

KORRÓZIÓS *figyelő*

KORRÓZIÓS FIGYELŐ
korrózióvédelmi műszaki tudományos folyóirat

Szerkeszti: a szerkesztőbizottság

A szerkesztőbizottság elnöke: Zanathy Valéria

Dalmay Gábor
Dr. Haskó Ferenc
Dr. Hencsei Pál
Horváth János
Dr. Horváth Márton
Dr. Kahán Róbert
Dr. Kiss László

Dr. Lambertus Zsoltné
Dr. Lengyel Béla
Mátravölgyi Norbert
Dr. Medgyesi Iván
P. Nagy Sándor
Dr. Simor László
Tompai Miklós

A szerkesztőbizottsággal együttműködik az MKE és a GTE Korróziós Szakosztálya

Folyóiratunk az Európai Korróziós Szövetség és a Magyar Korróziós Szövetség hivatalos lapja
információinak és jelentéseinek közreadásában

Felelős szerkesztő: Mátravölgyi Norbert

ISSN 0133-2546
B/SZI/489/Ve/91

Előfizetési díj egy évre 11 000 Ft, nyugdíjasoknak 5 000 Ft.
Egész oldalas fekete-fehér hirdetés: 60 000 Ft + áfa, színes hirdetés: 96 000 Ft + áfa.
Megrendelhető:
VEKOR Kft. H-8200 Veszprém, Wartha Vince u. 1. Tel. és fax: (88) 428-514
e-mail: vekor@vekor.hu honlap: www.vekor.hu

A lapunkban megjelent közlemények más kiadványokba csak a kiadó hozzájárulásával vehetők át!

Kiadja: a VEKOR Kft., Veszprém
A kiadásért felel: dr. Horváth Márton ügyvezető



KORROZIÓS FIGYELŐ

LIII. évfolyam

1. szám

2013

TARTALOM

| | |
|---|----|
| <i>Gergely András – Pásztai Zoltán – Hakkel Orsolya és szerzőtársai:</i> | |
| Polipirrollal módosított szén nanocső/alumínium-oxid monohidrát alapú cinkdús hibrid festékalapozók vizsgálata | 3 |
| <i>Lamár Krisztián:</i> TIG hegesztőgépek mikroszámítógépes vezérlése korszerű ember-gép kapcsolati felülettel | 26 |
| <i>Jambrich Ágoston:</i> Árnyékolás hatása katódos korrózióvédelmi rendszerekben | 34 |
| Dr. Berecz Endre (1925–2012) | 37 |
| Rothstatter Endre (1931–2012) | 38 |

CONTENTS

| | |
|--|----|
| <i>A. Gergely, Z. Pásztai, O. Hakkel et al.:</i> Investigation of polypyrrole modified carbon nanotubes/aluminium-oxid monohydrate containing zinc-rich hybrid paint coatings | 3 |
| <i>K. Lamár:</i> Microcomputer control of TIG welding equipments with up-to-date human-machine interfacing | 26 |
| <i>Á. Jambrich:</i> Effect of shielding in cathodic protection systems | 34 |

SYNOPSIS OF THE PAPERS IN THIS ISSUE

Investigation of polypyrrole modified carbon nanotubes/aluminium-oxid monohydrate containing zinc-rich hybrid paint coatings

by A. Gergely, Z. Pászti, O. Hakkel, I. Bertóti,
J. Mihály and T. Török

Polyelectrolyte modified multi-walled carbon nanotubes of small and large diameter were used to support polypyrrole besides the majority of the nano-size alumina monohydrate. Mixtures of the isotropic and the highly anisotropic particles indicated different filamentous-like aggregations and various extents of spatial arrangements with alterations in coherency of the networks at submicron-scale. Differences in the distribution and the alignment resulted in either effective 3D interaction, the absence of an infinite structure or a low-density association at micron-scale. All the nano-particles featured high electrochemical reversibility and moderate low charging efficiency. Therefore, these particles are regarded as bifunctional components in the zinc-rich hybrid coatings, electrically conductive and inhibitor type particles at the same time. These auxiliary electrically conductive particles were used in paint coatings at a zinc content of 70 wt.% without percolating structure of the isotropic metallic grains. Relative amount of the nano-sized particles (11 wt.%) in the cross-linked and dried epoxy was aimed to assure at least a long-range interaction of these particles herewith facilitating the active corrosion prevention function of the coatings. Hybrid coatings contained multi-walled carbon nanotubes in relative quantities around the volume fraction of 5×10^{-3} which is a threshold of the statistical type percolation threshold with the same aspect ratio of the filler phase. Based on the corrosion test results performed with immersion and salt-spray propagations, almost retained passive and a valuably improved active corrosion prevention function of the zinc-rich hybrid paints was evidenced in comparison with the traditional type ZRPs of similar compositions. The hybrid coatings containing the particles of PPy-coated polyelectrolyte modified and low functionalized nanotubes provided firm passive and active corrosion protection to steel substrates. Although galvanic protecting nature of the hybrid

coating containing the particles of polypyrrole-modified highly functionalized low diameter nanotubes was noticeable, barrier behavior of the coating in both types of corrosion tests seemed less viable compared to other hybrid compositions. Nevertheless, all hybrid paints during the long-term corrosion tests indicated firm resistivity against deadhesion, delamination and blistering. The efficacy to hinder steel rusting was similar to the traditional type ZRPs. These results can be partially explained by the decreased corrosion rate of the sacrificial zinc, greater efficiency utilization of the anodic currents for cathodic protection and the lower potential drop in the coating/steel interface, which overall lead to slower cohesion and adhesion loss of the binder. Remarkable improvement in the overall corrosion prevention performance, especially in the galvanic efficiency, is interpreted by invoking the terms of multiple percolation theory.

Microcomputer control of TIG welding equipments with up-to-date human-machine interfacing

by K. Lamár

This paper gives a brief introduction to the basics of TIG welding method. It presents the structure of the developed microcontroller-based control unit featuring a classic user interface. Finally introducing the most recent developments, it proposes a modern highly user friendly operator panel configuration based on a color touch-screen.

Effect of shielding in cathodic protection systems

by Á. Jambrich

Over the past three decades, corrosion leaking has occurred in several cases in operating cathodic protection systems. One of the main reasons is the electrical shielding of the protected metal surface in the environment of the electrolyte. The aim of this paper is to present the shading phenomena illustrated with domestic cases, calling the attention to the importance of the cathodic protection system diagnostic testing, and prevention opportunities.

POLIPIRROLLAL MÓDOSÍTOTT SZÉN NANOCSSÓ/ALUMÍNIUM-OXID MONOHIDRÁT ALAPÚ CINKDÚS HIBRID FESTÉKALAPOZÓK VIZSGÁLATA

Gergely András¹ – Pásztai Zoltán² – Hakkel Orsolya² – Bertóti Imre² –
Mihály Judith² – Török Tamás¹

(¹Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Metallurgiai és Öntészeti Intézet, Miskolc-Egyetemváros)

(²Magyar Tudományos Akadémia, MTA Természettudományi Kutatóközpont, Budapest)

1. Bevezetés

A különböző méretű (2–9 μm) [1], alakú (izotróp–anizotróp) [2, 3] és típusú, cink, magnézium és alumínium [4, 5] fémszemcsetartalmú festékbevonatokkal történő védelmet előnyösen alkalmazzák vas-, acél- [6, 7] és alumíniumötvözetek korrózióvédelmére. Az összetétel [1, 3, 6], ill. a kötőanyag változtatása [8, 9] a katódos festékalapozók jobb védőképességének elérését célozza, az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások mellett [10–15]. A bevonat korrózióvédő hatása (aktív/passzív) annak elektromos és ionos vezetőségétől függ, ami a kritikus pigment-koncentrációval van kapcsolatban. Az alapozók 80 tömegszázalék fémtartalommal nem nyújtanak aktív galvanikus védelmet, 60 és 70 tömegszázalék izotróp fémszemcse-tartalommal sem aktív, sem passzív védelmet nem biztosítanak. A kisebb fémtartalom a fémoldódásból következő toxicitás és környezetszennyezés csökkentése miatt indokolt. Az intenzív galvanikus védelem csökkenő kötőanyag kohéziót és adhéziót eredményez, idővel pedig teljes leváláshoz vezet [16]. Az alapozók – korróziótermék felhalmozódással értelmezett – passzív védőhatásának kialakulása a mérhető aktív galvanikus védelem megszűnésével jár együtt [11].

A jelenkori fejlesztések többféle irányvonalat követnek, pl. galvanikus és passzív védelem modellezése, a helyi galvanánódos áram és korróziós potenciál kapcsolatának vizsgálata [17], vegyes cink/cink-oxid szemcsés formulázás [12], bevonat/fémhordozó sólerakódás, ill. szennyezett határfelület hatásának vizsgálata [18], galvanikus aktivitás változása [19, 20], formulázás szerves vagy szervetlen kötőanyagokkal [2, 7]. Speciálisnak tekinthető az a vonal, amelyik a nem hordozott, p-típusú vezetőpolimerek (*intrinsic conducting polymers*, ICPs, elsősorban polianilin), mint félvezető és anódos inhibitorok, az anódos fémszemcsékkel együtt történő alkalmazásán alapul. Az ilyen hibridalapozók bizonyítottan jobb védőhatást fejtenek ki, mint az inhibitormentes rendszerek. A hordozómentes vezetőpolimer cinkporral kombinálva is megnövekedett védőhatást biztosít [21], amit a jobb hatásfokú galvanikus és fizikai védelemnek, valamint a cinkszemcsék részleges passzivációjának tulajdonítanak [9]. A hibridek által nyújtott komplex

védelem ráadásul igen stabil [19]. A vezetőpolimerek alkalmazása akkor eredményes igazán, ha minél nagyobb diszperzításban vannak jelen a kötőanyagban (kis szemcseméret, ill. nagy határfelület), ami összhangban van a töltőanyagokkal szemben támasztott elvárásokkal [22–24]. A nagy diszperzítású szemcsék a kompozitok fizikai védőhatásának jelentős növekedését okozzák [25, 26]. A polianilinhez hasonlóan, a polipirrol (Ppi) is hasonlóan hatékony inhibíciót képes kifejteni [27], mindezt nagyobb hidrofóbicitás és negatívabb redoxipotenciál mellett, ami kedvező a kevésbé nemesfémek korrózióvédelme szempontjából. A hatékony védelem érdekében a Ppi részlegesen oxidált állapotát stabilizálni kell, mely ionos polimerrel vagy anionos funkciós csoportot viselő hordozóval biztosítható. Az ellenionnal stabilizált, oxidált Ppi anódos (redoxi) védelmet fejt ki [28]. Ugyanakkor nehézséget jelenthet, hogy a nagyobb hidrofilitás alkalmatlanná teheti az anyagokat vizes közegű alkalmazásokra. Ezért – a kedvező kötőanyag kompatibilitáson túl – a hidrofób karakterű vezetőpolimer („kifelé mutató”) felhasználása előnyösebb festékek előállítására [29]. Az előállításokra fellépő diszperzítási nehézségek [30] megoldására jó lehetőség a kis méretű szemcsével hordozott vezetőpolimer alkalmazása [31]. A hordozott polimerek általában nagyobb elektroaktivitásúak [32], de csak ritkán jó korrózióvédők [33]. Az aggregáció [34, 35], a flokkuláció [36, 37] és az összenövés [38] gyakran drasztikus hatással van a részlegesen oxidált és hordozott vezetőpolimer diszperzítésára, ami a komplexáló polielektrolit hatásának tulajdonítható. Ez utóbbi nemkívánatos jelenség, mivel a bevonatok csökkent védőképességét okozza.

A jelen közleményben bemutatjuk a nanoméretű alumínium-oxid, és a polielektrolittal módosított vagy kémiaiailag funkcionizált többfalú szén nanocső keverékével hordozott, részlegesen oxidált polipirrolt tartalmazó cinkporos alapozók hatékony korrózióvédő hatását, mely elsősorban a hozzáadott elektromosan vezető inhibitor szemcséken alapul. A módosított szén nanocső felhasználása a cinkporos festékek galvanikus védőhatásának növelését célozza, olyan izotróp fémszemcse-tartalommal (70 tömegszázalék),

amelynél egyéb elektronvezető adalékanyag hiányában nem volna tapasztalható aktív védelem. A vizsgálati eredmények ismertetésének első részében bemutatjuk az elektronvezető inhibitor szemcséket és a szemcsékből felépülő diszperziót, majd a továbbiakban részletezzük a hibridfestékek vizsgálati eredményét, és elemezzük a korrózióvédelem jellegét, ill. mechanizmusát.

2. Kísérletek

2.1. Az inhibitor adalékanyag és a festékalapozó bevonatok előállítása

Polipirrollal módosított alumínium-oxid/szén nanocső

Két szén nanocsőtípust használtunk fel a szemcsék előállításához. A nagytérű és jobb minőségű (a kémiai előfunkcionalizálás hatására nagyobb diszperzítási) többfalú nanocsövet (MWNT-30, 95 tömegszázalék tisztaságú, átlagos átmérője: 40 nm, hossza: 5–15 μm , Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd., Kína) MWNT-ként jelöljük a továbbiakban. A kisátmérőű többfalú szén nanocső (NC7000, 90 tömeg% tisztaságú, átlagos átmérő: 20 nm, hossz: 1–5 μm , Nanocyl s.a., Belgium) erősen aggregált állagú volt, jelentős mennyiségű katalizátorágyból származó szennyezéssel a nyerstermékben, ezért ezen a mintán kémiai tisztítást és funkcionálizálást (szulfonálás) hajtottunk végre. A nyers NC7000 típusú szén nanocsövet először naftol-szulfonsavval módosítottuk, a naftilamin-szulfonsav diazotálással aktiválásával és sztöchiometrikus mennyiségű ammónium-vas(II) szulfáttal történő diazonium só bontással. A vizes ecetsavas reakcióközeget 0 °C-on tartva 12 órán át intenzíven kevertettük. A szilárd anyagot dekantálás után szűrtük, ecetsavval majd vízzel mostuk, tisztítottuk, végül szárítottuk [34]. A szulfonálást 5 percig 20 tömegszázalékos óleumban történő ultrahangos rázatással indítottuk, majd az anyagot 130 °C-on 2 és 5 órán át refluxáltattuk, változtatandó a funkcionálizálás mértékét. A szuszpenziót jégre öntöttük és nátrium-karbonát oldattal semlegesítettük. A szilárdanyagot a behúzott közeggel együtt háromszor dializáltuk, végül szárítottuk. A kisebb és nagyobb mértékben szulfonált szén nanocsőmintát LS-NC7 és HS-NC7 jelöléssel nevezük a továbbiakban. A minták a röntgen fotóelektron spektroszkópia (XPS) mérések szerint ~0,4 és 1 atomszázalék kenet tartalmaztak, szénhez kötött szulfonsavként és szulfátként.

A Ppi pozitív töltésének és ezzel együtt a polimer félvezetőképességének stabilizálására, mindkét nano-

csőtípust (mindhárom mintát) savas csoportot tartalmazó felületaktív anyag és polielektrolit keverékével felületmódosítottuk az előállítás során. Az inhibitor szemcsék minőségének biztosítása érdekében szükség volt a reakcióelegyek stabilizálására. Ehhez nátrium-dodecilszulfát (98,5%, Aldrich) és poli-4-ammónium sztirolszulfonsav ($M_w \sim 200,000$, Aldrich) optimális arányú keverékét használtuk, melyeket SDS, ill. PSS-ként rövidítünk a továbbiakban.

Az inhibitor szemcsék előállítása a szén nanocsővek diszpergálásával vette kezdetét. A fizikai módosítás víz/etanol/ecetsav oldatban (1:1:1) történő 30 perces ultrahangos rázatással történt. Az ultrahangos rázatás közben a szuszpenzió etanoltartalmát hagytuk elpárologni, melyhez rázatás után adtuk hozzá a nanoméretű alumínium-oxid monohidráttal (átlagos szemcseméret: 13 nm, BET felület: $100 \pm 15 \text{ g}^{-1}$, Evonik Industries AG, Németország) és a pirrolt (Aldrich). Két óra intenzív kevertetés után, a pirrol polimerizálására vas(III) nitrát (Fluka) oldatot adtunk a pirrol/alumínium-oxid/nanocső elegyhez (0,8 vas/pirrol kiindulási aránnyal). Homogenizálás után a közeg pH-ját 0,1 M salétromsavoldattal 3-ra állítottuk. 16 óra lassú kevertetés után az elegyet még 6 órán át állni hagytuk, a szuszpenziót dekantáltuk, szűrtük, a fennmaradó szilárd anyagot mostuk az SDS eltávolítása érdekében. Az előállítás körülményeit és az inhibítorminták összetételét az I. táblázat foglalja össze.

