



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Kationos tenzidek mint potenciális korróziós inhibitorok kapszulázása mezopórusos szilikarétegekbe

TDK dolgozat

Szerző: Titkó Simon¹

¹7. féléves vegyészmérnök BSc

Témavezető: Dr. Hórvölgyi Zoltán¹

¹Egyetemi tanár, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Konzulensek: Márton Péter¹, Dr. Fodor Bálint²

¹PhD hallgató, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

² Applikációs csoportvezető, Semilab Félvezető Fizikai Laboratórium Zrt.

Lezárva: 2023. január 10.

Tartalmi összefoglaló

Kutatómunkám célkitűzése olyan pórusos, amorf szilícium-dioxid (szilika) alapú nanobevonatok fejlesztése volt cinkhordozókon, amelyek potenciálisan öngyógyító hatással rendelkeznek. A bevonatok öngyógyuló hatását kationos felületaktív anyag (CTAB) pórusrendszerben való kapszulázásával kívántam elérni, amely a bevonat sérülése esetén kiáramlik a pórusok belsejéből, és adszorbeálódik a sérülés következtében felszínre kerülő fém felületén, továbbra is védve azt a korróziótól. Az idő előtti kiáramlást a bevonatok hidrofobizálásával értem el. A bevonatok szerkezetét, vastagságát, valamint a pórusokban csapdázódott kationos modellanyag mennyiségét vékonyrétegoptikai (optikai spektroszkópiai és ellipszometriai) módszerekkel tanulmányoztam. Felületét vízperemszögekkel, korrózióvédő hatását pedig polarizációs elektrokémiai tesztekkel jellemeztem.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	1
1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1 Korrózió és korrózióvédelem [1].....	2
2.2 Öngyógyító bevonatok	3
2.3 Szol-gél eljárás és bevonatképzés [17].....	5
2.3.1 Szol-gél eljárás, mint vékonyréteg-leválasztási technika.....	5
2.3.2 Prekurzor szol előállítása	5
2.3.3 Bevonatképzési eljárások.....	6
2.3.4 Kondicionálás	7
2.3.5 Porozitás kialakítása	7
2.4 Ellipszometria [32], [33]	7
2.4.1 Spektroszkópiai ellipszometria.....	7
2.4.2 Ellipszometriai porozimetria [36]	9
3. Részletes célkitűzés	10
4. Kísérleti rész.....	12
4.1 Felhasznált anyagok és eszközök	12
4.1.1 Felhasznált anyagok	12
4.1.2 Felhasznált eszközök.....	12
4.1.3 Felhasznált mérőműszerek.....	12
4.2 Preparatív eljárások.....	13
4.2.1 Hordozók előkészítése.....	13
4.2.2 Prekurzor szolok előállítása	13
4.2.3 Bevonatképzés	13
4.2.4 Optimális impregnálási idő meghatározása	15
4.2.5 Bevonatok pórusrendszerének impregnálása	15
4.2.6 Bevonatok szililezése gőztérben.....	15
4.2.7 Pórusrendszerben felhalmozott inhibitor kioldódásának vizsgálata	16
4.3 Jellemzéshez használt eljárások.....	16

4.3.1	UV-látható spektroszkópia.....	16
4.3.2	Spektroszkópiai ellipszometria.....	18
4.3.3	Ellipszometriai porozimetria	19
4.3.4	Peremszögmérés.....	20
4.3.5	Elektrokémiai polarizációs mérések.....	20
5.	Eredmények és értékelésük	22
5.1	Bevonatok jellemzése.....	22
5.1.1	UV-látható spektroszkópiai vizsgálatok	22
5.1.2	Spektroszkópiai ellipszometriás vizsgálatok.....	23
5.1.3	Ellipszometriai porozimetriás vizsgálatok	25
5.2	Adszorpció kinetikájának vizsgálata	28
5.3	Pórusrendszer feltöltése	30
5.3.1	Spektroszkópiai ellipszometriás vizsgálatok.....	30
5.3.2	UV-látható spektroszkópiás vizsgálatok.....	32
5.4	Szililezés	34
5.5	Kioldódási vizsgálat	35
5.6	Vízperemszög-mérések	37
5.6.1	Statikus peremszögek.....	37
5.6.2	Peremszögek időbeli változása	38
5.7	Elektrokémiai vizsgálatok	42
6.	Összefoglalás.....	46
7.	Köszönetnyilvánítás	48
8.	Irodalomjegyzék	49

1. Bevezetés

A korrózió jelensége valamilyen anyag, leggyakrabban fémek, környezeti hatások által okozott degradációját jelenti. A folyamat hatására csökken a fémszerkezetek stabilitása és élettartama, ezért napjaink egyik fontos kérdése a korrózió elleni védekezés. Számos eljárást alkalmaznak e célból, mint például a passziválás, katódos védelem és korrózió elleni védőbevonatok felvitele. A konvencionális bevonatok legfőbb hátránya, hogy sérülésük esetén csökken vagy megszűnik a védőhatásuk. Emiatt kerültek az utóbbi években az érdeklődés központjába az öngyógyító bevonatok, amik sérülésük után is képesek kifejteni védőhatásukat. Munkám célja olyan bevonatok fejlesztése és jellemzése, melyek szintézise viszonylag egyszerű és potenciálisan öngyógyító tulajdonsággal rendelkeznek.

A bevonatok alapjának szol-gél eljárással leválasztott pórusos szilícium-dioxid vékonyrétegeket használok, különféle hordozókon kialakítva. A rétegek vastagságát, törésmutatóját, porozitását és pórusméret-eloszlását UV-látható spektroszkópiával, spektroszkópiai ellipszometriával és ellipszometriai porozimetriával határozom meg.

A bevonatok pórusrendszerét korróziós inhibitorként szolgáló cetil-trimetil-ammónium-bromiddal (CTAB) impregnálok vizes közegből. A pórusokban adszorbeálódott molekulák mennyiségét szintén optikai spektroszkópiával és ellipszometriával vizsgálom.

A bevonatokat az impregnálás után hexametil-diszilazánnal (HMDS), egy szililező ágenssel kezelem, hogy csapdázzam a pórusrendszerben felhalmozott inhibitort és hidrofobizáljam a minták felületét. A szililezés eredményességéről vízperemszög-méréssel nyerek információt. A peremszögek statikus értékével és hiszterézisével a víztaszító tulajdonságot, míg időbeli változásukkal a hatóanyag esetleges kioldódását jellemzem.

A különböző rendszereken elektrokémiai polarizációs méréseket végzek, hogy összehasonlítsam a cinklemezen kifejtett védőhatásukat. Meghatározom az egyes bevonatokra jellemző korróziós áramsűrűség értékét érintetlen és megkarcolt állapotban is, amely alapján az öngyógyító tulajdonságról nyerhetek információt.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Korrózió és korrózióvédelem [1]

Korrózió alatt valamilyen anyag, leggyakrabban fémek degradációját értjük, melyet a környezetben megtalálható ágensek okozta kémiai vagy elektrokémiai folyamatok váltanak ki. A folyamatok eredményeképp csökken a szerkezeti anyagok stabilitása, élettartama; romlanak a felületi tulajdonságaik és esztétikai megjelenésük. A korrózió okozta károk gazdasági vonzata éves szinten a fejlett országok GDP-jének nagyjából 3%-át teszi ki [2], tehát a korrózió elleni védekezés mind gazdasági, mind pedig biztonságtechnikai szempontból igen fontos feladat.

A korrózió elleni védelemre számos megoldást alkalmaznak napjainkban. A legegyszerűbb megoldás, ha a terméket eleve korrózióálló szerkezeti anyagból gyártjuk. Széles körben elterjedtek a krómtartalmú rozsdamentes acélötvözetek, melyek mechanikai tulajdonságaik mellett kitűnő korrózióval szembeni ellenállást mutatnak, de az ötvözőanyag miatt áruk is magasabb. A fémtárgyat megvédhetjük valamilyen passzíválási eljárással is, melynek során egy néhány 10 mikrométeres, ellenálló oxidréteget alakítunk ki a tárgy felületén. Ilyen eljárás az alumínium eloxálása elektrolízissel vagy a vas passzíválása tömény savakkal. Az módszer azonban nem alkalmazható minden fémen.

Egy másik megoldás az aktív katódos védelem, melynek során a védendő fémtárgyat folyamatosan negatív potenciálon tartjuk, meggátolva ezzel az oxidációját. Nehezen hozzáférhető vagy karbantartható tárgyak, például kőolajvezetékek esetében ez a legpraktikusabb megoldás, de a folyamatos feszültség fenntartása jelentős költséggel jár. Katódos védelmet biztosíthatunk úgy is, hogy a védendő tárgyhoz valamilyen nála negatívabb potenciálú fémet, például acél esetében magnéziumot kapcsolunk. Az ekkor létrejövő galvánelemben a védendő tárgy lesz a katód és nem oxidálódik mindaddig, amíg jelen van az áldozati anód. Az eljárás hátránya, hogy az anódot adott időközönként cserélni kell, ami nehezen hozzáférhető tárgyak esetében előnytelen.

Széleskörűen alkalmazott korrózióvédelmi eljárás a különféle bevonatok felvitele a védendő tárgyra. Ezek általános jellemzője, hogy gátat képeznek a fémtárgy és a környezete között, megvédve így azt a nedvességtől és korrozív ágensektől. Ennek megfelelően alapvető követelmény velük szemben, hogy ellenálljanak a környezeti hatásoknak, ne legyenek átjárhatóak a korrozív ágensek által, és hogy megfelelően kötődjenek a védendő tárgyhoz. Szerkezetüket tekintve igen különböző anyagokat alkalmaznak korrózió elleni bevonatnak. Elektrolízissel vagy olvadékba mártással különféle fémek (cink, króm, ón, nikkel) választhatók le bevonatként, melyek a szubsztrátumhoz viszonyított potenciáljuktól függően csupán elzárják azt a külvilágtól, vagy emellett katódos védelmet is biztosítanak. Szervetlen bevonatokra példák a különféle zománcok, melyeknek nagyon alacsony a permeabilitása, de ridegek és

törékenyek. A szerves bevonatok közé tartoznak a különféle festékek, lakkok és gyanták, melyekben pigmentek, fémszemcsék, vagy akár korróziós inhibitorok oszlatóak el, tovább növelve ezzel védőhatásukat. A bevonatok közös hátránya, hogy sérülésük esetében lokálisan megszűnik a védőhatásuk, mely korróziós folyamatok kiindulását és tovaterjedését eredményezi. Ennek kiküszöbölésére kezdett figyelmet kapni az öngyógyító tulajdonsággal rendelkező bevonatok fejlesztése.

2.2 Öngyógyító bevonatok

A korrózióelleni bevonatok új típusát képezik az öngyógyító bevonatok, melyek sérülésük után is képesek védő funkciójukat ellátni. A bevonatokat többféleképpen csoportosíthatjuk [3]. Az öngyógyító hatás fellépése alapján egy rendszer lehet autonóm, vagy igényelhet külső beavatkozást (melegítés, adott energiájú besugárzás) a hatás kiváltásához. Amennyiben nedvesség, oxigén vagy adott pH szükséges a folyamat beindításához, azt szintén az autonóm rendszerek közé soroljuk, hiszen ezek a feltételek gyakran a környezetből vagy a korróziós folyamat lejátézkodásából fakadóan adóttak. Csoportosíthatjuk továbbá a bevonatokat az öngyógyítás mechanizmusa szerint.

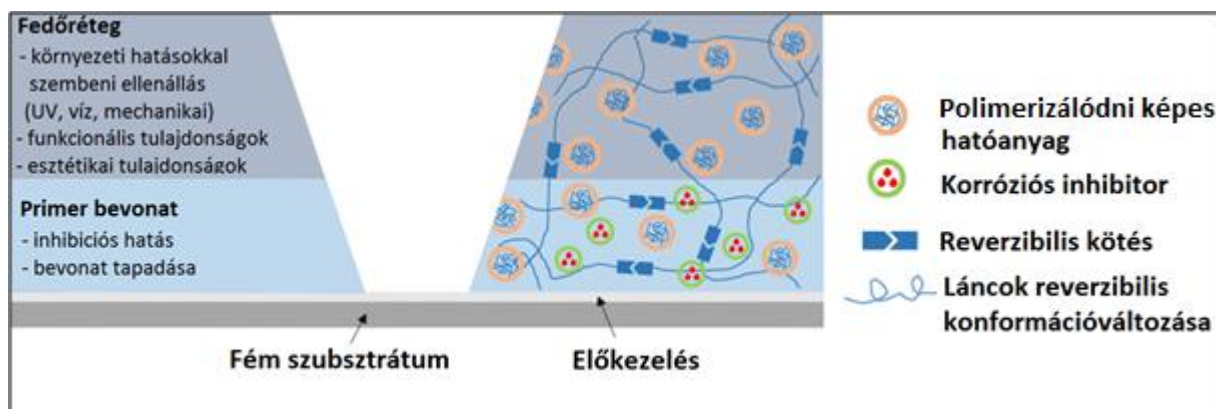
A belsőleges (*intrinsic*) öngyógyító tulajdonsággal rendelkező rendszerek nem tartalmaznak adalék- vagy segédanyagokat az öngyógyuló tulajdonság kialakításáért, a bevonat tömbi, általában polimer alapú anyaga rendelkezik ezzel. Leggyakrabban dinamikusan felhasadni és újra kialakulni képes kovalens kötésekkel érhető ez el, például reverzibilisen újraalakuló diszulfidhidakkal [4], Diels-Alder/retro-Diels-Alder reakcióra képes csoportokkal [5], vagy amino- és formilcsoportok közötti iminképződési reakciókkal [6]. A reakciók lejátézkodásához szükséges aktiválási energia befektetése általában külső behatást igényel, ezért az autonóm rendszerek széleskörű elterjedése a valószínűsíthetőbb.

Ilyen rendszerek megvalósítására leginkább külsőleges (*extrinsic*) öngyógyító tulajdonsággal rendelkező bevonatokat alkalmaznak, melyek valamilyen adalékanyagot tartalmaznak, ami külső hatás (mechanikai sérülés, korróziós folyamatok lejátézkodása) esetén kiváltja az öngyógyító folyamatot. A hatóanyagokat általában két csoportba sorolhatjuk. A polimerizálódni képes hatóanyagok (monomerek, pre-polimerek) a bevonatok sérülésekor kijutnak a repedésekbe és ott elreagálnak, egy összefüggő réteget képezve ezzel. A korróziós inhibitorok ezzel szemben nem a bevonatban keletkezett sérülést állítják helyre, hanem a védendő fémen lejátézkodó korróziós folyamatokat gátolják [7]. A hatóanyag bevonatba vitelére és bent tartására szintén többféle megoldás kínálkozik. A folyamat történhet kapszulázással, melynek során inhibított vagy monomert tartalmazó üreges vagy pórusos részecskéket állítunk elő és diszpergáljuk őket a bevonatban. Az irodalomban számos különböző hatóanyagra és kapszulázási technikára találhatunk példát. Karbamid-formaldehid O/V emulzióban történő polimerizációjával kialakított kapszulákba diciklopentadién [8], epoxi prekursorok [9], vagy lenmagolaj [10] zárhatók.

Mezopórusos szilika nanorészecskék pedig alkalmasak például benzotriazol (BTA) [11], nátrium-foszfomolibdát [12], vagy oktadecil-amin [13] korróziós inihbitorok tárolására.

A nanokapszulákat tartalmazó rendszerek előállítása azonban többnyire soklépéses, bonyolult folyamat. Biztosítani kell a kapszulák megfelelő összeférhetőségét a mátrixanyaggal, illetve a kellően homogén eloszlásukat benne. Egyszerűbb megoldás, ha egy eleve pórusos bevonat pórusrendszerében halmozzuk fel a hatóanyagot, majd lezárjuk azt. Alkalmazhatunk mezopórusos szilikabevonat BTA vagy CTAB felhalmozására [14], [15]. BTA hordozójaként szintén funkcionálhat nanopórusos TiO_2 réteg is [16].

A pórusos vékonyrétegek hordozóként történő alkalmazásakor fontos kitétel, hogy a bevonat kellően nagy porozitással és megfelelő pórusméret-eloszlással rendelkezzen, valamint hogy a pórusokba zárandó molekulák a védőhatás eléréséhez szükséges mértékben felhalmozódjanak bennük. A különféle típusú öngyógyító bevonatok sematikus szerkezetét és lehetséges hatásmechanizmusait az 1. ábrán mutatom be.



1. ábra - Öngyógyító bevonatok tipikus szerkezete és lehetséges hatásmechanizmusai [3]

2.3 Szol-gél eljárás és bevonatképzés [17]

2.3.1 Szol-gél eljárás, mint vékonyréteg-leválasztási technika

A modern anyagtudomány egyik legintenzívebben fejlődő területét a vékonyrétegek jelentik, melyek közé a néhány nanométertől néhány mikrométerig terjedő vastagságú, folytonos rétegeket soroljuk. Elterjedten alkalmazzák őket a mikroelektronikában, a fotovoltai iparban, a szenzorikában, optikai elemek előállításában, illetve különféle védőbevonatok kialakításában [18]. Ennek megfelelően leválasztásukra is számos technológia áll rendelkezésre, ezek alapvetően két csoportra oszthatók: fizikai és kémiai rétegleválasztási módszerek. A leválasztási technikák többszörös alkalmazásával vagy kombinálásával többretegű, kompozit szerkezeteket is létrehozhatunk. A kémiai rétegleválasztási módszerek közé tartozik a szol-gél eljárás, melynek előnye a fizikai eljárásokkal szemben, hogy nem feltétlen igényel drága berendezéseket és magas hőmérsékleteket. Az elkészült bevonatok felületét tovább módosíthatjuk például szililezéssel [19], melynek eredményeül hidrofób felületi tulajdonságot alakíthatunk ki [20].

