

**36. ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA
KÉMIAI ÉS VEGYIPARI SEKCIÓ**



**Módosított grafén-oxid korrózió inhibíciós hatásának vizsgálata
epoxigyanta rétegekben**

TDK dolgozat

Szerző: Trufán Boglárka¹

¹Advanced chemical process engineering, MSc, I. évf. Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár

Témavezető(k): Dr. Szabó Gabriella Stefánia¹ és Óvári Tamara-Rita²

¹Egyetemi adjunktus, Magyar Kémia és Vegyészmérnökképzési Intézet, Babeş-Bolyai Tudományegyetem

²Doktorandusz, Magyar Kémia és Vegyészmérnökképzési Intézet, Babeş-Bolyai Tudományegyetem

Lezárva: 2021. május 05.

Tartalmi összefoglaló.

A kutatás célja a különböző GO nanorészecskéket tartalmazó epoxigyanta (EP) antikorróziós hatásának tanulmányozása cink hordozón. A GO felületének módosítása 3-aminopropil-trietoxi-szilán (APTES) és poliamido-amin (PAMAM) dendrimer használatával történt. A dip-coating módszerrel előállított vékonyrétegek korrózióvédő hatásának vizsgálata 3 (tömeg) %-os NaCl oldatban valósult meg. A vizsgált EP rétegek 0,1 (tömeg) %-ban tartalmazták a következő nanorészecskéket: GO, redukált GO, APTES-GO és PAMAM-GO. Referenciaként egy EP-réteg szolgált. A rétegek tanulmányozására használt elektrokémiai impedancia méréseket kiegészítik a morfológiai- és szerkezeti vizsgálatok, úgy a rétegek, mint a módosított GO részecskék esetében. A mérési eredmények arra mutatnak, hogy a GO korrózióvédő hatása redukálással csökken, míg felületének funkcionálizálásával jelentős növekedése érhető el.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr.Szabó Gabriella-Stefánia tanárnőnek, aki lehetővé tette, és szakmai irányításával támogatta szakdolgozatom megírását. Külön köszönettel tartozom Óvári Tamara-Rita doktorandusznak, aki folyamatos figyelemmel kísérte munkámat, időt és energiát nem kímélve segítette haladásomat, a kísérletek irányításával és útmutatásaival lényegesen hozzájárult dolgozatom elkészítéséhez.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani az egyetem Elektrokémia Kutatócsoportjának, minden kedves kollegának, doktorandusznak és tanárnak, akik a kutatásom során segítségemre voltak. Külön köszönet illeti:

- Dr. Katona Gabriel tanár urat a TEM felvételek elkészítéséért
- Lehe Maria Ștefana doktoranduszt az UV-VIS mérések során nyújtott segítségéért
- valamit csoporttársamat, Toth Tímeát, akivel közösen végeztük a kutatás egy részét.

Tartalomjegyzék

1.	A kutatás célja, gyakorlati jelentősége	4
2.	Bevezetés	5
3.	Korrózióvédő bevonatok	6
3.1.	Epoxigyanták	6
3.2.	Epoxigyanta nanokompozitok	7
3.3.	Grafit, grafén és grafén-oxid	8
3.3.1.	A grafén-oxid előállítása	9
3.3.2.	Grafén-oxid, mint korrózió inhibitor	9
3.3.3.	Módosított grafén-oxid	10
3.4.	Dip-coating eljárás	11
4.	Tanulmányozási módszerek	12
4.1.	A rétegek jellemzése	12
4.1.1.	Elektrokémiai jellemzés	12
4.1.2.	Rétegvastagság-mérés	13
4.1.3.	Adhéziós vizsgálat	14
4.2.	A GO nanorészecskék jellemzése	14
4.2.1.	Infravörös (IR) abszorpciós spektroszkópia	15
4.2.2.	UV-VIS abszorpciós spektroszkópia	15
4.2.3.	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	16
5.	Kísérleti rész	17
5.1.	Felhasznált anyagok, eszközök és műszerek	17
5.2.	A munka menete	18
5.2.1.	A cink hordozók előkészítése	18
5.2.2.	Funkcionalizált GO szintézise	19
5.2.3.	Az epoxigyanta elkészítése	20
5.2.4.	GO nanorészecskék bevitele epoxigyantába	21
5.2.5.	Réteghúzás	22
5.3.	Mérési eredmények	23
5.3.1.	A nanorészecskék szerkezeti vizsgálata	23
5.3.3.	Rétegvastagság meghatározása	26
5.3.4.	Elektrokémiai mérések	27
5.3.5.	Adhéziós-mérések	33
6.	Összefoglalás és következtetések	34
6.1.	További tervek	35

7.	Könyvészet.....	36
8.	Függelék.....	39
8.1.	Rövidítésjegyzék	39

1. A kutatás célja, gyakorlati jelentősége

A bevonatkészítés a korrózióvédelem leggyakoribb és legköltséghatékonyabb módszere, mellyel növelhető a fémkonstrukciók élettartama. A legrégebben használt bevonatok a festékek, de ezeken kívül számos, a mindennapi gyakorlatban nagyon népszerű polimer, biopolimer ismeretes. Ezek közé sorolható az epoxigyanta (EP) is.

Számos pozitív tulajdonsággal rendelkezik a korrózióvédelem szempontjából, kiváló a kémiai ellenállása, jó elektromos szigetelő, könnyen és egyszerűen feldolgozható, valamint a termékpiacon könnyen és alacsony áron beszerezhető. A régebben széles körben alkalmazott toxikus kromát korrózióvédő bevonatokkal szemben, nem mérgező hatású, megszilárdulása után semmilyen káros hatással nincs a környezetre.

Az epoxigyanta önmagában is jó korrózióvédő anyag, viszont könnyen megreped, és nagy a felületi kopásra való hajlama. Hidrofil jellege miatt hamar átengedi a felületére kerülő vizet, ami a réteg gyors romlásához vezet. Ezért kutatásunk során célunk egy olyan megfelelő töltőanyag megtalálása/előállítása volt, amely javít az epoxigyanta gyengeségein. A kutatás fontossága, jelentősége abból adódik, hogy a grafén-oxid (GO) valamint a módosított GO nanorészecskék hatására módosulnak az epoxigyanta kompozit antikorróziós és mechanikai tulajdonságai egyaránt.

A dolgozat témája a különböző eljárásokkal módosított grafén-oxid nanorészecskék korrózió inhibitor hatásának tanulmányozása epoxigyanta rétegekben. A grafén-oxid (GO) kiváló korrózió inhibitorként használható polimer bevonatokban. Alkalmazásának egyik hátránya, hogy agglomerátumokat képez. Ez a jelenség megszüntethető a GO különböző ágensekkel történő funkcionálásával. A kutatás során a GO felületét 3-aminopropil-trietoxi-szilánnal (APTES) és poliamido-amin (PAMAM) dendrimerrel módosítottuk. A különböző GO nanorészecskéket tartalmazó epoxigyanta kompozitokat cink hordozóra vittük fel, mivel a cink gyakran szolgál "áldozati bevonatként" különböző vas alapú szubsztrátumon.

A rétegeket főleg az elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) módszerével tanulmányoztuk, ezt kiegészítették a morfológiai és szerkezeti vizsgálatok úgy a rétegek, mint a módosított GO részecskék esetében. A vizsgálatok fő célja az volt, hogy megállapítsuk a rétegek korrózióval szembeni ellenálló képességét, vizsgáljuk a GO és a funkcionizált GO szerkezetét, valamint összehasonlítsuk a töltőanyag mentes és a nanorészecskéket tartalmazó epoxigyanta bevonatok korrózióvédő hatását.

2. Bevezetés

A korrózió a fémek vagy ötvözetek és a környezetük közötti kölcsönhatás következménye, mely a fém tulajdonságainak megváltozását, rendszerint romlását eredményezi. Roncsolja a fémeket, oxidokká vagy más korrózió termékekké alakítva azokat [1]. Ez egy, a környezeti hatások által kiváltott természetes, spontán folyamat, melyet megállítani nem lehet, csak a sebességét lehet egy elfogadható szintre csökkenteni. A korrózió a gépekben, járművekben és egyéb fémszerkezetekben rendkívüli károkat okozhat, melyek egy része megfelelő óvintézkedésekkel megelőzhető.

A fém hordozók korrózió elleni védelme fontos gazdasági kérdés az ipar számára. A korrózió negatív hatása számos területen nagymértékben érezhető, mivel a fémötvözetek gyakorlatilag minden körülöttünk levő szerkezet részei, beleértve a járműveket, az épületeket, csőrendszereket, műemlékeket stb. [2]. Becslések szerint a fémkorrózió éves globális költsége 2010-ben 350 millió dollárt jelentett, ami 2015-re évi 900 millió dollárra növekedett [3]. Az iparosított országok a GDP-jük 4%-át évente a korróziós károk okozta kiadásokra költik. A probléma tehát máig megoldatlan, ezért indokolt a további kutatás és fejlesztés a korrózióvédelem terén.

A korrózió megjelenési formája szerint beszélhetünk egyenletes felületi korrózióról, valamint helyi (lokális), kisebb felületi részre korlátozódó korrózióról. Az egyenletes korrózió az által alakul ki, hogy a korrozív környezet bejut a fém felszínének minden részére, és létrehoz egy egyenletes elvékonyodást a felületen. Ez a fajta korrózió viszonylag jól kezelhető és olcsó eljárásokkal (festés, bevonatok alkalmazása) megelőzhető. Az egyenletes korrózió kevésbé veszélyes, mint más korrózió formák, mert a berendezések élettartama pontosan megbecsülhető egyszerű tesztek segítségével. A korrózió mértéke jellemezhető az időegység alatt elkorrodált réteg vastagságával (mm/év). A lyukkorrózió a lokális korrózió egyik formája, veszélyesebb az egységes korróziónál, mivel megjelenése kiszámíthatatlan. Megjelenési formájára jellemző, hogy átmérője kisebb, mint a mélysége. Leginkább halogenid ionokat (főleg klorid ionokat) tartalmazó közegben fordul elő, oxigén vagy oxidáló szerek jelenlétében. A hasadék korrózió a lokális korrózió másik destruktív formája, mely általában stagnáló folyadékkal érintkező fémfelületeknél alakul ki [4].

A megelőzés két fő módszere a passzív és az aktív korrózióvédelem. A passzív védelem a bevonatokon alapszik, melyeknek feladata elzárni a felületet az agresszív közegtől (elektrolit oldat, víz, gázok) fizikai gátat képezve közöttük. Aktív korrózióvédelem során elektrokémiai módszerekkel - anódos vagy katódos védelemmel - kinetikailag vagy termodinamikailag gátoljuk a korrózió végbemenetelét. Az aktív korrózióvédelem célja a korrózió mértékének csökkentése, ha a fő gát (a védőbevonat) megsérül és a szubsztrátum érintkezik a korrozív közeggel. Az egyik mód az aktív védelem biztosítására a korrózió inhibitorok bevezetése a rendszerbe. A korrózió inhibitorok különböző bevonatokba történő bevitelével

hosszabb távú védelmet biztosíthatunk a fémek számára [5].

3. Korrózióvédő bevonatok

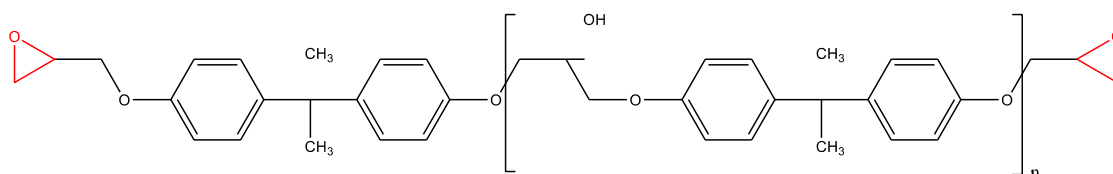
A bevonatok alkalmazása mindig is az elsőszámú módszernek számított a korrózióval szembeni védekezés során. Éveken át a kromát, bikromát és nitrát alapú bevonatok alkalmazása számított a leghatékonyabb módszernek, hogy a fémeket megvédjék a környezeti hatásoktól. Ám ezen inhibitorok biotoxicitása, különösen a kromátok esetében, korlátozta alkalmazásukat. Mára ezt a módszert teljesen betiltották a hat vegyértékű (Cr^{6+}) krómsók nagy toxicitása és DNS károsító hatása miatt. Jelenleg a kromát inhibitorok megfelelő alternatívájának megtalálása a legfőbb cél a védőbevonatok fejlesztésénél [6].

Korrózióvédő rétegek gyanánt festékeket, szerves polimer vagy szol-gél bevonatokat alkalmaznak a fémfelületeken. A szerves polimer bevonatok kétféleképpen is gátolják a korróziót. Egyfelől fizikai akadályt képeznek a fém és a maró környezet között, másfelől korrózió inhibitorok tárolására szolgálnak, amelyek ellenállóbbá teszik a fémet az agresszív környezet, például klorid-ionok, támadásával szemben [7]. Korrózió inhibitor minden olyan kémiai anyag, amely egy oldathoz vagy bevonathoz adva (általában kis mennyiségben) növeli a korrózióállóságot [1].

A szerves vegyületek alkalmazása az egyik leggazdaságosabb és leghatékonyabb módszer, mivel ezek a vegyületek nagy tisztaságban, alacsony hőmérsékleten szintetizálhatók alacsony költségek és magas hozam mellett [8]. Az alkalmazott polimerek széles körben elterjedt csoportja a hőre keményedő epoxigyanták.

3.1. Epoxigyanták

A szerves kémia területén az „epoxi” kifejezés általában az oxirán gyűrűkből álló molekula funkciós csoportjaira utal. Ezek a kémiai csoportok nagyon reaktívak. Az oxirán csoport nagy reakciókészsége miatt számos addíciós és polimerizációs reakcióban vehet részt. Emiatt sokféle, hőre keményedő gyanta gyártására alkalmazzák. Az epoxigyanták a legfontosabb és legelterjedtebb hőre keményedő polimerek. A leggyakoribb epoxigyantákat az epiklórhidrin és a biszfenol A reakciójával állítják elő.



1. ábra: Biszfenol A alapú epoxigyanta szerkezete; az oxirán gyűrűk piros színnel jelölve. Annak érdekében, hogy az epoxigyantákat kemény hálózatokká alakítsák szükséges valamilyen

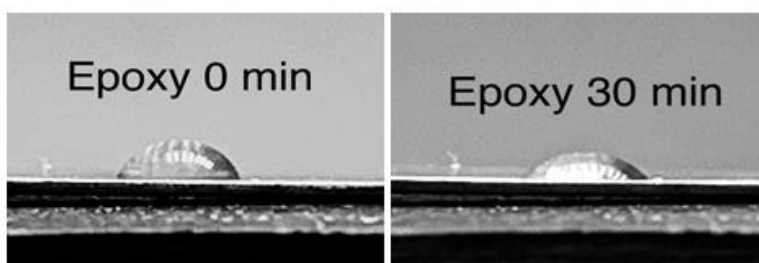
térhálósító szer (keményítő) használata. Az epoxid csoport reaktivitása sokféle keményítő ágens használatát teszi lehetővé. Ezek jelentős hatással lehetnek a térhálósított termékek tulajdonságaira [9].