2.2. Kísérleti módszerek és értékelés

Az inhibitor szemcsék vizsgálata

Elektrokinetikus potenciál:

A zéta-potenciál méréshez egy Malvern Zetasizer Nano ZS berendezést használtunk. A méréseket a kisebb és nagyobb mértékben funkcionizált nanocsővel (LS és HS-MWCNTs) ioncserélt vízben, $4 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}$ szilárdanyagtartalom mellett végeztük. A diszpergált anyag elektroforetikus mobilitását lézer doppler sebességmérésen alapuló elven mértük, majd a Henry összefüggéssel határoztuk meg az elektrokinetikus potenciált, a Smoluchowski közelítést alkalmazva. A számításokhoz a mérési hőmérséklethez (20 °C) tartozó anyagi tényezőket használtuk: szén nanocső sűrűsége: 2300 kg m^{-3} és refraktív indexe: 2,000; desztillált víz refraktív indexe: 1,330, sűrűsége: $998,21 \text{ kg m}^{-3}$, dinamikai viszkozitása: 1,002 Pas. Az eredmények a kisebb és nagyobb mértékben funkcionizált (szulfonált) nanocsőminták

I. táblázat Inhibitorszemcsék előállítási paramétere és az inhibitor összetétele (tömegszázalékban). Inhibitorszemcsék minőségének jellemzése és a ciklikus voltammetria tranziens áram polimer oxidációs töltésmennyiség alapján számított elektrooxidációs töltéshasznosítási hatások

| Minta | A reakcióközeg tartalma | | | | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartalom (tömeg%) | Ppi Tartalom (tömeg%) | Szén nanocső tartalom tömeg% | Ppi polimerizáció és lerakódási konverzió (%) | Ppi töltéshaszn. hatásfok (%) |
|--------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------|--|-----------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
| | PSS (tömeg%) | SDS (mol dm^{-3}) | Pirrol (mol dm^{-3}) | Szén nanocső (tömeg%) | | | | | |
| AoSnP1 | 3,03 | $3,5 \times 10^{-3}$ | $1,0 \times 10^{-1}$ | 1,28 (MWNT) | 72,7 | 3,56 | 18,91 | 35 | $3,7 \pm 4 \times 10^{-1}$ |
| AoSnP2 | 1,24 | $1,7 \times 10^{-3}$ | $1,2 \times 10^{-1}$ | 0,84 (LS-NC7) | 78,7 | 5,79 | 12,38 | 46 | $3,9 \pm 4 \times 10^{-1}$ |
| AoSnP3 | 2,42 | $2,1 \times 10^{-3}$ | $1,0 \times 10^{-1}$ | 0,20 (HS-NC7) | 86,5 | 5,45 | 3,46 | 45 | $1,8 \pm 2 \times 10^{-1}$ |

II. táblázat Térhálósodott és száraz festékalapozók összetétele tömegszázalékban és térfogati törtben (φ), 11 tömegszázalék inhibitor szennyezőanyag tartalommal az epoxi festékalapozóban

| Bevonat | Inhibitor-szemcsék az alapozóban (tömeg%) | Al ₂ O ₃ ·H ₂ O az alapozóban tömeg% (φ) | Ppi alapozóban tömeg% (φ) | Szén nanocső alapozóban tömeg% (φ) | Al ₂ O ₃ ·H ₂ O az epoxiban tömeg% (φ) | Ppi epoxiban tömeg% (φ) | Szén nanocső epoxiban tömeg% (φ) | Cink alapozóban tömeg% (φ) |
|---------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----------------------------------|--|--------------------------------------|
| E | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Z | – | – | – | – | – | – | – | 90 (55,8) |
| ZC1 | – | – | – | 0,94 (1,8×10 ⁻²) | – | – | 0,94 (4,0×10 ⁻²) | 90 (55,8) |
| ZC2 | – | – | – | 0,94 (1,1×10 ⁻²) | – | – | 3,22 (1,5×10 ⁻²) | 70 (25,9) |
| H1 | 3,21 (AoSnP1) | 2,34 (2,61×10 ⁻²) | 0,114 (3,0×10 ⁻³) | 0,417 (7,1×10 ⁻³) | 8,00 (3,62×10 ⁻²) | 0,392 (4,2×10 ⁻³) | 1,428 (9,8×10 ⁻³) | 70 (25,8) |
| H2 | 3,21 (AoSnP2) | 2,53 (2,82×10 ⁻²) | 0,186 (4,9×10 ⁻³) | 0,429 (5,0×10 ⁻³) | 8,66 (3,91×10 ⁻²) | 0,637 (6,8×10 ⁻³) | 1,472 (7,0×10 ⁻³) | 70 (25,8) |
| H3 | 3,21 (AoSnP3) | 2,78 (3,10×10 ⁻²) | 0,175 (4,6×10 ⁻³) | 0,111 (1,3×10 ⁻³) | 9,52 (3,52×10 ⁻²) | 0,600 (6,4×10 ⁻³) | 0,381 (1,8×10 ⁻³) | 70 (25,8) |

–24,7±5 mV és –31,4±7 mV kinetikus potenciálját adták (6-os pH-n történő mérés).

Fourier-transzformációs Raman spektroszkópia:

A bevonatok eltávolítása után (a mintaelőkészítés az XPS-mérés előkészítési eljárásával azonos volt) a sóoldattal vizsgált acéllemezeket egy dinamikus interferométerrel ellátott FT-Raman spektrométerrel vizsgáltuk (BioRad/Digilab Division, Cambridge, Egyesült Államok). Gerjesztésre 500 mW teljesítményű Nd:YAG lézert (1064 nm) használtunk, a spektrumok 4 cm⁻¹ felbontással, fehér fény korrekcióval és 512 egyedi spektrum átlagolásával készültek.

Az acéllemezek típusát és minőségét, a festékbevonatok előállítását (az összetételt a II. táblázatban adjuk meg), a nanoméretű poranyag elemvizsgálattal való komponensösszetétel megállapításának módját, a transzmissziós elektronmikroszkópos megfigyelések során alkalmazott beállításokat, a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia és ciklikus voltammetria mérési parameterezését, az inhibitor-szemcsék diszperziójának reológiai vizsgálatát, valamint a festékbevonatok sóoldat és ködkamrás korróziós vizsgálatát, az elektrokémiai impedancia és ködfénykísülési optikai-emissziós-spektroszkópia, továbbá a sóoldattal vizsgált festék/acéllemezminták röntgen fotóelektron spektroszkópos vizsgálatának módját korábbi cikkünkben ismertettük [39]. A XPS spektrumok illesztéséhez a CasaXPS [40], mennyiségi meghatározáshoz a Kratos Vision 2000 és az XPSMultiQuant [41, 42] programokat használtuk. Az összetevők kémiai állapotát a szakirodalmi adatbázis alapján azonosítottuk [43, 44].

3. Kísérleti eredmények

3.1. Inhibitorszemcsék vizsgálata

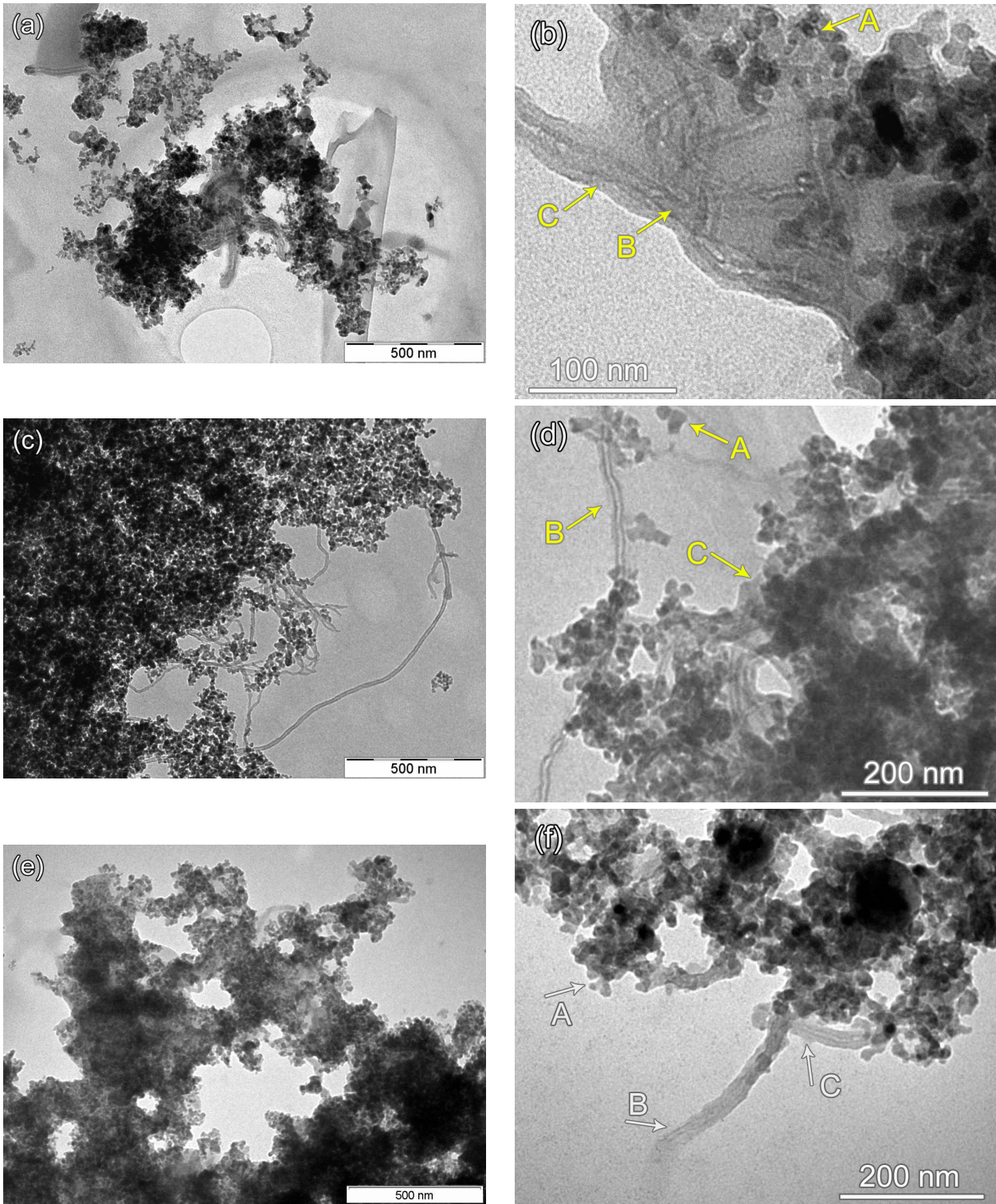
3.1.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia

A vezető inhibítorminták különböző nagytűs elektronmikroszkópos felvételeit az 1. a–f ábraszorozatban foglaltuk össze. Az AoSnP1 minta szemcse-eloszlása térben folytonos és egyenletes volt, megfelelő mértékű diszperzitással a mikrométer tarto-

mányban. A szén nanocsövek körül az alumínium-oxid szemcsék eloszlása egyenletesnek tűnt, miközben az anyag kisebb aggregáció hatására laza szerkezetet mutatott (1. a ábra). Megnövelt nagyításon szemlélve a mintát (1. b ábra) jól kivehető volt a polimerfilm lerakódás/módosítás okozta szemcse-aggregáció (A), és a nanocsövön (B) kialakult összefüggő, egyenletes polimer bevonatképződés (C). A nanocsövek polimer bevonata és a mag-héj szerkezetű módosított alumínium-oxid kölcsönhatása biztosítja az utóbbiak stabil kötődését és a viszonylagosan egyenletes eloszlást a nanocsövek körül (kiszigetelt egymással kölcsönható térbeli eloszlás).

Az AoSnP2 minta egyenletes szemcse-eloszlást mutatott a mikrométer tartományban, kiterjedtebb és intenzívebb szemcseaggregációval (1. c ábra). A nagyobb kiterjedésű aggregátumok között nem volt folytonos térbeli kapcsolat, vagy egyenletes érintkezés felfedezhető (nagy méretű elszigetelt térbeli eloszlás). A közvetlenül nem kölcsönható nanocsövek viszonylag egyenletesen oszlottak el és rendezték az alumínium-oxidhordozós polimer-szemcséket. Ellentétben az AoSnP1 mintával, az AoSnP2 esetében a Ppi film vastagsága egyértelműen nagyobb volt az alumínium-oxidhordozón (1. d ábra, A). A többnyire szén nanocsövön található polimerbevonaton túl (B), az alumínium-oxid hidráttal hordozott Ppi mellett (~40 nm nagyságban) kis mennyiségben globuláris szerkezetű, sokfázisú képződmények is megtalálhatók voltak. Megnövelt nagyításon jól látszott az eltérő típusú szemcsék tömött szerkezetű polimerösszenövés okozta erőteljes aggregációja (C).

A megfigyelések szerint az AoSnP3 minta a legkoherensebben összefüggő mikroszerkezettel bírt (1. e ábra). A minta a mikrométer tartományban teljesen összefüggő és egyenletesen kiterjedt (térben végtelen) asszociációt, flokkuláció jellegű szemcseaggregációt mutatott. Megnövelt nagyítás mellett jól látható a szemcsék polimer módosítás hatására bekövetkező igen tömör, erőteljes aggregációja (1. f ábra, A). A kismennyiségű erősen funkcionális szén nanocső vékony polimerfilmes módosítása teljesen bizonyult.



1. ábra

Az alumínium-oxid monohidrát és szén nanocső hordozós polipirrolszemcsék
(a és b: AoSnP1; c és d: AoSnP2; e és f: AoSnP3) transzmissziós elektronmikroszkóp felvétele

A polimerrel bevont nanocsövek (B) a folytonosan kiterjedt szerkezet vázaként funkcionálnak, amelyek mentén a mag-héj típusú módosított alumínium-oxid-szemcsék aggregációja egyenletesnek mondható (C).

A polimermodosítást úgy hajtottuk végre, hogy a Ppi teljes leválásakor az alumínium-oxid és a nanocsőhordozók (azonos fajlagos felülettel számolva) át-

lagosan 20 nm vastagságú Ppi filmmel legyenek bevonva. De mivel a felületaktív anyag (SDS) és a polielektrolit (PSS) a víz felületi feszültségét csökkenti, ezzel pedig a diszperzió pirrol monomer, oligomerek és polimerek oldóképességét megnöveli, ezért a polimerképződés és a hordozókon történő leválás általában kisebb határfokú, amit az elemalí-

zis-mérések igazoltak (I. táblázat). A Ppi lerakódása (és aránya a PSS-sel képzett komplexszel), a levált polimer részarányának az egyes hordozókon való megoszlása, és az inhibitor összes komponensének relatív aránya nyilvánvalóan befolyásolja az anyag szerkezetét, ahogy az az 1. ábrásor felvételeiből is kiderül.

A minták térszerkezete, ill. megfelelő minőségű és összetételű szemcsék előállítása stabil diszperziókkal a következőképpen értelmezhető. A szén nanocső diszperzió stabilizálása megköveteli a felületaktív anyag, pl. SDS és polielektrolit, vagy PSS alkalmazását (a kettő bizonyos arányú keveréke jobb hatásfokú stabilizálásra képes). A közegnek enyhén savas kémhatásúnak kell lennie (előnyösen $\text{pH} \approx 3$) az alumínium-oxid monohidrát szol stabilitása, és a pirrol gyors polimerizációja érdekében. Ugyanakkor az SDS nagy adszorpciós affinitása [45] (különösen a PSS-sel szemben) [46, 47] és erős elektrosztatikus kölcsönhatása elősegíti a Ppi leválását, a savas diszperzióban pozitív felületi töltésű alumínium-oxid hordozón. Ez jóval kisebb hídszerű és összenövés jellegű szemcseaggregációt okoz a kapott anyagban (egyenletes és teljes polimer bevonatképzés). Az SDS eltávolításával a kapott polimerfilm tömöttebb, kompaktabb szerkezetet vesz fel, kisebb hidrofilitással. Habár az SDS koncentrációja az első kritikus micellaképződési koncentrációt nem érte el ($\sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), ez is elegendőnek bizonyult a szén nanocső intenzíven kevertetett diszperziók stabilizálására. A viszonylag kis Ppi-leválási hatásfok részben a kisebb SDS koncentrációval függ össze (a pirrol SDS általi kis adszorpciós oldhatósága az alumínium-oxid hidrát felületén) [48], ami általában a pirrol által okozott SDS adszorpciós affinitás csökkenésben nyilvánul meg [49], a kompetitív szorpció folyamatok eredményeként bekövetkező határfelületi tartományból való kiszorítással [50, 51]. A szulfonált nanocsöveket egyenletes és viszonylag tömött Ppi film vonta be, ami a savas csoportokkal történő funkcionális kedvező hatásával hozható összefüggésbe (ezzel együtt az ott jelenlévő Ppi PSS mentesége, a nanocső negatív felületi töltéséből adódó elektrosztatikus tasztással magyarázható). Mindazonáltal a Ppi megnöveli a PSS adszorpció valószínűségét, ami a két polimer komplex formában történő kölcsönös töltésemlegesítésével, azaz a hidrofób kölcsönhatás nagyobb valószínűségével magyarázható. Az SDS-sel adszorbeált és módosított alumínium-oxid hidrátot ezáltal nagyobb mértékű Ppi/PSS komplexlerakódás érhető el, aminek a hatása tapasztalható volt a mintákon (nagy számú vizsgált mintasorozat alapján, melyből csak párat mutatunk be a felhasználás miatt). A szemcsék kis hidrofilitása igen fontos kritérium, ezért a felületaktív anyagot eltávolítottuk a mintákból [52], csökkentve azok ion permeabilitását. A PSS szerepe abban áll, hogy a savas csoportokkal nem funkcionális nanocsövet (MWNT

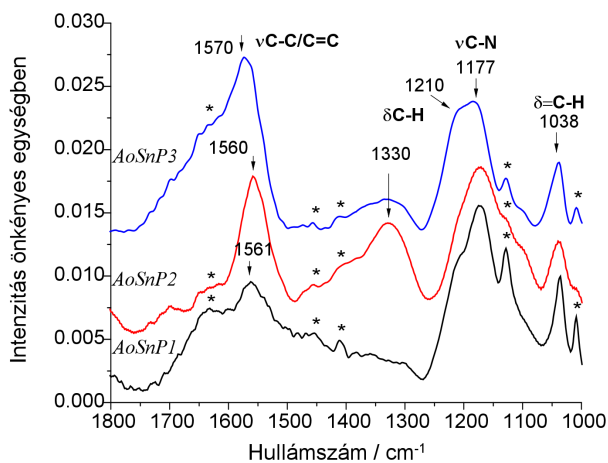
minta) adszorpcióval körülveszi [53], kinetikailag stabilizálva az ebből képzett diszperziót, kedvezően hatva a pozitív töltésű Ppi lerakódására. A komplexált PSS további funkciója a leválasztott Ppi részleges pozitív töltésének, félvezető állapotának stabilizálása, valamint a módosított ionpermeabilitás fenntartása. Az oldatban maradó Ppi/PSS komplexek nagyobb oldhatósága [54] viszont minden esetben megnövekedett Ppi veszteséget eredményezett (kisebb részarányú leválás a szilárd hordozókon). Az *AoSnP1* minta elemálmálissal kimutatott kis Ppi tartalma (ill. részaránya) a komplexképződés, és az SDS általi nagyfokú szorpció kiszorítás (a komplexek oldatban maradása) következménye (a nanocsövek nagyfokú diszperzítésán és viszonylagos egyenletes eloszlásán túl). A határfelületi polimer kis részaránya pedig kevéssé kiterjedt, enyhe hídszerű, túlnyomó többségben összenövésen alapuló aggregációt eredményez a mikrométeres szerkezetben. Az előállítási diszperzió kisebb SDS koncentrációja (kisebb PSS kiszorítás a határfelületről) és a szemcsék kisebb szén nanocső részaránya miatt, az *AoSnP2* mintát jóval intenzívebb aggregátság jellemezte, egymástól elszigetelt eloszlású szerkezettel (ami az intenzívebb polimerlerakódáson alapuló szemcseösszenövésével magyarázható). Az *AoSnP3* minta kiterjedt flokkulatív szerkezetét a hordozókon nagymennyiségben levált polimerkomplex és a kis szén nanocsőtartalom okozta. A minta koherens szerkezete, az ellentétes töltésű PSS és Ppi hatékony együttes lerakódásával és az előállítási elegyben alkalmazott összetétel-függő flokkulációval értelmezhető.