2.3.2 Prekurzor szol előállítása

A szol-gél eljárás egy nedveskémiai technológia, mely alkalmas különféle nanoléptékű struktúrák (nanorészecskék, vékonyrétegek) előállítására. A technika kiindulása egy prekursor szol előállítása, mely valamilyen fémsó vagy fém-alkoxid kontrollált hidrolízisével valósítható meg. Diszperziós közegnek leggyakrabban kismolekulájú alkoholokat, katalizátornak savakat vagy bázisokat, prekursor anyagnak pedig szilícium-, titán-, cirkónium-, cink- vagy alumíniumvegyületeket alkalmaznak [21]. Ezek az oldatban jelenlévő víz hatására hidrolizálnak, hidroxid-vegyületeket képeznek, amik vízkilépéssel megvalósuló kondenzációs reakciókban láncokat, mikrofázisokat hoznak létre. Savas katalízis esetén a hidrolízis lassabb, mint a kondenzáció, ezért a részlegesen elhidrolizált termékek azonnal hosszabb, láncszerű molekulákat képeznek. Báziskatalízis esetében viszont a hidrolízis a gyorsabb folyamat, így a tér minden irányában növekvő, közel gömbszerű mikrofázisokat nyerhetünk. A reaktánsok és a katalizátor mennyiségével, a reakcióidővel, valamint a hőmérséklettel kontrollálható a lejátszódó folyamatok kinetikája, ezen keresztül pedig az elkészült bevonatok vagy nanorészecskék tulajdonságai. Szerves csoportokat tartalmazó prekursor alkalmazásával hibrid, szerves-szervetlen bevonatokat is előállíthatunk [22].

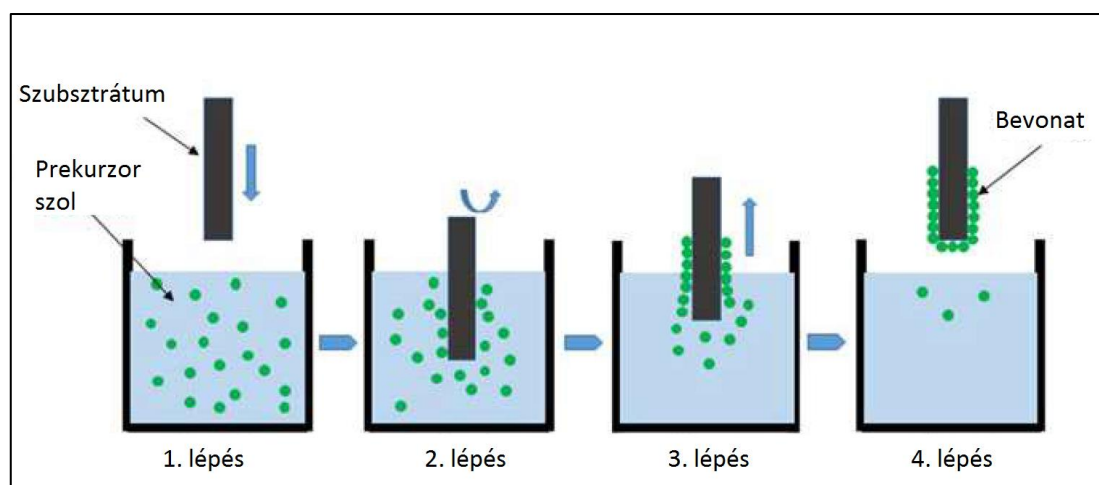
2.3.3 Bevonatképzési eljárások

A prekursor szolt különböző bevonatképzési technikákkal vihetjük fel a kiválasztott szubsztrátum felületére. Általános követelmény, hogy a szubsztrátum felülete kellően tiszta legyen, valamint az, hogy a prekursor szol megfelelően nedvesítse azt.

Az egyik leggyakrabban alkalmazott a mártásos technika (*dip-coating*), melynek során a hordozót a prekursor szolba merítjük, majd kihúzzuk onnan, egy vékony folyadékfilmet hozva létre ezzel a felületén [23]. A film vastagsága a szol tulajdonságain túl függ a kihúzás sebességétől, ennek szabályozásával tervezett és egyenletes vastagságú bevonatokat alakíthatunk ki. Leggyakrabban a folyadékfelszínre merőleges kihúzást alkalmazunk, ettől eltérő szög esetében a hordozó két oldalán eltérő vastagságú film képződik. A folyamat lépései és a kialakuló bevonat szerkezete a 2. ábrán látható.

A porlasztásos technika (*spray-coating*) során egy szórófej és valamilyen hajtógáz segítségével visszük fel a cseppekké diszpergált szolt a hordozóra [2]. Az így kapott bevonatok kevésbé homogének, de a módszer igen nagy felületek bevonására is alkalmas.

Szintén gyakran alkalmazott technika a forgótárcsás eljárás (*spin-coating*). A szubsztrátumot egy forgó tárcsára rögzítik, a felületére cseppentett szol pedig a centrifugális erő hatására elterül [25]. A bevonat tulajdonságai a felvitt folyadék mennyiségével és a forgás szögsebességével befolyásolhatók.



2. ábra - Mártásos bevonatképzési technika folyamatábrája [26]

2.3.4 Kondicionálás

A prekursor szol felvitele folyamán a többnyire illékony diszperziós közeg párolog, a szol folyamatosan gélesedik. A szilárd bevonat kialakításáért általában valamilyen hőkezelési eljárás is szükséges. Ennek hatására a maradék oldószer is elpárolog, a kondenzációs reakciók befejeződnek, kialakulnak a bevonat végső tulajdonságai. Ezeket a hőkezelés időtartamával, sebességével és a hőmérséklettel tudjuk befolyásolni. A kondicionálást leggyakrabban levegőben vagy inert atmoszférában végzik [27], de megfelelő atmoszféra alkalmazásával tovább módosíthatjuk a képződő bevonat tulajdonságait, akár szerkezeti átalakulást is előidézhethetünk [28].

2.3.5 Porozitás kialakítása

Pórusos bevonatok kialakítására több módszer is létezik. A prekursor szolhoz kis mennyiségben adhatunk valamilyen felületaktív anyagot, amelyre nézve a kondicionálás során elpárolgó oldószer miatt a rendszer egyre töményedik, a kritikus micellaképződési koncentrációt elérve pedig az anyag micellákká szerveződik. Megfelelő körülmények között gömb- vagy hengeres micellák jönnek létre, melyek templátként szolgálnak a kialakítandó pórusoknak. Kellően magas hőmérséklet felett a templátanyag elbomlik, bomlástermékei távoznak a rendszerből, a micellák helyén pedig pórusok maradnak vissza a mátrixban. Gyakran alkalmazott templátok a cetil-trimetil-ammonium-bromid [29], a Pluronic termékcsalád blokk-kopolimerjei [30], illetve különféle biopolimerek, poliszacharidok [31].

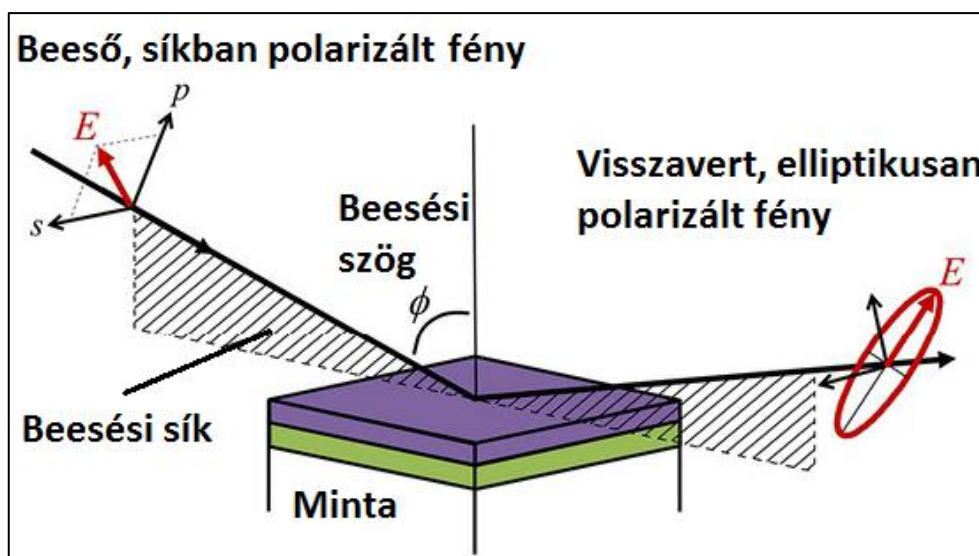
2.4 Ellipszometria [32], [33]

2.4.1 Spektroszkópiai ellipszometria

Az ellipszometria egy érintésmentes, indirekt optikai vizsgálati módszer, mely alkalmas vékonyrétegek optikai tulajdonságainak és vastagságának meghatározására [34]. A vizsgálathoz általában spektrális, a közeli infravöröstől (NIR) a mély ultraibolyáig (DUV) terjedő hullámhosszú fényt használunk, ekkor spektroszkópiai ellipszometriáról beszélünk. A technika alkalmas valós idejű folyamatok monitorozására is [35].

A mintát ismert polarizációs állapotú fénnel világítjuk be, amely visszaverődik a felületéről, miközben megváltozik a polarizációja. A visszavert fénynyaláb a detektorba jut, ahol a p (beesési síkkal párhuzamos) és s (beesési síkra merőleges) orientációjú komponensek abszolút értékben vett amplitúdóinak arányát, valamint a két komponens fáziskülönbségét mérjük. Ezeket a szög dimenziójú Ψ és Δ mennyiségekkel jellemezzük, melyek függenek a vizsgálathoz használt sugárzás hullámhosszától, így $\Psi(\lambda)$ és $\Delta(\lambda)$ spektrumokat határozunk meg. A spektrumok kiértékelése szoftveresen, egy optikai modell felállításával történik, mely paraméterként tartalmazza a mintát alkotó rétegek vastagságát,

törésmutatóját és extinkciós együtthatóját. Az illesztőalgorithmus iterációkat hajt végre a paraméterek változtatásával, amíg a mért és a modell alapján számított spektrumok közti eltérés minimalizálódik.



3. ábra - Síkban polarizált fény visszaverődése és polarizációs állapotának megváltozása ellipszometriás mérés során [33]

2.4.2 Ellipszometriai porozimetria [36]

Az ellipszometriai porozimetria pórusos anyagok jellemzésére szolgáló vizsgálati módszer, mely a spektroszkópiai ellipszometrián alapszik. A pórusos mintát egy levákuumozott térbe helyezük, amelyben szisztematikusan növeljük, majd csökkentjük valamilyen adszorptívum gőzének a nyomását. A relatív nyomás (adott hőmérséklethez tartozó telítési gőznyomásra normált nyomásérték) növelése, illetve csökkentése során az adszorptívum molekulái adszorbeálódnak és kondenzálódnak, illetve deszorbeálódnak a minta pórusrendszerében. Minden nyomásszinten ellipszometriai spektroszkópiás méréseket végzünk, melyekből megkapjuk a bevonat optikai függvényeit. Ezekből meghatározható a pórusrendszer adott relatív nyomáshoz tartozó térfogati kitöltése, azaz az adszorpció-, illetve deszorpció izoterma [37].

Leggyakrabban vizet, illetve szerves oldószereket, például metanolt, etanolt, izopropanolt vagy toluolt alkalmaznak adszorptívumként. Ezeknek elég alacsony a gőztenziója ahhoz, hogy alacsony, szobahőmérséklet körüli hőmérsékleten kondenzáljanak; de elég nagy ahhoz, hogy a telítési nyomás eléréséig a mezopórusos mérettartományba eső pórusokat kitöltsék. Az alkalmazott adszorptívum kiválasztásánál fontos kritérium, hogy ne lépjen kémiai kölcsönhatásba a vizsgált minta anyagával, illetve az, hogy megfelelően nedvesítse azt, mely kellően alacsony, nullához közeli peremszöget jelent.

3. Részletes célkitűzés

Kutatómunkám célja olyan korrózióelleni védőbevonatok fejlesztése, melyek potenciálisan öngyógyító tulajdonsággal rendelkeznek. A fenti összefoglaló alapján célszerű egy pórusos réteg pórusrendszerének feltöltése, mivel az ilyen rendszerek szintézise kevesebb lépésből álló, egyszerűbb folyamat szemben az ún. nanokapszulázási eljárásokkal, amelyek során először a kapszulát kell létrehozni. Ideális kiindulási anyag a pórusos szilícium-dioxid, melynek porozitása jól szabályozható, felülete pedig különféle kémiai eljárásokkal módosítható.

Ebből a célból mezopórusos bevonatokat állítok elő nedveskémiai módszerrel, szol-gél. A porozitás kialakításáért micellaképző anyagot (templát) adok majd a prekursor szolhoz, amit a kondicionálás során kiégetek belőle. Hordozónak különböző anyagú szubsztrátumokat (üveg, szilícium és cink) kívánok alkalmazni, melyek lehetővé teszik, hogy különböző vizsgálati módszerekkel jellemezzem a rendszereket.

Az üveghordozón kialakított mintákat UV-látható spektroszkópai módszerrel fogom jellemezni, amivel meghatározom a vékonyrétegek vastagságát, törésmutatóját és porozitását. A szilíciumlemezre felvitt vékonyrétegeket spektroszkópai ellipszometriával és ellipszometriai porozimetriával vizsgálom, melyek segítségével a fentebbi jellemzőkön túl információt nyerhetek a ténylegesen hozzáférhető, nyílt pórusok mennyiségéről és a pórusok méret szerinti eloszlásáról is. Az öngyógyuló hatás kialakítása érdekében a bevonatok pórusrendszerét egy modellanyaggal, a cink felületén korróziós inhibitorként funkcionáló cetil-trimetil-ammonium-bromiddal (CTAB) kívánom impregnálni, annak vizes oldatából. Az inhibitor kationos fejcsoportja és a negatív felületi töltéssel rendelkező szilika pórusfal közötti elektromos vonzó kölcsönhatás lehetővé teszi a pórusokban történő adszorpciót. Az impregnálási eljárás eredményességét a bevonat törésmutatójának változása alapján tervezem meghatározni, optikai spektroszkópiával és ellipszometriával egyaránt. A pórusrendszer feltöltését követően a bevonatokat hexametil-diszilazánnal (HMDS) fogom szililezni a minták felületének hidrofobizálása céljából, a hatóanyag kioldódásának elkerülése érdekében. A reakció hatását nedvesedési vizsgálatokkal kívánom tanulmányozni, összehasonlítom a kezeletlen, valamint az impregnált és a szililezett bevonatok vízzel való nedvesíthetőségét. Ülőcsepp módszerrel határozom meg a minták haladó és hátráló vízperemszögét, illetve a peremszög-hiszterézisét. Mézni fogom a peremszög változását az idő függvényben, ami alapján a hatóanyag kioldódására következtethetek.

Az optimális körülmények felderítését követően cinkhordozókon is kialakítom az azt inhibitor is tartalmazó bevonatokat, melyeken azután elektrokémiai polarizációs méréseket végzek. A korróziós viselkedés jellemzésére a Tafel-görbéből meghatározható korróziós áramsűrűséget fogom használni.

Összehasonlítom a kezeletlen pórusos bevonat, az impregnált bevonat és a szililezett bevonat korrózió elleni védőhatását a bevonat nélküli cinklemezhez képest. Vizsgálom továbbá, hogy mechanikai sérülés esetén mennyire képesek a különböző rendszerek fenntartani a korrózió elleni védelmet.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok és eszközök

4.1.1 Felhasznált anyagok

- Üveghordozó (Menzel-Gläser mikroszkóp tárgylemez, 76x26 mm)
- Cinkhordozó (Bronzker Bt)
- Szilíciumhordozó (Siebert Wafer GmbH)
- Kénsav (Carlo Erba, 96%, for analysis)
- Izopropanol (Reanal Labor, 99,7%, for analysis)
- Ultratiszta víz (Milipore Simplicity 185-tel előállítva, 18 MΩcm fajlagos ellenállás)
- Etanol (Reanal Labor 96%, for analysis)
- Sósav (Carlo Erba, 37%, for analysis)
- Tetraetil-ortoszilikát (Acros Organics, 98%, for analysis)
- Pluronic P123 triblokk-kopolimer (Sigma Aldrich, for analysis)
- Cetil-trimetil-ammonium-bromid (Acros Organics, >99%, for analysis)
- Hexametil-diszilazán (Acros Organic, 98%, for analysis)
- Nátrium-szulfát, vízmentes (Lach-Ner, g.r.)
- Vízhatlan ragasztószalag (Tesa Ultra Power Under Water; 1.5m x 50 mm)

4.1.2 Felhasznált eszközök

- Víz tisztító (Milipore Simplicity 185, 18 MΩcm fajlagos ellenállás)
- Analitikai mérleg (Kern ABJ 120-4NM)
- Szárítószekrény (Mettler Basic)
- Mágneses keverő (IKA Color Squid)
- Réteghúzó berendezés (Plósz Mérnöki Iroda Kft.)
- Kemence (Nabertherm)
- csipesz, fogó, állvány, vegyszereskanál, főzőpohár
- mérőhenger, exsikkátor, Petri-csésze, mérőlombik
- Automata pipetta (Sartorius Proline, 1-5 ml)

4.1.3 Felhasznált mérőműszerek

- UV-látható spektrofotométer (Analytik Jena Specord 200)
- Peremszögmérő (Krüss DSA30)
- Spektroszkópiai ellipszométer (Semilab SE-2000)
- Ellipszometriai poroziméter (Semilab PS-2000)
- Potenciosztát (BioLogic SP-150)

4.2 Preparatív eljárások

4.2.1 Hordozók előkészítése

A mikroszkóp tárgylemezeket gyémánthegyű vágóeszközzel félbevágtam, így kezelhetőbb méretű üveghordozókat kaptam. Ezeket mosószeres vízzel, 10%-os hígítású kénsavval, izopropanollal, majd izopropanolos papírvattával tisztítottam meg. A mosási lépések között ultratiszta vízzel öblítettem el a hordozókat, végül pedig szobahőmérsékleten, majd 70 °C-on szárítószekrényben szárítottam őket.

