

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

AMALIJA VUGRINČIĆ, LIDIJA LEVAČIĆ

Nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje,
pod vodstvom prof. dr. sc Lidije Ćurković i predan je na natječaj za dodjelu
Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012/2013.

POPIS OZNAKA I KRATICA

w	%	maseni udio
M_r		relativna molekularna masa
ρ	kg/L	gustoća
v	mm/min	brzina uranjanja
t	h	vrijeme
ϑ	° C	temperatura
θ	°	Braggov kut
λ	nm	valna duljina
d	Å	razmak između ravnina atoma
E_{kor}	V	korozijski potencijal
E	V	električni potencijal
I	A	jakost struje
Z	Ωcm^2	impedancija
φ	°	fazni kut
R_{el}	Ω	otpor elektrolita
R_p	Ωcm^2	polarizacijski otpor
C_{dl}	F	kapacitet dvosloja
R_{ct}	Ω	otpor prijenosu naboja
R_{Ω}	Ω	omski otpor
f	Hz	frekvencija
j	A/cm^2	gustoća struje
j_0	A/cm^2	gustoća struje izmjene
α		koeficijent prijenosa
F	C/mol	Faradayeva konstanta
z		broj elektrona
η	V	prenapon
R	J/(molK)	opća plinska konstanta
T	K	termodinamička temperatura
b_a		nagib anodnog Tafelovog pravca
b_k		nagib katodnog Tafelovog pravca
a_a		odsječak anodnog Tafelovog pravca
a_k		odsječak katodnog Tafelovog pravca
j_{kor}	A/cm^2	gustoća korozijske struje
$at.$	%	atomski udio
Z_{max}	nm	maksimalna visina elementa profila
R_a	nm	srednje aritmetičko odstupanje profila
R_q	nm	srednje kvadratno odstupanje profila
R_{max}	nm	najveća visina profila unutar referentne

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Nanostrukturirani materijali i sol-gel postupak.....	2
1.2. Osnovni pojmovi.....	5
1.3. Osnovni pojmovi o TiO_2 i ZrO_2	8
1.3.1. Titanov dioksid (TiO_2).....	8
1.3.2. Cirkonijev dioksid (ZrO_2).....	9
1.4. Postupak nanošenja sol-gel filmova.....	10
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA.....	11
3. MATERIJALI I METODE.....	12
3.1. Materijal podloge.....	12
3.2. Priprava sola.....	13
3.3. Postupak nanošenja sol-gel filmova na podlogu od nehrđajućeg čelika.....	14
3.4. Karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmova.....	17
3.4.1. Elektronska mikroskopija.....	18
3.4.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	20
3.4.3. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES)- kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP).....	22
3.4.4. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA).....	24
3.4.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	26
3.5. Elektrokemijska ispitivanja korozijske postojanosti.....	29
3.5.1. Određivanje korozijskog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{kor}	31
3.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	31
3.5.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije.....	34
3.5.4. Linearna polarizacija.....	36
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	37
4.1. Karakterizacija sol-gel TiO_2 - ZrO_2 nanoslojeva.....	37
4.1.1. Rezultati analize pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-EDS).....	37
4.1.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD).....	38
4.1.3. Rezultati kvantitativne dubinske profilne analize (GDS-QDP).....	39
4.1.4. Rezultati spektroskopije elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA).....	45
4.1.5. Rezultati analize mikroskopom atomskih sila (AFM).....	48
4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja korozijske postojanosti nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku.....	52
4.2.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	52
4.2.2. Rezultati metode Tafelove ekstrapolacije.....	53
4.2.3. Rezultati određivanja R_p metodom linearne polarizacije.....	54
5. ZAKLJUČCI.....	56
6. ZAHVALE.....	57
7. POPIS LITERATURE.....	58
8. SAŽETAK.....	61
9. SUMMARY.....	62
10. ŽIVOTOPISI.....	63

POPIS SLIKA

Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka.....	5
Slika 2. Shematski prikaz nastajanja gela.....	6
Slika 3. Tijek sol-gel postupka.....	7
Slika 4. Kristalne modifikacije TiO ₂ : a) rutil, b) brukit, c) anatas.....	8
Slika 5. Transformacije ZrO ₂ s povišenjem temperature.....	9
Slika 6. Faze u procesu formiranja sol-gel filmova.....	10
Slika 7. Podloge od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) prije nanošenja sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova.....	13
Slika 8. Nanošenje sola na podlogu od nehrđajućeg čelika postupkom uranjanja.....	14
Slika 9. Uzorci s nanesenim sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmom kalciniranim pri različitim temperaturama: (A) 400 °C , (B) 600°C.....	15
Slika 10. Shematski prikaz postupka nanošenja sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova na podlogu od nehrđajućeg čelika.....	16
Slika 11. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a.....	18
Slika 12. Vrste emitiranih signala pri interakciji elektronskog snopa i površine uzorka.....	19
Slika 13. Uređaj za GDS-QDP analizu GDS 850A, Leco.....	22
Slika 14. Mehanizam pobude atoma uzorka kod GD-OES analize.....	23
Slika 15. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju.....	23
Slika 16. TOF-ERDA spektrometar.....	24
Slika 17. Primjer spektra naparenog Si ₃ N ₄ filma debljine ~200 nm na 0,5 mm debeloj Si podlozi s vidljivim nečistoćama ugljika, kisika, argona i vodika.....	25
Slika 18. TOF-ERDA (A) spektar AlCuFeB slitine , (B) dubinski profil AlCuFeB slitine dobiven pomoću programa FINLANDIA	25
Slika 19. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM).....	27
Slika 20. Oprema primijenjena za elektrokemijska ispitivanja.....	30
Slika 21. Elektrokemijska ćelija s tri elektrode (A) i izgled radne elektrode/uzorka (B).....	30
Slika 22. Prikaz impedancije u kompleksnoj ravnini.....	32
Slika 23. Randlesov krug-električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije.....	32
Slika 24. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.....	33
Slika 25. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.....	33
Slika 26. Princip Tafelove ekstrapolacije.....	35
Slika 27. Određivanje polarizacijskog otpora.....	36
Slika 28. SEM snimke površine uzorka sa sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmovima (A) 1 sloj, 400°C , (B) 1 sloj, 600°C.....	37
Slika 29. EDS spektar površina uzorka sa sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmom (A) 1 sloj, 400°C, (B) 1 sloj, 600°C, te rezultati mikroanalize iskazani u masenim i atomskim udjelima.....	38

Slika 30. Sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ gel.....	38
Slika 31. Difraktogram sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ praškastog uzorka kalciniranog pri $t=400$ °C..	39
Slika 32. Difraktogram sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ praškastog uzorka kalciniranog pri $t=600$ °C..	39
Slika 33. (A) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm). Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).....	40
Slika 33. (B) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm). Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).....	41
Slika 34. (A) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.....	43
Slika 34. (B) Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.....	44
Slika 35. (A) TOF-ERDA analiza - dubinski profili sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku dobiveni pomoću programa FINLANDIA.....	46
Slika 35. (B) TOF-ERDA analiza - dubinski profili sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C) na nehrđajućem čeliku dobiveni pomoću programa FINLANDIA.....	47
Slika 36. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analize presjeka sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filma s jednim slojem (400 °C) kod različitih povećanja: (A) 10 μm × 10 μm, (B) 50 μm × 50 μm, (C) 100 μm × 100 μm	49
Slika 37. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filma s jednim slojem (600 °C) kod različitih povećanja: (A) 10 μm × 10 μm, (B) 50 μm × 50 μm, (C) 100 μm × 100 μm	50
Slika 38. Nyquistov prikaz impedancijskih spektara čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) bez i sa sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmovima s jednim slojem.....	52
Slika 39. Bodeov prikaz impedancijskog spektra čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) bez i sa sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmovima s jednim slojem.....	53
Slika 40. Tafelove krivulje čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) te istog čelika prevučenog TiO ₂ -ZrO ₂ filmom s jednim slojem, kalciniranim pri 400 °C te pri 600 °C.....	54
Slika 41. Linearna polarizacija neprevučenog uzorka čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), te uzoraka prevučenih TiO ₂ -ZrO ₂ filmom s jednim slojem, kalciniranih pri 400°C te pri 600°C.....	55

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav podloge od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima...	12
Tablica 2. Reagensi korišteni za pripravu sola.....	13
Tablica 3. Broj nanesenih slojeva i temperatura kalciniranja pojedinog sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filma.....	15
Tablica 4. Debljina sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova za 1, 3 i 5 sloja te za temperaturu kalciniranja od 400 °C i 600 °C.....	42
Tablica 5. Presjecišta elemenata (Ti i Zr) sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova i elemenata iz materijala podloge (Fe, Cr, Ni) po dubini; određeno iz dijagrama GDS-QDP analize.....	45
Tablica 6. Vrijednosti parametara hrapavosti nanostrukturiranih sol-gel TiO ₂ -ZrO ₂ filmova s jednim slojem (400°C i 600°C), na presjecima prikazanim na slikama 36 i 37.....	51
Tablica 7. Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga, izmjerene u 3 % NaCl, izražene u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.....	52
Tablica 8. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije.....	53
Tablica 9. Rezultati određivanja polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije...	55

1. UVOD

Pojam „nanostrukturirani” (ili „nanofazni”) materijali odnosi se na one materijale čije su dimenzije faza (čestica praška, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko do stotinjak nanometara. Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja materijala poboljšanih svojstava za primjene u elektronici, optoelektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima. Nanostrukturirani materijali se ponašaju bitno različito od današnjih mikrostrukturiranih. Tako npr. mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (čvrstoće, tvrdoće, duktilnosti i sl.), kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava. Tako metali mogu postati poluvodiči ili mijenjati izvornu boju, keramika postati savitljiva ili prozirna kao staklo [1].

Metali poput željeza, aluminijska, bakra, magnezija i njihovih legura najviše se primjenjuju u strojarstvu, brodogradnji, zrakoplovstvu i ostalim tehničkim područjima. Navedeni materijali se najčešće koriste zbog svojih svojstava kao što su krutost i visoka čvrstoća pri dinamičkom opterećenju, međutim podložni su nepoželjnom trošenju uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša kojeg nazivamo korozija. Korozija je oduvijek bila glavni razlog velikih energijskih i materijalnih gubitaka. Sama informacija da se godišnje otprilike 20% svjetske energije izgubi zbog korozije, govori koliko je zaštita metala od korozije bitna. Isto tako značajan je podatak da se u Velikoj Britaniji godišnje potroši približno 100 milijardi američkih dolara uslijed korozijskih oštećenja, što je otprilike 1600 američkih dolara po glavi stanovnika te zemlje. Ovi godišnji troškovi uključuju primjenu zaštitnih prevlaka i premaza (boja, modificiranja površina, itd.), pregled i popravak korodiranih površina i struktura te odlaganje korodiranog materijala. Neki konstrukcijski dijelovi se u svrhu bolje korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje, prevlače tankim, ali vrlo tvrdim slojevima oksidne keramike. Postoji nekoliko najčešćih postupaka nanošenja takvih zaštitnih slojeva na površinu metalnog materijala kao što su postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD postupci) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD postupci), elektrodepozicija, plazma naštrcavanje te sol-gel postupak nanošenja [2].

Brojne su prednosti sol-gel tehnologije, koja se značajnije razvija posljednjih dvadeset godina, a nekoliko najvažnijih će biti navedeno u daljnjem tekstu. Tanki nanostrukturirani keramički filmovi, koji se mogu dobiti ovom tehnologijom, zanimljivi su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na trošenje, visoki indeks loma, fotoelektrokemijska i trajniji od postojećih grubozrnatih antibakterijska svojstva itd.

Takve moderne tehnike prevlačenja površina, temeljene na nanotehnologiji, omogućavaju „krojenje“ poželjnih svojstava na podlogama od različitih materijala [3]. U brojnim istraživanjima, sol-gel prevlake i filmovi pokazali su odličnu kemijsku stabilnost, te na taj način poboljšavaju kemijsku postojanost materijala podloge. Nadalje, sol-gel tehnologija je ekološki prihvatljiva tehnologija zaštite površina koja pokazuje potencijal da zamjeni toksične zaštitne prevlake koje se koriste već dugi niz godina [2].

1.1. Nanostrukturirani materijali i sol-gel postupak

Potreba za novim materijalima, lakšima, boljima i ekološki prihvatljivima, svrnula je posljednjih desetljeća zanimanje na nanostrukturne materijale. Takvi se materijali zbog velikih dodirnih površina među fazama mogu ponašati kao jednofazni materijali novih, sinergijskih svojstava. Nanostrukturirana keramika je, za razliku od konvencionalne tehničke keramike, znatno žilavija. Ima veći modul elastičnosti te ima visoku čvrstoću i otpornost na trošenje [4]. Dimenzije strukturnih faza i konstituenata nanostrukturiranih materijala su manje od 100 nm i time se približavaju veličini pojedinih molekula ili atoma. U usporedbi s konvencionalnim materijalima, nanostrukturirani materijali imaju veći udio graničnih površina u odnosu na njihovu veličinu što im daje nova i drugačija svojstva i čini ih vrlo aktivnima glede kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava. Nanofazni materijali mogu se gledati kao strukture koje se jednim dijelom sastoje od kristalne faze, a drugim dijelom od pjenaste faze po granicama zrna, u kojima se atomi mogu relativno slobodno kretati. Time se olakšava razgradnja naprezanja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja i sprječava širenje pukotina. Ova činjenica je od posebne važnosti zbog, već navedenog, povišenja žilavosti krhkih materijala, pogotovo keramike. Plastičnost se može iskoristiti za razvoj proizvodnih postupaka oblikovanja keramike, primjerice razmišlja se o tome da se jednoga dana prešanjem, valjanjem ili ekstrudiranjem keramike proizvode i složeniji konačni oblici. Pored toga postoje mnogobrojne daljnje mogućnosti primjene nanonstrukturiranih materijala i pripadajućih procesnih postupaka. Nanokristalni materijali na osnovi volfram- (W), tantal- (Ta) i titan- (Ti) karbida su tvrđi, otporniji na abrazijsko trošenje i na eroziju, pa su stoga i trajniji od postojećih grubozrnatih materijala. Pritom je omogućeno sniženje troškova obrade materijala i povećanje produktivnosti. Smanjenjem veličine zrna može se zadržati visoka tvrdoća uz zadovoljavajuću žilavost.

Keramički nanostrukturirani materijali se zbog vrlo dobre oblikovljivosti i obradivosti, uz zadržana sva ostala izvrsna svojstva klasične keramike, primjenjuju u npr. automobilima za visokočvrste opruge, kuglaste ležaje, podizače ventila i sl. Nanokristalne keramike se mogu prešati i sinterirati pri znatno nižim temperaturama nego što je to slučaj kod klasičnih vrsta keramika [1].

Primjena nanostrukturiranih materijala je široka:

- **Nanočestice kao dodatak uljima i mazivima** postižu izvanredno nizak faktor trenja.
- **Optički materijali od nanomaterijala** kao zaštita od štetnog UV zračenja i za razvoj poluvodičkih lasera.
- **Nanokristalni hibridi i nanocjevčice** kao spremnici vodika u gorivim ćelijama.
- **Goriva i eksplozivi** gdje npr. aluminijske nanočestice, koje su vrlo reaktivne s kisikom, služe za raketno gorivo i za druge izvore energije
- **Fosforescenti za zastore visoke rezolucije** npr. nanokristalni Zn-selenidi sintetizirani sol-gel postupcima su kandidati za poboljšanje rezolucije zaslona.
- **Eliminacija štetnih emisija** gdje se nanokristalni materijali, zbog velike kemijske aktivnosti, primjenjuju kao katalizatori štetnih i otrovnih plinova (CO i NO_x).
- **Baterije visoke gustoće** gdje nanomaterijali sintetizirani sol-gel postupkom mogu pohraniti više energije nego postojeće konvencionalne i obnovljive baterije.
- **Trajniji implantati u medicini** npr. nanokristalna keramika ZrO₂ je tvrda, otporna na trošenje, korozijski postojana, a sol-gel postupkom može biti sintetizirana u aerogel (strukturu sličniju ljudskim kostima). Takvi materijali su kompatibilniji s ljudskim tijelom i dugotrajniji.

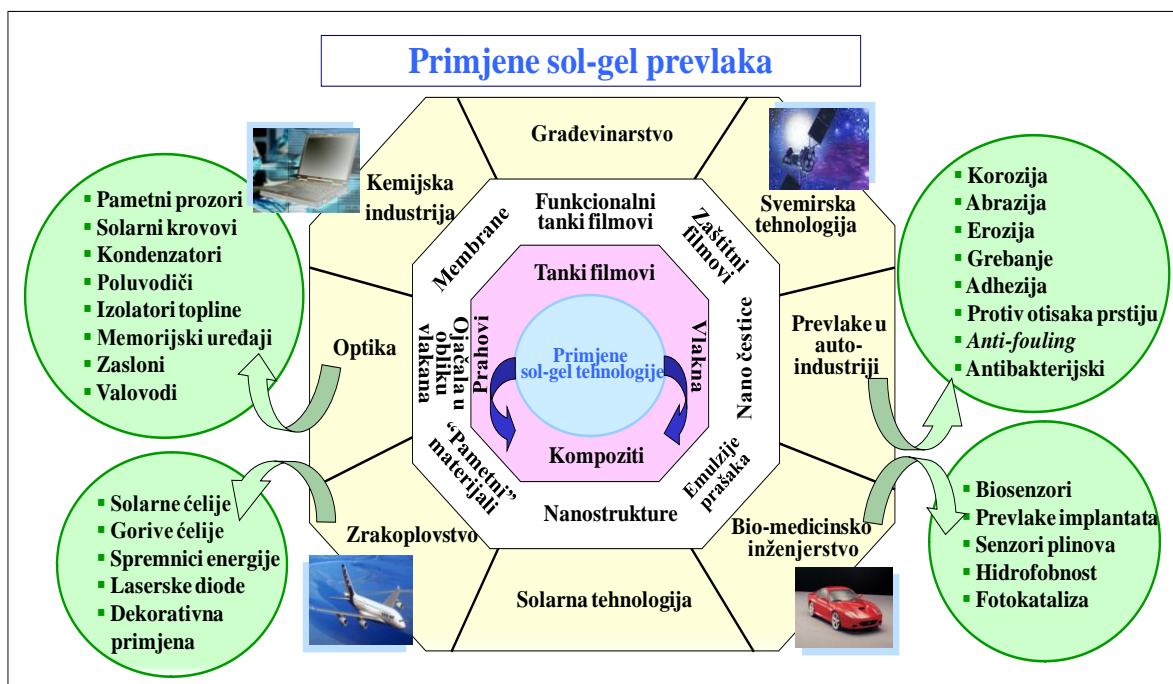
Sol-gel postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Razvoj ove tehnologije započinje 1980-ih. Vrlo je prikladna za stvaranje organsko-anorganskih hibridnih materijala, zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C), čime se izbjegava raspad osjetljiv organskih sastojaka. Ovim procesom mogu se stvoriti organsko-anorganski hibridi u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor. Prednost sol-gel postupka u odnosu na ostale konvencionalne postupke prevlačenja je i to što se slojevi mogu nanositi na znatno veće površine.

