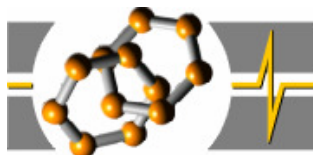


Ph. D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**CINKFELÜLETEN KIALAKÍTOTT
 α,ω -DIFOSZFONO-ALKÁN NANORÉTEGEK JELLEMZÉSE ÉS
KORRÓZIÓGÁTLÓ HATÁSUK VIZSGÁLATA**

Pilbáth Aranka

Témavezető: Prof. Dr. Kálmán Erika



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



BME, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Budapest
2008

Bevezetés

Előzmények

A korrózió a fémek nemkívánatos, környezeti hatásokra folyamatosan lejátszódó vegyületképzése. A korróziós károk csökkentésére és megelőzésére, a fémek élettartamának növelésére sokféle eljárást dolgoztak ki. Az egyik legelterjedtebb korrózióvédelmi eljárás a fémek inhibitorokkal való védelme, amelyek kis mennyiségének jelenléte már nagymértékben csökkenti a korrózió sebességét. Az utóbbi évtizedek egyik fő törekvése, nemcsak környezetbarát inhibitorok alkalmazása, hanem a felület módosítása oldatokból felületi rétegek kialakításával.

A cink világszerte a legelterjedtebben használt fémek egyike, amelyet főként az acél korrózióvédelmére alkalmaznak. Az acéllemez a tűzi-mártó horganyzás eljárásban cink olvadékba merítik, így a felületen kialakult réteggel, a cink elektropozitívabb jellege következtében, katódos védelmet biztosít az alapfémnek. A cinkkel bevont acélfelületek további korrózióvédelmére számos eljárás ismert, közülük az egyik legeredményesebb a kromátozás. Azonban az Európai Unió szabványok 2007-től tiltják a kromátozás ipari alkalmazását, emiatt világszerte nagy érdeklődés kíséri a kromát helyettesítő környezetbarát anyagok kifejlesztését.

Irodalmi háttér

A szakirodalomban, az utóbbi években a horganyzott acéllemezek-, illetve a cink felületvédelmére számos felületkezelési módszert írtak le, pl. ritkaföldfémek oldható sóinak használatát. A ritkaföldfém (cérium, lantán, ittrium) oxidokat-hidroxidokat tartalmazó felületi film, az anódos és a katódos folyamatok sebességét csökkenti, megakadályozva a fém korróziós reakcióját. Vékony, hibrid cink-foszfát-, titanát- és komplexképző anyagokkal kialakított rétegek szintén csökkentették a cink korróziós folyamatát. Almeida és munkatársai nagyszámú cink-konverziós réteg viselkedését tanulmányozta. Szilánok, polimer anyagok és kelátképző szerves anyagok használatával is folytak kutatások.

A kutatás-fejlesztés egyik fő iránya a vékony rétegben is hatékony, önálló rendezettség kialakítására is képes, reaktív fejcsoportot tartalmazó szerves molekulák

alkalmazása. Ilyen anyagok, az foszfonsavak, amelyek hatásmechanizmusa még nem teljes mértékben ismert, azonban a gyakorlati alkalmazásuk fontossá vált, mivel képesek a fémeken, illetve oxidált felületeken stabilis védő-rétegeket kialakítani [1-3]. Kiterjedt hazai kutatások igazolták, hogy a vizes közegben oldott egyes foszfono-alkánok, illetve α, ω -difoszfono-alkánok már szobahőmérsékletű kezeléskor is kedvezően befolyásolják a szénacél korrózióját [3]. A difunkciós vegyületek alkalmazása fémfelületeken adhéziónövelő felületmódosítást is lehetővé tesz, pl. festési eljárás előtt alkalmazható, mivel az ilyen molekula egyik reaktív végcsoportja a fém felületével alakít ki kölcsönhatást, míg a másik végcsoport a szerves bevonathoz kötődhet. A cinkfelületen adszorbeálódott foszfono-alkánok és α, ω -difoszfono-alkánok vizsgálatára csekély utalás van az irodalomban, ugyanakkor biztató eredményt közöltek a 40 °C – on vizes oldatból kialakuló α, ω -difoszfono-alkán rétegek korróziógátló hatásáról [4, 5]. A közöltek nem adtak részletező választ sem a keletkező termékek összetételére, kémiai- és kristályszerkezetére vonatkozóan, sem a felületen lejátszódó folyamatokra.