A szilíciumhordozókat egy 300 mm-es wafer feldarabolásával állítottam elő. A vágóeszközzel a kristálysíkok irányában megkarcoltam a lemezt, majd a karcolás mentén egy vastag üveglap peremére helyezve eltörtem azt. A folyamatot addig ismételtam, amíg kb. 2x3 cm-es téglalapokat kaptam. Ezeket izopropanolos papírvattával áttöröltem, majd izopropanollal és ultratiszta vízzel előblítettem őket. A hordozókat szobahőmérsékleten, majd 70 °C-on szárítószekrényben szárítottam.

A cinkhordozókat cinklemezből vágtam ki lemezvágó olló segítségével. A hordozók csiszolása P80- és P2500-as szemcseméretű SiC csiszolópapírral történt, polírozásuk pedig 3 μm -es gyémántszemcséket tartalmazó szuszpenzióval. Ezután a szilíciumhoz hasonlóan izopropanolos vattával, izopropanollal, majd ultratiszta vízzel tisztítottam őket. A hordozókat közvetlenül a bevonatképzés előtt kb. 30 másodpercre 0,1 M-os sósavba mártottam, majd ultratiszta vízzel leöblítettem és 70 °C-on szárítottam.

4.2.2 Prekurzor szolok előállítása

A kompakt szilikabevonathoz használt prekursor szol előállításához mérőhengerrel összemértem egy főzőpohárba 38,5 ml etanolt, 10 ml 0,1 M-os sósavat és 31 ml TEOS-t. Mágneses keverővel 1 órán át kevertettem az elegyet, majd ezt követően eltávolítottam a keverőmagot és lefedtem a főzőpoharat. A kész szolt 25 °C-on tartva egy napon át öregítettem a felhasználás előtt.

A pórusos szilikabevonat prekursor szoljához 22 ml etanolt, 4 ml 0,1 M-os sósavat és 8,8 ml TEOS-t mértem össze egy főzőpohárba, egy másikban pedig 22 ml etanolban feloldottam 2 g P123-at. Az elegyeket külön-külön fél órán át kevertettem, majd összeöntést követően további 30 percet. Az így kapott szolt azonnal felhasználtam bevonatképzésre.

4.2.3 Bevonatképzés

Mind a kompakt, mind a pórusos bevonatokat mártásos technikával, egy réteghúzó berendezés segítségével alakítottam ki. A tisztított hordozókat befogattam a berendezésbe, majd függőlegesen a 25 °C-ra termosztált prekursor szolba merítettem őket 6 cm/perces sebességgel. A bemerülés után pár másodperccel szintén 6 cm/perces sebességgel kihúztam őket a szolból, folyadékfilmet képezve ezzel a felületükön. Ezt követően a mintákat kettesével etanollal megtisztított porcelánkádacsákba helyeztem,

majd az égetőkemencében hőkezelésnek vetettem alá őket. Minden esetben 20 °C/perces felfűtést alkalmaztam, amíg a kemence szobahőmérsékletéről felmelegedett a beállított hőmérsékletre.

Az üveghordozókon kialakított kompakt bevonatokat 450 °C-on hőkezelttem, fél órán át. A pórusos bevonatokat üveg és szilícium esetében egy órán át 480 °C-on tartottam, cinkhordozók esetében 410 °C-ot alkalmaztam a fém olvadáspontja (419,5 °C) miatt. A program lejártá után a mintákat szobahőmérsékletre hagytam hűlni a kemencében. A hőkezelési eljárások paramétereit az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat: Hőkezelés paramétereit különböző hordozók és bevonatok esetén

Rendszer	Felfűtési sebesség [°C/min]	Végső hőmérséklet [°C]	Hőkezelési idő [min]
Üveg/ <i>k</i> -SiO ₂	20	450	30
Üveg/ <i>p</i> -SiO ₂	20	480	60
Si/ <i>p</i> -SiO ₂	20	480	60
Zn/ <i>p</i> -SiO ₂	20	410	60

4.2.4 Optimális impregnálási idő meghatározása

Az impregnálás célja a bevonatok pórusrendszerének feltöltése a kiválasztott modellhatóanyaggal, mely vizes közegű adszorpcióval történik. Az optimális impregnálási idő meghatározásához *in situ* ellipszometriai mérésorozatot végeztem, mellyel információt szerezhettem arról, hogy a CTAB milyen ütemben tölti fel a minta pórusrendszerét.

A méréshez a szilíciumlemezen elkészült mintából gyémánthegyű vágóeszközzel kivágtam egy kb. 1,5x1,8 cm-es darabot, majd fűthető keverő segítségével 50 °C-ra melegítettem és ott tartottam 10 percig. A mintát egy teflonból készült, kb. 25 ml űrtartalmú, két oldalán ablakokkal ellátott folyadékcellába rögzítettem, majd az egészet az ellipszométer mintatartójának helyére szereltem. A cellába automata pipettával kimértem 10 ml ultratiszta vizet és elindítottam a mérésorozatot, mely 3 másodpercenként, 7 percen át rögzített egy-egy ellipszometriai spektrumot. Ezután automata pipettával a cellába mértem 10 ml 10 g/l-es koncentrációjú CTAB-oldatot, majd további 30 percen át végeztem méréseket, 3 másodperces időközökkel.

Az *in situ* mérésorozat eredményeül kapott spektrumokat a 4.3.2-es pontban részletesen bemutatott SEA szoftverben történő modellillesztéssel értékeltem ki, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a mérés közegének a víz tabulált törésmutató-adatsorát alkalmaztam a levegőé helyett.

4.2.5 Bevonatok pórusrendszerének impregnálása

Miután a folyadékcellában végzett mérés segítségével meghatároztam az optimális impregnálási időt, a minták pórusrendszerét ezt alkalmazva töltöttem fel. A mintákat a réteghúzó berendezés felhasználásával impregnáltam, 10 g/l-es, 25 °C-ra termosztált CTAB-oldattal. 10 cm/perces bemerítési sebességgel az oldatba merítettem, majd 10 percig bent tartottam azokat. A kihúzás sebessége szintén 10 cm/perc volt. Ezt követően ultratiszta vízzel leöblítettem a minták felületét, majd 70 °C-on szárítószekrényben szárítottam azokat.

4.2.6 Bevonatok szililezése gőztérben

A bevonatok felületét szililezéssel hidrofobizáltam, ezt egy 2 dm³ térfogatú exszikkátorban végeztem szobahőmérsékleten. A mintákat csipeszek segítségével félkör alakban meghajlított rézdrótra akasztottam és az exszikkátorba rögzítettem. Egy üvegcsészébe fecskendővel kimértem 0,5 ml HMDS-t és a minták közé helyeztem. Az exszikkátort lezártam és 5 órán át hagytam a reakciót lejátszódni, melynek végeztével kb. 10 percet levegőztettem a mintákat, hogy a felületükön esetlegesen megkötődött felesleges szililezőszer eltávozzon.

4.2.7 Pórusrendszerben felhalmozott inhibitor kioldódásának vizsgálata

Ahhoz, hogy információt szerezzek a pórusok lezárásának hatékonyságáról, kioldódási vizsgálatokat végeztem a CTAB-val impregnált mintákon a szililezés előtt és után. A bevonatokat a réteghúzó berendezés segítségével 50 ml, 25 °C-ra termosztált ultratiszta vízbe mártottam 10 cm/perces bemerítési sebességgel, majd 30 percig benne tartottam őket. Ezt követően 10 cm/perces sebességgel kiemeltem őket a vízből és szárítószekrényben 70 °C-on szárítottam őket.

4.3 Jellemzéshez használt eljárások

4.3.1 UV-látható spektroszkópia

Az UV-látható spektroszkópiai vizsgálatokhoz egy Analytik Jena Specord 200 spektrofotométert használtam. A minták mérése előtt mindig felvettem a levegő spektrumát referenciának, majd a mintákat egyesével a spektrofotométer mérőkamrájába helyeztem és lemértem a transzmittancia-spektrumaikat. A méréseket a 350 és 1100 nm közötti hullámhossztartományban végeztem, 1 nm-es lépésközzel.

Először a tisztított üveghordozók spektrumát vettem fel, ugyanis erre szükség van a további spektrumok kiértékeléséhez. A kompakt bevonat felvitele után lemértem az egyrétegű, a pórusos bevonat felvétele után pedig a kétrétegű minták spektrumait is. Ezt követően minden kémiai módosítás/vizsgálat után végeztem mérést: felvettem a CTAB-val impregnált, a szililezett, illetve a kioldódási vizsgálatnak alávetett minták spektrumait is.

Azért, hogy a kapott spektrumokból kvantitatív információt nyerjek, optikai modell illesztését végeztem el függvényillesztő szoftver segítségével. Először kijelöltem az illesztéshez használt hullámhossztartományt a bevonatoknak a hordozó spektrumával korrigált transzmittancia-spektrumán, ez körülbelül 500 és 900 nm közé esett általában. Ezután a Hild Erzsébet által a BME Kolloidkémia csoport számára fejlesztett vékonyrétegoptikai modellben [38] kijelöltem a változtatni kívánt és a rögzített paramétereket, illetve megfelelő kezdeti értéket adtam nekik.

A modell a következő paramétereket tartalmazza egyrétegű minta esetében:

- n : a vékonyréteg törésmutatója
- g : a réteg vertikális törésmutató-grádiensére jellemző érték
- q : a réteg törésmutatójának hullámhosszfüggését jellemző diszperziós faktor
- d : a réteg vastagsága
- p_1 : a hordozó törésmutatója (rögzített érték, $p_1 = 1,52$)
- p_2 : a hordozó törésmutatójának hullámhosszfüggését jellemző diszperziós faktor (rögzített érték, $p_2 = 0,3$)
- kk : a fényforrás intenzitását jellemző korrekciós faktor (rögzített érték, $kk = 1$)

Kétrétegű minta illesztése esetében a paraméterek:

- n_1 : a felső vékonyréteg törésmutatója
- n_2 : a hordozó felőli vékonyréteg törésmutatója
- q_1 : a felső réteg törésmutatójának hullámhosszfüggését jellemző diszperziós faktor
- q_2 : a hordozó felőli réteg törésmutatójának hullámhosszfüggését jellemző diszperziós faktor
- d_1 : a felső réteg vastagsága
- d_2 : a hordozó felőli réteg vastagsága
- p_1 , p_2 és kk : az egyrétegű modellben is szereplő, hordozóra és lámpára jellemző rögzített paraméterek

A paraméterek megadását követően a szoftver addig változtatja értéküket iterációs lépésekben, amíg az ezek alapján generált és a mért spektrum közötti négyzetes eltérés minimális lesz. A paraméterek ekkor felvett értékét tekintetem a bevonatok jellemző adatainak, amennyiben azok fizikai tartalommal rendelkező, reális eredményt adtak. Eltérő esetben más kezdeti értékeket adtam meg, vagy módosítottam az illesztéshez kijelölt tartományt.

A pórusos bevonatok esetében a törésmutatójukból meghatározható a bevonat porozitása. Ehhez a Lorentz-Lorenz összefüggést alkalmaztam, mely egy effektív közeg-közelítésen (EMA) alapuló modell: egy többkomponensű bevonat effektív törésmutatóját a komponensek törésmutatói határozzák meg, a komponensek térfogati arányának megfelelően:

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = \sum_i \Phi_i \cdot \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (1)$$

ahol n_{eff} a vékonyréteg effektív törésmutatója, Φ_i az i -edik komponens térfogati törte, n_i pedig az i -edik komponens törésmutatója. A vizsgált pórusos bevonat esetében az egyik komponens a vázanyagot alkotó szilika, a másik pedig a pórusokat kitöltő levegő:

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = \Phi_{SiO_2} \cdot \frac{n_{SiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2}^2 + 2} + \Phi_{levegő} \cdot \frac{n_{levegő}^2 - 1}{n_{levegő}^2 + 2} \quad (2)$$

Feltételezhetjük, hogy a bevonatot csak ez a két komponens alkotja, tehát $\Phi_{SiO_2} + \Phi_{levegő} = 1$. Így az egyenletet megoldhatjuk $\Phi_{levegő}$ -re nézve, megkapva ezzel a porozitást. A két komponens törésmutatója jól definiált érték, szilika esetében 1,46-tal végeztem a számítást, a levegő törésmutatója pedig jó közelítéssel 1,00-nak tekinthető.

Az impregnált bevonatok esetében szintén a Lorentz-Lorenz modellt alkalmaztam a felvett inhibitor mennyiség meghatározására. Ezekben az esetekben a rendszer effektív törésmutatóját leíró egyenlet egy, a CTAB adatait tartalmazó taggal bővül.

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = \Phi_{SiO_2} \cdot \frac{n_{SiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2}^2 + 2} + \Phi_{levegő*} \cdot \frac{n_{levegő}^2 - 1}{n_{levegő}^2 + 2} + \Phi_{CTAB} \cdot \frac{n_{CTAB}^2 - 1}{n_{CTAB}^2 + 2} \quad (3)$$

Feltételezve, hogy impregnálás előtt meghatározott porozitás ugyanúgy érvényes az impregnált bevonatra, fennáll a következő egyenlet: $\Phi_{CTAB} + \Phi_{levegő*} = \Phi_{levegő}$.

Tehát a bevonat porozitásának és a CTAB törésmutatójának ismeretében (1,345) megoldható 3. egyenlet Φ_{CTAB} -ra nézve, mely megadja, hogy a teljes bevonat hányad részét teszi ki az inhibitor. Célszerűbb azonban a bevonatonként eltérő porozításra vonatkoztatni ezt az értéket, így meghatározható a pórustérfogat feltöltöttsége.

4.3.2 Spektroszkópiai ellipszometria

A minták optikai függvényeinek és vastagságának meghatározásához szükséges spektroszkópiai ellipszometriás méréseket egy Semilab SE-2000 mérőberendezéssel végeztem tisztatéri környezetben, kontrollált páratartalmú és hőmérsékletű térben. A mérések előtt egy referenciaként szolgáló szilícium mintán végeztem ellenőrzést, hogy megbizonyosodjak a mérőberendezés megfelelő beállításáról.

Minden minta esetén megkerestem a változtatható pozíciójú mintatartónak azt a magasságát, amelynél a minta síkja a beeső fénynyaláb fókuszába esett, ekkor értem el a maximális jelintenzitást. A méréseket ezen a magasságon, több beesési szög mellett végeztem el. A vizsgálathoz használt spektrális tartomány 300 és 800 nm-es hullámhossz közé esett.

A spektrumok kiértékeléséhez a Semilab Zrt. által fejlesztett Spectroscopic Ellipsometry Analyser (SEA) szoftvert használtam. A szoftverben felállítottam egy optikai modellt, mely alapján az kiszámol egy elméleti Ψ , illetve Δ spektrumot. A modell elemeit, valamint azok leírását a 2. táblázat tartalmazza:

2. táblázat: Szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonatok Ψ és Δ spektrumainak kiértékeléséhez használt optikai modell elemei

Fázis	n és k hullámhossz-függésének leírása	Vastagság	Változó paraméterek
levegő	tabulált adatsor	rögzített (végtelen)	0
vékonyréteg	Cauchy-modell	változó paraméter	4
szilícium	tabulált adatsor	rögzített (végtelen)	0

A Cauchy-modell az UV és a látható tartományban elnyelést nem mutató anyagok törésmutatójának hullámhosszfüggését leíró egyenlet:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} (+ \dots) \quad (4)$$

ahol n a réteg törésmutatója, λ a hullámhossz, A, B és C a modellben szereplő empirikus állandók. A szoftver az utóbbiakat, illetve a vékonyréteg vastagságát változtatja addig, amíg a modell által generált és a mért spektrumok közötti eltérés minimális nem lesz. Az ekkor kapott értékeket tekintettem a bevonatok jellemző vastagságának és törésmutatójának.

A törésmutatók alapján a Lorentz-Lorenz egyenlettel meghatározható a pórusos bevonatok porozitása, illetve az impregnált bevonatok pórusrendszerének feltöltöttsége. A számítás a 4.3.1.-es pontban leírtakkal azonos módon történik.

4.3.3 Ellipszometriai porozimetria

A pórusos és kompakt bevonatok pórusméret-eloszlását egy Semilab PS-2000 ellipszometriai poroziméterrel határoztam meg. A mintákat fűthető mágneses keverőn 10 percre 120 °C-ra melegítettem, eltávolítva ezzel a pórusrendszerükben adszorbeált vízmolekulákat. Ezután a poroziméter kamrájába helyeztem őket, amit N₂-gázzal átöblítettem, majd levákuumoztam. Az adszorpció és deszorpció izotermák felvételéhez 0 és 1 között 0,02-es egységekben növeltem, illetve csökkentettem a vizsgálathoz használt toluol adszorptívum relatív nyomását. Minden nyomásszinten spektroszkópai ellipszometriai mérést végeztem a 300 és 800 nm közti hullámhossztartományon, 60°-os beesési szög mellett.

