

Felületanalitikai módszerek alkalmazása undecenil-foszfonsav alapú korróziógátló rétegek jellemzésére

Surface Analytical Characterization of Undecenylphosphonic Acid-Based Corrosion Inhibitor Layers

KOCSISNÉ Dr. PFEIFER Éva¹ egyetemi adjunktus, GYURIKA István Gábor¹ egyetemi docens, TELEGDI Judit^{2,3} professor emerita

kocsisne.pfeifer.eva@mk.uni-pannon.hu

¹Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Géptan Intézeti Tanszék

H-8200 Veszprém, Egyetem utca 10, Magyarország, Tel.: +36-88-624-460

²Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Budapest

³Óbudai Egyetem, Rejtő Sándor Könnyűipari és Környezetmérnöki Kar, Budapest

Abstract

The objective of this research was to investigate the corrosion inhibition properties of self-assembled monolayers (SAMs) based on undecenylphosphonic acid on various metallic substrates (1.0330 mild steel, 1.4541, 1.4571, and 1.4841 stainless steels). Post-treatment modification of the nanolayers via thermal annealing (50°C, 5 hours) and γ -irradiation (⁶⁰Co, 20 kGy) significantly enhanced corrosion resistance, primarily through polymerization of the terminal double bonds. Among the characterization techniques employed, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed the chemisorption of the phosphono head group onto the metal oxide surface and the conformational ordering of the hydrophobic alkyl chains. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) verified the beneficial effect of surface-segregated alloying elements (Cr, Ni, Mo, Mn) on monolayer formation. Atomic force microscopy (AFM) utilizing 2D and 3D topographical imaging along with cross-sectional line profile analysis revealed modifications in surface morphology and a reduction in surface roughness parameters upon nanolayer deposition. Contact angle goniometry documented the enhancement of surface hydrophobicity, particularly for post-treated coatings. Corrosion inhibition efficiency was quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), demonstrating an order-of-magnitude reduction in metal ion leaching, particularly for iron. Correlation analysis between PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) values and metal dissolution rates confirmed that γ -irradiated nanolayers deposited on higher chromium-content alloys provide superior protection against pitting corrosion.

Keywords: self-assembled monolayer, undecenyl phosphonic acid, corrosion protection, γ -irradiation, stainless steel, pitting corrosion

Kivonat

A kutatás célja undecenil-foszfonsav alapú önszerveződött molekuláris rétegek korróziógátló tulajdonságainak vizsgálata volt különböző fémfelületeken (1.0330 szerkezeti acél, 1.4541, 1.4571 és 1.4841 rozsdamentes acélok). A nanorétegek módosítása hőkezeléssel (50°C, 5 óra) és γ -besugárással (⁶⁰Co, 20 kGy) jelentősen javította a korróziós ellenállást, elsősorban a kettős kötések polimerizációja révén. A jellemzési módszerek között az infravörös spektroszkópia (FT-IR) bizonyította a foszfono fejcsoport és a fémoxidfelület közötti kémiai kötést, valamint a hidrofób láncok rendezettségét. A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) igazolta az ötvözőelemek (Cr, Ni, Mo, Mn) felszíni jelenlétének pozitív hatását a rétegek képződésre. Az atomi erőmikroszkópia (AFM) 2D és 3D felvételekkel, valamint metszeti analízissel kimutatta a felszíni morfológia változását és a durvasági tényezők csökkenését a nanorétegek hatására. A peremszög mérések a hidrofób tulajdonságok fokozódását dokumentálták, különösen az utókezelt rétegek esetében. A korróziógátló hatékonyságot induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) számszerűsítették, amely kimutatta a fémionok (különösen vas) kioldódásának nagyságrendi csökkenését. A PREN (lyukkorrózió-ellenállás egyenértékszám) értékek és a fémkioldódás közötti összefüggés vizsgálata igazolta, hogy a nagyobb króm-tartalmú ötvözetek felületén kialakított γ -besugárzott nanorétegek kiemelkedően hatékony védelmet nyújtanak a lyukkorrózió ellen.