Célok

Mindezek alapján célul tűztem ki az α, ω -difoszfono-alkánok hatásának átfogó tanulmányozását cinkfelületen, viszonylag kis energia befektetést igénylő, 20 °C – on vizes oldatból megvalósítható kezelés alkalmazásával. Mindenek előtt tisztázni kívánom, hogy az osztályunkon szintetizált különböző lánchosszúságú α, ω -difoszfono-alkánok sorozatából melyek képeznek védőréteget cinkfelületen. A kölcsönhatás részleteit, a felületen lejátszódó folyamatokat terveztem nyomon követni. Céлом volt a kezelésekre hatására kialakuló rétegek korróziógátló hatásának minősítése.

-
1. M.P.Danahy, M.J. Avaltroni, K.S. Midwood, J.E. Schwarzbauer, J. Schwartz., *Langmuir* **20** (2004) 5333.
 2. W. Gao, L. Dickinson, Ch. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **12** (1996) 6429.
 3. I. Felhősi, E. Kálmán, *Corros. Sci.* **47** (2005) 695.
 4. R. Feser, T.H. Schmidt-Hansberg, *Symp. Eurocorr '97*, Trondheim, **2** (1997) 291.
 5. R. Feser, A. Friedrich, H.J. Adler, *14th International Corrosion Congress*, Cape Town, South Africa, Paper No. 380,0 (1999).

A vizes közegű kezelések mellett tervezem feltárni más pl. szerves oldószer használatának lehetőségét és előnyeit, összevetve a vizes közegű kezelésekkel. Végül a gyakorlati felhasználás igényeinek figyelembe vételével célul tűztem ki, hogy meghatározzam a legjobb védelmet biztosító az α, ω -difoszfono-alkán alkalmazásának kezelési körülményeit.

Céljaim megfogalmazását az is motiválta, hogy tervezett kutatásaim hozzájárulhatnak azokhoz a világszerte folyó erőfeszítésekhez, amelyek a környezeti hatások szempontjából káros kromatózást, környezetbarát eljárással kívánják helyettesíteni.

Kísérleti módszerek

Az α, ω -difoszfono-alkánokkal kezelt cinkfelületen kialakuló rétegek vizsgálatára a rendelkezésre álló legkorszerűbb felületvizsgálati és elektrokémiai módszereket alkalmaztam.

A felületen lejátszódó morfológiai változásokat *pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)*, illetve *pásztázó atomi erőmikroszkópia (AFM)* segítségével követtem nyomon. A felületi rétegek szerkezetvizsgálatára, a kémiai kötésviszonyok meghatározására a rezgési spektroszkópiai módszerek közül az *infravörös reflexiós-abszorpciós spektroszkópiát (IRRAS)* használtam. A rétegek felületi összetételének meghatározására a *röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS)* alkalmaztam. A difoszfonátokkal kezelt felületek nedvesítő képességének vizsgálatára *peremszög méréseket (CA)* végeztem. A rétegek kristályszerkezetét egyrészt közvetlenül, másrészt modell-vegyületeket szintetizálva *röntgendiffrakciós módszerrel (XRD)* vizsgáltam. A réteg összetételét és az elemek mélységbeli változását *parázfény spektroszkópiai módszerrel* végeztem. A kialakult rétegek védőhatásának meghatározására *elektrokémiai impedancia spektroszkópiát (EIS)* alkalmaztam.

Új tudományos eredmények

1. Az α, ω -difoszfono-alkánok $[\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{H}_2, n = 5, 7, 8, 12]$ sorozatából 10^{-3} M koncentrációjú (pH = 7) vizes oldatával 24 óráig kezelt cinkfelületen a két rövidebb szénláncú 1,5-difoszfono-pentán (DFP) és az 1,7-difoszfono-heptán (DFH) molekulákból sikerült kialakítani összefüggő réteget.

