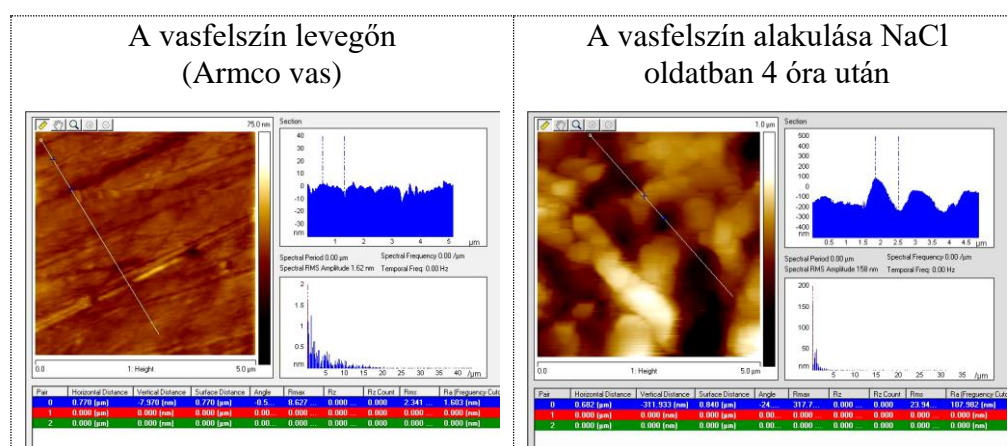


24. ábra Az 1.4841-es rozsdamentas acélról készült AFM képek (kontakt üzemmód, deflektációs ábrázolás); az utóhőkezelés hatása a hosszabb (24 és 48 óra) alatt kialakult önszerveződött rétegek esetében (undecenil-foszfonsav: 5×10^{-3} M, 23 °C)

A különböző típusú fémekre és ezek SAM-el fedett felszínére ható korrozív közeg hatásának tanulmányozása AFM technikával

A korrozív NaCl oldat hatását az alábbi AFM felvételekkel szemléltetem.

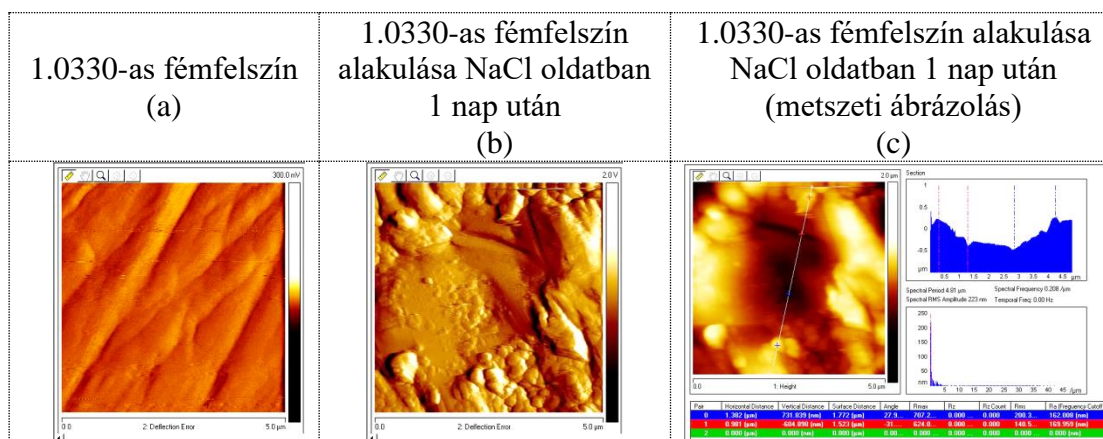
Az ötvöző elemek fontosságára mutat rá a tiszta vas viselkedését szemléltető alábbi AFM képsor, amit az összehasonlítás kedvéért vizsgáltam (25. ábra).



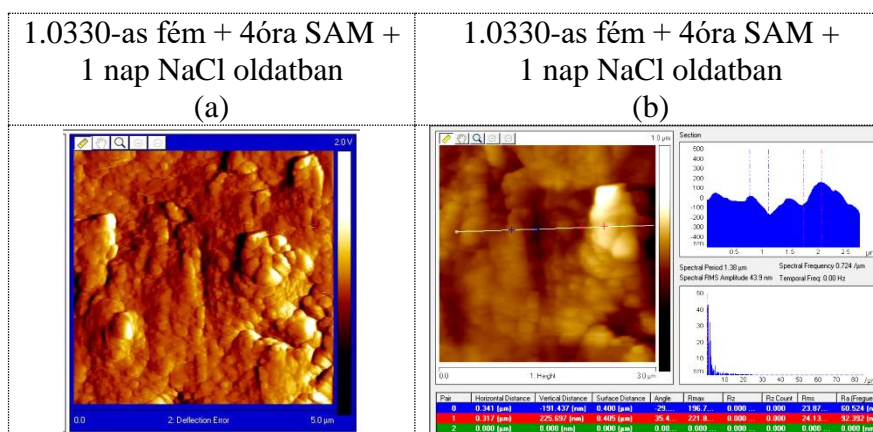
25. ábra Az armco vas felszíne levegőn és a fémfelszín alakulása NaCl oldatban 4 óra elteltével

Jó látszik, hogy már 4 óra elteltével a tiszta vas felszínét a korrózió nagymértékben feldurvította: a kiindulási metszeti ábrán látható sima felületen a korrozív közeg 4 óra alatt több mint 300 nm-es lyukakat eredményezett. Figyelemre méltó, hogy az ötvöző anyagok teljes hiánya az ARMCO vasat (Max. 0.04% C-tartalmú, kevés ötvöző- és kísérőelemet tartalmazó lágyacélfajta) milyen védtelenné tette a korrozív oldattal szemben.

A következő képsor (26. ábra) mutatja be a 1.0330-as fém viselkedését, felszínének alakulását 3%-os NaCl oldatban, egy nap után. Jól látszik, hogy a lyukmélység több mint 700 nm! A 27. ábra tanúsága szerint a 4 óra alatt kialakult SAM réteggel fedett 1.0330-as fém 1napig tartó NaCl oldatba merülés után sokkal kevésbé durvul fel, más szavakkal sokkal kevesebb vas oldódott ki. Ha ötvöző anyagot nem tartalmaz a fém (az 1.0330 esetében), a metszeti ábrából egyértelműen leolvasható, hogy a még rövid idő (4 óra) alatt kialakult SAM réteg is lényegesen növeli a lyukkorrózióval szembeni ellenállást: réteg nélkül a lyuk mélysége 700 nm körüli érték, míg a 4 órás SAM réteg hatására ez a mélység lecsökken 100 nm –re (27. ábra)!

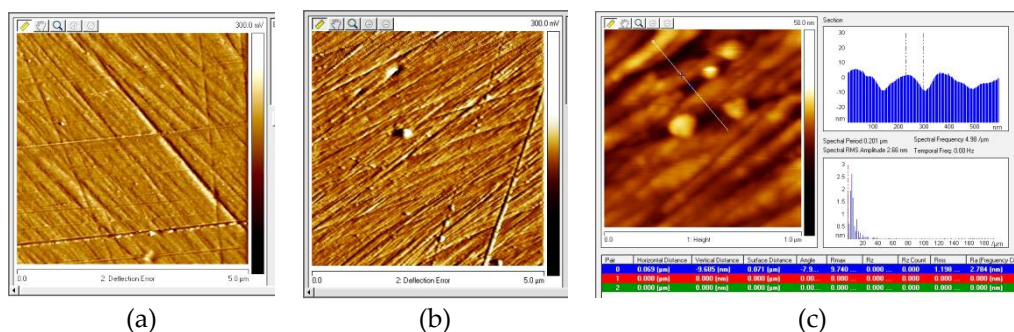


26. ábra 1.0330 (a): a polírozott fémfelszín; (b): 1.0330-as fém felszínre 1 napig tartó 3% NaCl oldatba merülés után; (c): az 1-napig NaCl oldatba merült fémfelszín metszeti képe



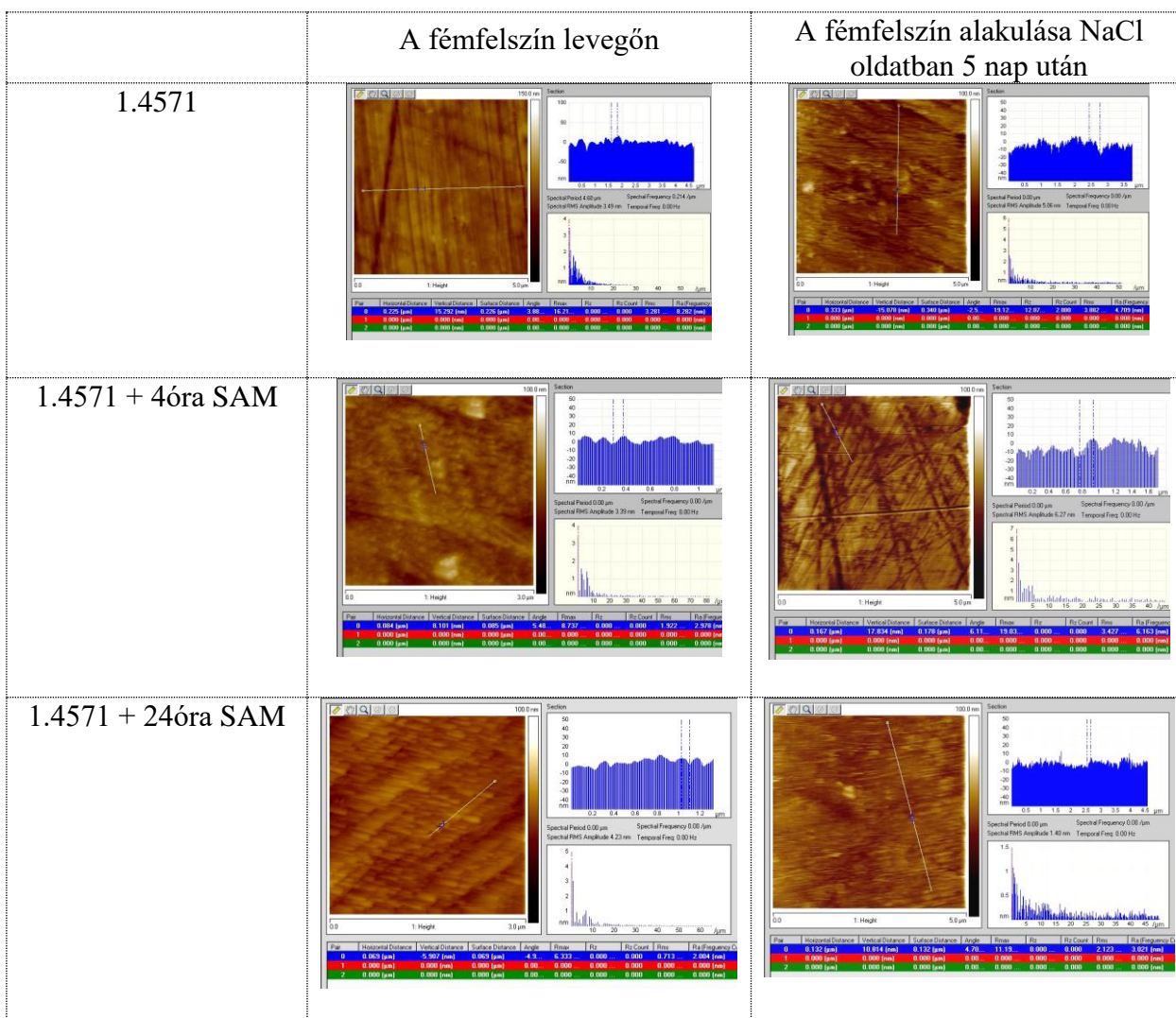
27. ábra Az 1.0330-as fém felszínén 4 óra alatt kialakított SAM réteg viselkedése 1 napig tartó NaCl oldatos kezelés után; (a) a felszín 2D képe; (b) a 3D-s megjelenítés után a metszeti analízis mutatja a felszín feldurvulását

Az ötvöző anyagok lyukkorróziót gátló hatását jól mutatja a 28. ábra: a rozsdamentes acél önmagában is tized annyira durvul fel kloridion jelenlétében, mint az 1.0330-as fém: az 1.4541-es fém esetében a legnagyobb lyuk 10 nm körüli mélységű.