Kulcsszavak: önszerveződött réteg, undecenil-foszfonsav, korrózióvédelem, γ -besugárzás, rozsdamentes acél, lyukkorrózió

1. BEVEZETÉS

A korrózió jelensége jelentős anyagi és strukturális problémákat okoz a fémes szerkezetek esetében, különösen kloridionokat tartalmazó környezetben. A hagyományos korrózióvédelmi módszerek, például a cink- és krómalapú bevonatok, bár hatékonyak, környezetvédelmi és egészségügyi aggályokat vetnek fel [1,2]. Az önszerveződött molekuláris rétegek (Self-Assembled Monolayers, SAM) ígéretes alternatívát kínálnak, mivel képesek rendkívül vékony, de hatékony védőréteget kialakítani fémfelületeken kémiai kötással [3,4].

A foszfonsav alapú SAM rétegek különösen alkalmasak vasalapú ötvözetek felületmódosítására, mivel a foszfono fejcsoport erős kémiai kötést alakít ki a fém-oxid felülettel [5, 6]. Kutatásunk során egy speciális molekulát, az undecenil-foszfonsavat választottuk, amely rövidebb, de önszerveződő réteg kialakításához még kellően hosszú szénláncú, és a lánc végén kettős kötést tartalmaz.

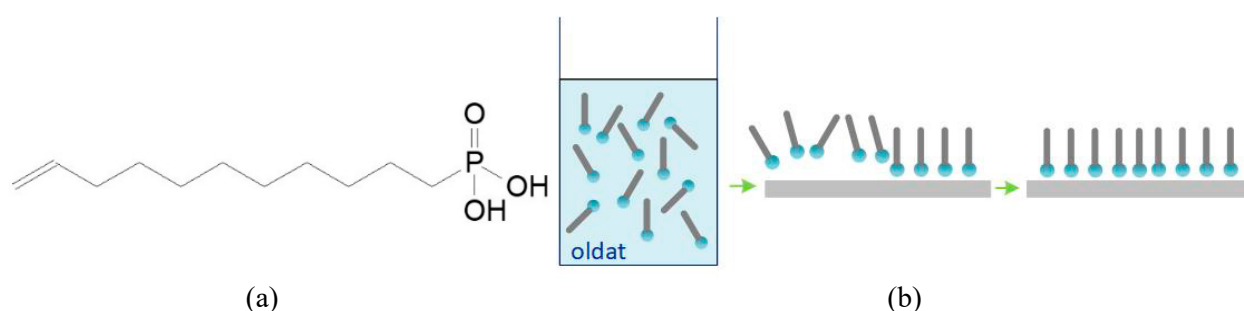
Ez a kettős kötés lehetővé teszi az utólagos módosítást hőkezeléssel és γ -besugárzással, amely a polimerizáció révén a nanoréteg tömörségét és korróziógátló hatékonyságát jelentősen növeli [7, 8].

Jelen munka célja az undecenil-foszfonsav önszerveződött nanorétegek korróziógátló tulajdonságainak vizsgálata négy különböző összetételű acélon (1.0330, 1.4541, 1.4571, 1.4841), különös tekintettel az ötvöző elemek és az utókezelések hatására.

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Vizsgált anyagok

Az önszerveződő rétegek kialakításához undecenil-foszfonsavat ($\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{CH}_2]_9-\text{PO}(\text{OH})_2$, $M = 234,27$ g/mol, Specific Polymers, Franciaország) (*1. ábra*) alkalmaztunk 5×10^{-3} M metanolos oldatban.