Az ipari kereskedelemben először 1946-ban jelentek meg az epoxigyanták, ma már a legkülönbözőbb iparágakban is használják őket. Az epoxigyantákat a kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságaik, valamint a nagy hő- és kémiai ellenállásuk teszi hatékonyabbá az egyéb gyantákhoz képest. Ezek a jellemzők teszik alkalmassá az epoxigyantákat a korrózió elleni védőbevonatként való alkalmazásra. Annak érdekében, hogy megváltoztassuk a polimer tulajdonságait, a keményítő ágens mellett egyéb anyagokat is adagolhatunk az epoxigyantákhoz. Gyakran használnak például töltőanyagokat az epoxi-rendszerekben, hogy javítsák a gyanta mechanikai tulajdonságait [9].

Az epoxigyanták egyik legfontosabb alkalmazása a korrozív közegektől védő bevonatok készítése. Ezek a gyártott mennyiség közel 50% -át teszik ki, a termékek tartósak és kiválóan tapadnak olyan szubsztrátumokhoz, mint a fém, a fa vagy az üveg. Ezen felületeken korrózió- és lerakódásgátló tulajdonságokkal rendelkeznek. Korrózióálló rétegek lehetnek például a kis molekulatömegű epoxidok, melyeket alifás poliamid alapú keményítővel kezeltek. Ezek a termékek a legalkalmasabbak tengeri és karbantartási bevonatokhoz, ahol viszonylag tömlény, sós vízzel szembeni védelemre van szükség [9][10].

Kedvező tulajdonságai ellenére az epoxi bevonatok sikeres alkalmazhatóságát korrózióvédő bevonatokként gyakran gátolja a felületi kopásra való hajlam, valamint a repedések képződésével és terjedésével szembeni gyenge ellenálló képesség. A repedések rontják a réteg mechanikai erősségét, valamint átengedik a korrozív közeget, ami érintkezve a fém felületével lokális korróziót okoz. Továbbá, mivel az epoxigyanták hidrophil jellegűek, képesek vizet felszívni a környezetükből, ami a védőréteg romlásához vezet. Az epoxi bevonatok gátteljesítménye javítható egy második fázis (például töltőanyag) beépítésével a polimer szerkezetbe. Ezáltal csökkenthető a réteg porozitása és „cickakolás” által növelhető a korrozív közeg diffúziós útja. Például szervesetlen töltőanyag részecskék nanométeres skálán diszpergálhatóak az epoxigyanta mátrixba, epoxi-nanokompozitot képezve [11].

A **2. ábrán** jól látható, hogy az epoxigyanta bevonatra felvitt vízcsepp fél óra elteltével szétterült a felületen. Ez a jelenség alátámasztja az epoxigyanta hidrophil jellegét.



2. ábra: Az epoxigyanta hidrophil jellegének szemléltetése

3.2. Epoxigyanta nanokompozitok

A nanorészecskék epoxigyantákba való beépítése környezetbarát megoldásokat kínál a bevonatok integritásának és tartósságának növelésére, mivel a bevonatokban diszpergált finom részecskék kitölthetik az üregeket és az apró repedéseket [12]. A nanorészecskék megakadályozhatják az epoxi szétesését, szétválását a kikeményedés során, ami homogénebb bevonatot eredményez. Ezek az epoxigyanta kikeményedése során hajlamosak a helyi zsugorodásból keletkező kis lyukhibákat elfoglalni, és több molekulát összekötő hídként működni. Ez a teljes szabad térfogat csökkenését, valamint a térhálósodás sűrűségének növekedését eredményezi.

Ezenkívül a nanorészecskéket tartalmazó epoxi bevonatok jelentős gátló tulajdonságokkal rendelkeznek a korrózió elleni védelemben, és csökkentik a bevonat hólyagosodásának vagy rétegződésének tendenciáját [11]. Csökkentik a réteg porozitását és növelik annak mechanikai erősségét.

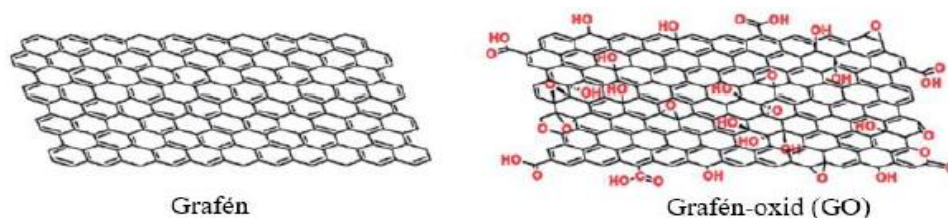
A legújabb kutatások azt mutatják, hogy a grafén-oxid (GO) és módosultai, mint a kétdimenziós nanotöltetek, jelentősen javítják az epoxigyanta bevonatok korrózióállóságát [7]. A GO bevonatba való bevitele az inhibitornak a vékonyréteg alapjául szolgáló prekursor mátrixba való eloszlásával történik.

3.3. Grafit, grafén és grafén-oxid

A grafit, grafén és a grafén-oxid (GO) egyedülálló és kiváló elektromos, optikai, mechanikai és kémiai tulajdonságaik miatt óriási érdeklődést váltottak ki az elmúlt évtizedben. A grafit a szén hexagonális kristályszerkezetű allotrop módosulata, szerkezete jellegzetes rétegrács [13]. A grafit mikromechanikai hántolásával állítják elő az egyrétegű szénatomot tartalmazó kezdeti grafént. Mostanáig a grafén a legerősebb és legvékonyabb ismert nanoanyag, melynek vastagsága 0,34 nm. Tehát a grafén konkrétan egy atom vastagságú grafitréteg, melynek szerkezetét a **3. ábra** mutatja. Kétdimenziós széntartalmú anyag, sík, hexagonális, méhsejt-szerű kristályszerkezettel. Szénatomonként 4 vegyértékelektronja van, közülük 3 síkban elhelyezkedő sp^2 hibridorbitálokön található [14][15]. Egy szénatom három másik szénatommal kapcsolódik egyszeres kovalens kötással, melynek hossza 1,42 Å.

A szénatomok negyedik, vegyértékelektronja (nem hibridizált p_z pályán van) nem vesz részt a kémiai kötések kialakításában, ez az elektron szabadon mozoghat a síkban. Ennek tulajdonítható, hogy a grafit és a grafén vezetik az elektromos áramot [16].

A grafén és a grafén-oxid kiváló szerkezeti és morfológiai jellemzőiknek köszönhetően kitűnő elektromos, mechanikai és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Szerkezetük hasonló. A grafénhez képest a grafén-oxid laprétegen sok oxigéntartalmú funkciós csoport található, így a grafén-oxid szerkezete bonyolultabb, tulajdonságai pedig szerkezetétől függenek. Ennek eredményeként a grafén hidrofób, míg a grafén-oxid hidrophil természetű és könnyen diszpergálható vízben. Ezenkívül a grafén-oxid egyaránt tartalmaz aromás (sp^2) és alifás (sp^3) doméniumokat is [14].



3. ábra: A grafén és a grafén-oxid szerkezete

3.3.1. A grafén-oxid előállítása

A grafén-oxid előállítását általában két lépésben hajtják végre: oxidálószer- interkalációs-oxidációval és lemezhámozással. A különböző előállítási módszereknek más- más előnyei és hátrányai vannak. A legismertebb, ma is alkalmazott folyamat az úgynevezett Hummer's method, amely során a grafitot koncentrált kénsavval, nátrium-nitráttal és kálium- permanganáttal kezelik. A folyamat során grafit-oxid állítható elő, amelyből további módszerekkel grafén-oxid nyerhető [17]. A grafit-oxidból grafén-oxid előállítására több eljárás is létezik. A legközismertebb módszer az oldat ultrahangos kezelése. A kutatás során általunk használt grafén-oxidot módosított Hummer eljárással állították elő, ami tartalmazott egy kiegészítő lépést (elő-oxidálás). Ebben a fázisban kénsav, kálium-perszulfát, és foszfor- pentoxid meleg oldatával kezelték elő a grafitot [18]. A grafén-oxid sematikus szintézise az említett módszerrel a **4. ábrán** látható.



4. ábra: A grafén-oxid előállítása módosított Hummer eljárással

3.3.2. Grafén-oxid, mint korrózió inhibitor

A grafén és módosulatai korrózió gátló tulajdonságának kutatása a 2010-es évek elején kezdődött [19]. A kutatók érdeklődését két alapvető forma keltette fel, a grafén filmek, melyeket egyfajta védőfóliaként közvetlenül, a fémek felületének korrózió elleni védelmére lehet használni és a módosított grafén tartalmú korrózió gátló bevonatok [20]. A grafén kiváló vezetőképessége azonban elősegíti a fémek elektrokémiai korrózióját, így hosszú távon nem alkalmazható hatékony védőréteggént.

A legfrissebb kutatások azt mutatják, hogy a GO figyelemre méltóan javítja a polimerbevonatok korrózióállóságát azáltal, hogy növeli a korrozív közeg diffúziós útját, és csökkenti a bevonatok porozitását [21]. Összehasonlítva a grafénnel jóval kevésbé vezeti az elektromos áramot.

Bár a grafén-oxid egyedülálló 2D anyag, amely javítja a polimer bevonatok korrózióállóságát, a GO nanolapok könnyen képeznek aggregátumokat a polimer mátrixban, amelyek akadályokat jelentenek a hatékony védőbevonatok elérésében. Kivételes esetekben ez a jelenség annyira ronthatja a bevonat védőképességét, hogy az gyengébb ellenállást mutat a korrózióval szemben, mint maga a részecskementes alapréteg. Az aggregátum képződés elkerülése érdekében a grafén-oxidot szükséges megfelelően diszpergálni a polimer mátrixban.

A GO hatékony diszperziójára a polimer bevonatokban, valamint a nanorészecskék és a polimer mátrix közötti határfelületi kötések erősítésére a módosított felületű GO jelent alternatív megoldást. Ezáltal megakadályozható a GO agglomerátumok képződése és javítható a bevonat korrózióálló jellege [7]. A GO funkcionálizálása belső szerkezetének további módosítását jelenti.

3.3.3. Módosított grafén-oxid

A GO felületének megfelelő módosítása megőrzi az anyag kitűnő tulajdonságait és új funkciós csoportokat is bevezet, amelyek újabb jellemzőket kölcsönöznek az anyagnak. A különböző funkciós csoportok eltérő viselkedéssel ruházzák azt fel.

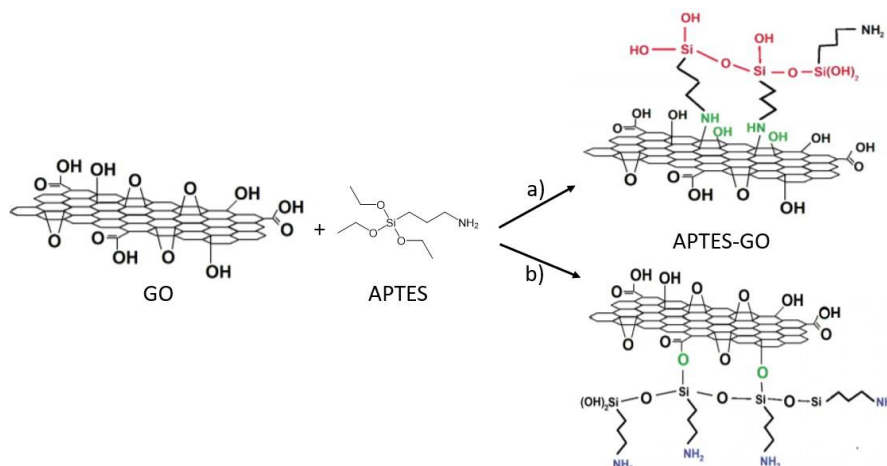
A laprétegen található oxigéntartalmú funkciós csoportok (például hidroxil-, karboxil- és epoxicsoprtok) katalitikus aktív központként használhatók a kovalens és nem kovalens módosításokhoz. A grafén-oxid funkcionálizálható kis molekulákkal vagy polimer interkalációkkal [14].

A polimer mátrixban a GO diszpergálódása szempontjából figyelembe vett különböző kovalens funkcionálizálási módszerek közül ígéretesek a különböző szilánokkal történő módosítások. A szilán-kapcsoló ágens alkoxi (-R-O-) csoportjai és a GO hidroxilcsoportjai reagálnak egymással, és ezt követően a szilán-molekulák megmaradt funkciós csoportjai a GO- lemezekén kémiai kötést biztosítanak a GO és a polimer mátrix között. Az eljárás növeli az adhéziót (a tapadást a fémfelülethez), mivel az organoszilánok nagyszerű tapadást elősegítő anyagok. A szilánnal módosított GO alkalmazása epoxi bevonatokban kovalens Si-O kötések kialakulásához vezet a szilán és a fém felszíni hidroxiljai között, növelve a bevonat és a szubsztrátum közötti kötések sűrűségét. Ezért a módosított GO jól észrevehetően korlátozhatja a bevonat leválását (delaminálódását) korrozív közeg jelenlétében [7].

Az aminocsoportokat tartalmazó molekulák (-NH₂) aktívabbak és párosítatlan elektronjaik révén hidrogénkötéseket alkothatnak az epoxikomponens glicidilcsoportjával, sűrűbb és jobb térhálósított polimer bevonatot kialakítva ezáltal [7]. Kutatásunk során a GO felületének módosítására szilán-kapcsoló ágensként 3-aminopropil-trietoxi-szilánt (APTES) használtunk.

A GO APTES-szel való funkcionálizálása általában két úton valósulhat meg. Történhet a GO felszínén lévő OH-csoportok részvételével, amelyek reagálnak az APTES etoxiszilán- csoportjaival, etanolt szabadítanak fel és Si-O-C kötések alakulnak ki (4.b ábra). Másfelől történhet a GO felszínén lévő

epoxicsoportok részvételével, melyek az APTES aminocsoportjaival reagálva szekunder aminokat hoznak létre (5.a ábra). Mindkét esetben a bevitt részek reagálhatnak további APTES molekulákkal, szilícium-dioxid-szerű szerkezetet képezve a GO felületén. A vizsgált irodalom szerint a kétféle módosítás szimultán is végbemegy a GO felületén [22].



5. ábra: Az APTES-GO funkcionálizálásához általánosan leírt két reakcióút vázlatos ábrázolása

A GO különböző polimer interkalációkkal is funkcionálizálható. A dendrimerek elágazó szerkezetű makromolekulák, amelyek egy központi magból indulnak ki. A lineáris polimerekhez képest jóval nagyobb számú funkciós csoportot tartalmaznak. A dendrimerek egyedi szerkezete soha nem látott tulajdonságokkal rendelkezik, például Newtoni reológiai viselkedés, alacsony viszkozitás, nagy oldhatóság. Annak érdekében, hogy a felületi szerkezetmódosítást a későbbi felhasználásokhoz igazítsuk ígéretes alternatíva lehet a nanorészecskék alkalmazása is [23]. Kutatásunk során a GO felületének módosítása poliamido- amin (PAMAM) dendrimer használatával történt.