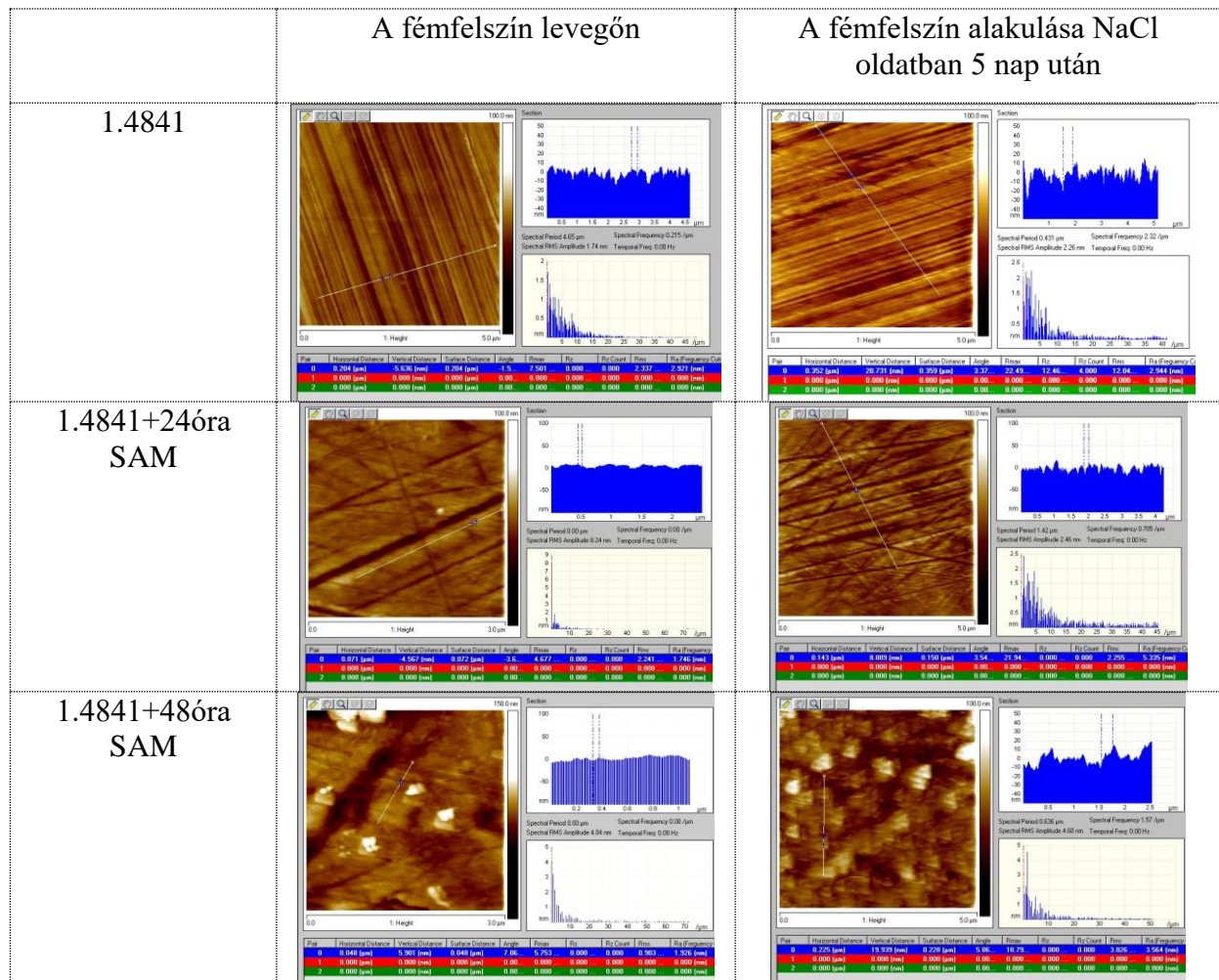


28. ábra Az 1.4541-es ötvözetről készült AFM felvételek: (a): a polírozott, kiindulási fémfelszín; (b): a fém 5 napig tartó 3%-os NaCl oldatba merülés után (defleksiós üzemmódban készült képek); (c) az 5 napig tartó korrozív közeg hatásának szemléltetése magasság üzemmódban nyert felvétel metszeti analízisével

A következő példák (29, 30. ábra) a másik két rozsdamentes acél viselkedésén keresztül mutatom be AFM képekkel az acélok lyukkorrózióra való hajlamát önmagukban és különböző idő alatt kialakított SAM rétegek esetében.



29. ábra Az 1.4571-es rozsdamentes acél önmagában és különböző idő alatt készült SAM réteggel fedett felszínének alakulása 3%-os NaCl oldatban, 5 nap után. Az AFM felvételek kontakt üzemmódban készült képek és azok metszeti ábrázolása; (SAM: 5×10^{-3} M undecenil-foszfonosavból, 23 °C).



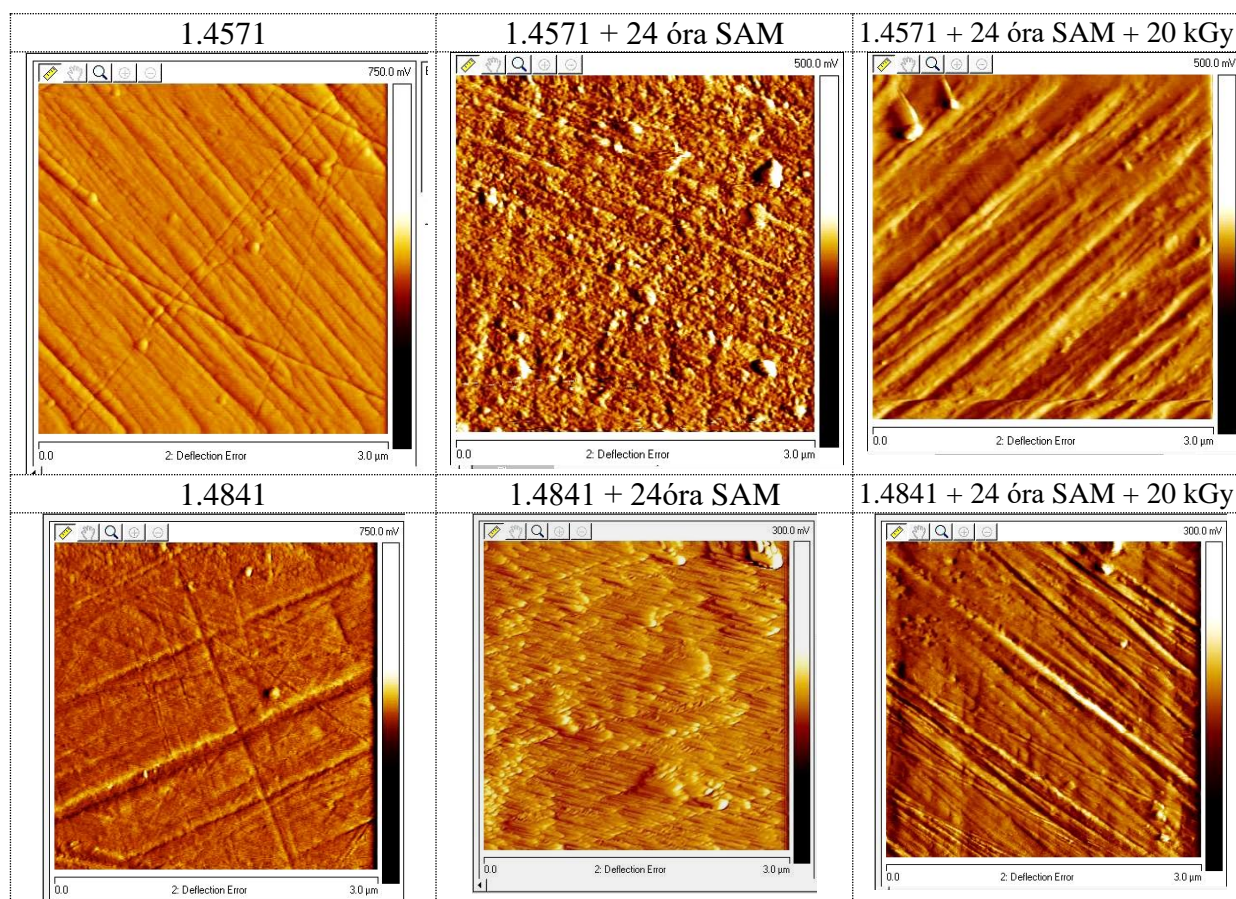
30. ábra Az 1.4841-es rozsdamentes acél önmagában és különböző idő alatt készült SAM réteggel fedett felszínének alakulása 3%-os NaCl oldatban, 5 nap után. Az AFM felvételek kontakt üzemmódban készült képek és azok metszeti ábrázolásai; (SAM: 5×10^{-3} M undecenil-foszfonsvából, 23 °C)

A különböző mennyiségű ötvözőelemek a bemutatott esetekben jól mutatják, hogy a nanoréteg jelenléte mindkét esetben visszaszorította a lyukkorróziót. A hosszabb idő (24) óra alatt képződött réteg esetében a felszín sokkal simább a korróziós közeg hatása után, ami azt jelenti, hogy ez a nanoréteg jobban „szigetelte” a fémfelszínt, mint a rövidebb idő (4 óra) alatt kialakított nanoréteg. Az is egyértelműen látszik, hogy ha sokkal hosszabb időt hagyunk a réteggészítésre (48 óra), az így kialakított réteg kevésbé hatékony, ami valószínűleg a réteg helyenkénti többszöri felrakódásának tudható be (30. ábra).

Fontos megjegyezni, hogy a még önmagában is a korrózióknak ellenálló rozsdamentes acél – ha nem is olyan mértékben, mint az 1.0330-as fém – enyhén feldurvul kloridionok jelenlétében, amelyet tompít az önszerveződött molekuláris réteg jelenléte, különösen, ha hőkezelt formában van a fémfelületen.

A gamma-sugárzással való réteg-utókezelésnek a felszín morfológiájára kifejtett hatását mutatja be a 31. ábra.

Egyértelmű, hogy a fémek összetételétől függetlenül, az azonos körülmények mellett kialakult SAM rétegek felszíne simábbá válik a gamma-sugárzás hatására mind levegő, mind inert atmoszférában történő besugárzás esetén. Ennek magyarázatát adták az infravörös spektroszkópiás méréseknek a gamma-sugárzás hatását bemutató, korábban tárgyalt eredmények: a $-P(O)(OH)_2$ fejcsoport kötődésének erősödése az oxidos fémfelülethez, valamint a felszíni kettőskötések polimerizálódásával magyarázható simább kialakult réteg.



31. ábra Kétféle ötvözet és a felszínükön undecennil foszfonsavból (5×10^{-3} M, 23 °C) kialakított SAM rétegek illetve azok inert atmoszférában történő gamma-sugárzással módosított felszínének ábrázolása AFM technikával

A rétegek képzés idejétől, az utókezelés módjától és a korróziós közeg hatásától befolyásolt durvasági tényezők alakulása

Az AFM felvételek 2D, 3D morfológiájának, metszeti analízisének elemzésén túl a különböző rétegek kialakítási módok és a korróziós hatású NaCl oldat hatását számszerűleg tudjuk bemutatni az AFM felvételek elemzésével kapott háromféle érdességi mutatókkal:

Rq: a felületi a magassági változások négyzetes átlaga;

Ra: számtani átlag paraméter; a leggyakrabban használt érdességi paraméter, mely alkalmas a felszín általános jellemzésére; az egyenetlenségek magassági variációját mutatja;

Rmax: a felszínen lévő legmagasabb és legmélyebb helyeket mutatja a vizsgált felületen.

Az ötvöző anyag nélküli és egy ötvöző anyagokat tartalmazó fémek mutatnak be a rétegek kialakítási körülményeinek, azok utó-hőkezelésének és a korróziós közeg hatására bekövetkező durvasági tényezők alakulását (10, 11. táblázat).

A két táblázatban piros színnel kiemeltem az *Ra* értékeket, mint a legjellemzőbb durvasági tényezőket. Ezen belül vastag számokkal jeleztem azokat az értékeket, amelyeknek az összehasonlítását fontosnak tartottam. Az 1.0330-as fém esetében a számok világosan tükrözik, amit az AFM képek már mutattak: a nagyfokú korróziót már egy 4 óra alatt kialakult önszerveződő réteg is képes csökkenteni, amely hatás a réteg hőkezelésével lényegesen hatékonyabbá válik. A 24 óra alatt kialakult nanoréteg hatékonysága szembevethető, hiszen a réteg nélküli fémfelszín az egynapos korróziós behatás után jellemző érték (165 nm) a 24 órás SAM jelenlétében 1 nap sóoldatban merülés után 23,6 nm-re csökkent, amely tovább csökkent, ha a nanoréteget a korróziós kísérlet előtt hőkezelttem (19,2 nm).

Ami a rozsdamentes 1.4541-es acél viselkedését illeti, mint az várható volt, az 1.0330-as fémmel összehasonlítva lényegesen simább felszín eredményezett a sóoldatos kezelés. A 1.4541-es mintánál a kiindulási állapothoz (2,47 nm) képest az 5-napos NaCl-os kezelés 5,57 nm-re változtatta az *Ra* értéket.

9. Táblázat: Az 1.0330-as ötvözetten, önmagában, nanoréteggel bevonva illetve a SAM réteget utóhőkezelve és korróziós közeg hatására kialakult durvasági tényezők (SAM: 5×10^{-3} M undecenil-foszfonosav, 23 °C)

| | utókezelés | R _q [nm] | R _a [nm] | R _{max} [nm] |
|------------------------------|------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 1.0330 | - | 4.06 | 3.24 | 36.2 |
| 1.0330 + 1 nap NaCl | - | 169 | 165 | 1175 |
| 1.0330 + 46 SAM | | 4.36 | 3.26 | 30.3 |
| 1.0330 + 46 SAM + 1 nap NaCl | | 170.1 | 152.3 | 813.1 |
| 1.0330 + 46 SAM | 50°C, 56 | 6.25 | 5.11 | 26.2 |
| 1.0330 + 46 SAM + NaCl 1 nap | 50°C, 56 | 122 | 91.3 | 1057 |
| 1.0330 +246 SAM | | 5.22 | 4.31 | 30.8 |
| 1.0330 +246 SAM + 1 nap NaCl | | 101.3 | 23.6 | 198.2 |
| 1.0330 +246 SAM + 5 nap NaCl | | 255.6 | 143.7 | 1325.2 |
| 1.0330 +246 SAM | 50°C; 56 | 6.11 | 3.89 | 41.1 |
| 1.0330 +246 SAM + 1 nap NaCl | 50°C; 3 ó | 95 | 19.2 | 178.1 |
| 1.0330 +246 SAM + 5 nap NaCl | 50°C; 3 ó | 168 | 125 | 678.1 |

Ha 4 óra alatt kialakult SAM fedte a fémfelszínt, az ötnapos NaCl oldatba merülés során 4,65 nm-re csökkent a felszíni durvaság. A 24 órás SAM a sóoldatban még kevésbé engedte a felszín durvulását (más szavakkal a fémoldódást), az Ra érték ebben az esetben 3,57 nm. Ezen az értéken a korróziós kísérlet előtti SAM hőkezelés nem is változott, vagyis a réteg már így is homogéneen fedte a fémfelszínt. Érdekes megfigyelni, ha a rétegeket 35°C-on készítjük: a felszíni durvaságuk nem igazán függ a rétegekészítés idejétől: 1-3 óra alatt ez az érték 3,30 nm-ről 3,36 nm-re változott. Hasonlóan még az 5 napos sóoldatba merülés sem durvította fel a fémfelszínt. Ez nagyon fontos megfigyelés a későbbi vizsgálatok és alkalmazások szempontjából.