Područja primjene sol-gel prevlaka i filmova na širem tržištu su različita, a uključuju [5]:

- stakla i keramike koje se lako održavaju, prozori i staklene ploče, solarne ćelije, kabine za tuširanje, ogledala i dr.,
- medicina i medicinska tehnika: kateteri, higijenske površine,
- potrošačka roba: naočale za ronjenje i plivanje, skijaške naočale, viziri kaciga,
- građevinarstvo: fasade sa svojstvom samo-čišćenja, vrata, prozori,
- kućanstvo: kuhinja, sanitarije, keramičke pločice, kvake, glazbena oprema, svjetiljke i dr.,
- automobilska industrija: vjetrobranska stakla i prozori s poboljšanom vidljivošću u kišnim uvjetima, olakšano čišćenje prljavštine i leda, svjetla

Prednosti sol-gel postupka su što je to prilično jednostavan i jeftin postupak koji ne zahtijeva sofisticiranu opremu, ekološki je prihvatljiv i štedi energiju što ga čini „zelenom“ tehnologijom, poboljšava svojstva i preradljivost konvencionalnih materijala, omogućava krojenje različitih fizikalnih svojstava (veličina čestica, debljina sloja), te je njime moguće dobiti različite proizvode kao što su vlakna, tanki filmovi, membrane, nano prahovi i keramički materijali.

Široko područje primjene sol-gel prevlaka prikazano je na slici 1.



Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka [6].

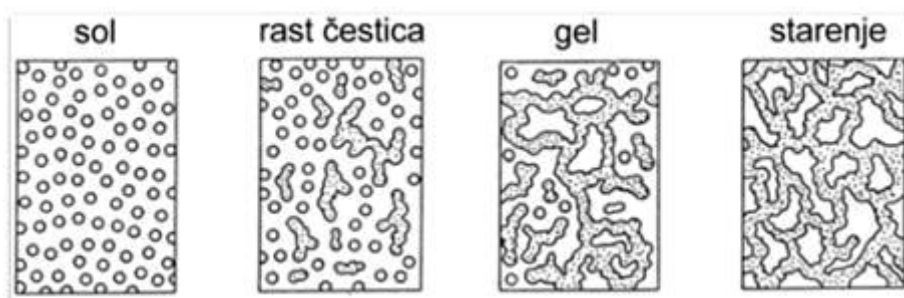
1.2. Osnovni pojmovi

Kolid je heterogena smjesa dispergirane faze i disperznog sredstva koje vizualno djeluje kao homogena otopina (heterogena smjesa je smjesa dviju faza dok otopina predstavlja jednu fazu). Kolidne čestice dispergirane faze moraju imati najmanje jednu dimenziju u rasponu od 1 nm do 1 μm . **Sol-gel tehnologija** uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine koju nazivamo **sol**, preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (**gel**). **Sol** je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućoj fazi, a **gel** krutina čije su pore ispunjene kapljevitom fazom koja nastaje kada se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definiira se još i kao dvokomponentni sustav polukrutih svojstava.

Prekursor je polazni materijal za sintezu koloida, a sastoji se od metalnih iona okruženih reaktivnim ligandima. Prekursori su metalni alkoksidi (alkoksidi silicija, aluminijska, titana, cirkonija) ili metalni kloridi koji u procesu prolaze kroz hidrolitičke ili polikondenzacijske reakcije. Alkoksidi su organski spojevi koji se koriste kao vrlo jake baze. Dobri su nukleofili i brzo reagiraju s vodom. Dobivaju se u reakciji metala s alkoholom ili fenolom pri čemu se na atom kisika veže metal [1]. Upotrebljavaju se kao reagensi za uvođenje RO-skupine u molekulu. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan [7]. Osim metalnih alkoksida, kao prekursori se mogu koristiti i anorganske soli ili soli organskih kiselina.

Ligandi su molekule ili ioni koji se s centralnim metalnim ionom vežu u kompleks dijeleći jedan ili više elektronskih parova. Vežanjem liganda, centralni atom se približava elektronskoj konfiguraciji plemenitog plina. Disperzni sustav je sustav u kojem je jedna tvar (disperzna faza) jednoliko razdijeljena u drugoj tvari (disperzno sredstvo). Disperzni sustavi mogu se podijeliti prema veličini čestica, pa razlikujemo: molekularne disperzije (veličina čestica < 1 nm), koloidne disperzije (veličina čestica 1-1000 nm) i grube disperzije (veličina čestica > 1000 nm).

Sol-gel proces obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje gel s neprekinutom trodimenzijskom metaloksidnom mrežom. Gel nastaje hidrolizom i kondenzacijom alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Prvi korak sol-gel sinteze jest hidroliza alkoksida uz izdvajanje vode ili alkohola, a nakon toga slijedi kondenzacija hidroliziranih alkoksida. Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled liči kondenzacijskoj polimerizaciji, no u zbilji se odvija u tri stupnja. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju nastaju cikličke strukture (redovito pravilni poliedri) na koje se vežu monomeri tvoreći trodimenzijske čestice koje u drugom stupnju služe kao klice daljnjeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovo talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pojedinačne čestice se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Pri višim temperaturama, a posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice. U trećem stupnju te se čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji skupina na svojoj površini čime nastaje neprekinuti trodimenzionalni umreženi gel, tzv. alkogel. Nastankom alkogela ne prekida se sol-gel proces jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem veza između čestica. Za starenje gela potrebno je nekoliko puta više vremena nego za gelaciju, jer se radi o difuzijski kontroliranom procesu [8]. Shematski prikaz nastajanja gela prikazan je na slici 2.

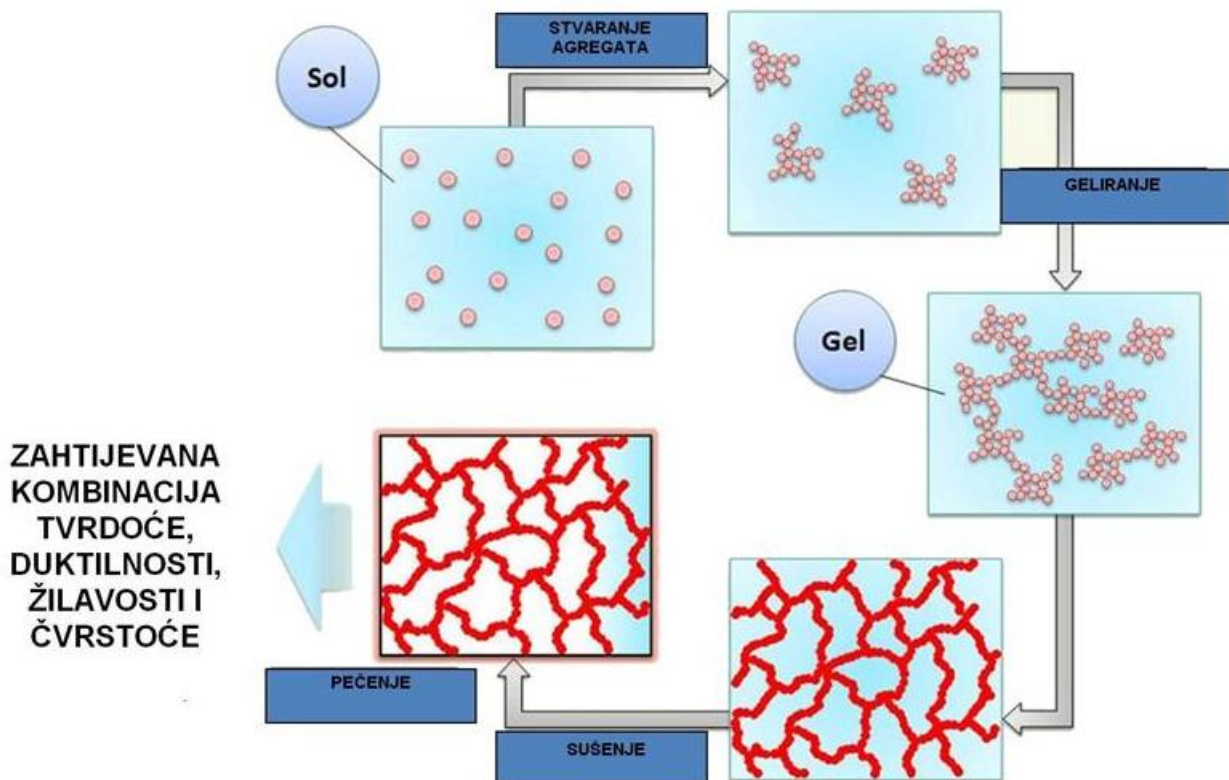


Slika 2. Shematski prikaz nastajanja gela [8].

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg voda ili alkohol izdvojeni u hidrolizi, pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija. Osušena forma koja nastaje nakon uklanjanja tekuće faze iz pora umrežene strukture naziva se kserogel. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva. Sol-gel postupak, prilagođen pripravi nanostrukturiranih filmova ima brojne prednosti:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i izvedivost,
- jednolika debljina prevlake,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake.

U čitavom sol-gel procesu bitno je uzeti u obzir da se jednom osušena forma ne može naknadno oblikovati i da se dimenzije forme osjetno mijenjaju. Sol-gel postupak prikazan je na slici 3.



Slika 3. Tijek sol-gel postupka [9].

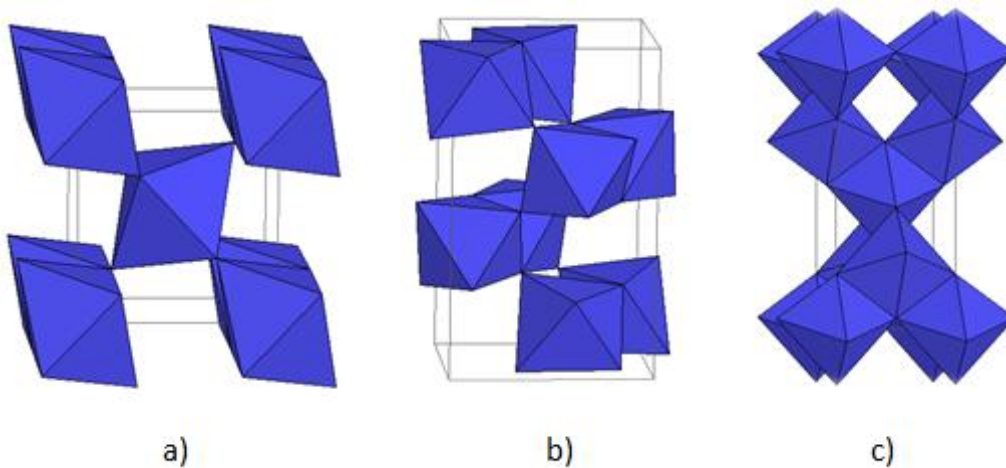
1.3. Osnovni pojmovi o TiO_2 i ZrO_2

1.3.1. Titanov dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid može se pojaviti u tri kristalne modifikacije:

- tetragonskoj (mineral rutil)
- romboedarskoj (mineral brukit)
- drugoj tetragonskoj (mineral anatas)

Kristalne modifikacije titanovog dioksida prikazane su na slici 4.

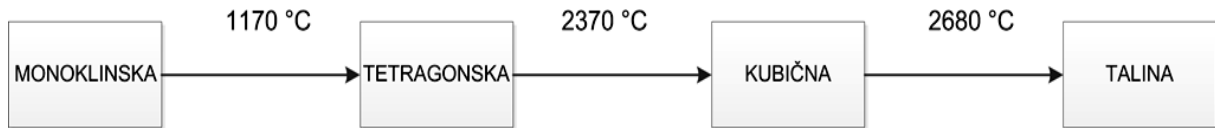


Slika 4. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas [10].

Titanov dioksid ima izvrsnu kemijsku stabilnost, otporan je pri povišenim temperaturama i slabo provodi elektrone što ga čini otpornim na koroziju [2]. Tanke prevlake titanovog dioksida karakteriziraju dobra svojstva kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva [3]. Titanov dioksid najčešće primjenjuje u proizvodnji obložnih elektroda za zavarivanje, krema za sunčanje, solarnih ćelija kao fotokatalizator, te tankih i tvrdih prevlaka za metalne materijale. Najčešći prirodni oblik titanovog dioksida je rutil, a zbog bolje postojanosti u praksi se koriste anatas i rutil.

1.3.2. Cirkonijev dioksid (ZrO_2)

Cirkonijev dioksid u prirodi se pojavljuje u obliku minerala badeleita. ZrO_2 grijanjem pri atmosferskom tlaku prolazi kroz sljedeće displazivne transformacije prikazane na slici 5:



Slika 5. Transformacije ZrO_2 s povišenjem temperature [11].

U ovisnosti o temperaturi cirkonijev dioksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama:

- pri temperaturama ispod 1170 °C poprima monoklinsku kristalnu strukturu,
- između 1170 °C i 2370 °C poprima tetragonsku kristalnu strukturu,
- iznad 2370 °C poprima kubičnu kristalnu rešetku.

Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu porasta volumena 3-5 % što pri hlađenju uzrokuje lomove velikih razmjera. Ova pojava transformacije ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu, zbog toga se u proizvodnji gusto sinteriranih dijelova izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji. S namjerom da se uspori i eliminira kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturene kubične (i/ili djelomično tetragonalne) strukture pri sobnoj temperaturi. Za stabilizaciju kubične kristalne rešetke dodaju se dovoljne količine stabilizatora: magnezij oksid (MgO) ili kalcij oksid (CaO) ili itrij oksid (Y_2O_3).

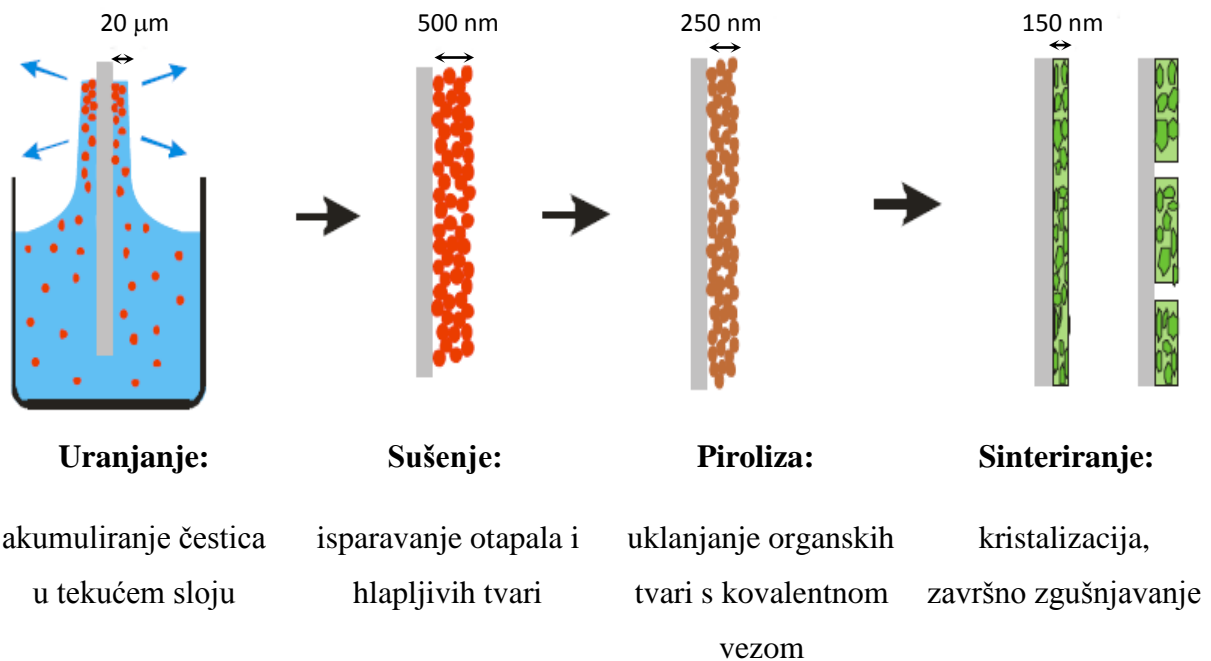
Cirkonov dioksid ima visoki koeficijent dilatacije što može reducirati pojavu pukotina pri očvrnuću pri povišenim temperaturama. ZrO_2 je kemijski stabilan materijal i ima visoku tvrdoću što ga čini dobrim u primjeni pri zaštiti od korozije i trošenja. Sol-gel prevlake od ZrO_2 na nehrđajućem čeliku su u mnogim istraživanjima pružile izvrsne rezultate u zaštiti protiv korozije, produžujući vijek trajanja čeličnog materijala čak i do osam puta [2]. Tanke prevlake od ZrO_2 i TiO_2 predmet su brojnih istraživanja na svim tehničkim područjima upravo zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, visokog indeksa loma svjetlosti, te otpornosti pri povišenim temperaturama i kemijske postojanosti [12].