1. ábra. Az undecenil-foszfonsav molekula szerkezete (a) és a SAM réteg kialakulásának sémája (b)

A vizsgált fémhordozók gyártók által megadott összetételét az 1. táblázat foglalja össze. Az 1.0330 összetételű fémet a Dunaferrtől (ISDN Dunaferr, Magyarország), az 1.4541, az 1.4571 és az 1.4841 rozsdamentes ötvözeteket az APERAM cégtől vásároltuk (Genk, Belgium).

A vizsgált fémhordozók összetétele (tömeg%)

1. táblázat

| Acél | Fe% | C% | Si% | Mn% | Cr% | Ni% | Mo% | Ti% | PREN |
|--------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1.0330 | fő alk. | 0,42 | 0,4 | 0,8 | 0,04 | – | 0,1 | – | 0,43 |
| 1.4541 | fő alk. | 0,08 | 1,00 | 2,00 | 18,5 | 12,0 | – | 0,7 | 18,5 |
| 1.4571 | fő alk. | 0,03 | 0,44 | 0,89 | 16,9 | 10,5 | 2,04 | 0,31 | 23,8 |
| 1.4841 | fő alk. | 0,05 | 1,63 | 1,45 | 24,1 | 19,1 | 0,37 | 0,02 | 25,7 |

2.2. Rétegek kialakítása és utókezelés

A fémhordozókat SiC csiszolópapírral (120–2500-as) csiszoltuk, majd 3 és 1 μm -es gyémántpasztával políroztuk. Az önszerveződött rétegek kialakítása 5×10^{-3} M metanolos undecenil-foszfonsav oldatba történő merítéssel valósult meg, 4 és 24 órán át, 23 °C-on. A hőkezelés 50 °C-on, 5 órán keresztül történt levegő atmoszférában. A γ -besugárzást ^{60}Co sugárforrással (11,5 kGy/h dózissebesség), 20 kGy elnyelt dózissal, inert (argon) atmoszférában végeztük.

2.3. Jellemzési módszerek

A nanorétegek jellemzésére a következő módszereket alkalmaztuk: statikus peremszög mérés (nyugvó csepp módszer, MilliQ víz); Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR, Jasco FT-IR-4600, ATR üzem mód, ZnSe kristály, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$); röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS, Kratos XSAM 800, Mg K α gerjesztés); atomi erőmikroszkópia (AFM, NanoScope III, kontakt üzem mód); induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES, Spectro Genesis). A korróziós kísérleteket 3%-os NaCl oldatban végeztük (1.0330: 1 nap, rozsdamentes acélok: 5 nap).

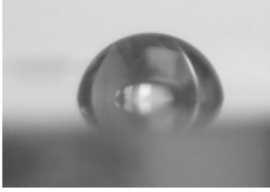


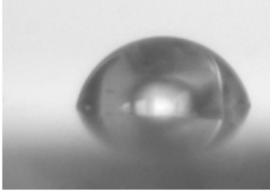
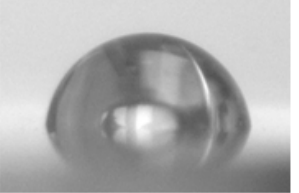
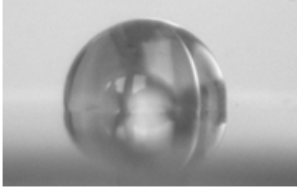
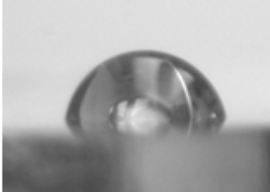
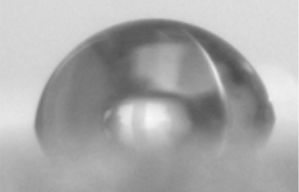
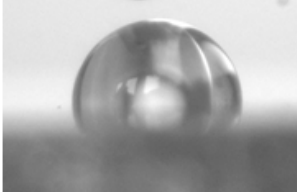
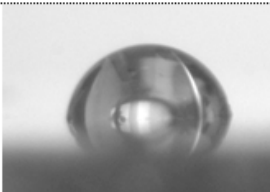
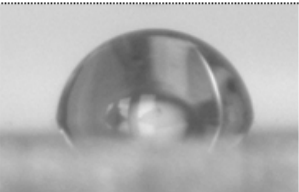
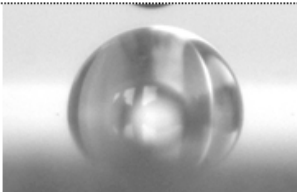
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

