

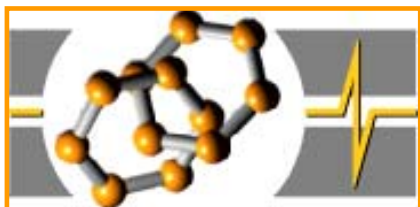
Ph.D. értekezés tézisei

Rigó Tímea

**LANGMUIR-BLODGETT FILMEKSEL
MÓDOSÍTOTT SZILÁRD FELÜLETEK:
NANORÉTEGEK A KORRÓZIÓVÉDELEMBEN**

Témavezető: Dr. Telegdi Judit

Konzulens: Prof. Kálmán Erika



MTA Kémiai Kutatóközpont
Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztálya
Budapest

2005

BEVEZETÉS

A világ évi fémtermelésének közel 25%-a megy veszendőbe a korrózió miatt, és ez csupán a fémes anyagi rendszert érintő károkat mutatja. A közvetett, a gép vagy eszköz meghibásodásából származó másodlagos károk (termelés és szolgáltatás kiesés, gyártmányszennyeződés, baleseti károk, környezeti károk stb.) további felbecsülhetetlen nagyságú veszteségeket okoznak az országok gazdaságainak. Ezért a korrózió elleni védekezésnek kiemelt jelentősége van az ipari kutatások terén.

Mind a fémes mind a nemfémes szerkezeti anyagok károsodnak a baktériumok életműködése következtében is; mértékadó becslések szerint az összes korróziós kár mintegy 20%-a mikrobiális eredetű. A különböző korróziós károkat a korrózióvédelem fejlődése, a védekezési módszerek tökéletesítése és elterjedése mérsékelte, de még ma is jelentősek.

A korrózió mértéke a berendezések megfelelő tervezésétől és kialakításától, a szerkezeti anyag megválasztásán keresztül az inhibitorok és bevonatok alkalmazásáig, számtalan módon csökkenthető. Az utóbbi évtizedek egyik fő törekvése a felület tudatos, célorientált módosítása, amely során az anyagi rendszert új, - a kiindulási tömbanyagtól eltérő - tulajdonságokkal ruházunk fel.

Munkánk a különböző fémes szerkezeti anyagok élettartamának növelésére irányul, mégpedig nem vízben oldott adalékok segítségével, hanem újszerű, mono- és multimolekuláris rétegek alkalmazásával. Rendezett szerkezetű nanorétegeket kétféle eljárással hozhatunk létre: molekulák önszerveződésével, valamint Langmuir-Blodgett technikával. Az önszerveződés egy spontán végbemenő folyamat, míg a Langmuir-Blodgett filmfelviteli technika egy nagyon pontosan irányítható és ellenőrizhető eljárás. A monomolekulás rétegek által kialakított tömör és stabil szerkezetnek köszönhetően felmerül a korrózióvédelmi alkalmazásuk lehetősége. Jól megválasztott vegyületek a fémfelületre felvive képesek lehetnek megfelelő stabilitású védőréteg kialakítására. Az ilyen jellegű kutatásoknak környezetvédelmi jelentősége is nagy, hiszen helyettesíthetik a hagyományos technikákat és az alkalmazásuk során a környezetünkbe jutó szintetikus kémiai anyagok mennyisége számottevően kevesebb lesz.

CÉLKITŰZÉSEK

Az értekezés fő célkitűzése a Langmuir-Blodgett felületmódosítási technika korróziós gyakorlatban való alkalmazásának megalapozása, kísérletek a Langmuir-Blodgett rétegekkel a kémiai- és mikrobiológiai korróziós folyamatok csökkentésére.