Az így kapott spektrumokat szintén a SEA szoftver segítségével értékeltem ki. Felállítottam a 4.3.2-es pontban lévővel azonos modellt, majd a szoftver minden nyomásszinten meghatározta ez alapján a bevonat törésmutatóját. A törésmutatók alapján a Lorentz-Lorenz összefüggéssel meghatározható a pórusok feltöltöttsége, feltételezve, hogy a pórusokat levegő és az ismert törésmutatójú adszorbátum tölti ki. A méréshez alkalmazott toluol törésmutatója 1,492.

A térfogati kitöltés-relatív nyomás adatpárok kirajzolják a rendszer adszorpció izotermáját. Az izoterma végső, közel vízszintes telítési szakasza alapján a szoftver megadja az adszorbátum számára hozzáférhető teljes pórustérfogatot. A szoftver az izoterma alapján a módosított Kelvin-egyenlet segítségével meghatározza a mezopórusok méret szerinti eloszlását, míg a mikroporozitásról a Dubinin-Radushkevich modellel szolgáltat információt.

4.3.4 Peremszögmérés

A minták nedvesedési tulajdonságainak jellemzéséhez Krüss DSA30 peremszögmérőt használtam.

A berendezés mérőcellájában nedvesített papírvattával biztosítottam a legalább 80%-os relatív páratartalmat. Ultratiszta vízzel többször átöblítettem és feltöltöttem egy fecskendőt, majd a berendezés adagolófejébe rögzítettem azt. A berendezéssel kétféle mérést végeztem: mértem a haladó és hátráló peremszögek statikus értékét, valamint a haladó peremszög időbeli változását. A peremszögeket mindegyik esetben az ADVANCE szoftver segítségével határoztam meg, mely a csepről készült felvételen a cseppkontúrra ellipszist illeszt, majd a csepp alapvonalának (szilárd-folyadék határfelület) manuális kijelölését követően a háromfázisú kontaktpontból kiindulva meghatározza a bal- és jobboldali érintőket, így a peremszögeket.

A haladó peremszögek méréséhez a minták felületén $2,6 \mu\text{l}/\text{másodperces}$ sebességgel egy $20 \mu\text{l}$ -es vízcseppet építettem fel, majd kivettem belőle a fecskendő hegyét. A hátráló peremszögek leméréséhez újra a csepp felé pozicionáltam és visszaeresztettem bele a fecskendőt és szintén $2,6 \mu\text{l}/\text{másodperces}$ sebességgel leszívтам belőle $5 \mu\text{l}$ -t. Ezt az eljárást minden minta esetében három különböző helyen végeztem el, majd az eredményeknek az átlagát vettem. Az időfüggés vizsgálatához a fentebbiivel azonos módon felépítettem egy cseppet a minták felületén, kijelöltem az alapvonalat, majd 10 percen át $10 \text{ másodpercenként}$ végeztem egy-egy mérést.

4.3.5 Elektrokémiai polarizációs mérések

A bevonatok korrózió elleni védelmét és öngyógyító hatását elektrokémiai polarizációs mérésekkel vizsgáltam, ehhez egy potenciosztátot és a hozzá tartozó 500 ml -es mérőcellát használtam. Elektrolitnak nátrium-szulfát $0,2 \text{ g/l}$ -es vizes oldatát használtam.

A cinkhordozón kialakított mintákat vízhatlan ragasztószalaggal fedtem be úgy, hogy elektromos kivezetésnek egy kb. 5 cm -es szigetelt rézdrótot a mintához rögzítettem. A ragasztószalagot előzőleg papírlukasztóval kilyukasztottam, hogy a minták ismert és azonos méretű felületen érintkezzenek az elektrolittal. A mintákból kivezetett rézdrótokat, a platina ellenelektródot és a telített KCl-oldatot tartalmazó kalomel referenciaelektródot krokodilcsipesszel a potenciosztát kivezetéseire kötöttem és a mérőcella fedelébe rögzítettem.

A méréseket elvégeztem mechanikailag megsértett bevonatokon is. Ehhez egy szikével X alakban megkarcoltam azokat a ragasztószalag felhelyezése előtt úgy, hogy az azon lévő lyuk közepére essen a karcolások metszéspontja.

A mérési programot az EC-Lab szoftverben állítottam össze. 10 perc várakozás után a potenciosztát -0,25 V és +0,25 V között változtatja a minta potenciálját 90 mV/perces sebességgel, miközben rögzíti a minta és az ellenelektrod között átfolyó áramot. Az első polarizációs ciklus után 5 perc várakozást követően egy második polarizációs ciklust is felvesz a szoftver, azonos paraméterek mellett. A különböző vizsgált rendszereket a 3. táblázatban összesítem:

3. táblázat: Elektrokémiai polarizációval vizsgált rendszerek

Rendszer	Vizsgálat karcolt mintán is
Cinkhordozó	nem
Zn/p-SiO ₂	igen
Zn/p-SiO ₂ /CTAB	igen
Zn/p-SiO ₂ /CTAB/HMDS	igen

A vizsgálatok eredményeül kapott feszültség-áram adatsorok kiértékeléséhez szintén az EC-Lab szoftvert használtam. Az áramerősség áramsűrűsége történő átszámításához megadtam szoftverben a ragasztószalagon kialakított lyuk területét, majd az áramsűrűség abszolút értékének tízes alapú logaritmusát ábrázoltam a feszültség függvényében, megkapva ezzel a Tafel-diagramokat. A diagramok katódos és anódos ágán kijelöltem egy-egy lineáris tartományt, melyekre a szoftver egyenest illesztett. Ezek metszéspontja kijelöli a korróziós áramsűrűséget és a rendszer egyensúlyi potenciálját. A korróziós áramsűrűségből meghatároztam a bevonat nélküli cinklemezre vonatkoztatott korrózió elleni védőhatást (inhibíciós effektust, l. a 4-es összefüggést):

$$IE = 100 * \frac{i_{korr,Zn} - i_{korr}}{i_{korr,Zn}} \quad (5)$$

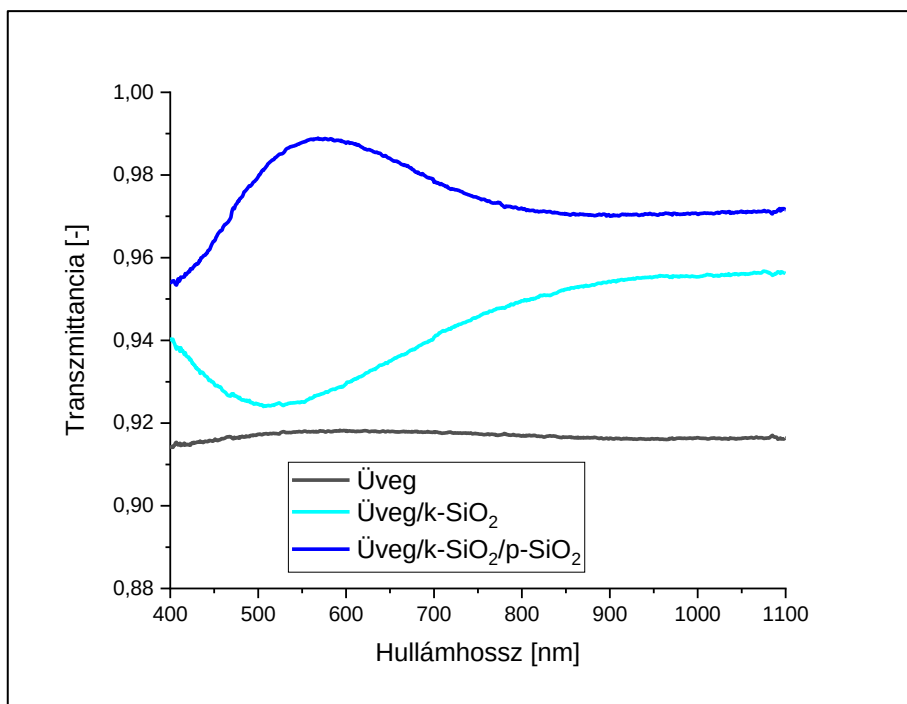
ahol $i_{korr,Zn}$ a cinklemezen mért korróziós áramsűrűség, i_{korr} pedig az adott rendszer korróziós áramsűrűsége.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 Bevonatok jellemzése

5.1.1 UV-látható spektroszkópiai vizsgálatok

Az UV-látható spektroszkópiás vizsgálatok eredményéül megkaptam a hordozók, illetve az arra felvitt bevonatok transzmittancia-spektrumait, melyek a 4. ábrán láthatók.



4. ábra - Üveghordozó, azon kialakított kompakt szilika, illetve kompakt és pórusos szilika bevonatok tipikus transzmittancia-spektrumai

Az üveghordozó spektruma (fekete görbe) a vizsgált hullámhossz-tartomány nagy részén közel állandó, 91-92%-os transzmittanciát mutat, csak az UV-tartomány felé közeledve kezd némi csökkenést mutatni. Az erre felvitt kompakt (világoskék görbe), majd pórusos (sötétkék görbe) szilikabevonatok tovább növelik a rendszer fényáteresztését, a pórusos bevonat esetében a maximális transzmittancia közel 99% (550 nm-en), tehát a rétegek antireflexiós bevonatként is szolgálnak.

Minden minta esetében elvégeztem az optikai modell illesztését és számítottam a porozitást, a kapott eredményeket a 4. táblázatban összegzem. Az átlagértékek és a szórás 9 párhuzamos minta adataiból származnak.

4. táblázat: Üveghordozón kialakított kompakt, illetve azokra felvitt pórusos szilikabevonatok átlagos vastagsága, törésmutatója és porozitása UV-látható spektroszkópiával meghatározva

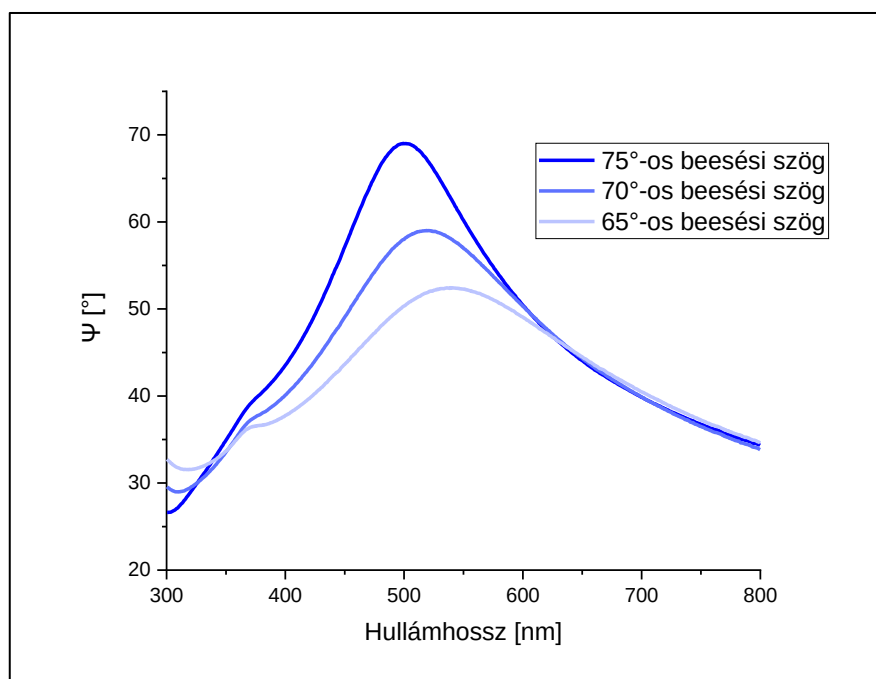
Bevonat	Vastagság [nm]	Törésmutató [-]	Porozitás [V/V%]
Kompakt szilika	217 ± 8	$1,4420 \pm 0,0023$	-
Pórusos szilika	146 ± 11	$1,2430 \pm 0,0412$	43 ± 10

A kompakt bevonat törésmutatója közel esik a szilika elméleti törésmutatójához (1,46), az eltérés az előállítási módból fakadhat: a vékonyréteg nyomokban tartalmazhat még elreagálatlan kiindulási anyagokat, illetve a hőkezelés alatt esetlegesen nem érte el a teljes tömörödést, így kismértékű porozitással rendelkezhet.

A pórusos réteg effektív törésmutatója jelentősen alacsonyabb érték, hiszen a bevonat egy részét a levegővel telt pórusok teszik ki. A Lorentz-Lorenz összefüggéssel meghatározott porozitás átlagosan 43 ± 10 térfogatszázalék, tehát a bevonatok alkalmasak lehetnek nagy mennyiségű korróziós inhibitor felhalmozására.

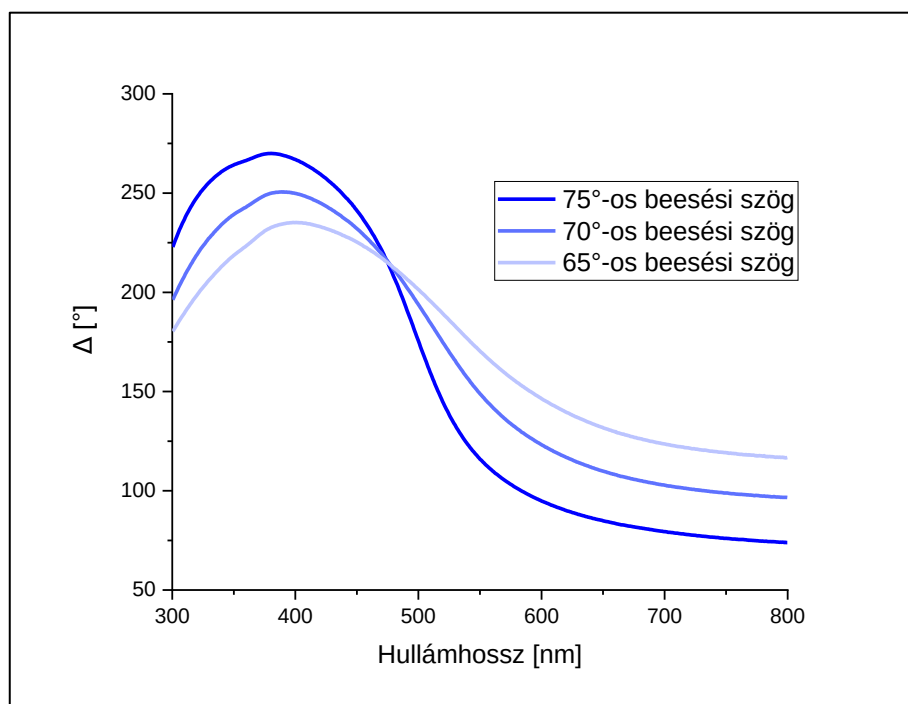
5.1.2 Spektroszkópiai ellipszometriás vizsgálatok

Az spektroszkópiai ellipszometria vizsgálatok során felvettem a szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonatok $\Psi(\lambda)$ és $\Delta(\lambda)$ spektrumait, különböző beesési szögek mellett. Ezeket az 5. és 6. ábrán mutatom be.



5. ábra - Egy tipikus, szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonat

Ψ spektruma 65, 70 és 75°-os beesési szögben



6. ábra - Egy tipikus, szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonat Δ spektruma 65, 70 és 75°-os beesési szögben

A spektrumok alapján a SEA szoftverben történő modellillesztéssel és a Lorentz-Lorenz egyenlet felhasználásával meghatároztam a vékonyrétegek vastagságát, törésmutatóját és porozitását. Ezeket az 5. táblázatban foglalom össze.

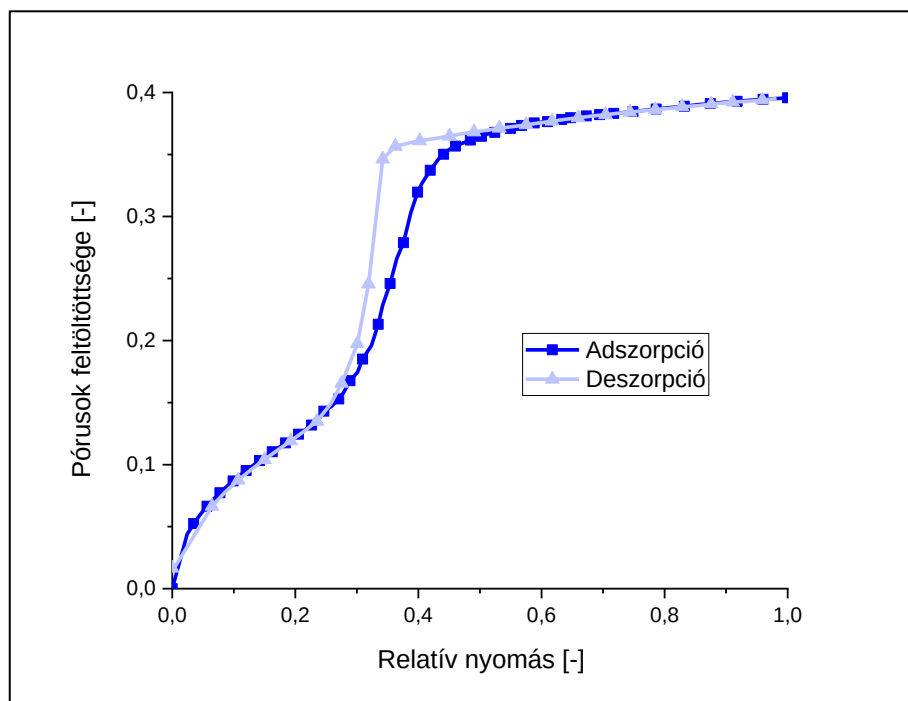
Látható, hogy a két különböző mérési technikával és optikai modellillesztéssel meghatározott adatok igen közel esnek egymáshoz. Az eltérések oka elsősorban az eltérő hordozó hatása lehet, ugyanis az üvegre szol-gél eljárással felvitt amorf réteg szerkezete nagyban hasonlít a pórusos bevonatéra, míg a szilícium felületén egy néhány nanométeres, szabályos oxidréteg található. Összességében azonban elmondható, hogy a bevonatok jó reprodukálhatósággal kialakíthatók különböző hordozókon

5. táblázat: Szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonatok átlagos vastagsága, törésmutatója és porozitása ellipszometriai porozimetriával meghatározva

Vastagság [nm]	$156,6 \pm 10,9$
Törésmutató [-]	$1,2401 \pm 0,0151$
Porozitás [V/V%]	45 ± 3

5.1.3 Ellipszometriai porozimetriás vizsgálatok

Az ellipszometriai porozimetriás vizsgálatból meghatároztam a bevonat toluollal szemben mutatott adszorpciós izotermáját, mely a 7. ábrán látható.