3.1. Peremszög mérések

A peremszög mérések egyértelműen bizonyították a SAM rétegek kialakulását és azok hidrofób jellegét. A kezeletlen fémfelületek peremszög értékei 60–72° között változtak, míg a 24 órás rétegeképítés után ezek az értékek jelentősen megnöttek (72–99°).

A hőkezelés tovább növelte a peremszög értékeket (81–101°), ami a rétegben lévő maradék víz- és oldószermolekulák eltávolásával és az ezzel járó tömörődéssel magyarázható [9].

A γ -besugárzás szintén látványos peremszög-emelkedést eredményezett (2.ábra), igazolva a nanoréteg tömörödését a kettős kötések polimerizációja révén.

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

2. ábra. Peremszög értékek a különböző kezelésekre hatására

3.2. Infravörös spektroszkópia

Az FT-IR vizsgálatok a metilén csoportok aszimmetrikus ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2 \approx 2918 \text{ cm}^{-1}$) és szimmetrikus ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2 \approx 2850 \text{ cm}^{-1}$) vegyértékrezgései alapján igazolták a SAM rétegben a molekulák rendezett elrendeződését [10]. Az ún. ujjenyomat tartományban ($1500\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) a P–O és P=O rezgési sávok változása bizonyította a foszfono fejcsoport és a fémoxid felület közötti kémiai kötés kialakulását [8, 14]. A γ -besugárzott minták spektrumaiban a láncvégi C=C kettős kötés rezgési sávjainak eltűnése egyértelműen igazolta a polimerizáció bekövetkezését [14], amely a nanoréteg fokozott izoláló képességéért felelős. Fontos megállapítás, hogy ez a hatás csak inert atmoszférában végzett besugárzás esetén érvényesül.

3.3. XPS vizsgálatok

Az XPS analízis kimutatta, hogy a fémek felszíni összetétele eltér a tömbi fázisétól: a króm-oxidja nagyobb koncentrációban van jelen a felületen, míg a nikkelt főként fémes formában található [11]. A SAM réteggel borított mintákon a vas felszíni koncentrációja minden esetben jelentősen csökkent, igazolva a nanoréteg kialakulását. A felületi oxidréteg vastagsága acélminőségtől függően 0,4–1,0 nm között változott, ahol a nagyobb ötvözet tartalmú acélokon vékonyabb, de stabilabb oxidréteg alakult ki.

3.4. AFM morfológiai vizsgálatok

Az atomi erőmikroszkópos felvételek szemléletesen mutatták a felszíni morfológia változását [7, 14]. A 24 órás rétegeképzési idő homogén, jól szerveződött nanofilmeket eredményezett, míg a rövidebb, 4 órás rétegeképzés nem biztosított teljes felszíni borítottságot [7]. Ha a rétegekészítés magasabb hőmérsékleten történt, már rövidebb idő is elegendő volt tömörebb réteg kialakulásához, amit a nagyobb kontaktszög értékek bizonyítottak [7]. Hasonló következtetést vontunk le a már elkészített SAM rétegek utóhevítésével kapcsolatban: 50°C-on 5 órán át tartó utókezelés tömörebb réteget eredményezett [7, 14].

Korábbi vizsgálataink [7] szerint amennyiben magasabb hőmérsékletet alkalmaztunk (80°C) az utóhevítésre, az már nem javított lényegesen a réteg tömörségén. A rétegekészítés hőmérsékletének emelése a fejcsoport és a fém oxidos felszíne közötti könnyített kapcsolódásának köszönhető. A réteg hő-utókezelésénél tapasztalt rétegtömörödés a fejcsoport fémoxid felszínével való kondenzációja során felszabaduló víz valamint a rétegben maradt oldószer eltávolozását segítette elő.