Vizsgálataimhoz hosszú szénláncú hidroxámsavakat és foszfonovegyületeket választottam. Hasonló funkciós csoportot tartalmazó, de kis molekulatömegű, vízben oldódó vegyületek korróziós inhibitorokként való alkalmazását osztályunkon korábban már behatóan tanulmányozták. Kutatómunkám során ezen funkciós csoportokat tartalmazó, de hosszú alkilánccal rendelkező molekulák nanorétegben való alkalmazásának lehetőségét vizsgáltam, ill. arra a kérdésre kerestem a választ, hogy Langmuir-Blodgett filmként alkalmazva a rétegek helyettesíthetik-e a vízben oldott korróziós inhibitorokat.

A kísérletek során először a választott anyagainkból a réteg kialakításának optimális feltételeit határoztam meg, majd a rétegeket üveg ill. fém (vas és réz) felületeken tanulmányoztam. A szilárd felületeken kialakított rétegekről különböző módszerekkel meghatároztam a rétegeket felépítő molekulák elrendeződését, a rétegek felépítését, homogenitását, konformációs és asszociációs viszonyait. Vizsgáltam a felszíni orientációt és a felületen kialakuló specifikus kölcsönhatásokat, valamint értelmeztem a tömbi fázis tulajdonságaitól való eltérés okait. Mindezen ismereteink lehetővé tették az új funkcionális anyagok létrehozását, amelyeknek jövőbe mutató, kémiai- és a mikrobiális korrózió elleni gyakorlati alkalmazásának lehetőségére is rámutattam.

ÖSSZEFOGLALÁS

A fémfelületek nanorétegekkel való módosítása a hagyományos inhibíciós eljárások mellett egy olyan lehetőséget nyújthat, amely csökkentheti a korróziós inhibitorok környezetkárosító hatását

A kutatási eredményeket az alábbiakban foglalom össze:

1. A szilárd hordozóra átvitt, rendezett szerkezetű LB réteg létrehozásához elengedhetetlen feltétel a levegő/víz határfelületen a lehető legszorosabban illeszkedő, rendezett szerkezetű Langmuir rétegek kialakítása.

A palmitoil-hidroxámsav, sztearoil-hidroxámsav, 1-foszfono-oktadekán vegyületekből különböző pH-n és hőmérsékleten víz/levegő határfelületen kialakított Langmuir egyrétegeket az izotermák és a Brewster szög mikroszkópos felvételek elemzésével vizsgáltam. Megállapítottam, hogy:

- Mindkét vegyülettípus esetén az ultratiszta víz szubfázison a pH és a hőmérséklet befolyásolja a monomolekuláris réteg stabilitását. Savas és lúgos pH-n a molekulák nagyobb területet foglalnak el, amelyet a molekulák ionizáltsága, ill. ezzel párhuzamosan a fejcsoportok és a hidrofób láncok közötti kölcsönhatás határoz meg.

- A vizsgált felületaktív vegyületek szénláncának rövidülésével a szubfázis pH-ja kevésbé befolyásolja az egyréteg szerkezetét.

- Az 1-foszfono-oktadekán esetében lúgos pH tartományban a molekula oldékonysága megnőtt, ezért ezen körülmények között Langmuir réteg nem alakítható ki.

- A szubfázis hőmérsékletének emelésével a vizsgált vegyületeknél a fejcsoport helyigénye megnőtt az egyrétegben és a kollapszus alacsonyabb nyomáson következik be. Ezt a jelenséget a levegő/víz határfelületen a molekulák között ható különböző erők (elektrosztatikus taszítás, H-híd kötés, van der Waals kölcsönhatás) határozzák meg.

2. A Langmuir-filmek vizsgálati eredményei alapján szilárd hordozókon (üvegen, rézen, vason), víz szubfázison az optimalizált körülmények között (pH=5,6; T=23°C) készítettem el az LB réteg(ek)et sztearoil-hidroxámsav és 1-foszfono-oktadekánból, majd különböző vizsgálatok segítségével minősítettem. Eredményeim:

- Az XPS mérések alapján megállapítottam, hogy az LB réteggialakítás előtt a fém hordozókat fém-oxid és szénhidrogén szennyeződést tartalmazó kevert réteg borítja. Vas hordozó esetében a vas-oxid alapvetően Fe_2O_3 összetételű /3,3-3,5 nm/, réz esetében Cu_2O réz-oxid fázis /3,5-4,0 nm/ mellett kis mennyiségű Cu(II) is van, ami a felületi hidroxid jelenlétére utal. A fémhordozókon lévő kevert réteg vastagsága és összetétele nem változik ultratiszta víz szubfázisba merítés során. Az LB rétegek molekulái nem, vagy csak elhanyagolható mértékben szorítják le az oxid/szennyeződés közös rétegét. A sztearoil-hidroxámsav és 1-foszfono-oktadekán molekulák vízkilépéssel lezajló kondenzációval kötődnek a fém hordozókhoz, amit a fejcsoportok részleges vagy teljes deprotonációja ill. a réz esetében a felületi hidroxil-csoport részleges eltűnése igazol.

- Kontaktszög méréssel megállapítottam, hogy a szilárd hordozók felülete az LB rétegfelvitel után hidrofób.
- A rétegek rendezettségéről és homogenitásáról összegfrekvencia-keltési spektroszkópiás vizsgálatokkal győződtem meg. Megállapítottam, hogy az LB rétegen belül mindkét típusú felületaktív molekula alkilláncai az egyrétegben – üveg-, armcovas-, réz hordozón-közel merőlegesen, *all-transz* konformációban helyezkednek el.
- Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy 3-11 rétegszám esetében a sztearoil-hidroxámsav és 1-foszfono-oktadekán molekulák a felület normálisával kb. 20°-os szöveget zárnak be; a CH₃ csoportok CH erőállandóiból az LB filmet felépítő egyrétegek Y-típusú elrendeződésére következtettem.
- Az atomi erőmikroszkópos vizsgálatok segítségével megállapítottam, hogy a hordozók szerkezetétől függetlenül, mindkét típusú vegyületből kialakított LB egyréteg kétdimenziós térbeli elrendeződése négyszöges, ferde rácsnak megfelelő.

3. Az 1-foszfono-oktadekán és sztearoil-hidroxámsav molekulákból kialakított LB egyrétegek alkalmazásánál elektrokémiai kísérletekkel igazoltam:

- Semleges, ClO₄⁻ tartalmú közegben az LB egyrétegek hatékonyan gátolják az armcovas fémoldódását; az elektrokémiai folyamatok az LB film aktívhely-blokkoló hatása által gátoltak. A két különböző fejcsoportot tartalmazó LB egyrétegek korróziógátló hatékonyságának összehasonlításával megállapítottam, hogy a kisebb fejcsoporttal rendelkező, nagyobb felületi sűrűségű sztearoil-hidroxámsav egyréteg hatékonyabb védelmet nyújt, mint az 1-foszfono-oktadekán LB egyrétege.
- Rézen, szulfáttartalmú savas oldatban a hidroxámsavak esetében a szénlánc hossz növekedésével a korróziógátló hatékonyság is nő. Megállapítottam, hogy az azonos alkilláncú, de eltérő fejcsoportú hidroxámsav- és foszfono-vegyületből kialakított LB egyrétegek esetében a N-tartalmú sztearoil-hidroxámsav LB rétegek a hatékonyabbak.

4. Az 1-foszfono-oktadekán és sztearoil-hidroxámsav molekulákból kialakított LB rétegek alkalmazásánál mikrobiológiai kísérletekkel igazoltam:

- Hűtővíz vegyes populációja esetében a mikroorganizmusok tapadását mind az sztearoil-hidroxámsav, mind az 1-foszfono-oktadekán LB rétege gátolja.

- A hűtővízből izolált Gram-negatív baktérium esetében az üvegen és rézen mindkét felületaktív anyagból kialakított LB réteg jelentősen gátolta a biofilmképződést. Ezzel szemben armcovason csak az 1-foszfono-oktadekánból létrehozott LB film gátolta a mikrobamegtapadást.

- *Acidithiobacillus ferrooxidans* mikroorganizmus esetében a sztearoil-hidroxámsavból kialakított LB réteg hatékonyan gátolta a biofilm kialakulását.