1.4. Postupak nanošenja sol-gel filmova

Postoje različite metode nanošenja sol-gel prevlaka na površinu materijala. Najčešće korištene metode su uranjanje pod kutom (engl. *angle dependant dip coating*), uranjanje i okretanje (engl. *dip coating and revolving*), te postupak vertikalnog uranjanja. Postupak vertikalnog uranjanja provodi se tako da se uzorak željenom brzinom (koja se podešava na samom uređaju) uranja u sol, drži određeno vrijeme u tekućini i zatim željenom brzinom izvlači van. Debljina prevlake određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću sola. Bitno je ispuniti nekoliko zahtjeva kako bi se osigurala željena fizikalna svojstva sol-gel prevlaka, tj. uzorak u ovakvom procesu nanošenja mora proći kroz slijedeće tri faze [13]:

- uranjanje podloge u otopinu prevlake
- formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
- geliranje prevlake isparavanjem otapala (dovodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake).

Faze pri formiranju nanostrukturiranih sol-gel prevlaka prikazane su na slici 6.



Slika 6. Faze u procesu formiranja sol-gel filmova [14].

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Osnovni cilj ovog istraživanja je sol-gel postupkom nanijeti nanostrukturirane $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmove na površinu nehrđajućeg čelika. Potrebno je pripremiti sol koristeći titanov izopropoksid i cirkonijev butoksid kao prekursore, *i*-propanol kao otapalo, acetilaceton za peptizaciju te dušičnu kiselinu kao katalizator, uz dodatak itrijacetathidrata za stabilizaciju željene tetragonske modifikacije ZrO_2 . Slojeve nanijeti tehnikom uranjanja te zatim provesti sušenje i kalciniranje. Potrebno je napraviti po dva uzorka s jednim, tri i pet slojeva, pri čemu će po jedan uzorak biti kalciniran pri temperaturi od 400 °C te 600 °C. Nakon nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova, potrebno je provesti karakterizaciju postignutih filmova te ispitati njihovu otpornost na koroziju.

Specifični ciljevi rada su:

- priprava homogenih, kompaktnih nanostrukturiranih sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na površini austenitnog nehrđajućeg čelika, uz molarni omjer $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 1 : 1$,
- varirati broj slojeva i temperaturu kalciniranja filmova,
- pretražnim elektronskim mikroskopom uz energetska disperzivnu spektroskopiju (SEM-EDS) analizirati morfologiju i sastav filmova,
- rendgenskom difrakcijom analizom (XRD) odrediti jesu li filmovi u staklastom ili kristalnom obliku,
- primjenom kvantitativne dubinske profilne analize (QDP) korištenjem optičke emisijske spektrometrije s tinjajućim izbojem (GD-OES) i spektroskopijom elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) odrediti promjenu sadržaja pojedinih elemenata od površine do osnovnog materijala kao i debljinu filmova,
- mikroskopom atomskih sila (AFM) utvrditi morfologiju površina uzoraka i parametre hrapavosti na nanometarskoj skali,
- korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika s i bez filmova ispitati elektrokemijskim mjerenjima metodom linearne polarizacije, metodom Tafelove ekstrapolacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

3. MATERIJALI I METODE

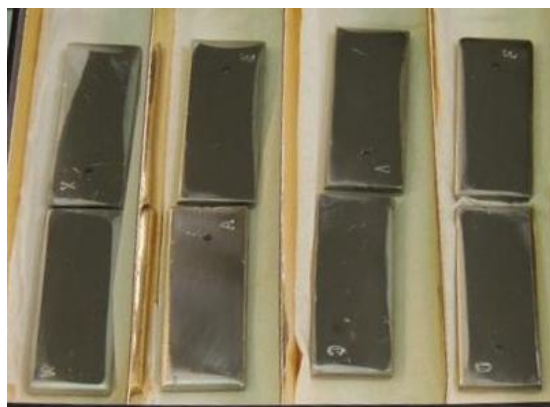
3.1. Materijal podloge

Kao podloga za sol-gel filmove korišten je nehrđajući čelik čiji je kemijski sastav određen na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem GD-OES, GDS 850A Leco. Rezultati kemijske analize nehrđajućeg čelika prikazani su u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik odgovara vrsti X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L).

Tablica 1. Kemijski sastav podloge od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima.

w, %										
C	P	S	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Fe
0,026	0,0287	0,0021	0,37	1,42	0,345	16,38	10,53	2,17	0,1	ostatak

U radu je korišteno sedam pločica (kao podloge) od nehrđajućeg čelika dimenzija $60 \times 20 \times 2$ mm. Podloge navedenih dimenzija su, prije nanošenja sol-gel prevlaka, brušene brusnim papirima različite granulacije (od 180–1000 μm) i polirane dijamantnom pastom. Brušenjem se skida sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj koji bi mogli onemogućiti ravnomjerno nanošenje i prianjanje sol-gel filmova na površinu uzoraka. Najprije se koriste brusni papiri manje granulacije po jedinici površine (grublje brušenje), a zatim brusni papiri veće granulacije (finije brušenje). Nakon svakog brušenja uzorak se ispiru pod mlazom vode. Poliranje dijamantnom pastom, koja sadrži dijamantne čestice veličine od 3 do 0,25 μm , omogućava dobivanje glatke površine za nanošenje tankih nanostrukturiranih filmova. Nakon poliranja uzorci se čiste u ultrazvučnoj kupelji u acetonu. Na slici 7 prikazane su podloge od nehrđajućeg čelika koje su pripravljene za nanošenje sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova.



Slika 7. Podloge od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) prije nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova.

3.2. Priprava sola

Za pripravu $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Reagensi korišteni za pripravu sola.

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w , %
<i>i</i> -propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	0,785	99,8
Acetilacetone	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	0,975	98,0
Titanov izopropoksid	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,25	0,96	87,0
Cirkonijev butoksid	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	383,68	1,05	80,0
Nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0
Itrijacetat hidrat	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Y}$	266,04	-	-

U Erlenmeyerovu tikvicu redom se dodaje:

1. Otapalo: 59 mL *i*-propanola
2. Za peptizaciju: 1,71 mL acetilacetona
3. Prekursor prvi: 4,5 mL cirkonijevog butoksida
4. Prekursor drugi: 2,96 mL titanovog izopropoksida
5. 0,998 g itrijacetata hidrata
6. Katalizator: 1,74 mL 0,05 M HNO_3 .

Navedeni reagensi homogeniziraju se miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom tri sata.

3.3. Postupak nanošenja sol-gel filmova na podlogu od nehrđajućeg čelika

Nanošenje sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova odvija se postupkom uranjanja, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge od nehrđajućeg čelika. Podloge se pričvrste u čeljusti uređaja, prikazanog na slici 8, i uranjaju u pripremljeni sol brzinom od 1 cm/min, ostave se u solu 5 min kako bi se pospješilo dobro kvašenje podloge, te izranjaju iz sola brzinom 1 cm/min. Na šest čeličnih podloga nanesen je po jedan, tri ili pet slojeva sola, a svaki sloj uključuje dva uzorka jer se jedan uzorak kalcinira pri 400 °C, a drugi pri 600 °C. U tablici 3 navedeni su uzorci s pripadajućim brojem slojeva i temperaturom kalciniranja.

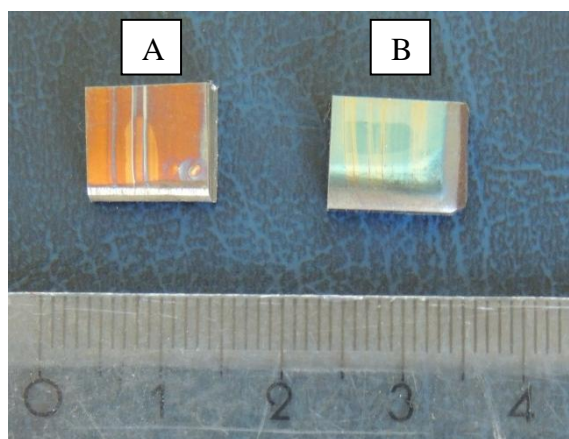


Slika 8. Nanošenje sola na podlogu od nehrđajućeg čelika postupkom uranjanja.

Tablica 3. Broj nanesenih slojeva i temperatura kalciniranja pojedinog sol-gel TiO₂-ZrO₂ filma.

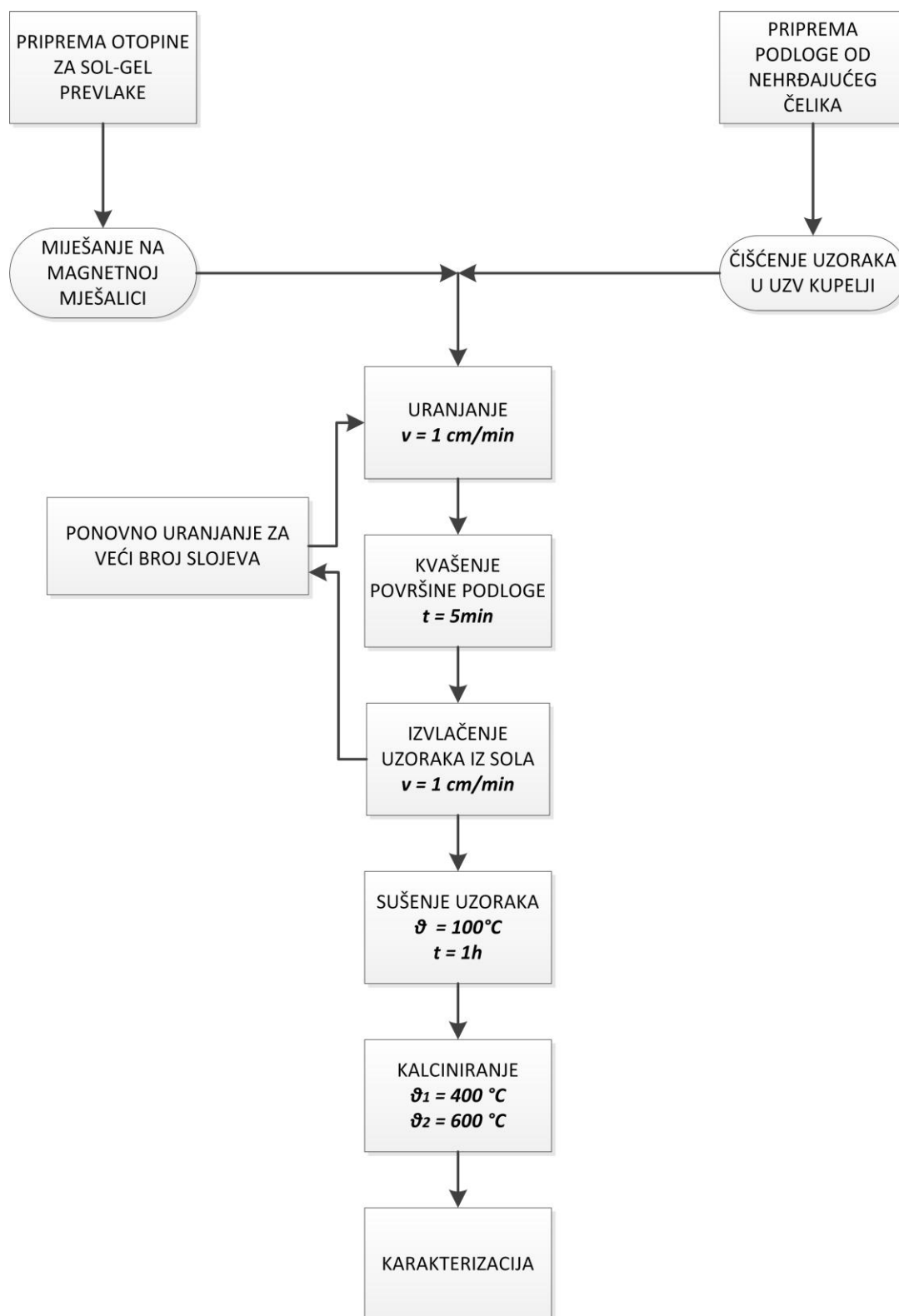
Uzorak	Temperatura kalciniranja	Broj slojeva
TiO ₂ -ZrO ₂ film 1	400 °C	1
TiO ₂ -ZrO ₂ film 2		3
TiO ₂ -ZrO ₂ film 3		5
TiO ₂ -ZrO ₂ film 4	600 °C	1
TiO ₂ -ZrO ₂ film 5		3
TiO ₂ -ZrO ₂ film 6		5

Nakon nanošenja sola, uzorci se suše u sušioniku pri 100 °C u trajanju od jednog sata, a nakon sušenja se kalciniraju pri različitim temperaturama (400 °C ili 600 °C). Kalciniranje uzoraka se provodi u električnoj peći pri temperaturi od 400, odnosno 600 °C u trajanju od tri sata, uz postupno grijanje i hlađenje. Uzorci su rezani na dimenzije cca. 10 mm × 10 mm za potrebe ispitivanja. Na slici 9 prikazani su uzorci s nanesenim jednim slojem i kalcinirani pri 400 °C (A) i 600 °C (B) (uzorci nakon analize spektroskopijom elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta – vide se tragovi nastali nakon kemijske analize).



Slika 9. Uzorci s nanesenim sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmom kalciniranim pri različitim temperaturama: (A) 400 °C , (B) 600 °C.

Čitav postupak nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova shematski je prikazan na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz postupka nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na podlogu od nehrđajućeg čelika.

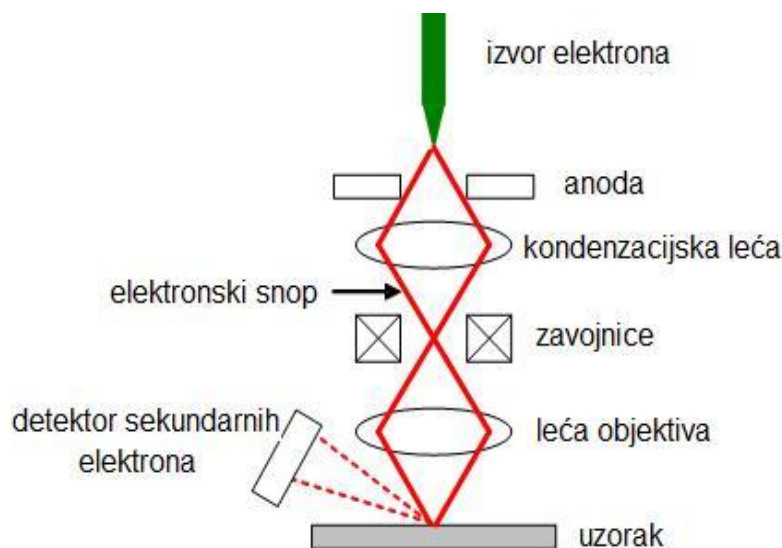
3.4. Karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova

U svrhu karakterizacije nanosenih sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova provedena su slijedeća ispitivanja:

- Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom i energetsko disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS) provedena je na uređaju Tescan Vega TS5136 LS na Zavodu za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.
- Fazni sastav kalciniranih praškastih uzoraka (uzorak kalciniran pri 400 °C i pri 600 °C) određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD). Analiza je provedena na Philips PW3040\60 X'Pert PRO difraktometru u Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.
- Kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP) provedena je na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem (GD-OES) GDS 850A, Leco, u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.
- Spektroskopijom elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) određena je raspodjela atomskih udjela elemenata od površine do podloge. Ispitivanje je provedeno na TOF-ERDA spektrometru instaliranom na jednoj od linija 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivača, a rezultati su analizirani pomoću programa FINLANDIA, u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Zavoda za eksperimentalnu fiziku na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu.
- Morfologija površina sol-gel TiO₂-ZrO₂ nanostrukturiranih filmova snimljene su i analizirane mikroskopijom atomskih sila (AFM). Također, primjenom AFM-a određeni su i parametri hrapavosti površine filmova na nanometarskoj skali. Analiza je provedena pomoću AFM uređaja Nanoscope III, uz kontrolni program (Veeco Instruments, Santa Barbara, California, SAD) pri sobnim uvjetima. Analiza mikroskopijom atomskih sila provedena je u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina, na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu.

3.4.1. Elektronska mikroskopija

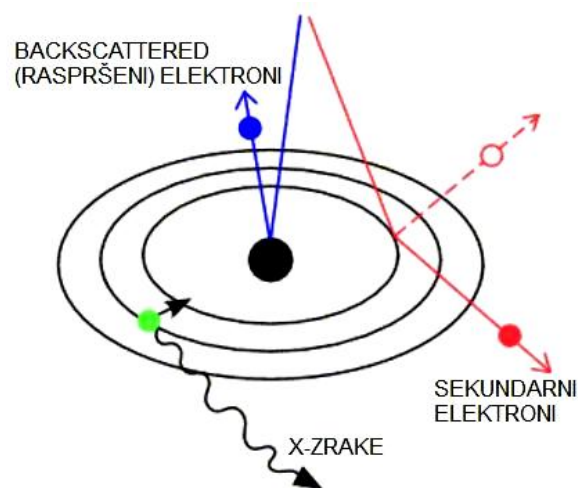
Elektronski mikroskop je znanstveno-istraživački instrument koji koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka. U usporedbi sa svjetlosnim mikroskopom, elektronskim je mikroskopom, zahvaljujući maloj valnoj duljini elektrona u odnosu na valnu duljinu vidljive svjetlosti, moguće postići velika povećanja uz vrlo dobru rezoluciju. Ovisno o tome stvara li se slika pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak ili pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, razlikuju se transmisijski (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnovni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-*Scanning Electron Microscope*) su izvor elektrona, niz leća koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora s uzorcima, detektori, sustav za postizanje i održavanje vakuuma u koloni kroz koju prolaze elektroni te u komori s uzorcima i elektronički dijelovi za upravljanje i prikaz slike na računalu. Pojednostavljena shema elektronskog mikroskopa prikazana je na slici 11.



Slika 11. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [15].

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa snop elektrona postupno „pretražuje” površinu uzorka uslijed čega dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka (slika 12). Dio elektrona koji iz snopa dolaze na površinu reflektira se od uzorka te se nazivaju povratno raspršeni (*backscattered*) elektroni. S obzirom da broj reflektiranih elektrona ovisi o atomskim masama elemenata koji se nalaze u sastavu uzorka, slika koja se dobije pomoću povratno raspršenih elektrona pokazuje elementne kontraste.