10. Táblázat: Az 1.4541-es ötvözetten, önmagában, nanoréteggel bevonva illetve a SAM réteget utóhőkezelve és korróziós közeg hatására kialakult durvasági tényezők (SAM: 5×10^{-3} M undecenil-foszfonosav)

| | utókezelés | R_q [nm] | R_a [nm] | R_{max} [nm] |
|---|-------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1.4541 | - | 3.15 | 2.47 | 31.3 |
| 1.4541 +NaCl 5 nap | - | 4.52 | 5.57 | 77.9 |
| 1.4541 + 4ó SAM (23°C) | - | 2.84 | 2.18 | 25.9 |
| 1.4541 +4 ó SAM (23°C)+ 5 nap NaCl | - | 5.76 | 4.65 | 45.0 |
| 1.4541+4ó SAM (23 °C) | 50°C, 5ó | 3.67 | 3.32 | 27.1 |
| 1.4541+4 ó SAM (23 °C)+ 5 nap NaCl | 50°C, 5ó | 3.97 | 3.17 | 35.5 |
| 1.4541+24 ó SAM (23 °C) | - | 4.34 | 3.51 | 33.7 |
| 1.4541+24 ó SAM (23 °C)+ 1 nap NaCl | - | 4.46 | 3.54 | 46.8 |
| 1.4541+24 ó SAM (23 °C) + 5 nap NaCl | - | 4.52 | 3.57 | 47.9 |
| 1.4541+24 ó SAM (23 °C) | 50°C; 5ó | 4.59 | 3.51 | 42.8 |
| 1.4541+24 ó SAM (23 °C) + 5 nap NaCl | 50°C; 5ó | 4.98 | 3.60 | 43.8 |
| | | | | |
| | Utókezelés | R_q [nm] | R_a [nm] | R_{max} [nm] |
| 1.4541+SAM (35 °C, 1ó) | - | 4.16 | 3.30 | 32.2 |
| 1.4541+SAM (35 °C, 2ó) | - | 4.33 | 3.41 | 32.7 |
| 1.4541+SAM (35 °C, 3ó) | - | 4.43 | 3.36 | 34.4 |
| 1.4541+SAM 35 °C, 3ó +1 nap NaCl | - | 3.39 | 3.20 | 37.1 |
| 1.4541+SAM 35 °C, 3ó +5 nap NaCl | - | 4.66 | 3.38 | 39.8 |

A gamma-sugárzás hatása az önszervződött rétegekre

Miután vizsgálataim során a gamma sugárzást a nanorétek utókezelésénél alkalmaztam, fontosnak tartottam megvizsgálni, hogy történik-e lényeges változás a felszín egyenetlenségének alakulásában. A 11. táblázat a **gamma-sugárzás hatásának** kitett SAM rétegek viselkedését mutatja be az 1.4571-es és az 1.4841-es ötvözetek esetében.

11. Táblázat: Az 1.4571-es és az 1.4841-es ötvözeteken, önmagukban, nanoréteggel bevonva, illetve a SAM-et gamma-sugárzással utókezelve kialakult durvasági tényezők (SAM: 5×10^{-3} M undecenil-foszfonosav; 23 °C)

| Vizsgált ötvözet | Rq [nm] | Ra [nm] | Rmax [nm] |
|--------------------------|---------|---------|-----------|
| 1.4571 | 7.14 | 5.46 | 58.3 |
| 1.4571+24 ó SAM | 4.85 | 3.90 | 52.3 |
| 1.4571+24 ó SAM + 20 kGy | 8.30 | 3.81 | 69.2 |
| 1.4841 | 5.22 | 4.17 | 55.6 |
| 1.4841 + 24 ó SAM | 4.75 | 3.92 | 53.01 |
| 1.4841+24 ó SAM + 20 kGy | 6.25 | 5.12 | 67.31 |

Megállapítható, hogy a tiszta fémhez képest a 24 óra alatt kialakult SAM réteg a felszín „kisimulását” eredményezi. A gammasugárzás az 1.4571-es fémén szinte nem okozott változást, míg az 1.4841-es SAM réteg besugárzás hatására enyhe durvulás figyelhető meg. Ezt további kísérletekkel (korróziós) kívánom tisztázni.

4.1.6. Korróziós kísérletek követése ICP-OES- módszerrel

Mivel a rozsdamentes acélok a lyukkorrózióra érzékenyek, a korróziós kísérleteket ezen esetekben is az ebből a szempontból veszélyes NaCl oldatban végeztem.

A réteg nélküli és az önszervződött rétegekkel bevont, részben utókezelt (γ -besugárzott) fémmintákat 3%-os NaCl oldat hatásának tettem ki és a vizes elektrolit oldat fémion tartalmát vizsgáltam a nagyon érzékeny ICP-OES módszerrel. A kísérletek eredményét a 12.,13., 14., 15., 16. táblázatokban foglaltam össze.

Egyértelmű, hogy a 1.0330-as fém esetében az ötvöző anyagok hiánya nagymértékű vasoldódást eredményez már **1 nap alatt!!** NaCl-os oldatban, szobahőmérsékleten. Ezt támasztották alá a felszíni morfológiákról készült AFM felvételek is.

12.Táblázat: Az 1.0330-as fémből önmagában, különböző körülmények között $5 \times 10^{-3} M$ undecenil-foszfonosav oldatban 23 illetve 35 °C-on készült SAM réteggel borított, illetve a SAM réteget γ -besugárással módosított felszín esetében 3%-os NaCl oldatban 1 nap alatt kioldódott fémionok koncentrációja

| | Tömbi összetevők [%] | | | | |
|---|----------------------|--------|--------|-------|--------|
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.0330 | 99,06 | 0,04 | - | 0,80 | 0,10 |
| A NaCl oldat fémion koncentrációi 1 nap után [mg/L] | | | | | |
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.0330 +NaCl | 55.29 | < k.h. | < k.h. | 0.161 | < k.h. |
| (1.0330 + 4h SAM) + NaCl | 47.02 | < k.h. | < k.h. | 0.128 | < k.h. |
| (1.0330 +24h SAM)+NaCl | 34.48 | < k.h. | < k.h. | 0,106 | < k.h. |
| (1.0330 +1h SAM (35°C)+ NaCl | 32.96 | < k.h. | < k.h. | 0.078 | < k.h. |
| (1.0330 +3h SAM 35°C) + NaCl | 27.76 | < k.h. | < k.h. | 0.056 | < k.h. |
| γ (1.0330 +24h SAM) + NaCl | 21,50 | < k.h. | 0,013 | 0.089 | <k.h. |

Az 1.0330-as minták ICP-OES vizsgálati eredményeinek összehasonlításánál megállapítottam:

A SAM rétegeképzés idejének hatása (23 °C):

Rövid, ideig (4 óra) tartó, szobahőmérsékleten (23°C) végrehajtott önszerveződés nem hoz létre homogén, a felszínt teljesen beborító réteget, amit a vasoldódás csak enyhe mértékű visszaszorítása jelez.

Hosszabb, 24 órás filmképződés esetében a vaskioldódás, azonos kísérleti körülmények között, lényegesen kevesebb.

A SAM rétegeképzés idejének hatása magasabb hőfokon (35 °C):

Amennyiben a rétegekészítést emelt hőmérsékleten (35°C) hajtjuk végre, már egy óra alatt is jelentős felszíntakarást érünk el, a réteg nagymértékben akadályozza a vasoldódást. Ezt a hatást fokozhatjuk, ha az emelt hőmérsékleten hosszabb időt hagyunk a réteg kialakulására.

Az önszerveződött réteg γ -besugárzásának hatása

Lényeges vasoldódás visszaszorulást eredményezett a gamma-besugárzás, igazolva, hogy ennek hatására a felszínen egy tömör nanoréteg alakul ki.

13.Táblázat: Az 1.4541-es rozsdamentes acél, a 24 órás SAM réteggel fedett illetve annak γ -sugárzással utókezelt mintáiból 3%-os NaCl oldatban kioldódott fémionok koncentrációja

| | Tömbi összetevők [%] | | | | |
|--|----------------------|-------|-------|-------|------|
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.4541 | 67.50 | 18.50 | 12.00 | 0,80 | 0,10 |
| A NaCl oldat fémion koncentrációi 5 nap után [mg/L] | | | | | |
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.4541 +NaCl | 0.899 | 0.086 | 0.163 | 0.024 | - |
| 1.4541 + 24ó SAM+NaCl | 0.094 | 0.009 | 0.023 | 0.002 | - |
| γ (1.4541 + 24ó SAM)+NaCl | 0.003 | 0.008 | 0.001 | 0.001 | - |

Ezen rozsdamentes acél esetében megállapítottam, hogy már az önszerveződött réteg is egy nagyságrendnyi vaskioldódás-csökkenést eredményezett, a besugárzás ezt az értéket háromszázszorosra csökkentette. A rétegek és azok utókezelésének hatása a Cr, Ni és Mn koncentráció-csökkenésben is megfigyelhető.

14.Táblázat: Az 1.4571-es rozsdamentes acél, a 24 órás SAM réteggel fedett illetve annak γ -sugárzással utókezelt mintáiból 3%-os NaCl oldatban kioldódott fémionok koncentrációja

| | Tömbi összetevők [%] | | | | |
|--|----------------------|--------|-------|-------|------|
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.4571 | 69.67 | 16.9 | 10.50 | 0.89 | 2.04 |
| A NaCl oldat fémion koncentrációi 5 nap után [mg/L] | | | | | |
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.4571 +NaCl | 0.113 | 0.005 | 0.021 | 0.003 | - |
| 1.4571 + 24ó SAM+NaCl | 0.01 | < k.h. | 0.017 | 0.001 | - |
| γ (1.4571 + 24ó SAM)+NaCl | 0.004 | < k.h. | 0,005 | 0,001 | - |

Ezen rozsdamentes acél összetételnél hasonlót tapasztaltam: a vaskioldódást a SAM réteg majd tizedére csökkentette és a besugárzás lényegesen megnövelte a korrózió visszaszorítását, azaz a fémkioldódást, amit nemcsak a vas esetében figyelhetünk meg.

15.Táblázat: Az 1.4841-es rozsdamentes acél, a 24 órás SAM réteggel fedett illetve annak γ -sugárzással utókezelt mintáiból 3%-os NaCl oldatban kioldódott fémionok koncentrációja

| | Tömbi összetevők [%] | | | | |
|--|----------------------|--------|-------|-------|--------|
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.4841 | 54,99 | 24.1 | 19.09 | 1.45 | 0.37 |
| A NaCl oldat fémion koncentrációi 5 nap után [mg/L] | | | | | |
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo |
| 1.4841 +NaCl | 0.048 | < k.h. | 0.011 | 0.004 | < k.h. |
| 1.4841 + 24ó SAM+NaCl | 0.003 | < k.h. | 0.005 | 0.003 | < k.h. |
| γ (1.4841 + 24ó SAM)+NaCl | 0,001 | < k.h. | 0,002 | 0,002 | < k.h. |

Mint látható, ezen fémösszetétel esetében az eleve jelenlévő passzív réteg már önmagában is enyhén visszaszorítja a vasoldódást. A fémoldódás-hatást a SAM réteg illetve annak besugárzott formában való jelenléte nagymértékben gátolja, más szóval a felszínen a SAM már homogén réteget hozott létre, amit besugárzással tovább lehetett tömöríteni. Erre magyarázatot adott az infravörös vizsgálat, miszerint a felszíni kettőskötések polimerizációjával egy fémfelszín lezáró réteg jött létre, ami meggátolja a korrozív kloridionoknak (és az oldott oxigénnek) a fémhez jutását.

A korróziós kísérletek értékelését a választott fémek típusának magyarázatával kezdem: három közülük ausztenites (1.4541, 1.4571, 1.4841), amelyek a kloridionokkal szemben kevésbé ellenállóak, érzékenyek a kloridion által indukált lyukkorrózióra. Az összetétel szempontjából egyértelműen fontos a Cr jelenléte a rozsdamentes acélban a felszínen kialakuló passzív réteg miatt, amely a korrózióállóságot biztosítja. Természetesen más ötvöző elemek jelenléte is szükséges a felületi passzív réteg kialakításában (Ni, Mo, Mn stb.).

Amikor az acél levegővel, vagy oxidáló környezettel érintkezik, a fém felületén kialakuló passzív filmet főként Cr_2O_3 és mellette más oxidok teszik ki, amelyek a korrózió elleni ellenállásban segítenek. A Cr_2O_3 és a Fe_2O_3 aránya a felszínen nagymértékben függ az ötvözetet alkotó elemek összetételétől, de minden esetben a Cr_2O_3 jelenléte dominál.