A polimerrel bevont hordozók nagy diszperzítése a kötőanyagban úgy is felfogható, hogy a leválasztott Ppi biztosít kompatibilitást a hordozók számára, mindezt a kedvező hidrofób, hidrofíl és hidrogénkötés kölcsönhatás kialakításával. Bár az elsődleges cél a szemcsék nagy diszperzítése, amit a szén nanocső mellőzésével könnyedén el lehet érni [53], a kialakuló szemcseasszociáció és -aggregáció kedvezően összefüggő mikroszerkezet eredményez a bevonatban, kis szilárdanyagtartalom mellett. Így lehetőség van bizonyos elektromos és ionos vezetés elérésére a cinkszemcsék között, ezáltal hangolva a festékalapozók aktív/passzív védőhatását.

3.1.2. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

A 2. ábra az inhibitor szemcsékről készült ATR-FTIR-spektrumokat mutatja be. A polipirrolra jellemző karakterisztikus sávok – 1560 cm^{-1} körül a pirrolgyűrűk C–C/C=C kollektív, és 1177 cm^{-1} -nél a pirrolgyűrű C–N vegyértékrezgése [55, 56] – megjelenése igazolja a Ppi képződését. A Ppi túloxidálására utaló karbonilrezgéseket ($\nu\text{C=O}$) nem tapasztaltunk. Mindhárom spektrumban megjelentek a PSS polielektrolit sávjai (*-gal jelölve). Az SDS sávjai nem kimutathatók a tisztítás hatására bekövetkező csaknem teljes kioldódásnak köszönhetően. Az *AoSnP1* mintánál, az 1177 cm^{-1} -nél jelentkező C–N vegyér-

tékrégzés ($\nu\text{C-N}$) és az 1038 cm^{-1} -nél jelentkező $=\text{C-H}$ síkbeli deformációs rezgés ($\delta\text{C-H}$) relatív nagy intenzitása arra enged következtetni, hogy egy síkbeli, láncszerű Ppi-szerkezet alakult ki. Ez összhangban van azzal a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálati megállapítással, miszerint egy egyenletes polimerfilm van jelen az alumínium-oxid és a szén nanocsöves szemcséken. A kismértékben funkcionizált szén nanocsövet (LS-NC7) tartalmazó *AoSnP2* minta színképében az 1330 cm^{-1} -nél jelentkező széles sáv, a részlegesen protonált Ppi NH^+ csoportjainak N-H deformációs rezgéséhez rendelhető. Ugyanakkor a $\nu\text{C-N}$ és $\delta\text{C-H}$ sávok kis relatív intenzitása (a C-C/C=C vegyértékrezgéshez képest) a leválasztott polimer térbeli szerkezetére utal. Az *AoSnP3* minta színképében a C-C/C=C vegyértékrezgés nagyobb hullámszámok felé (1570 cm^{-1}) történő eltolódása és a 1210 cm^{-1} -nél vállként megjelenő C-H/N-H síkbeli deformációs rezgése bázikus jellegű Ppi-ra utal [57]. Igen valószínű, hogy a Ppi szinte teljes mennyiségét pozitívan töltötték a szulfonát nanocsövek.



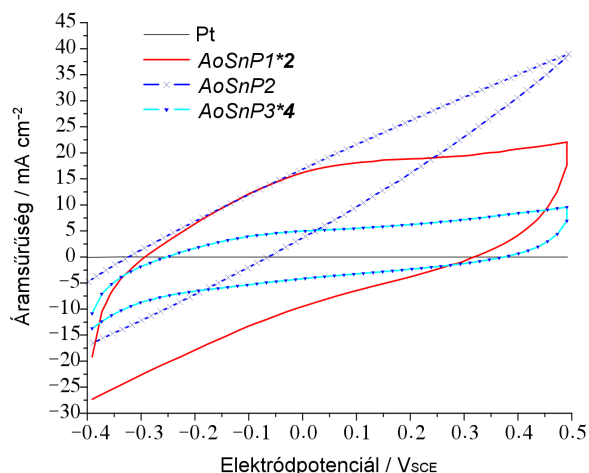
2. ábra

Az alumínium-oxid monohidrát és szén nanocső hordozós polipirrol inhibitorsemcsék (*AoSnP1*, *AoSnP2*, *AoSnP3*) ATR-FTIR spektrumai (a PSS sávjai *-gal jelölve)

3.1.3. Ciklikus voltammetria

A részlegesen töltött Ppi alkalmas redoxi részreakciók sebességének módosítására, kedvezően közeli elektron-energiaszint esetén hatékony redoxi aktív anódos inhibitorfunkció kifejtésére is képes lehet. Bár beszámoltak már a nem redoxi aktív, elektrokémiailag inaktív Ppi némi korrózióvédő hatásáról (amit a polimer adszorpciójával és az aktív helyek blokkolásával magyaráztak), ez a hatás csak bizonyos fémeknél jelentkezik (pl. magnézium), és nem számottevő. Ezért fontos a Ppi-tartalmú szemcsék elektrokémiai (és az ezzel összefüggő redoxi) aktivitásvizsgálata. Az inhibitorminták jellemző ciklikus voltammogramját a 3. ábrán foglaljuk össze. Az *AoSnP1* minta kapacitív árama a Ppi nagy redoxi aktivitását jelzi a szemcsék közepes vezetőképességével, ami összességében a polimer igen jó elektrokémiai

reverzibilitását eredményezte. A Ppi oxidációs és redukációs áramcsúcsa tisztán kivehető volt az elektród potenciálpásztázás során. Az *AoSnP2* minta csaknem ideális ellenállásviselkedése a meredeken felfutó áramtranzienzből, és a Ppi elmosódó oxidáció-redukációs áramcsúcspárból, ill. a kis oxidáció-redukációs hiszterézisből következik. Elsősorban az utóbbi van a szemcsék fejlett elektromos vezetőképességével és a Ppi nagy elektrokémiai reverzibilitásával; töltéshordozó mobilitással összefüggésben. Mindez a mintában egyenletesen eloszlott közepes mennyiségű kis átmérőjű szén nanocső és a rajta lévő tömör Ppi film, valamint a körülötte található, sűrű aggregációban lévő polimerrel módosított alumínium-oxid szemcsék szerkezetének a következménye. Az *AoSnP3* minta igen jó reverzibilitása és nagy oxidációs határfoka a szemcsék kielégítő elektromos vezetőképességéből következik. A nagy töltésmobilitás, a nagy diszperzításban jelenlévő kis átmérőjű, kismennyiségű szén nanocső mellett a Ppi jelentős részarányának a nanocsővel történő egyenletes eloszlására és közvetlen kölcsönhatására vezethető vissza, összhangban a nanocsővázon át fellépő összefüggő makroszkopikus polimerhálózattal (ahogy az az elektronmikroszkópos felvételeken látható).



3. ábra

Platina munkaelektóddal felvett háttéráram és az alumínium-oxid monohidrát/szén nanocső hordozós polipirrolminták ciklikus voltammogramja. Ciklizálási sebesség: 10 mV s^{-1} . A tranzienst áram a minta tömege és a munkaelektrod felzszne szerint normálva

A mérési eredményekből átlagolt oxidációs töltéshasznosítási tényezőket az I. táblázatban adjuk meg. Bár ezek nem vethetők össze az elektrokémiailag előállított vékonyréteg-filmek töltéshasznosításával, a kapott mérőszámok jónak nevezhetők annak ismeretében, hogy a minták mindösszesen az elektromos vezetőképességi küszöbnek megfelelő ~ 5 tömegszázalék [58] PPI-t és nanocsövet tartalmaztak. A nanocső alkalmazása az elektromos vezetőképesség növekedésével ugyan kisebb mértékű anódos aktivitást tesz lehetővé inhibitorfunkció betöltésére, de mivel a ciklusélet stabilitás jelentősen megnő, ezért megbízható

III. táblázat Reológiai vizsgált diszperziók összetétele tömegszázalékban és térfogati törvényben (φ) 3,846 tömegszázalék szilárdanyag-tartalommal. A tixotróp index és folyáshatár mérés állandó deformációsebesség és feszültségmérési móddal meghatározott

| Szilárdanyag | Al ₂ O ₃ ·H ₂ O tartalom tömeg% (φ) | Ppi tömeg% (φ) | MWCNT tömeg% (φ) | Tixotrópia index (Pa s ⁻¹) | σ (Pa) |
|--|---|-------------------------------|-------------------------------|---|---------------|
| Al ₂ O ₃ ·H ₂ O | 7,41 (1,67×10 ⁻²) | – | – | 1535 | 1,4 |
| AoSnP1 | 5,39 (1,21×10 ⁻²) | 0,26 (1,40×10 ⁻³) | 1,40 (3,30×10 ⁻³) | 634615 | 6,4 |
| AoSnP2 | 5,83 (1,31×10 ⁻²) | 0,43 (2,28×10 ⁻³) | 0,99 (2,34×10 ⁻³) | 4340 | 1,5 |
| AoSnP3 | 6,41 (1,44×10 ⁻²) | 0,40 (2,14×10 ⁻³) | 0,26 (6,0×10 ⁻⁴) | 81720 | 18,6 |

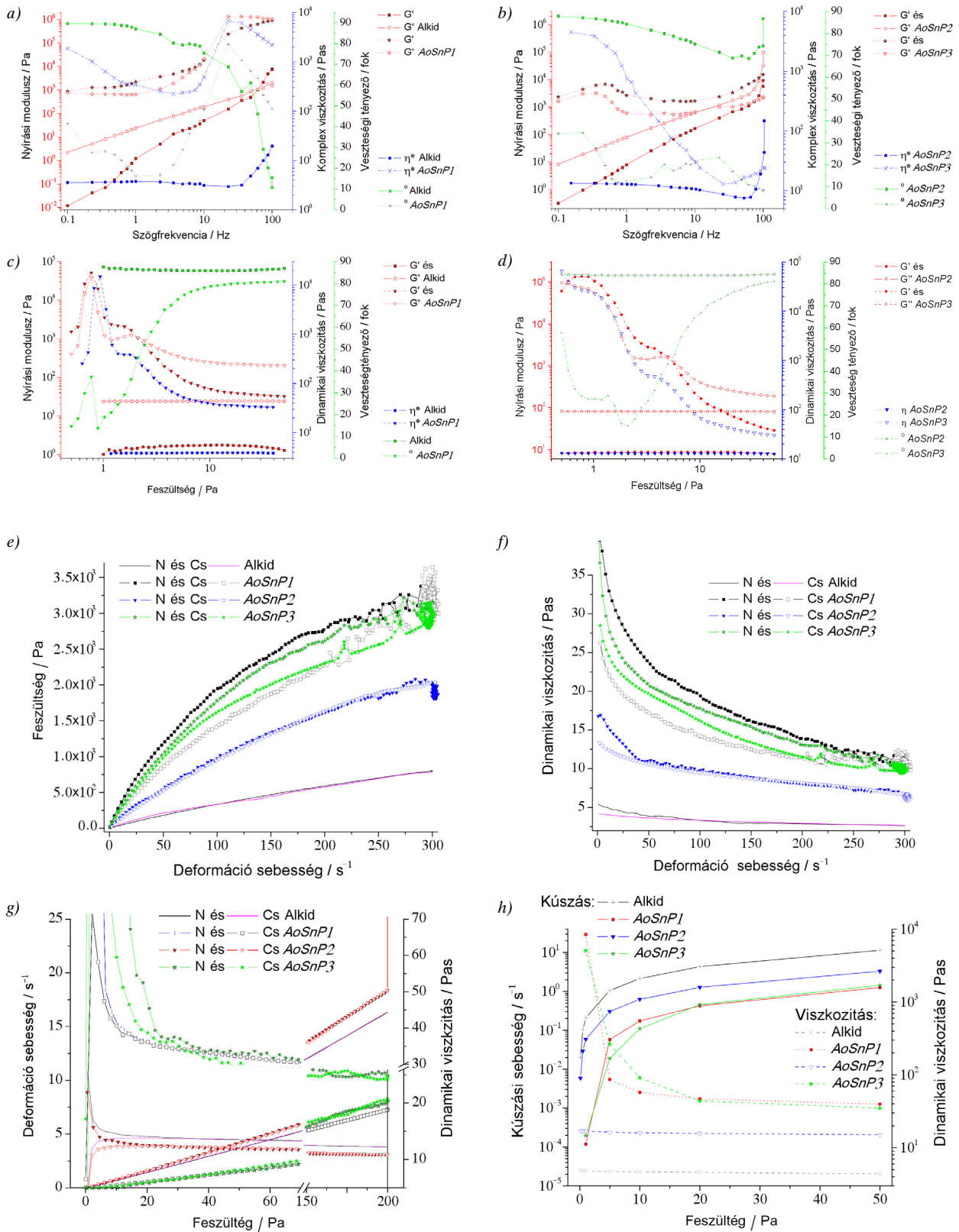
és hosszú távú aktív védelem érhető el a szemcsék megfelelő összetételű diszperziójának formájában, ill. előnyös szerkezetű kompozitként történő felhasználásakor.

3.1.4. Inhibitorszemcsék diszperziójának reológiája

A szemcsék diszperzítésének és eloszlásának vizsgálatára reológiai mérésort végeztünk toluol és xilol elegyével oldott alkidgyanta oldatával képzett diszperziókban. A diszperziók összetételét és a mérési eredményeket a III. táblázatban foglaltuk össze. A frekvenciaoszilláció típusú dinamikus mérés eredményét a 4. a és b ábra mutatja. A frekvencia szerint egyenesen arányosan növekvő tárolási és veszteségi modulusz, és az állandó meredekségű komplex viszkozitás, az oldott alkidpolimer kis szerkezeti viszkozitását, csaknem ideális Newtoni folyadékként való viselkedését igazolja. A széles frekvenciatartományban (0,1–10 Hz) több nagyságrenddel nagyobb tárolási (rugalmas deformáció) és veszteségi moduluszal (viszkozitási együttható) összefüggő telítési tartomány, az AoSnP1 diszperziójának térben közepes sűrűséggel összefüggő és kölcsönható szemcse-rendszerének eredménye. Ez a gélszerű szerkezet azonban nagyobb sebességű terhelés hatására (10 Hz körül) folyadékszerű állapotba történő átmenetet mutatott, majd ismételt telítési jelleget. Ez a térben kiterjedt, koherens mikrogéles szerkezetek közepes sűrűségű, de egyenként gyenge kölcsönhatásának a következménye. Másiként, a géles szerkezet a nagyméretű szén nanocsövek és az azt körülvevő aggregátumok által felépített mikrogéles hálózat közepes térbeli kapcsolódási sűrűségének tulajdonítható. Az AoSnP2 jellemzően viszkozus folyadék viselkedése (kis tárolási és veszteségi modulusz nagyjából változatlan komplex viszkozitással, 4. b ábra) a gyors relaxációnak, ill. a hatástalan terhelésátvitelnek tudható be (a fluid közegben jelenlévő szemcsék kevésbé kiterjedt határfelületi kölcsönhatása miatt). Az oldószer-asszociátumok szabad mozgásgátlásának hiánya a nanocsövek által szilárdított szemcseaggregátumok kisebb térigényével és azok egymás közötti hiányzó kölcsönhatásával értelmezhető. A hordozó szerkezet-felépítő hatása a mikrométer tartományban nem észlelhető, vagyis nem beszélhetünk térben összefüggő mikrogéles szerkezetéről. Az AoSnP3 diszperziójának koherens makrogéles szerkezete viszont a nagy tárolási modulusz teljes frekvenciatartományú telítettségéből és a kis veszteségi tényezőtől jól kivehető. Az elsősorban a veszteségi moduluszal összefüggő mo-

noton csökkenő komplex viszkozitás a növekvő terhelés hatására könnyen bekövetkező szerkezetdegradációval függ össze (ami a stacioner terhelés során erős folyási vékonyodásban jelentkezett). A megfigyelt viselkedés, térben homogén módon de kisebb gyakorisággal kölcsönható kisebb térigényű szemcseaggregátumokból felépülő diszperzióra vezethető vissza. Ezt erősíti meg a feszültségpásztázásos oszcillációs vizsgálat eredménye is, melyet a 4. c és d ábra foglal össze. A modulusz keresztezéséből adódó rugalmas-viszkozus átmenet (2 Pa körül) az AoSnP1 szemcsék alkotta összefüggő szerkezet nyíróerővel folytonos összetörésével kapcsolatos. Ami a polimer komplex módosítás hatására kialakuló erősen összefüggő háromdimenziós (3D) szemcseasszociátum szerkezetet valószínűsít (kis szárazanyag-tartalom mellett). Ezzel ellentétben az AoSnP2 diszperziójának mérésekor kapott adatokon semmilyen szilárdanyag orientációval és kölcsönhatással összefüggő szerkezetmódosító hatás sem volt felfedezhető, ami az egymással kölcsönhatásmentes, a nanocsövek körül kialakult erőteljes aggregáció következménye. Az AoSnP3 jellegzetes flokkulált géles szerkezetét ez a mérés is megerősítette, ahogy az a nagy terhelés mentén felfutó veszteségi tényező lefutásából is kivehető.