U interakciji sa snopom elektrona, uzorak emitira sekundarne elektrone koji su niske energije tako da samo oni nastali neposredno uz površinu mogu napustiti uzorak i dospjeti do detektora. Na taj način, pomoću detektiranih sekundarnih elektrona, postiže se izvrstan prikaz topografije površine uzorka. Usto, uzorak emitira i X-zrake pomoću kojih se može analizirati kemijski sastav uzorka [15, 16].



Slika 12. Vrste emitiranih signala pri interakciji elektronskog snopa i površine uzorka [17].

Uz elektronski mikroskop često se veže i energetska disperzivna spektroskopija (EDS-*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Kao što je ranije spomenuto, prilikom udara snopa elektrona na uzorak, dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Pomoću emitiranih X-zraka može se analizirati kemijski sastav uzorka tj. spektar elemenata u nekoj točki ili po liniji na površini uzorka, ili se može analizirati kemijski sastav jednog dijela površine [15, 16].

3.4.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija, a valna duljina rendgenskog zračenja vrlo je mala ($10^{-9} - 10^{-11}$ m), reda veličine razmaka među atomima u kristalu. Stoga se kristalični uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Ako zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili difrakcije svjetlosti. Pri tome se amplituda upadnog vala interferencijom pojačava ili smanjuje, ovisno o tome dolazi li do preklapanja vrha vala s vrhom ili dolom drugog vala. Razmak između vrhova valova naziva se faznim pomakom. Kad je fazni pomak jednak polovici valne duljine, dolazi do potpunog poništenja preklapanjem dva vala. Max von Laue prvi je zamijetio da bi međuatomski razmaci kristalne rešetke odgovarali optičkoj rešetci za difrakciju rendgenskog zračenja.

Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronskom omotaču, a atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (koherentno zračenje) u svim smjerovima. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi gdje se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Kako najveći dio energije elektrona (99 %) prilikom udara u anodu prelazi u toplinu, anodu je potrebno stalno hladiti tekućom vodom. Brzi elektroni prilikom sudara izbijaju elektrone iz atoma anode, koji povratkom u ravnotežno stanje oslobađaju višak energije u obliku rendgenskog zračenja. Rendgenska strukturalna analiza je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije) ispitivanog uzorka.

Polikristalični praškasti uzorci analiziraju se instrumentom difraktometrom. Uzorak se rotira čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut (Braggov kut), θ . Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na računalo, čime nastaje difraktogram (difrakcijska slika), tj. grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.

Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram, pa ako su dva difraktograma identična znači da su i oba uzorka identična. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristaličnih uzoraka.

Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije: Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe.

Braggov kut (θ) je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet, kao rezultat konstruktivne interferencije. Prema Braggovoj teoriji interpretacije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima, pojačanje rendgenske zrake nastupa kada je:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

gdje je:

n – cijeli broj,

λ – valna duljina,

d – razmak između ravnina atoma,

θ – Braggov kut.

Izraz (1) naziva se Braggova jednadžba, a kut pri kojem se pojačava rendgenska zraka naziva se Braggovim kutom sjaja.

Iz Braggove jednadžbe možemo odrediti razmak između ravnina atoma d u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine λ , upotrijebljenih rendgenskih zraka. Isto tako iz Braggove jednadžbe možemo izračunati valnu duljinu λ ispitivanih rendgenskih zraka, ako su poznati d i θ [18].

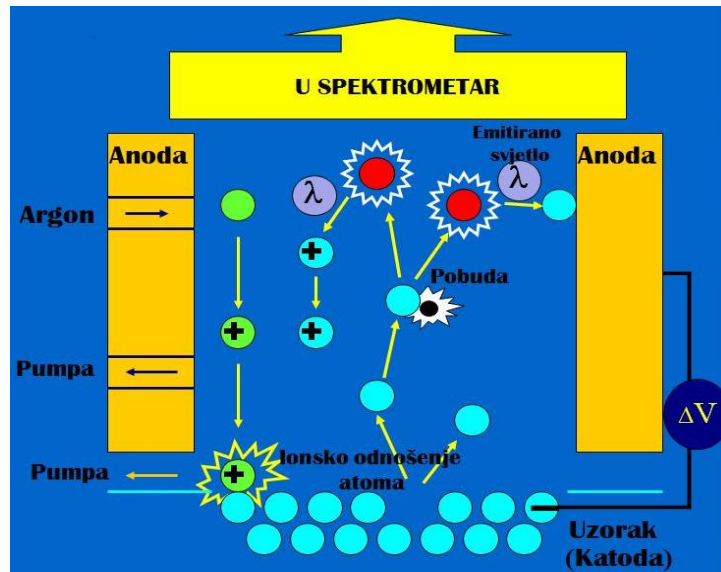
3.4.3. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES)-kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP)

Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES - *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) primjenjuje se za određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala, kemijskog sastava prevlake, debljine prevlaka, a isto tako služi i za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala tj. za utvrđivanje sastava sloja te rasporeda pojedinih elemenata od površine prema unutrašnjosti ispitnog uzorka. Na slici 13 prikazan je uređaj GDS 850A, Leco.

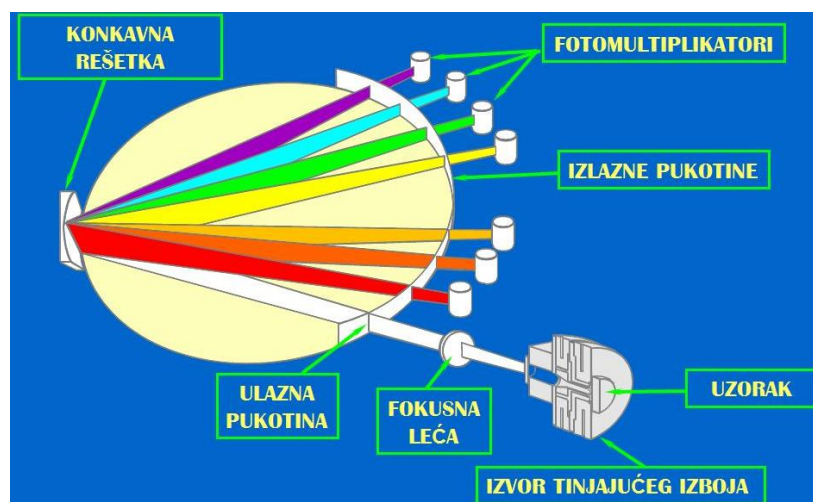


Slika 13. Uređaj za GDS-QDP analizu GDS 850A, Leco [19].

Kako bi se napravila analiza potrebno je pobuditi atome što se postiže tinjajućim izbojem, odnosno plazmom. Plazmu čini ionizirani plemeniti plin argon. Ionizirani plin skida sloj s površine ispitnog uzorka koji zatim disocira na atome te dalje slijedi pobuda tih atoma u plazmi. Elektroni u pojedinom atomu iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje tj. na viši energijski nivo, a nakon otprilike 10 ns, elektron se vraća u početno stanje tj. prelazi natrag na niži energijski nivo pri čemu se oslobađa energija koja se emitira u obliku svjetlosnog fotona (slika 14). Ta energija, kao i valna duljina emitiranog svjetla, specifična je za svaki atom, odnosno kemijski element. Na taj način omogućena je identifikacija atoma. Intenzitet svjetla ukazuje na udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku. Svjetlost nastala u navedenom procesu prolazi kroz spektrometar i koristi se za analizu. Svjetlost najprije prolazi kroz primarnu pukotinu, zatim dolazi na rešetku i reflektira se pod određenim kutom koji ovisi o valnoj duljini te zatim prolazi kroz sekundarnu pukotinu na fotomultiplikator (slika 15). Struja proizvedena u fotomultiplikatoru proporcionalna je količini emitiranog svjetla, koja je pak povezana s udjelom pojedinih elemenata.



Slika 14. Mehanizam pobude atoma uzorka kod GD-OES analize [19].



Slika 15. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [19].

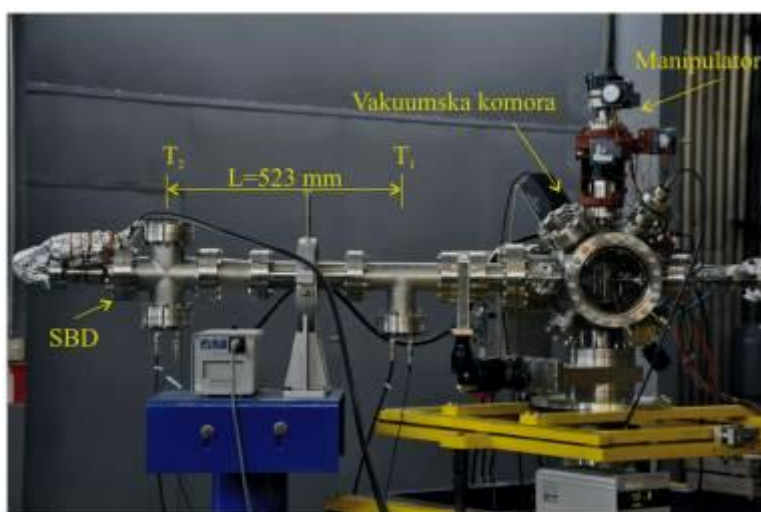
U spektrometru može biti postavljeno mnogo fotomultiplikatora sa sekundarnom pukotinom kako bi se istovremeno moglo analizirati veći broj elemenata u uzorku. Uzorak mora biti vodljiv, kako bi se mogao koristiti kao katoda. Nevodljivi uzorci, kao što su metalni oksidi, mogu se analizirati tako da se s uzorka uzme strugotina i pomiješa s metalnim prahom, najčešće Cu ili Ag prahom.

Kako bi se mogli analizirati nepoznati uzorci, potrebna je analitička metoda koja daje korelaciju između udjela pojedinog elementa i mjenog intenziteta. Iz tog razloga, potrebno je prije analize uređaj kalibrirati sa standardnim uzorcima čiji je kemijski sastav poznat i točno određen (u tu svrhu se koriste ili certificirani referentni materijali ili referentni materijali) [19].

3.4.4. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA)

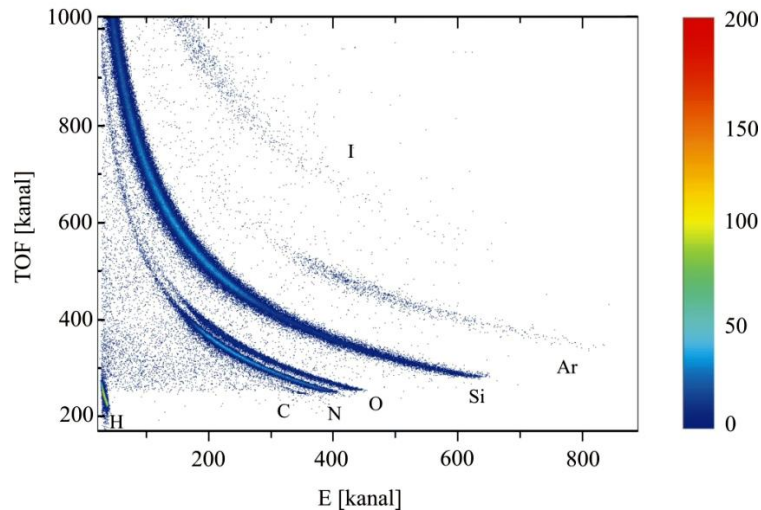
Među najvažnijim metodama za karakterizaciju tankih filmova (debljina oko 100 nm) su metode koje se temelje na interakciji ionskih snopova (IBA - *Ion Beam Analysis*) s materijalom. Jedna od takvih suvremenih metoda karakterizacije je spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA – *Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis*). Jedan od nedostataka ERDA spektroskopije je nemogućnost razlučivanja doprinosa u spektru koji dolaze od različitih iona s istim energijama, stoga je bilo potrebno uz energijski dodati i detektor za mjerenje vremena proleta. TOF-ERDA je metoda koja se bazira na izbijanju iona iz uzorka snopom ubrzanih teških iona (Cl, I, Au..), energija 1 MeV/A, te istovremenoj detekciji vremena proleta i energije izbijenih iona. Zbog ovisnosti brzine čestica o masi moguće je, uz odvajanje po energiji, napraviti razdvajanje elemenata i po masi pa se tako mogu dobiti dubinski profili svih elemenata u samo jednom mjerenju. Vremenski/energijski spektar pojedine vrste izbijenih atoma pretvara se u dubinski profil korištenjem poznatog gubitka energije po jedinici puta u materijalu. Zbog velike zaustavne moći kako ulaznih tako i izbijenih iona ova metoda ima razlučivost od svega nekoliko nanometara.

Na slici 16 prikazan je TOF-ERDA spektrometar. U vakuumskoj komori nalazi se nosač uzorka koji je učvršćen na motorizirani manipulator. Vidljiv je SB detektor (površine 300 mm²) za mjerenje energije izbijenih iona, kao i detektor vremena proleta koji se sastoji od dvije vremenske stanice, T_1 i T_2 , međusobno razmaknute za 523 mm, koje daju potrebne signale za mjerenje vremena proleta [20].



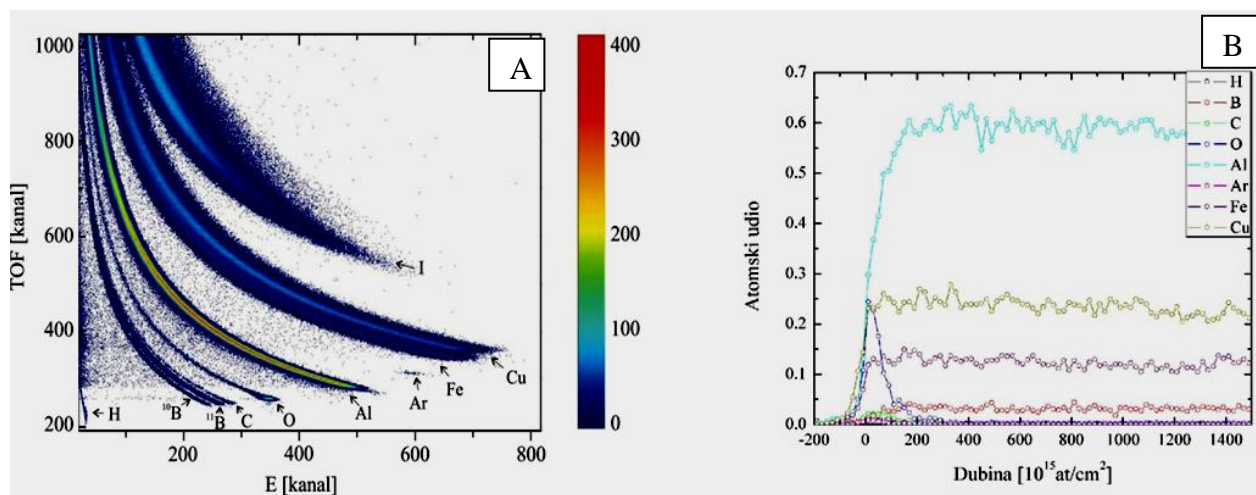
Slika 16. TOF-ERDA spektrometar [20].

Rezultat eksperimenta su dijagrami kod kojih je na x-osi energija u kanalima, a na y-osi vrijeme proleta u kanalima. Na slici 17 prikazan je primjer spektra naparenog Si_3N_4 (~200 nm) na Si. Broj događaja u pojedinom kanalu označen je bojom prema skali. Sa slike je vidljivo da su osim po energiji detektirani ioni razdvojeni i po masi.



Slika 17. Primjer spektra naparenog Si_3N_4 filma debljine ~200 nm na 0,5 mm debeloj Si podlozi s vidljivim nečistoćama ugljika, kisika, argona i vodika [20].

Kod obrade podataka svaki od kemijskih elemenata može se posebno izdvojiti i analizirati tako da se napravi pretvorba energijske skale u dubinsku, i pretvorba visine spektra u udio elemenata čime se dobije dubinski profil, tj. udio pojedinog elementa po dubini. Na slici 18 prikazana je pretvorba spektra (A) u dubinski profil (B) pomoću programskog paketa FINLANDIA [20].



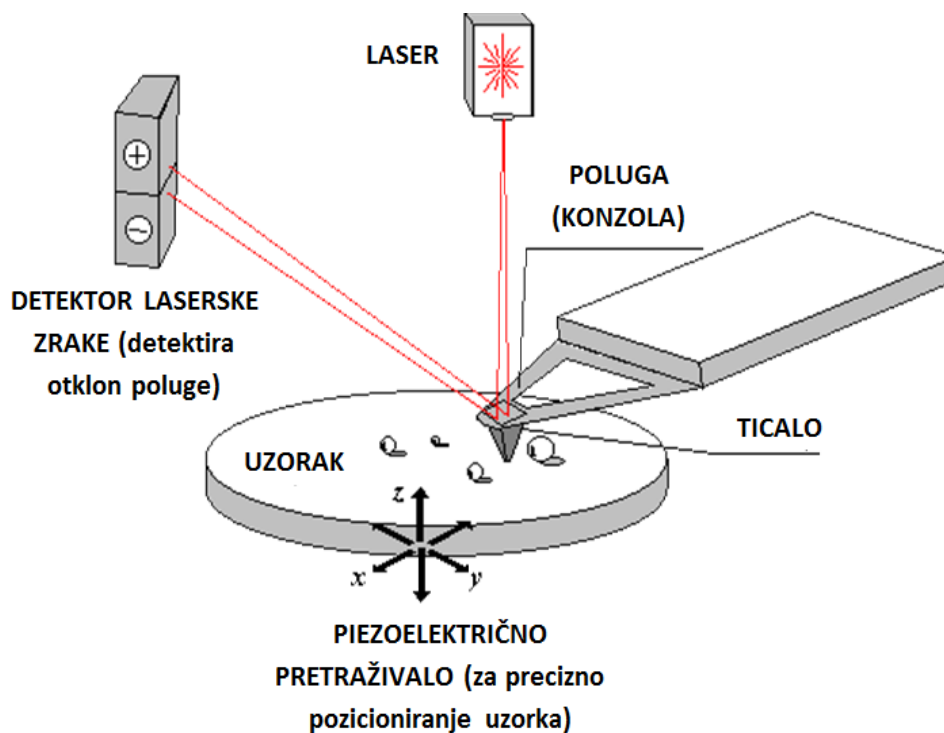
Slika 18. TOF-ERDA (A) spektar AlCuFeB slitine, (B) dubinski profil AlCuFeB slitine dobiven pomoću programa FINLANDIA [20].