5. Az 1-foszfono-oktadekán és a sztearoil-hidroxámsav LB filmek gyakorlati alkalmazása során megállapítottam korrózióvédő és mikrobiológiai korróziót gátló hatásukat armcovas és réz felületén.

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények:

1. Z. Keresztes, **T. Rigó**, J. Telegdi, E. Kálmán
Investigation of biopolymer networks by means of AFM
Applied Physics A, **72** (2001) 113-116.

2. **Rigó T.**, Telegdi J., Beczner J., Kálmán E.
Langmuir-Blodgett rétegek a mikrobiológiai korrózióban
Korróziós Figyelő, XLIV. **1** (2004) 3-8.

3. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Nanolayer barriers for inhibition of copper corrosion
Corrosion Engineering, Science and Technology **39** 1 (2004) 65-70.

4. Telegdi J., **Rigó T.**, Kálmán E.
A réz korróziójának gátlása molekuláris nanofilm-bevonatokkal
Magyar Kémiai Folyóirat **3** 109-110 (2004) 116-119.

5. J. Telegdi, **T. Rigó**, J. Beczner, E. Kálmán
Influence of Langmuir-Blodgett nanolayers on microbial adhesion
Surface Engineering **2** 21 (2005) 107-112.

6. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán

Molecular layers of hydroxamic acids on copper

J. of Electroanal. Chem. **582** (2005) 191-201.

7. **T. Rigó**, A. Mikó, J. Telegdi, M. Lakatos-Varsányi, A. Shaban, E. Kálmán

Inhibition Effect of Hydroxamic- and Phosphonic Acids Langmuir-Blodgett Films on Iron Corrosion in Sodium Perchlorate Solution

Electrochem. and Solid-State Letters **10** 8 (2005) 51-54.

8. Keszthelyi T., Pászti Z., **Rigó T.**, Hakkel O., Telegdi J., Gucci L.

Egy nemlineáris optikai módszer határfelületi jelenségek in-situ vizsgálatára: az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia és annak alkalmazása

Magyar Kémiai Folyóirat **2** 111 (2005) 70-78.

9. Keszthelyi T., Pászti Z., **Rigó T.**, Hakkel O., Telegdi J., Gucci L.

Monolayers of Model Corrosion Inhibitors on Metal and Glass Surfaces

J. Phys. Chem. B (közlésre benyújtva)

10. Pfeifer É., Mink J., **Rigó T.**, Telegdi J.

RAIRS investigations of Langmuir-Blodgett films

Spectrochim. Acta (közlésre előkészítve)

Előadások és poszterek jegyzéke:

1. **T. Rigó**, Z. Keresztes, J. Telegdi, E. Kálmán

Investigation of biopolymer networks with AFM

Workshop on Nanoscience

Hasliberg, Switzerland, Abstract 53. (2000)

2. **Rigó T.**, Telegdi J., Kálmán E.

A mikrobiológiai korrózió mechanizmusának tanulmányozása

Doktori Iskola, Mátraháza (2000)

3. J. Telegdi, **T. Rigó**, J. Beczner, L. Száraz, E. Kálmán

Biocidal activity of nanolayers investigated by microbiological methods and atomic force microscopy

International Conference on Biofouling and Materials

Frankfurt, Germany, **Proceedings** (2001) 33-36.

4. **Rigó T.**, Telegdi J., Beczner J., Kálmán E.
Langmuir-Blodgett rétegek a mikrobiológiai korrózióban
MTA VEAB, “PhD hallgatók anyagtudományi napja”
Veszprém (2001)

5. **Rigó T.**, Telegdi J., Kálmán E.
Langmuir-filmek pH- és hőmérséklet függése
V. Doktori Iskola, Királyrét (2002)

6. J. Telegdi, F. H. Kármán, **T. Rigó**, A. Shaban, E. Kálmán
Nanostructured layers for copper inhibition
15th International Corrosion Congress, Frontiers in corrosion sciences
and technology
Granada, Spain, Abstract (2002)

7. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Comparative study of Langmuir-Blodgett and self-assembling layers
Forum Echem Applied Electrochemistry Meeting
Wien, Austria, **Proceedings** (2003) 26-33.