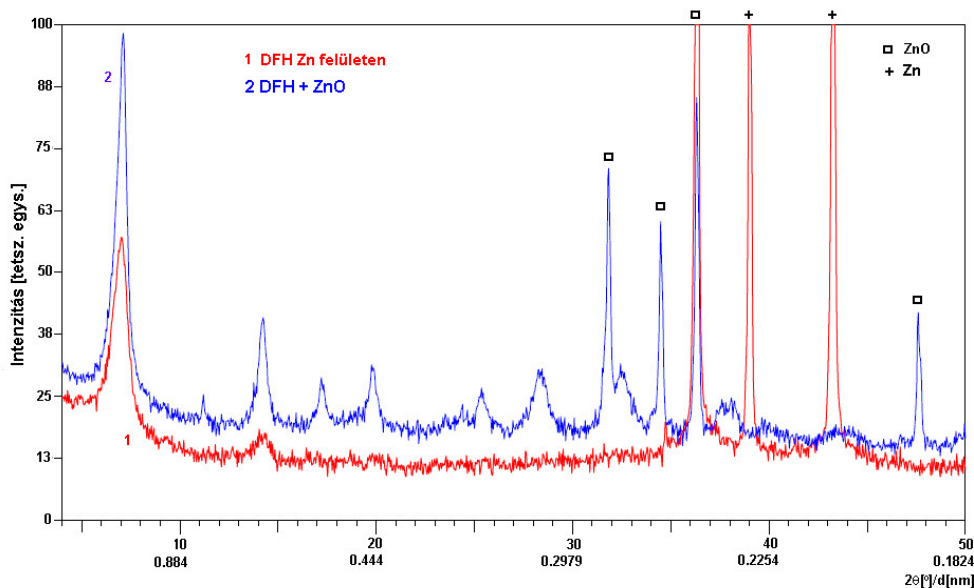
- Kimutattam peremszög mérések segítségével, hogy a DFP és DFH kezelések egyértelműen módosítják a cinkfelületek nedvesedési tulajdonságait. A kezeletlen felülethez képest (101°), mindkét kezelés viszonylag hidrofil felületet eredményezett. A két kezelés azonban egymástól lényegesen eltérő peremszög értékeket mutatott: DFP – 77° , DFH – 42° . [1].

- Megállapítottam, hogy a DFP és DFH kezelés hatására a cinkfelületen kialakuló rétegek eltérő vastagságúak [1]. A DFP kezelés során kialakult réteg vékonyabb, mint a DFH kezelés során képződött réteg. EDS mérések során, az elemanalízis spektrumban a foszfor a DFP-vel kezelt minta felületén csak nagyon kis mennyiségben volt kimutatható, míg a DFH kezelés során kapott foszfor mennyisége sokkal nagyobbak adódott. Szemrevételezés alapján is a DFH egy vastag, csapadékos réteget alakított ki a cinkfelületen, míg a DFP látható változást nem eredményezett a kiindulási felülethez képest [2, 3]. A parázsfény-spektroszkópia mérések során a mélységprofil görbék felvételénél, a felületi réteget alkotó elemeknek a megjelenítéséhez szükséges porlasztási idő is alátámasztja a rétegvastagságbeli különbségeket [1].

- Megállapítottam, hogy a kiinduló felületet egy natív, vegyes oxid-hidroxid felületi réteg borítja. Leválasztott, jól definiált $\text{Zn}(\text{OH})_2$ és hőkezeléssel a hidroxidból előállított ZnO O 1s XP spektrumát összehasonlítottam a kezeletlen mintának a spektrumával. Az O 1s spektrum jól illeszthető az oxid és hidroxid jellemző komponenseivel a vizsgált kezeletlen minta esetén [1].