3.4.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Prvi mikroskop atomskih sila (AFM) konstruirali su 1986. godine Binning, Quate i Gerber. Iste godine Gerd Binning je zajedno sa svojim suradnikom Heinrichom Rohrerom dobio Nobelovu nagradu za konstruiranje prvog skenirajućeg tunelnog mikroskopa (STM), kojega su razvili ranih 80 – ih godina u istraživačkom centru IBM – a u Zürichu, a koji je ujedno bio i preteča mikroskopa atomskih sila. Prvi komercijalno dostupan AFM predstavljen je 1989. godine.

Mikroskop atomskih sila (AFM–*Atomic Force Microscope*) je uređaj koji je prvenstveno namijenjen ispitivanju površina, ne nužno vodljivih, što je njegova velika prednost u odnosu na skenirajući tunelni mikroskop (STM) koji se primjenjuje za vodljive materijale. AFM ima vrlo visoku rezoluciju i predstavlja jedan od najčešće korištenih alata za manipulaciju tvarima na nano-razini, odnosno premještanje atoma ili molekula po površini materijala. Mikroskop atomskih sila predstavlja metodu izbora za analizu i karakterizaciju materijala u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, industriji plastike i poluvodiča. AFM se ubraja u nove tehnike mikroskopije s pretražnom probom (engl. *scanning probe microscopy*, SPM) [21]. SPM metode pokazuju veću raznolikost od bilo kojih do sada korištenih mikroskopskih metoda. Privlačne su za fundamentalna istraživanja kao i za rutinska ispitivanja materijala, budući da su lokalne, nerazorne i primjenjive kod krajnje različitih uvjeta.

Mikroskop atomskih sila mjeri jačinu sile koja djeluje između vrha mikroskopa i uzorka (slika 19). Sile koje su važne u ovom slučaju su jaka odbojna sila koja se pojavljuje na malim udaljenostima kao rezultat preklopa elektronskih gustoća vrha sonde mikroskopa i uzorka, te dugodometna Van der Waalsova sila. AFM se sastoji od fleksibilnog ticala s vrlo oštrim vrhom na njegovom slobodnom kraju koje se koristi za pretraživanje („skeniranje“) površine uzorka. Ticalo je obično napravljeno od silicija ili silicijevog nitrida s radijusom nanometarskih veličina na vrhu. Oštri vrh sonde AFM-a postavljen je okomito na ticalo nano veličine. Mali pomaci ticala mjere se optički ili električki. Pomak ticala proporcionalan je sili koja djeluje između vrha i uzorka. Promjene mjerene sile, kako se vrh pomiče po površini, snimaju se i ta se informacija koristi za rekonstrukciju slike površine. Mikroskop atomskih sila „osjeća“ interakcije atomskih sila na maloj udaljenosti (0,1 do 10 nm) između šiljka senzora mikroskopa i površine uzorka. Senzor se sastoji od poluge sa šiljkom (SiN_3 , SiO_2) i opruge. Otklon opruge mjeri se optičkom ili električnom detekcijom.



Slika 19. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM) [22].

Za vrijeme snimanja uzorak se nalazi na piezoelektričnom pretraživalu s povratnom spregom koja omogućuje precizno pozicioniranje uzorka s preciznošću od nekoliko Å. Angstrom (Å) je mjerna jedinica za duljinu koja je jednaka 10^{-10} m, a često se koristi u kristalografiji i spektroskopiji. Piezoelektrično pretraživalo napravljeno je od piezoelektrične keramike, koja se širi ili skuplja ovisno o primijenjenom potencijalu. Na taj način se kontrolira kretanje pretraživala u tri smjera (x, y i z). Uobičajeno, z-povratni signal se prevodi u trodimenzionalnu topografsku sliku površine pomoću računala. Opisani princip odgovara kontaktnom režimu oslikavanja (engl. *contact mode*) u kojemu je šiljak u stalnom kontaktu s uzorkom. Kod nekih uzoraka primjenjuje se beskontaktni način mjerenja. Pri ovom načinu mjerenja vrh poluge nije u dodiru sa površinom mjerenog predmeta. Konzola oscilira na frekvenciji malo iznad rezonantne frekvencije gdje je amplituda oscilacija obično nekoliko nanometara (< 10 nm). Van der Waalsove sile, koje su najjače u području od 1–10 nm isto kao i bilo koje druge sile koje postoje u tom području, djeluju na smanjenje frekvencije konzole.

Smanjenje rezonantne frekvencije u kombinaciji sa sustavom povratne veze, održava dinamiku sustava, tj. konstantnu amplitudu oscilacija. Mjerenje udaljenosti od vrha sonde do uzorka, u svakoj točki koordinatnog sustava (x, y, z) omogućava da se pomoću odgovarajućeg programskog paketa izradi topografska slika površine uzorka. U ovom načinu mjerenja ne postoji opasnost od oštećenja vrha ili mjerenog uzorka.

Za neke uzorke koristi se kombinacija kontaktnog i nekontaktnog načina mjerenja, a taj se način mjerenja naziva tapkajući režim rada (engl. *tapping mode*). Kod ovog načina mjerenja vrh ticala vibrira na vrlo maloj udaljenosti od mjerenog uzorka. Usred uzajamnog djelovanja sila koje se nalaze u području ticala i uzorka dolazi do smanjenja amplitude oscilacije kako se vrh ticala približava uzorku. Van der Waalsove sile, koje su dipolne i elektrostatične, uzrokuju povećanje i smanjenje oscilacija amplitude (udaljenosti) svojim povećanjem odnosno smanjenjem jačine djelovanja uslijed približavanja, tj. udaljavanja vrha ticala od uzorka. Kako se sile povećavaju i smanjuju tako se vrh ticala približava i udaljava od uzorka, te mijenja kut dodira s uzorkom. Bilježenjem tih promjena, programski paket izrađuje prikaz površine uzorka. Ova metoda omogućava izradu topografskih prikaza uzoraka u visokoj rezoluciji i izbjegavaju se problemi adhezije, trenja i elektrostatskih sila koje pri drugim metodama mjerenja stvaraju poteškoće pri mjerenju [23, 24].

3.5. Elektrokemijska ispitivanja korozijske postojanosti

Korozijska postojanost materijala može se ispitivati raznim elektrokemijskim tehnikama. Razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC - engl. *Direct Current*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC - engl. *Alternating Current*).

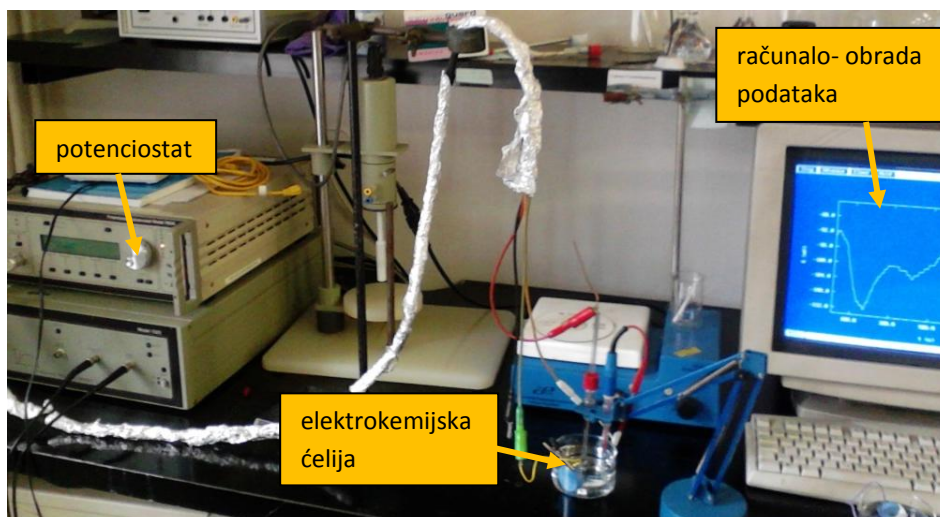
U svrhu određivanja korozijske postojanosti nanostrukturiranih sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na austenitnom nehrđajućem čeliku provedena su sljedeća elektrokemijska ispitivanja:

- određivanje korozijskog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{kor} ,
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija EIS (AC tehnika) provedena je u 3%-tnoj vodenoj otopini NaCl,
- s ciljem određivanja korozijskih parametara provedeno je ispitivanje istosmjernom strujom metodom Tafelove ekstrapolacije u vodenoj otopini HCl koncentracije $0,5 \text{ mol/dm}^3$, u rasponu potencijala od -150 mV do $+250 \text{ mV}$ u odnosu na E_{kor} ,
- određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije (DC tehnika) u vodenoj otopini HCl koncentracije $0,5 \text{ mol/dm}^3$, u rasponu potencijala $\pm 20 \text{ mV}$ od E_{kor} .

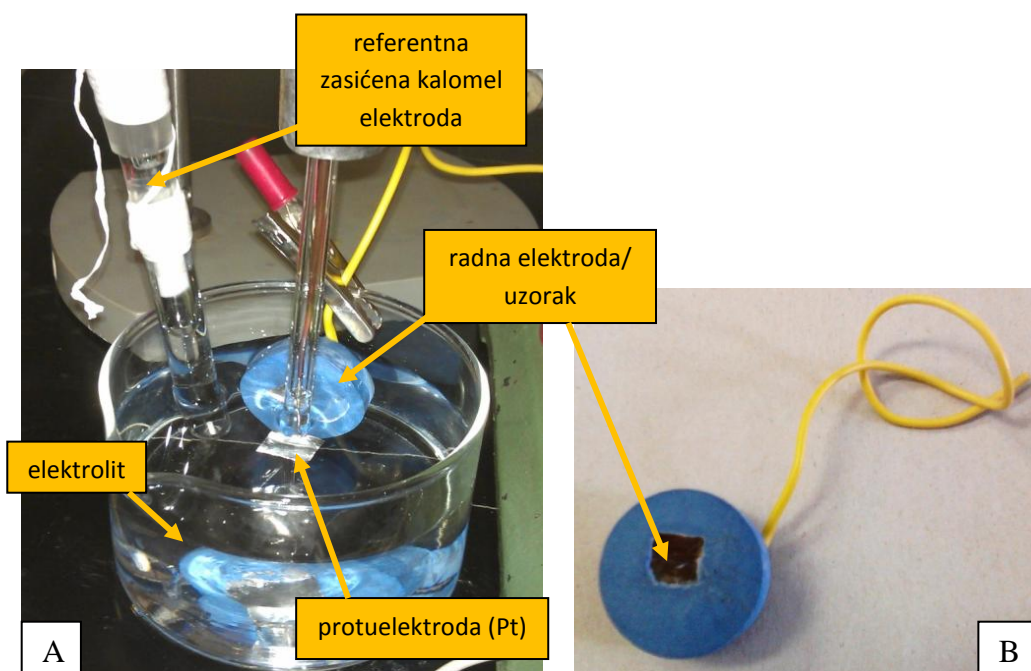
Elektrokemijska ispitivanja provedena su na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

Ispitivanja su provedena na uzorcima s $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom dobivenim jednim uranjanjem u sol i kalciniranjem pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$, odnosno 600°C , te na uzorcima osnovnog materijala AISI 316L, bez $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filma, kako bi se mogao utvrditi utjecaj sol-gel postupka na korozijsku otpornost. Uzorci su za potrebe ispitivanja izrezani na dimenzije cca $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, na njih je zalemljena žica za spajanje radne elektrode / uzorka u potencijostat te su zaliveni u plastičnu masu kako bi samo površina na kojoj je nanesen film bila izložena agresivnom mediju.

Za elektrokemijska ispitivanja korištena je elektrokemijska ćelija s tri elektrode. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) poznatog potencijala $+0,242 \text{ V}$ u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, kao pomoćna (protu) elektroda korištena je platinska elektroda, dok je ispitni uzorak korišten kao radna elektroda. Elektrode su spojene na potencijostat, uređaj kojim se regulira električni potencijal te uronjene u elektrolit. Ispitivanja su provedena u mirujućem mediju, pri sobnoj temperaturi. Slika 20 prikazuje opremu korištenu za ispitivanje, dok je na slici 21 prikazana elektrokemijska ćelija s tri elektrode (A) te izgled radne elektrode/uzorka (B).



Slika 20. Oprema primijenjena za elektrokemijska ispitivanja.



Slika 21. Elektrokemijska ćelija s tri elektrode (A) i izgled radne elektrode/uzorka (B).

3.5.1. *Određivanje korozijskog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{kor}*

Prije elektrokemijskih ispitivanja, potrebno je neko vrijeme da se sustav elektroda-elektrolit stabilizira tj. da se uspostavi ravnoteža pri kojoj su anodna struja otapanja i katodna struja redukcije istog iznosa, ali suprotnog predznaka. Potencijal pri kojem se uspostavi ova ravnoteža naziva se korozijskim potencijalom E_{kor} . Korozijski potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga ili mirujućim potencijalom jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren. Radna elektroda/uzorak uronjena je u elektrolit te su radna i referentna elektroda spojene na potenciostat, no protuelektrode nisu spojene na potenciostat stoga strujni krug nije zatvoren. Pritom se snima dijagram ovisnosti potencijala o vremenu te se konačna vrijednost potencijala, pri kojoj se uspostavlja približno stacionarno stanje, uzima kao E_{kor} . Pozitivne vrijednosti E_{kor} ukazuju na stabilnost uzorka u ispitnom elektrolitu, negativne vrijednosti E_{kor} ukazuju na otapanje (koroziju), a ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije uzorka [25].

3.5.2. *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je tehnika ispitivanja s izmjeničnom strujom. Metoda temelji se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, što metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pred elektrokemijskim ispitivanjima s istosmjernom strujom.

Impedancija (Z) je složeni otpor koji uključuje induktivni i kapacitivni otpor koji ovise o frekvenciji, stoga i impedancija ovisi o frekvenciji. Analogno Ohmovom zakonu koji vrijedi za istosmjernu struju, može se odrediti relacija koja vrijedi za izmjeničnu struju:

$$E = I \cdot Z \quad (2)$$

Komponente izmjenične struje uobičajeno je prikazivati u kompleksnom koordinatnom sustavu. Vektor impedancije Z , može se prikazati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E_{Re}}{I_{Re}} + \frac{E_{Im}}{I_{Im}} \cdot i \quad (3)$$

odnosno,

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im} \cdot i \quad (4)$$

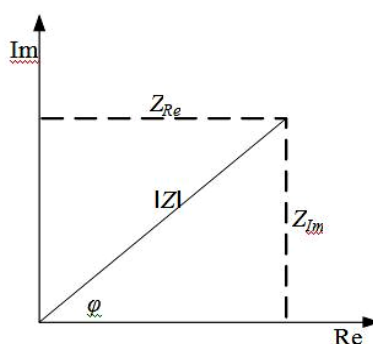
Apsolutna vrijednost impedancije jednaka je:

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (5)$$

Fazni kut, φ , dan je izrazom:

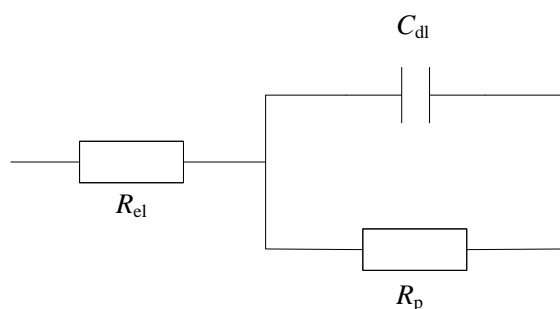
$$\tan \varphi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (6)$$

U kompleksnoj ravnini, vektor impedancije Z može se prikazati pomoću imaginarne i realne komponente ili pomoću apsolutne vrijednosti i faznog kuta (slika 22).



Slika 22. Prikaz impedancije u kompleksnoj ravnini [25].

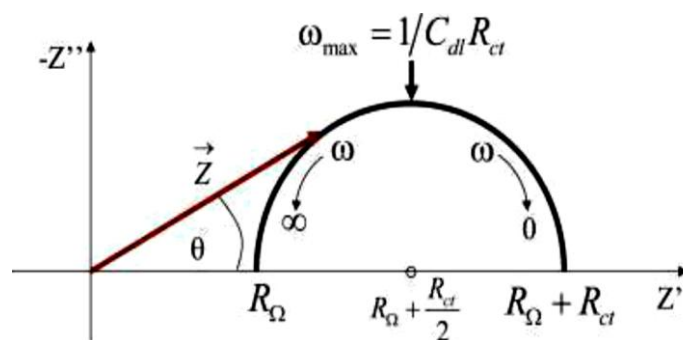
Elektrokemijska ćelija može se prikazati električnim modelom. Granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od ohmskog otpora elektrolita (R_{el}), polarizacijskog otpora (R_p) i kapaciteta dvosloja (C_{dl}), pri čemu su polarizacijski otpor i kapacitet dvosloja paralelno spojeni. Na slici 23 prikazana je shema ekvivalentnog električnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (Randlesov krug).



Slika 23. Randlesov krug - električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [25].