Az állandó deformációsebességgel és feszültséggel végzett mérések eredményeit a 4. e és f ábra foglalja össze. A gyanta oldata kis terhelésnél jelentkező enyhe hiszterézist és folyási vékonyodást mutatott. Az AoSnP1 diszperzió jelentős vékonyodása a teljes deformációsebességnél tapasztalt igen nagy hiszterézissel (erősen gátolt, lassú relaxáció), a polimerkomplexszel gyengébben kötött (kisebb fajlagos polimer-tartalom) és a mikrométer-tartományban erősen összefüggő nanocső alkotta asszociátumok folyamatos degradációjának következménye. A közepesen nagy makroszkópikus folyáshatár, és a kis terhelésnél nagy kúszási ellenállás (4. g és h ábra) a szemcsék nagy diszperzítésével értelmezhető. A kis deformációsebességnél fellépő kismértékű tixotrópia elenyésző mértékű folyási vékonyodással (erősen pszeudoplasztikus viselkedés), a kis folyáshatár (4. e és f) és a kis állandó kúszási sebesség (4. g és h) együttesen az AoSnP2 szemcsék csekély kölcsönhatására utal. Az AoSnP3 diszperzió elsősorban nagysebességű terheléskor jelentkező számottevő tixotróplicitása, jelentős, de nem teljes szerkezetösszeomlással járó folyási vékonyodása (4. e és f), valamint nagy makroszkópikus folyáshatára és igen nagy kúszási ellenállása (4. g és h) megerősíti a rendszerről a mikroszkópos megfi-



4. ábra

Az oldott alkidgyanta (Alkid) és a 3,846 tömegszázalék szilárdanyagot tartalmazó kolloidrendszerek: az alumínium-oxid monohidrát és szén nanocső hordozós polipirrolszemcsék ($AoSnP1$, $AoSnP2$, $AoSnP3$) reológia vizsgálata
 a) és b): dinamikus mérés frekvenciáértéssel, 1 Pa nyíróerővel; c) és d): dinamikus mérés erőléptéttel, 1 Hz frekvencián
 e) és f): növekvő és csökkenő feszültség állandó deformációsebességgel; g): növekvő és csökkenő deformációsebesség állandó feszültséggel
 h): kúszási sebesség a terhelés függvényében

gyelések és az oszcillációs mérések eredménye alapján vázolt, polimerrel módosított nanocsövek és alumínium-oxid hidrát alkotta közepesen sűrű, de erősen asszociatív, ill. koherens 3D-s szerkezetet.

A nanocsövek anizotropicitásából (hosszúság/átmérő arány, ~100) ill. a belőlük álló szemcsék kisebb dimenziójából eredő, az erő irányával megegyező gyors rotációs orientáció, és a fellépő pszeudoplasztikus viselkedés az *AoSnP2* diszperzióval volt egyedül tapasztalható. Ez az elenyésző mértékű aggregátum kölcsönhatásokra, az elszigetelt szemcse szerkezetre vezethető vissza. Bár az esetek többségében az anizotrop alaktényezőből következő pszeudoplasztikusság ill. plasztikusság általában markánsan jelentkezik [59], az erősen viszkoeasztikus minták közül leginkább az NC7 nanocső (kisátmérőjű) kolloidjai mutattak ilyen viselkedést, ami a kisebb tömegekből következő gyorsabb orientációval és relaxációval értelmezhető.

Az *AoSnP1* mintához hasonló összetételű szolokkal (Ppi: 2,66 és 4,05; MWNT: 8,65 és 14,08 tömegszázalék) kisebb nanocsőtartalom mellett tapasztalhattuk a legnagyobb tixotropicitást (közepes tartalom mellett pedig a legkisebb index). A frekvenciaoszcilláció a minták gyors terhelés hatására (50 Hz) bekövetkező géles viselkedését mutatta, ellentétben az *AoSnP1* mintával, amely az ellenállás jelentős növekedésével inkább viszkózus volt. Az erőoszcillációs vizsgálatban azonban mindkét minta erősen viszkózusnak mutatkozott. Ez megerősíti azt az elképzelést, hogy a kisebb nanocsőtartalom és a polimer komplex módosítással kapott összesített Ppi/alumínium-oxid szemcseaggregátumok, kisebb térbeli sűrűségű kapcsolatokat alkotnak egymás között a diszperzióban. Ugyanakkor ezek a kötések terhelés hatására felbomlanak, és a szemcsék lassan őrlődnek (nagy tixotropicitás). Az utóbbi viselkedés tapasztalható volt az erősen aggregált Ppi/AluC mintánál is, azzal a különbséggel, hogy itt az oszcillációs terhelés sebességének növelése, kismértékű szerkezetfelépülést eredményezett. Ez a minták kisebb nanocsőtartalmával és az ezek között lévő gyenge kölcsönhatással magyarázható.

Az *AoSnP2* típusú mintával képzett diszperziók (Ppi: 5,07 és 4,59; NC7: 3,62 és 9,29 tömegszázalék) a kisebb nanocsőtartalommal nagyobb tixotropicitásúak voltak. Az utóbbi összetételű diszperzió jelentősen pszeudoplasztikus volt, a frekvencia és erőoszcilláció szerint enyhe géles szilárd–folyékony jellegű átmenettel 3 Hz és 1 Pa körül. A növekvő nanocsőtartalommal a koherensebb és tömöttebb mikrométer alatti aggregátumok csökkenő tendenciájú aktiválódást mutattak a növekvő nyíróerő hatására. A nagy plaszticitás a megnövekedett nanocsőtartalom eredménye, ahol a csövek csak kevéssé kölcsönhatnak egymással (gyors terhelésirányú forgási válasz, ill. relaxáció). A kis sebességnél tapasztalt tixotropicitás a gyengén kölcsönható tömött szemcseegy eredménye.

Az *AoSnP3* típusú kolloid (Ppi: 4,35; NC7: 5,04 tömegszázalék) oszcillációs mérések során tapasztalt 50 Hz feletti géles átmenete, és a kevéssé tixotróp és plasztikus, de statikus terhelésre bekövetkező jellemző megfolyása, a térben kis gyakorisággal előforduló aggregátumok kölcsönhatásának a következménye.

3.2. Festékbevonatok vizsgálata

3.2.1. Nyitottkörü potenciál és az elektrokémiai impedancia spektroszkópia

Bár a nyitottkörü potenciál információval szolgál a cinken és az acéllemezen lejátszódó anódos–katódos reakciók intenzitásáról és területi arányáról, az általunk vizsgált anódos–katódos folyamatok sebessége és az egyes területek nagysága (ellentétben az egyfémes keverékelektrodon végbemenő korróziós folyamatokkal) nem kell hogy megegyezzen, és általában nem is egyezik meg. Az impedancia spektroszkópia elegendően érzékeny módszer bevonatok elektrolitoldat átjárhatóságának, ezzel passzív védőképességének vizsgálatára. A védőhatás értékelésére a mérnöki gyakorlatban használt mérőszámok – mint pl. pórusellenállás és kettősréteg kapacitás – a mi esetünkben nem kerültek megállapításra, mert a legkisebb számú diszkrét elemből álló helyettesítő modell-kapcsolással nem lehetett megfelelő illesztési eredményt elérni, összetettebb modellek használata pedig nem megalapozott (ill. erősen feltételezéseken alapuló lett volna). A sóoldat vizsgált bevonatokkal ellátott acéllemezek nyitottkörü potenciáljával és impedancia jellemzésével kapcsolatos eredmények bemutatását, referenciaminták adatainak elemzésével kezdjük. A hibridalapozók összehasonlítására és a védőhatás megfelelő értelmezésére, a hagyományos cinkdús alapozón (**Z**) túl, egy felületaktív anyaggal módosított MWNT-vel (**ZC1**) és egy funkcionizált NC7-típusú többfalú szén nanocsővel (**ZC2**) töltött cinkdús mintákat használtunk fel (90 és 70 tömegszázalék cinktartalommal). A sóoldatvizsgálati eredmények értékelését a IV. táblázat foglalja össze, a mintákon mért nyitottkörü potenciál időfüggését az 5. a ábra, az impedancia spektrumokat pedig az 5. b–e ábrák mutatják be.

IV. táblázat A 254 nap sóoldatvizsgált cinkdús hibrid festék-alapozóval ellátott acéllemezek kiértékelésének eredménye, az EN ISO 4628:2005 szabvány szerint

| Bevonat | Hólyagzásintenzitás méret és sűrűség | Leválás mértéke | Bevonatok állapota (leválás jellege) |
|---------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| E | 1 | 1 | teljes homogén |
| Z | 2 | 2 | jelentős nem homogén |
| H1 | – | 0 | nincs – |
| H2 | – | 0 | nincs – |
| H3 | – | 0 | nincs – |

A töltőanyagmentes epoxibe vonat (**E**) esetében mért fluktuáló nyitottkörü potenciál (5. a ábra) és a csaknem ideálisan kapacitív fázisszög, ill. a nagy kisfrekvenciás impedancia (5. b ábra), a bevonat erőteljes és stabil passzív védőképességét jelzi (kis ionper-

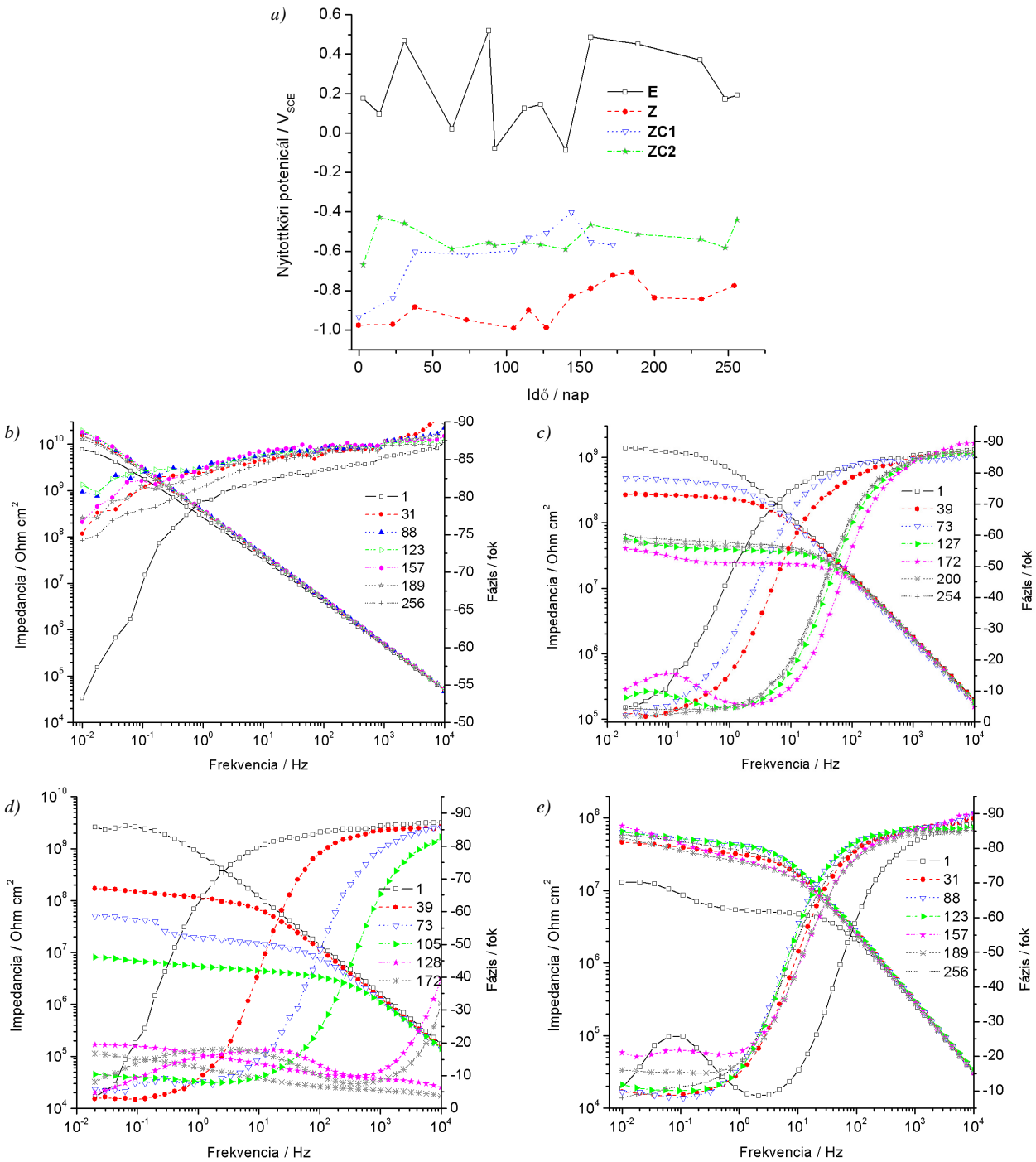
meabilitás). A mérés 152. napjától valamivel nagyobb oldatátszűrődés állapítható meg a stabilizálódó nyitottkörü potenciál és a növekvő kisméretű fázisgörbe alapján. Az erősen pozitív potenciál (anódos fémszemcse és egyéb inhibitorok hiányában) bizonyosan az acéllemez igen kis sebességű oxidációjának tulajdonítható. Az utólagos vizsgálatok szerint a folyamat a hordozó felületén homogén módon ment végbe, helyileg igen enyhe korróziót okozva ezzel. A 225. napnál a potenciál lassan katódosan toldott el, ami az acéllemezen végbemenő korróziós folyamatok sebességének növekedésével hozható összefüggésbe (változatlan passzív védőképesség mellett). Az utóbbival egyezésben az oldatvizsgálat végén a bevonat hólyagmentes volt, az acél makroszkópikus károsodása és érzékelhető rozsdaképződés nélkül. A bevonat teljes leválása a határfelületi redoxi reakciók, korróziós folyamatok következménye, a vizsgálat alatt végbemenő vasoxidáció közvetett bizonyítéka.

A hagyományos cinkdús alapozó jellegű **Z** mintánál mért erőteljes katódos potenciál az intenzív galvanikus védelem (5. a ábra) és a közepes passzív védőképesség következménye (5. c ábra). A termodinamikai immunizáció ilyen mértéke már a vas megbízható korrózióvédelmét eredményezi, ami az oldatvizsgálat 127. napjáig kitartott. A potenciál kisebb változása a vizsgálat első felében az időben csökkenő fizikai védőhatásnak tudható be azon túl, hogy az alapozó kiindulási állapotban is igen porózus, átjárható volt (a cinket nem teljesen bevonó és a szemcseközi teret nem teljesen kitöltő kötőanyaggal). A gyenge fizikai védőhatást a csökkenő kisméretű fázisimpedancia amplitúdó, és a fázisváltozás nagyobb frekvenciatartományba történő eltolódása igazolja. Az impedanciamodulusz jelentős csökkenése a vizsgálat 39. és 172. napján korrelált a nyitottkörü potenciál anódos eltolódásával. Az észlelések a cinkszemcsék határfelületének (a lerakódó korróziótermékek miatti) részleges és időleges blokkolásával (az anódos aktív felület csökkenése) és a lerakódások oldódásával járó bevonataktiválódással, ill. az ezekből következő gyengébb aktív/passzív védőhatással vannak kapcsolatban. A folyamat mindkét esetben a fizikai védőhatás erősödésével járt a mérés 73. és 200. napján, ami a csökkenő elektrolitoldat permeációval és a katódos részreakció hatására keletkező lúgos közeg általi korróziótermékek ciklikus kioldódásával magyarázható. A fázisdiagramon észlelt kisebb frekvenciatartományú második időálló a megnövekedett határfelületi kettősréteg kapacitással, és a nagyobb sebességű korróziós folyamatokkal hozható összefüggésbe. Ez nagyobb sebességű oldatpermeációval és szerves kötőanyag degradációval, adhézió csökkenéssel, ill. leválással járt együtt. Az elektrolitoldat bevonaton át történő hatékony permeációja a cinkszemcsék nagy anódos intenzitását okozza, amivel nagysebességű depolarizátor, elsősorban oxigénredukció jár együtt. Ez

utóbbi helyileg erősen lúgos kémhatású közeg keletkezéséhez vezet. Bár a bevonat több mint fele levált az acéllemez felületéről, a szerves kötőanyag degradáció (elszappanosítás) következtében lecsökkent kohézió-adhézió miatt [60, 61], makroszkópikus rozsdafoltképződés sehol sem volt megfigyelhető.

Az MWNT-30 nanocsővel töltött cinkdús bevonat (**ZC1**) rövid ideig tartó, csaknem hatástalan védelmet biztosított. Az erősen katódos tartományból meredeken növekvő nyitottkörü potenciál egyértelműen jelzi a gyorsan csökkenő galvanikus védelmet a vizsgálat első 39 napján. A $-0,6$ V-nál stabilizálódó nyitottkörü potenciál, továbbá az intenzív permeációt jelző több nagyságrendet csökkenő kisméretű fázisimpedancia amplitúdó és a fázisátmenet növekvő mértékű nagyfrekvenciás tartományba vándorlása, a bevonat elhanyagolhatóan kis fizikai védőhatását jelzi (5. d ábra). A nyitottkörü potenciál intenzív vasoxidációt, acélkorróziót sejtet. Ez az alapozó nagy porozitásának és ionos permeabilitásának tulajdonítható, ami – a nagy mennyiségű cink mellett – a felületaktív anyaggal módosított szén nanocsőtartalommal magyarázható. A nagy cink- és nanocsőtartalom ellenére a nagymértékű elektrolitpermeáció az alapozó galvanikus funkciójának gyors és teljes leromlásához vezetett. A cink nem galvanikus korróziója közepes intenzitású anódos aktivitást eredményezett, az acélhordozó aktív védelmének teljes elvesztésével. A bevonat csaknem teljes leválása mellett (a korróziótermékek felhalmozódásával járó enyhe hólyagosodást nem tapasztalva), az alapfém már a vizsgálat 172. napján súlyosan korrodált volt. A bevonat védőképességének teljes összeomlását a 110. napon az oldat határfelületén megjelenő tetemes mennyiségű rozsdá egyértelműen jelezte.