Az irodalomban egyik legkiemeltebb dendrimer a poliamidoamin, ami PAMAM néven ismert, felületén rengeteg aminocsoport található. Ezek az aminocsoportok képesek kémiai kölcsönhatásba lépni a GO epoxid- és karboxilcsoportjaival, és kovalens kötést alakítanak ki. A PAMAM mérete és gömbszerkezete megakadályozza a GO-pelyhek agglomerálódását, ami javítja a diszperziós stabilitást [23].

3.4. Dip-coating eljárás

A bevonatképzésre többféle módszert is alkalmaznak. A leggyakrabban használt eljárás az úgynevezett dip-coating (mártásos) technika. Népszerűsége egyszerűségében rejlik, mivel a réteghúzáshoz nem szükségesek különleges kísérleti feltételek.

Az egyenletes réteg kialakításáért a kapilláris erők és a gravitációs erők felelősek. Az előkészített hordozót az elkészített folyékony halmazállapotú bevonó anyagba mártjuk, majd előre meghatározott, egyenletes sebességgel húzzuk ki, kialakítva ezzel a réteget a minta felületén. A keletkező réteg vastagsága a kihúzás sebességétől függ. A rétegvastagság egyenesen arányos a kihúzás sebességével, tehát minél

gyorsabban húzzuk ki a mintát, annál vastagabb réteg keletkezik a felületén [24]. Ezt az összefüggést a Landau-Levich egyenlet írja le:

$$h_0 = \frac{0.94(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{(Y_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}})} \quad (1)$$

A képződő réteg vastagsága (h) a réteghúzás sebessége (U_0) mellett függ a bevonó anyag viszkozitásától (η), és a kihúzási szögtől. Ez a szög általában 90° ugyanis a bemártás és kihúzás a bevonó anyag felületére merőlegesen történik. Továbbá függ a felületi feszültségtől (γ_{LV}) (a levegő-folyadék határfelületén), a bevonó anyag sűrűségétől (ρ) és a gravitációs gyorsulástól (g) [25]. Ez az összefüggés alacsony viszkozitású szolok esetén alkalmazható. Egy másik ismert módszer a spin-coating vagy „forgótárcsás” bevonatképzés. Az eljárás során, egy meghatározott sebességgel forgatják a szilárd mintát, amelyen ki akarják alakítani a bevonatot. Az egyenletes bevonat a centrifugális erő segítségével keletkezik.

Munkánk során dip-coating eljárással vittük fel az epoxigyanta rétegeket cink hordozóra.

4. Tanulmányozási módszerek

4.1. A rétegek jellemzése

4.1.1. Elektrokémiai jellemzés

Fém hordozóra felvitt korrózióvédő bevonatok tanulmányozása elektrokémiai impedancia spektroszkópiával (EIS) történik. A méréseket egy háromelektrodos cellában végezzük, amely egy munkaelektrodból, egy referencia elektrodból és egy ellenelektrodból áll.

Mivel a korrózió lassú folyamat, a mintát erőltetett oxidációnak vetjük alá annak érdekében, hogy gyors választ kapjunk a fém környezeti hatásokra bekövetkező szerkezeti romlásáról.

Ezt polarizációs mérések során valósítjuk meg, úgy hogy egyenáramot kapcsolunk a fémelektrod (munkaelektrod) és az ellenelektrod közé, polarizáljuk a munkaelektrodot, amelyből meghatározható a korróziósebesség. A munkaelektrod potenciálja a referencia elektroddhoz viszonyítva mérhető. A referencia elektrod potenciálja az oldattól és a hőmérséklettől függ, de állandó körülmények között ez egy állandó potenciál.

Az elektrokémiai jellemzés első lépése a nyílt körű potenciál (Open Circuit Potential, OCP) meghatározása (másnéven egyensúlyi, nyugalmi vagy korróziós potenciál), amely megmutatja a fémnek a korrózióra/oxidációra való hajlamát. Az OCP a munkaelektrod (fémelektrod) potenciálja a referencia elektroddal szemben, abban az esetben, amikor az elektrodok között nem halad át áram. A mérés során meghatározható a korróziós potenciál (E_{kor}), amely az adott rendszer termodinamikai jellemzője.

A cellában végbemenő elektrokémiai folyamatok mechanizmusa (EIS) mérésekkel vizsgálható. Az impedancia mérések a réteg ellenállóképességéről adnak információt. A mérés során egy adott frekvenciaspektrumban változtatjuk a frekvenciát, és mérjük az ellenállást. Az impedancia mérés lehetővé teszi a polarizációs ellenállás (R_p) meghatározását, a vizsgálat általában Nyquist-spektrum vagy Bode-diagram ábrázolása útján válik értelmezhetővé.

A polarizációs mérések során meghatározható a korróziós potenciál (E_{kor}), a polarizációval szembeni ellenállás (R_p) valamint kiszámolható a korróziós áramsűrűség (i_{kor}).

4.1.2. Rétegvastagság-mérés

Az epoxigyanta rétegek elektrokémiai jellemzése által kapott eredmények megfelelő értelmezése érdekében ismernünk kell a bevonat paramétereit. A réteg egyik legfontosabb tulajdonsága a vastagsága. A bevonat vastagságának meghatározása rétegvastagság-mérés során történik. Számos roncsolásmentes eljárás létezik, melyek közül a legmegfelelőbbet kell kiválasztani a réteg és a hordozó tulajdonságainak függvényében.

A rétegvastagság-mérés a hordozó bevonattal ellátott felületének egy bizonyos részén, a referencia zónában, meghatározott számú mérésből áll. A mérési felület nagysága az alkalmazott vizsgálati eljárástól függ. A referencia felület legalább 1 cm^2 nagyságú és lehetőleg négyzet alakú kell legyen. Itt legkevesebb 3-5 különböző mérést kell végrehajtani a hiteles eredmény érdekében [26].

A legtöbb rétegvastagságot mérő műszer két mérési elvet használ, ezek egyike a ferromágneses elv (jelzése F), a másik az örvényáramos elv, melyet nem ferromágneses fémhordozó esetében használhatunk (jelzése N, vagy NF). A mágneses eljárás során a műszer azt méri, hogy a mérőfej milyen távolságra van a mérés pillanatában a ferromágneses hordozótól, lemeztől. Ferromágneses fém közismerten az acél és a vas. Evvel bármely réteg mérhető, így alkalmazható festékek, lakk, de akár szerves bevonatok mérésére is, $2 \mu\text{m}$ -tól több cm vastagságig. A mérés pontossága általában $\pm 10\%$ ($1,5 \mu\text{m}$) [27].

Az örvényáramos eljárás során elektromágneses teret indukálunk egy mérőszondaként használt tekercsben, nagyfrekvenciájú váltakozó árammal. Ha a szondát villamosan vezető alapanyaghoz (hordozó) közelítjük, abban örvényáram keletkezik, és az örvényáram elektromágneses tere visszahat a mérőtekercsre. A visszahatás nagysága függ az alapanyag és a mérőszonda között levő távolságtól. Ennél az eljárásnál az alapanyag (hordozó) és a réteganyag vezetőképességének az aránya legkevesebb 3:1 kell legyen. A módszer 10% hibával használható $2 \mu\text{m}$ -tól több cm vastagságig. Az örvényáramos elvvel bármely nem vezető réteg mérhető, így festékek, lakkok, epoxigyanta réteg stb. Ezek mellett léteznek egyéb módszerek is a rétegvastagság meghatározására. Ilyen például a kapacitív eljárás, a röntgenfluoreszcens eljárás, a beta-visszaszórási eljárás, a fénymetszési eljárás, stb. [26].

A cink hordozóra felvitt különböző epoxigyanta rétegek vastagságának vizsgálatára örvényáramos

indukciós elven működő készüléket használtunk.

4.1.3. Adhéziós vizsgálat

A bevonatok minősítésének másik fontos eleme a hordozóhoz való megfelelő tapadás (adhézió). A nem megfelelő tapadás a bevonat időelőtti tönkremeneteléhez, lepattogzásához vezethet. A különböző vékonyréteg bevonatok és festékek tapadásának ellenőrzését roncsolásos módszerekkel végzik. Az adhézió mértéke rácsvágás módszerével ellenőrizhető. A konkrét eljárással az MSZ EN ISO 2409 szabvány foglalkozik.

A vizsgálatot $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ hőmérsékleten kell elvégezni. A teszt nem alkalmas $250\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb teljes vastagságú bevonatokra, ezek esetében az ISO 16276-2 szabványban leírt “X-cut” módszer használatos. A hiteles eredmény eléréséhez egyetlen vizsgálat is elegendő de ajánlott több mérést is végezni [28].

A vizsgálati módszer a következő: egy előírt élességű eszközzel a bevonatot az alapfémig keresztül kell vágni hosszában és keresztben, rácsszerű alakzatban. A hiteles vizsgálat érdekében célszerű több vágóéllel ellátott eszközt használni. A vágások távolságának mindkét irányban egyenlőnek kell lennie. Az így kialakult négyzetrácsos felületre egy speciális

ragasztószalagot rögzítenek. Egy határozott mozdulattal, manuálisan eltávolítják azt. Az értékelés attól függ, hogy a rácsvágott felületre szabványos ragasztószalagot felragasztva és letépvé a bevonat az alapfelületen marad-e, illetve milyen mértékben tépi le azt a ragasztószalag [28].

Az adhézió mértékét százalékban lehet meghatározni a következő képlettel:

$$A(\%) = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \quad (2)$$

Ahol:

A – az adhézió mértéke %-ban kifejezve

a – a vizsgált négyzetrácsban levő kockák száma

b – a négyzetrácsban azon kockák száma, melyekről a ragasztószalag feltépte a bevonatot.



6. ábra: Az általunk használt rácsvágó készlet

4.2. A GO nanorészecskék jellemzése

A GO, redukált GO és a különböző módszerekkel funkcionalizált GO részecskék számos ismert

módszerrel jellemezhetőek. Munkám során Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR), UV-VIS abszorpciós spektroszkópia mérésekkel, valamint transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) felvételekkel jellemeztem az epoxigyanta kompozitokban felhasznált töltőrészecskéket.

4.2.1. Infravörös (IR) abszorpciós spektroszkópia

Egy adott vegyület szerkezetének azonosítására, ellenőrzésére leggyakrabban használt analitikai módszer az infravörös spektroszkópia, mely közvetlenül a molekulában fellelhető funkciós csoportok tanulmányozására és azonosítására szolgál.

Az infravörös tartományú foton abszorpciójával ($4000\text{ cm}^{-1} > \nu > 300\text{ cm}^{-1}$) a molekulák rezgési állapota gerjeszthető. Ekkor a vizsgált anyag a rezgéseinek megfelelő hullámszámú fényt nyel el, mely az abszorpciós sáv formájában jelenik meg a spektrumban. A tulajdonképpeni spektrum az abszorbancia változásának a hullámszám függvényében való ábrázolása.

Az elektromágneses sugárzás infravörös tartománya három részre osztható: közeli infravörös (NIR - near infrared), közép-infravörös (MIR - middle infrared) és távoli infravörös (FIR - far infrared) tartomány. A molekulák vegyérték- és deformációs rezgései a közép- infravörös tartományban jelentkeznek ($300\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$) [29].

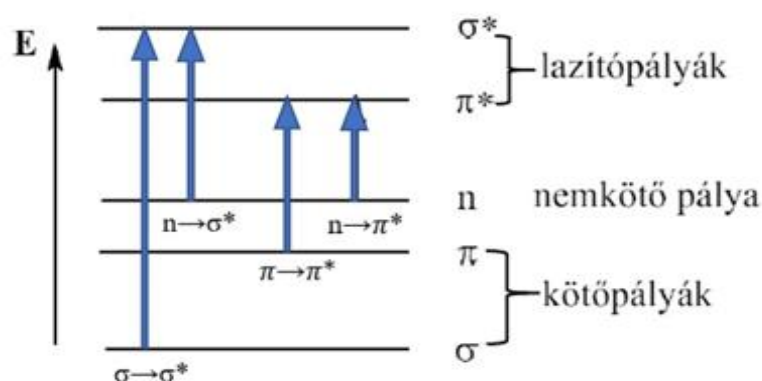
Az adott rezgéstípusra jellemző tartományokat nevezzük karakterisztikus tartományoknak, ezekben a régiókban az adott rezgésen kívül más rezgés nem jelentkezik.

Az IR spektrum bizonyítékot szolgáltat számos funkciócsoport, például hidroxil, karboxil, epoxid és karbonil jelenlétére a GO felületén, valamint a GO funkcionálizálás sikeressége is kiolvasható a spektrumokból.

4.2.2. UV-VIS abszorpciós spektroszkópia

UV-VIS tartomány alatt az elektromágneses színekép 200-780 nm között észlelt tartományát értjük, amely a röntgen és az infravörös tartomány között található. Az ultraibolya (UV) tartomány: 200 - 400 nm között található, emberi szemmel nem érzékelhető. A látható fény (VIS): 400 - 780 nm közötti értékeket ad. Az UV-VIS abszorpciós spektroszkópia az egyik legfontosabb és legszélesebb körben alkalmazható optikai módszer.

Az UV-VIS tartományba eső fény abszorpciója megváltoztatja a molekulák elektronszerkezetét. A fényabszorpció következtében az elektronok az alacsonyabb energiájú pályákról magasabb energiaszintre kerülnek. Ez a molekulapályák közötti elektronátmeneteket vizsgálja, amelyek lehetnek: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ és $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetek [30].



7. ábra: A molekulák energiaszintje és a gerjesztés során lejátszódható elektronátmenetek

A vizsgált molekulának a fényabszorpcióban résztvevő, telítetlen kovalens kötéssel rendelkező, szerkezeti részét kromofor csoportnak nevezzük. Kromofor csoportok például: C=O, C=N, C=C, N=O. Azokat a funkciós csoportokat, melyek a fényabszorpcióban nem vesznek részt, de a kromoforokkal kölcsönhatásba lépve megváltoztatják annak abszorpcióját, auxokróm csoportoknak nevezzük. Példák auxokróm csoportokra: -OH, -NH₂, -SH [30].

Az abszorbanciának a hullámhossz függvényében való ábrázolása adja a vizsgált anyagra jellemző görbét, az abszorpciós spektrumot. A spektrumokon megfigyelhetők abszorpciós sávok és maximumok. A sávok helye, alakja és intenzitása szoros összefüggésben áll a vizsgált molekulák szerkezetével. Bár az UV-VIS spektrumok információértéke viszonylag kevés, fontos kiegészítő információkat nyújtanak egy molekula pontos szerkezetének felderítéséhez.

Az UV-VIS spektroszkópia felhasználható a GO és a redukált GO jellemzésére és ezen anyagok közötti szerkezeti különbségek bizonyítására [31]. Hasonlóan az FT-IR-hez, az UV-VIS spektrumok bizonyítékot szolgáltatnak számos oxigénfunkciós csoport, például hidroxil, karboxil, epoxid és karbonil jelenlétére a GO felületén.

4.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), a tanulmányozott minták kiemelt paramétereinek nagyított, képszerű megjelenítésére és elemzésére alkalmas eszköz. A vizsgált minta megvilágítása, gerjesztése elektronokkal történik, amelyek keresztülhaladnak a vizsgált anyagon, innen a transzmissziós jelző [32].

A TEM felvételek segítségével összehasonlítható a GO, redukált GO és a különböző funkcionizált GO nanorészecskék felületi morfológiája. A felvételek alapján következtetni lehet a funkcionizálás sikerességére.