A nanoréteg nélküli fémek NaCl oldatban jelentős felszíni feldurvulást mutattak, míg a SAM réteggel védett felületek durvassági tényezői lényegesen kisebbek voltak, bizonyítva a rétegek korróziógátló hatását [12].

3.5. ICP-OES korróziós eredmények

A korróziógátló hatékonyságot az ICP-OES módszerrel mért fémion-kioldódás alapján számszerűsítettük. Az eredményeket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat. A 3%-os NaCl oldatban kioldódott vas koncentrációja (mg/L)

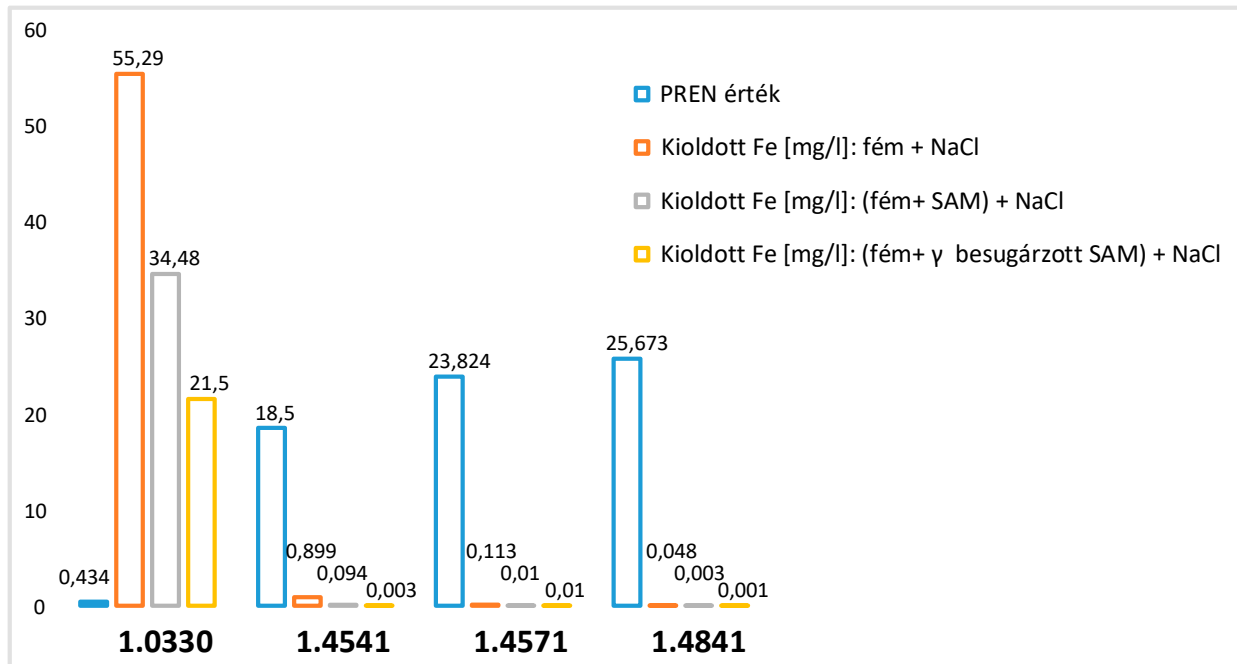
| Kezelés | 1.0330* | 1.4541** | 1.4571** | 1.4841** |
|---------------------------------|---------|----------|----------|----------|
| Fém + NaCl | 55,29 | 0,899 | 0,113 | 0,048 |
| Fém + 24h SAM + NaCl | 34,48 | 0,094 | 0,010 | 0,003 |
| Fém + γ (24h SAM) + NaCl | 21,50 | 0,003 | 0,004 | 0,001 |