Az azonos mennyiségű szén nanocsővel és kisebb cinktartalommal (**ZC2**) a bevonat passzív védőhatása javulást mutatott, ami a megnövekedett kisméretű fázisimpedancia amplitúdóból és a fázisdiagram alakjából volt megállapítható (5. e ábra). A kevéssé katódosan eltolódott stabil kezdeti nyitottkörü potenciál (5. a ábra, hasonlóan a **ZC1** mintához) a cink és az acél nagyobb ellenállású elektromos kapcsolatának az eredményeként alakulhatott ki. Ez összességében a hatástalan galvanikus védőképességről ad információt, melyet az acéllemez, a kísérlet végén tapasztalt szigetes korrózió is alátámaszt. Bár a cinkszemcsék az epoxigyanta által zárt szerkezetben voltak jelen (70 tömegszázalék), az alapozó nem biztosított nagyhatékonyságú galvanikus védelemet. A kezdeti elnyújtott indukciós szakasz (aktiválás) után az igen erőteljes és stabil passzív védőhatás az első 20 nap folyamán kialakult. Az impedancia fázisdiagramon $0,1$ Hz-nél megjelenő második időálló a kismértékben megnőtt kettősréteg kapacitással, ill. határfelületi korrózióval kapcsolatos (a fokozódó oldatpermeáció hatására). A továbbiakban feljavult passzív védőhatást tapasztaltunk, amely változatlanul fennmaradt a vizs-



5. ábra

A 254 nap sóoldat vizsgált minták nyitottkörü potenciálja (a: E, Z, ZC1, ZC2) és impedancia spektruma (b: E, c: Z, d: ZC1, e: ZC2)

gálat végéig. Az acéllemezen észlelt rozsdanyomok és a bevonat csaknem teljes leválása intenzív határfelületi redoxi reakciók lejátszódását valószínűsíti, ezzel együtt elégtelen aktív/passzív védőképességről ad bizonyosságot. A hasonló időtartamú és mértékű kettős-réteg kapacitással összefüggő határfelületi korróziós reakciók (a ZC2 és Z esetében) összességében azt sejtetik, hogy a bevonatok galvanikus funkciója, az anódos áram felhasználása tekintetében nem elég hatékony az alapfém védelmére, ami az elektromos és elektrolitpermeációs hatások együttes hatásának tud-

ható be. Ez az eredmény ugyanakkor rávilágít a nem megfelelő állapotú és tömegarányú korrózióvédő, inhibitor vagy elektromosan vezető szemcsék kombinációján alapuló bevonatformulázás lehetséges hiányosságaira.

A nanocsővel töltött cinkdús hibridek elektrokémiai mérési eredményeit a 6. a és 6. b–d ábrák mutatják. A HI minta esetében a vizsgálat első 50 napján erősen anódos nyitottkörü potenciált mértünk. A nagy kisfrekvenciás impedanciaamplitúdó és a kis fázisminimum a bevonat elhanyagolhatóan kis dielekt-

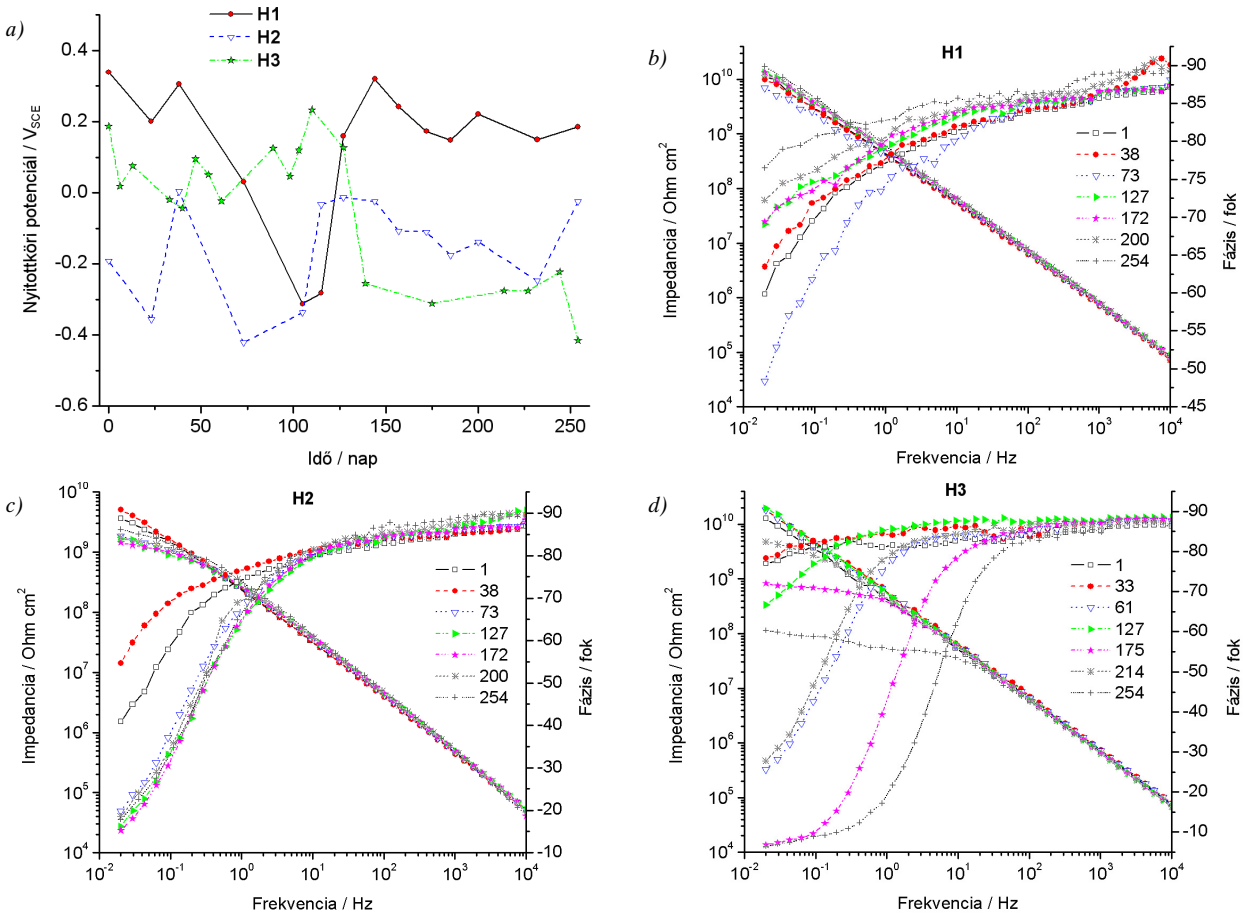
romos, ill. ionos kölcsönhatáson alapuló energia disszipációját, veszteségét jelenti (6. b ábra). Ez összefügg a bevonat erőteljes passzív védőhatásából adódó anódos nyitottkörü potenciállal, a cinkszemcsék lassan oldódnak a kizárt elektrolitoldat miatt. A referenciaminták közül a tiszta epoxi mutatott hasonló viselkedést, de az inhibitor jelenléte minden esetben növelte az elektrolitpermeációt. A következő 50 napon a potenciál lassú katódos eltolódást mutatott a fizikai védőhatás kismértékű csökkenésével, ami az alapozó, az elektrolitoldat lassú beszívásával történő időben elnyújtott, mérsékelt aktiválódásával magyarázható. Ez a kevésbé kapacitív karakterű viselkedés (a cinkszemcsék egy részének anódos aktivitása) jelentős passzív védőhatás kialakulását eredményezte, amit a csökkenő cink/acéllemez felületarány miatt a nyitottkörü potenciál pozitív eltolódása kísért. A minta a sóoldatvizsgálat alatt nem mutatott további számottevő változást. A bevonat kiváló állapotban maradt meg a vizsgálat végére, hólyagosodás és leválás nélkül. Az alapozót csak többszöri oldószeres ultrahangos tisztítással lehetett eltávolítani. Az acéllemez elhanyagolható korróziós károsodását a felületvizsgálati eljárások is megerősítették (XPS és FT-Raman). A nyitottkörü potenciál erősen pozitív eltolódását azonban nem lehetséges pusztán a fejlett fizikai védőhatással értelmezni. Ehhez egyéb tényező, pl. a cink nem galván korróziójának inhibíciója és (ami a kétfémes korrózió hatására a potenciálban megjelenik) a galvánkorrózió sebességének csökkenése is bizonyosan hozzájárulhatott. A **H1** bevonat védőhatása jól ismételt volt kiváló adhézióval a teljes felületen az oxigénszegény területekre kiterjedően. Mindebből arra következtettünk, hogy az alapozóban igen kis sebességgel mehetett végbe az oxigénredukció, ami az egyéb tényezőkkel együtt nagyon kis határfelületi potenciálesést eredményezhetett, így biztosítva a bevonat változatlan kohézióját, ill. adhézióját.

A **H2** minta módosult védőhatása a kevésbé anódosan eltolódott nyitottkörü potenciálból, továbbá – a nagyobb kisméretű fázisminimum alapján – a valamivel kisebb fizikai védőképességből következik (6. c ábra). A nyitottkörü potenciál 20 nap után bekövetkező katódos eltolódása a bevonat gyorsabb aktivációjának, az indukciós szakasz lerövidülésének az eredménye. Az ezután 40 napon át mért pozitívabb potenciál és a csökkenő kisméretű fázisminimum, egy közepesen elnyújtott megnövekedett fizikai védőhatás kialakulásának folyamatoként értelmezhető (összevetve a **H1** 50/50 napos időszakával). Ez a megfigyelés a bevonat gyors aktiválódását és hatékony passzívulódását tükrözi, bár a **H2** mintánál nem volt tapasztalható olyan hosszú stabil megnövekedett fizikai védőhatás. A bevonat kevésbé számottevő ismételt aktivációjára utaló jeleket a vizsgálat 75. napján mértünk, ami az újból megnövekvő elektrolitpermeációnak tulajdonítható, egy jóval stabilabb passzív vé-

dőhatás kialakulását eredményezve. Az időben elnyújtott kisebb potenciálfluktuációk az impedanciaspektrum csekély változásával, az alapozó, fejlődő nagyon stabil, az összes részfolyamat eredőjeként fennálló stacioner védőhatására utal, arányos aktív/passzív védőképességgel. A potenciálfluktuációk a **H2** kissé megnövekedett ionos vezetéséből következnek, amit a bevonat gyors és hatékony passzívulódása megfelelően ellensúlyoz (a korróziótermékek térben kisebb sűrűségű gyorsabb utánpótlásával, térben nem összefüggő, egymástól elszigetelt inhibitor-aggregátumokkal az epoxiban a cinkszemcsék körül).

A nyitottkörü potenciál és az impedanciaspektrum változása (6. d ábra) alapján a **H3** minta eltérő típusú védőhatást biztosított, melyek időben elkülönülve jelentek meg. A vizsgálat első felében anódosan eltolódott potenciált mértünk mérsékelt fluktuációval (6. a ábra). Ez változó passzív védőhatást jelent, az aktív-passzív állapot közötti átmenettel, ami a kisméretű fázisminimum változásában és a fázisváltás frekvenciatartomány eltolódásában mutatkozott meg. A sóoldatvizsgálat második felében már stabil, katódosan eltolódott nyitottkörü potenciált lehetett mérni változó védőhatás mellett, mérsékelt elektrolitoldat permeáció okozta aktiválódással, kissé változó intenzitású galvanikus és csökkenő mértékű passzív védelemmel. Bár az impedanciaspektrum teljes elektrolitátszűrődést sejtet, a bevonat nem hólyagosodott (ami az elhanyagolható mennyiségű cink korróziótermékhez köthető) és nem vált le a hordozóról, az acéllemez felülete pedig károsodásmentes volt. A **H3** minta viselkedése nagyban összefügg a hibridalapozó **c3** típusú inhibitorsemcséinek jellegével, amit a későbbiekben fejtünk ki részletesen.

A komponensek egyéb kombinációival kapott festékalapozók, pl. az 1 és 3 tömegszázalékos szulfonált szén nanocső egyike sem nyújtott értékelhető védelmet. A mikrométer nagyságú nem hordozott Ppi és ennek keveréke 70 tömegszázalék cinkkel, sem anódos sem katódos védőhatást nem biztosított, jelentős mértékű volt az inhomogén leválás, az acéllemez kevésbé intenzíven, szigetesen károsodott. Az alumínium-oxid hidráttal hordozott Ppi szemcsével készített alapozó már jelentős védelmet fejtett ki. Ez stabil anódos funkcióban nyilvánult meg, hólyagosodás és leválásmentes állapottal. A galvánanódos fémek nem tartalmazó bevonat az alapfém korróziós potenciálját az erősen anódos tartományba állította be, ami a szemcsediszperzió hatékony anódos inhibitorfunkciójának tudható be [62]. Bár a nagydiszperzitású inhibitor alapú rendszerek védőképessége bizonyított, jellemzően fogva nem vethető össze a katódos védelem megbízhatóságával. Megjegyzendő, hogy a mikrométer nagyságú Ppi jóval durvább diszperziója nem képes a cinkdús alapozók aktív/passzív védőhatását érdemben javítani. Vagyis sem az egyes komponensek, sem pedig a komponensek fizikai elegyével képzett diszperziók – úgymint alumínium-oxid hidrát, Ppi,



6. ábra

A 254 nap sóoldatvizsgált minták nyitottkörü potenciálja (a) és impedanciaspektruma b): **H1**, c): **H2**, d): **H3**

kevésbé funkcionális szén nanocső – nem képesek számottevő védőhatás kifejtésére, összehasonlítva a nagy határfelületű és összetett szerkezetű inhibitor-változatokkal (szén nanocső nélkül [52] vagy azzal).

3.2.2. Ködfénykislüléses optikai emissziós spektrometria

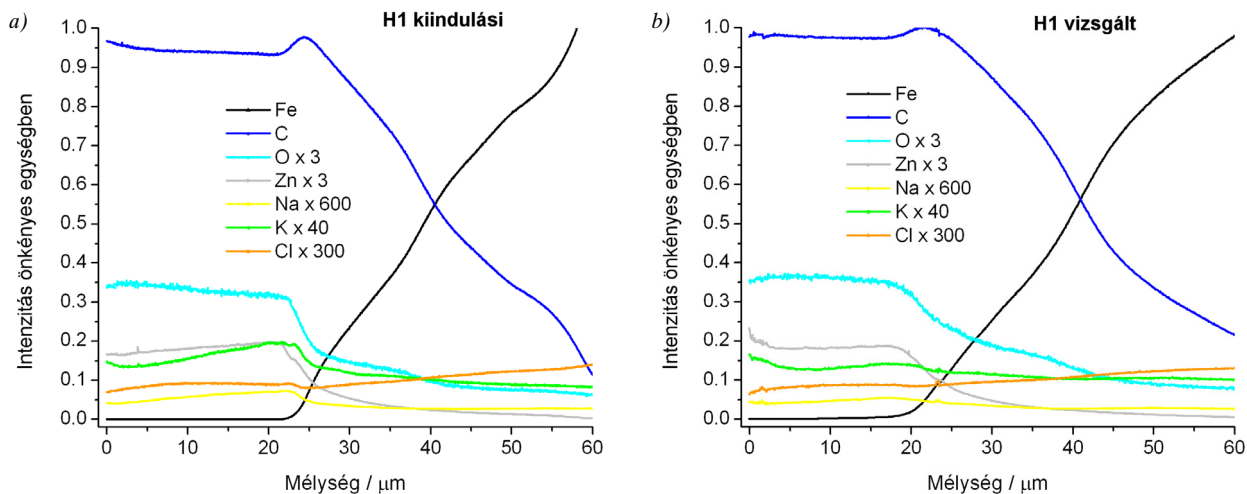
Hogy fényt derítsünk a korróziós specieszek bevonaton át végbemenő transzportjára, a hibrideket GD-OES profilelemzővel vizsgáltuk meg többször, a festékfilm kiindulási és vizsgált területein. A mélységprofil-elemzés az alapozó összetevőin túl a cink és a korróziós ionok összes szénre vonatkoztatott relatív mennyiségének megfelelő intenzitásait (atomi összetételben) mutatja be.

A **H1** minta alapozója mentén nem találtunk korróziós specieszeket konzisztens kimutatható mennyiségbeli növekedéssel (7. a és b ábra). Ez megerősíti a nyitottkörü potenciál és az impedanciamérés eredményét (enyhe elektrolitoldat permeáció). Egyedül az oxigén intenzitása nőtt meg kismértékben a kiindulási állapothoz képest (az acéllemez határfelületéhez közeli régióban), amit az egyéb kísérleti eredmények ismeretében, cinkhez kötődő komponensként azonosítottunk. Ez valószínűsíthetően a kevésbé hatékony cinkkorrózió (saját és galván) inhibíció következménye. Másfelől a cink részleges aktivációjához vezetett a térben közepesen sűrű eloszlásban jelenlévő **c1** in-

hibitor aggregátumok gyakori eloszlásából eredő kismértékben megnövekedett ionos vezetés.

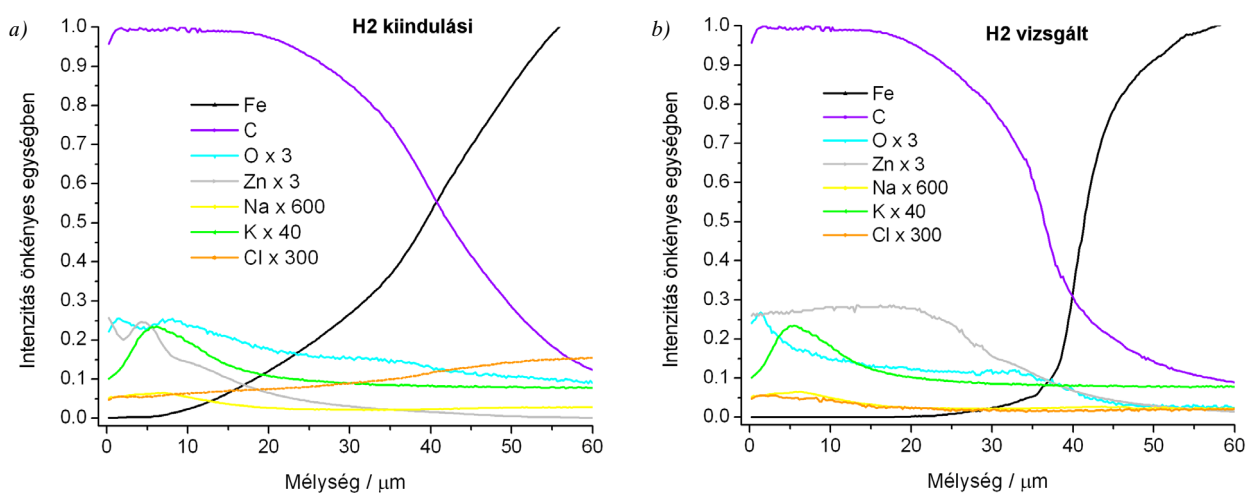
Az elektrokémiai mérések alapján kissé nagyobb oldatátszűrődésre következtethetünk a **H2** minta esetében (a **H1**-es mintával összevetve), a profilmélységanalízis azonban kimutatta hogy sem az oxigén, sem a korróziós elem mennyiségében nem volt kimutatható változás (8. a és b ábra). Ez fontos tény, nem csak a kismértékű elektrolitpermeációra vonatkozóan, hanem a visszafogott galvanikus funkció tekintetében is. Eszerint a térben nem kölcsönható **c2** típusú inhibitor aggregátumok helyileg megnövelt sebességű oldatátszűrődést engedélyeznek (az alapozó epoxi kötőanyagának igen kis tértartományában), mely a cink felületének kis hányadára kiterjedő aktivációt eredményez (nagyobb vezetőképességgel támogatva a cink és acéllemez közötti galvanikus kapcsolatot).