5. Kísérleti rész

5.1. Felhasznált anyagok, eszközök és műszerek

Cella:

- Referencia elektród, Ag/AgCl, KCl_{sat}, Radiometer
- Ellenelektród, Platina-szál elektród Type P131, Radiometer
- Munkaelektród, Cink lapok, Bronzer Rt.

Műszerek, eszközök:

- Potenciosztát, PARSTAT-2273, Princeton Applied Research
- Dip-coater (Réteghúzó berendezés)
- Rétegvastagság mérő, ELMATRONIC 2 in 1
- Adhéziós vizsgálatokra használható rácsvágó készülék, TQC CC1000
- UV-VIS spektrométer, Cary 50, Varian, Inc., Foster City, CA, USA
- Fourier-transzformációs infravörös spektrométer, Jasco FT/IR-6800
- Transzmissziós elektronmikroszkóp, Hitachi H-7650
- Ultrahangos vízfürdő, Elmasonic S 10 H / Biobase UC-08A 40kHz
- Elektromos keverő, IKA C-MAG HS 4
- Szárítószekrény, Ecocell
- Analitikai mérleg, METTLER TOLEDO XS205

Vegyszerek:

- PRIMER MF Comp. A (oldószermentes, két komponensű epoxi alapozó), MAPEI
- PRIMER MF Comp. B (oldószermentes, két komponensű epoxi alapozó), MAPEI
- Redukált grafén oxid, National Institute for Research and Development of Isotopic Molecular Technologies, Cluj-Napoca
- Grafén-oxid, National Institute for Research and Development of Isotopic Molecular Technologies, Cluj-Napoca
- 3-aminopropil-trietoxi-szilán (APTES), 98%, Alfa Aesar
- Izopropanol, 99,7%, Chemical Company
- Abszolút etanol, 99,3%, Chemical Company
- Nátrium-hidroxid, 97%, Lachema

- Ecetsav, glaciális, 99,5% Chemical Company
- Hidrogén-klorid, 37%, Fluka
- Nátrium-klorid, 99,5%, Chemical Company
- Kálium-klorid, 99%, Primexchim
- Poliamido-amin (PAMAM G2.0) dendrimer, 38%, Dendritech
- Dimetilformamid, 99,5%, Thermo Scientific
- Tionil-klorid, 99%, Sigma-Aldrich

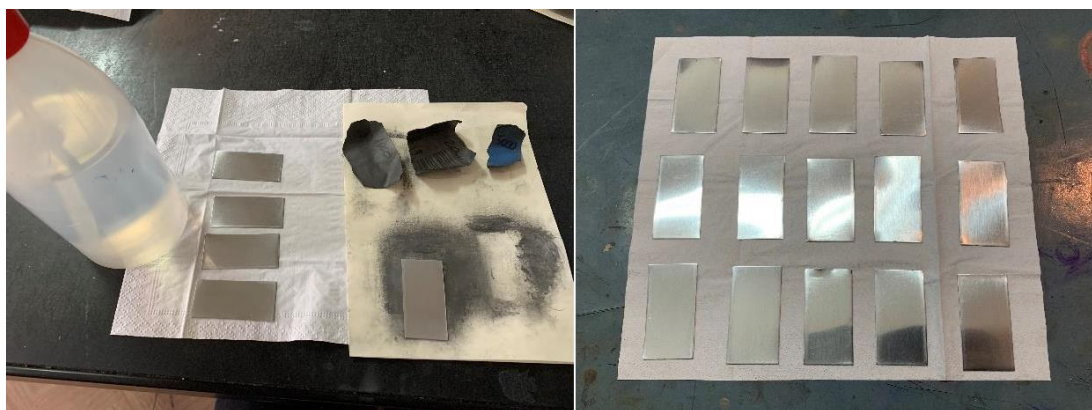
5.2. A munka menete

5.2.1. A cink hordozók előkészítése

A réteghúzás előtt, fontos lépés a szilárd hordozó (esetünkben Zn) előkészítése. Ez minden minta esetén ugyanazzal a procedúrával zajlik, ami különböző csiszolási majd tisztítási, mosási lépéseket tartalmaz. A fém hordozó csiszolása azért szükséges, hogy megtisztítsuk a felszíni oxid rétegtől, a felszíni karcolásoktól, a mikro-repedésektől, egyéb szennyeződésektől és ezáltal egy egyenletes felületet alakítsunk ki. A tisztítási lépések főleg a zsírtalanítás, a por és egyéb szennyeződések eltávolítása szempontjából lényegesek. Az előkészítéshez felhasznált eszközök és vegyszerek: különböző finomságú csiszolópapírok (800, 1500, 2000, 5000), desztillált víz, izopropanol, ultrahangos fürdő, 0,1 M-os sósav oldat, hőlégfúvó (hajszárító) és csipeszek.

A mintákat négy csiszolási lépésnek vetettük alá. Először 800-as csiszolópapírt használtunk, a műveletet körkörös mozdulatokkal végeztük, hogy minél egységesebb felületet érjünk el. Ezután váltottunk 1500-as, 2000-es, majd 5000-es finomságú csiszolópapírra. A csiszolópapír váltásakor néhány csepp desztillált vízzel mostuk a lemezeket, hogy eltávolítsuk a csiszolás során felgyülemlt port.

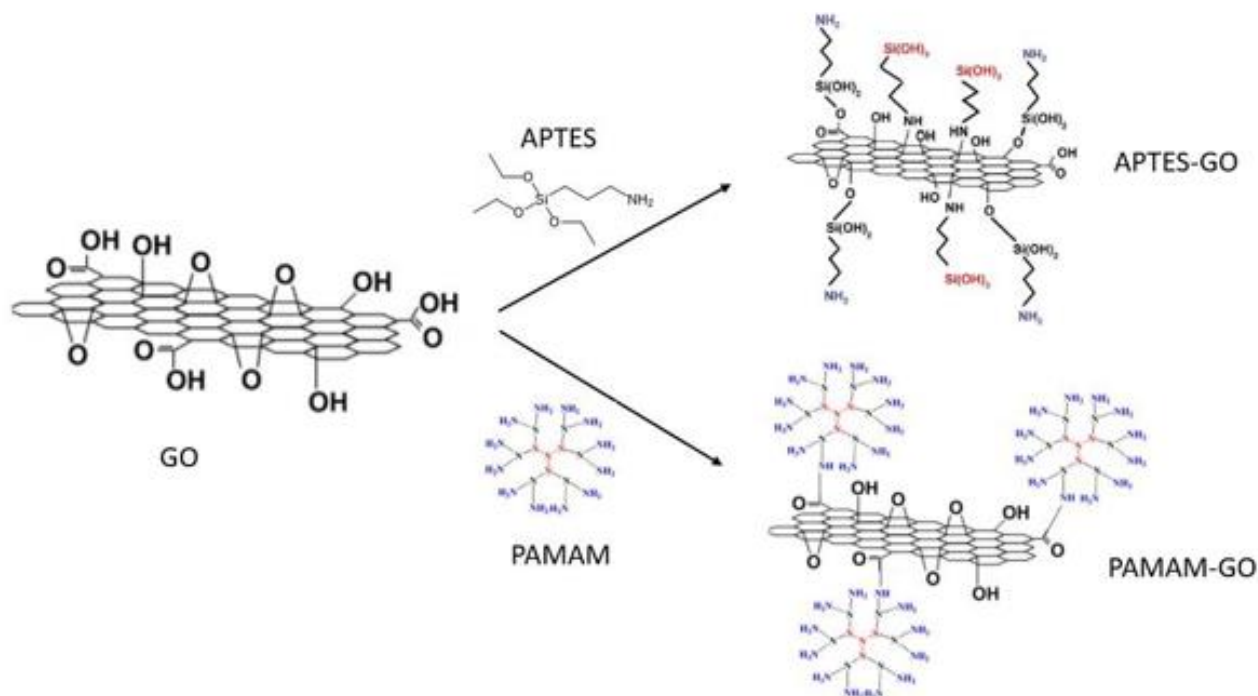
Ezután a lemezeket végigtöröltük izopropanolos vattával, hogy eltávolítsuk a kezünkről lerakódott zsiradék maradványokat. A következő lépésében kétszer két percig izopropanolban ultrahangos tisztításnak vetettük alá a lemezeket, hogy teljesen eltávolítsuk a lerakódott porszemcséket a hordozók felületéről. Az első 2 perc elteltével kicseréltük az izopropanolt és tiszta mosófolyadékkal folytattuk az ultrahangozást. Mindkét mosási lépés után szárítottuk a lemezeket, hogy megakadályozzuk a nem kívánt korrózió megjelenését. A felületen maradó vízcseppek hamar korrodálhatják a fémet, ezért fontos gyorsan megszáritani azt. A szárítást egyszerű hajszárítóval végeztük. Az izopropanolos tisztítás után a lemezeket már csak csipesszel fogtuk meg, hogy ne szennyezzük be őket. Ezt követően 0,1M-os sósav oldatba mártottuk a lemezeket, majd a savat gyorsan lemostuk a fémfelületről desztillált vízzel. Ezt a folyamatot is szárítás követte. Utolsó lépésként ismét letöröltük a lemezeket izopropanolos vattával, hogy eltávolítsuk a levegőből rájuk került szállóport. Ezután egyből következett a réteghúzás.



8. ábra: Cinklemezek előkészítése

5.2.2. Funkcionalizált GO szintézise

A GO szerkezetén megtalálható hidroxil-, karboxil- és epoxicsoportok lecserélésével új funkciós csoportokat tudunk rávinni a felületre. Kutatásunk során a GO felületének módosítása 3-aminopropil-trietoxi-szilán (APTES) és poliamido-amin (PAMAM) dendrimer használatával történt. Mindkét vegyület esetében az amino csoportokat próbáltuk felvinni a GO felületére. Amellett, hogy kisebb mértékben keletkeznek agglomerátumok a funkcionális GO-val kezelt bevonatok adhéziója is növekszik. Az amino csoportok kötésben részt nem vevő elektronjaik révén hidrogénkötéseket alkothatnak az epoxikomponens glicidilcsoportjával, sűrűbb és jobb térhálósított polimer bevonatot alkotva ezáltal.



9. ábra: A GO felületi módosításainak sematikus ábrája APTES és PAMAM ágensekkel

5.2.2.1. APTES-GO

Első lépésben 30 mg GO-t diszpergáltunk 12,5 ml desztillált vízbe majd egy órán át ultrahangoztuk az elegyet. Az ultrahangozással megpróbáltuk minél jobban szétbontani a képződő aggregátumokat. Ezalatt elkészítettünk egy másik oldatot, amely 30 ml etanolt, 0,6 ml desztillált vizet és 1,32 ml APTEST tartalmazott. A felhasznált kis mennyiségeket mikropipetta segítségével tudtuk pontosan kimérni. Az egy óra ultrahangos kezelés lejártakor összekevertük a két oldatot, majd az elegy pH-ját jégcet (99,5 %) hozzáadásával 4,5-re állítottuk. Ezt követően az elegyet 2 órát kevertettük szobahőmérsékleten, elektromos keverővel. A 2 óra leteltekor az elegy pH-ját 11-re állítottuk 2M-os NaOH oldattal majd folytattuk a kevertetést szobahőmérsékleten még egy órán át.

A reakció végeztével az elegyet membránszűrőn szűrtük majd mostuk 30 ml desztillált víz és 20 ml etanol keverékével. A keletkezett anyagot levegőn szárítottuk 48 órát [36]. A reakció során 0,042 g funkcionizált GO-t (APTES-GO) nyertünk. Az elkészült módosított GO részecskéket különböző morfológiai és szerkezeti vizsgálatokkal tanulmányoztuk (TEM, IR).

5.2.2.2. PAMAM-GO

Első lépésben 0,15g GO, 37,5 ml tionil-klorid (SOCl_2) és 0,6 ml dimetilformamid (DMF) keverékét 24 órán át kevertettük 70 °C-on mágneses keverővel. A GO felületén meglévő karboxil csoportokat a tionil-kloriddal aktiváltuk, hogy COCl kötések alakítsunk ki. A 24 óra letelte után az elegyet szűrtük, hogy eltávolítsuk a maradék tionil-kloridot. A kapott GO- COCl csapadékot szárító szekrényben szárítottuk. Ezután a kapott fekete színű port 15 ml etanolban diszpergáltuk, majd 1 ml PAMAM dendrimert adagoltunk hozzá. Ezt még két órát kevertettük 60 °C-on. A reakció végeztével az elegyet szűrtük majd desztillált vízzel mostuk. A keletkezett fekete színű anyagot levegőn szárítottuk 48 órát. A reakció során 0,1 g funkcionizált GO-t (PAMAM-GO) nyertünk [23]. Az elkészült módosított GO részecskéket különböző morfológiai és szerkezeti vizsgálatokkal tanulmányoztuk (TEM, IR).

5.2.3. Az epoxigyanta elkészítése

Az epoxigyanta prekursor elkészítése viszonylag egyszerű, az oldószermentes epoxi alapozó két komponensből áll össze. A bevonat elkészítéséhez 3:1 tömegarányban kevertük össze az A és a B komponenseket (21,545 g A és 7,215 g B komponens). Az összeöntés után szemmel láthatóan külön maradt a két fázis, ezért jól összekevertük, amíg egy homogén elegyet kaptunk. Mivel az anyagunk túlságosan viszkózus volt, nem tudtunk elektromos keverőt használni. A megfelelő keverés érdekében egyszerű elektromos italkeverőt használtunk.

A keverés után ultrahangos fürdőre helyeztük az elegyet, hogy eltávolítsuk belőle a keverés során keletkezett légbuborékokat. Ha légbuborék kerül a hordozóra felvitt vékonyrétegbe, az abban a pontban meggyengíti a bevonatot, ezért elengedhetetlen a buborékok eltávolítása réteghúzás előtt. A keverés és

ultrahangozás együttesen 10 percet vett igénybe. Ezt az időt minden egyes bevonat készítésénél kronométerrel mértük. Munkánk során nagyon fontos volt az idő folyamatos mérése, mert az elkészített epoxi gyanta 90 perc után teljesen megköt.

Mivel a hőmérséklet nagyban befolyásolhatja a kötési időt, a vízfürdő hőmérsékletét folyamatosan ellenőriztük, és hideg víz adagolásával 25 °C-on tartottuk. A növekvő hőmérséklet ugyanis a kötési idő csökkenését eredményezi. A csomagoláson előírt hőmérsékleti tartomány 15-30 °C volt. E tartományon kívül eső feldolgozási hőmérséklet esetén jelentősen módosulhat a kötési idő. A térhálósodás exoterm folyamat, amely során hő szabadul fel, megfigyeltük, hogy a minta kismértékben ugyan, de érezhetően melegedett. Emiatt is fontos volt az ultrahangos fürdőt 25 °C-on tartani.

5.2.4. GO nanorészecskék bevitele epoxigyantába

A GO nanorészecskékkel töltött bevonatok elkészítése más sorrendet követett. Az elkészített epoxigyanta rétegek 0,1 (tömeg)%-ban tartalmazták a következő nanorészecskéket: GO, redukált GO, APTES-GO és PAMAM-GO.

