

A réz korróziójának gátlása molekuláris nanofilm-bevonatokkal

TELEGDI Judit*, RIGÓ Tímea és KÁLMÁN Erika

MTA Kémiai Kutatóközpont, Pusztaszeri út 59/67, 1025 Budapest

1. Bevezetés

Vizes rendszerek fémes berendezési tárgyainak korrózióját festékekkel, makroszkopikus bevonatokkal, oldott adalékokkal illetve elektrokémiai úton lehet csökkenteni. Ezek a védekezési technikák az agresszív komponenseknek a fém felületéhez való jutását különböző mechanizmusokkal gátolják. A fémfelületek nanorétegekkel való módosítása helyettesítheti a hagyományos inhibíciós eljárásokat, s egyben csökkenti a vízben oldott korróziós inhibitorok környezetet károsító hatását. Szilárd hordozókon mono- és multimolekuláris rétegek létrehozására amfipatikus molekulák alkalmasak, amelyekből kétféle eljárással lehet szilárd hordozón filmet létrehozni. Az egyik egy filmmérleg segítségével előállítható Langmuir-Blodgett (LB) film, amelynek minőségét az izotermával és Brewster mikroszkóppal jellemzett Langmuir monomolekulás réteg határozza meg. A másik az önszerveződéssel kialakuló nanoréteg (SAM). Ez a folyamat az amfipatikus molekuláknak szilárd fém/fémoxid felülethez főként kemiszorpcióval történő kapcsolódásával hozza létre a kívánt molekuláris filmet. Mindkét technikával tömör, rendezett szerkezetű stabil felületi réteg hozható létre. Az LB és SAM rétegeket egyre szélesebb körben alkalmazzák a molekuláris elektronikában, biokatalizátorként, illó anyagok detektálása mellett az elmúlt évtizedekben korróziós inhibitoroként. Réz, ezüst, cink és vas felületén alkiltiolokat¹⁻⁷, karbonsavakat⁸⁻¹⁴, foszfonsavakat^{3,15-21}, kvaterner nitrogén tartalmú felületaktív anyagokat, szilánszármazékokat^{22,23}, hidroxámsavakat^{24,25} vizsgáltak LB filmben illetve önszerveződött molekuláris rétegekben. Az alkilhidroxámsavak önszerveződését vizsgálták különböző fémek felületén és megállapították, hogy ezek a vegyületek a fémek oxidos felületén képesek önszerveződni²¹. Néhány esetben az LB és a SAM rétegek tulajdonságait hasonlították össze²⁶.

A kutatások a molekulák szerkezete és a rétegek száma, valamint az antikorróziós hatékonyság közötti összefüggés tanulmányozására irányultak. Ha a vizsgált molekulában 12 szénatomnál rövidebb a szénlánc stabil SAM film képződhet, de LB film nem alakítható ki. Megállapították, hogy az önszerveződött molekuláris film elsősorban oxidos felületen keletkezik és a gátló tulajdonság mind a rétegek számától, mind az amfipatikus molekulák és fémfelület között kialakuló kötéstől függ. Az inhibíciós hatást a stabil filmképződéssel és az aktív helyek blokkolásával magyarázták. Megállapították, hogy az alkiltiolok és az alkilditiokarbamátok jelentősen csökkentik a fémoldódást. A szilánszármazékok esetében a fém felületén keletkezett multimolekuláris rétegek okozzák az antikorróziós hatást. A különböző mono- és difoszfonsavakból keletkező rendezett szerkezetű, önszerveződött molekuláris rétegek anódos inhibitoroként viselkednek, a fémoldódást csökkentik¹⁹.

Korábbi kísérleteink során megállapítottuk, hogy a vizes közegben oldott benzhidroxámsav- származékok kedvezően befolyásolják a réz korrózióját²⁷. Ezen ismeretekből kiindulva

határoztuk el, hogy homológ alkil hidroxámsavakból mono- és multimolekuláris rétegeket alakítunk ki kétféle technikával réz felületén s ezen nanorétegek antikorróziós hatását különböző módszerekkel vizsgáljuk.