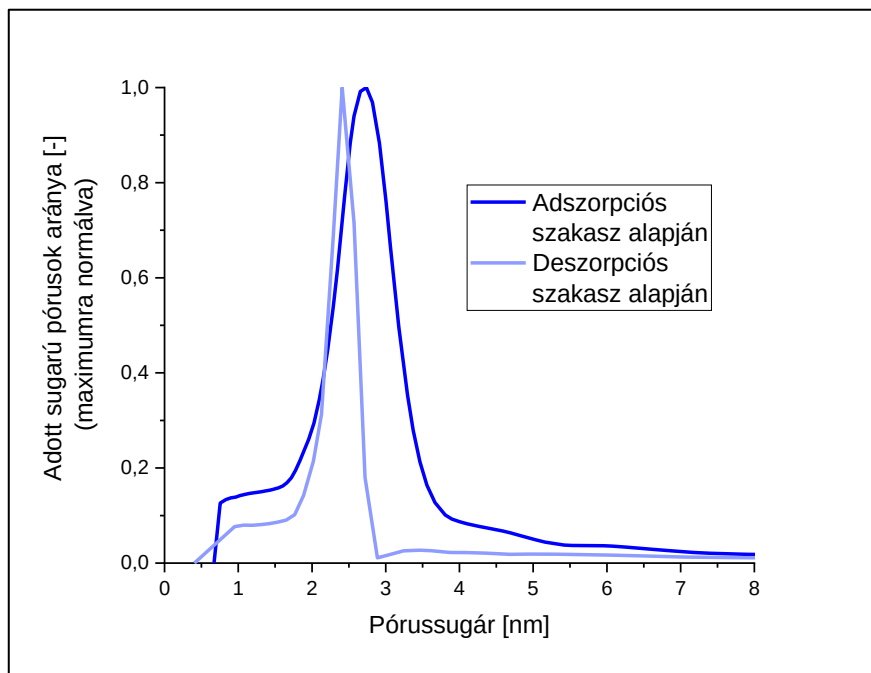


7. ábra - Szilíciumhordozón kialakított pórusos szilikabevonat adszorpciós izotermája

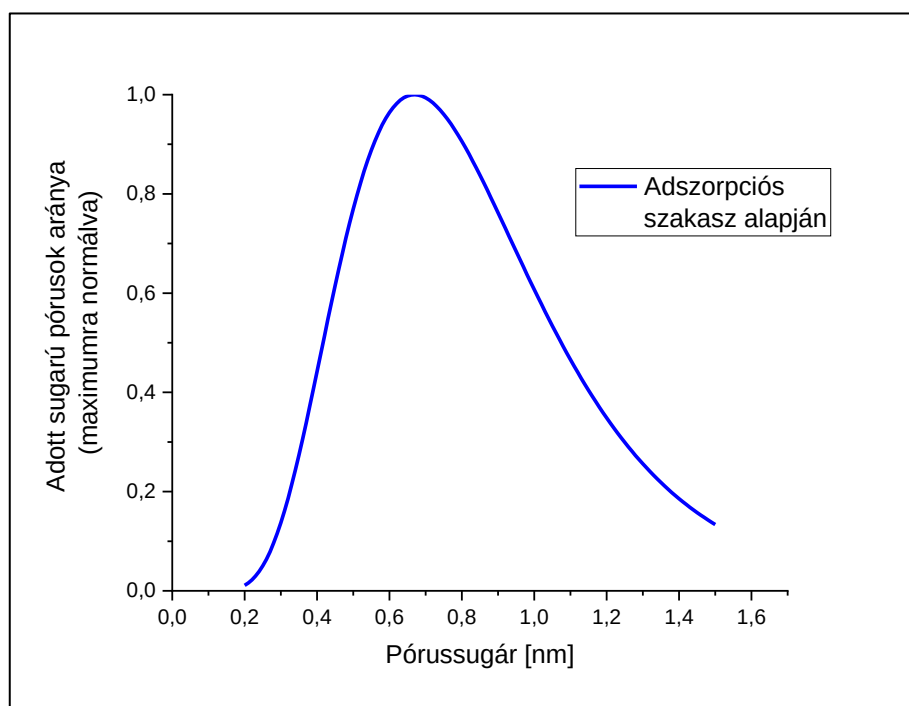
Az izoterma a mezopórusos anyagokra jellemző hiszterézishurokkal rendelkezik, ezek alapján az IUPAC osztályzás szerinti IV. típusba sorolható. A hurok nagysága viszonylag szűk pórusméret-eloszlásról árulkodik. Az adszorpciós és deszorpciós ág közötti eltérést (adszorpciós hiszterézist) a két folyamat eltérő mechanizmusa okozza. Az adszorpció a pórusok falán megkötődő molekulákkal indul meg, majd a pórusok feltöltődésével és meniszkusz kialakulásával zárul. A deszorpció ezzel szemben erről, a pórusfaltól eltérő görbületű meniszkusztól indul meg, így más relatív nyomás tartozik az adott térfogati kitöltéshez.

Az izoterma végső, közel vízszintes szakaszán az adszorbatum számára hozzáférhető teljes pórustérfogat megtelt, az ekkor meghatározott térfogati kitöltés megadja a rendszer porozitását. Az izoterma alapján ez 39,6%-nak adódott, ami valamivel alacsonyabb mind az UV-látható spektroszkópiás (43 ± 10), mind az spektroszkópiai ellipszometriás (45 ± 3) mérésekből származó adatoknál. Ennek oka az, hogy az utóbbi két módszer szolgáltatta eredmény tartalmazza a bevonatban a zárt és a toluol számára túl hozzáférhetetlen pórusokat is.

Az izoterma alapján a szoftver meghatározta a mezopórusok és a mikropórusok pórusméret-eloszlását is. Ezt az 8. és 9. ábrán mutatom be. A mezopórusok szűk méreteloszlásúak, jellemző méretük kis eltérést mutat a két ág esetén: az adszorpciós szakaszból számolt jellemző pórusugár 2,7 nm, míg a deszorpciós szakaszból meghatározott sugár 2,4 nm. A mikropórusok méreteloszlása valamivel szélesebb, jellemző méretük 0,7 nm.



8. ábra - Mezopórusok méret szerinti eloszlása ellipszometriai porozimetriás mérések eredményei alapján

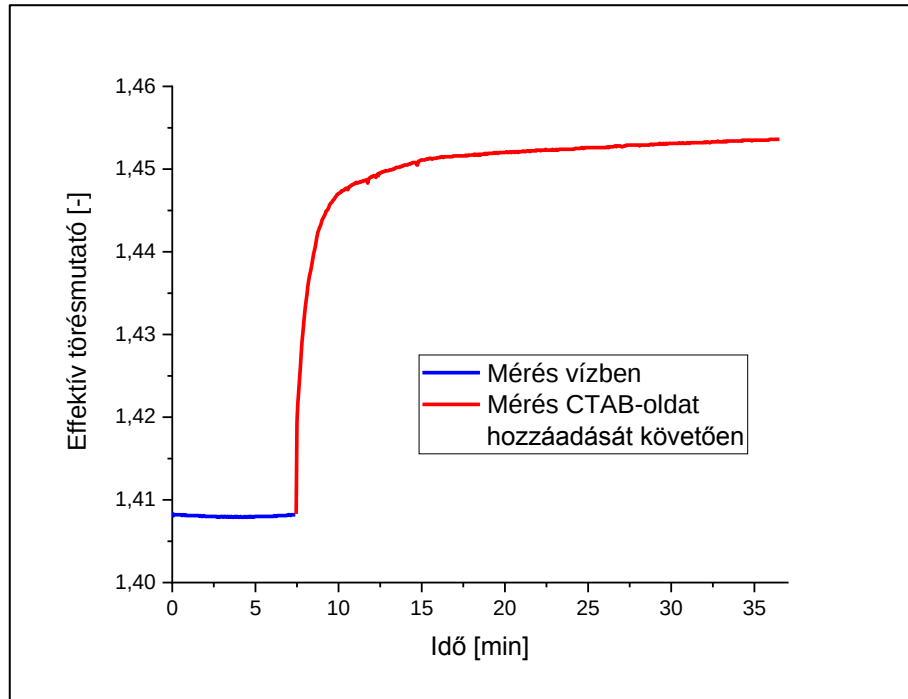


9. ábra - Mikropórusok méret szerinti eloszlása ellipszometriai porozimetriás mérések eredményei alapján

A nagy porozitás és a mezopórusok jellemző sugara alapján a bevonat alkalmas arra, hogy az inhibitor hordozójaként szolgáljon. A CTAB molekulák hossza kb. 1,5-2 nm [39], ezért kationos fejcsoportjukkal adszorbeálódva a negatív felületi töltéssel rendelkező pórusfalakon képesek egy monoréteg létrehozására.

5.2 Adszorpció kinetikájának vizsgálata

A folyadékcéllás *in situ* mérések eredményeül kapott spektrumokból meghatároztam a bevonat effektív törésmutatójának időfüggését a CTAB vizes oldatával való impregnálás közben, melyet a 10. ábrán mutatok be.



10. ábra - Szilíciumra leválasztott pórusos szilikabevonat törésmutatójának időbeli változása vizes közegben, illetve CTAB-oldat hozzáadását követően

Az ábrán látható, a folyadék gyakorlatilag pillanatszerűen, a mintára öntéskor kitöltötte annak pórusrendszerét. A bevonat törésmutatója vízben közel állandó a mérés időtartama alatt, nem történik tendenciális változás egyik irányban sem. Ebből arra következtetnek, hogy vízbe helyezve a bevonatok szerkezetében nem történik változás ennyi idő alatt. A CTAB-oldat 7. percben történő hozzáöntésekor azonnal meredeken növekedni kezd a törésmutató értéke, majd telítésbe hajlik, körülbelül 10-15 perc alatt állandósul. A jelenséget az inhibitor adszorpciója okozza a bevonatok pórusrendszerében, amely a nála alacsonyabb törésmutatójú (1,33) vizet lecserélve megnöveli a bevonat effektív törésmutatóját.

A CTAB-oldat hozzáadását követő, telítési szakaszra függvényillesztő szoftver segítségével az ilyen viselkedést leíró, telítésbe hajló függvényt illesztettem az (6)-os összefüggés szerint:

$$n(t) - n_0 = (n_{inf} - n_0) * \frac{K * t}{1 + K * t} \quad (6)$$

ahol $n(t)$ a bevonat effektív törésmutatója, n_0 a törésmutató értéke az adatsor első pontjában, n_{inf} a törésmutató telítési értéke, t az oldat hozzáadásától mért idő percben, K pedig empirikus konstans. Az illesztés eredményeül kapott adatokat a 6. táblázat tartalmazza.

Az egyenlet és a meghatározott paraméterek alapján kiszámolható, hogy a törésmutató és a pórusok ezzel arányos feltöltöttsége mennyi idő után ér el egy adott értéket, például amikor a feltöltöttség már elérte a telítési érték 95%-át. Ez az érték 8,53 percnak adódik, ezért egy ehhez közeli, 10 perces időtartamot tekintettem az impregnálás optimális időtartamának.

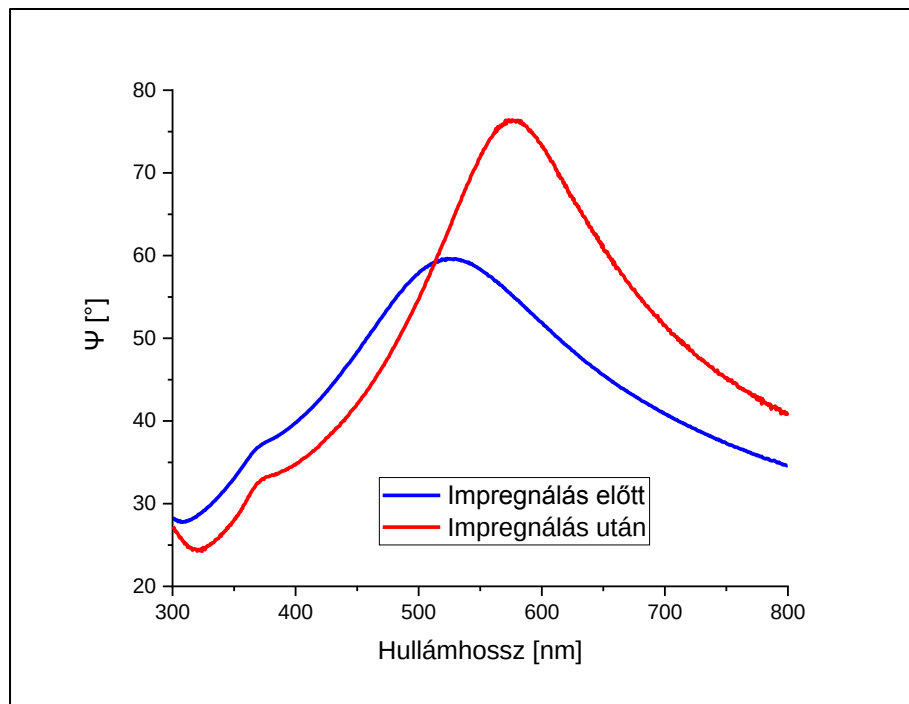
6. táblázat: Szilikabevonat CTAB vizes oldatával történő impregnálása során felvett törésmutató-idő adatsorra illesztett görbe paraméterei

Paraméter	Értéke [-]
n_0	1,4083
n_{inf}	1,4537
K	2,23

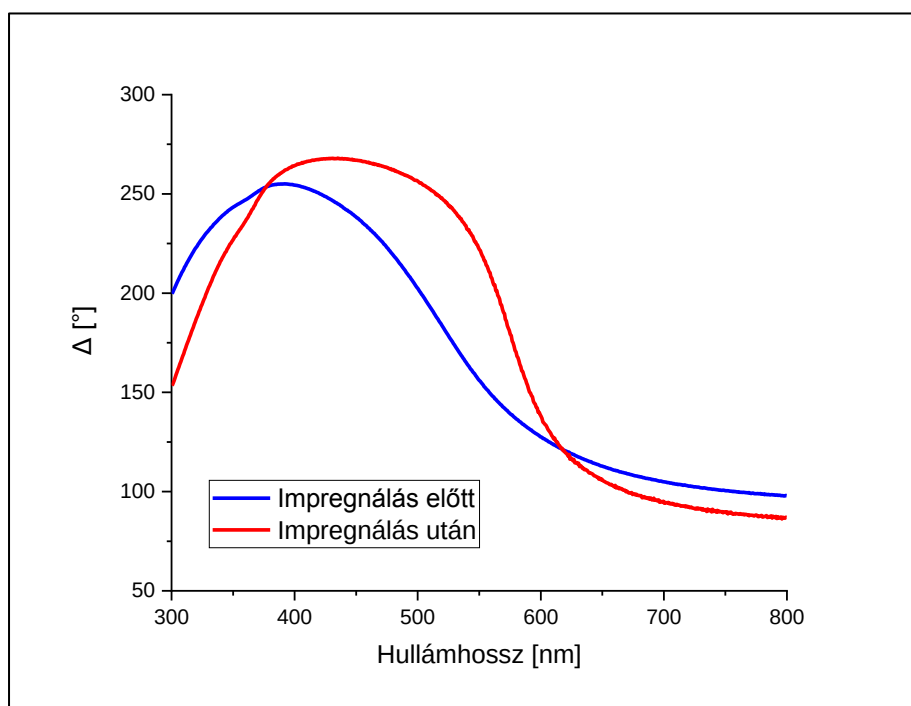
5.3 Pórusrendszer feltöltése

5.3.1 Spektroszkópiai ellipszometriás vizsgálatok

A 10 g/l-es CTAB-oldattal impregnált, szilíciumhordozón kialakított pórusos szilikabevonatok Ψ és Δ spektrumait a 11. és 12. ábrán mutatom be. Látható, hogy a kezeletlen vékonyrétegekéhez képest mindkét spektrum eltolódik, ami arra utal, hogy megváltoztak a bevonatok optikai tulajdonságai, a pórusokat a levegőtől eltérő törésmutatójú anyag tölti ki.