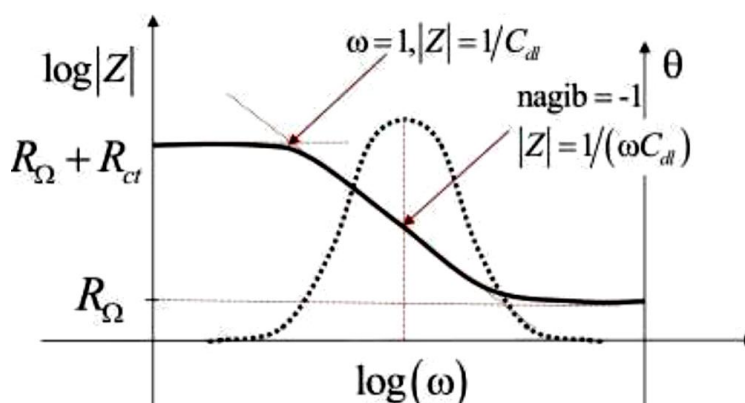
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv napon male amplitude (5-10 mV), ali širokog raspona frekvencija (1 mHz-1MHz). Kao odziv mjeri se impedancija sustava i fazni pomak izmjenične struje u odnosu na sinusoidni izmjenični napon. Podaci EIS ispitivanja mogu se prikazati u dva oblika, Nyquistovim ili Bodeovim dijagramom.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{Im} , o realnoj komponenti, Z_{Re} , pri svakoj pobudnoj frekvenciji. Na slici 24 prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Iz prikaza je vidljivo da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana omskim otporom, R_{Ω} , tj. otporom elektrolita, R_{el} . Na nižim frekvencijama (na desnoj strani polukruga), gdje kapacitivna petlja siječe realnu os, nalazi se otpor prijenosu naboja (engl. *charge transfer resistance*), R_{ct} .



Slika 24. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [25].

Bodeov dijagram je drugi način prikaza impedancijskog spektra, kojim se prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $\log|Z|$, te faznog kuta, φ , o logaritmu frekvencije, $\log f$. Na slici 25 prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira otpor prijenosu naboja koji se može očitati kao $\log(R_{\Omega} + R_{\text{ct}})$. Pri višim frekvencijama dominira omski otpor, R_{Ω} , tj. otpor elektrolita, R_{el} , dok se fazni kut povećava pri srednjim vrijednostima frekvencije [25, 26].



Slika 25. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [25].

3.5.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Osnova metode Tafelove ekstrapolacije je Butler-Volmerova jednađba (7) koja povezuje gustoću struje s prenaponom elektrodne reakcije:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right] \quad (7)$$

pri čemu je:

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$],

j_0 – gustoća struje izmjene [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$],

α – koeficijent prijenosa (0...1),

F – Faradayeva konstanta ($F = 9,648 \times 10^4 \text{ C/mol}$),

z – broj elektrona,

η – prenapon, razlika primijenjenog potencijala i mirujućeg potencijala [mV],

R – opća plinska konstanta ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$),

T – termodinamička temperatura [K].

Povećanjem prenapona reakcija redukcije (katodni proces) se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije (anodni proces). Kada je prenapon toliko velik da se katodna struja može zanemariti, Butler-Volmerova jednađba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right] \quad (8)$$

Linearizacijom jednađbe (8) postupkom logaritmiranja, dobiva se jednađba Tafelovog katodnog, odnosno anodnog pravca:

$$\eta = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \log j_0 + \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \log j \quad (9)$$

Jednađba (9) može se zapisati u sljedećem obliku:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (10)$$

Jednađba (10) naziva se još i Tafelova jednađba,

pri čemu izrazi:

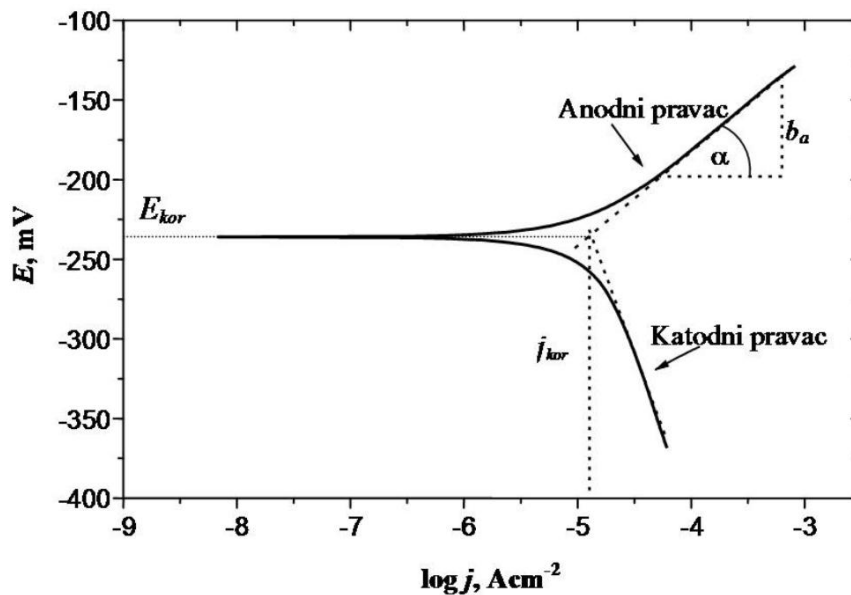
$$a_a = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \log j_0 \quad b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \quad (11)$$

$$a_k = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \log j_0 \quad b_k = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (12)$$

predstavljaju odsječke (a_a , a_k) i nagibe (b_a , b_k) anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se dijagramom u polulogaritamskom mjerilu gdje je na x-osi logaritam gustoće struje, a na y-osi potencijal ($E - \log j$). Linearni dijelovi, tj. anodni i katodni Tafelovi pravci ekstrapoliraju se te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti korozijskog potencijala (E_{kor}) i gustoće korozijske struje (j_{kor}), pri čemu se iz tangensa kuta koji pravci zatvaraju s x-osi određuju nagibi katodnog i anodnog pravca (b_a, b_k) [25].

Princip metode Tafelove ekstrapolacije prikazan je na slici 26.



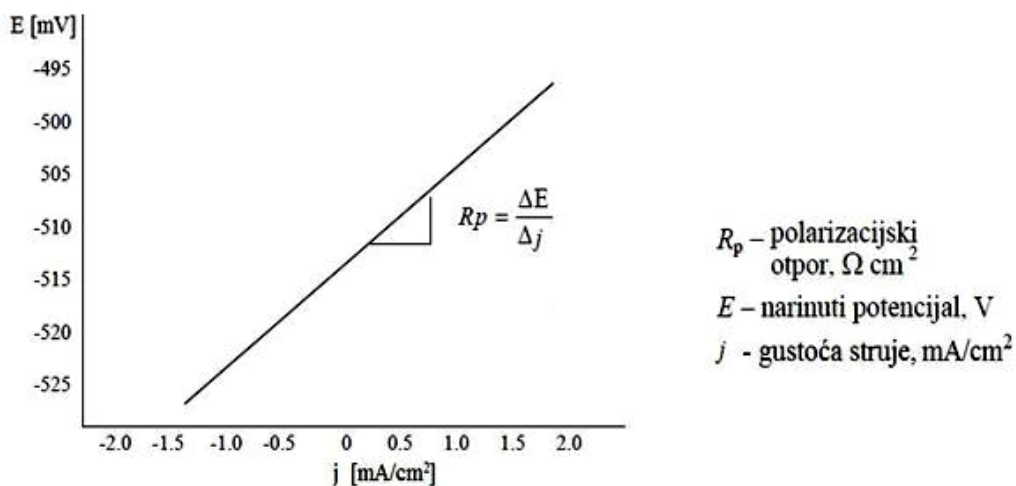
Slika 26. Princip Tafelove ekstrapolacije [25].

3.5.4. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija je metoda ispitivanja istosmjernom strujom kojom se određuje polarizacijski otpor ispitnog uzorka. Polarizacijski otpor (R_p) je otpor materijala koroziji tj. prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (uzorak) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Ispitivanje se provodi tako da se uzorak polarizira u rasponu potencijala ± 20 mV u odnosu na E_{kor} . U tom području potencijala, u neposrednoj blizini E_{kor} , odnos struje i potencijala smatra se linearnim te je iz nagiba dobivenog pravca moguće odrediti polarizacijski otpor, prema izrazu:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (13)$$

Što su vrijednosti polarizacijskog otpora veće, veća je korozijska otpornost materijala na medij u kojem je provedeno ispitivanje. Princip određivanja polarizacijskog otpora linearnom polarizacijom prikazan je na slici 27.



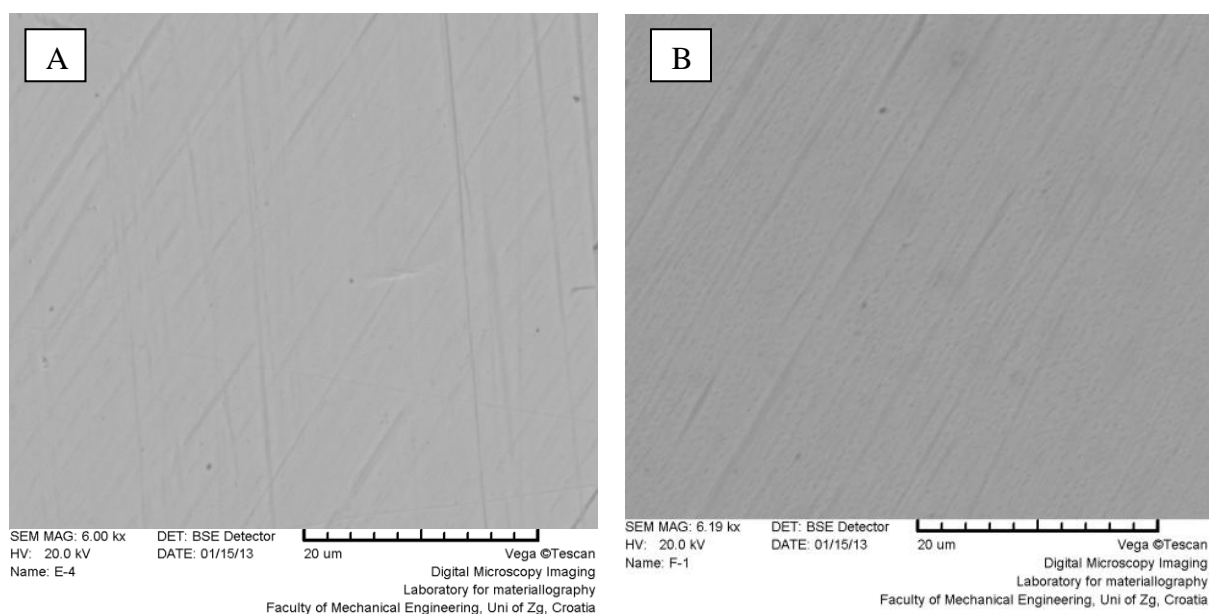
Slika 27. Određivanje polarizacijskog otpora [27].

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ nanoslojeva

4.1.1. Rezultati analize pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-EDS)

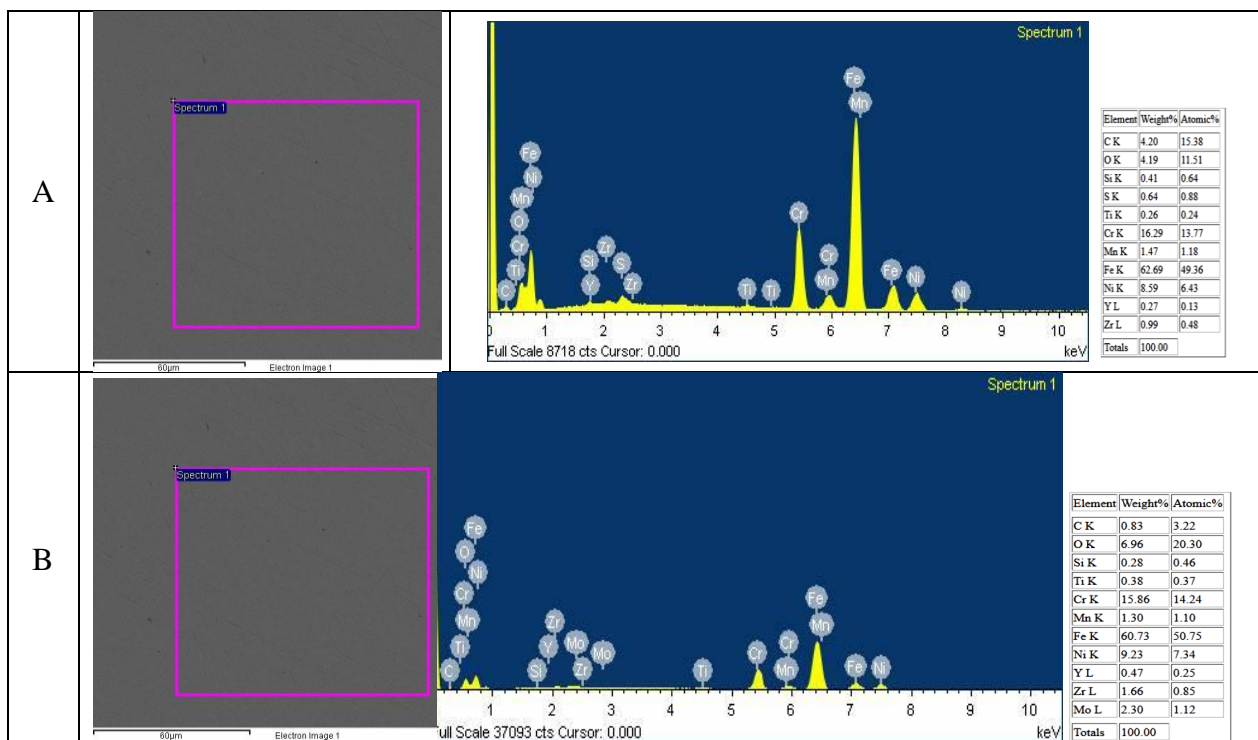
Površine uzoraka s nanesenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem, kalciniranim pri 400°C , odnosno pri 600°C , analizirane su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Iz dobivenih rezultata (slika 28) može se zaključiti da su sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi postignut jednim uranjanjem kompaktni, jednolično nanoseni na podlogu i bez vidljivih pukotina. Linije vidljive na površini oba uzorka su risovi nastali kao posljedica brušenja i poliranja površine materijala podloge prije samog nanošenja sol-gel filma.



Slika 28. SEM snimke površine uzoraka sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima

(A) 1 sloj, 400°C , (B) 1 sloj, 600°C .

Rezultati SEM-EDS mikroanalize sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem kalciniranih pri 400°C i 600°C prikazani su na slikama 29 A i 29 B. Zbog male debljine nanosenog sol-gel sloja, ovom analizom detektirani su elementi prisutni u filmu, ali su zahvaćeni i elementi iz materijala podloge. EDS mikroanaliza potvrđuje da se na materijalu podloge nalazi $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film.



Slika 29. EDS spektar površina uzoraka sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom (A) 1 sloj, 400 °C, (B) 1 sloj, 600 °C, te rezultati mikroanalize iskazani u masenim i atomskim udjelima.

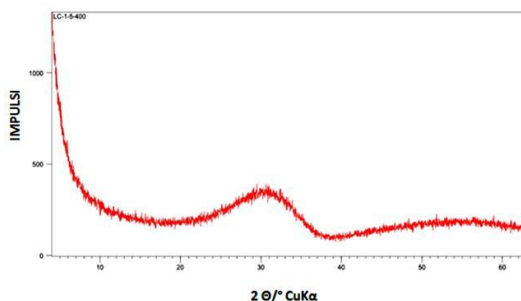
4.1.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)

Nakon nanošenja sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na pločice od nehrđajućeg čelika, ostatak koloidne otopine (sol) ostavljen je pri sobnoj temperaturi u trajanju 24 sata kako bi otapalo isparilo. Na taj način dobiven je gel prikazan na slici 30.

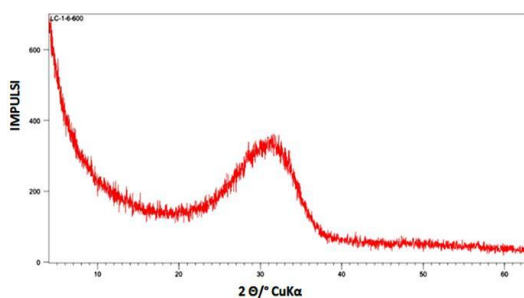


Slika 30. Sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ gel.

Jedan dio gela kalciniran je pri 400 °C, a drugi dio pri 600 °C. Dobiveni uzorci su analizirani rendgenskom difrakcijskom analizom u svrhu određivanja faznog sastava. Difraktogram praškastog uzorka TiO₂-ZrO₂ kalciniranog pri 400 °C prikazan je na slici 31, a difraktogram praška uzorka TiO₂-ZrO₂ kalciniranog pri 600 °C prikazan je na slici 32.



Slika 31. Difraktogram sol-gel TiO₂-ZrO₂ praškastog uzorka kalciniranog pri $T=400$ °C.