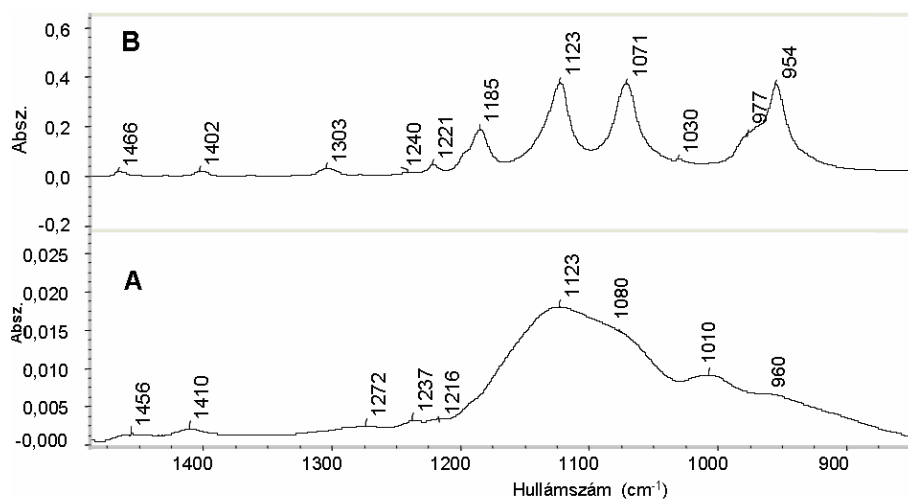
- A DFH-val kezelt felületről kapott XRD eredmények bizonyították, hogy a felületen kristályos fázis alakult ki, amely azonos diffrakciós sávokat mutatott a cink-oxidból DFH-val előállított csapadékkal (1. ábra). A DFP-vel felületkezelt mintán

kialakult vékony rétegről nem sikerült diffrakciós spektrumot mérni [1]. Infravörös mérések segítségével kimutattam, hogy DFP-ből és cink-oxidból szintetizált csapadék és a DFP felületkezelés következtében kialakult rétegekben ugyanazok a foszfono csoport rezgési tartományára jellemző sávok megtalálhatók mindkét esetben az infravörös színekben. A felülettel való kölcsönhatás következtében a színekben megjelenő sávok kiszélesednek, átlapoltak, de egyértelműen látható a 2. ábrán, hogy ugyanarról az anyagrendszerrel beszélhetünk mindkét esetben.

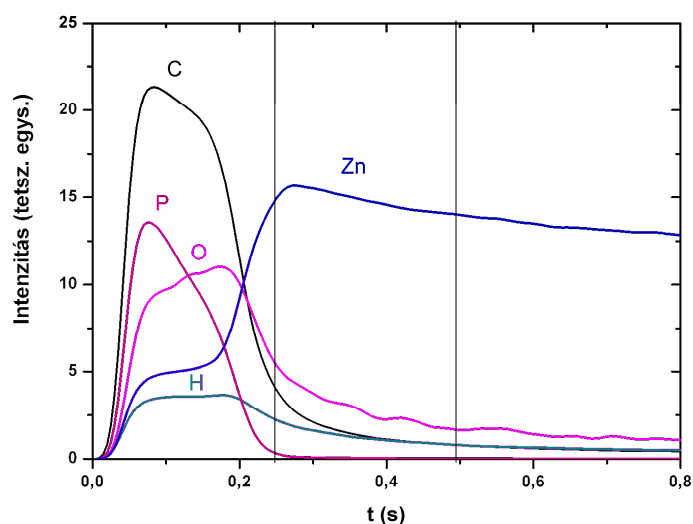


1. ábra A DFH-val kezelt cinkfelületről (1) kapott és a DFH+ZnO-ból (2) előállított csapadékról felvett XRD spektrumok

- Az XPS és a parázsfény-spektroszkópiai mérések szerint a foszforhoz képest nagy mennyiségű cinket tartalmaz a felületi réteg. A 3. ábrán látható mélységprofilon egyértelműen látszik, hogy a DFP réteg teljes vastagságában jelen van a cink. Ezeket az eredményeket összegezve megállapítottam, hogy a DFP és DFH kezelés hatására cink-difoszfonát konverziós rétegek alakulnak ki a cinkfelületen [1].



2. ábra A cinkfelületen 24 h után kialakult DFP réteg (A) és a cink-oxid és DFP-ből szintetizált csapadék (B) infravörös színeke (foszfono csoport rezgések)



3. ábra 24 h-ig DFP-vel kezelt cink minta mélységprofil görbéje

- Az XPS eredmények alapján a DFP-vel és a DFH-val kezelt cink mintákon mért P/Zn és P/O arányok egy közelítőleg sztöchiometrikus 1:1 arányra utaltak. Az arányok szerint mindkét foszfono csoport lereagált a felületkezelés során. Hasonlóan a szintetizált csapadékok esetén meghatározott értékek is egy sztöchiometrikus 1:1 arányra utaló reakciótermék keletkezését igazolták [1].