* 1 nap bemerítés; ** 5 nap bemerítés

Az 1.0330-as szerkezeti acél esetében a vas kioldódása 1 nap alatt rendkívül magas (55,29 mg/L) volt. A 24 órás SAM réteg ezt 34,48 mg/L-re, míg a γ -besugárzott réteg 21,50 mg/L-re csökkentette. A rozsdamentes acéloknál a hatás még kifejezettebb: az 1.4541-es ötvözet esetében a SAM réteg egy nagyságrenddel (0,899 \rightarrow 0,094 mg/L), a γ -besugárzott SAM réteg pedig háromszorosára csökkentette (0,003 mg/L) a vaskioldódást. Az 1.4841-es, legnagyobb króm tartalmú ötvözetnél a γ -besugárzott SAM jelenlétében a vaskioldódás mindössze 0,001 mg/L volt [14].

3.6. PREN értékek és fémkioldódás összefüggése

A lyukkorrózió-ellenállás egyenértékszámot ($PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N$) kiszámítva egyértelmű összefüggést találtunk a PREN értékek és a nanorétegek korróziógátló hatékonysága között [13]. A hatékonyságot a százalékos gátlási hatékonysággal ($IE\% = [(c_0 - c_i)/c_0] \times 100$, ahol c_0 a kezeletlen, c_i a SAM-réteggel védett minta vaskioldódása) fejezzük ki, amely lehetővé teszi az eltérő alapkorrozíójú acélok összehasonlítását. A legnagyobb PREN értékkel rendelkező 1.4841 ötvözet ($PREN = 25,7$) felületén kialakított γ -besugárzott SAM réteg nyújtotta a leghatékonyabb védelmet ($IE\% = 97,9\%$), míg az alacsony PREN értékű 1.0330 ($PREN = 0,43$) esetében a védelem korlátozottabb maradt ($IE\% = 61,1\%$). Ez azzal magyarázható, hogy a nagyobb krómtartalmú ötvözetek felszínén stabilabb Cr_2O_3 passzív réteg alakul ki, amely kedvezőbb alapot biztosít a foszfonsav molekulák megkötődéséhez [14].



3.ábra. Vas kioldódás a különböző acélokon és kezelések hatására

KÖVETKEZTETÉSEK

Kutatásunk során bizonyítottuk, hogy az undecenil-foszfonsav hatékony önszerveződött nanorétegeket képez négyféle acélfelületen. A foszfono fejcsoport kémiai kötést alakít ki a fénoxid felülettel, és a 24 órás réteggépzési idő homogén, rendezett nanofilmet eredményez. A rövidebb idejű (4 óra) réteggépzés – amint azt az AFM morfológiai vizsgálatok és a peremszögmérések igazolták [7] – nem elegendő a teljes, rendezett felszíni borítottság eléréséhez: az 1.0330-as acélon a 4 órás SAM a vaskioldódást 55,29 mg/L-ről csak 47,02 mg/L-re csökkentette, míg a 24 órás réteg 34,48 mg/L-re.

A nanorétegek utókezelése (hőkezelés: 50 °C, 5 óra; γ -besugárzás: 20 kGy, inert atmoszféra) jelentősen javítja a korróziógátló hatékonyságot. A γ -besugárzás hatására a láncvégi kettős kötések polimerizálódnak, ami a réteg tömörödéséhez és fokozott izoláló képességéhez vezet.

Az alapfém összetétele meghatározó szerepet játszik: a nagyobb krómtartalmú rozsdamentes acélok (különösen az 1.4841, Cr: 24,1%) felszínén a SAM rétegek lényegesen hatékonyabb védelmet nyújtanak. A PREN értékek és a fémkioldódás között egyértelmű összefüggés áll fenn.