A **H3** mintánál egyértelműen nagyobb mennyiségben detektáltunk elemeket pl. Na^+ és K^+ (3,3%-os növekménnyel, 9. a és b ábra), elsősorban az átvonóbevonat közeli (oldatfelületi) tartományban. Ez alátámasztja az elektrokémiai mérési adatok alapján felállított feltételezést a bevonat közepesen passzív védőhatásáról. Ugyanakkor a kationok fluxusa egyértelmű bizonyosság arra nézve, hogy a kis mennyiségű cinket tartalmazó alapozó, anódos inhibitorral töltve



7. ábra

A ködfénykisüléses optikai spektrométer által detektált elemek relatív intenzitása a mélység függvényében
A **H1** hibrid festékalapozóval ellátott acéllemez vizsgálata: a) a sóoldatvizsgálat előtt, b) a vizsgálat után



8. ábra

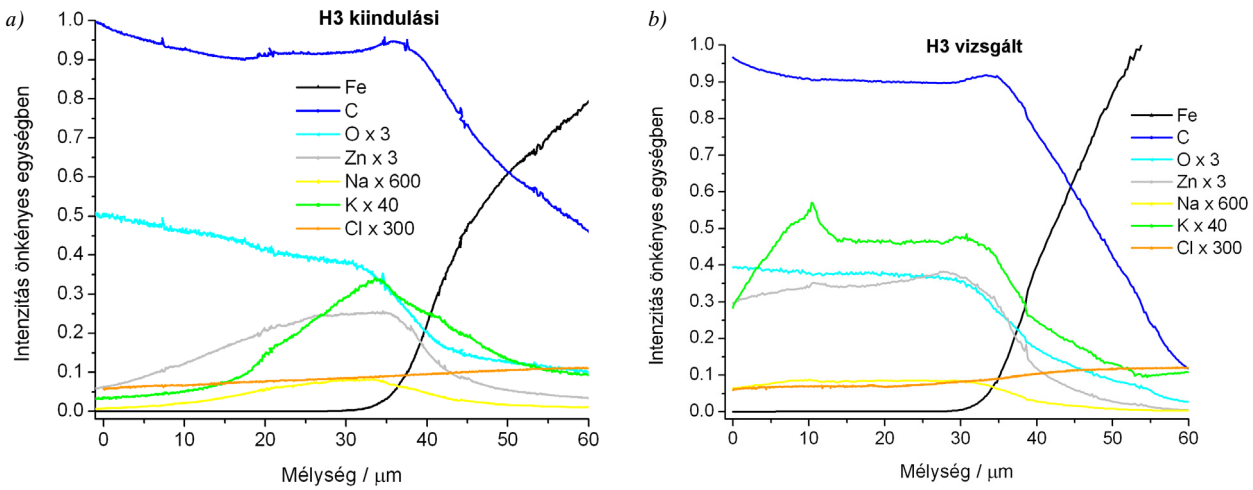
A ködfénykisüléses optikai spektrométer által detektált elemek relatív intenzitása a mélység függvényében
A **H2** hibrid festékalapozóval ellátott acéllemez vizsgálata: a) a sóoldatvizsgálat előtt, b) a vizsgálat után

képes kisebb intenzitású katódos védelem kifejtésére, még ha azt a nyitottkörü potenciál közvetlenül nem is támasztja alá. A megnövekedett elektrolitpermeáció az erősen funkcionális szén nanocső, a nagyobb mennyiségű polielektrolit és az inhibitor összefüggő 3D-s szerkezetének következménye. A becsült összes kationtartalom a gyantában nem haladta meg az 1×10^{-1} mol·dm⁻³-t, ami egy nagyságrenddel kisebb teljes kationkoncentrációt jelent a bevonatokban, a vizsgálati sóoldathoz viszonyítva.

Az alapozókban mért nagyobb kálium/nátrium arány az ionok hidrosztatikai sugarával, ill. azok felzárkózott érvényesülő változó töltéssűrűségéből adódó eltérő vándorlási sebességgel függ össze. Az epoxiban nagyobb mozgékonyaságú kálium a bevonatban feldúsul az oldathoz képest, ami megegyezik a szakirodalmi tapasztalatokkal [63, 64]. Ugyanakkor a kationok ilyen mérvű túlsúlya az alapozóban a bevonat katódos védőképességén túl, a polielektrolit és a savas csoportokkal funkcionális szén nanocső kationcserélő jellegének is tulajdonítható.

3.2.3. Röntgen fotóelektron spektroszkópia

A módszerrel az alapozó és az acéllemez határfelületét vizsgáltuk, de a mérések a vas oxidjainak és a szén oxidált speciestozeinek kémiai állapotát is feltárják. A mért spektrumokat az illesztési eredményekkel a 10. a–d ábra mutatja be. A **H1–H3** minták vas 2p spektrumait a Fe(II)/Fe(III)-oxid referencia spektrumaival ábrázoltuk, az összehasonlítás kedvéért. A vas 2p_{3/2} csúcs 711 eV kötési energiája, illetve a nála 8,4 eV-tal nagyobb kötési energiánál levő szatellit a határfelületi fázis vas(III) állapotának felel meg. Ugyanakkor mindhárom vizsgált mintában található 707 eV-nál egy gyenge járulék, ami a pár nanométer vastag határfelületi oxidfilm alatt elhelyezkedő fémes vastól /Fe(0)/ származik. A **H1–H3** minták Fe 2p spektrumai jellegüket tekintve nagyon hasonlítanak az atmoszférikus viszonyoknak kitett vason spontán keletkező oxid spektrumaihoz [65]. Nagyon valószínű, hogy az oxidréteg már a festékfilmek felvitele és a korróziós vizsgálatok előtt kialakult, utalva a hibrid-alapozók kiváló védőképességére.



9. ábra

A ködfénykisüléses optikai spektrométer által detektált elemek relatív intenzitása a mélység függvényében A H3 hibrid festékalapozóval ellátott acéllemez vizsgálatára: a) a sóoldat vizsgálat előtt, b) a vizsgálat után

Az acélhordozón mintáról mintára változó mennyiségű nátriumot detektáltunk. A Na 1s spektrumokat a 10. b ábra mutatja (az ábrázolt intenzitás arányos a Na-tartalommal). A H1 és H2 mintáknál egyértelműen kisebb mennyiséget mértünk mint a H3 mintánál, összhangban az impedanciámérésekre alapozott következtetésekkel.

A cinkkomponens (10. c ábra) mennyisége ugyancsak mintáról-mintára változott. A H3 mintánál a szimmetrikus cink $2p_{3/2}$ csúcsot $\sim 1022,0$ eV kötési energiánál találtuk, a H1 és H2 mintánál a Zn $2p_{3/2}$ aszimmetrikus jelet nagyobb kötési energiánál detektáltuk. A csúcsok komponenseinek illesztésével a kisebb járulékat 1023 eV-nál, vagy kissé nagyobb kötési energiánál észleltük. Az eredmény értékelését nehezíti, hogy mind a fémes cink, mind a cink-oxidok, mind pedig egyes halogénidek 1022 eV körüli $2p_{3/2}$ kötési energiával jellemezhetők [66]. Habár a cink LMM Auger vonal pozíciója jelentős változatosságot mutat ezekben a vegyületekben [67], a legintenzívebb cink Auger csúcs és a nátrium KLL Auger vonal pontos átfedése, a jelen esetben tovább bonyolítja a cink kémiai állapotának meghatározását. Ezzel együtt a 10. d ábrán összefoglalóan ábrázoltuk a minták cink LMM Auger régióit, az összehasonlítás kedvéért feltüntetve egy fémes cinkfelületen lévő oxid/hidroxiid referenciaspektrumát. A H1–H3 minták Zn $L_3M_{45}M_{45}$ Auger spektrumához döntő járulékat adó 988 eV kinetikus energiánál mért jel a referenciával összevetve cink-oxidnak feleltethető meg. Másrészt a fémes cink jelenlétének hiánya 992–993 eV és 996–997 eV körül arra utal, hogy a fémes cink mennyisége a hibridalapozó-acéllemez határfelületi régióban elhanyagolható. A minták spektrumában 990 eV-nál található járulékok – melyek nem láthatók a referenciaspektrumban, de intenzitása a nátrium mennyiségével párhuzamosan változik – a nátrium $KL_{23}L_{23}$ Auger vonalakra azonosítható. A H1 és H2 mintánál mért kisebb cink $2p_{3/2}$ csúcsok korróziótermékektől származnak

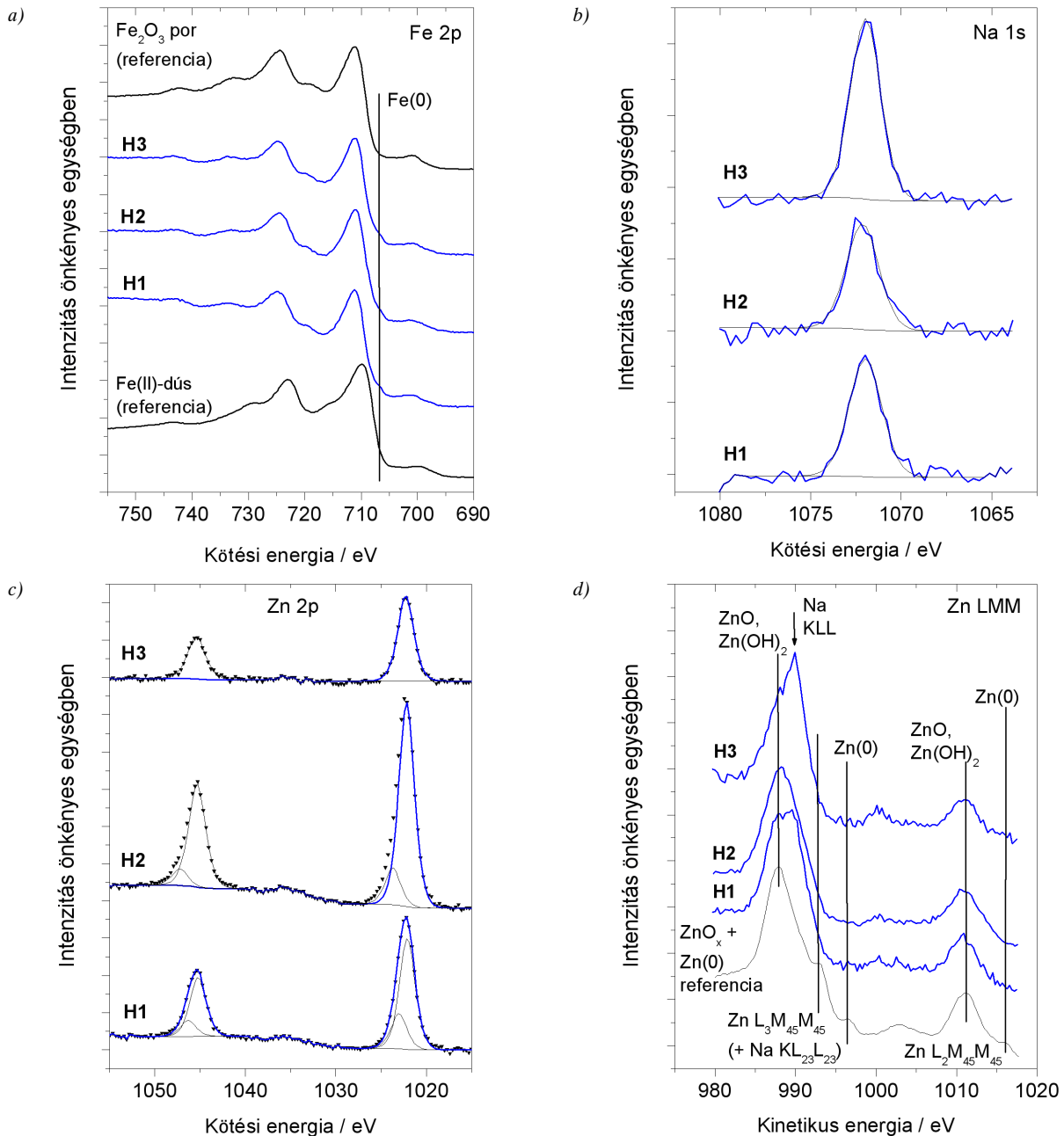
(pl. $ZnCl_2$, cink-hidroxiid vagy cink-bázisos hidroxiid $/Zn(OH)_x(CO_3)_y/$ típusú vegyületek) [68].

A többszöri oldószeres ultrahangos tisztítás ellenére a vizsgált felületek viszonylag jelentős mennyiségű szennyezőanyagot tartalmaztak, ami a visszamaradt festéknyomoknak tulajdonítható (jelenlétük egyben a kötőanyag kiváló tapadásának közvetett jele). Az oxidált szénspecieszek relatív mennyisége csak kevéssé változott az egyes mintákban. A többszöri XPS-vizsgálat megerősítette azt a tényt, hogy a hibridalapozók szerkesztés kötőanyaga kevésbé károsodott oxidatív, mint a hagyományos cinkdús bevonatoké. Ezzel egyezően az oxigén 1s vonal alakjában sem volt felfedezhető jelentős változás, ahol a fémhez kötött oxid adta a döntő járulékokat minden esetben.

3.2.4. FT-Raman spektroszkópia

Az FT-Raman spektroszkópia mérések az acéllemez felületén található vas-oxid fázisok azonosítását célozzák. A sóoldat vizsgált H1–H3 hibridfestékek eltávolítása után az acéllemezen mért Raman szórás spektrumokat a 11. ábrán mutatjuk be.

A H1 minta spektrumában ~ 1108 cm^{-1} -nél detektált gyenge sávot nagyon kis mennyiségű α -FeOOH (götít) [69, 70] fázisként azonosítottuk, ami valószínűleg inkább elszigetelt foltokban volt jelen a felületen, mint összefüggő vékony határfelületi réteggént. A gyenge jel/zaj viszony miatt más vas-oxid- és/vagy hidroxiidokat nem detektáltunk. A H2 minta Raman szinképében az α -FeOOH sávjai mellett (1108 és 550 cm^{-1}) 334 cm^{-1} körül Fe_2O_3 [71] (hematit), valamint 1160 cm^{-1} körül δ -FeOOH [72] azonosítható. A H3 mintában ugyancsak gyenge sávként (~ 1108 és 550 cm^{-1} -nél) kis mennyiségű α -FeOOH fázist találtunk. A vas, összességében kis oxidatív konverziója, a hibridek igen jó aktív/passzív védőhatásának eredménye. A gyenge jel/zaj viszonyú Raman spektrumok megerősítik az XPS-mérés alapján alkotott véleményét, miszerint az oxidfázisok elegendőek a



10. ábra

A sóoldat vizsgált hibrid bevonatokkal ellátott acéllemezek röntgen fotóelektron spektruma
 a): Fe 2p, a Fe(III)-dús Fe_2O_3 por, és a Fe(II)-dús felpárolgatott referencia mintákkal; b): Na 1s; c): Zn 2p
 d): Auger Zn LMM spektrum, ahol a csúcsok intenzitása a minták elemösszetételével korrelált
 (a fémes cink hozzájárulást mutató cink-oxid/hidroxid spektrum feltüntetésével)

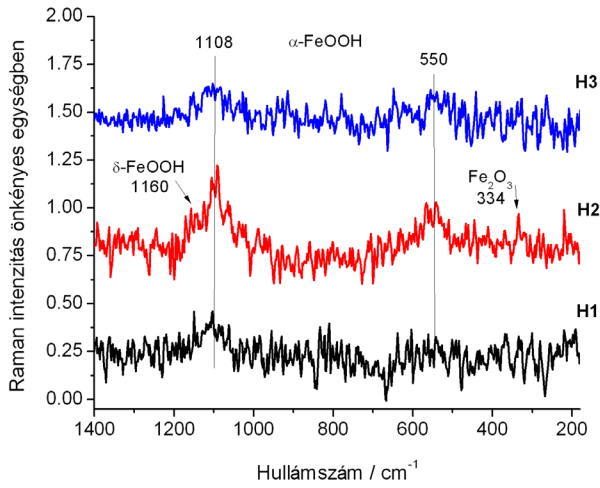
felszínen – ha folyamatos, akkor – nagyon kis egyenletes rétegvastagságban kell jelen lennie (ezért inkább a nem egyenletes, szigetszerű eloszlás tűnik valószínűbbnek).

3.2.5. Sósködkamrás vizsgálat

A vizsgálati minták fényképes dokumentációját a 12. ábra mutatja, az értékelésének eredményét az V. táblázat foglalja össze. A tiszta epoxibevonat (E) a 16 napon át tartó vizsgálat során sem volt képes megakadályozni az acélhordozó jelentős károsodását a karcolt, fedetlen területeken, ami az anódosan aktív

fém szemcse, ill. az ezzel összefüggő galvánvédelem hiányának tudható be. Ilyen rövid vizsgálat alatt a sértetlen felületeken természetesen nem alakulhatott ki hólyagzódás, ill. az acél károsodása, ami megfelel az adalékanyagmentes bevonatok jelentős passzív védőhatásának.

Habár a hagyományos cinkdús Z galvanikus védelme, a karcmenti leválási front csekély előrehaladása és a kissűrűségű vasroszda keletkezése alapján jónak nevezhető, a bevonat kissűrűségű, de nagyméretű hólyagzódása és a vasroszda keletkezése a nem karcolt területeken, az alapozó kevésbé hatékony vé-



11. ábra

A sóoldatvizsgált nanocsőtartalmú hibrid alapozóval ellátott acéllemezek FT-Raman spektroszkópia vizsgálata

dőhatását emeli ki. A **H1** igen ellenállóan mutatkozott hólyagzódással és leválással szemben, közepesen jó rozsdásodásgátló képességgel a karcolt felület mentén. A **H2** védőhatását az elhanyagolhatóan kis mennyiségű vasrozsdá keletkezése, és a nagyon kis bevonatleválási front előrehaladás támasztja alá. A bevonat igen jó hólyagzódási ellenállást mutatott a karcmentes területeken. A kissűrűségű és méretű hólyagzódás, a kismértékű leválási front tovatérjedés, valamint a visszafogott vaskorrózió alapján a **H3** védőképessége közepesnek nevezhető. A sóoldatvizsgálatok eredményeihez hasonlóan, a felületmódosított szén nanocsővel töltött cinkdús **ZC1** festékbevonat nagyon rossz állapotot mutatott a ködkamrás vizsgálat végén. Nagy mennyiségű vasrozsdá felhalmozódása volt megfigyelhető a bevonat átvágott és fedett részein, igen intenzív leválási front tovatérjedéssel a karcokra merőlegesen irányban.