- Elektrokémiai impedanciaspektroszkópai vizsgálatok segítségével igazoltam, hogy a DFP és a DFH kezeléssel kialakított rétegek oxigénnel telített 10^{-1} M Na_2SO_4

(pH = 7) oldatban hatékonyan megnövelték a cink korrózióval szembeni ellenállását. A vizsgált közegben, kezdetben a DFP-vel kezelt cink mintán ~ 80%-os korróziós inhibíciós hatékonyság érhető el, amely csökkenést mutat időben. A DFH réteg megközelíti, de nem nyújtja ugyanazt az inhibíciós hatékonyságot, mint amit a DFP rétegek. A DFP rétegek gátolják a cink oldódási folyamatát, a kezelés hatására a töltésátlépési ellenállás négyszeresére növekedett a kezeletlen mintához képest. A cinkoldódás töltésátlépési folyamatának gátoltságát az oldhatatlan cink-difoszfonát blokkoló hatásának tulajdonítom [1, 4].

2. Az alkil-difoszfonsavak $[H_2O_3P-(CH_2)_n-PO_3H_2, n = 5, 7, 8, 12]$ sorozatának 10^{-3} M koncentrációjú etanolos (Et-OH) oldatával 24 óráig kezelt cinkfelületeken nem tapasztalható szemmel látható lényeges változás egyik kezelés során sem, pl. csapadékképződés vagy elszíneződés a kezeletlen felülethez képest. Védőhatást, csak a DFP és DFH molekulák nyújtanak a cinkfelületnek.

- A kezeletlen cinkhez viszonyított peremszög értékek változása, egyértelműen bizonyította, hogy a vizsgált anyag a felületek nedvesedési tulajdonságait módosítja. A kezeletlen felülethez képest (101°) minden esetben hidrofílebb felület keletkezett: Et-OH-DFP – 70° ($n = 5$), Et-OH-DFH – 72° ($n = 7$), Et-OH-DFO – 79° ($n = 8$), kivéve a leghosszabb szénláncú DFD molekula esetét. Ekkor a felület a kezeletlen cinknél is nagyobb hidrofóbicitást mutatott (Et-OH-DFD – 130° , $n = 12$).

- Megállapítottam, hogy a DFP rétegekialakítás etanolos közegből is megvalósítható. Az etanolos DFP kezelés során a cinkfelületen kialakult réteg vékonyabb, mint a vizes DFP közegből kialakított réteg. Az XPS mérések alapján a Zn 3s és P 2p intenzitások összehasonlításával, megállapítottam, hogy nagyobb mennyiségben van jelen a minta felületén a foszfor a vizes közegből kialakított rétegben, mint az etanolos közegből kialakított rétegben. A két minta (vizes- és etanolos DFP kezelés) esetén észlelt rétegvastagságbeli különbségeket a Zn (LMM) eltérő spektruma egyértelműen alátámasztja. Az oxid/hidroxidos környezet Zn (LMM) csúcsa 986,3-986,7 eV kinetikus energiánál található mindkét esetben, de az etanolos

DFP oldattal kezelt minta esetén 992,5 eV K.E.-nál a fémes cinkre jellemző csúcs is megjelenik, arra utalva, hogy az etanolos közegből vékonyabb réteg képződik, mint az ugyanolyan körülmények között vizes közegből kialakított réteg esetében. A parázsfény-spektroszkópiával végzett mélységprofil mérések is alátámasztják, hogy a mérés kivitelezéséhez szükséges porlasztási idő rövidebb az etanolos DFP-vel kezelt minta esetén, mint a vizes közegből kialakított réteg vizsgálatánál [4].

- Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiai vizsgálatok segítségével igazoltam, hogy az etanolos DFP kezelés során kialakított réteg oxigénnel telített 10^{-1} M Na_2SO_4 (pH = 7) oldatban szintén megnöveli a cink korrózióval szembeni ellenállását. A cinkoldódás töltésátlépési folyamatának gátoltságát ebben az esetben is a felületen kialakult szerves difoszfónát rétegnek tulajdonítom [4].