Amikor egy rozsdamentes acél nátrium- és kloridion tartalmú oldattal kerül kapcsolatba, elsősorban a Cr_2O_3 passzív filmben való jelenléte segít megvédeni a felszínt a fémoldódástól. Nagyobb kloridion koncentráció vagy magasabb hőmérséklet esetében a kloridion megtámadja a passzív réteget, azt destabilizálja, ami lyukkorrózióhoz, a fém speciális oldódásához vezet. A kloridos közeggel érintkező acélok esetében a passzív réteg nátriumionokat, kloridionokat és más, az ötvözetet alkotó ionokat (Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), valamint vízmolekulákat tartalmaz. Mindezek koncentrációját meghatározza a fém tömbi összetétele és a korrozív környezet.

A 12, 13, 14 és 15. táblázat adatai jól mutatják a Cr elsődleges szerepét a kloridion jelentésben kialakuló lyukkorrózióval szemben. Az egyértelmű, hogy ezen ötvöző elem (és más ötvöző elemek) hiánya esetében a kloridion nagyfokú fémoldódáshoz, korrózióhoz vezet (12. táblázat). Ha azonban Cr és emellett Ni, Mo vagy Mn is megtalálható a tömbi fázisban, akkor a fémoldódás (elsősorban a vaskioldódás) nagymértékben visszaszorul.

Az ötvöző elemek meglétéén túl, ha a fémfelszínt nanoréteggel fedjük, a fémoldódást tizedére tudjuk csökkenteni. Ezt a kedvező hatást tovább növeltük a SAM réteg gamma-besugárzásával, amely a szerves réteg hidrofób láncában lévő kettőskötés polimerizációjának elősegítésével a réteget szinte teljesen fedővé változtatta, ezzel megakadályozta a kloridionok fémfelszínhez jutását és lyukkorrózió kialakulását.

Mindezek a számértékek jól támasztják alá az AFM 2D-s és 3D- felvételein, valamint a metszeti képeken bemutatottakat.

4.1.7. A PREN értékek és a fémkioldódás összefüggése

A kísérletek során alkalmazott ötvözetek egyik jellemzője a lyukkorrózióra való hajlam, amelyet az ötvöző elemek aránya befolyásol. Ezt a típusú korróziót elsősorban kloridionok jelenléte váltja ki.

Az általam alkalmazott rozsdamentes acél ötvözetek lyukkorrózió érzékenységét a pitting rezisztencia ekvivalens értékekkel (Pitting Resistance Equivalent Number, PREN) tudjuk jellemezni, amit nagymértékben befolyásolnak az ötvöző anyagok. Általában minél nagyobb ez az érték, annál ellenállóbb a vasötvözet a lyukkorrózióval szemben.

A számszerű PREN érték kiszámításához általában használt képlet a következő:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \quad (3)$$

Figyelembe véve a négyféle ötvözet összetételét a PREN értékeket az alábbiak alapján számítottam ki:

1.0330: PREN=0,04+3,3x 0,1+16x0,004=0,434

1.4541: PREN=18,5

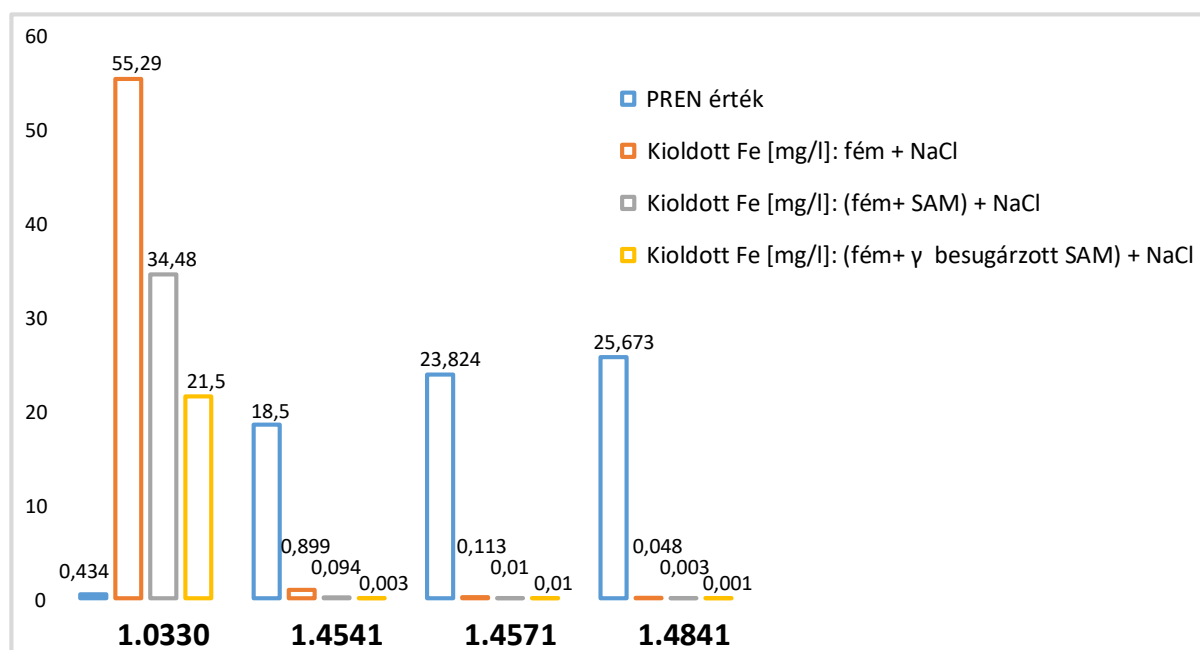
1.4571: PREN=16,9+3,3x2,04 +16x0,012=23,824

1.4841: PREN=24,1+3,3x0,37 +16x 0,022=25,673

Az egyes fémek PREN értékei és a különböző esetekben (fém önmagában + NaCl, fém+ SAM réteg+ NaCl, fém+ γ -besugárzott SAM réteg + NaCl) mért fémkioldódás összefüggését foglalja össze a 16. táblázat és a 32. ábra.

16. táblázat A vizsgált fémek összetétele és PREN értékei

| minta | Tömbi fémtartalom [%] | | | | | |
|-------------------------|-----------------------|------|-------|------|------|--------|
| | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo | PREN |
| 1.0330(N=0,004%) | fő alkotó | 0,04 | - | 0,8 | 0,1 | 0,434 |
| 1.4541 (N=0%) | fő alkotó | 18,5 | 12,00 | 2,00 | - | 18,5 |
| 1.4571(N=0,012%) | fő alkotó | 16,9 | 10,50 | 0,89 | 2,04 | 23,824 |
| 1.4841(N=0,022%) | fő alkotó | 24,1 | 19,09 | 1,45 | 0,37 | 25,673 |

32. ábra A vizsgált fémek PREN értékei és a különböző esetekben (fém önmagában + NaCl, fém+ SAM réteg+ NaCl, fém+ γ -besugárzott SAM réteg + NaCl) mért fémkioldódás

Egyértelmű, hogy a legnagyobb Cr tartalmú 1.4841-es ötvözet képes leginkább ellenállni a kloridionok támadásának, vagyis a passzív réteg ebben az esetben a legstabilabb. Az is világos, hogy a 1.0330-as fémminta a legkevésbé tudja megakadályozni a lyukkorróziót, hiszen a vas kioldódását nem gátolja a felszíni, elsősorban Cr₂O₃ oxidréteg jelenléte. Ezeket az értékeket AFM felvételek metszeti képei és a durvasági tényezők is egyértelműen alátámasztják.

Összefoglalás

Munkám bemutatta, hogyan lehet egy kettős kötést tartalmazó alkenil foszfonsavból hatékony önszerveződött réteget létrehozni különböző összetételű fémek felszínén. Megmutattam a rétegekészítést befolyásoló tényezőket és azt, hogyan lehet a már elkészült, jó fedőhatással rendelkező nanoréteget is még tömörebbé alakítani utókezelésekkel, mint amikor hőhatással és γ -sugárzással alakítottam a felszínt. A rétegekészítés folyamatát különböző módszerekkel követtem:

Infravörös spektroszkópiával a metilén csoportok vegyérték rezgései alapján bizonyítottam, hogy az önszerveződött rétegben a molekulák rendezettek. Bizonyítottam a foszfono fejcsoport és az oxidált fémfelület közötti erőteljes kölcsönhatás létezését és a hidrofób láncok közötti kölcsönhatást, amely az utó-hőkezelésre erősödött. A nanorétegek γ -besugárzás- okozta változását az infravörös spektrumok egyértelműen láthatóvá tették, igazolva, hogy ebben az esetben a fémfelszínhez a foszfono csoport intenzívebben kötődik, az amfifil molekula láncvégi kettőskötése eltűnik, jelezve a réteg polimerizálódását (ez igazolja és indokolja az utókezelt nanoréteg nagyobb izoláló képességét); infravörös spektrumokkal mutattam meg, hogy ez a hatás csak inert atmoszférával történt besugárzás esetében jön létre.

Nedvesedés-vizsgálattal határoztam meg a peremszög értékek alakulását, megállapítva, hogy a fémösszetételtől függetlenül hosszabb idő kedvez a rendezettebb réteg-kialakulásának; ugyanakkor egyértelművé vált a fémek összetételének, valamint a nanorétegek utókezelésének hatása a nedvesedésre.

A fémfelszín változását a rétegek jelenlétében 2D-s és 3D-s AFM felvételekkel, valamint metszeti analízissel mutattam be, egyben összefoglaltam a felszínt jellemző durvasági tényezők változását a rétegek jelenlétében. Bizonyítottam, hogy az általam kialakított önszerveződött rétegek felszíntakarása időfüggő, de túl hosszú (48 óra) idő alatt nemcsak monoréteg képződik. Ez látható az AFM felvételeken és ezt támasztják alá a lecsökkent peremszög értékek is.

A tömör, jól szerveződött réteg jelenléte fontos a lyukkorrózió gátlás szempontjából, hiszen ezek tudják megakadályozni, hogy agresszív ionok jussanak a fémfelszínhez, így nagymértékben visszaszorítva a fémoldódással járó korróziót. Korróziós kísérletekkel bemutattam a nanorétegek izoláló, korróziót gátló képességét:

- a) egyrészt AFM morfológiai és metszeti felvételeivel jellemeztem a fémfelszín (önmagában és nanorétegekkel fedve) változását kloridionok jelenlétében; durvasági számértékekkel egyértelműen kimutattam a fémek összetételétől függő fémfelszín változást, jellemeztem a felszín feldurvulását a tiszta fémeken, a nanoréteggel fedett fémek esetében lényegesen csökkentek ezek az értékek, bizonyítva a rétegek korróziógátló hatását.
- b) Egy fémion koncentrációra nagyon érzékeny technikával, az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával a korróziós fémoldódást követve megmutattam, hogy az 1.0330 vizsgált fém már egy nap alatt komoly korróziós károsodást szenved. Ezen a nanoréteg jelenléte jelentősen javított. A másik három rozsdamentes acélnál, amelyek a lyukkorrózióra érzékenyek, az alapfémek NaCl oldatban még öt nap után sem mutatnak látható korróziót (szemben az 1.0330-s fémmel), de mérhető itt is a vaskioldódás, amit a rétegek jelenléte nagymértékben lecsökkent. A korrózió gátlásának mértéke függ a nanoréteg készítés idejétől és annak utókezelésétől, valamint az alapfém felszínének oxid összetételétől, bizonyítva a Cr_2O_3 felszíni koncentrációjának pozitív hatását.
- c) Összefüggést találtam a fémek lyukkorrózióját jellemző PREN (lyukkorrózió ellenállás ekvivalens érték) és a nanorétegek hatása között: az ismert, hogy nagyobb PREN érték nagyobb ellenállást jelent a lyukkorrózióval szemben; a nagy PREN értékű vizsgált fémeken a rétegek nagymértékben lecsökkentették a fémkioldódást. A rétegek hatékonyságát lényegesen fokozta a γ -besugárzás hatására bekövetkező nanoréteg fedőképességének növekedése.