11. ábra - Szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonat Ψ spektrumának változása az inhibitorral történő impregnálás hatására



12. ábra - Szilíciumlemezen kialakított pórusos szilikabevonat Δ spektrumának változása az inhibitorral történő impregnálás hatására

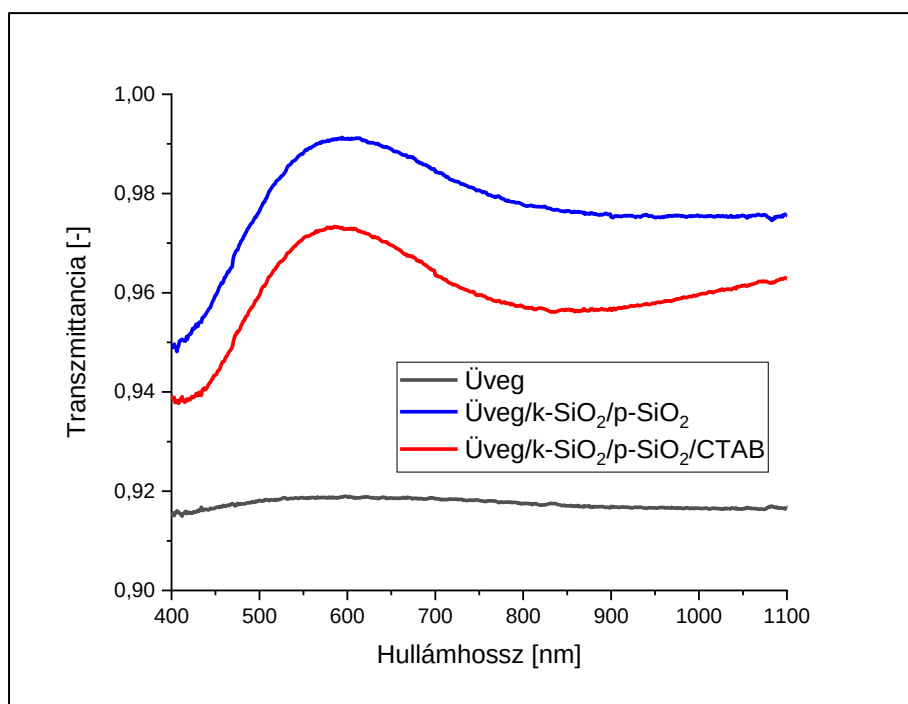
Az optikai modellillesztésből megkaptam az impregnált bevonatok törésmutatóit, amelyből a Lorentz-Lorenz összefüggéssel meghatároztam a CTAB térfogattörtjét a teljes bevonatra nézve, illetve a pórusokban. Az eredményeket a 7. táblázatban összesítem.

7. táblázat: Szilíciumlemezen kialakított, CTAB-val impregnált pórusos szilikabevonatok paraméterei spektroszkópai ellipszometriával

$p\text{-SiO}_2$ törésmutatója [-]	$1,286 \pm 0,0055$
$p\text{-SiO}_2/\text{CTAB}$ törésmutatója [-]	$1,3834 \pm 0,0069$
CTAB térfogatszázaléka teljes bevonatban [%]	29 ± 2
CTAB térfogatszázaléka pórusokban [%]	68 ± 3

5.3.2 UV-látható spektroszkópiás vizsgálatok

Az impregnálást elvégeztem üveghordozón kialakított bevonatokon is, az ennek hatására bekövetkező transzmittancia-változást a 13. ábrán mutatom be.



13. ábra - Üveghordozón kialakított pórusos szilikabevonat transzmittancia-spektrumának változása az inhibitorral történő impregnálás hatására

A bevonat transzmittanciája láthatóan lecsökken a teljes vizsgált hullámhossz-tartományban, amely ugyancsak arra utal, hogy a pórusokban lévő levegő egy része lecserélődött egy annál nagyobb törésmutatójú anyagra. A spektrumokra elvégezve az optikai modell illesztését, megkaptam a bevonatok effektív törésmutatóját. Ez alapján, a kiindulási porozitás ismeretében kiszámoltam a Lorentz-Lorenz összefüggéssel a CTAB térfogattörtjét a teljes bevonatban és a pórusokban. Az eredményeket a 8. táblázat tartalmazza.

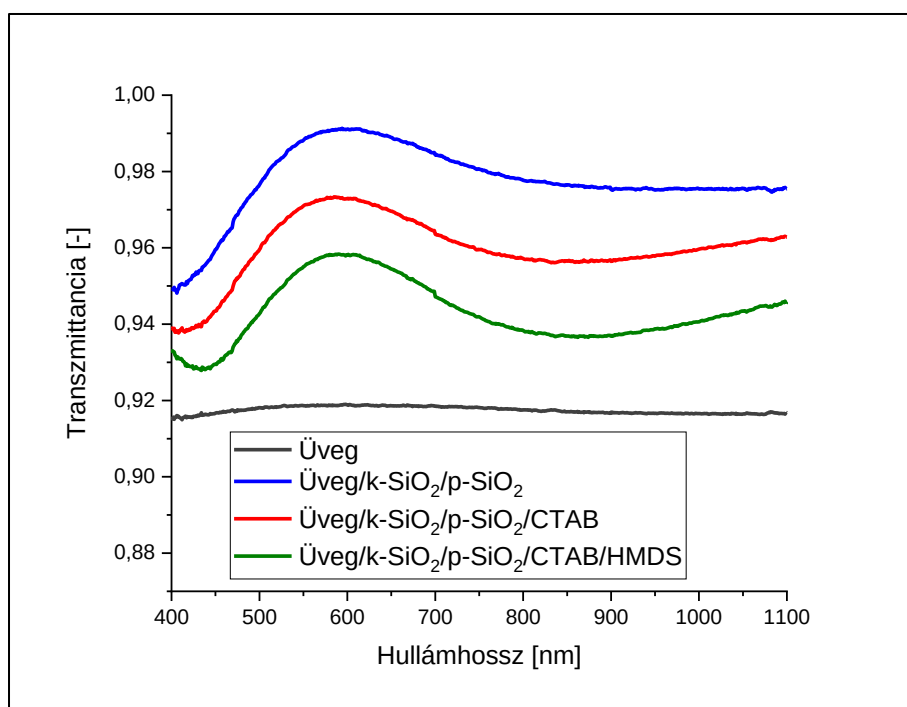
8. táblázat: Üveghordozón kialakított, CTAB-val impregnált pórusos szilikabevonatok paraméterei UV-látható spektroszkópiával meghatározva

$p\text{-SiO}_2$ törésmutatója [-]	$1,2270 \pm 0,0342$
$p\text{-SiO}_2/\text{CTAB}$ törésmutatója [-]	$1,3590 \pm 0,0274$
CTAB térfogatszázaléka teljes bevonatban [%]	29 ± 3
CTAB térfogatszázaléka pórusokban [%]	63 ± 4

Az ellipszometriás mérés eredményeivel összehasonlítva a 8. táblázat adatait látható, hogy az impregnálás viszonylag jól reprodukálható művelet, még különböző hordozókon kialakított bevonatok esetében is. Az eredmények alapján a pórustérfogatnak akár 60-70%-a is feltölthető. Ennek oka elsősorban a pozitív töltésű trimetil-ammónium fejcsoportok és a negatív töltésű pórusfalak közti elektromos vonzó kölcsönhatás. Szerepet játszhat továbbá a szűk pórusokban kikényszerített micellaképződés is. A felhalmozott mennyiséget valószínűleg befolyásolja az impregnálás után alkalmazott öblítés is. A mintákat a CTAB-oldatból történő kiemelést követően vízzel le kell öblíteni, ellenkező esetben a rajtuk maradó oldat hatóanyag-tartalmának kiválását tapasztaltam a felületen, ami előnytelen mind a későbbi szililezés, mind a spektroszkópiai vizsgálatokra nézve. Az öblítés miatt hatóanyag egy része kioldódhat a pórusokból, így az adszorpciós lépés során felhalmozott mennyiségnek kisebb százaléka marad ténylegesen a bevonatban hatóanyagként.

5.4 Szililezés

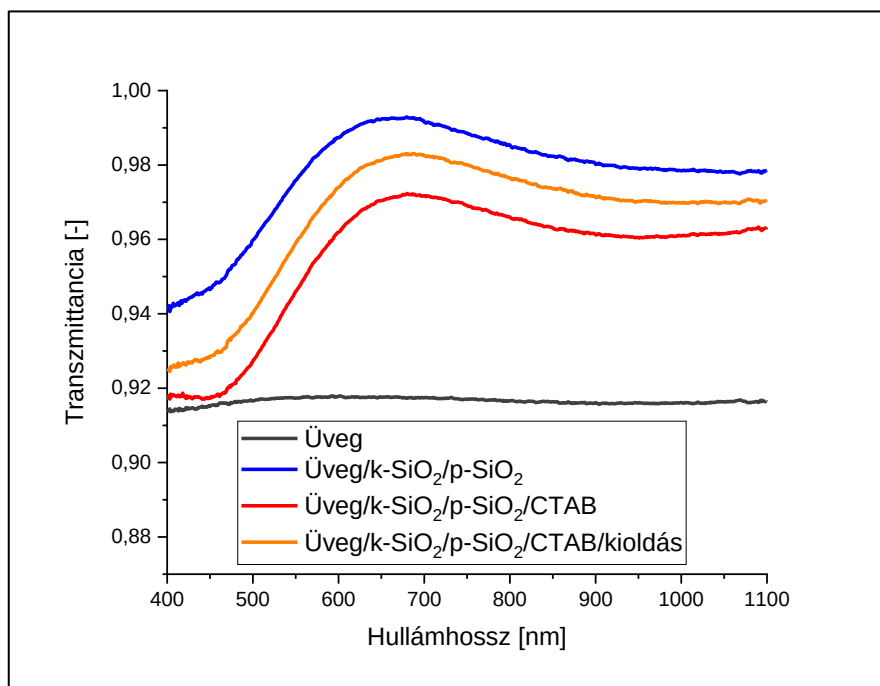
A szililezést követően újra felvettem az impregnált bevonat transzmittancia-spektrumát, mely a 14. ábrán látható. A kezelés hatására az impregnált bevonat fényáteresztése tovább csökkent, kb. 1%-kal. A változást valószínűleg a felületen kialakuló trimetil-szilil csoportok alkotta monoréteg okozza, de előfordulhat, hogy a szililező ágens vagy a reakció mellékterméke részben megkötődik a pórusok CTAB által kitöltetlen részében, tovább növelve a törésmutatót és csökkentve a fényáteresztést.



14. ábra - Üvegen kialakított kétrétegű, impregnált, majd szililezett szilikabevonatok transzmittancia-spektrumai

5.5 Kioldódási vizsgálat

A CTAB-val impregnált (de még szililezéssel nem lezárt) bevonatokon kioldódási próbát végeztem, hogy megtudjam, vizes közegben hogyan viselkedik a pórusokban megkötött inhibitor. A 30 perces vizsgálat előtt, illetve után felvett transzmittancia-spektrumok a 15. ábrán láthatóak.



15. ábra - Üveghordozón kialakított, impregnált pórusos szilikabevonat transzmittancia-spektrumának változása a kioldódási vizsgálat hatására

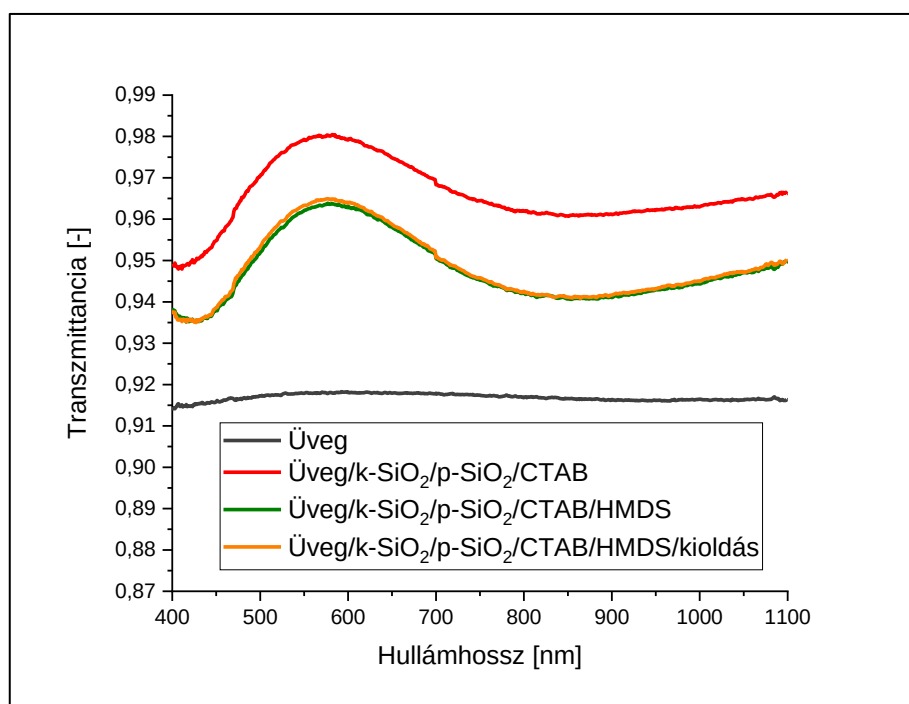
A transzmittancia-spektrumokban szemmel látható változás következett be, a megnövekedett fényáteresztés arra utal, hogy a pórusokban felhalmozott anyag egy része eltávozott, a kisebb törésmutatójú levegő nagyobb hányadát teszi ki a pórustérfogatnak. Optikai illesztéssel és a Lorentz-Lorenz összefüggéssel meghatároztam a bevonatok kioldódás előtti és utáni törésmutatóját és CTAB-tartalmát, ezeket a 9. táblázatban összesítem.

9. táblázat: Üveghordozón kialakított, impregnált pórusos szilikabevonatok törésmutatójának és térfogati kitöltésének változása a kioldódási vizsgálat hatására

	Kioldódás előtt	Kioldódás után	Eltérés [%]
Törésmutató [-]	$1,3590 \pm 0,0274$	$1,3172 \pm 0,0330$	3,2
CTAB térfogatszázaléka pórusokban [%]	63 ± 4	43 ± 3	32,7

A felhalmozott inhibitornak kb. 30%-a oldódott ki a vizsgálat időtartama alatt. Ez hosszabb idő alatt, illetve folyamatosan cserélődő vagy áramló közeg esetében valószínűleg a teljes anyagmennyiség deszorpcióját jelenti, így alkalmatlanná teszi a lezáratlan pórusokkal rendelkező bevonatot a korrózió elleni védelemre.

A vizsgálatot elvégeztem szililezett bevonatokon is, ezek esetében a spektrumok változását az 16. ábra, míg a törésmutatókét a 10. táblázat mutatja be.



16. ábra - Üveghordozón kialakított, impregnált és szililezett pórusos szilikabevonatok transzmittancia-spektrumának változása a kioldódási vizsgálat hatására

10. táblázat: Üveghordozón kialakított impregnált és szililezett pórusos szilikabevonatok törésmutatójának változása a kioldódási vizsgálat hatására

	Kioldódás előtt	Kioldódás után	Eltérés [%]
Törésmutató [-]	$1,4043 \pm 0,00782$	$1,4015 \pm 0,0094$	0,19

A vizsgálat előtti és utáni spektrumok gyakorlatilag fedik egymást, a belőlük meghatározott törésmutatók között pedig csak minimális eltérés van. Ez alapján feltételezhető, hogy a szililezés megfelelően lezárja a pórusokat, meggátolva ezzel az inhibitor kioldódását még hosszabb idejű áztatás során is. Korrózióvédelmi szempontból elengedhetetlen a bevonat időtállósága, ezért mindenképp a szililezett rendszert érdemes alkalmazni védőréteggént.

5.6 Vízperemszög-mérések

5.6.1 Statikus peremszögek

A 10 µl-es vízcseppek felépítése után lement haladó, illetve az 5 µl leszívását követően mért hátráló peremszögek értékeit a 11. táblázatban összegzem. A peremszöghiszterézist az adott cseppre mért haladó és hátráló peremszögek különbségeként határoztam meg.

11. táblázat: Különböző rendszereken mért haladó és hátráló vízperemszögek, illetve peremszöghiszterézis-értékek

Rendszer	Haladó peremszög [°]	Hátráló peremszög [°]	Peremszöghiszterézis [°]
<i>p</i> -SiO ₂	20 ± 3	-	~20
<i>p</i> -SiO ₂ /CTAB	42 ± 2	-	-
<i>p</i> -SiO ₂ /HMDS	91 ± 1	88 ± 2	3 ± 2
<i>p</i> -SiO ₂ /CTAB/HMDS	93 ± 1	91 ± 1	2 ± 1

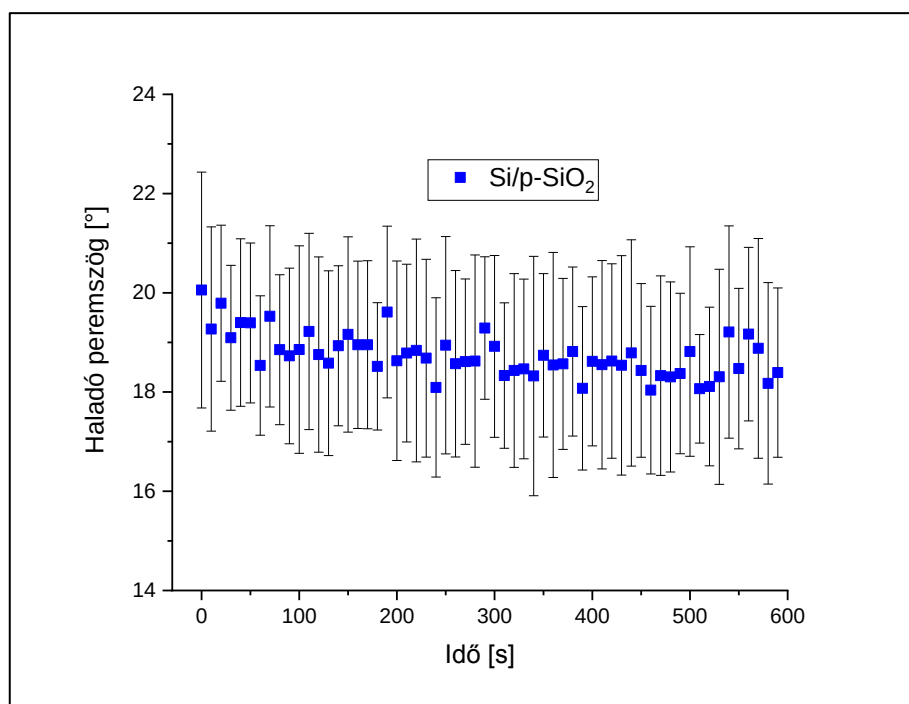
A kezeletlen pórusos bevonat kicsi, 20° körüli haladó peremszöget mutat, az 5 µl leszívását követő peremszög túl kicsi volt ahhoz, hogy a szoftver ellipszist illesszen rá, ezért nem tudtam meghatározni a hátráló peremszög, illetve a hiszterézis pontos értékét. Az kicsi peremszög a bevonat jó nedvesíthetőségére utal, melyet a szilika felületén található poláris szilanolcsoportok okoznak.