2. Kísérleti rész

2.1. Langmuir-Blodgett és önszerveződött rétegek kialakítása

A gyémánt pasztával polírozott rézfelület módosításához szintetizált hidroxámsavakból ($C_nH_{2n+1}CONHOH$, $n = 11, 15, 17$, jelük: C12N, C16N, C18N) filmmérlegben (NIMA Technology 611D) a Langmuir monomolekulás réteg illetve az LB film legkedvezőbb előállítási körülményeit vizsgálva megállapítottuk, hogy a legtömörebb, rendezett szerkezetű LB filmet pH=5,6-os vizes fázison, 20°C-on tudjuk kialakítani. Az önszerveződött molekuláris rétegek a tetrahydrofuranban oldott alkil hidroxámsavakból alakultak ki szobahőmérsékleten.

2.2. A rétegek jellemzése

A Langmuir monomolekuláris rétegeket izotermákkal jellemeztük, morfológiájukat Brewster mikroszkóppal vizsgáltuk. A kétféle technikával módosított rézfelület hidrofób sajátosságát dinamikus kontaktszög-méréssel jellemeztük²⁸ (NIMA Tensiometer 9000).

Az LB és SAM rétegek morfológiai sajátosságait NaCl/Na₂SO₄ oldattal (0,1 mol dm⁻³, pH=3,5 ill. 7) való érintkezés előtt és után atomi erőmikroszkóppal (AFM, NanoScope III, Digital Instrument) jelenítettük meg. Ez a kísérleti technika lehetővé teszi metszeti analízissel a felületi egyenetlenség számszerűsítését is.

A nanorétegek antikorróziós viselkedését elektrokémiai polarizációs technikával vizsgáltuk (Radiometer Copenhagen, PGP201 potenciosztát-galvanosztát).

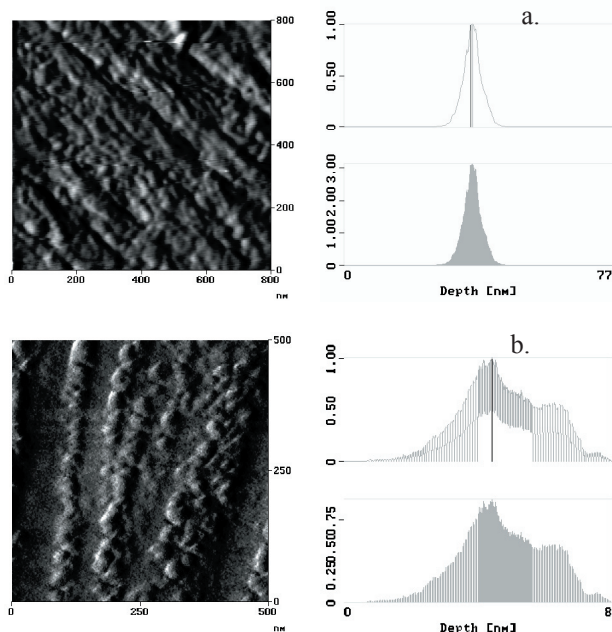
3. A kísérleti eredmények és értékelésük

Vizsgálataink során természetes oxidréteggel borított rézfelületen alakítottunk ki önszerveződött réteget²³. Ezt réz/rézoxid felületként jelöljük.

Az 1. ábra rézen a C18N vegyületből kialakított 11 rétegű LB film felületét és részecskeeloszlását, illetve ugyanezen molekulából a rézen önszerveződött réteget és a részecskeeloszlást mutatja be. Az ábra elemzéséből kiderül, hogy az LB filmmel módosított réz/rézoxid felület nagyjából azonos méretű részecskékből épül fel. A részecskék mérete a rétegszámmal növekedett (1. táblázat).