Új tudományos eredmények: a doktori értekezés tézisei

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, 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, hidrofobicitását, 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); ultraibolya 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 (4 ó, 24 ó) függő antikorróziós viselkedést mind 3D, mind metszeti ábrákon. Bemutattam a réteg nélküli ötvöztelen 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 fémfelszínek 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 fémkioldódás-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>

New scientific results: thesis statements of the doctoral dissertation

1. In my work, I demonstrated that undecenyl phosphonic acid forms a self-assembled layer on the surface of the examined 1.0330, 1.4541, 1.4571, and 1.4841 steels (their composition is shown in the table below).

| Metal | Fe% | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cr% | Ni% | Mo% | Ti% | N% |
|--------|---------|-------|------|------|-------|--------|------|-------|------|-------|-------|
| 1.0330 | balance | 0.42 | 0.4 | 0.8 | 0.045 | - | 0.04 | - | 0.1 | - | - |
| 1.4541 | balance | 0.08 | 1.00 | 2.00 | 0.045 | 0.015 | 18.5 | 12.00 | - | 0.7 | - |
| 1.4571 | balance | 0.029 | 0.44 | 0.89 | 0.034 | <.001 | 16.9 | 10.50 | 2.04 | 0.31 | 0.012 |
| 1.4841 | balance | 0.048 | 1.63 | 1.45 | 0.025 | 0.0010 | 24.1 | 19.09 | 0.37 | 0.022 | 0.022 |

The formation of the layer and the properties of the metals coated with the nanofilm (hydrophobicity, surface visualization with AFM) can be influenced by increasing the duration (4h, 12h, 48h) and temperature (25°C, 35°C) of layer formation: a well-covering, insulating layer forms over a more extended period (24h); increasing the temperature of layer formation allows for reducing the formation time of a better insulating nanolayer. The coverage, hydrophobicity, and density of the nanolayer can be significantly increased by post-treatment with heat or radiation [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. Using various measurement techniques (contact angle measurement, ellipsometry, corrosion experiments in NaCl solution, surface morphology measurement with AFM, roughness parameters), I demonstrated that the composition of the metals used (1.0330, 1.4541, 1.4571, and 1.4841 steels) and their surface properties significantly influence layer formation and the properties of the formed layer: on the almost alloy-free 1.0330 sample, the self-assembled layer is unable to completely protect the metal from the deteriorating effects of the aggressive medium (in our case, sodium chloride solution causing pitting corrosion); the presence of alloying metals (Cr, Ni, Mo, Mn) in different concentrations in stainless steels (primarily chromium oxide) helps

improve the quality of self-assembled layers. I demonstrated this not only with contact angle values characteristic of water-repellent properties but also with ex-situ ellipsometric measurements that allowed determining the thickness of the nanolayer. [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. The molecular structure of crystalline and self-assembled undecenyl phosphonic acid layers was examined using Fourier-transform infrared spectroscopy, and I found that spectra differ between crystalline form and self-assembled layers formed on different compositions (1.0330, 1.4541, 1.4571, and 1.4841) steel surfaces within 24 hours. This demonstrated that the head group and hydrophobic side chain change undecenyl phosphonic acid molecule binding. The binding through metal oxide became clear at head group binding. I showed that gamma irradiation causes structural changes in already formed self-assembled layers, confirming that double bonds at the amphiphilic molecule hydrophobic chain end polymerize. This assumption was confirmed with additional experiments (contact angle measurement, corrosion resistance examination of irradiated layer, surface morphology visualization with AFM) [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. I showed the corrosion-inhibiting effect determined by the production conditions of self-assembled undecenyl phosphonic acid nanolayers: a homogeneous, well-organized layer does not form within a shorter time (4h) compared to a longer time (24h), showing surface homogeneity that significantly inhibits corrosion. I could increase the anticorrosion efficiency of self-assembled layers formed within 24 hours by post-treatments: heating at 50°C for 5 hours (this facilitates the removal of water molecules formed during head group binding as well as residual solvent molecules, thus increasing layer compactness); ultraviolet irradiation ($\lambda = 254\text{nm}$ for 60 minutes; this post-treatment facilitates the polymerization of unsaturated bonds, making the nanolayer denser); gamma irradiation (in inert and oxygen-containing atmosphere, using Co60 gamma source, absorbed dose: 20kGy): infrared spectra clearly confirmed the absence of previously existing double bonds in the layer and concurrent polymerization, resulting in an additional protective layer function on the metal

surface, multiplying the anticorrosion effect. [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) Using atomic force microscopy examination, I confirmed the active participation of layers in corrosion inhibition by examining the surface morphology formed due to corrosion on four examined metal surfaces (1.0330, 1.4541, 1.4571, and 1.4841 steels). I demonstrated anticorrosion behavior depending on metal composition and layer formation time (4h, 24h) in both 3D and cross-sectional images. I showed extremely serious corrosion dissolution in alloy-free steel without a layer in 3% NaCl solution, which was slightly reduced by the self-assembled layer formed within a shorter time (4h) but significantly reduced by the nanofilm formed within a longer time (24h). The presence of alloying metals in base metals showed much less metal dissolution due to corrosion, which was significantly improved by the presence of nanofilms. These findings were supported by contact angle measurements and surface roughness factors provided by AFM technique, which supported reduced corrosion processes in the presence of nanolayers, significantly reducing roughness values of metal surfaces. [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; 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) Using a highly sensitive analytical method, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, I quantified and confirmed the effective corrosion inhibiting effect of nanolayers by measuring the concentration of metal ions (primarily iron) dissolved in the corrosive 3% NaCl solution. This technique allowed for the numerical characterization of the effectiveness of layers in corrosion inhibition, demonstrating the significance of post-treatment: both the nanolayers themselves and after post-

treatment significantly reduced the dissolution of metal ions (primarily iron). I characterized the susceptibility of steels to pitting corrosion using the previously introduced PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) values, comparing the behavior of base metals and metals with nanolayers in terms of PREN. The numerical values clearly showed that the isolating effect of layers is more significant for base metals with higher PREN values, significantly more effectively reducing the pitting corrosion of alloys with higher alloying element content. Additionally, I demonstrated the metal dissolution-reducing effect explained by the presence of a denser nanolayer achieved through gamma irradiation post-treatment of the self-assembled layer. [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 dolgozat témájához közvetlenül kapcsolódó publikációk

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>

Egyéb tudományos publikációk

T. I, B. M, and P. É K, “Coating stress analysis under temperature increase for diamond and silicon CVD coatings,” JOURNAL OF PHYSICS-CONFERENCE SERIES, vol. 2024, no. 2714, 2024.

П. Э.К., Г. И.Г., and Т. Ю., “Антикоррозионная активность амфифила фосфоновой кислоты в самоорганизующемся молекулярном слое.” pp. 13–28, 2024.

A. Gergely, É. Pfeifer, I. Bertóti, T. Török, and E. Kálmán, “Corrigendum to ‘ Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole’ [Corrosion Science 53 (2011) 3486-3499],” CORROSION SCIENCE, vol. 66, p. 404, 2013.

A. Gergely, Z. Pászti, I. Bertóti, T. Török, É. Pfeifer, and E. Kálmán, “Novel zinc-rich epoxy paint coatings with hydrated alumina and carbon nanotubes supported polypyrrole for corrosion protection of low carbon steel Part I: Inhibitor particles and their dispersions,” MATERIALS AND CORROSION, vol. 64, pp. 1082–1090, 2013.

A. Gergely, I. Bertóti, T. Török, É. Pfeifer, and E. Kálmán, “Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles,” PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, vol. 76, no. 1, pp. 17–32, 2013.

A. Gergely, I. Bertóti, Z. Pászti, P. É. Kocsisné, and T. Török, “Eltérő szerkezetű polipirrollal módosított nano-méretű alumínium-oxid monohidrát inhibitor szemcsével bekevert cink-dús hibrid festékalapozók vizsgálata,” KORRÓZIÓS FIGYELŐ, vol. 52, no. 2, pp. 27–45, 2012.

A. Gergely, I. Bertóti, Z. Pászti, P. É. Kocsisné, and T. Török, “Polipirrollal módosított nanoméretű alumínium-oxidtartalmú cinkdús hibrid festé kalapozók előállítás és vizsgálata,” KORRÓZIÓS FIGYELŐ, vol. 52, no. 2, pp. 27–45, 2012.

A. Gergely, É. Pfeifer, I. Bertóti, T. Török, and E. Kálmán, “Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole,” CORROSION SCIENCE, vol. 53, no. 11, pp. 3486–3499, 2011.

J. Telegdi, T. Szabó, F. Al-Taher, É. **Pfeifer**, E. Kuzmann, and A. Vértes, “Coatings against corrosion and microbial adhesion,” *MATERIALS AND CORROSION*, vol. 61, no. 12, pp. 1000–1007, 2010.

T. Holczbauer, C. Németh, É. **Pfeifer**, J. Mink, A. Kerényi, G. Keglevich, and M. Czugler, “Molecular association in the dichloridobis(2-methoxydibenzo[c,e]-[1,2]oxaphosphorine-P)platinum(II):trichloromethane 1:1 solvate,” in 25th European Crystallographic Meeting, ECM 25, 2009, pp. s259–s259.

E. Kálmán, J. Mihály, and É. **Pfeifer**, “Raman-spektroszkópia,” in *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, 2009, pp. 217–221.

T. Koranyi, A. Coumans, E. Hensen, R. Ryoo, H. Kim, E. **Pfeifer**, and Z. Kasztovszky, “The influence of metal loading and activation on mesoporous materials supported nickel phosphide hydrotreating catalysts,” *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL*, vol. 365, no. 1, pp. 48–54, 2009.

A. Pilbáth, I. Bertóti, É. **Pfeifer**, J. Mink, L. Nyikos, and E. Kálmán, “Formation and characterization of 1,5-diphosphono-pentane films on polycrystalline zinc substrates,” *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*, vol. 203, no. 9, pp. 1182–1192, 2009.

J. Telegdi, L. Románszki, F. Al-Taher, E. **Pfeifer**, and E. Kálmán, “Nanolayers against microbial adhesion,” in 17th International Corrosion Congress 2008: Corrosion Control in the Service of Society, vol. 4, 2009, pp. 2631–2639.

T. Korányi, R. Ryoo, H. Kim, E. Hensen, É. **Pfeifer**, Á. Szegedi, and M. Mihályi, “Effective mild activation of SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating,” in *Proceedings of the 14th International Congress on Catalysis: catalysis at the pivotal technology for the future society*, 2008, pp. 1–2.

Függelék

A DFT-számítások eredménye és az infravörös, távoli infravörös és Raman spektrumok hozzárendelése a szilárd undecenil-foszfonosav [$H_2C=CH-(CH_2)_9 PO(OH)_2$] molekula esetében

| | DFT számolás | Infravörös ^{b,c} , távoli-infravörös (cm ⁻¹) | Raman ^{b,c} (cm ⁻¹) | Rezgéstípus ^d |
|-----|--------------------------|---|--|--|
| 1. | 3022.7 (2663, 729, 0.15) | 2980 (13) sh | nem jelenik meg | $\nu_s OH$, erős hidrogén kötésben |
| 2. | 3001.4 (505, 120, 0.74) | 2810 (13) sh | nem jelenik meg | $\nu_a OH$ |
| 3. | 3071.3 (29, 154, 0.63) | 3078 (2) | 3081 (9) | $\nu_a = CH_2$ |
| 4. | 2993.2 (7, 77, 0.15) | 2998 (2) | 2997 (38) | $\nu_s = CH_2$ |
| 5. | 2980.9 (48, 71, 0.58) | 2998 (3) | 2980 (15) sh | $\nu = CH + \nu_a = CH_2$ |
| 6. | 2958.2 (52, 35, 0.74) | 2960 (5) | 2965 vvw, b | $\nu_a CH_2$ (1, 8) ^e ip ^f |
| 7. | 83943.8 (54, 148, 0.75) | 2944 (6) sh | 2939 (37) | $\nu_a CH_2$ (1, 2, 3) ip |
| 8. | 2925.0 (219, 28, 0.44) | 2926 (33) sh | 2923 vw, sh | $\nu_a CH_2$ (6, 7, 8, 9) oop |
| 9. | 2918.2 (144.9, 0.52) | 2918 (100) | | $\nu_a CH_2$ (3, 4, 5, 6) oop |
| 10. | 2915.2 (0.05) | 2909 vw, sh | 2909 (65) | $\nu_s CH_2$ (1, 2) oop |
| 11. | 2910.6 (3.117, 0.66) | 2909 vw, sh | | $\nu_a CH_2$ (2, 3, 4, 6, 7, 8) oop |
| 12. | 2906.6 (31, 377, 0.05) | | 2909 (65) | $\nu_s CH_2$ (1, 2) ip |
| 13. | 2905.9 (6, 12, 0.35) | | | $\nu_a CH_2$ (3, 5, 6, 8, 9) oop |
| 14. | 2905.3 (4, 238, 0.75) | | | $\nu_a CH_2$ (2, 3, 4, 5, 6) oop |
| 15. | 2903.0 (5, 3, 0.75) | | | $\nu_a CH_2$ (3, 4, 5, 7, 8) oop |
| 16. | 2902.9 (6, 709, 0.75) | | | $\nu_a CH_2$ (4, 5, 6, 7) oop |
| 17. | 2900.6 (309, 76, 0.59) | 2895 (30) sh | | $\nu_s CH_2$ (5, 6, 7, 8) oop |
| 18. | 2898.3 (79, 93, 0.08) | 2889 (25) sh | | $\nu_s CH_2$ (3, 4, 5, 8) oop |
| 19. | 2884.6 (10, 71, 0.06) | | | $\nu_s CH_2$ (3, 4, 5, 6, 7, 8) ip |
| 20. | 2882.1 (5, 1268, 0.05) | | 2881 (100) | $\nu_s CH_2$ (3, 4, 7, 8) ip |
| 21. | 2880.3 (14, 221, 0.53) | 2882 (10) sh | | $\nu_s CH_2$ (9) |
| 22. | 2848.6 (1, 111, 0.05) | | 2848 (74) | $\nu_s CH_2$ (4, 5, 6, 7, 8) ip |