8. **Rigó T.**, Telegdi J., Kálmán E.
Hidroxámsavak Langmuir-rétegeinek jellemzése izotermákkal és
Brewster mikroszkóppal
VI. Doktori Kémiai Iskola, Tahi (2003)

9. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Nanolayers with anticorrosive activity
European Corrosion Conference – Eurocorr 2003
Budapest, Hungary, Abstract 325, 371. (2003)

10. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
New types of corrosion inhibitors
XVI. Congresso da Sociedade Ibero-americana de Electroquímica
Santiago de Chile, Chile, **Proceedings** (2003) 1-5.

11. Mohammedné Ziegler I., Keresztury G., **Rigó T.**, Telegdi J.
Korrózióvédő LB rétegek vizsgálata Reflexiós-abszorpciós IR
spektroszkópiával
46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés,
Szeged, Magyarország, **Előadások összefoglalói** (2003) 181-186.

12. **Rigó T.**, Telegdi J, Kálmán E.
Langmuir-rétegek vizsgálata
MTA VEAB, “PhD hallgatók anyagtudományi napja III.”
Veszprém (2003)

13. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Nanolayer barriers for inhibition of metal corrosion
4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium,
Espoo, Finland, **Proceedings** (2004) 276-281.

14. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Langmuir-Blodgett and self-assembled layers for inhibition of metal
corrosion
Lisboa, Portugal, Lisszaboni Egyetem meghívása (2004)

15. Telegdi J., **Rigó T.**, Kálmán E.
Nanorétegek alkalmazása a korrózióvédelemben
Anyagtudományi- és Szilikátkémiai Munkabizottság Ülése
MTA Budapest, Magyarország (2004)

16. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Langmuir-Blodgett and self-assembled nanolayers in mitigation of
chemically and microbiologically influenced processes
European Corrosion Conference – Eurocorr 2004
Nice, France, Abstract 258. (2004)

17. Keszthelyi T., Pásztai Z., **Rigó T.**, Hakkel O., Telegdi J., Gucci L.
Investigation of Langmuir-Blodgett and self-assembly monolayers of
corrosion inhibitors by sum-frequency-spectroscopy
MTA KK Intézeti Napok, Budapest (2005)

18. T. Monte, I.T.E. Fonseca, A.R. Lino, G. Pimenta, J. Telegdi, **T. Rigó**
AFM study of welded and non-welded austenitic stainless steel surfaces
influenced by sulphate reducer bacteria
European Corrosion Conference – Eurocorr 2005
Lisboa, Portugal, **Proceedings** (2005)

19. J. Telegdi, **T. Rigó**, E. Kálmán
Nanolayers in inhibition of microbial adhesion and mitigation of
microbiologically influenced corrosion -Study and Control of Corrosion
in the Perspective of Sustainable Development of Urban Distribution
Grids -Conference
Nagyszében, Romania, **Proceedings** (2005) 215-219.

20. J. Telegdi, **T. Rigó**, J. Beczner, E. Kálmán
Influence of Langmuir-Blodgett nanolayers on microbial adhesion
10th European Symposium on Corrosion Inhibitors-SEIC
Ferrara, Italy, **Extended Proceedings** (2005) 1049-1062.

21. F.Al-Taher, **T. Rigó**, J. Telegdi, E. Kálmán
Inhibition of copper corrosion by Langmuir-Blodgett layers of
hydroxamic acid salts
10th European Symposium on Corrosion Inhibitors-SEIC
Ferrara, Italy, **Extended Proceedings** (2005) 925-933.

Disszertáció:

1. **Rigó T.** Multimédia a kémia oktatásában
BME Természet- és Társadalomtudományi Kar, Mérnök-tanár Képzés
Budapest (1999)