Az ICP-OES mérések számszerűen igazolták, hogy a γ -besugárzott SAM rétegek a fémion-kioldódást nagyságrendekkel csökkentik, különösen a nagy ötvözőtartalmú rozsdamentes acélokon, ezáltal kiemelkedően hatékony védelmet biztosítanak a lyukkorrózió ellen. Az eredmények alapján az undecenil-foszfonsav alapú nanorétegek potenciális alkalmazási területei közé tartoznak a kloridion-tartalmú közegben üzemelő rozsdamentes acél csövezetékek és tartályok belső felületeinek kiegészítő védelme az élelmiszer- és vegyiparban, valamint szűk toleranciájú illeszkedő felületek (pl. csapágyak, szelepek) korrózióvédelme, ahol a nanométeres rétegvastagság előnyt jelenthet a hagyományos vastag bevonatokkal szemben.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Telegdi, J., Rigó, T., Kiss, É. *Mono- and multilayer adsorption of long chain amphiphiles on metals*, Prog. Colloid Polym. Sci. 125 (2004) 96–103.
- [2] Telegdi, J., Románszki, L., Al-Khatib, F., Juhász, E., Pfeifer, É. *Corrosion control by self-assembled molecular films*, in: Developments in Corrosion Protection (M. Aliofkhaezai Ed.), InTech, 2014, 135–168.
- [3] Ulman, A. *Formation and structure of self-assembled monolayers*, Chem. Rev. 96(4) (1996) 1533–1554.
- [4] Love, J.C., Estroff, L.A., Kriebel, J.K., Nuzzo, R.G., Whitesides, G.M. *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, Chem. Rev. 105(4) (2005) 1103–1170.
- [5] Queffelec, C., Petit, M., Janvier, P., Knight, D.A., Bujoli, B. *Surface modification using phosphonic acids and esters*, Chem. Rev. 112(7) (2012) 3777–3807.
- [6] Guerreiro, Y.A., Gorlich, M.J., Schneider, M. *Phosphonic acid self-assembled monolayers on aluminium: a review*, Surf. Sci. Rep. 78(4) (2023) 100605.
- [7] Pfeifer, É.K., Telegdi, J. *Improved hydrophobicity for better corrosion control by special self-assembled molecular coatings*, Int. J. Corros. Scale Inhib. 11(3) (2022) 1041–1062.
- [8] Pfeifer, É.K., Mink, J., Gyurika, I.G., Telegdi, J. *Effect of heat treatment on the structure of self-assembled undecenyl phosphonic acid layers developed on different stainless steel surfaces*, Hungarian J. Ind. Chem. 51(2) (2023) 7–14.
- [9] Bagheri Gh., M., Hosseini, S.M.A., Amiri, M. *Corrosion inhibition by self-assembled monolayers of alkylphosphonates on mild steel in phosphoric acid*, Anti-Corros. Methods Mater. 66(1) (2019) 90–96.
- [10] Hoque, E., DeRose, J.A., Hoffmann, P., Mathieu, H.J., Bhushan, B., Cichomski, M. *Phosphonate self-assembled monolayers on aluminum surfaces*, J. Chem. Phys. 124(17) (2006) 174710.
- [11] Olsson, C.-O.A., Landolt, D. *Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth*, Electrochim. Acta 48(9) (2003) 1093–1104.
- [12] Hutter, J.L., Bechhoefer, J. *Calibration of atomic-force microscope tips*, Rev. Sci. Instrum. 64(7) (1993) 1868–1873.
- [13] Lorenz, K., Bauer, T. *Pitting resistance equivalent number as a measure for pitting corrosion resistance of stainless steels*, Mater. Corros. 72(1-2) (2021) 68–82.
- [14] Pfeifer, É.K., Trif, L., Petrik, P., Mink, J., Gyurika, I.G., Telegdi, J. *Influence of gamma radiation on self-assembled molecular layers developed on different metals*, Surf. Coat. Technol. 489 (2024) 131092.