| | DFT számolás | Infravörös ^{b,c} , távoli-infravörös (cm ⁻¹) | Raman ^{b,c} (cm ⁻¹) | Rezgéstípus ^d |
|-----|-------------------------|---|--|--|
| 23. | 2848.0 (2.24, 0.29) | 2848 (50) | | $\nu_s\text{CH}_2$ (4, 6, 7, 9) oop |
| 24. | 1640.1 (34, 557, 0.09) | 1642 (11) | 1642 (30) | $\nu\text{C}=\text{C} + \beta=\text{CH}_2 + \beta=\text{CH}$ |
| 25. | 1468.3 (31, 0.3, 0.46) | 1470 (15) | 1465 (16) | δCH_2 (collective) ip |
| 26. | 1463.9 (0.3, 0.3, 0.75) | | | δCH_2 (collective) ip |
| 27. | 1456.8 (5, 2, 0.48) | 1462 (17) | | δCH_2 (collective) ip |
| 28. | 1448.4 (0.3, 1, 0.74) | 1456 (9) sh | 1456 (19) | δCH_2 (2, 3, 4, 6, 7, 8, 9) ip |
| 29. | 1440.5 (2, 6, 0.51) | | | δCH_2 (3, 4, 6, 7) ip |
| 30. | 1434.8 (0.5, 8, 0.66) | | 1436 (5) | δCH_2 (3, 4, 6, 7) ip |
| 31. | 1432.0 (0.3, 67, 0.56) | 1440 (24) | 1440 (5) | δCH_2 (3, 4, 5, 6) ip |
| 32. | 1430.5 (3, 47, 0.61) | 1440 (23) overlap | 1440 (5) | δCH_2 (7, 8, 9) ip |
| 33. | 1408.6 (2, 40, 0.38) | 1404 (12) | 1401 (5) | $\delta=\text{CH}_2 + \delta=\text{CH}$, ip (9) + δCH_2 |
| 34. | 1403.1 (9, 18, 0.68) | | 1418 (13) | δCH_2 (1) |
| 35. | 1361.6 (0, 2, 0.74) | 1365 vvw | 1373 (1) | ωCH_2 (2, 3, 4, 5) ip |
| 36. | 1360.1 (0.1, 0.3, 0.75) | | | ωCH_2 (+2, -3, +4, +5, -6, +7, -8) |
| 37. | 1352.4 (1, 2, 0.22) | | | ωCH_2 (+2, -3, -4, +5, -6, -7, +8) |
| 38. | 1337.3 (3, 2, 0.70) | 1321 (2) | 1344 (1) | ωCH_2 (+1, -2, +4, -6, +8, -9) |
| 39. | 1315.4 (8, 2, 0.61) | 1313 (2) | 1329 (2) sh | ωCH_2 (+1, -2, -3, +5, +7, -9) |
| 40. | 1303.4 (0, 9, 0.74) | | | tCH ₂ (1, 2, 3, 4, 5) |
| 41. | 1298.6 (0.3, 1, 0.49) | | | tCH ₂ (3, 4, 6, 7) |
| 42. | 1296.6 (0.2, 5, 0.47) | | | tCH ₂ (5, 6, 7, 8, 9) |
| 43. | 1291.7 (1, 41, 0.62) | 1295 (3) sh | 1297 (27) | tCH ₂ (3, 4, 5, 6, 7) |
| 44. | 1289.3 (11, 39, 0.50) | 1295 (3) sh | 1297 (27) | $\beta=\text{CH} + \text{tCH}_2$ (7, 8, 9) |
| 45. | 1284.5 (12, 2, 0.41) | | | tCH ₂ (együttesen) |
| 46. | 1279.3 (6, 69, 0.46) | | 1286 (21) sh | tCH ₂ (7, 8, 9) + $\beta=\text{CH}$ |
| 47. | 1259.5 (8, 3, 0.34) | 1262 (8) | | tCH ₂ (együttesen) |
| 48. | 1252.1 (92, 4, 0.46) | 1252 (10) | 1260 (6) | ωCH_2 (együttesen) |
| 49. | 1237 (123, 2, 0.27) | 1232 (18) | 1232 (6) | $\beta_s\text{POH}$ (deformáció síkban) |
| 50. | 1228.4 (3, 7, 0.62) | | | tCH ₂ (együttesen) |
| 51. | 1214.3 (18, 0.4, 0.48) | 1220 (19) sh | 1221 vw, sh | ωCH_2 (+1, +2, +3, -5, -6, -7, -8, -9) |

| | DFT számolás | Infravörös ^{b,c} , távoli-infravörös (cm ⁻¹) | Raman ^{b,c} (cm ⁻¹) | Rezgéstípus ^d |
|-----|------------------------|---|--|--|
| 52. | 1203.2 (154, 1, 0.75) | 1303 (27) | 1204 (2) sh | β_a POH (aszimmetrikus síkban) |
| 53. | 1193.5 (2, 4, 0.75) | 1192 (27) sh | 1194 (1) sh | tCH ₂ (együttesen) |
| 54. | 1187.4 (2, 2, 0.66) | overlay with broad 1179 band | 1186 vvw | ω CH ₂ (együttesen) ip |
| 55. | 1160.6 (2, 10, 0.75) | overlay with broad 1179 band | 1161 vvw | ν CC + δ C=C-C + β =CH ₂ |
| 56. | 1106.2 (431, 50, 0.15) | 1179 (30) | 1176 (3) | ν P=O + β_s POH |
| 57. | 1078.7 (2, 50, 0.31) | 1064 (21) | 1062 (13) | ν_s CC együttesen a lánc mentén |
| 58. | 1069.3 (7, 5, 0.46) | 1050 (21) sh | 1051 (6) sh | tCH ₂ (1, 2, 3, 4) oop |
| 59. | 1038.8 (5, 8, 0.63) | 1045 (22) | 1040 (3) sh | tCH ₂ (3, 4, 5, 6, 7, 8) oop + ν CC + ρ =CH ₂ |
| 60. | 1037.7 (1, 21, 0.75) | | | ν_a CCC asym. str. (3, 4, 5) |
| 61. | 1035.2 (1, 0.5, 0.70) | | | ν_a CCC asym. str. (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) |
| 62. | 1026.9 (4, 12, 0.74) | 1024 (2) | 1026 (1) | ν_a CCC asym. str. (1, 2, 3, 7, 8, 9) |
| 63. | 1015.1 (15, 4, 0.64) | | | tCH ₂ (5, 6, 7, 8, 9) oop + tCH ₂ |
| 64. | 1012.1 (9, 3, 0.74) | 993 (44) | 994 (2) | t=CH ₂ + γ =CH |
| 65. | 1008.1 (7, 2, 0.43) | | | ν_a CCC (1, 2, 3, 7, 8, 9) |
| 66. | 987.2 (3, 2, 0.73) | 980 (34) sh | | tCH ₂ (együttesen) oop |
| 67. | 976.3 (3, 2, 0.72) | | | ν_a CCC + ν_s CCC (5, 6, 7) |
| 68. | 965.9 (0.3, 2, 0.37) | | | ν_s CCC (1, 2, 3) –(3, 4, 5) |
| 69. | 916.1 (61, 2, 0.75) | | | ρ CH ₂ + ω =CH ₂ |
| 70. | 910.4 (55, 13, 0.75) | 908 (46) | 908 (4) | ω =CH ₂ |
| 71. | 895.6 (7, 2, 0.15) | | 888 vw | ρ CH ₂ + ν C-C |
| 72. | 900.6 (457, 2, 0.73) | 932 (40) | 932 (4) | ν_a PO ₂ |
| 73. | 880.7 (317, 10, 0.06) | 908 (46) | 908 (4) | ν_s PO ₂ |
| 74. | 852.2 (51, 1, 0.61) | 861 vw | 863 (0.5) | ρ CH ₂ + tCH ₂ |
| 75. | 794.9 (98, 1, 0.26) | 809 (10) sh | | ρ CH ₂ , collective + γ_s POH |
| 76. | 795.2 (168, 1, 0.14) | 779 (29) | 786 (16) | γ_s POH |

| | DFT számolás | Infravörös ^{b,c} , távoli-infravörös (cm ⁻¹) | Raman ^{b,c} (cm ⁻¹) | Rezgéstípus ^d |
|------|------------------------|---|--|--|
| 77. | 692.1 (108, 0.1, 0.62) | 718 (20) | 724 (2) | γ_a POH |
| 78. | 746.7 (7, 0.4, 0.51) | 753 (4) | 754 vw | ρ CH ₂ + tCH ₂ + γ_a POH |
| 79. | 751.1 (2, 35, 0.03) | 770 w, sh | 786 (16) | ν P-C + δ PO ₃ (PO ₂) |
| 80. | 723.3 (3, 0.3, 0.54) | 724 (15) sh | 724 (2) | ρ CH ₂ (együttesen) |
| 81. | 715.7 (8, 0, 0.32) | 718 (20) overtone | 711 (1) | ρ CH ₂ (4, 5, 6, 7, 8) |
| 82. | 713.0 (15, 0.3, 0.65) | | | ρ CH ₂ (1, 2, 3, 4) |
| 83. | 638.1 (20, 5, 0.26) | 638 (5) | 642 (2) b | ρ =CH ₂ + γ =CH + ρ CH ₂ |
| 84. | 526.1 (12, 4, 0.6) | | 524 (8) | δ_s PO ₃ + δ PCC |
| 85. | 491.4 (1, 1, 0.75) | 496 (6) | 503 (5) | δ CCC |
| 86. | 480.8 (35, 0.5, 0.75) | 485 (4) | | δ CCC |
| 87. | 413.4 (65, 4, 0.50) | 461 (13) | 476 (4) | δ C=C-C + δ CCC |
| 88. | 368.2 (27, 2, 0.75) | 396 (4) | 400 (8) | δ CCC + δ C=C-C |
| 89. | 312.0 (23, 2, 0.68) | 328 (2) | 329 (6) sh | δ_a PO ₃ + δ CCC |
| 90. | 302.3 (68, 2, 0.75) | 307 (4) | 309 vw, sh | tPO ₂ + ρ CH ₂ (1) |
| 91. | 253.2 (87, 1, 0.65) | 244 (3) sh | 241 (7) | ρ PO ₃ + δ CCC |
| 92. | 207.7 (4, 16, 0.25) | 201 (8) | 198 (11) sh | δ CCC + δ PCC |
| 93. | 204.0 (37, 1, 0.38) | 201 (8) | 192 (20) sh | Vinil torziós, τ (-HC=CH ₂) |
| 94. | | | | |
| 95. | 182.0 (8, 0, 0.75) | 176 (4) sh | 174 (43) sh | Torziós rezgések CH ₂ csoport, τ (CH ₂ -CH ₂) |
| 96. | 166.3 (1, 0.1, 0.72) | | 160 (50) | |
| 97. | 158.1 (2, 0.1, 0.66) | 153 (2) | 150 (42) sh | |
| 98. | 137.1 (0.5, 2, 0.33) | 139 (1) | 134 (9) sh | |
| 99. | 123.2 (1, 1, 0.14) | 124 (1) | | |
| 100. | 120.8 (0.5, 0.6, 0.48) | 124 (1) | | |
| 101. | 100.0 (1, 0.4, 0.67) | 104 (0.7) | | |
| 102. | 92.0 (1, 2, 0.74) | 92 vvw | 91 (1) | |
| 103. | 72.1 (0.8, 2, 0.75) | 72 (0.5) | 71 | |
| 104. | 65.0 (0.5, 2, 0.74) | | | |
| 105. | 53.4 (2, 0.5, 0.75) | | 52 (2) | CCCC torziós vázrezgések, τ (C-C-C-C) |
| 106. | 33.7 (0.6, 1.5, 0.75) | | | |
| 107. | 29.3 (1.3, 1, 0.78) | | | |
| 108. | 16.7 (0.5, 0.5, 0.75) | | | |

Jelölések: ^aZárójelben a számított infravörös intenzitás, a Raman-intenzitás és a depolarizációs arány.

Az infravörös intenzitások $\text{km}^*\text{mol}^{-1}$ -ben, a Raman-aktivitások pedig ($\text{Sr} \cdot \text{Å}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$) egységekben vannak megadva. A 3 hidrogénkötésű vízmolekulával rendelkező alaplakula 135 rezgési szabadsági fokot birtokol. A 3 H_2O molekula 9 belső rezgési módusát, valamint 9 translációs és 9 librációs módusa a táblázatból kimarad a $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9 \text{PO}(\text{OH})_2$ molekula 108 alaplakusának felsorolása mellett.

A skálázási tényezők a következők voltak: a 3200-1300 cm^{-1} tartományra 0,952; az 1300-900 cm^{-1} tartományra 0,973 és a 900-600 cm^{-1} tartományra 0,980. A 600 cm^{-1} alatti tartományban nem alkalmaztunk skálázási tényezőt.

^b A relatív kísérleti sávintenzitások zárójelben vannak. A 3000 cm^{-1} körüli legerősebb CH rezgési sávot 100 intenzitási egységnek vettük.

^c A sávokra és sávformákra használt rövidítések: w, gyenge; vw, nagyon gyenge; b, széles; sh, váll;

^d A hozzárendelésekhez a következő jelöléseket használtuk a különböző rezgési módokra: ν , vegyértékrezgés; δ , deformációs vagy ollózó; ω , bólogató; τ , torziós; ρ , kaszáló; β , síkbeli deformáció; γ , síkból kilépő deformáció.

^e A zárójelben lévő számok a rezgésben részt vevő metilénsoportok számát fejezik ki. A CH_2 -csoportok számozása a P-atomtól (1) indul és a vinilcsoportnál (9) végződik.

^f Az ip, in-phase, síkban, oop, out-of-phase, síkból kilépő és „együttesen” jelölések esetében minden CH_2 csoport részt vesz az adott rezgési módban.