A CTAB-val impregnált rendszer haladó peremszöge jelentősen megnőtt a kezeletlen bevonathoz képest. Ennek lehetséges oka, hogy az impregnálás során az inhibitor nem csak a pórusokban, de a bevonat felületén is adszorbeálódik, és orientációja következtében (apoláris láncával a víz felé) kismértékben hidrofobizálja a bevonat felületét, megnövelve a vízperemszögek értékét. A felépített csepp peremszöge időben jelentős változást mutatott (l. 5.6.2. pont), ami miatt nem határoztam meg a hátráló peremszög és a hiszterézis értékét

A szililezett, valamint az impregnált és szililezett bevonatok a 11. táblázatban láthatóan egyaránt 90° körüli vízperemszögeket és kicsi, néhány fokos hiszterézist mutattak, tehát ezek a rendszerek hidrofób és vízlepergető tulajdonsággal rendelkeznek. Ez kifejezetten előnyös korrózió elleni bevonatoknál, mivel a felületre kerülő vízcseppek könnyedén legurulnak róla, csökkentve a korróziós folyamatok kialakulásának esélyét. Továbbá látható, hogy nincs számottevő eltérés a két rendszer adatai között, ezért a rendszer impregnálásának feltételezhetően nincs hatása a későbbi szililezhetőségre.

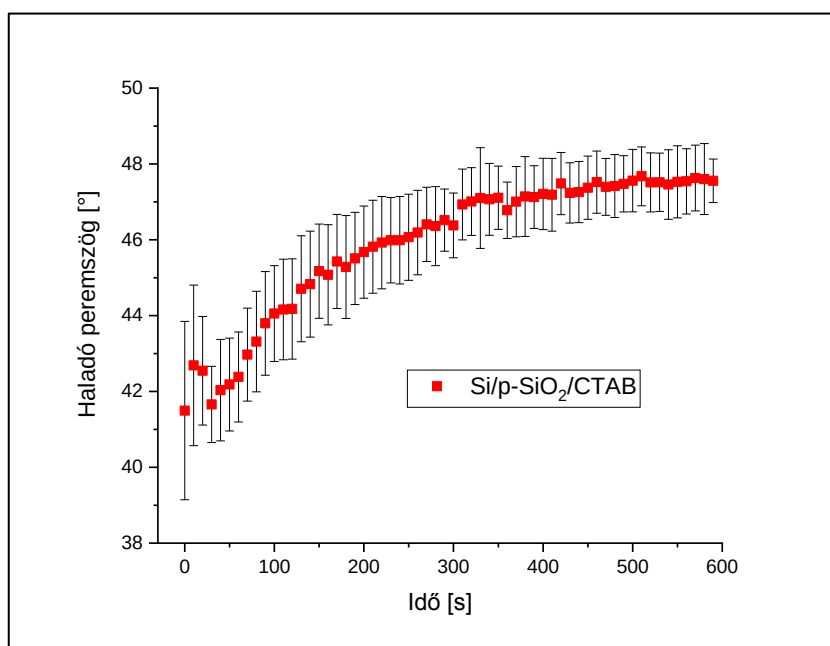
5.6.2 Peremszögek időbeli változása

A vízperemszögek haladó értékének változását az idő függvényében a kezeletlen pórusos szilikabevonaton a 17. ábra mutatja be. Az értékek csökkenő tendenciát mutatnak és a 10 perces mérés alatt kb. 2° -ot változnak. A jelenség magyarázata nem a bevonat polaritásának változása, hanem valószínűleg a vízcsepp folyamatos párolgása a nem 100%-os relatív páratartalmú mérőcellában, melynek következtében a csepp fokozatosan összehúzódik. A viszonylag nagy szórást az okozza, hogy kis peremszögek mellett a szoftver nagy bizonytalansággal tud csak ellipszist illeszteni a cseppkontúrra.



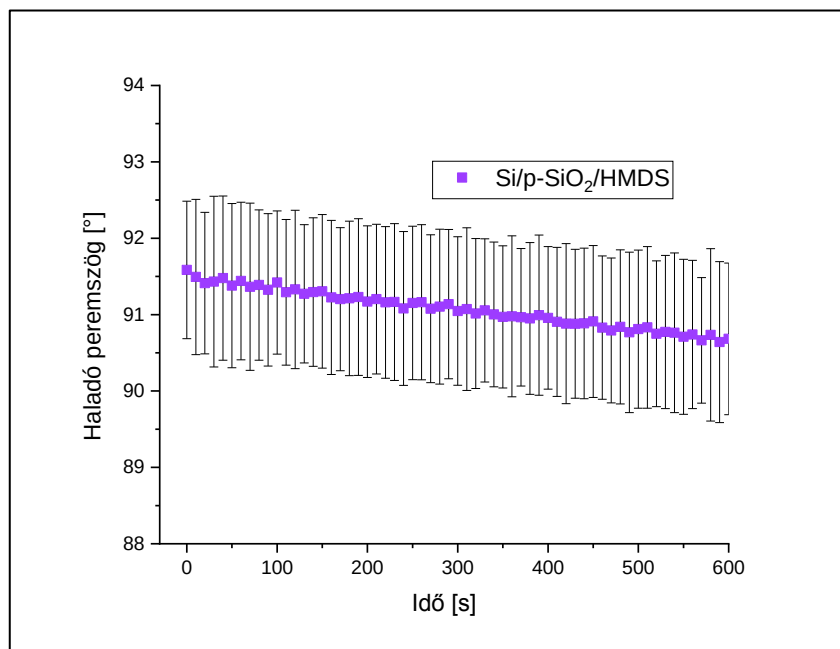
17. ábra - Haladó vízperemszög időbeli változása pórusos szilikabevonaton

A korróziós inhibitorral impregnált pórusos szilikabevonatokon mérhető haladó peremszög időbeli változása a 18. ábrán látható. A mérési adatpontok által kirajzolt görbe telítésbe hajlik, ami arra utal, hogy adszorpciós egyensúlyba jut a rendszer. Valószínűsíthetően a vízcsepp jelenléte miatt a hatóanyag kioldódik a le nem zárt pórusokból és feldúsul a szilárd-folyadék határfelületen. Ahogy a statikus peremszögek értékénél említettem, ez azzal jár, hogy a kationos fejcsoportok ionos kölcsönhatás révén a negatív felületi töltésekkel rendelkező szilika felé orientálódnak, így az alifás láncok apoláris molekularéteget képeznek a vízcsepp irányában. Feltehetően ilyen koncentrációk esetében a szilárd-folyadék határfelületen történő adszorpció kedvezményezettebb, mint a folyadék-gáz határfelületen történő adszorpció, így a folyamat eredője a peremszög növekedése lesz.



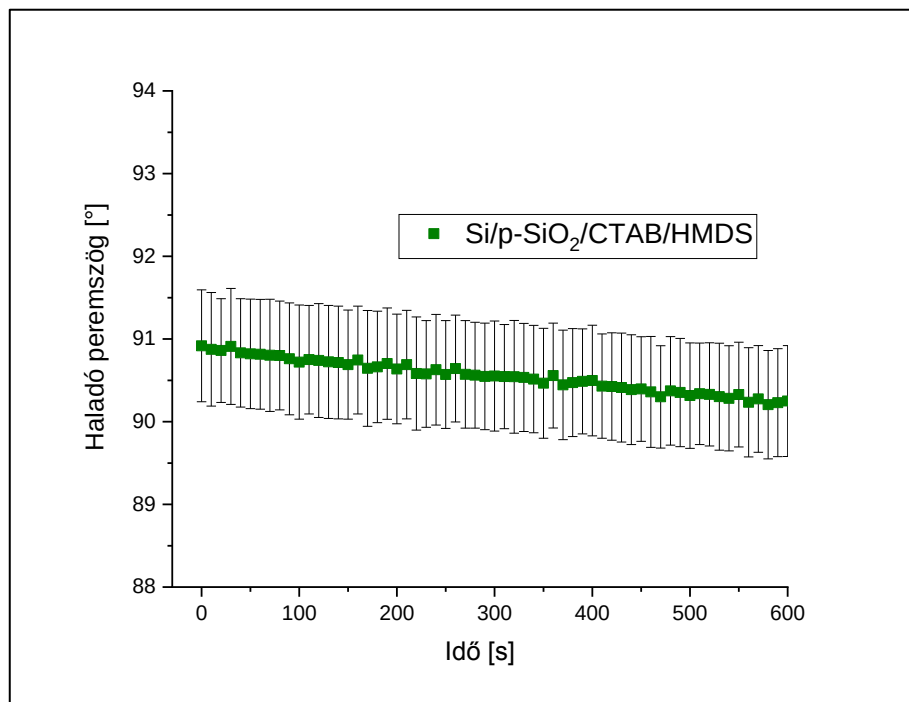
18. ábra - Haladó vízperemszög időbeli változása impregnált pórusos szilikabevonat

A HMDS-sel szililezett bevonat esetében a peremszög értéke lassan és gyakorlatilag lineárisan csökken az időben, 10 perc alatt kb. 1° -ot, ahogy a 19. ábrán látható. A jelenség magyarázata ebben az esetben is a folyadéksepp párolgása lehet, a bevonat felületi tulajdonságai gyakorlatilag elhanyagolható mértékben változnak.



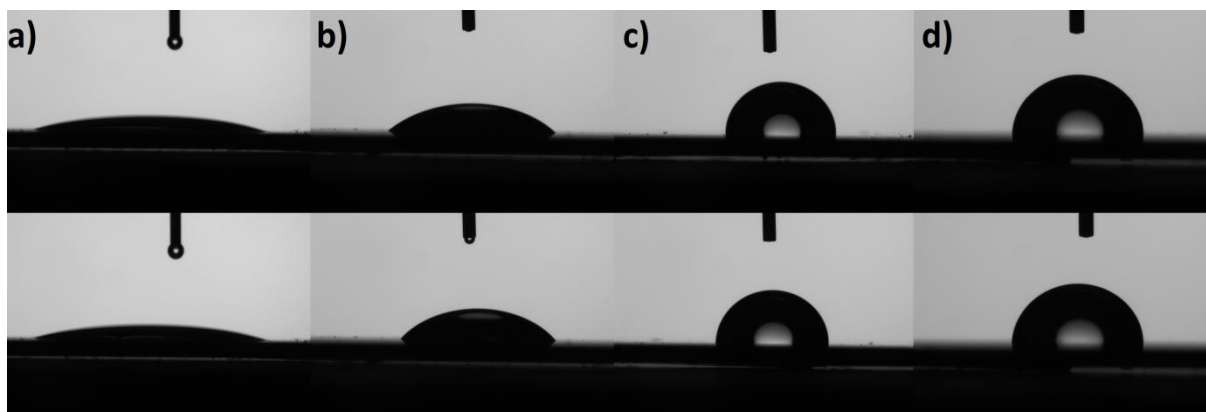
19. ábra - Haladó vízperemszög időbeli változása szililezett pórusos szilikabevonaton

A CTAB-val impregnált, majd szililezett bevonat peremszögének időbeli változását a 20. ábrán mutatom be. A görbe lefutása gyakorlatilag megegyezik a csak HMDS-sel kezelt bevonatéval, tehát a változás egyedüli okozója a vízcsepp párolgása, a két rendszer felületi tulajdonságai azonosak. Ez bizonyítja, hogy a szililezés megfelelően lezárta a pórusokat, a hatóanyag nem képes kioldódni belőlük és az 18. ábrához hasonló, telítésbe hajló görbét eredményezni határfelületi feldúsulása révén.



20. ábra - Haladó vízperemszög időbeli változása CTAB-val impregnált, majd szililezett pórusos szilikabevonaton

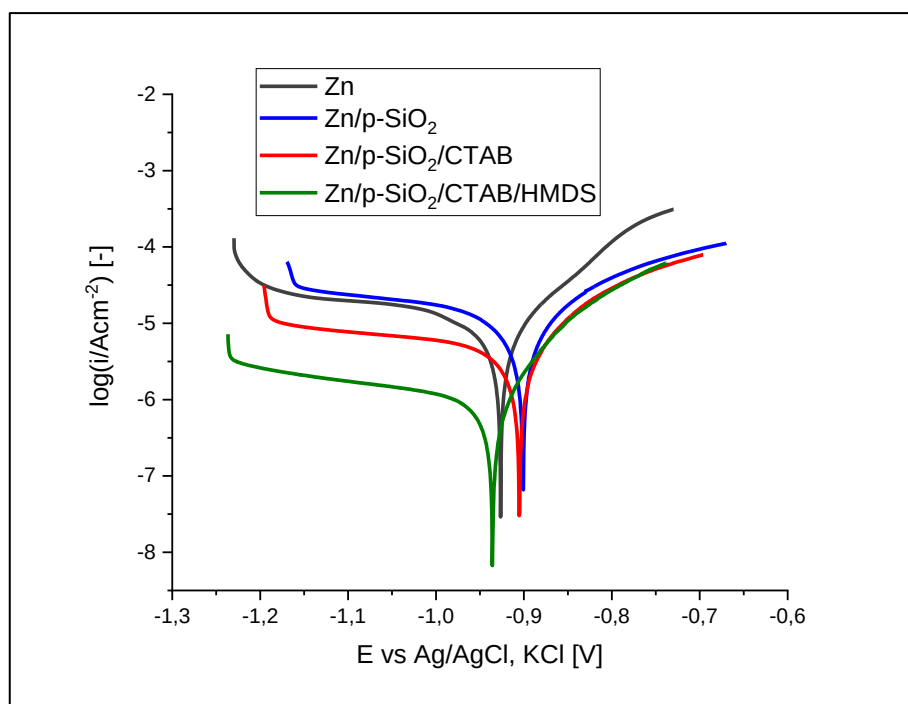
A vizsgálatok során felépített cseppek kiindulási és végső állapotáról a 21. ábrán mellékelek egy-egy felvételt.



21. ábra - Vízcseppekről készült felvételek a csepp felépítésekor (felül) és 10 perc elteltével (alul): kezeletlen (a), impregnált (b), szililezett (c), valamint impregnált és szililezett (d) rendszeren

5.7 Elektrokémiai vizsgálatok

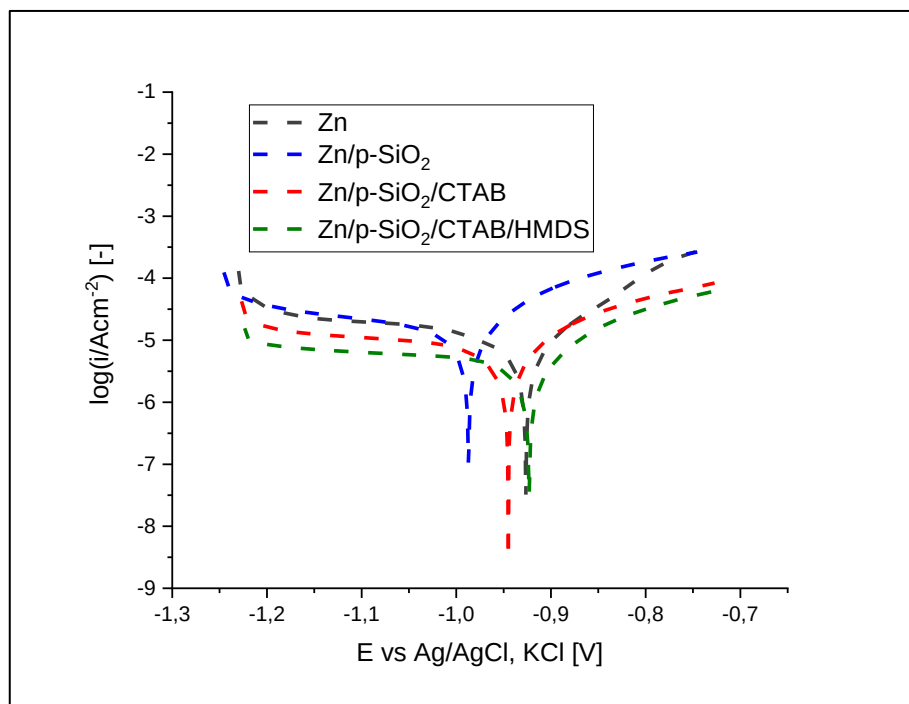
A polarizációs mérésekből meghatározott áramsűrűség-feszültség adatsorokat ábrázolva megkaptam az egyes rendszerek Tafel-diagramjait. Ezeket a 22. ábrán mutatom be.



22. ábra - Referenciaként szolgáló cinklemez, pórusos szilikabevonat, impregnált bevonat, valamint impregnált és szililezett bevonat Tafel-diagramja

A görbék alapján általánosságban elmondható, hogy mindegyik rendszer diagramja kisebb áramsűrűségek irányába tolódik el a cinklemezéhez képest, ez valamekkora korrózió elleni védőhatásról árulkodik.