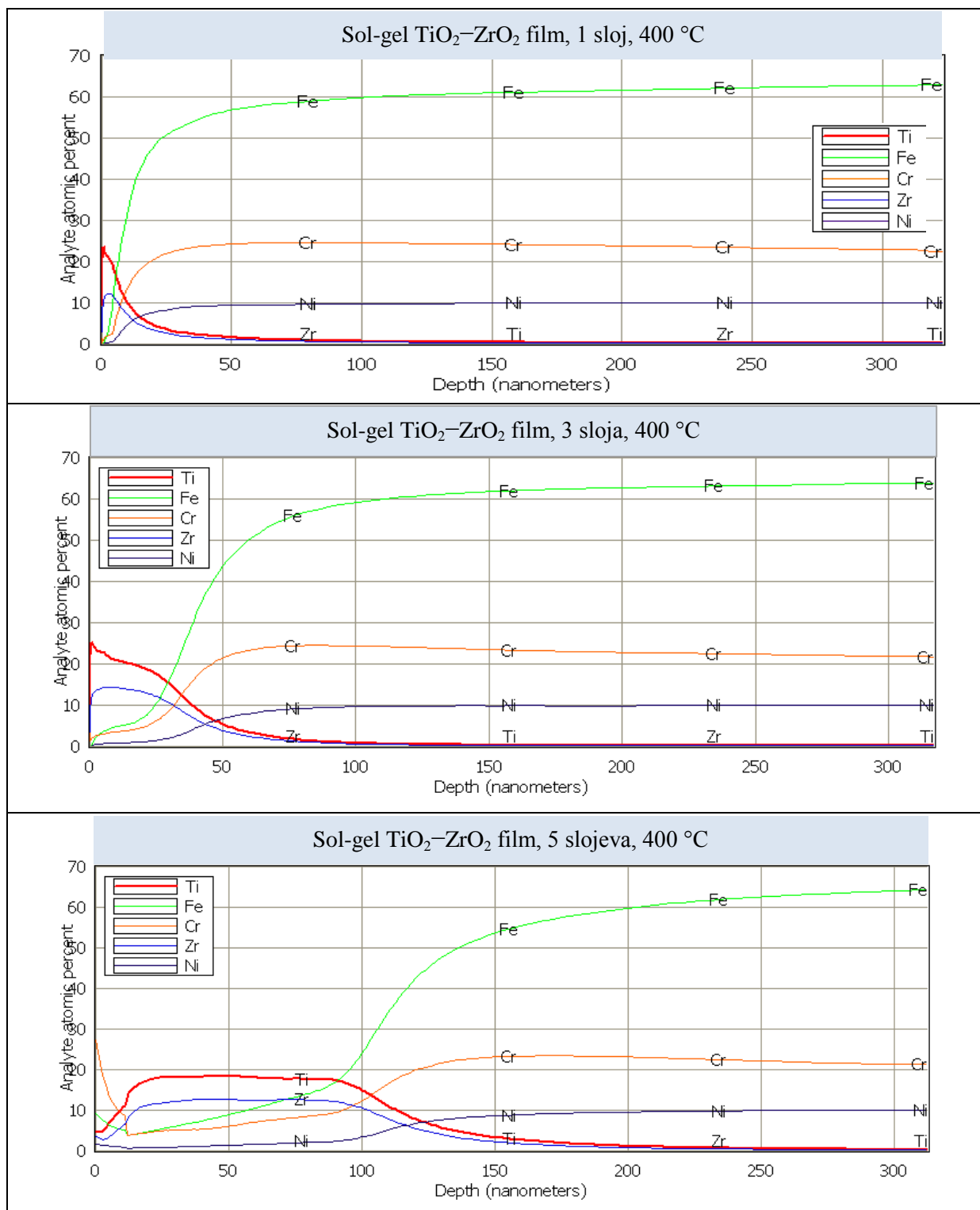


Slika 32. Difraktogram sol-gel TiO₂-ZrO₂ praškastog uzorka kalciniranog pri $T=600$ °C.

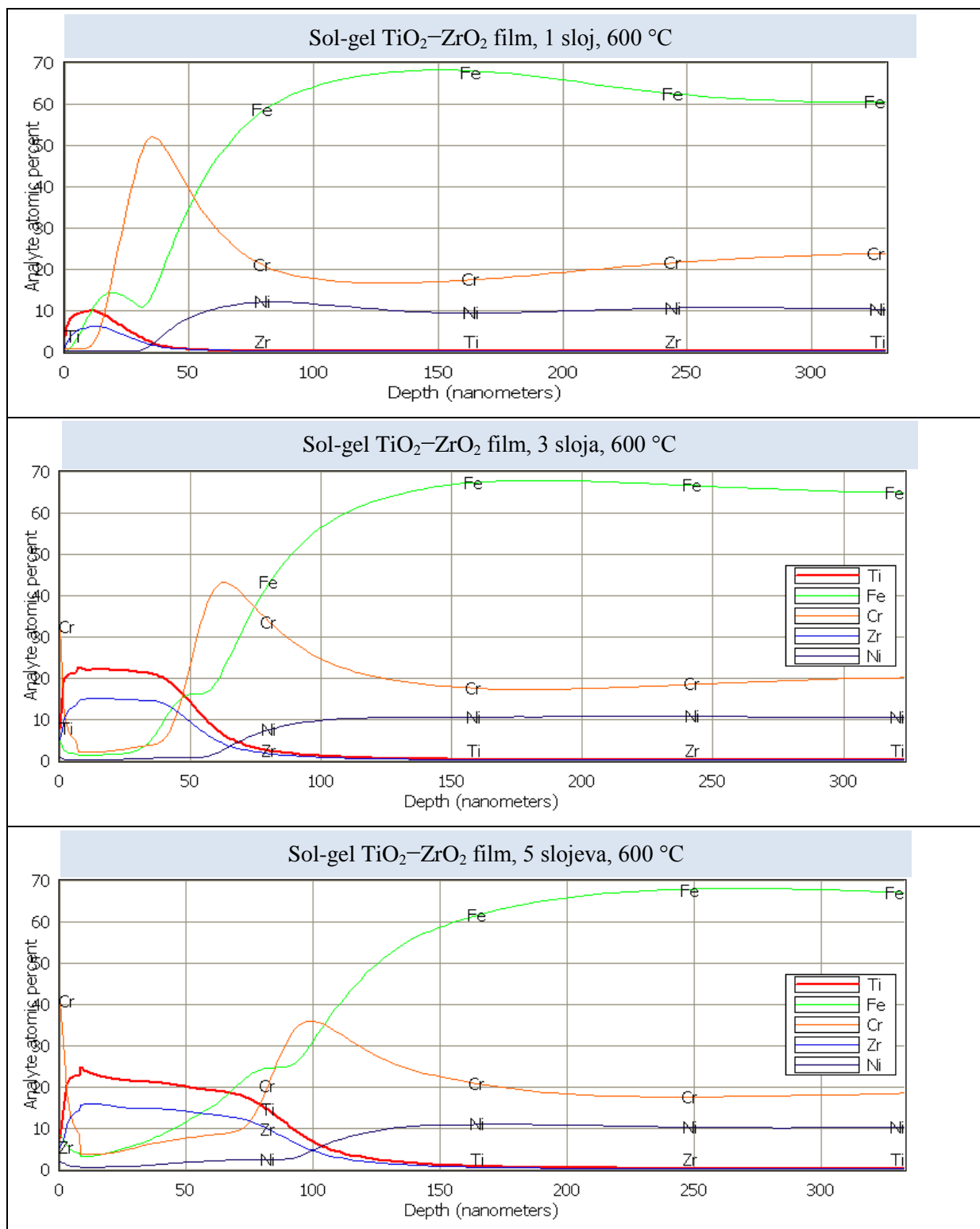
Iz dijagrama na slici 31 i slici 32 može se zaključiti kako sustav nije kristalizirao nego je postignuta amorfnost sustava TiO₂-ZrO₂. Pri omjeru TiO₂ : ZrO₂ = 1 : 1, koji je u ovom radu postignut i TOF-ERDA analizom potvrđen, sustav bi kristalizirao tek pri temperaturi od oko 700 °C u obliku cirkonijeva titanata (ZrTiO₄) [12].

4.1.3. Rezultati kvantitativne dubinske profilne analize (GDS-QDP)

Optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) šest uzoraka od nehrđajućeg čelika na koje su nanoseni sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi. Analizirani su uzorci s jednim, tri i pet slojeva TiO₂-ZrO₂ koji su bili kalcinirani pri 400 °C i pri 600 °C. Rezultati analize prikazani su slikama 33 A i 33 B. Dijagrami pokazuju kako se atomski udjeli pojedinih kemijskih elemenata mijenjaju s udaljenošću od površine tj. dubinom (u nanometrima).



Slika 33 A. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm).
Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).



Slika 33 B. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C), ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata (%) o dubini (nm). Za sve uzorke prikazani su rezultati do iste dubine (300 nm).

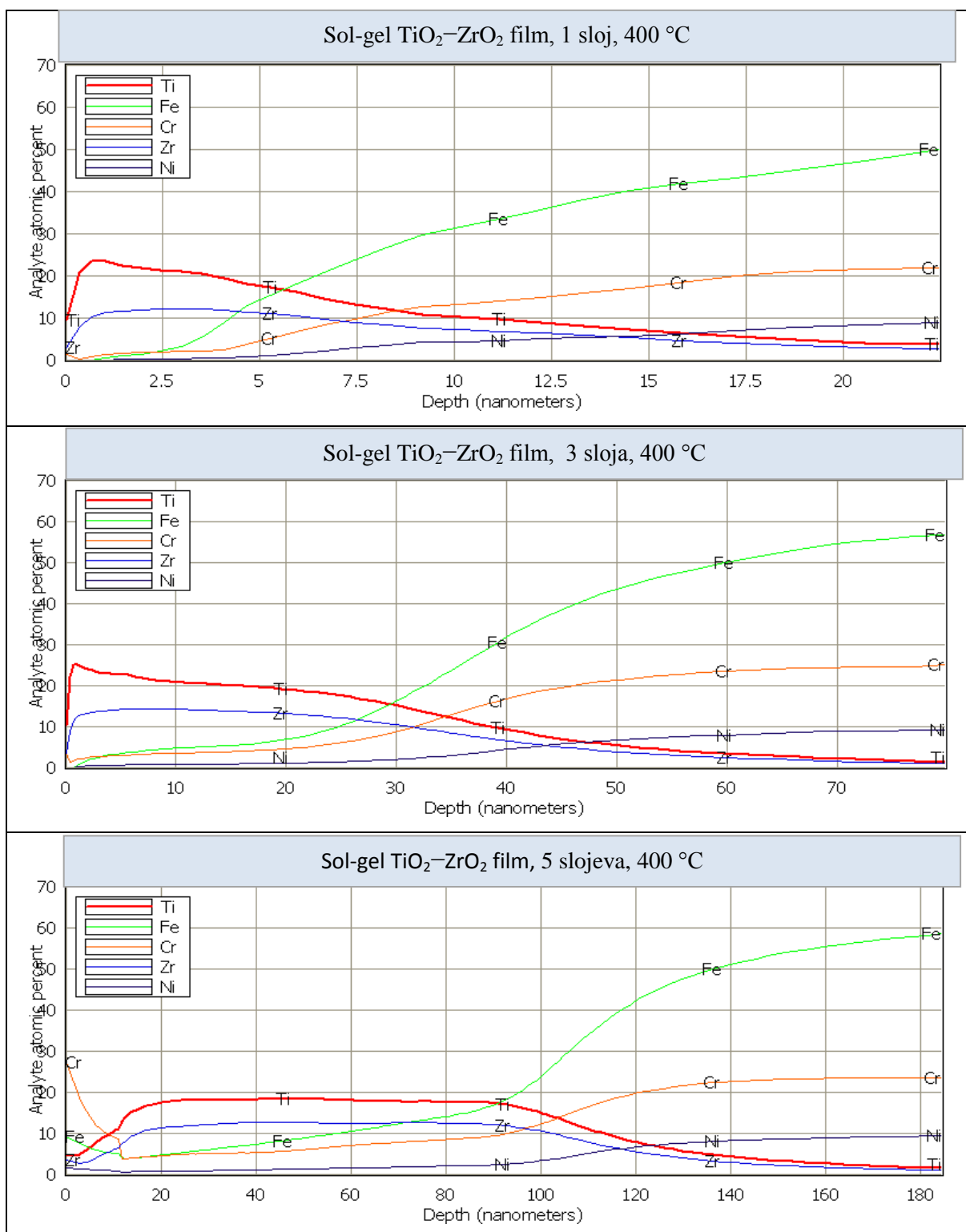
Dijagrami na slikama 33 A i 33 B prikazuju raspodjelu udjela kemijskih elemenata po dubini, pri čemu su dijagrami za sve uzorke prikazani do iste udaljenosti od površine (300 nm) kako bi se lakše mogle kvalitativno usporediti debljine sol-gel filmova. Iz dijagrama je vidljiva prisutnost titana i cirkonija na površini nehrđajućeg čelika kod svih analiziranih uzoraka, čime je potvrđeno da se na površini nalazi $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film, te da su filmovi nanometarske debljine. Na dijagramima se može uočiti i difuzijski sloj tj. dio prevlake u kojem su prisutni ne samo elementi prevlake već i elementi iz podloge (željezo, krom i nikal). Također se može uočiti da se porastom temperature kalciniranja povećava difuzija elemenata iz podloge u film, a najveći porast difuzije je uočen za krom.

Tablica 4. Debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova za 1, 3 i 5 sloja te za temperaturu kalciniranja od 400 °C i 600 °C.

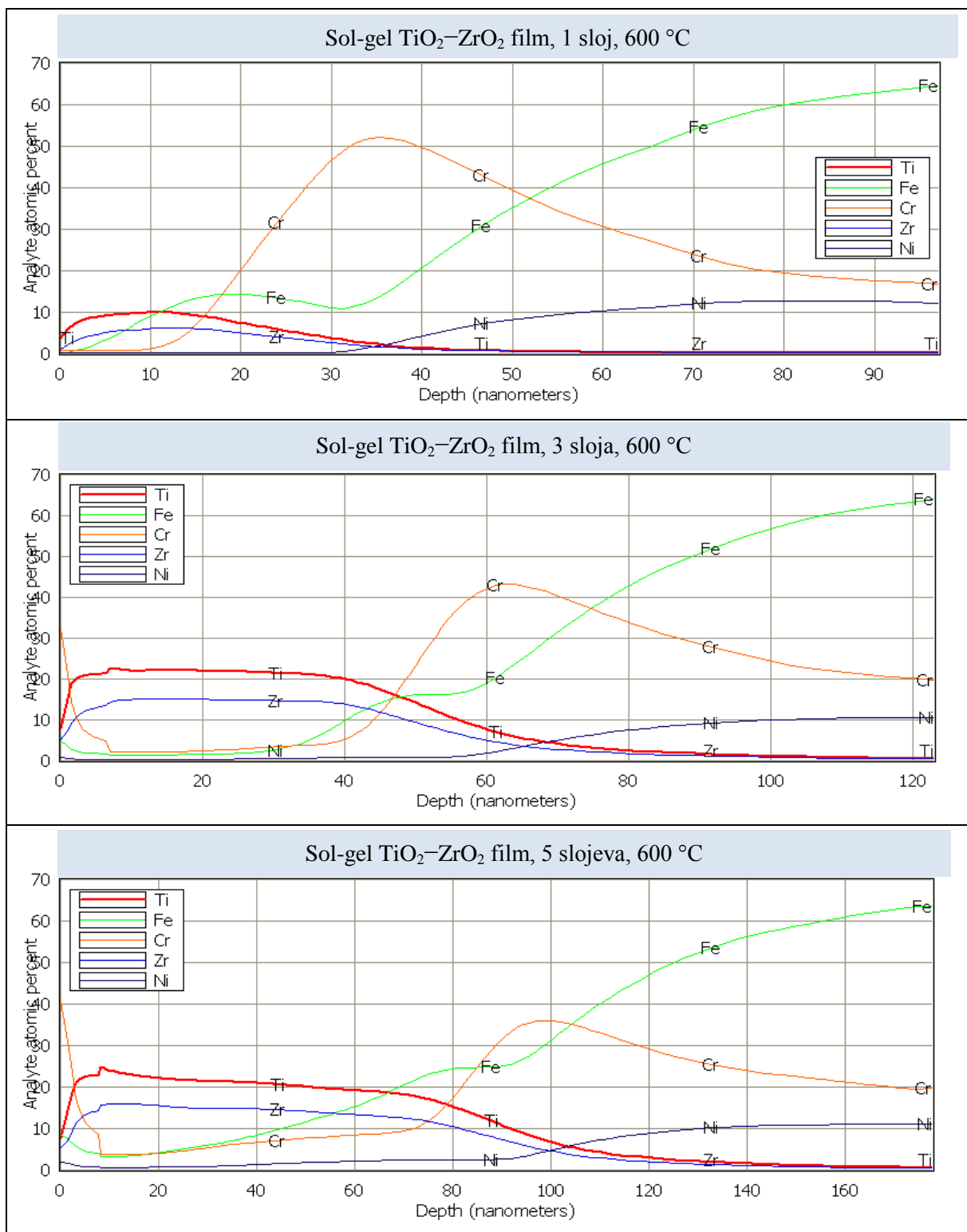
Uzorak	Temperatura kalciniranja	Broj slojeva	Debljina sloja, nm
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film	400 °C	1	5
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film		3	25
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film		5	90
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film	600 °C	1	15
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film		3	40
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film		5	80

Vidljivo je da debljina nanostrukturiranih sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova ovisi o broju uranjanja u sol tj. o broju nanesenih slojeva. S porastom broja uranjanja raste i debljina sol-gel filmova (tablica 4 i tablica 5). Na uzorcima s jednim i tri sloja, veće debljine filma postignute su kalciniranjem pri višoj temperaturi (600 °C), dok je kod uzoraka s pet slojeva veća debljina postignuta kalciniranjem pri 400 °C, što je ujedno i najveća postignuta debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filma, a iznosi oko 90 nm.

Za razliku od dijagrama prikazanih na slikama 33 A i 33 B, na slikama 34 A i 34 B prikazane su dijelovi dijagrama koji su zanimljivi radi promatranja difuzijskih procesa i točnijeg određivanja debljine filmova.



Slika 34 A. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.



Slika 34 B. Kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 600 °C) na nehrđajućem čeliku – dijagrami za određivanje presjecišta linija elemenata iz podloge i filmova, te debljine filmova.

Na temelju dijagrama na slikama 34 A i 34 B određena su presjecišta linija koje predstavljaju elemente podloge (Fe, Cr, Ni) i linije koje predstavljaju elemente sol-gel filma (Ti, Zr). Udaljenosti od površine na kojima se nalaze ta presjecišta navedena su u tablici 5, a služe kako bi se odredila debljina postignutih sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku kao i za praćenje difuzije elemenata iz podloge u film. Može se uočiti da je s porastom temperature najznačajnije povećavanje difuzije Cr iz osnovnog materijala u sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmove.