1. Táblázat. Rézen lévő LB film rétegszámfüggő átlagos részecskeméretei

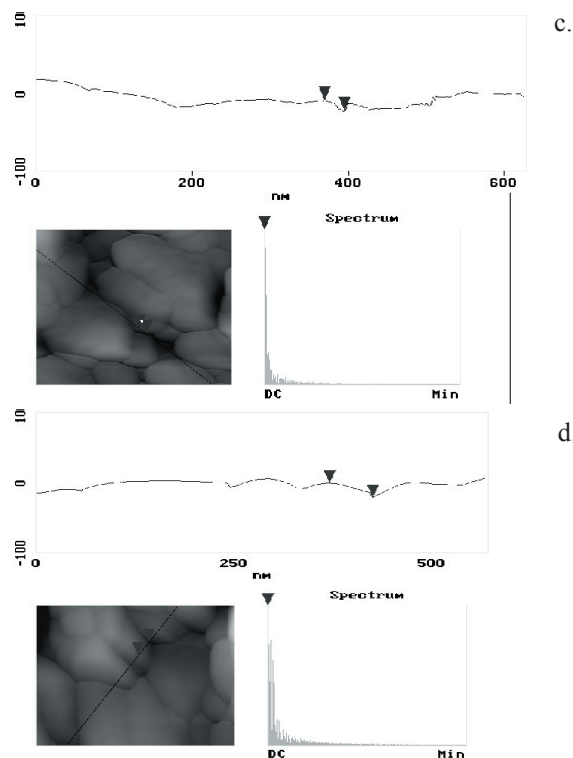
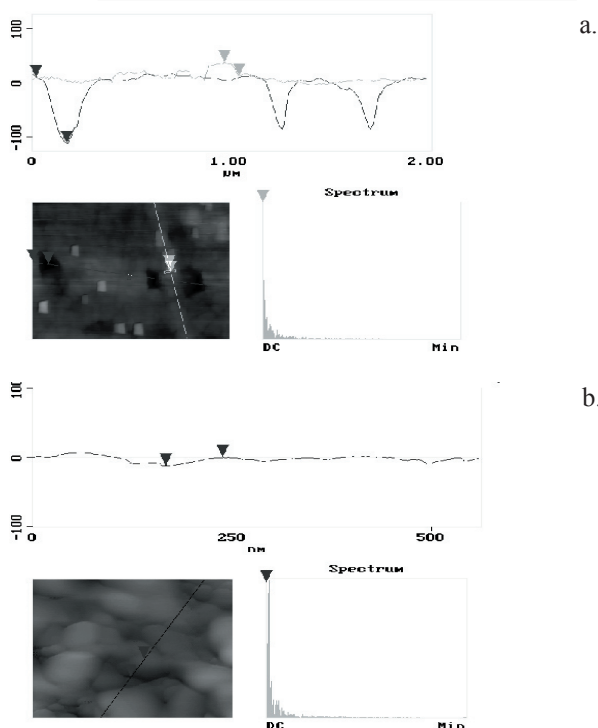
C ₁₇ H ₃₅ CONHOH	Részecskeméret [nm]
2 réteg	8.1
5 réteg	9.6
11 réteg	41.0



1. Ábra. AFM mérések rézen C18N-ből készült LB (a) és önszerveződött rétegek (b) morfológiájáról és részecskeloszlásáról.

2. Táblázat. A különböző lánc hosszúságú hidroxámsavakból kialakult önszerveződött réteggel borított réz/rézoxid felületen mért részecskeméretek

Molekula	átlagos részecskeméret [nm]
C ₁₁ H ₂₃ CONHOH	24,0
C ₁₅ H ₃₁ CONHOH	32,6
C ₁₇ H ₃₅ CONHOH	37,9

2. Ábra. Réz felületén önszerveződött rétegek védőhatásának vizsgálata atomi erőmikroszkóppal (0,1 mol dm⁻³ NaCl/Na₂SO₄; pH=7). (a) kontrol kísérlet, réz védőréteg nélkül, 30 perc után; önszerveződött rétegek 24 óra után: (b): C12N; (c): C16N; (d): C18N

Az LB réteggel borított réz oxidos felület atomi erőmikroszkópos képén (1. ábra) látható méreteloszlási görbe jól mutatja, hogy a felszín legnagyobb részét azonos méretű részecskék borítják, amely méretet a réz/rézoxid és az LB réteg közösen alakítanak ki. Az önszerveződés már kevésbé egységes felszínt eredményez, ami azzal magyarázható, hogy ez a folyamat a hidroxámsavak oldószeres oldatában megy végbe, amikor is az oldószer duzzasztó hatása jobban érvényesül. Ezt támasztják alá a réz/rézoxid felületen LB módszerrel kialakított szerves nanorétegek esetében kapott eredmények. Kis rétegszám esetén, amikor a fémhordozó csak rövid ideig érintkezik a vizes fázissal, lényegesen kisebb átlagos részecskeméretet kapunk. A rétegszám növekedése a rézfelületen jelentős részecskénövekedést eredményez (1.táblázat). A fémfelületen létrejövő önszerveződés a molekula alkilláncától csaknem független felszíni átlag-részecskeméretet mutat (2. táblázat).