Megjegyzendő, hogy a **H1** és **H2** hibridekkel hasonló összetételű, más hibridkompozíció alapuló bevonatok (eltérő Ppi- és nanocső-, ill. cinktartalom-

V. táblázat A 142 napig sósködkamrában vizsgált cinkdús hibrid festékalapozóval ellátott acéllemezek kiértékelésének eredménye, az EN ISO 4628:2005 szabvány szerint

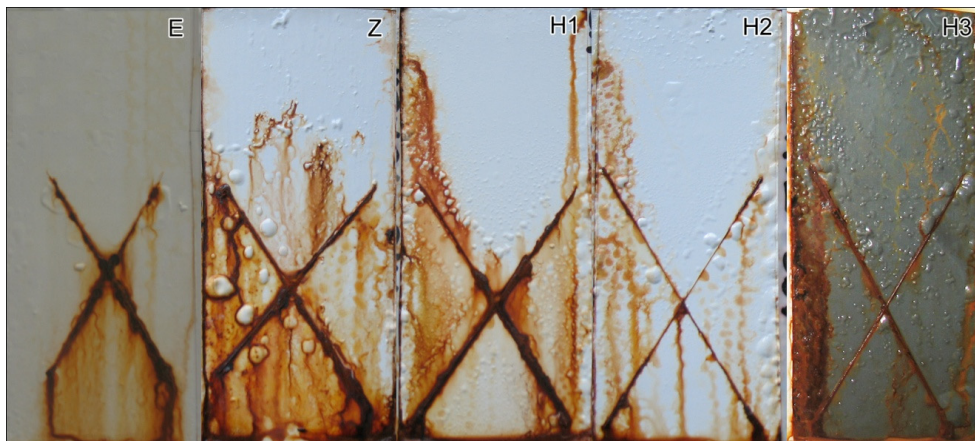
| Bevonat | Hólyagzás intenzitás méret és sűrűség | Rozsdásodás intenzitása | Leválás mértéke |
|---------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|
| E | 2 | 1 | jelentős |
| Z | 3 | 2 | csekély |
| H1 | 2 | 3 | nagyon kevésbé |
| H2 | 3 | 2 | csekély |
| H3 | 3 | 2 | csekély |

mal) is jelentős védőhatást voltak képesek kifejteni, nem csak a sóoldatvizsgálatok, de a ködkamrás vizsgálatok során is. Ez egyértelműen mutatja az előnyös komponensösszetétel, ill. a kompozíció alapuló hibrid adalékanyag formulázás robusztusságát.

4. Következtetések és összefoglalás

Az oldatvizsgálat alatt mért nyitottkörü potenciál, a kisméretű impedanci modulusz időbeli változása és a sósködkamrás vizsgálati eredmények ismételtősége, a paraméterek szórása általában ± 10 relatív százalékon belül maradt. A tapasztalat szerint a nyitottkörü potenciál változása volt a legérzékenyebb minőségmutató, jellemzően a kötőanyag állapotára, a térhálósítás mértékére, a festékfilm felvitelének módjára és az inhibitor összetételére, ill. az egyéb adalékanyag térbeli eloszlására. A mérési eredmények szórása egyezett a bevonatok korrózióvédő hatásfokával és hasznos élettartam változásával. Nagyszámú minta és megfigyelés alapján kijelenthetjük, hogy a korrózióvédő tulajdonságban mintáról-mintára jelentkező kisebb eltérések a mikroméretű inhibitor epoxigyantába történő bevitelének minőségétől és a festékfilm előállításának és felvitelének módjától függenek. Az előbb felsorolt paraméterek hatását igyekeztük a legkisebbre szorítani, az eljárások megfelelő kidolgozásával ill. kézbentartásával.

A cinkdús hibridek korrózióvédő mechanizmusának értelmezésére az inhibitor szemcsék anizotrópiája tekintendő elsődlegesként. A vezetőképeségi kü-



12. ábra

A 142 napig sósködkamrában vizsgált (1 M NaCl oldattal és Prohesion alkalmazásával), inhibitor szemcsével bekevert cinkdús hibrid festékalapozók (**H1-H3**), és a 16 napig azonos körülmények között vizsgált epoxialapozóval ellátott acéllemez (**E**) fényképfelvétele

szöbnek megfelelő elméleti számítások (geometriai) és a reológiai mérések alapján becsült végtelen kiterjedésű térbeli szemcsekölcsönhatás érvényes az *AoSnP1* és az *AoSnP3* minta diszperzióira és az annak megfelelő hibridfestékekre. Megjegyzendő, hogy a reológiaiilag mért térben kiterjedt kölcsönhatás megjelenése, a nagy határfelületű, azaz nagy diszperzítási anyag kisebb térfogati törtjénél következik be, mint az elektromos vezetőképesség [73, 74] epoxiban [75]. Ennek részint az a magyarázata, hogy az elektromos vezető (félvezető) adalékkal képzett polimerkompozit vezetése biztosan nő a szemcseközi távolság 10 nm alá csökkenésével, és az alagút mechanizmusú vezetés valószínűségének növekedésével [76, 77]. A reológiában jelentős nagyságú, nyíróterhelés hatására ható erők átfogják az előbb említett távolságot, ill. az erős és kiterjedt határfelületi kölcsönhatások révén az oldott polimerszegmensek szabad mozgásának részleges blokkolása gyakran a kölcsönhatási távolságon túl is hat. Ebből következik, hogy a **HI** és **H3** minta által mutatott jelentős aktív védőhatás a cink kis galvánanódos intenzitása mellett is értelmezhető, de a **H2** kiváló aktív védőképessége nem látszik tisztázottnak.

Az átfogó kép érdekében, néhány eltérő összetételű bevonattal szerzett tapasztalat eredményét összefoglaljuk. A **HI** alapozót alkotó *AoSnP1*-hez hasonló inhibitorból, két eltérő összetételű szemcsepreparátumot képeztünk (nagyátmérőjű szén nanocsővel), és azokkal bevonatokat alkotottunk (70 tömegszázalék cinkkel). Az egyiket **HIa**-nak neveztük el, és tartalmazott Ppi-t az epoxiban ($\varphi = 3,1 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 2,3 \times 10^{-3}$), MWCNT-t az epoxiban ($\varphi = 4,5 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 3,2 \times 10^{-3}$). A **HIb**-ként jelölt minta pedig Ppi-t tartalmazott az epoxiban ($\varphi = 4,7 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 3,4 \times 10^{-3}$), valamint szén nanocsövet az epoxiban ($\varphi = 7,3 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 5,3 \times 10^{-3}$). Bár a sóoldat-vizsgálatok nem mutattak ki számottevő különbséget a **HIa** és **HIb** bevonatok védőhatása között, a sósködkamrás vizsgálat már egyértelműen rámutatott a **HIb** hatékony/ passzív védőfunkciójára hasonlóan a **HI** bevonathoz. A **HIa** mintánál a karcmenti nagyobb mennyiségű rozsdá egyértelműen a csökkent aktív védelem jele. Ez nyilvánvalóan összefügg a reológiaiilag kimutatott nanocsövek és szemcseaggregátumok effektív kölcsönhatásának hiányával – térben nem összefüggő szemcse szerkezettel a diszperzióban és a hasonló összetételű **HIa** alapozóban. Vagyis a nagyátmérőjű szén nanocsővel képzett diszperziók (alapozók) a nanocsövek $\varphi = 7,3 \times 10^{-3}$ térfogati részaránya körül mért térbeli kölcsönhatásra jellemző szemcse szerkezet-tartományban fejlett galvanikus védelmet mutattak. A $\varphi = 4,5 \times 10^{-3}$ szén nanocső koncentrációnál nem volt észlelhető reológiaiilag folytonos kölcsönhatású szemcse diszperzió, sem fejlett aktív védelem. A **H2** hibridet felépítő *AoSnP2*-höz hasonló inhibitorral kapott alapozók (kisátmérő-

jű szén nanocsővel) összetételei – **H2a** megnevezéssel – a következők: Ppi az epoxiban ($\varphi = 5,9 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 4,3 \times 10^{-3}$), MWCNT az epoxiban ($\varphi = 1,9 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 1,4 \times 10^{-3}$). A **H2b**-ként jelölt festékminta alapozója $\varphi = 5,4 \times 10^{-3}$ Ppi-t tartalmazott az epoxiban, és $\varphi = 3,9 \times 10^{-3}$ Ppi-t a teljes alapozóban, valamint szén nanocsövet az epoxiban ($\varphi = 4,8 \times 10^{-3}$) és a bevonatban ($\varphi = 3,5 \times 10^{-3}$). Egyik esetben sem volt reológiai szemcsekölcsönhatás vagy térben összefüggő szerkezet megállapítható. Ennek ellenére a **H2b** hibridnél a sósködkamra mérési eredmények alapján értékelhető galvanikus védőhatásra lehetett következtetni, ami nem mondható el a **H2a** esetében, az egyenletes és jelentős mennyiségű rozsdá keletkezése miatt. Az *AoSnP3* mintához nagyon hasonló, kisátmérőjű szén nanocsőből álló inhibitor és bevonat a **H3** alapozóhoz hasonló típusú rendszernél (Ppi az epoxiban: $\varphi = 5,1 \times 10^{-3}$, és a festékben: $\varphi = 3,7 \times 10^{-3}$, MWCNT az epoxiban: $\varphi = 2,6 \times 10^{-3}$ és a bevonatban: $\varphi = 1,9 \times 10^{-3}$) észlelhető galvanikus védőhatást biztosított, de fokozott elektrolitpermeáció okozta gyorsabb és nagyobb mértékű hólyagzódással a karcmentes területeken. A reológia szerint mért szemcse szerkezet nem volt térben összefüggő, ill. kiterjedten kölcsönható.

Irodalmi adatok alapján megjegyzendő, hogy az elektromos vezetőképéségen alapuló aktív védelem nem igényel összefüggő elektronvezető hálózatot az alapozó teljes terjedelmében. A vezetőpolimerek képesek rövid távú vezetőcsatornákat alkotni, így kompozitjaikban eredő vezetőcsatornákat alkotni, így kompozitjaikban eredő makroszkopikus vezetőképésnövekedés nélkül is lehetséges a kisebb tértartományra kiterjedő elektromos vezetőképésnövekedés [78]. Az elektromos vezetőképésének megfelelő részarányt el nem érő mennyiségű vezető komponens a kompozit elektromos tulajdonságaira gyakorolt pozitív hatása, a vezetőpolimer határfelületi orientációjával, adszorpciójával és az abból következő térben kissűrűségű, de összefüggő szerkezettel értelmezendő [79]. Az is valószínű, hogy az elméleti, geometriai ($\sim 5 \times 10^{-3}$) és a reológiaiilag mért koherens térszerkezethez tartozó mennyiség alatt alkalmazott nanocső is javítja érdemben a cinkdús alapozók galvanikus védőhatását (kis intenzitás, nagyobb hatékonyság). Mindezt olyan cinktartalom mellett (25,7 térfogatszázalék), ahol máskülönben nem lépne fel elektronvezetésre alkalmas makroszkopikus összefüggő térszerkezet. A **H2** minta kedvező korrózióvédő tulajdonsága mögött is egy ilyen mechanizmus állhat. A hibridet felépítő *AoSnP2*-höz hasonló szemcsékből – az inhibitor koncentráció változtatásával – kapott alapozók vizsgálatakor, az említett geometriai perkolációs küszöb környékén jelent meg jelentős galvanikus védőhatás, bár a reológiai vizsgálatok térben összefüggő szemcsekölcsönhatást nem mutattak ki. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy az inhibitor fő tömegét a polipirrollal módosított alumínium-oxid hidrát tette ki.

Azt nem tudni hogy ennek milyen arányú hozzájárulása lehet az alapozók elektromos vezetéséhez, de az biztos, hogy a polimerkomplex módosításából származó aggregáción túl a részlegesen megnövekedett mikrométer vagy az alatti diszperzitással, hatékonyan járulhatott hozzá a hibridek optimális korrózióvédő karakterisztikájához. A nanocsövek (egyéni eloszlás a kötőanyagba ágyazva) és az inhibitorszemcsék nagy diszperzitása, bizonyos mértékű orientációja szükséges ahhoz, hogy a végtelen kiterjedésű klaszterszerkezet kiépüljön. Így a Ppi a rendezett nanocsöveken keresztül képes lehet térben kis sűrűségű, összefüggő vezetőlátót alkotni, mindezt a jobb vezetőképességű nanocsőhordozóval támogatva. Ez utóbbi analóg egy vezetővel alkotott sokfázisú rendszer sokadrendű perkolációs elméletének irányelveivel [80]. Az ilyen típusú összefüggő láncok képesek lehetnek galvanikus hatékonyság növelésére, és csak kismértékben csökkenthetik a bevonatok fizikai védőhatását.

Az XPS és a GD-OES által detektált kismennyiségű cink korróziótermék és a bevonat leválásának hiánya további járulékos védőhatást valószínűsít. Elképzelhető, hogy az inhibitorok Ppi-tartalma bizonyos mértékben aktív gyökfogóként viselkedik, eltávolítva a katódos folyamatok során fejlődő erősen oxidáló [81] és nukleofil specieszeket [82], melyek lúgos kémhatású környezet kialakulásáért felelősek. Ez lassítja a kicsapódott korróziótermékek oldódását és diffúzióját [83] (ami időben elnyújtott indukciós, aktivációs, passzívációs valamint újraaktivációs viselkedésben jelentkezik, ahogy azt a hibrideknél tapasztaltuk). Vagyis az inhibitorszemcsék védőszerpe a szerves kötőanyag kémiai, oxidatív degradációjának lassításában is megnyilvánulhat, a csökkent mennyiségű korróziótermék kisebb térfogati igényéből adódó mechanikai hatások mérséklésén túl [84]. Másrésztől a hibridek csekély adhéziócsökkenése, az acélhordozókon kis sebességgel lejátszódó vas oxidációs-redukciós folyamatokra enged következtetni, amit az XPS-mérések alátámasztottak [85]. A cink Ppi hatására lassabb korróziója, és a korróziótermékek kisebb mennyiségű határfelületi felhalmozódása gyakran a fémpor felületének részleges passzívációja mellett játszódik le [86], mely a bevonatok korrózióvédő mechanizmusát is megváltoztatja [12]. A keresztmetszetben végzett pásztázó elektronmikroszkópos, és az XPS mérések eredményeiből az következik, hogy a cinkszemcsék felületének csak kis részaránya, vagy a szemcsék nagyon kis intenzitással lehettek fogékonyak galvánkorrózióra. Ez jóval kisebb anód-katód felületarányt eredményezhetett a hibrideknél, mint a hagyományos tiszta fémporos alapozóknál. A bevonatok nagy fizikai védőhatása jelentősen lassíthatja a korrozív specieszek transzportját, növelve a rendszer hosszú távú stabilitását. Ez alapján már érthető kell legyen a hibrideknél mért nyitottkörü potenciál markáns anódos eltolódása és annak fluktuációja, amely egyszerű rendszerekben az anódos folyamatok felü-

letrészarányának csökkenésével van közvetlen összefüggésben [87]. A szén nanocső felhasználásának azonban fontos kritériuma, hogy a hordozó a polimerrel teljesen fedve, maszkolva legyen, elnyomva annak oxigénredukciós katalitikus hatását [88–90], mely károsan befolyásolja a korrózióvédő rendszer működését. A többféle inhibitorral és hibridkompozícióval készített bevonatokkal szerzett korróziós tapasztalatok alapján kijelenthető, hogy a szén nanocsővel ellátott anódos inhibitor hatékonyan módosítja, javítja az elektromos vezetésre nem képes cinkdús alapozók védőhatását. A védelem galvanikus része általában jobb, mint a tisztán alumínium-oxid hidráttal hordozott polipirrolból felépülő hibrideké, jelezvén a hordozó vezetőképességéből, az orientált szerkezetből és az igen anizotróp geometriából adódó előnyöket.

A szerzők bíznak abban, hogy a közleményben bemutatott új típusú cinkdús hibridalapozók (korábbi cikkünk mellett [39]) felkeltik a hazai korróziós közösség figyelmét. Reményeink szerint a bemutatott kutatási anyag hatékonyan szolgálja a komplex bevonatok tervezését és megértését, utat nyitva ezzel a jövő fémporos alapozóinak fejlesztéséhez.

5. Köszönetnyilvánítás

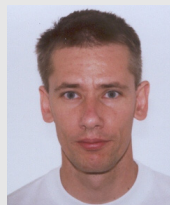
Ez a kutatási téma részben a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 számú „Az Új Magyarországért Fejlesztési Program” keretén nyert támogatást, amelyhez az Európai Unió és az Európai Szociális Alap is hozzájárult. A szerzők köszönetet mondanak Kocsisné Pfeifer Évának az ATR-FTIR, ill. Márkus Róbertnek és Kulcsár Tibornak a GD-OES mérésekért, valamint az Egrokorr Festékipari Zrt. szakmai segítségért. A szerzők köszönetet nyilvánítanak Abdul Shabannak, Felhősi Ilonának, Mihály Judithnak és Nyikos Lajosnak a kutatómunkához nyújtott értékes szakmai tanácsokért.

Irodalmi hivatkozások

1. Abreu, C. M. – Izquierdo, M. – Merino, P. – Nóvoa, X. R. – Pérez, C.: *Corrosion* 1999. **55**. 1173–1181.
2. Jagtap, R. N. – Nambiar, R. – Hassan, S. Z. – Malshe, V. C.: *Prog. Org. Coat.* 2007. **58**. 253–258.
3. Vilche, J. R. – Bucharsky, E. C. – Giudice, C. A.: *Corros. Sci.* 2002. **44**. 1287–1309.
4. Battocchi, D. – Simoes, A. M. – Tallman, D. E. – Bierwagen, G. P.: *Corros. Sci.* 2006. **48**. 2226–2240.
5. Nanna, M. E. – Bierwagen, G. P.: *J. Coat. Technol. Research* 2004. **1**. 69–80.
6. Shreepathi, S. – Bajaj, P. – Mallik, B. P.: *Electrochim. Acta* 2010. **55**. 5129–5134.
7. Rodríguez, M. T. – Gracenea, J. J. – Saura, J. J. – Suay, J. J.: *Prog. Org. Coat.* 2004. **50**. 68–74.
8. Pereira, D. – Scantlebury, J. D. – Ferreira, M. G. S. – Almeida, M. E.: *Corros. Sci.* 1990. **30**. 1135–1147.