Analitikai mérleg segítségével kimértünk 0,028g GO-t/ módosított GO-t és 7,215g B komponenset. A kimért részecskéket hozzáadtuk a B komponenshez (keményítő) majd ultrahangos vízfürdőn diszpergáltuk azt. Az így kapott diszperz rendszerhez adtuk hozzá az epoxigyanta A komponensét (21,545g). Ezután ismét a fent említett lépéseket végeztük el, 10 percen keresztül kevertük és ultrahangoztuk a kapott bevonatot figyelve a vízfürdő hőmérsékletére.

Az elkészült epoxi-kompozitok a **10. ábrán** láthatóak. Jól látható, hogy a redukált GO- al készített kompozit fekete színű, a többiek barnás színűek. A barna szín megerősíti, hogy a GO-nak jóval magasabb az oxidációs foka, mint az rGO-nak. Emellett jól látszik, hogy az rGO, és GO részecskék nagyobb agglomerátumokat képeznek, míg az APTES-GO részecskék szépen eloszlanak az epoxigyantában. A PAMAM-al módosított GO részecskék jobban szétoszlanak, mint a sima GO, de még mindig észlelhetőek kisebb agglomerátumok.

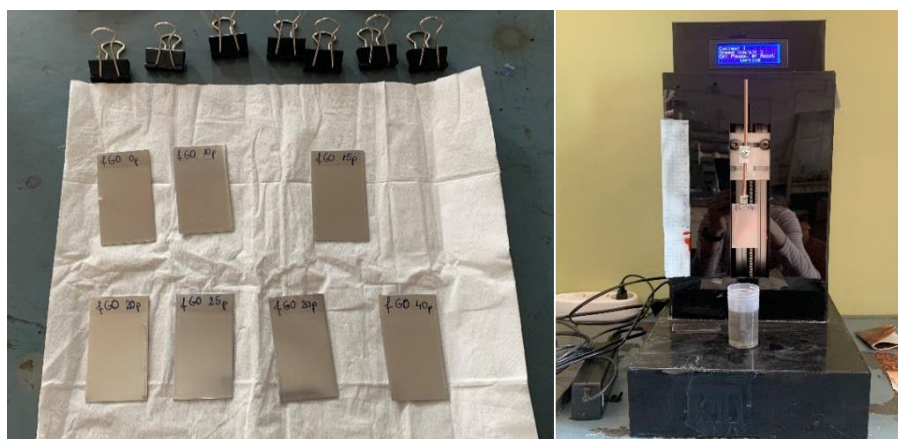


10. ábra: A rGO/ GO/ APTES-GO/ PAMAM-GO/epoxigyanta kompozitok

5.2.5. Réteghúzás

A rétegek dip-coating eljárással készültek cink hordozón. Mivel az elkészült gyanta csak 90 percig volt használható gyorsan és hatékonyan kellett dolgozni vele. Az idő előrehaladtával a gyanta viszkozitása folyamatosan változott. Annak érdekében, hogy a mérés sorozataink összehasonlíthatóak legyenek, minden alkalommal azonos időpontban húztuk a rétegeket.

A gyanta elkészítése során stopperórát használtunk, amit akkor indítottunk el, amikor összeöntöttük az epoxi két komponensét. Minden minta esetében 10 percig tartott a keverés és az ultrahangozás, majd a 11. percben húztuk meg az első réteget (ezt jelöltük 0. réteggént). Egy adag gyantából kezdeti méréseink során 7 réteget készítettünk a következő időpontokban: 11. perc, 21. perc, 26. perc, 31. perc, 36. perc, 41. perc és 51. perc (jelölés sorban **(10. ábra)**: 0p, 10p, 15p, 20p, 25p, 30p, 40p). Minden esetben ugyanazzal a sebességgel húztuk a réteget (6 cm/perc) így a különböző mérési sorozatokat könnyen össze tudtuk hasonlítani egymással.



11. ábra: Előkészített lemezek. Réteghúzás dip-coating eljárással

A későbbi kísérleteink (rétegvastagság mérés) azt mutatták, hogy az első félóránban a gyanta viszkozitásának növekedése nem befolyásolja a rétegvastagságot. Ezért a továbbiakban ebben az intervallumban készítettük a következő lemezeket és ezek eredményeit nem vizsgáltuk tovább a rétegvastagság függvényében. A rétegvastagságmérés eredményeit a későbbiekben szemléltetem.

A réteghúzások során megfigyelhető volt, hogy a nanorészecskékkel töltött epoxigyanta hamarabb megszilárdul, mint a GO-t nem tartalmazó. Viszont a töltőanyagot tartalmazó gyanta térfogatcsökkenése jóval kisebb mértékű volt, mint a sima epoxigyantáé.

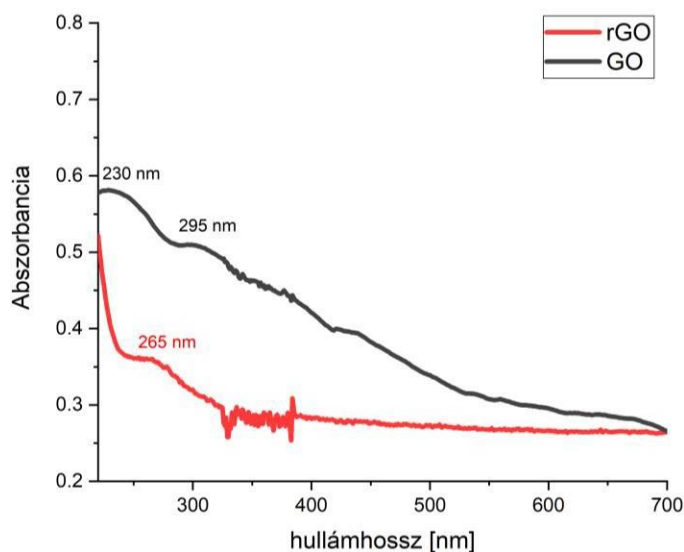
Az elkészült rétegeket szárítószekrényben 1 órán át 30 °C-on tároltuk a teljes megszilárdulás érdekében. A rétegeket nem szükséges egyéb hőkezelésnek alávetni. Az epoxigyanta – GO/módosított GO vékonyréteg kompozitok előállításának fő célja a cinklemezre felvitt rétegek elektrokémiai vizsgálata volt.

5.3. Mérési eredmények

5.3.1. A nanorészecskék szerkezeti vizsgálata

5.3.1.1. UV-VIS abszorpciós spektroszkópia

A GO és rGO jellemzését első lépésben UV-VIS alkalmazásával végeztük. A minták hígított diszperzióit (0,1 mg/ml) 1 cm úthosszúságú kvarc küvettákba helyeztük, a mérési hullámhossz tartomány 200 – 800 nm volt. A GO és a redukált GO közti szerkezeti különbségeket az UV-VIS abszorpciós spektroszkópia megerősítette.

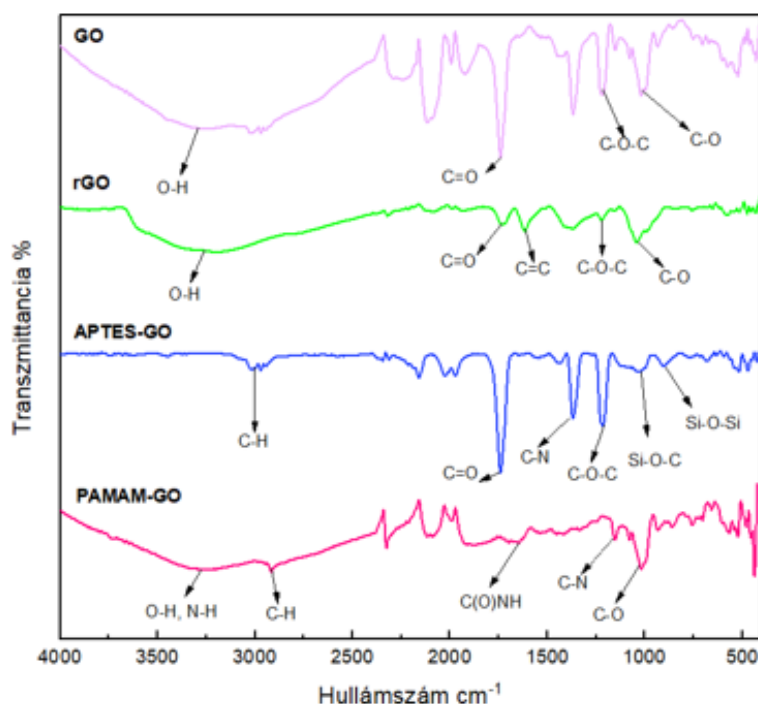


12. ábra: A GO és rGO UV-VIS spektrumai

A GO spektrumán (fekete vonal) két csúcs látható. A fő abszorpciós csúcs 230 nm-nél jelentkezik, amely az aromás C=C kötések $\pi - \pi^*$ átmeneteinek tulajdonítható. Látható egy második csúcs is 295 nm-nél, amely általában a C=O kötések $n - \pi^*$ átmeneteihez rendelhető, ami megerősíti a karbonilcsoportok jelenlétét a GO felületén. A GO 230 nm-nél megfigyelt abszorpciós csúcsa 265 nm-re tolódik el (batokrom eltolódás), míg a 295 nm-nél levő csúcs teljesen eltűnik az rGO esetében. A magasabb abszorpciós csúcs azt mutatja, hogy a grafén lemezek elektron konjugációja a redukció után helyreállt, és megerősíti azt is, hogy a GO felületéről eltávolításra került néhány csoport [33]. Az általunk kapott spektrumok általános jellemzői és abszorpciós csúcsai hasonlóak az irodalomban megadott GO és rGO jellemzőihez [31][34].

5.3.1.2. FT-IR spektroszkópia

Az UV-VIS spektroszkópia mellett a GO kémiai módosulatait Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával elemeztük, a mérési tartomány $4000-400\text{ cm}^{-1}$ volt. A GO, az rGO, az APTES-GO, és a PAMAM-GO FT-IR spektrumát az **12. ábra** szemlélteti.



13. ábra: Az GO, rGO, APTES-GO és PAMAM-GO FT-IR spektrumai

A GO kémiaiilag módosított grafén lemez, számos oxigéntartalmú funkciós csoporttal rendelkezik, beleértve a hidroxil-, epoxi- és karboxil csoportokat. Ezek a csoportok általában az alapsíkokon és a lap szélén helyezkednek el. A GO spektrumának (lila vonal) egyik jellegzetes csúcsa a 3400 cm^{-1} körül észlelt széles sáv. A $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ régióban található, egymást átfedő abszorpciós sávok csoportját szokták az O-H csoport vegyérték rezgésének tulajdonítani, amely hidroxil-, karboxilcsoportokból és az abszorbeált vízmolekulákból származik. Egyéb jellegzetesen megjelenő sávok 1720 cm^{-1} értéknél detektált karbonil- és karboxilcsoportoktól származó C=O vegyértékrezgés, a $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ régióban megjelenő aromás C=C rezgésekből származó jel, az 1230 cm^{-1} értéknél jelet adó epoxicsoportok (C–O–C) rezgései, valamint a 1054 cm^{-1} megjelenő alkoxicsoport C–O szakasza [35].

A tanulmányozott irodalom szerint az rGO esetében a megjelenő csúcsok gyengébb intenzitásúak, egyes esetekben a csúcsok el is tűnhetnek [34]. A mi mintánk esetében (zöld vonal) is mutatkozik ez a változás, főleg a C=O csoportnak tulajdonítható jel esetében (1720 cm^{-1}). Az O-H csoportnak tulajdonítható jel, viszont az rGO-nál is intenzíven jelenik meg. Ez annak köszönhető, hogy az általunk felhasznált redukált GO nem volt tiszta, homogén anyag. Tartalmazott redukálatlanul maradt GO-t is. Ennek tulajdonítható, hogy az rGO FT-IR spektrumában hasonló elhelyezkedésű csúcsok jelennek meg, mint a GO esetében.

Az APTES-el történő módosítás után (kék vonal) a GO-nál észlelt széles csúcs a $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ tartományban teljesen eltűnik, ez az OH csoportok hiányából adódik, amit a hidroxil és a szilán csoportok reakciója eredményez. Egy széles csúcs jelenik meg $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ -nél az APTES-szel való reakció után,

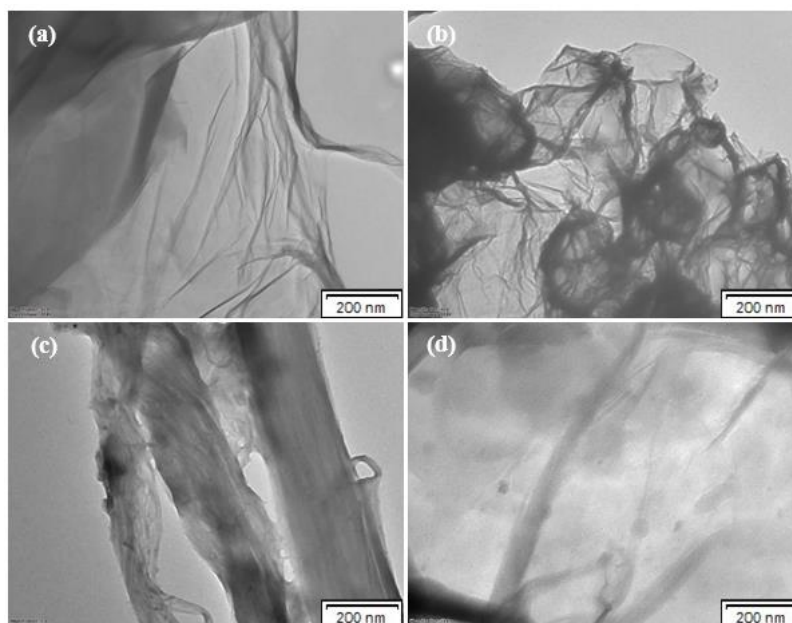
amely megfelel az alkil-láncokban levő $-\text{CH}_2$ csoportok rezgéseinek, az APTES-GO szilán részeiből. Az APTES-el való szilanizálás után egy új csúcs kellene megjelenjen 1551 cm^{-1} hullámszámnál, ami az amino csoportok megjelenését és ezáltal a funkcionizálás sikerességét is bizonyítja. A mintánk esetében ez a csúcs nem emelkedik ki jelentősen a zajból. Emellett megjelenik néhány új karakterisztikus sáv, ami a Si-O-C, Si-O-Si kötésekhez rendelhető 1116 és 900 cm^{-1} értékeknél [35][37].

A PAMAM-al módosított GO esetében (rózsaszín vonal) látható, hogy eltűnik a karbonil és karboxil csoportoktól származó $\text{C}=\text{O}$ vegyértékrezgés 1720 cm^{-1} értéknél, amely a PAMAM amino csoportjaival való kölcsönhatásához rendelhető. Az 1637 cm^{-1} megjelenő $\text{C}=\text{O}$ (amid) csúcs a PAMAM-GO spektrumában bizonyítja a funkcionizálás sikerességét [38].