A 23. ábrán szaggatott vonalakkal jelzett megkarcolt bevonatok görbéi viszont nagyobb áramsűrűségek felé tolódnak el az érintetlenekéhez képest, tehát a karcolás mindegyik esetben ront a védőhatáson.



23. ábra - Referenciaként szolgáló cinklemez, pórusos szilikabevonat, impregnált bevonat, valamint impregnált és szililezett bevonat Tafel-diagramjai megkarcolt állapotban

12. táblázat: Különböző rendszerekre mért egyensúlyi potenciálok és korróziós áramsűrűségek, valamint a belőlük számolt inhibíciós effektus

Rendszer	$E_{\text{kor}} \text{ vs Ag/AgCl, KCl}$ [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	IE [%]
Cinkhordozó	-925	13,5	0,0
Zn/p-SiO ₂ /karcolás	-987	13,3	1,4
Zn/p-SiO ₂	-900	12,6	6,5
Zn/p-SiO ₂ /CTAB/karcolás	-945	7,5	44,3
Zn/p-SiO ₂ /CTAB	-905	4,7	65,0
Zn/p-SiO ₂ /CTAB/HMDS/karcolás	-922	4,6	65,6
Zn/p-SiO ₂ /CTAB/HMDS	-935	1,0	92,6

A Tafel-diagramok katódos és anódos ágának lineáris tartományára egyeneseket illesztettem, melyek metszéspontja kijelöli a rendszerre jellemző egyensúlyi potenciált és korróziós áramsűrűséget. Utóbbiakból kiszámoltam az összes rendszer korrózió elleni hatékonyságát a bevonat nélküli cinklemezre vonatkoztatva (*inhibition efficiency*, IE). Az adatokat a 12. táblázat tartalmazza

A táblázat adataiból látható, hogy a kezeletlen pórusos szilikabevonat elhanyagolható mértékű védelmet nyújt a szubsztrátumnak. Ennek oka az, hogy a vékonyréteg a porozitása következtében átjárható az elektrolit számára, a korróziós folyamatok továbbra is le tudnak játszódni a cink felületén. A bevonatot megkarcolva a védőhatás tovább romlik, feltehetően az oldattal érintkező szabad fémfelület nagyságának megnövekedése miatt.

A CTAB-val impregnált rendszer esetében jelentősebben nő a védőhatás mértéke. A korábban végzett vizsgálatok alapján a hatóanyag részben kioldódik az oldat tömbfázisába, de valószínűleg elegendő mennyiségben marad a pórusrendszerben és a fémfelület környezetében ahhoz, hogy lokális védőhatást fejtsen ki. A bevonat megkarcolása ebben az esetben is növeli a korróziós áramsűrűséget, de értéke nem éri el az CTAB-t nem tartalmazó bevonatét. Valószínűsíthető, hogy a karcolás helyén kialakul egy lokális adszorpciós réteg a felszínre kerülő cink felületén, ami részben gátolja a korróziós folyamatokat.

Ahogy a 22. ábrán is megfigyelhető, az impregnált és szililezett rendszer Tafel-görbéje tolódik el legnagyobb mértékben a kisebb áramsűrűségek felé a cinkéhez képest. Itt nagyságrendbeli csökkenés figyelhető meg a meghatározott korróziós áramsűrűségben, tehát a rendszer viszonylag jelentős korrózió elleni védőhatást fejt ki. A szililezés hatása valószínűleg kettős. A hidrofób felületi tulajdonság lecsökkenti a bevonat és az vizes közegű elektrolit közti kontaktust, gátolva ezzel a korróziós folyamatok

kialakulását. Másrészt, ahogy a kioldódási- és peremszögmérési vizsgálatok is bebizonyították, a szililezés mintegy kapszulázza az inhibitort a pórusokban, megakadályozva a kioldódását vizes közegben. Ezek alapján a szililezés elengedhetetlen feltétele a bevonatok gyakorlati alkalmazhatóságának: a felületre pl. vízcseppek formájában kerülő korrozív közeg a víztaszító tulajdonság következtében könnyedén legördül a védendő szubsztrátumról. A megkarcolt rendszer korrózió elleni védőhatása ebben az esetben is lecsökkent, nagyjából a szililezés nélküli, CTAB-val impregnált bevonatéval egyezik meg. Ez alapján a megkarcolt rendszer nem rendelkezik a kívánt mértékű öngyógyító tulajdonsággal, nem képes a korróziós áramsűrűség nagyságrendi csökkentésére mechanikai sérülését követően. Ennek ellenére a karcolt bevonat biztosította védelem biztató jel arra, hogy a szililezett szilikabevonatok megfelelő kiindulási pontként szolgálhatnak további öngyógyító bevonatok fejlesztése esetében.

6. Összefoglalás

Kutatómunkám célkitűzése olyan pórusos, amorf szilícium-dioxid (szilika) alapú nanobevonatok fejlesztése volt, amelyek potenciálisan öngyógyító hatással rendelkeznek. Munkám során ezen bevonatok szerkezetét, pórusrendszerének kationos tenziddel, cetil-trimetil-ammonium-bromiddal (CTAB) való feltöltését, nedvesíthetőségi tulajdonságait, valamint korrózió elleni védőhatását vizsgáltam. A bevonatokat a különböző vizsgálati módszereknek megfelelően háromféle hordozón (üveg, szilícium és cink) alakítottam ki.

Az üveghordozóra felvitt vékonyréteg tulajdonságait UV-látható spektroszkópiával jellemeztem, az így kapott eredményeket összehasonlítottam a szilíciumhordozón kialakított minták spektroszkópiai ellipszometriával meghatározott paramétereivel. Mindkét hordozón körülbelül 150 nm vastag, jellemzően mezopórusos (2,7 nm-es átlagos pórusátmérőjű) szilikabevonatot sikerült kialakítani, nagyjából 45%-os porozitással. Ellipszometriai porozimetria segítségével megállapítottam, hogy a bevonat pórusmérete alkalmas a CTAB felhalmozására.

In situ ellipszometriás vizsgálattal tanulmányoztam a kationos tenzid időbeli adszorpcióját a pórusrendszer vizes közegű impregnálása során és megállapítottam, hogy 10 perc után eléri maximális értékét: a pórustér fogat mintegy 65-70%-át tölti ki a CTAB.

A mintákat hexametildiszilazán gőzterében kezeltem, hogy lezárjam az tenzidet tartalmazó pórusokat és hidrofobizáljam a bevonatok felületét. Kioldódási próbát végeztem szililezés előtti és utáni mintákon, melyekből megállapítottam, hogy előbbiek esetében vizes közegben kioldódik a CTAB jelentős része, míg utóbbiaknál a szililezés sikeresen meggátolja ezt.

Nedvesedési vizsgálattal információt szereztem a minták felületi tulajdonságairól. Az ülőcsepp módszerrel meghatározott 90° körüli haladó- és hátráló vízperemszög, valamint a néhány fokos peremszöghiszterézis alapján kijelenthető, hogy a szililezett bevonatok hidrofób és vízlepergető tulajdonsággal rendelkeznek. Vizsgáltam a peremszögek időbeli változását is. Megállapítottam, hogy a szililezett felületek nedvesedési stabilitása megfelelő, a szililezés tehát csapdázza a hatóanyagot a pórusrendszerben.

A cinkhordozón előállított bevonatokon elektrokémiai polarizációs méréseket végeztem. Az eredményül kapott Tafel-diagramokból meghatároztam az egyes rendszerekre jellemző korróziós áramsűrűség értékét. A kezeletlen pórusos vékonyréteg jelenléte nem okozott jelentős változást a szubsztrátumhoz képest. A CTAB-val impregnált bevonat ehhez képest kb. 60%-kal csökkentette a korróziós áramsűrűséget, tehát kijelenthető, hogy a pórusokban felhalmozott CTAB-molekulák védőhatást fejtenek ki. Az impregnált, majd szililezett réteg jelentős mértékben, egy nagyságrenddel

csökkentette a korróziós áramsűrűséget, amiben fontos szerepe lehet a víztaszító felületi tulajdonságnak. A vizsgálatokat elvégeztem megkarcolt bevonatokon is, melynek hatására minden esetben romlott a korrózió elleni védelem, tehát a vizsgálati modell jó kiinduló pont a munka továbbfejlesztéséhez.

Célom további kutatómunka végzése öngyógyító korrózióvédelmi bevonatok fejlesztésére irányulóan, felhasználva az eddigi eredményeket és tapasztalatokat. A munka keretében bemutatott pórusos szilikaréteg megfelelő hordozónak bizonyult a CTAB elraktározására, de tervezem összehasonlító mérések elvégzését különböző pórusképző anyagokkal előállított és különböző eljárással (pl. plazmakezeléssel) kondicionált bevonatokon is. Vizsgálni szándékozom a bevonatok időtállóságát a felületi tulajdonságok változásának hosszabb idejű nyomon követésével, valamint hosszabb időtartamú korróziós mérésekkel. Terveim között szerepel további korróziós inhibitorok és szubsztrátumok alkalmazhatóságának vizsgálata, hogy számos különböző fémen alkalmazható rendszereket fejlesszek.

7. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hórvölgyi Zoltánnak, aki lehetőséget biztosított kutatómunkám végzésére a Kolloidkémia csoportnál, és akihez mindig bizalommal fordulhattam eredményeim megvitatásáért. Köszönöm a rengeteg szakmai segítséget és a pozitív, támogató hozzáállását.

Köszönettel tartozom konzulensemnek, Márton Péternek, aki fáradhatatlanul segített a laboratóriumi munka során felmerülő kérdések és problémák megoldásában.

Köszönet illeti külső konzulensemnek, Dr. Fodor Bálintot, aki nagy segítséget nyújtott az ellipszometriás mérés technika elsajátításában, valamint a kapott eredmények értékelésében és interpretálásában. Köszönöm továbbá Dr. Basa Péternek és a Semilab Zrt. Ellipszometria csoportjának, hogy lehetőséget biztosítottak az ellipszometriás mérések elvégzésére.

Köszönöm Dr. Kovács Dorinának, a BME Gépészmérnöki Kar Anyagtudomány és Technológia Tanszék munkatársának az elektrokémiai vizsgálatokban nyújtott segítséget.

A kutatáshoz hozzájárult a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-128266 számú (OTKA) pályázata. A kutatómunka az ITM NKFIA által nyújtott TKP2020 IKA támogatásból, az NKFIH által kibocsátott támogatói okirat alapján (projekt azonosító: TKP2020 IES, BME-IE-NAT); valamint a BME-EGA-02 és BME-NVA-02 számú projektek részeként az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatással, a TKP2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

8. Irodalomjegyzék

[1] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th Edition (2008)

[2] Gerhardus H. Koch, Michiel P. H. Brongers , Neil G. Thompson, Y. Paul Virmani , and J. H. Payer , Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States , Supplement to Materials Performance , July 2002, Report No. FHWA - RD - 01 - 156, Federal Highway Administration, McLean, VA, 2002 .

[3]Fan Zhang, Pengfei Ju, Mengqiu Pan, Dawei Zhang, Yao Huang, Guoliang Li, Xiaogang Li: Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review (Corrosion Science 144 (2018) 74–88)

[4] Brian T. Michal, Colin A. Jaye, Emily J. Spencer, and Stuart J. Rowan: Inherently Photohealable and Thermal Shape-Memory Polydisulfide Networks (CS Macro Lett. 2013, 2, 8, 694–699)

[5] Qiao Tian, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Yan Chao Yuan: Synthesis and characterization of epoxy with improved thermal remendability based on Diels-Alder reaction

[6] Pingjing Mo, Ziyue Hu, Zijie Mo, Xiang Chen, Jian Yu, Mohamed S. Selim, Rong Sun, Jianbin Xu, Xiaoliang Zeng, and Zhifeng Hao: Fast Self-Healing and Self-Cleaning Anticorrosion Coating Based on Dynamic Reversible Imine and Multiple Hydrogen Bonds (ACS Appl. Polym. Mater. 2022, 4, 4709–4718)

[7] Tong Liu, Lingwei Ma, Xin Wang, Jinke Wang, Hongchang Qian, Dawei Zhang, Xiaogang Li:Self-healing corrosion protective coatings based on micro/nanocarriers: A review (Corrosion Communications 1 (2021) 18–25)

[8] Brown, Eric N., et al. "In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene." Journal of microencapsulation 20.6 (2003): 719-730.

[9] Christos Zotiadis, Ioannis Patrikalos, Vasileia Loukaidou, Dimitrios M. Korres, Antonis Karantonis, Stamatina Vouyiouka: Self-healing coatings based on poly(urea-formaldehyde) microcapsules: In situ polymerization, capsule properties and application (Progress in Organic Coatings 161 (2021) 106475)

[10] Hamed Abdipour, Mostafa Rezaei, Farhang Abbasi: Synthesis and characterization of high durable linseed oil-urea formaldehyde micro/nanocapsules and their self-healing behaviour in epoxy coating

[11] Borisova, Dimitriya, Helmuth Möhwal, and Dmitry G. Shchukin. "Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection." ACS nano 5.3 (2011): 1939-1946.

[12] Zea, C., Alcántara, J., Barranco-García, R., Morcillo, M., & De la Fuente, D. (2018). Synthesis and characterization of hollow mesoporous silica nanoparticles for smart corrosion protection. Nanomaterials, 8(7), 478.

[13] Liu, Q., Wang, X., Yu, B., Zhou, F., & Xue, Q. (2012). Self-healing surface hydrophobicity by consecutive release of hydrophobic molecules from mesoporous silica. Langmuir, 28(13), 5845-5849.

[14] Recloux, I., Mouanga, M., Druart, M. E., & Olivier, M. G. (2015). Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. Applied Surface Science, 346, 124-133.

[15] Szabó, G., Albert, E., Both, J., Kócs, L., Sáfrán, G., Szöke, A., ... & Mureşan, L. M. (2019). Influence of embedded inhibitors on the corrosion resistance of zinc coated with mesoporous silica layers. Surfaces and Interfaces, 15, 216-223.

[16] Lamaka, S. V., Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Serra, R., Poznyak, S. K., & Ferreira, M. G. S. (2007). Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. Progress in organic coatings, 58(2-3), 127-135.

[17] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.

- [18] Innocenzi, P., & Malfatti, L. (2013). Mesoporous thin films: properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 4198-4216.
- [19] Silberzan, P., Leger, L., Ausserre, D., & Benattar, J. J. (1991). Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7(8), 1647-1651.
- [20] Gurav, A. B., Lathe, S. S., Kappenstein, C., Mukherjee, S. K., Rao, A. V., & Vhatkar, R. S. (2011). Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method. *Journal of Porous Materials*, 18(3), 361-367.
- [21] Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. J. M. H. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112
- [22] Zheng, S., & Li, J. (2010). Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54(2), 174-187.
- [23] Brinker, C. J., & Hurd, A. J. (1994). Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique III*, 4(7), 1231-1242.
- [24] Mahadik, S. A., Mahadik, D. B., Kavale, M. S., Parale, V. G., Wagh, P. B., Barshilia, H. C., ... & Rao, A. V. (2012). Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method. *Journal of sol-gel science and technology*, 63(3), 580-586.
- [25] Sahu, N., Parija, B., & Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83(4), 493-502.
- [26] Neacsu, Ionela & Nicoară, Adrian & Vasile, Otilia & Vasile, Bogdan. (2016). Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering.
- [27] Gunawidjaja, P. N., Holland, M. A., Mountjoy, G., Pickup, D. M., Newport, R. J., & Smith, M. E. (2003). The effects of different heat treatment and atmospheres on the NMR signal and structure of TiO₂-ZrO₂-SiO₂ sol-gel materials. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 23(1-2), 88-106.

- [28] Kócs, L., Tegze, B., Albert, E., Major, C., Szalai, A., Fodor, B., ... & Hórvölgyi, Z. (2021). Ammonia-vapour-induced two-layer transformation of mesoporous silica coatings on various substrates. *Vacuum*, 192, 110415.
- [29] Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., & Fan, H. (1999). Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Advanced materials*, 11(7), 579-585.
- [30] Pan, J. H., Zhao, X. S., & Lee, W. I. (2011). Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO₂-based films and their photoelectrochemical applications. *Chemical engineering journal*, 170(2-3), 363-380.
- [31] Ivanova, A., Fattakhova-Rohlfing, D., Kayaalp, B. E., Rathousky, J., & Bein, T. (2014). Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 5930-5937.
- [32] Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- [33] Tompkins, H. G., & Hilfiker, J. N. (2016). *Spectroscopic Ellipsometry. Practical Application to Thin Film Characterization*.
- [34] Motschmann, H., & Teppner, R. (2001). Ellipsometry in interface science. *Studies in interface science*, 11, 1-42.
- [35] Tiberg, F., Joesson, B., & Lindman, B. (1994). Ellipsometry studies of the self-assembly of nonionic surfactants at the silica-water interface: kinetic aspects. *Langmuir*, 10(10), 3714-3722.
- [36] Baklanov, B. M., Mogilnikov, K. P., Polovinkin, V. G., & Dultsev, F. N. (2000). Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 18(3), 1385-1391.

[37] Löbmann, P. (2017). Characterization of sol–gel thin films by ellipsometric porosimetry. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 84(1), 2-15.

[38] E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepsi, N. Ábrahám és Z. Hórvölgyi, „Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Kötet: 9, Szám: 10, Oldalszám: 920-930, 2007.

[39] Hlawacek G, Ahmad I, Smithers MA, Kooij ES. To see or not to see: imaging surfactant coated nano-particles using HIM and SEM. *Ultramicroscopy*. 2013 Dec; 135:89-94