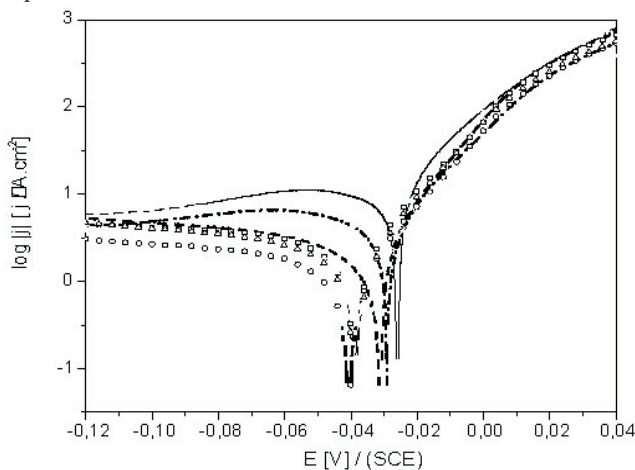
Az atomi erőmikroszkópos vizsgálatok egyértelműen mutatják a különböző hidroxámsavakból kialakult önszerveződött réteg védőhatását NaCl/Na₂SO₄ oldatban. A réteg nélküli rézfelület fél óra elteltével komoly korróziós termékfelhalmozódás és lyukkorrózió figyelhető meg. A lyukak mélysége a 100 nm-t is meghaladta. Ezzel szemben a C12N, C16N, C18N-ből önszerveződött rétegek 24 óra után is védtek a fémfelületet a korróziótól. Ezt igazolják a metszeti analízissel bemutatott egyenletes, sima felületek (2.ábra).

Az LB és SAM rétegek korróziós folyamatokat visszaszorító hatását elektrokémiai polarizációs mérésekkel követtük. A nanoréteggel fedett rézelektrodok polarizációs görbéit mutatja be a 3. ábra. Az LB rétegek hatékonyságát a 3. táblázat adatai mutatják.

3. Táblázat. A polarizációs mérésekből számolt hatékonyság két különböző hidroxámsavból réz elektródon lévő LB rétegek esetében (rétegszám: 1; $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $\text{pH}=3,5$; polarizációs sebesség: 10 mVmin^{-1})

Elektród	$E_{\text{kor}} [\text{mV}]$	$j_{\text{kor}} [\mu\text{Acm}^{-2}]$	$\eta [\%]$
Réz	-26	0,91	-
réz + C16N LB	-29	0,35	62
réz + C18N LB	-31	0,25	73
réz + C18N SAM	-40	0,14	85
réz + C16N SAM	-39	0,16	82
réz + C12N SAM	-38	0,17	81

Az elektrokémiai vizsgálatok alapján (3. ábra, 3. táblázat) megállapítható, hogy savas közegben a korróziós potenciál mind az LB, mind a SAM rétegek jelenlétében a katódos irányba tolódik. A korróziós áramsűrűséget a rétegek jelentősen csökkentették jelezve a nanorétegek korróziógátló hatékonyságát. Az egyrétegű LB filmnél az önszerveződött molekuláris rétegek hatékonyabbak. A hidroxámsav molekulákban a szénatomszám növekedése nagyobb hatékonyságot eredményezett, hasonlóan az alkiltiolátoknál tapasztaltakhoz.



3. Ábra. Réz elektród $\log |j| - E$ polarizációs görbéi ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; $\text{pH}=3,5$). (— kontrol, réz réteg nélkül, — C18N LB egyréteg a réz felületen, - - - C16N LB egyréteg a réz felületen, —○— C18N SAM réteg a réz felületen, —□— C16N SAM réteg a réz felületen, —Δ— C12N SAM réteg a réz felületen)

Összefoglalás

A kétféle eljárással kialakított réteggel védett rézfelületekről különböző módszerekkel kapott vizsgálati eredmények összehasonlításával megállapítottuk, hogy a réz korróziója az alkil hidroxámsavakból létrehozott molekuláris filmekkel jelentősen gátolható. A rétegek hatékonyságát a molekulában lévő szénatomszám és az LB filmet alkotó rétegszám befolyásolja. A hidrofób molekuláris rész és a molekuláris rétegszám növekedése az antikorróziós hatást jelentősen fokozza. Az önszerveződött filmek hatékonyabbak, mint az ugyanazon hidroxámsavból kialakított monomolekuláris LB rétegek.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA támogatását (sz.T 035122).