5.3.2. A nanorészecskék morfológiai vizsgálata

5.3.2.1. TEM

A különböző GO nanorészecskék morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) felvételekkel vizsgáltuk. A **14.a ábrán** jól látszik a GO jellegzetes, redőzött, lemezes szerkezete, mely egy összefüggő, egységes felületet alkot [39]. A redukált GO több rétegű szerkezete, mely agglomerációra hajlamos a **14.b ábrán** látható. A szilán-funkcionalizáció (**14.c. ábra**) nagymértékben megváltoztatta a GO-lemezek morfológiáját, láthatóan elkülönülő részekre szakította fel az összefüggő lemezeket, csökkentve ezzel az agglomerátumokat [7]. A GO felülethez képest a PAMAM-GO felületén megfigyelhető néhány sötét folt megjelenése. Ezek a sötétebb foltok az vizsgált irodalom szerint PAMAM molekuláknak feltételezhetőek és a funkcionizálás sikerességét bizonyítják [40][41].



14. ábra: TEM felvételek 200 nm-en: GO (a), rGO (b), APTES-GO (c), PAMAM-GO (d)

5.3.3. Rétegvastagság meghatározása

A bevonatok vastagságának meghatározását ELMATRONIC 2in1 rétegvastagságmérő eszköz segítségével végeztük. A műszer pontossága $\pm 10\%$ (kb. $1,5 \mu\text{m}$). Minden minta esetében 3 különböző pontban mértük a réteg vastagságát, majd átlagoltuk az eredményeket. A kapott eredményeket az **1. és 2. Táblázatok** szemléltetik.

1.Táblázat: A Rétegvastagságmérés eredményei tiszta epoxigyanta bevonatok esetén a réteghúzás idejének függvényében

Minta	Réteghúzás ideje [perc]	1.mérés [μm]	2.mérés [μm]	3.mérés [μm]	Átlag [μm]
Tiszta epoxigyanta bevonat	0	16,3	18,2	25,5	20,1
	10	18,2	21,8	21,2	20,4
	15	20	21,8	16,3	19,36
	20	18,2	25,5	14,5	19,4
	25	20	14,5	27,7	20,73
	30	27,3	16,3	25,5	23,03
	40	20	31,2	23,6	24,93

A tiszta epoxigyanta réteg eredményein jól látható, hogy a réteghúzás ideje (az összeöntés + 10 perc a homogenizálástól számítva) nem befolyásolja jelentősen a rétegvastagságot. A 30. perctől kezdődően kezd nőni a rétegvastagság, de az első fél órában húzott bevonatok vastagsága mind $20 \mu\text{m}$ körüli. Ezért további kísérleteinkben minden mintából csak az első félórán húztunk rétegeket, és nem vizsgáltuk tovább a rétegvastagság időbeni függését.

2.Táblázat: A Rétegvastagságmérés eredményei különböző epoxigyanta kompozitok esetén

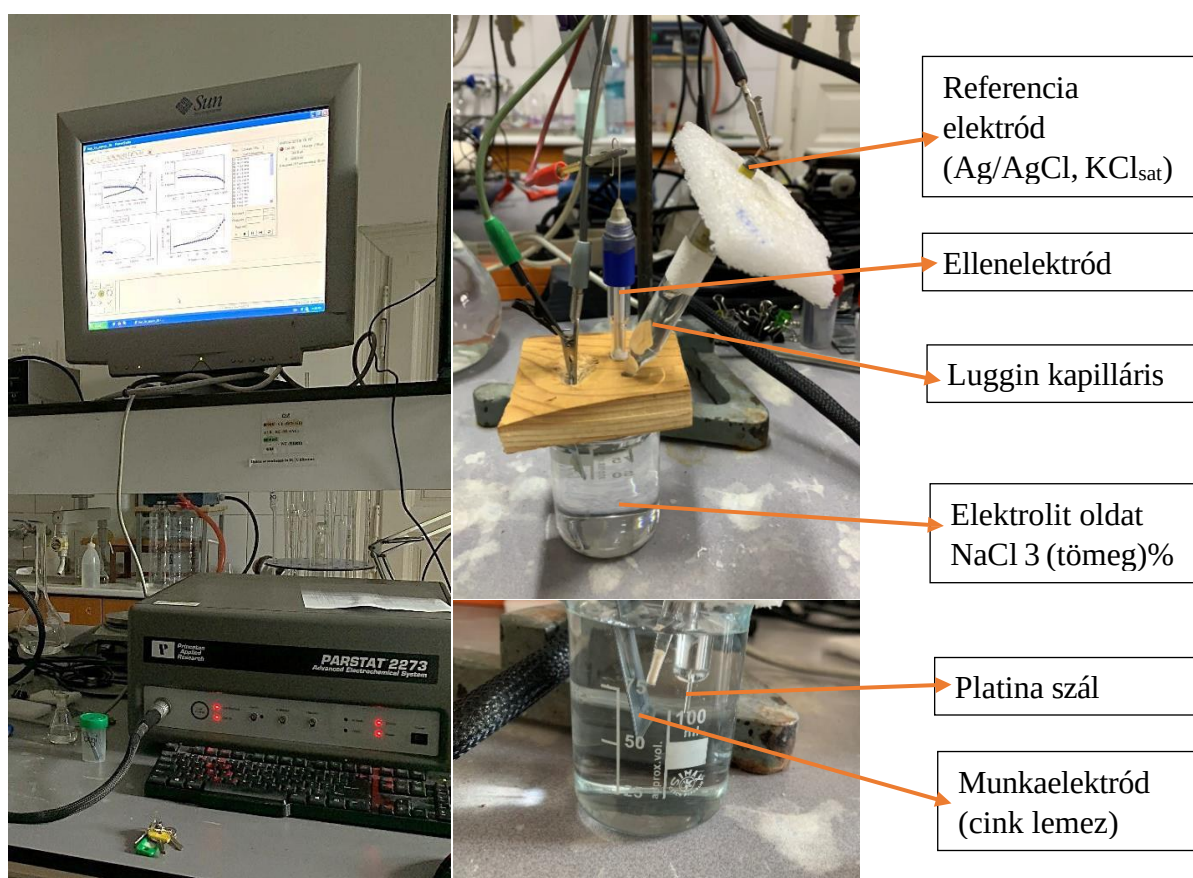
Minta	1.mérés [μm]	2.mérés [μm]	3.mérés [μm]	Átlag [μm]
Epoxi/GO	18,2	25,5	19,42	21,04
Epoxi/rGO	23,6	20	18,2	20,6
Epoxi/APTES-GO	21,8	16,3	25,5	21,2
Epoxi/PAMAM-GO	18,2	21,8	20	20

A különböző GO nanorészecskékkel töltött epoxigyanta kompozitok rétegvastagsága nem változik a tiszta epoxigyanta bevonat vastagságához képest, itt is $20 \mu\text{m}$ körüli értékeket kapunk.

5.3.4. Elektrokémiai mérések

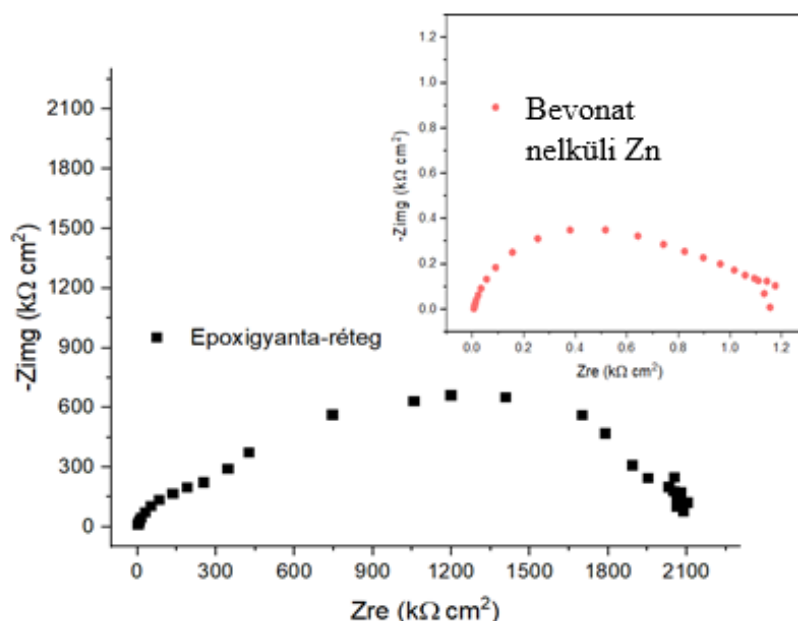
A cinkhordozóra felvitt epoxigyanta kompozit bevonatok elektrokémiai tanulmányozását egy háromelektródos cellában hajtottuk végre potenciosztát segítségével. A használt berendezés mérési intervalluma 10kHz - 10mHz. Elektrolit oldatként 3 (tömeg)%-os NaCl oldatot használtunk, ez biztosította a mérések során a megfelelő korrozív közeget.

A bevonattal ellátott cinklemez játszotta a munkaelektród szerepét, amelyen a konkrét mérési felület 2 cm^2 volt, a lemez többi részét lefestettük fedőlakkal. Referencia elektródként Ag/AgCl, KCl_{sat} elektródot és Luggin kapillárist használtunk, míg az ellenelektród platina szál volt. A méréseket a nyílt körű potenciál (OCP) meghatározásával kezdtük, ami minden alkalommal 1 órát vett igénybe. Ezt követően elektrokémiai impedancia méréseket végeztünk és a spektrumokat értelmeztük.



15. ábra: A mérésekhez alkalmazott potenciosztát, illetve az elektrokémiai cella és annak részei

Az impedancia mértékegysége az ohm $[\Omega]$, mivel azonban a korróziós méréseket egységnyi felületre vonatkoztatva végezzük – ezért áramerősség (I) helyett áramsűrűséggel (i) számolunk – a használt mértékegység $[\Omega\text{m}^2]$ vagy $[\Omega\text{cm}^2]$ lesz [42]. Ábrázolásának egyik legelterjedtebb módja a Nyquist-diagram, amely az impedancia negatív imaginárius részét a valós részének függvényében ábrázolja különböző körfrekvencia értékek esetén.



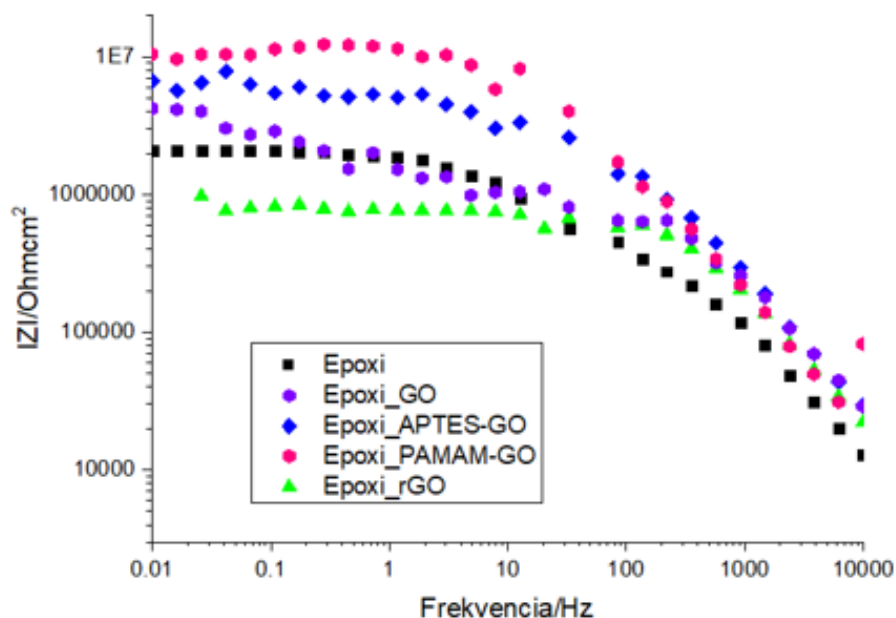
16. ábra: Bevonat nélküli és az epoxigyanta bevonatot tartalmazó cink lemez Nyquist diagramja

A védőrétegek vizsgálata előtt egy bevonat nélküli cink lemezt mértünk le 3%-os NaCl elektrolit oldatban. Ezután egy tiszta epoxiréteggel fedett lemezt vizsgáltunk hasonló körülmények között, hogy meghatározzuk a sima epoxiréteg korrózióvédő hatását a cink lemezen. A mérések eredményeit a **16. ábra** szemlélteti. Jól látható, hogy az epoxigyanta annyira jól véd a fém felületen, hogy a két mérés impedanciája nem ábrázolható azonos beosztású skálán. A bevonat nélküli lemez R_p értéke nagyságrendekkel kisebb, mint az epoxigyantával borított hordozó esetében kapott érték, ez alátámasztja a friss epoxibevonat rendkívüli korróziógátló hatását. A továbbiakban a tiszta epoxigyanta réteg eredményeit használtuk referenciaként a kompozit rétegek mérései során.

Egy másik gyakori ábrázolási mód a Bode-diagram. A Bode-diagram előnye a Nyquist-diagrammal szemben, hogy logaritmikus skálán ábrázolja az impedanciát a frekvencia függvényében, ezáltal több nagyságrendet átfogó tartományok ábrázolását teszi lehetővé mind a vízszintes, mind a függőleges tengelyen [42].

Az EIS eredményeit a **17. ábra** szemlélteti. Az impedancia értéke alacsony frekvenciákon ($|Z|_{0,01\text{Hz}}$) a korrózióállóság mértéke. A polarizációs ellenállásokat (R_p) a Bode diagramon ábrázolt értéksor utolsó pontja (0,01 Hz) adja meg [7]. Minél nagyobb ez az érték, annál jobb a bevonat védőképessége. Észrevehető, hogy az összes védőbevonat közül a redukált GO-al töltött epoxiréteg esetén kaptuk a legalacsonyabb polarizációs ellenállás értéket. Ez azzal magyarázható, hogy a redukált GO olyan mértékben képez agglomerátumokat, hogy azok megtörik a réteg integritását és így nagy mértékben csökken a bevonat védőképessége. A többi GO nanorészecske mind javít a tiszta epoxigyanta réteg

védőképességén azáltal, hogy kitöltik az epoxigyanta pórusait és meghosszabbítják az elektrolit útját a rétegben. A GO kisebb mértékben ugyan, de az rGO-hoz hasonlóan agglomerátumokat képez, ami szintén inhomogenitásokhoz vezet a réteg felületén. Az ábra szépen szemlélteti, hogy a funkcionáliszt GO-al töltött rétegek jobb eredményeket produkálnak. A legjobb eredmény a PAMAM-al funkcionáliszt GO kompozit rétegek esetén kaptuk. A vizsgált rétegek polarizációs ellenállásának értékét a **3. Táblázat** foglalja össze.



17. ábra: Az epoxigyanta bevonat és a különböző GO nanorészecskékkel töltött epoxigyanta kompozit vékonyrétegek Bode-diagramja

3.Táblázat: R_p értékek a különböző rétegek esetében

Minta	R_p [$k\Omega \cdot cm^2$]
Epoxi_rGO	1260
Epoxi	2068
Epoxi_GO	4206
Epoxi_APTES_GO	6624
Epoxi_PAMAM_GO	10462

A továbbiakban vizsgáltuk a rétegek időbeni romlását, melyet az alábbi Bode- diagramok szemléltetnek. A 0. órában végzett méréseket (jelölés: 1h) minden esetben egy órás OCP előzött meg. A későbbi impedancia méréseket (2h, 24h) egy rövid 5-10 perces OCP mérés előzte meg. A mérések között a minták végig az elektrolit oldatban voltak. A mérések eredményeit a **18. ábra** szemlélteti és a **4. Táblázat** foglalja össze.