Irodalomjegyzék

- [1] ‘EN 10020:2000 - Definition and classification of grades of steel’, iTeh Standards. Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/86c6f2ef-6278-437b-9cd0-e5f68f250e62/en-10020-2000>
- [2] A. Pramanik and A. K. Basak, *Stainless steel: microstructure, mechanical properties and methods of application*. New York: Nova Publisher’s, 2015.
- [3] ‘EN 10088-1:1995 - Stainless steels - Part 1: List of stainless steels’, iTeh Standards. Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/94bcf758-8d63-4862-aa30-8b75fc2044b1/en-10088-1-1995>
- [4] ‘Szabvány adatok’. Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://ugyintezes.mszt.hu/webaruhaz/szabvany-adatok?standard=129793>
- [5] ‘EN 10027-1:2016 - Designation systems for steels - Part 1: Steel names’, iTeh Standards. Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/8b108662-8742-45e3-a9ba-2f0534ac0ce7/en-10027-1-2016>
- [6] D. N. G. Krishna and J. Philip, ‘Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges’, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 12, p. 100332, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100332.
- [7] C. Dai, T. Zhao, C. Du, Z. Liu, and D. Zhang, ‘Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMox high-entropy alloys’, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 64–73, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.10.020.
- [8] H. Feng *et al.*, ‘Why CoCrFeMnNi HEA could not passivate in chloride solution? – A novel strategy to significantly improve corrosion resistance of CoCrFeMnNi HEA by N-alloying’, *Corros. Sci.*, vol. 204, p. 110396, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110396.
- [9] B. Lynch *et al.*, ‘Passivation-Induced Cr and Mo Enrichments of 316L Stainless Steel Surfaces and Effects of Controlled Pre-Oxidation’, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 14, p. 141509, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abc727.
- [10] D. Koury, A. L. Johnson, T. Ho, and J. W. Farley, ‘Analysis of bi-layer oxide on austenitic stainless steel, 316L, exposed to Lead–Bismuth Eutectic (LBE) by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)’, *J. Nucl. Mater.*, vol. 440, no. 1, pp. 28–33, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.093.
- [11] V. Maurice and P. Marcus, ‘Current developments of nanoscale insight into corrosion protection by passive oxide films’, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 156–167, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.cossms.2018.05.004.
- [12] V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, ‘X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces’, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 3, p. 909, Mar. 1998, doi: 10.1149/1.1838366.
- [13] A. B. Tahchieva, N. Llorca-Isern, and J.-M. Cabrera, ‘Duplex and Superduplex Stainless Steels: Microstructure and Property Evolution by Surface Modification Processes’, *Metals*, vol. 9, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2019, doi: 10.3390/met9030347.
- [14] J. R. Davis, *Stainless Steels*. ASM International, 1994.

- [15] R. A. Lula, *Stainless Steel*. American Society for Metals, 1986.
- [16] T.-H. Lee, E. Shin, C.-S. Oh, H.-Y. Ha, and S.-J. Kim, ‘Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels’, *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 3173–3186, May 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.01.056.
- [17] ‘worldstainless - Home of stainless steels’. Accessed: Mar. 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.worldstainless.org/>
- [18] ‘Legrand SGM – Créateur de traitements de surface depuis 1936’. Accessed: Mar. 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.legrand-sgm.fr/>
- [19] Prohászka J., *Bevezetés az anyagtudományba I*. Tankönyvkiadó. Accessed: May 27, 2024. [Online]. Available: https://mandadb.hu/tetel/383301/Bevezetes_az_anyagtudomanyba_I_reszlet
- [20] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017.
- [21] A. Shaban, G. Vastag, and J. Telegdi, ‘Chapter 2. Metal Corrosion and Its Inhibition Mechanisms: An Overview’, in *Corrosion Inhibitors: An Overview*, 2021st ed., vol. Chapter 2, Raymond Wilkerson © 2021 Nova Science Publishers, Inc. Copyright © 2021 by Nova Science Publishers, Inc. [Online]. Available: <https://doi.org/10.52305/PYBG4044>
- [22] ‘Forms of Corrosion – Corrosion’. Accessed: May 31, 2024. [Online]. Available: <https://public.ksc.nasa.gov/corrosion/forms-of-corrosion/>
- [23] Y. Tsutsumi, A. Nishikata, and T. Tsuru, ‘Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solution’, *Corros Sci*, vol. 49, pp. 1394–1407, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.016.
- [24] D. Wang and Gordon. P. Bierwagen, ‘Sol–gel coatings on metals for corrosion protection’, *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
- [25] M. Honarvar Nazari *et al.*, ‘Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances’, *Prog. Org. Coat.*, vol. 162, p. 106573, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106573.
- [26] Y. I. Kuznetsov, ‘Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates’, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 6, no. 4, 2017, doi: 10.17675/2305-6894-2017-6-4-3.
- [27] P. B. Raja *et al.*, ‘Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View’, *Chem. Eng. Commun.*, vol. 203, no. 9, pp. 1145–1156, Sep. 2016, doi: 10.1080/00986445.2016.1172485.
- [28] E. Kálmán, I. Felhősi, F. H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi, and G. Pálkás, ‘Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors’, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, Eds., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000, pp. 471–537. doi: 10.1002/9783527619306.ch9.
- [29] H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, and E. Stupnišek-Lisac, ‘Protective Properties of An Inhibitor Layer Formed on Copper in Neutral Chloride Solution’, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 545–550, May 2004, doi: 10.1023/B:JACH.0000021873.30314.eb.
- [30] J. Telegdi and J. Beczner, ‘N-substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. I. N-Hydroxymethyl amino acids’, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 3, no. 3, pp. 167–176, 2014, doi: 10.17675/2305-6894-2014-3-3-167-176.
- [31] J. Telegdi, ‘N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. Part II: N-carboxymethyl and phosphonomethyl amino acids’, *Int. J. Corros.*

- Scale Inhib.*, vol. 5, no. 2, pp. 183–189, Apr. 2016, doi: 10.17675/2305-6894-2016-5-2-7.
- [32] J. Telegdi, ‘N-Substituted amino acids as anticorrosion additives. Part III: N-Acyl amino acids’, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 5, no. 3, pp. 263–272, Aug. 2016, doi: 10.17675/2305-6894-2016-5-3-6.
- [33] J. Telegdi, ‘N-Substituted unusual amino acids as corrosion inhibitors. Part IV: N-Acyl derivatives of unnatural amino acids with double bond’, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 5, no. 4, pp. 360–366, Nov. 2016, doi: 10.17675/2305-6894-2016-5-4-6.
- [34] C. Monticelli, ‘Corrosion Inhibitors’, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018, pp. 164–171. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13443-2.
- [35] B. N. Popov, ‘Corrosion Inhibitors’, in *Corrosion Engineering*, Elsevier, 2015, pp. 581–597. doi: 10.1016/B978-0-444-62722-3.00014-8.
- [36] B. Franklin, W. Brownrigg, and null Farish, ‘XLIV. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish’, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 64, pp. 445–460, Jan. 1997, doi: 10.1098/rstl.1774.0044.
- [37] A. Pockels, ‘On the Spreading of Oil upon Water’, *Nature*, vol. 50, no. 1288, pp. 223–224, Jul. 1894, doi: 10.1038/050223a0.
- [38] I. Langmuir, ‘THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.1’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1848–1906, Sep. 1917, doi: 10.1021/ja02254a006.
- [39] K. B. Blodgett, ‘Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, Jun. 1935, doi: 10.1021/ja01309a011.
- [40] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman, ‘Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids’, *J. Colloid Sci.*, vol. 1, no. 6, pp. 513–538, Dec. 1946, doi: 10.1016/0095-8522(46)90059-1.
- [41] H. Kuhn, ‘Functionalized monolayer assembly manipulation’, *Thin Solid Films*, vol. 99, no. 1, pp. 1–16, Jan. 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90352-8.
- [42] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, ‘Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 13, pp. 4481–4483, Jun. 1983, doi: 10.1021/ja00351a063.
- [43] J.-M. Lehn, ‘Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization’, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, no. 8, pp. 4763–4768, Apr. 2002, doi: 10.1073/pnas.072065599.
- [44] A. Ulman, ‘Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers’, *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, Jan. 1996, doi: 10.1021/cr9502357.
- [45] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, and J. Liu, ‘Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications’, *Electroanalysis*, vol. 15, no. 2, pp. 81–96, Feb. 2003, doi: 10.1002/elan.200390017.
- [46] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, ‘Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology’, *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, Apr. 2005, doi: 10.1021/cr0300789.
- [47] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, and B. A. Grzybowski, ‘Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly’, *Small*, vol. 5, no. 14, pp. 1600–1630, Jul. 2009, doi: 10.1002/sml.200900358.
- [48] L. T. Nhiem, D. T. Y. Oanh, and N. H. Hieu, ‘Nanocoating toward anti-corrosion: A review’, *Vietnam J. Chem.*, vol. 61, no. 3, pp. 284–293, 2023, doi: 10.1002/vjch.202300025.

- [49] J. Thomas, 'Nano-materials for corrosion control', *Curr. Sci.*, vol. 92, pp. 51–55, Jan. 2007.
- [50] A. Rissanen *et al.*, 'Vapor-phase self-assembled monolayers for improved MEMS reliability', in *IEEE Sensors 2010 Conference, SENSORS 2010*, 2010, pp. 767–770. doi: 10.1109/ICSENS.2010.5690769.
- [51] Y. X. W. N., M. D., O. U. A., and W. R. R., 'Vapor-Phase Deposition and Electronic Characterization of 3-Aminopropyltriethoxysilane Self-Assembled Monolayers on Silicon Dioxide', *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 35, no. 25, pp. 8183–8190, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b03832.
- [52] Y. X. Zhuang *et al.*, 'Thermal stability of vapor phase deposited self-assembled monolayers for MEMS anti-stiction', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 16, no. 11, p. 2259, 2006, doi: 10.1088/0960-1317/16/11/002.
- [53] R. Zhao, P. Rupper, and S. Gaan, 'Recent Development in Phosphonic Acid-Based Organic Coatings on Aluminum', *Coatings*, vol. 7, no. 9, p. 133, Aug. 2017, doi: 10.3390/coatings7090133.
- [54] W. Zhao *et al.*, 'The nature of self-assembled octadecylphosphonic acid (ODPA) layers on copper substrates', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 581, pp. 816–825, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.07.058.
- [55] J. Telegdi, T. Rigó, É. Pfeifer, T. Keszthelyi, and E. Kálmán, 'Nanolayer Coatings', in *Colloids for Nano- and Biotechnology*, Z. D. Hórvölgyi and É. Kiss, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 77–86. doi: 10.1007/2882_2008_098.
- [56] T. Abohalkuma and J. Telegdi, 'Corrosion protection of carbon steel by special phosphonic acid nano-layers: Corrosion protection of carbon steel', *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 12, pp. 1382–1390, Dec. 2015, doi: 10.1002/maco.201508304.
- [57] J. Telegdi, T. Szabó, F. Al-Taher, É. Pfeifer, E. Kuzmann, and A. Vértes, 'Coatings against corrosion and microbial adhesion', *Mater. Corros.*, vol. 61, no. 12, pp. 1000–1007, 2010, doi: 10.1002/maco.201005797.
- [58] A. Raman and E. S. Gawalt, 'Self-Assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition', *Langmuir*, vol. 23, no. 5, pp. 2284–2288, Feb. 2007, doi: 10.1021/la063089g.
- [59] A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, and E. S. Gawalt, 'Understanding Organic Film Behavior on Alloy and Metal Oxides', *Langmuir*, vol. 26, no. 3, pp. 1747–1754, Feb. 2010, doi: 10.1021/la904120s.
- [60] J. Telegdi, T. Rigó, and E. Kálmán, 'Nanolayer barriers for inhibition of copper corrosion', *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1, pp. 65–70, Mar. 2004, doi: 10.1179/147842204225016895.
- [61] T. Abohalkuma, A. Shaban, and J. Telegdi, *Corrosion control by self-assembled nanolayer coatings*. 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.12796.64641.
- [62] T. Abohalkuma, A. Shaban, and J. Telegdi, 'Corrosion Processes Controlled by Phosphonic Acid Nano-layers', *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 60, no. 3, pp. 165–168, 2016, doi: 10.3311/PPch.8260.
- [63] A. H. Noorbakhsh Nezhad, E. Rahimi, R. Arefinia, A. Davoodi, and S. Hosseinpour, 'Effect of Substrate Grain Size on Structural and Corrosion Properties of Electrodeposited Nickel Layer Protected with Self-Assembled Film of Stearic Acid', *Materials*, vol. 13, no. 9, p. 2052, Apr. 2020, doi: 10.3390/ma13092052.
- [64] W. Azzam, A. Subaihi, M. Rohwerder, A. Bashir, A. Terfort, and M. Zharnikov, 'Odd–even effects in aryl-substituted alkanethiolate SAMs: nonsymmetrical attachment of aryl unit and its impact on the SAM structure', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 26, no. 9, pp. 7563–7572, 2024, doi: 10.1039/D4CP00311J.