3. Az 1,5-difoszfono-pentán alkalmasnak bizonyult a cink korrózió elleni felületvédelmére.

A réteg-kialakulás időbeni vizsgálatának eredményeit a következőkben foglalom össze:

- Kontakt nedvesedési vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy az időbeni DFP kezelés hatására a difoszfónát rétegek viszonylag hidrofil felületet eredményeznek. Az idő függvényébe a vízzel meghatározott peremszög értéke a kezeletlen mintához képest csökkenő tendenciát mutat, 1 óra eltelte után 75° körül állandósuló érték mérhető. A 24 órás kezelés során kialakult rétegen mért peremszög érték (77°) is hasonló minőségű réteg kialakulására utal [5].

- Az *in-situ* AFM felvételek alapján megállapítottam, hogy 1 óra után már változik a cinkfelület morfológiája, különböző szemcseméretű struktúra alakul ki. A szemcsék mérete időben növekszik, illetve azonossá válik az egész felületen. 4 óra kezelés után a kialakult réteg már egyenletesen beborítja a vizsgált felületet. A DFP kezelés a kezeletlen mintához képest érdesebb felületeket eredményezett [5].

- Az időben kialakuló DFP rétegek vastagsága eltérő egymástól, időben a kialakuló DFP réteg vastagsága növekszik. A mélység profil mérések alapján

megállapítottam, hogy a felületen cink-difoszfónát réteg alakult ki a kezelési időtől függetlenül. A 30 perces kezelés során vékonyabb, vagy még nem összefüggő-, míg a 4- és 24 órás kezelések esetében vastagabb cink-difoszfónát réteg alakul ki a felületen [5].

Az XPS mérések is a fenti megállapításokat igazolták. A Zn (LMM) spektruma eltér a rövidebb, illetve a hosszabb ideig kezelt minták esetén. Az oxid/hidroxidos környezet 986,3-986,7 eV kinetikus energiánál mutatkozik mindegyik esetben, de a 30 perces minta esetén 992,5 eV kinetikus energiánál jelen van még a fémes cinkre jellemző csúcs is. Ez bizonyítja, hogy a 30 perces kezelés során még vékony, vagy nem összefüggő a kialakult réteg [5]. Az infravörös mérések alapján igazoltam, hogy a difoszfónát reakciója végbemegy a cinkfelületen. Megállapítottam, hogy a difoszfónát molekulák deprotonált formában vannak jelen [5, 6].

- Elektrokémiai impedanciaspektroszkópiai vizsgálatok alapján a védőhatásban a kezelési idő függvényében különbség adódik. A 30 perces kezelésnek van hatása ugyan, de nem nyújt akkora védelmet, mint a 4 órás vagy 24 órás kezelés során kialakult réteg. A 4 órás és a 24 órás kezelés lényegében a védőhatásban nem mutat különbséget [5].

4. A dolgozat eredményeire alapozva javaslatot tettem kromáthelyettesítő kompozíció kidolgozására, amely összetételében az általam vizsgált DFP jelentős szerepet kaphat, mint adalék komponens. Az elvégzett kutatásaim, ily módon ipari hasznosításra kerülhetnek.