A Bode diagramon megkülönböztetünk kapacitív (átlósan jobbról-balra emelkedő) és rezisztív

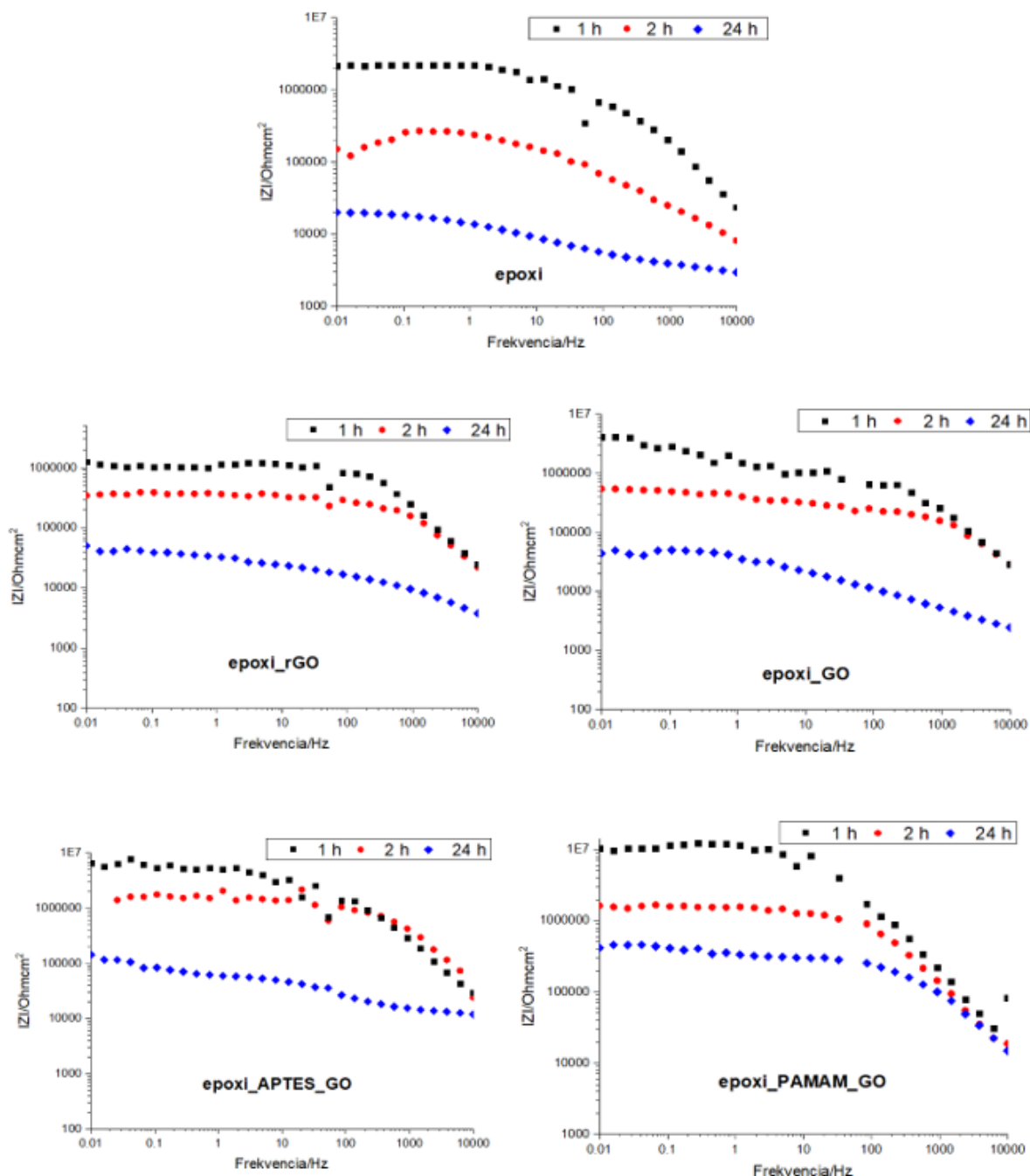
(vízszintes) régiókat [43]. Látható, hogy az áztatási idő növekedésével lecsökken a kapacitív rész, ami azt jelzi, hogy az elektrolit diffúzió eredményeként a bevonat gát tulajdonságai jelentősen csökkennek.

Az összes réteg esetén megfigyelhető, hogy az idő múlásával csökken a bevonatok polarizációs ellenállása. A tiszta epoxigyanta réteg korróziós ellenállása két óra elektrolit oldatban való ázás után (1 óra OCP + 1 óra áztatás) több mint tizedére csökken. 24 óra elteltével ez az érték az eredeti érték százada lesz. Ez a nagymértékű, gyors romlás az epoxigyanta hidrofíl jellegének tulajdonítható. Az áztatás során a réteg magába szívja a korrozív közeget, ami a bevonat pórusain keresztül eljut a fémfelületig és beindul a korrózió.

A különböző GO nanorészecskékkel töltött epoxi rétegek esetében lassúbb romlást figyelhetünk meg. Ez azzal magyarázható, hogy a nanorészecskék kitöltik az epoxigyanta pórusait és meghosszabbítják az elektrolit útját a fém irányába. Ezáltal a maró közeg nehezebben és hosszabb idő alatt jut el a fém felületéig. Két óra elteltével a PAMAM-al módosított GO nanokompozit réteg mutatta a legjobb eredményt. 24 óra elteltével szintén a PAMAM-al funkcionálisított GO nanokompozit réteg bizonyult a legjobbnak.

4. Táblázat: Rp értékek a különböző rétegek hosszútávú vizsgálata esetében

Minta	Idő [h]	Rp [$k\Omega \cdot cm^2$]
Epoxi	1	2052
	2	152
	24	19
Epoxi_rGO	1	1255
	2	348
	24	50
Epoxi_GO	1	3990
	2	548
	24	44
Epoxi_APTES-GO	1	6462
	2	1214
	24	140
Epoxi_PAMAM-GO	1	10358
	2	1628
	24	416

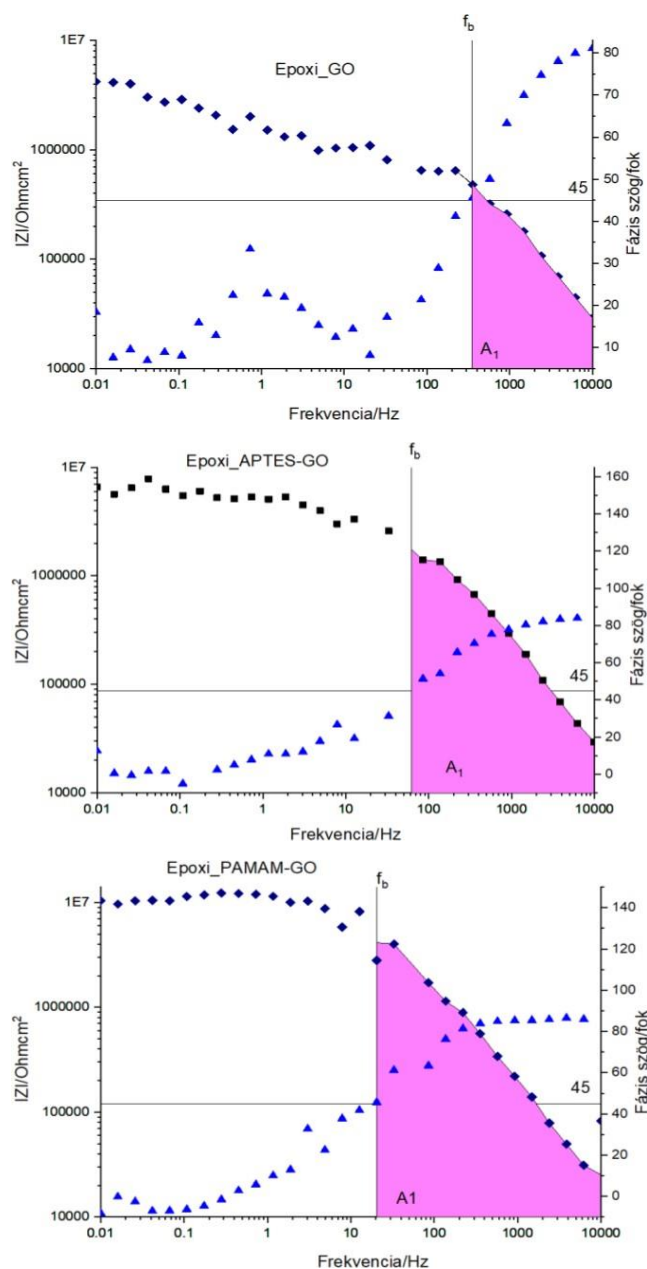


18. ábra: Az epoxigyanta bevonat és a különböző GO nanorészecskékkel töltött epoxi réteg kompozitok Bode-diagramja a 1, 2 és 24 órás áztatás után

Az elkészített bevonatok stabilitását a törésponti frekvencián (f_b) keresztül vizsgáltuk, amelyet a 45° -os fázisszög frekvenciájaként határoztunk meg. Ezzel a módszerrel a Bode-diagram alatti terület (az impedancia és a fázisszög a frekvencia függvényében) felhasználható a bevonat állapotának osztályozására, ami lehet ép (amikor a Bode-diagram alatti teljes területet kapacitív régióként viselkedik) vagy korrózió alatt álló (amikor a Bode-diagram alatti terület kapacitív és rezisztív régiók kombinációja). Ha a bevonat meghibásodik, megsérül csak egy rezisztív régió figyelhető meg. Ezért az elektrokémiai válasz az elektrolit diffúzió mértékét, a bevonat delaminálódását vagy az elektrolit behatolása miatti lebomlását, a épségének

mértékét tükrözi. Az erre vonatkozó részletes ismeretek megszerzéséhez nagyon fontos megvizsgálni és elemezni ezen frekvenciák (f_b) és a Bode-diagramok alatti tartományok változását az egyes bevonatok esetében [44].

Ezzel a módszerrel a sima GO és a módosított GO nanokompozit rétegek védőképességét vizsgáltuk és hasonlítottuk össze. A **19. ábra** szépen prezentálja, hogy miként tolódik el a törésponti frekvencia az alacsonyabb értékek fele. A GO nanokompozitokhoz képest a funkcionális GO kompozitoknál megfigyelhető, hogy a törésponti frekvencia eltolódásával lecsökken a rezisztív régió és megnövekszik a kapacitív régió. Ez a jelenség igazolja, hogy a GO funkcionálizálása javít a nanokompozit bevonat védőképességén.



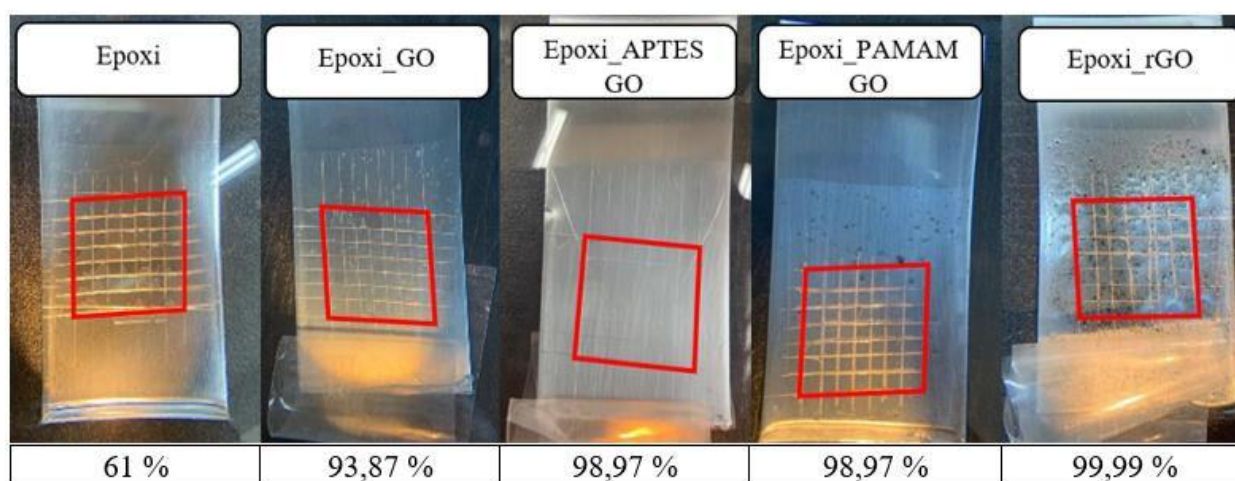
19. ábra: Az epoxi_GO, epoxi_APTES-GO, epoxi_PAMAM-GO nanokompozit vékonyrétegek stabilitásának ábrázolása a 45 °-os fázisszög frekvenciájának meghatározásával. A1 jelöli a kapacitív területet

5.Táblázat: Törésponti frekvencia f_b értékek a különböző nanokompozitrétegek esetén

Minta	f_b [Hz]
Epoxi_GO	320
Epoxi_APTES-GO	62
Epoxi_PAMAM-GO	22

5.3.5. Adhéziós-mérések

A méréseket adhéziós vizsgálatokra használható rácsvágó készülék (TQC CC1000) segítségével végeztük el. A számításokat egy 7x7-es négyzetrácsban végeztük, ahogy az a **20. ábrán** látható. Minden réteg esetében három különböző mérést végeztünk és a kapott eredményeket átlagoltuk. A százalékban kapott eredmények a réteg tapadóképességét mutatják a cink lemezeken.



20. ábra: Adhézió-mérés a vizsgált bevonatokon

A kapott eredmények alapján jól látszik, hogy az epoxigyanta önmagában is jól tapad a cink felületéhez, hiszen a vizsgálat után több mint 50%-a rajta maradt a lemezen, viszont a töltőanyagok bevitele nagymértékben megnöveli a rétegek adhézióját. Már a sima GO is 90% fölé emeli az adhéziót, ami egy nagyon jó eredmény, ámde a funkcionális GO-al töltött epoxigyanta rétegek majdnem 100%-os adhéziót mutatnak. Ez az emelkedés megfelel előzetes elvárásainknak. Meglepő módon a redukált GO-al töltött réteg bizonyult a legerősebbnek a tapadás szempontjából, a használt ragasztószalag egyáltalán nem roncsolta/tépte fel a bevonatot. Ez valószínűleg a rétegben maradt nagy agglomerátumoknak köszönhető, melyek ugyan megtörik a felület homogenitását és a felület érezhetően görcsös marad, de szerkezetileg erősítik az epoxi réteget.