- [65] T. P. Sullivan and W. T. S. Huck, 'Reactions on Monolayers: Organic Synthesis in Two Dimensions', *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2003, no. 1, pp. 17–29, 2003, doi: 10.1002/1099-0690(200301)2003:1<17::AID-EJOC17>3.0.CO;2-H.
- [66] E. Kristan Mioč, Z. Hajdari Gretić, and H. Otmačić Čurković, 'Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance', *Corros. Sci.*, vol. 134, pp. 189–198, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.021.
- [67] K. Marušić, N. Matijaković, and B. Mihaljević, 'Influence of Gamma Irradiation on a Fatty Acid Self-Assembling Coating of Copper', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. C973–C979, 2018, doi: 10.1149/2.1301814jes.
- [68] É. K. Pfeifer and J. Telegdi, 'Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings', *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 11, no. 3, Art. no. 3, 2022, doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-3-9.
- [69] É. Kocsisné 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', *Hung. J. Ind. Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 7–14, Nov. 2023, doi: 10.33927/hjic-2023-12.
- [70] J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, and H.-A. Klok, 'Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes', *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 1105–1318, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00314.
- [71] K. Marusic, Z. Hajdari Gretić, and H. Otmačić Čurković, 'Optimizing the Preparation Procedure of Self-Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy', *Acta Chim Slov*, p. 13, 2014.
- [72] J. Jeevahan, M. Chandrasekaran, G. Britto Joseph, R. B. Durairaj, and G. Mageshwaran, 'Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges', *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 231–250, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11998-017-0011-x.
- [73] A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi, and G. Alabedi, 'Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A review', *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 378–390, May 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.057.
- [74] J. T. Simpson, S. R. Hunter, and T. Aytug, 'Superhydrophobic materials and coatings: a review', *Rep. Prog. Phys.*, vol. 78, no. 8, p. 086501, Jul. 2015, doi: 10.1088/0034-4885/78/8/086501.
- [75] A. M. A. Mohamed, A. M. Abdullah, and N. A. Younan, 'Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review', *Arab. J. Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 749–765, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
- [76] J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahanty, and T. Abohalkuma, 'Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self-assembled fluorophosphonic acid molecular layer: Inhibition of aluminum alloy corrosion by SAM layer', *Mater. Corros.*, vol. 67, no. 10, pp. 1027–1033, Oct. 2016, doi: 10.1002/maco.201508792.
- [77] J. Telegdi, 'Formation of Self-Assembled Anticorrosion Films on Different Metals', *Materials*, vol. 13, no. 22, p. 5089, Nov. 2020, doi: 10.3390/ma13225089.
- [78] T. Nakamoto, M. Katada, K. Endo, and H. Sano, 'Structure of Fe₂O₃ complexes with long alkyl chain fatty acid...', *Polyhedron*, vol. 17, no. 20, pp. 3507–3514, 1998.
- [79] S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, and K. Müllen, 'Supramolecular structures formed from hydrogen-bonded networks of 5-alkoxyisophthalic acid', *J Chem Soc Chem Commun*, no. 18, pp. 2097–2098, 1994, doi: 10.1039/C39940002097.

- [80] E. Hoque, J. A. DeRose, B. Bhushan, and K. W. Hipps, 'Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces', *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 8, pp. 1015–1022, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2009.03.033.
- [81] J. Telegdi, T. Szabó, L. Románszki, and M. Pavai, 'The use of nano-/microlayers, self-healing and slow-release coatings to prevent corrosion and biofouling', in *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, 2014, pp. 135–182. doi: 10.1533/9780857096883.2.135.
- [82] D. Geldof *et al.*, 'Binding modes of phosphonic acid derivatives adsorbed on TiO₂ surfaces: Assignments of experimental IR and NMR spectra based on DFT/PBC calculations', *Surf. Sci.*, vol. 655, pp. 31–38, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.susc.2016.09.001.
- [83] Y. L. Jeyachandran and M. Zharnikov, 'Comprehensive Analysis of the Effect of Electron Irradiation on Oligo(ethylene glycol) Terminated Self-Assembled Monolayers Applicable for Specific and Nonspecific Patterning of Proteins', *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 28, pp. 14950–14959, Jul. 2012, doi: 10.1021/jp303764h.
- [84] Y. Tai, A. Shaporenko, H. Noda, M. Grunze, and M. Zharnikov, 'Fabrication of Stable Metal Films on the Surface of Self-Assembled Monolayers', *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 14, pp. 1745–1749, Jul. 2005, doi: 10.1002/adma.200500464.
- [85] J. Telegdi and T. Abohalkuma, 'Influence of the nanolayer' post-treatment on the anticorrosion activity', *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 7, no. 3, Oct. 2018, doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-6.
- [86] X. Wan *et al.*, 'Thermal Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Alumina Substrates', *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 4, pp. 2531–2542, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b10628.
- [87] B. Arroton, J. Delhalle, P. Dubois, L. Mespouille, and Z. Mekhalif, 'Electroassisted Functionalization of Nitinol Surface, a Powerful Strategy for Polymer Coating through Controlled Radical Surface Initiation', *Langmuir*, vol. 33, no. 12, pp. 2977–2985, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b04536.
- [88] É. K. Pfeifer, J. Telegdi, and I. G. Gyurika, 'The Effect of Heating on the Anticorrosive Self Assembled Phosphonic Acid Nanolayers', presented at the 6th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering, Aug. 2020. doi: 10.11159/mmme20.123.
- [89] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, and E. B. Troughton, 'Thermal Stability Study of Self-Assembled Monolayers on Mica', *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2409–2412, Mar. 2000, doi: 10.1021/la990648t.
- [90] G. Capobianco, G. Palma, G. Granozzi, and A. Glisenti, 'Electrochemical and XPS studies of the effects of gamma-ray irradiation on the passive film on 446 stainless steel', *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 5, pp. 729–734, May 1992, doi: 10.1016/0010-938X(92)90106-D.
- [91] W. Jin, L. Yang, W. Yang, B. Chen, and J. Chen, 'Grafting of HEMA onto dopamine coated stainless steel by ⁶⁰Co- γ irradiation method', *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 105, pp. 57–62, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.radphyschem.2014.06.018.
- [92] T. Yu, M. D. Marquez, H.-V. Tran, and T. R. Lee, 'Crosslinked organosulfur-based self-assembled monolayers: formation and applications', *Soft Sci.*, vol. 2, no. 2, p. 5, 2022, doi: 10.20517/ss.2022.04.
- [93] I. M. Mousaa, 'Gamma irradiation processed (epoxidized soybean fatty acids/ ρ -substituted aromatic amines) adducts as corrosion inhibitors for UV-curable steel coatings', *Prog. Org. Coat.*, vol. 111, pp. 220–230, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.009.

- [94] E. A. Baryshnikova, T. I. Sergeeva, O. S. Novikova, V. P. Zubov, and S. Yu. Zaitsev, 'Synthesis and polymerization of the 16-(methacryloyloxy)-hexadecanoic acid and phospholipid in monolayers', *Macromol. Symp.*, vol. 136, no. 1, pp. 109–118, Dec. 1998, doi: 10.1002/masy.19981360116.
- [95] D. N. Batchelder, S. D. Evans, T. L. Freeman, L. Haeussling, H. Ringsdorf, and H. Wolf, 'Self-Assembled Monolayers containing Polydiacetylenes', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 3, pp. 1050–1053, Feb. 1994, doi: 10.1021/ja00082a028.
- [96] N. J. Brewer, R. E. Rawsterne, S. Kothari, and G. J. Leggett, 'Oxidation of Self-Assembled Monolayers by UV Light with a Wavelength of 254 nm', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 17, pp. 4089–4090, May 2001, doi: 10.1021/ja0155074.
- [97] M. Cai, M. D. Mowery, H. Menzel, and C. E. Evans, 'Fabrication of Extended Conjugation Length Polymers within Diacetylene Monolayers on Au Surfaces: Influence of UV Exposure Time', *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1215–1222, Feb. 1999, doi: 10.1021/la981219i.
- [98] T. D. Cutler and J. J. Zimmerman, 'Ultraviolet irradiation and the mechanisms underlying its inactivation of infectious agents', *Anim. Health Res. Rev.*, vol. 12, no. 1, pp. 15–23, Jun. 2011, doi: 10.1017/S1466252311000016.
- [99] R. Elbert, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, 'Hydrophilic spacer groups in polymerizable lipids: formation of biomembrane models from bulk polymerized lipids', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 14, pp. 4134–4141, Jul. 1985, doi: 10.1021/ja00300a007.
- [100] G. Fariss, J. Lando, and S. Rickert, 'ELECTRON BEAM RESISTS PRODUCED FROM MONOMER–POLYMER LANGMUIR–BLODGETT FILMS', in *Langmuir–Blodgett Films, 1982*, Elsevier, 1983, pp. 305–315. doi: 10.1016/B978-0-444-42173-9.50051-1.
- [101] A. Kanta, R. Sedev, and J. Ralston, 'The formation and stability of self-assembled monolayers of octadecylphosphonic acid on titania', *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 291, no. 1–3, pp. 51–58, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.057.
- [102] A. Laschewsky and H. Ringsdorf, 'Polymerization of amphiphilic dienes in Langmuir-Blodgett multilayers', *Macromolecules*, vol. 21, no. 7, pp. 1936–1941, Jul. 1988, doi: 10.1021/ma00185a010.
- [103] T. Miyashita, K. Sakaguchi, and M. Matsuda, 'Polymerization of N-octadecylacrylamide in mixed Langmuir-Blodgett films', *Langmuir*, vol. 8, no. 1, pp. 336–337, Jan. 1992, doi: 10.1021/la00037a062.
- [104] D. Naegele, J. B. Lando, and H. Ringsdorf, 'Polymerization of Cadmium Octadecylfumarate in Multilayers', *Macromolecules*, vol. 10, no. 6, pp. 1339–1344, Nov. 1977, doi: 10.1021/ma60060a033.
- [105] T. Young, 'III. An essay on the cohesion of fluids', *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65–87, Dec. 1805, doi: 10.1098/rstl.1805.0005.
- [106] B. Csóka, 'Felületek és vékonyrétegek vizsgálati módszerei', in *Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához*, Szeged, Pécs, 2012. Accessed: Apr. 09, 2025. [Online]. Available: <https://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch08.html>
- [107] S. Lenk, 'Atomi erőmikroszkópia', Fizipedia. [Online]. Available: https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://fizipedia.bme.hu/images/c/c9/10_SPMv2.pdf&ved=2ahUKEwjC9o3t5cqMAxVkhv0HHRGhEOgQFnoECBgQAQ&usq=AOvVaw1MJcm7jcDIhjOp-3GzV7X
- [108] J. Grdadolnik, 'ATR-FTIR spectroscopy: Its advantages and limitations', *Acta Chim. Slov.*, vol. 49, pp. 631–642, Sep. 2002.

- [109] H.-C. Lee, 'Review of inductively coupled plasmas: Nano-applications and bistable hysteresis physics', *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 1, p. 011108, Mar. 2018, doi: 10.1063/1.5012001.
- [110] J. Telegdi, L. Románszki, F. Al-Taher, E. Pfeifer, and E. Kálmán, 'Nanolayers against microbial adhesion', *17th Int. Corros. Congr. 2008 Corros. Control Serv. Soc.*, vol. 4, pp. 2631–2639, Jan. 2008.
- [111] L. Románszki, M. Mohos, J. Telegdi, Z. Keresztes, and L. Nyikos, 'A comparison of contact angle measurement results obtained on bare, treated, and coated alloy samples by both dynamic sessile drop and Wilhelmy method', *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 58, no. Supplement, pp. 53–59, 2014, doi: 10.3311/PPch.7188.
- [112] M. Mohai, 'XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software', *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 8, pp. 828–832, 2004, doi: 10.1002/sia.1775.
- [113] S. C. D'Andrea and A. Y. Fadeev, 'Covalent Surface Modification of Calcium Hydroxyapatite Using n-Alkyl- and n-Fluoroalkylphosphonic Acids', *Langmuir*, vol. 19, pp. 7904–7910, 2003.
- [114] R. Luschtinetz, A. F. Oliveira, J. Frenzel, J. O. Joswig, G. Seifert, and H. A. Duarte, 'Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces', *Surf. Sci.*, vol. 602, pp. 1347–1359, 2008.
- [115] R. Quiñones, A. Raman, and E. S. Gawalt, 'Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers', *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 8774–8781, 2008.
- [116] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, and H. Zuilhof, 'Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 25, pp. 6322–6356, 2014, doi: 10.1002/anie.201306709.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom mindazoknak, akik nélkül ez a disszertáció soha nem látott volna napvilágot. Legnagyobb hálával Prof. Dr. Telegdi Juditnak tartozom, aki nemcsak szakmai mentorom, segítőm, tudományos fellegváram, hanem kitartóan hitt bennem, támogatott és türelmesen segített át a legnehezebb pillanatokon. Köszönet Dr. Gyurika István Gábornak, aki újra elindított ezen a doktori úton, és kitartó követelőzései nélkül talán még most is csak az elhatározásnál tartanék.

Külön köszönet illeti Prof. Dr. Mink Jánost, aki már az egyetem óta lenyűgöző tudásával és mérhetetlen türelmével áll mellettem, mintha valami titkos fogadást kötött volna arra, hogy egyszer tényleg befejezem. Trif Lászlónak is nagyon hálás vagyok az infravörös mérések során nyújtott segítségéért.

A családomnak, akik elfogadták, hogy néha nem róluk szólt az életem, de azért mindig elnéző mosollyal várták, hogy visszatérjek hozzájuk. Mindannyian tudják, hogy ők a legfontosabbak, még ha néha ezt túl sok jegyzetfüzet és kávé takarta.

Kollégáimnak köszönöm a rengeteg támogatást és türelmet, különösen azokat a pillanatokot, amikor úgy tettek, mintha minden kérdésem teljesen jogos lenne.

Köszönöm Heizler Gábornak a cikkek beküldésekor nyújtott gyors és készséges segítségét, valamint a doktori iskola vezetésének és dolgozóinak, akik gondoskodtak róla, hogy az utam sose legyen unalmas és mindig legyen hova fordulnom.

Végül, de nem utolsó sorban tényleg szívből köszönöm mindenkinek a segítségét, azoknak is, akiket név szerint nem említettem, de hozzáadtak a történethez.