9. Akbarinezhad, E. – Ebrahimi, M. – Sharif, F. – Attar, M. M. – Faridi, H. R.: *Prog. Org. Coat.* 2011. **70.** 39–44.
10. Yan, M. – Gelling, V. J. – Hinderliter, B. R. – Battocchi, D. – Tallman, D. E. – Bierwagen, G. P.: *Corros. Sci.* 2010. **52.** 2636–2642.
11. Abreu, C. M. – Izquierdo, M. – Keddad, M. – Nóvoa, X. R. – Takenouti, H.: *Electrochim. Acta* 1996. **41.** 2405–2415.
12. Jagtap, R. N. – Patil, P. P. – Hassan, S. Z.: *Prog. Org. Coat.* 2008. **63.** 389–394.
13. Meroufel, A. – Touzain, S.: *Prog. Org. Coat.* 2007. **59.** 197–205.
14. Øystein Knudsen, O. – Steinsmo, U. – Bjordal, M.: *Prog. Org. Coat.* 2005. **54.** 224–229.
15. Shao, Y. – Jia, C. – Meng, G. – Zhang, T. – Wang, F.: *Corros. Sci.* 2009. **51.** 371–379.
16. Hammond, J. S. – Holubka, J. W. – deVries, J. E. – Dickie, R. A.: *Corros. Sci.* 1981. **21.** 239–253.
17. Yan, M. – Gelling, V. J. – Hinderliter, B. R. – Battocchi, D. – Tallman, D. E. – Bierwagen, G. P.: *Corros. Sci.* 2010. **52.** 2636–2642.
18. Shi, H. – Liu, F. – Han, E.-H.: *Surf. Coat. Technol.* 2011. **205.** 4532–4539.
19. Avakian, R. W. – Horton, S. D. – Hornickel, J. H.: US Patent, 7422789. 2008.
20. Armelin, E. – Martí, M. – Lies, F. – Iribarren, J. I. – Alemán, C.: *Prog. Org. Coat.* 2010. **69.** 26–30.
21. Geer, S. K. – Hawkins, T. R.: US patent, 7074348. 2006.
22. Partch, R. – Gangolly, S. G. – Matijevic, E. – Cai, W. – Araj, S.: *J. Colloid Interface Sci.* 1991. **144.** 27–35.
23. Maeda, S. – Armes, S. P.: *J. Mater. Chem.* 1994. **4.** 935–942.
24. Huijs, F. M. – Vercauteren, F. F. – de Ruyter, B. – Kalicharan, D. – Hadziioannou, G.: *Synth. Met.* 1999. **102.** 1151–1152.
25. Rothon, R. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1999. **139.** 67–107.
26. Paul, D. R. – Robeson, L. M.: *Polymer* 2008. **49.** 3187–3204.
27. Martins, J. I. – Reis, T. C. – Bazzouai, M. – Bazzouai, E. A. – Martins, L.: *Corros. Sci.* 2004. **46.** 2361–2381.
28. Bonastre, J. – Garcés, P. – Huerta, F. – Quijada, C. – Andión, L. G. – Cases, F.: *Corros. Sci.* 2006. **48.** 1122–1136.
29. Ocón, P. – Cristobal, A. B. – Herrasti, P. – Fatas, E.: *Corros. Sci.* 2005. **47.** 649–662.
30. Tiitu, M. – Talo, A. – Forsén, O. – Ikkal, O.: *Polymer* 2005. **46.** 6855–6861.
31. Chriswanto, H. – Ge, H. – Wallace, G. G.: *Chromatographia* 1993. **37.** 423–428.
32. Malinauskas, A.: *Polymer* 2001. **42.** 3957–3972.
33. Ionita, M. – Pruna, A.: *Prog. Org. Coat.* 2011. **72.** 647–652.
34. Goller, M. I. – Barthet, C. – McCarthy, G. P. – Corradi, R. – Newby, B. P. – Wilson, S. A. – Armes, S. P. – Luk, S. Y.: *Colloid Polym. Sci.* 1998. **276.** 1010–1018.
35. Vishnuvardhan, T. K. – Kulkarni, V. R. – Basavaraja, C. – Raghavendra, S. C.: *Bull. Mater. Sci.* 2006. **29.** 77–83.
36. Cairns, B. – Armes, S. P. – Bremer, L. G. B.: *Langmuir* 1999. **15.** 8052–8058.
37. Cairns, D. B. – Armes, S. P. – Chehimi, M. M. – Perruchot, C. – Delamar, M.: *Langmuir* 1999. **15.** 8059–8066.
38. Vishnuvardhan, T. K. – Kulkarni, V. R. – Basavaraja, C. – Raghavendra, S. C.: *Bull. Mater. Sci.* 2006. **29.** 77–83.
39. Gergely A. – Bertóti I. – Pászti Z. – Kocsisné Pfeifer É. – Török, T.: *Korr. Figy.* 2012. **52.** 27–45.
40. Fairley, N.: www.casaxps.com, 2008. 04. 06.
41. Mohai, M.: *Surf. Interface Anal.* 2004. **36.** 828.
42. Mohai, M.: XPS MultiQuant: Multi-model X-ray photoelectron spectroscopy quantification program. Version 3.00.16, 2003. www.chemres.hu/aki/XMQpages/XMQhome.htm
43. Moulder, J. F. – Stickle, W. F. – Sobol, P. E. – Bomben, K. D.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992.
44. Wagner, C. D. – Naumkin, A. V. – Kraut-Vass, A. – Allison, J. W. – Powell, C. J. – Rumble Jr., J. R.: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.* Version 3.4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2003. <http://srdata.nist.gov/xps>
45. Krishnakumar, S. – Somasundaran, P.: *Colloids Surf.* 1996. **117.** 37–44.
46. Esumi, K. – Masuda, A. – Otsuka, H.: *Langmuir* 1993. **9.** 284–287.
47. Blokhuis, A. M. – Djurhuus, K.: *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **296.** 64–70.
48. Funkhomer, G. P. – Arévalo, M. P. – Glatzhofer, D. T. – O’Reart, E. A.: *Langmuir* 1996. **11.** 1443–1447.
49. Sa, V. – Kornev, K. G.: *Langmuir* 2011. **27.** 13451–13460.
50. Esumi, K. – Masuda, A. – Otsuka, H.: *Langmuir* 1993. **9.** 284–287.
51. Blokhuis, A. M. – Djurhuus, K.: *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **296.** 64–70.
52. Gergely, A. – Pfeifer, É. – Bertóti, I. – Török, T. – Kálmán, E.: *Corr. Sci.* 2011. **53.** 3486–3499.
53. Moore, V. C. – Strano, M. S. – Haroz, E. H. – Hauge, R. H. – Smalley, R. E.: *Nano Lett.* 2003. **3.** 1379–1382.
54. Georgakilas, V. – Dallas, P. – Niarchos, D. – Boukos, N. – Trapalis, C.: *Synth. Met.* 2009. **159.** 632–636.

55. Socrates, G.: Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. 3rd edition. John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England, 2001. 182.
56. Tian, B. – Zerbi, G.: J. Chem. Phys. 1990. **92**. 3892–3898.
57. Blinova, N. V. – Stejskal, J. – Trchová, M. – Prokes, J. – Omastová, M.: Europ. Polym. J. 2007. **43**. 2331–2341.
58. Cho, G. – Glatzhofer, D. T. – Fung, B. M. – Yuan, W.-L. – O'Rear, E. A.: Langmuir 2000. **16**. 4424–4429.
59. Wu, D. – Liang, W. – Ming, Z.: J. Polym. Sci. B 2007. **45**. 2239–2251.
60. Sorensen, P. A. – Dam-Johansen, K. – Einell, C. E. – Kill, S.: Prog. Org. Coat. 2010. **68**. 283–292.
61. Nguyen, T. – Hubbard, J. B. – Pommersheim, J. M.: J. Coat. Technol. 1996. **68**. 45–56.
62. Gergely, A. – Pásztai, Z. – Hakkel, O. – Drotár, E. – Mihály, J. – Kálmán, E.: Mater. Sci. Engineer. B 2012. **177**. 1571–1582.
63. Deflorian, F. – Rossi, S.: Electrochim. Acta 2006. **51**. 1736–1744.
64. Fürbeth, W. – Stratmann, M.: Corros. Sci. 2001. **43**. 229–241.
65. Bhargava, G. – Gouzman, I. – Chun, C. M. – Ramanarayanan, T. A. – Bernasek, S. L.: Appl. Surf. Sci. 2007. **253**. 4322–4329.
66. Schürz, S. – Luckeneder, G. H. – Fleischanderl, M. – Mack, P. – Gsaller, H. – Kneissl, A. C. – Mori, G.: Corros. Sci. 2009. **52**. 3271–3279.
67. Schürz, S. – Luckeneder, G. H. – Fleischanderl, M. – Mack, P. – Gsaller, H. – Kneissl, A. C. – Mori, G.: Corr. Sci. 2009. **52**. 3271–3279.
68. Zhang, B. – Zhou, H.-B. – Han, E.-H. – Ke, W.: Electrochim. Acta 2009. **54**. 6598–6608.
69. Thibeau, R. J. – Brown, C. W. – Heidersbach, R. H.: Appl. Spectrosc. 1978. **32**. 532–535.
70. de Faria, D. L. A. – Silva, V. – de Oliveira, M. T.: J. Raman Spec. 1997. **28**. 873–878.
71. Boucherit, N. – Hugot-Le Goff, A. – Joiret, S.: Corros. Sci. 1991. **32**. 497–507.
72. Beattie, I. R. – Gibson, T. R.: J. Chem. Soc. A 1970. **6**. 980–986.
73. Sumfleth, J. – Buschhorn, S. T. – Schulte, K.: J. Mater. Sci. 2011. **46**. 659–669.
74. Zhu, J. – Wei, S. – Yadav, A. – Guo, Z.: Polymer 2010. **51**. 2643–2651.
75. Kim, Y. J. – Shin, T. S. – Choi, H. D. – Kwon, J. H. – Chung, Y. C. – Yoon, H. G.: Carbon 2005. **43**. 23–30.
76. Sherman, R. D. – Middleman, L. M. – Jacobs, S. M.: Polym. Eng. Sci. 1983. **23**. 36–46.
77. Fiuschau, G. R. – Yoshikawa S. – Newnham R. E.: J. Appl. Phys. 1992. **72**. 953–959.



Pásztai Zoltán

1994-ben szerzett fizikus diplomát az Eötvös Loránd Tudományegyetemen. Tudományos pályafutását az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben kezdte, ahol nemesfém nanorészecskék előállításával és elektronszerkezetük méretfüggő sajátosságainak jellemzésével foglalkozott. Eredményei alapján 2001-ben Ph. D. fokozatot szerzett az Eötvös Loránd Tudományegyetemen. 2001-től az MTA Kémiai Kutatóközpont, későbbi nevén MTA Természetudományi Kutatóközpont dolgozója, ahol egy komplex, optikai spektroszkópiai és elektron-spektroszkópiai módszereket összekapcsolva alkalmazó felületanalitikai laboratórium kialakításában vett részt. Közreműködött az összefrekvencia-keltési spektroszkópia magyarországi meghonosításában. Kutatási érdeklődése határfelületi folyamatok spektroszkópiai jellemzésére, ezen belül elsősorban modell katalitikus folyamatok molekuláris szintű megértésére irányul.



Gergely András

A Németh László Gimnázium után a Petrick Lajos Vegyipari Technikumban folytatta tanulmányait, ahol általános vegyésztechnikus, majd általános környezetvédelmi technikus minősítést szerzett. Oklevelet az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természetudományi Kar vegyész szakán szerzett. A gyógyszerkutatói szakirány mellett szakdolgozatát heterociklusos vegyületek elektrokémiai átalakítása témakörből írta, a fizikai-kémia tanszéken. Nem sokkal később a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpontjában, Kálmán Erika csoportjában kezdett el dolgozni. Fialat Kutató ösztöndíjat elnyerve a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyész-mérnöki és Biomérnöki Karán végzett doktori iskolát. Szakdolgozatának központi témáját vezető polimerrel módosított szén nanocsövek korrózióvédelemben történő felhasználása képezte. Munkája során lehetősége adódott neves magyar és külföldi cégekkel, valamint hozzáértő szakemberekkel együtt dolgozni. Jelenleg a Miskolci Egyetem Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézeti Tanszékén a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben tevékenykedik.



Hakkel Orsolya

A Szegedi Tudományegyetem Természetudományi Karán 2002-ben kémia-tanári, 2003-ban vegyészdiplomát szerzett, majd ugyaniitt 2010-ben Ph. D. fokozatot, kémia tudományból. Disszertációjában különböző határfelületi rendszerek, határfelületen lejátszó folyamatok vizsgálatát mutatta be felületanalitikai (összefrekvencia-keltési, fotoelektron spektroszkópia, pásztázó alagútmikroszkópia) módszerek alkalmazásával. 2001 óta a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóintézetének munkatársa. Kutatásai során jól definiált modellrendszerek alkalmazásával in-situ körülmények között tanulmányozza a katalitikus alapreakciók (CO-adszorpció, etanolreformálás) szempontjából fontos felületek morfológiáját, elektronszerkezetét, valamint ezek hatásait az adszorpció folyamatokra. Emellett részt vesz tüzelőanyagcellák elektrokatalizátorainak tesztelésére alkalmas mikrofluidikai cella fejlesztésében.

78. Fizazi, A. – Moulton, J. – Pakbaz, K. – Rughooputh, S. D. D. V. – Smith, P. – Heeger, A. J.: Phys. Rev. Lett. 1990. **64**. 2180–2183.
79. Suzuki, Y. Y. – Heeger, A. J. – Pincuss, P.: Macromolecules 1990. **23**. 4730–4730.



Dr. Bertóti Imre

1973-ban szerzett kandidátusi, majd Ph.D. fokozatot a vegyületfelvevők vékonyrétegeinek növesztése területén. A szilárdtestek, köztük fémek, fémoxidok, szerves polimerek reaktivitásával, a felület ionimplantációs módosításával és a felület legkülső atomi rétegeinek összetételei és kémiai-szerkezeti vizsgálatával foglalkozik, döntően a röntgen-fotoelektron spektroszkópia alkalmazásával. 1995-ben nyerte el a kémiai tudomány (MTA) doktora címet a „Szilárdtestek felületén termikusan és gyorsított ionokkal kiváltott kémiai szerkezeti átalakulások” c. értekezésével. Az elmúlt évtizedben döntően a szénalapú anyagi rendszerek vékonyrétegeinek növesztési és hidegplazmás felületmódosítási folyamatait kutatja.



Mihály Judit (PhD)

A kolozsvári Babes-Bolyai Tudományegyetemen végzett vegyész-műnökként, majd 1999-ben a Veszprémi Egyetem (ma Pannon Egyetem) „Anyagszerkezeti és környezeti kutatások” doktori programjában szerzett PhD minősítést. 1997 óta az MTA Izotópkutató Intézetében, majd az MTA Kémiai Kutatóközpontban (2012-től Természettudományi Kutatóközpont) dolgozik. Szűkebb szakterülete a rezgési (IR és Raman) spektroszkópia és mikroszkópia. Doktori munkájában oxid-alapú elektrokatalizátor bevonatok, vékonyrétegek termikus előállításával és jellemzésével foglalkozott, főként emissziós FTIR technikával. Jelenleg érdeklődése középpontjában a biológiai relevanciájú szerves és szervetlen nanorendszerek vizsgálata áll: különböző biokompozitok, bioaktív rétegek, bioszenzorok jellemzése, illetve potenciális gyógyszerhordozók és azok biológiai hatásának rezgési spektroszkópiai vizsgálata.

80. Levon, K. – Margolina, A. – Patashinsky, A. Z.: Macromolecules 1993. **26**. 4061–4063.
81. Ismail, M. N. – Ibrahim, M. S. – El-Ghaffar, M. A. A.: Polym. Degrad. Stab. 1998. **62**. 337–341.
82. Osaka, T. – Fukuda, T. – Ouchi, K. – Momma, T.: Thin Solid Films 1992. **215**. 200–202.
83. Grundmeier, G. – Schmidt, W. – Stratmann, M.: Electrochim. Acta 2000. **45**. 2515–2533.
84. Watts, J. F.: J. Adhes. 1989. **31**. 73–85.
85. Aramaki, K.: Corros. Sci. 2001. **43**. 1985–2000.
86. Trejo, G. – Borges, R. O. – Meas, Y.: Plat. Surf. Finish. 2002. **89**. 84–87.
87. Feser, R. – Stratmann, M.: Steel Res. 1990. **61**. 482–489.
88. Zhu, X. Y. – Lee, S. M. – Lee, Y. H. – Frauenheim, T.: Phys. Rev. Lett. 2000. **85**. 2757–2763.
89. Jürmann, G. – Tammeveski, K.: J. Electroanal. Chem. 2006. **597**. 119–126.
90. Kruusenberg, I. – Alexeyeva, N. – Tammeveski, K.: Carbon 2009. **47**. 651–658.



Dr. Török Tamás

Egyetemi tanár a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán. Jelenleg a Metallurgiai és Öntészeti Intézet igazgatója, ahol szakmai tevékenységét a Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézet Tanszéken belül végzi. Korábban tizenkét évig dolgozott az egyetem fizikai-kémiai tanszékén, ill. időközben ösztöndíjas kutatóként a Kiotói Egyetem kémia tanszékén. Emellett főtitkára a HUNKOR korróziós szövetségnek; nemzetközi (ASM, TMS) és hazai mérnökegyesületekben (MKE, GTE, OMBKE) is aktív és több külföldi egyetemi kutatócsoporttal tart fenn szakmai kapcsolatot. Egyetemi oktatóként elsősorban a kémiai metallurgia, a fém- és fémtartalmú másodnyersanyagok (hulladékok) hasznosítása és a felületkezelés áll szakmai működésének homlokerében.