Hivatkozások

- Ma, H. Y.; Yang, C.; Yin, B. S. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *218*, 143-153.
- Sinapi, F.; Forget, L.; Delhalle, J.; Mekhalit, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *212*, 464-471.
- Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9022-9028.
- Yamamoto, Y.; Nishihara, H.; Aramaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 436-443.
- Volmer-Uebing, M.; Reynders, B.; Stratmann, M. *Werkst. Korros.* **1991**, *42*, 19.
- Nozawa, K.; Nishihara, H.; Aramaki, K. *Corros. Sci.* **1997**, *39*, 1625-1639.
- Jennings, G.K.; Munro, J.C.; Yong, T.H.; Laibinis, P.E. *Langmuir* **1998**, *14*, 6130-6139.
- Xing, L. W.; Shan, Y.; Gou, D.; Lu, T.; Xi, S.; *Corrosion* **1995**, *51*, 45.
- Aramaki, K. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2639-2655.
- Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F.G.; Reven, L. *Langmuir* **1997**, *13*, 115-118.
- Gao, W.; Reven, L. *Langmuir* **1995**, *11*, 1860-1863.
- Aramaki, K.; Shimura, T. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 313-328.
- Marek, M.; Szeles, C.; Süvegh, K.; Kiss, É.; Vértés, A.; Lynn, K.G. *Langmuir* **1999**, *15*, 8189-8196
- Mohai, M.; Kiss, É.; Tóth, A.; Szalma, J.; Bertóti, I. *Surface and Interface Analysis* **2002**, *34*, 772-776
- Allara, D.L.; Nuzzo, R.G. *Langmuir* **1985**, *1*, 45-52.
- Schlotter, N.E.; Porter, M.D.; Bright, T.B.; Allara, D.L. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 93-98.
- Thoughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D. *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.
- Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152-7167.
- Bram, C.; Jung, C.; Stratmann, M.; Fresenius *J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 108.
- Van Alsten, J. G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7605-7614.
- Felhösi, I.; Telegdi J.; Pálinkás G.; Kálmán E. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2335-2340.
- Wolpers, M.; Stratmann, M.; Viehhaus, H.; Streckel, H. *Thin Solid Films* **1992**, *210-211*, 592-596.
- Wolpers, M.; Reynders, B.; Volmer, M.; Stratmann, M. in Proc. 11th Int. Corrosion Congress on 'Innovation and technology transfer for corrosion control' Milan, Italy, Publ.Assoc. Italiano Di Metallurgia **1990**, Vol. 2., 2.176.
- Sonnenschein, M. F.; Cheatham, C. M. *Langmuir* **2003**, *18*, 3578-3584.
- Folkers, J. P.; Gorman, C. B.; Laibinis, P. E.; Buchholz, S.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1995**, *11*, 813-824.
- Meucci, S.; Gabrielli, Ch. B.; Caminati, G. *Mater. Sci. Eng. C.* **1999**, *8-9*, 135-143.
- Shaban, A.; Kálmán, E.; Telegdi, J. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 159-163.

Inhibition of copper corrosion by molecular nanolayer coatings

Copper surfaces modified by hydroxamic acid amphiphilics were investigated in NaCl/Na₂SO₄ solution by surface visualization and electrochemical methods. Results of the atomic force microscopy and the polarization measurements show that the anticorrosion activity increases by increasing hydrophobicity of the molecules (i.e. with increasing number of carbon atoms in the alkyl side chain) and by

increasing layer number in the LB film. The rate of pitting and general corrosion is lower in the presence of LB and SAM molecular films than without them. The efficiency of the same amphiphile in LB and SAM layers are different. The self-organization of the alkyl hydroxamic acid molecules can better control and diminish the corrosion processes of the copper than the LB film