Tézisek

1. Elsőként sikerült α, ω -difoszfono-alkánok (DFP, DFH) híg oldatából egyszerű merítéses módszerrel, 20°C-on összefüggő rétegeket kialakítani cinkfelületen. A DFP rétegek időben vastagodnak, 4 órás kezelés után már kompakt réteg képződik a cinkfelületen. A réteg kialakulásának *in-situ* AFM-es vizsgálata alapján, a réteg nanométeres léptékben durvítja a felületet [2, 3, 5].
2. Bizonyítottam, hogy a DFP és DFH kezelés hatására cinkfelületen kialakul egy új kristályos fázis, amelyre vonatkozó kristályszerkezeti adatok nem találhatók meg az irodalomban [1].
3. Megállapítottam, hogy a felületkezeléssel hasonló körülmények között cink-oxid és DFH reakciójával szintetizált termék röntgen pordiffrakciós reflexiói azonosak a felületkezelt mintán kialakult fáziséval [1]. Hasonlóan a cink-oxid és DFP reakciójával szintetizált termék és a felületen DFP-vel képződött réteg reflexiós-abszorpciós infravörös színeképében megjelenő foszfono csoport rezgési sávjai azonosak [1].
4. Kimutattam, hogy a cinkfelületen a DFP és DFH hatására kialakult rétegek teljes vastagságában a cink a foszforral összemérhető mennyiségben van jelen. Kvantitatív mérésekkel bizonyítottam, hogy a kialakult új kristályos fázisok 1:1 atomarányban tartalmaznak cinket és foszfort, vagyis a difoszfónátok mindkét csoportja lereagál [1]. Ezzel összhangban infravörös spektroszkópiai mérésekkel megállapítottam, hogy a DFP foszfono csoportjai deprotonált formában vannak jelen [5, 6].
5. A 2-4 tézisek összegzéseként megállapítottam, hogy DFP és DFH kezelés hatására cink és szerves difoszfónátból álló cink-difoszfónát konverziós réteg alakul ki a cinkfelületen [1, 5].
6. Megállapítottam, hogy a kialakult DFP és DFH rétegek gátolják a cink oldódási folyamatát, csökkentve a cinkoldódás töltésátlépési folyamatát. Igazoltam, hogy a kialakult rétegek alkalmasak a cinkfelület korróziógátlására, amelynek során 10^{-1} M Na_2SO_4 (pH = 7) oldatban akár 80%-os inhibíciós hatékonyság is

elérhető. Az észlelt védőhatás a felületen képződött cink-difoszfonát rétegeknek köszönhető. Ennek alapján a vizsgált DFP gyakorlati alkalmazásra javasolható [1 - 5].

Alkalmazási lehetőségek

A dolgozatban szereplő eredményekre, illetve a kollegáim további munkájára alapozva osztályunkon ipari partnerekkel együttműködésben kidolgozásra került olyan krómáthelyettesítő kompozíció előállítására, amely összetételében az általam vizsgált 1,5-difoszfono-pentán molekula jelentős szerepet kap, mint adalék komponens. Elvégzett próbakezelések alapján, jelenleg a kidolgozott konverziós rétegképző kompozíció alkalmas horganyzott felület korrózió védelmére. Optimalizálásra került a konverziós réteg kialakításának ideje, a kezelési hőfok. A kromatózásnál alkalmazott bemelegítési időt sikerült megközelíteni, az alkalmazott hatékony fürdők esetében ez 15-30 s volt. Kidolgozásra került már a félüzemi előállításához szükséges technológia. A krómáthelyettesítő, konverziós réteg létrehozására alkalmas fürdönket, a mártásos technológiát alkalmazó üzemek tudják elsősorban használni. Minőségi adatlap készült az iparban alkalmazható, horganylemezen korrózióálló konverziós réteg létrehozására alkalmas fürdőről. A dolgozat eredményei, a szerzett tapasztalatok ipari hasznosításra kerülnek.

Felhasználva a kezelés hatására megváltozott nedvesíthetőségére vonatkozó információkat, festékalapozókkal kombinálva a difoszfonátokat, kétlépéses korrózióvédelmi eljárás fejleszthető ki pl. az autóiparban.