6. Összefoglalás és következtetések

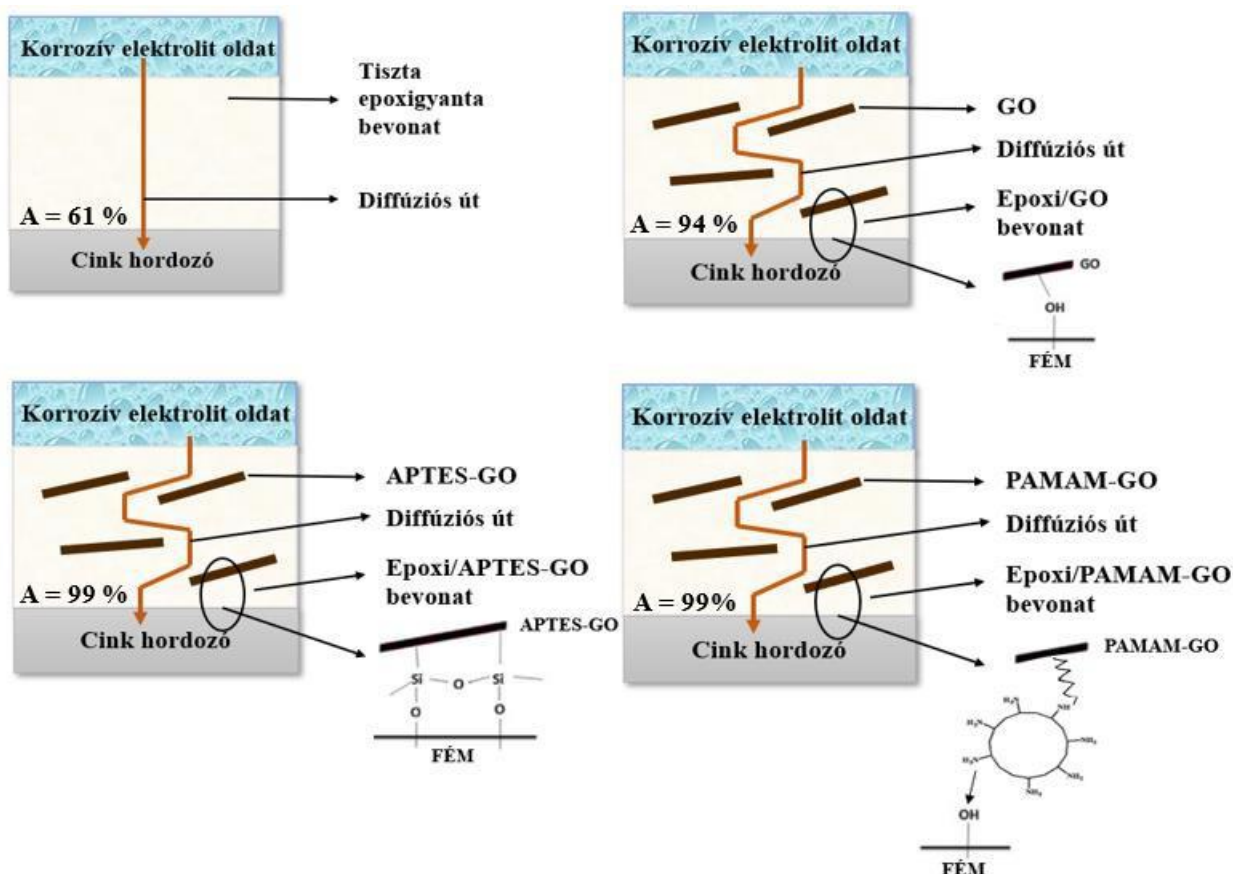
Tudományos munkám célját, a különböző GO nanorészecskéket tartalmazó epoxigyanta antikorrózív hatásának tanulmányozását, sikeresen elvégeztem. Először sima és redukált GO nanorészecskékkal erősített epoxigyanta rétegeket vizsgáltam, majd ezek továbbfejlesztésére két különböző anyaggal is módosítottam a GO felületét.

Az eredmények kiértékelése során beigazolódtak feltevéseink, miszerint a GO nanorészecskék erősítik és javítják a védőrétegeket. Egyetlen hátrányuk az volt, hogy könnyen képeztek nagyméretű, szemmel is jól észlelhető agglomerátumokat, amik megtörték a bevonat integritását. Az agglomerátum képződés a redukált GO esetén olyan nagymértékű volt, hogy az rGO nanokompozit epoxirétegek gyengébb eredményeket mutattak, mint a tiszta epoxigyanta bevonat.

A továbbiakban a GO agglomeráció képződés kiküszöbölésére APTES-el és PAMAM dendrimerrel is módosítottam a GO felületét. Mindkét módszerrel sikerült aminocsoportokat felvinni a felületre, ami hozzájárult a sűrűbb és jobban térhálósított polimer bevonat kialakításához. A módosítások sikerességét szerkezeti és morfológiai vizsgálatokkal (FT-IR, TEM) egyaránt tanulmányoztam. Az eredmények mindkét esetben azt mutatták, hogy a funkcionálizálás sikeres volt. Az APTES a GO hidroxilcsoportjaival lépett reakcióba, míg a PAMAM a karbonil csoportokon keresztül kapcsolódott a GO felületéhez. A funkciós csoportok kicserélődését az FT-IR spektrumok egyértelműen bizonyították.

Mindkét módosítás esetén növelni tudtuk a kompozitrétegek és a fémfelület közötti adhéziós erőt. A funkcionális GO-al töltött epoxigyanta rétegek 95% fölötti értékét érték el az adhézió vizsgálatok során szemben a sima GO nanokompozit réteg 61%-os eredményével. Ebből arra következtethetünk, hogy a várt kötések kialakultak a módosított GO új funkciós csoportjai és a fém felszíni hidroxiljai között. Az APTES-GO esetén a Si-O kötések, míg a PAMAM-GO esetén az amino csoportok jelenléte növeli az adhéziót.

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia vizsgálatok eredményeiből azt a következtetést vonhattuk le, miszerint a különböző GO nanorészecskék javítják az epoxigyanta védőképességét. Ez leginkább annak köszönhető, hogy a bevitt részecskék meghosszabbítják a korrózív közeg diffúziós útját a rétegben, ugyanakkor az is kijelenthető, hogy nem tudják a diffúziót teljesen kiküszöbölni. Mint az a 19. Ábrán megfigyelhető az A_1 kapacitív területnek a növekedésével egyidejűleg a rezisztív rész csökken, a PAMAM-GO esetében nagyobb mértékben mint az APTES-GO esetén. A funkcionálizálással sikerült elérni az agglomerátumok csökkenését is, ami szintén hozzájárult az APTES-GO és a PAMAM-GO inhibitor hatásának növekedéséhez. Az összefoglalóban leírtakat a **21. ábra** sematikus is szemlélteti.



6.1. További tervek

Terveink közt szerepel egy olyan funkcionalizáló ágens megtalálása, ami egyszerre képes a GO felületi hidroxil, karbonil és karboxil csoportjaival reakcióba lépni, valamint hatékonyabban csökkenteni az agglomerátum képződést.

Emellett szeretnénk egy olyan módszert is kifejleszteni, amellyel megoldható az epoxigyanta hidrofíl jellegéből eredő probléma. Ezzel növelni szeretnénk az epoxigyanta vékonyréteg hosszútávú korrózióálló képességét akár víz alatti környezetben is (például tengervízben).

7. Könyvészet

- [1] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer New York, **2010**.
- [2] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, 'Smart' coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, *Electrochim. Acta*, **2012**, 82, 314–323.
- [3] K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, G. Subbiah, H.S. Shin, S.J. Kim, *Graphene oxide nanopaint*, *Carbon*, **2014**, 72, 328–337.
- [4] A.S. Hamdy Makhoul, Chapter 15, *Intelligent Stannate-Based Coatings of Self-Healing Functionality for Magnesium Alloys*, in: *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, **2015**, 537–555.
- [5] M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Möhwald, M.G.S. Ferreira, *Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor*, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 402–411.
- [6] M. A. El-Fattah, A.M. El Saeed, A.M. Azzam, A.R.M. Abdul-Raheim, H.H.H. Hefni, *Improvement of corrosion resistance, antimicrobial activity, mechanical and chemical properties of epoxy coating by loading chitosan as a natural renewable resource*, *Prog. Org. Coatings*, **2016**, 101, 288–296.
- [7] S. Pourhashem, M.R. Vaezi, A. Rashidi, M.R. Bagherzadeh, *Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings*, *Prog. Org. Coatings*, **2017**, 111, 47–56.
- [8] J. Zhang, G. Qiao, S. Hu, Y. Yan, Z. Ren, L. Yu, *Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups*, *Corros. Sci.*, **2011**, 53, 147–152.
- [9] X. M. Chen, B. Ellis, Chapter 9, *Coatings and other applications of epoxy resins*, in: B. Ellis (Ed.), *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer Science, **1993**, 303–325.
- [10] S. Mehmood, N. Ali, F. Ali, F. Haq, M. Haroon, S. Fahad, *The Influence of Surface Modified Silica Nanoparticles: Properties of Epoxy Nanocomposites*, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, **2020**, 235, 649–661.
- [11] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, *Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating*, *Surf. Coatings Technol.*, **2009**, 204, 237–245.
- [12] Q. L. Ji, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel, K. Friedrich, *Friction and wear of epoxy composites containing surface modified SiC nanoparticles*, *Tribol. Lett.*, **2005**, 20, 115–123.
- [13] N. Justh, *Fotokatalitikus grafén-oxid (GO) nanokompozitok előállítás*, **2015**.
- [14] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, *Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review*, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 15328–15345.
- [15] C.N.R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Graphene, the new nanocarbon*, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 2457–2469.
- [16] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majilis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whitewaz, V. Yu, *Experimental Review of Graphene*, *Int. Sch. Res. Notices*, **2012**, 2012, 201686.

- [17] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*, J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80, 1339-1339.
- [18] F. Pogacean, C. Socaci, S. Pruneanu, A.R. Biris, M. Coros, L. Magerusan, G. Katona, R. Turcu, G. Borodi, *Graphene based nanomaterials as chemical sensors for hydrogen peroxide - A comparison study of their intrinsic peroxidase catalytic behavior*, Sens. Actuators B: Chem., 213, **2015**, 474–483.
- [19] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.Y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C. Magnuson, A. Velamakanni, R.R. Piner, J. Park, R.S. Ruoff, *Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy*, ACS Nano, **2011**, 5, 1321–1327.
- [20] Z. Zhang, W. Zhang, D. Li, Y. Sun, Z. Wang, C. Hou, L. Chen, Y. Cao, Y. Liu, *Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method*, Int. J. Mol. Sci., **2015**, 16, 2239–2251.
- [21] M. Mo, W. Zhao, Z. Chen, Q. Yu, Z. Zeng, X. Wu, Q. Xue, *Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets*, RSC Adv., **2015**, 5, 56486–56497.
- [22] T. Serodre, N.A.P. Oliveira, D.R. Miquita, M.P. Ferreira, A.P. Santos, V.G. Resende, C.A. Furtado, *Surface silanization of graphene oxide under mild reaction conditions*, J. Braz. Chem. Soc., **2019**, 30, 2488–2499.
- [23] M. Nonahal, H. Rastin, M.R. Saeb, M.G. Sari, M. H. Moghadam, P. Zarrintaj, B. Ramezanzadeh *Epoxy/PAMAM dendrimer-modified graphene oxide nanocomposite coatings: Nonisothermal cure kinetics study*, Prog. Org. Coatings, **2018**, 114, 233– 243.
- [24] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, *Fundamentals of sol-gel dip coating*, Thin Solid Films, **1991**, 201, 97-108.
- [25] L. Landau, B. Levich, *Dragging of a Liquid by a Moving Plate*, Dyn. Curved Front., **1988**, 17, 141–153.
- [26] Gy. Posgay, *Felületi rétegek vastagságának méréséről*, Anyagvizsgálók lapja, **1992**, 105-107.
- [27] <http://www.retegvastagsagmero.hu>
- [28] B. Phil, *Coatings System*, **2003**, 18–20.
- [29] T. Szigedi, *Módszerfejlesztés Fourier-transzformációs közeli infravörös technika (FT- NIR) alkalmazási körének kibővítésére élelmiszeripari mintákon*, **2014**.
- [30] M.L.C. Passos, M.C. Sarraguça, M.L.M.F.S. Saraiva, *Spectrophotometry | organic compounds*, Encycl. Anal. Sci., **2018**, 9, 236–243.
- [31] N. Pan, D. Guan, T. He, R. Wang, I. Wyman, Y. Jin, C. Xia, *Removal of Th4+ ions from aqueous solutions by graphene oxide*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **2013**, 298, 1999–2008.
- [32] <http://metal.elte.hu/oktatas/alkfizlab/meresleirasok/TEM.pdf>
- [33] S. Yang, W. Yue, D. Huang, C. Chen, H. Lin, X. Yang, *A facile green strategy for rapid reduction of graphene oxide by metallic zinc*, RSC Adv., **2012**, 2, 8827–8832.

- [34] E. Andrijanto, S. Shoelarta, G. Subiyanto, S. Rifki, *Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent*, AIP Conference Proceedings, **2016**, 1725.
- [35] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, *Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets*, Appl. Surf. Sci., **2018**, 439, 45–59.
- [36] A. Ahmadi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, *Hybrid silane coating reinforced with silanized graphene oxide nanosheets with improved corrosion protective performance*. RSC Advances, **2016**. 6, 54102-54112.
- [37] X. Pu, H. Bin Zhang, X. Li, C. Gui, Z. Z. Yu, *Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with silica-coated graphene*, RSC Adv., **2014**, 4, 15297–15303.
- [38] M. Rafi, B. Samiey, C. H. Cheng, *Study of adsorption mechanism of congo red on graphene oxide/PAMAM nanocomposite*, Materials, **2018**, 11, 496.
- [39] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *Improved synthesis of graphene oxide*, ACS Nano, **2010**, 4, 4806–4814.
- [40] Y. Gu, Y. Guo, C. Wang, J. Xu, J. Wu, T.B. Kirk, D. Ma, W. Xue, *A polyamidoamine dendrimer functionalized graphene oxide for DOX and MMP-9 shRNA plasmid co-delivery*, Mater. Sci. Eng. C, **2017**, 70, 572–585.
- [41] W. Xiao, B. Yan, H. Zeng, Q. Liu, *Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal*, Carbon, **2016**, 105, 655–664.
- [42] G. Inzelt, *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei*, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., **1999**, I., 93–100.
- [43] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M.G. Sari, M.R. Saeb, *Corrosion resistance of epoxy coating on mild steel through polyamidoamine dendrimer-covalently functionalized graphene oxide nanosheets*, J. Ind. Eng. Chem., **2020**, 82, 290–302.
- [44] I. A. Wonnice Ma, S. Ammar, S. Bashir, M. Selvaraj, M.A. Assiri, K. Ramesh, S. Ramesh, *Preparation of Hybrid Chitosan/Silica Composites Via Ionotropic Gelation and Its Electrochemical Impedance Studies*, Prog. Org. Coatings, **2020**, 145, 105679.

8. Függelék

8.1. Rövidítésjegyzék

Rövidítés	Angol megfelelő	Magyar megfelelő
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane	3-aminopropil-trietoxi-szilán
DMF	Dimethylformamide	Dimetilformamid
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Elektrokémiai impedancia spektroszkópa
f_b	Breakpoint frequency	Törésponti frekvencia
FT-IR	Fourier-transform infrared	Fourier-transzformációs infravörös
GO	Graphene oxide	Grafén-oxid
OCP	Open Circuit Potential	Nyílt áramkörű potenciál
PAMAM	Poly(amidoamine)	Poliamido-amin
rGO	Reduced graphene oxide	Redukált grafén-oxid
R_p	Polarization resistance	Polarizációs ellenállás
TEM	Transmission electron microscopy	Transzmissziós elektronmikroszkópia