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

1. A. Pilbáth, I. Bertóti, I. Sajó, L. Nyikos, E. Kálmán
Diphosphonate thin films on zinc: preparation, structure, characterization and corrosion protection effects, *Applied Surface Science* (2008) doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.039.
IF (2007): 1,406.
2. A. Pilbáth, I. Felhósi, Gy. Tolnai, E. Kálmán
Application of self-assembly for replacing chromate in corrosion protection of zinc, *J. Solid State Electrochem.* **10** (2006) 721-729.
IF (2006): 1,542.
3. Pilbáth A., Felhósi I., Kármánné H. F., Telegdi J., Papp K., Kálmán E
Cink korrózió elleni védelme környezetbarát difoszfonsavval, *Korróziós Figyelő* **46** (5) (2006) 141-145.
4. A. Pilbáth, L. Nyikos, I. Bertóti, E. Kálmán
Zinc corrosion protection with 1,5-diphosphono-pentane, *Corrosion Science* (2008) doi:10.1016/j.corsci. 2008.09.021.
IF (2007): 1,895.
5. A. Pilbáth, I. Bertóti, É. Pfeifer, J. Mink, L. Nyikos, E. Kálmán
Formation and characterization of 1,5-diphosphono-pentane films on polycrystalline zinc substrates
Surface and Coatings Technology (2008) doi:10.1016/j.surfcoat.2008.10.016.
IF (2007):1,678.
6. A. Pilbáth, É. Pfeifer, F. H. Kármán, I. Felhósi, J. Mink, E. Kálmán
Environmentally acceptable pre-treatment of zinc with alkyl diphosphonates for corrosion protection, *Materials Science Forum* **589** (2008) 257-262.
7. A. Pilbáth, I. Felhósi, F. H. Kármán, E. Kálmán
Corrosion protection of zinc with diphosphonic acid
Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V. Supp N., **12** (2) (2005) 859-872.

Egyéb közlemények

8. I. Felhősi, Gy. Tolnai, F. Mavre, F. H. Kármán, J. Telegdi, A. Pilbáth, G. Hegedűs, Á. Kovács-Stahl, J. Bognár, P. M. Nagy, E. Kálmán
Ecologically friendly multifunctional coating systems with anticorrosive properties, *PITTURE VERNICI – Europeans Coatings*, **81** (2005) 7-15.
9. A. Pilbáth, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán
Chromate-free pre-treatment for zinc and galvanized steel
Bustruck, Combined Conference on Heavy Vehicles, XXXVI. Meeting of Bus and Coach Experts and Congress on Commercial Vehicles, Budapest
Konferencia kiadvány, M-10 absztrakt, (2005) 76.
10. A. Pilbáth, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán
Surface Treatment of Zinc, 5th International Conference: URB-CORR 2006, Study and Control of Corrosion in the Perspective of Sustainable Development of Urban Distribution Grids, Marosvásárhely, *Konferencia kiadvány*, (2006) 196-199.
11. A. Pilbáth, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Telegdi, L. Nyikos, E. Kálmán
Chromate-free surface treatment on zinc, EUROCORR 2007, European federation of corrosion, Event no. 289, Freiburg im Breisgau, Németország
Konferencia kiadvány – (2007).
12. A. Paszternák, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán
Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonate SAMs on Mica
Materials Science Forum **589** (2008) 257-262.

Nemzetközi konferenciákon bemutatott előadások

- EA-1. A. Pilbáth, I. Felhősi, F. H. Kármán, E. Kálmán
Corrosion protection of zinc with diphosphonic acids
10th European Symp. Corros. Inhibitors (10SEIC) Ferrara, Olaszország (2005).

- EA-2. A. Pilbáth, F. H. Kármán, J. Telegdi, I. Felhősi, E. Kálmán
The role of self-assembling in zinc corrosion protection
5th Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science Testing and Informatics, Abstract 0-II-22, 55, Balatonfüred (2005).
- EA-3. A. Pilbáth, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Telegdi, L. Nyikos, E. Kálmán
Chromate-free surface treatment on zinc
EUROCORR 2007, European federation of corrosion, Event no. 289
Freiburg im Breisgau, Németország (2007).
- EA-4. A. Pilbáth, É. Pfeifer, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Mink, E. Kálmán
Environmentally acceptable pre-treatment of zinc with alkyl diphosphonates for corrosion protection
6th Hungarian Materials Science Conference, Siófok (2007).

Poszterek

- P-1. A. Pilbáth, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán
Environmentally acceptable nanolayers against corrosion
The 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) Edinburgh, Anglia (2006).
- P-2. A. Pilbáth, É. Pfeifer, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Mink, E. Kálmán
Environmentally acceptable pre-treatment of zinc with alkyl diphosphonates for corrosion protection
6th Hungarian Materials Science Conference, Siófok (2007).
- P-3. A. Pilbáth, F. H. Kármán, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán
Environmentally acceptable nanolayers against corrosion, HUNN – Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences
Budapest University of Technology and Economics (BME), Budapest (2007).