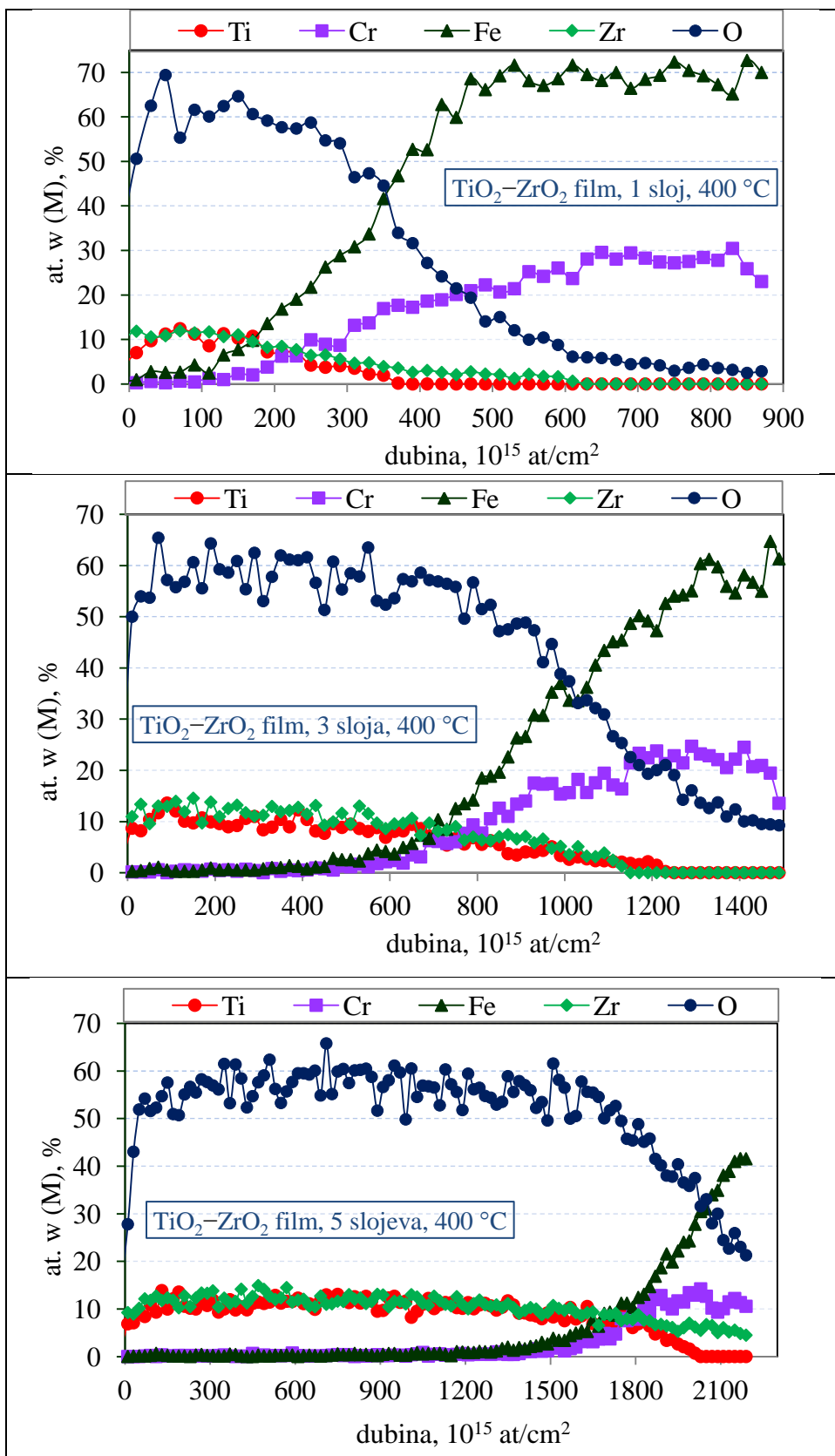
Tablica 5. Presjecišta elemenata (Ti i Zr) sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova i elemenata iz materijala podloge (Fe, Cr, Ni) po dubini; određeno iz dijagrama GDS-QDP analize.

Sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film	Presjecišta elemenata po dubini - udaljenost od površine [nm]				
	Ti - Fe	Ti - Cr	Ti, Zr - Ni	Zr - Fe	Zr - Cr
1 sloj, 400 °C	5,5	8,4	15	4	7
3 sloja, 400 °C	29	34	45	26	31
5 slojeva, 400 °C	91	103	112	70	97
1 sloj, 600 °C	10	16	35	7	14
3 sloja, 600 °C	47	47	66	43	45
5 slojeva, 600 °C	67	78	100	55	75

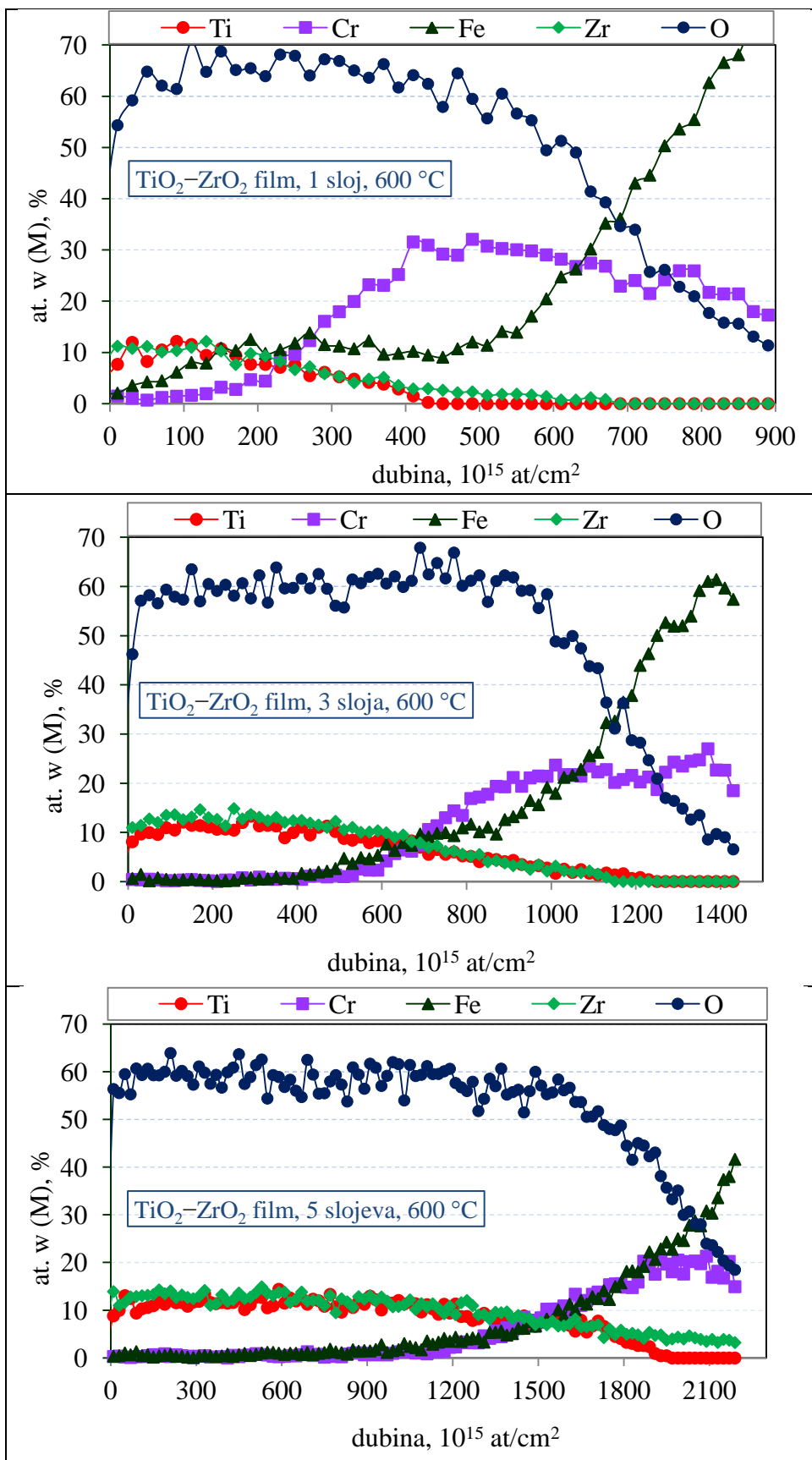
S obzirom da na GD-OES uređaju nije postojala mogućnost određivanja raspodjele udjela kisika po dubini tj. nije bilo odgovarajućeg fotomultiplikatora za određivanje udjela kisika, primijenjena je još jedna suvremena metoda karakterizacije tankih prevlaka pomoću koje je također moguće odrediti debljinu filmova i udjele kemijskih elemenata po dubini.

4.1.4. Rezultati spektroskopije elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA)

Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) napredna je metoda karakterizacije tankih filmova kojom je moguće odrediti atomske udjele pojedinih kemijskih elemenata po dubini tj. može se provesti dubinska profilna analiza uzoraka. Ova analiza sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova provedena je prvenstveno kako bi se utvrdila raspodjela kisika po dubini uzoraka što, u nedostatku potrebnog fotomultiplikatora, nije bilo moguće odrediti prethodno provedenom GDS-QDP analizom. Analizirani su uzorci s jednim, tri i pet slojeva $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na nehrđajućem čeliku koji su bili kalcinirani pri 400 °C i pri 600 °C. Rezultati analize prikazani su dijagramima na slikama 35 A i 35 B.



Slika 35 A. TOF-ERDA analiza - dubinski profili sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 400 °C) na nehrđajućem čeliku dobiveni pomoću programa FINLANDIA.



Slika 35 B. TOF-ERDA analiza - dubinski profili sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: $600\text{ }^\circ\text{C}$) na nehrđajućem čeliku dobiveni pomoću programa FINLANDIA.

Rezultati TOF-ERDA spektroskopije potvrđuju prisutnost $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova na svim analiziranim uzorcima. Iz raspodjele udjela elemenata može se uočiti kako je provedenim sol-gel postupkom postignut željeni omjer $\text{Ti} : \text{Zr} = 1 : 1$. Vidljiv je visoki udio kisika u sol-gel filmu, što je logično s obzirom da je površinski sloj sastavljen od oksida. Rezultati dubinske profile analize TOF-ERDA spektroskopije potvrđuju difuziju Fe i Cr iz podloge u površinski sloj. Porastom temperature raste difuzija Cr iz podloge u sloj.

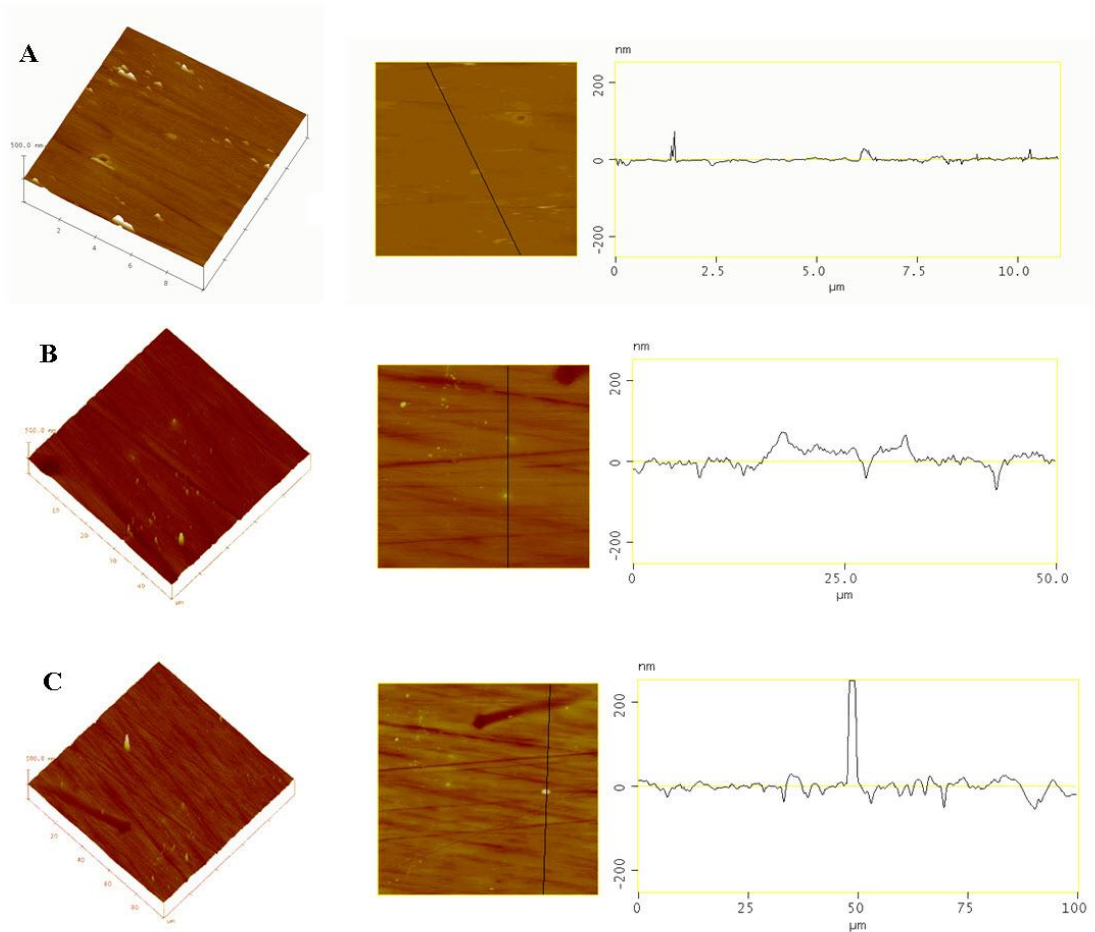
TOF-ERDA spektroskopijom potvrđeni su rezultati dobiveni GDS-QDP analizom. Dubina tj. udaljenost od površine uzorka je kod pojedine analize iskazana u različitim jedinicama duljine, no dobiveni dubinski profili kvalitativno su slični. Kao i QDP analizom, i TOF-ERDA metodom utvrđeno je da debljina filmova raste s brojem uranjanja uzoraka u sol.

4.1.5. Rezultati analize mikroskopom atomskih sila (AFM)

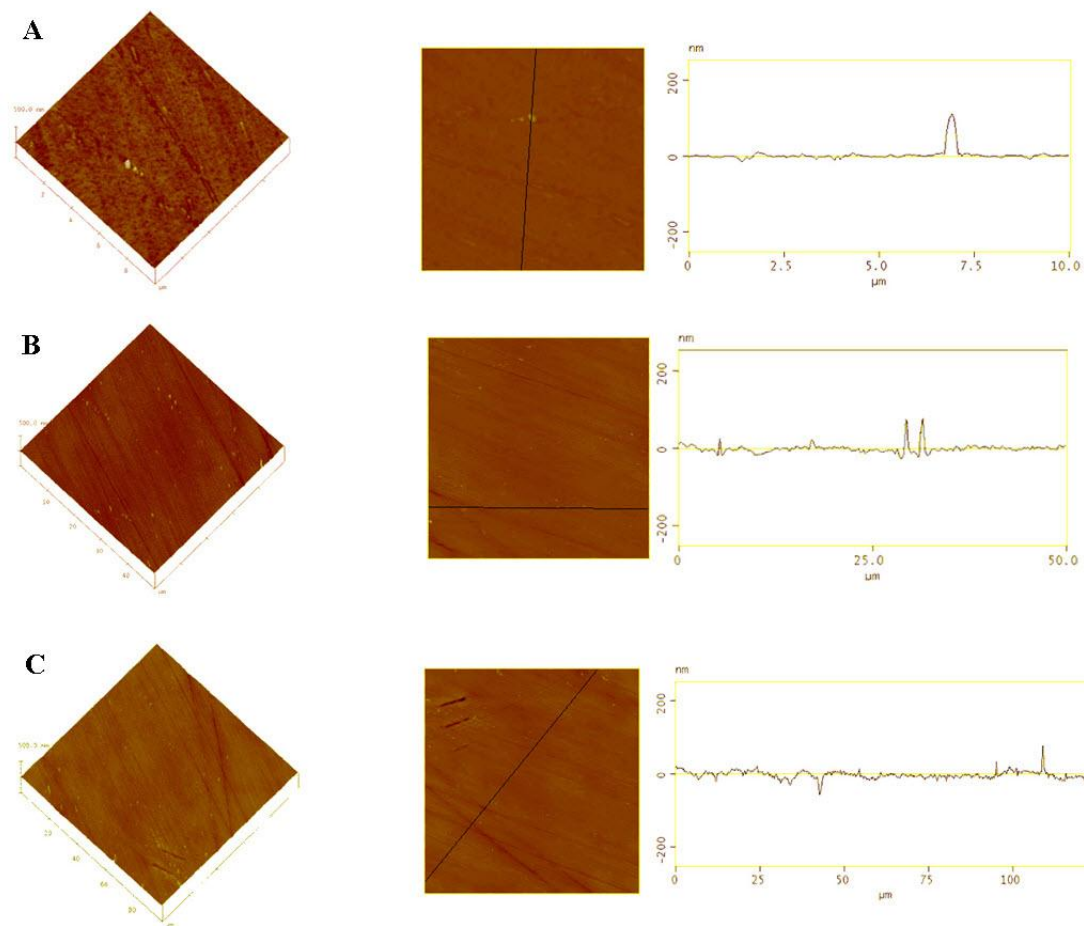
Analizom pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM) dobivene su informacije o topografiji i parametrima hrapavosti površine nanostrukturiranih sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova. Analizirani su uzorci s nanesenim jednim slojem sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filma koji su kalcinirani pri različitim temperaturama (400 °C i 600 °C). Površina uzoraka analizirana je pri različitim uvećanjima:

- A) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$
- B) $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$
- C) $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$

Na slikama 36 i 37 prikazane su 3-D i 2-D snimke površina uzoraka s $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem kalciniranih pri 400 °C (slika 36) i 600 °C (slika 37), kao i analize presjeka prevlaka tih uzoraka.



Slika 36. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analize presjeka sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filma s jednim slojem ($400\text{ }^\circ\text{C}$) kod različitih povećanja: (A) $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$, (B) $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$, (C) $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$.



Slika 37. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filma s jednim slojem ($600\text{ }^\circ\text{C}$) kod različitih povećanja: (A) $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$, (B) $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$, (C) $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$.

Vertikalna skala na svim slikama je 500 nm . U tablici 6 prikazani su parametri hrapavosti sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova s jednim slojem, kalciniranih pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ i $600\text{ }^\circ\text{C}$. Parametri hrapavosti izmjereni su analizom snimaka dobivenih mikroskopijom atomskih sila, pri različitim povećanjima. Izmjereni su slijedeći parametri hrapavosti:

Z_{max} (nm) - maksimalna visina elementa profila,

R_a (nm) - srednje aritmetičko odstupanje profila,

R_q (nm) - srednje kvadratno odstupanje profila,

R_{max} (nm) - najveća visina profila unutar referentne dužine,

Tablica 6. Vrijednosti parametara hrapavosti nanostrukturiranih sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova s jednim slojem (400 °C i 600 °C), na presjecima prikazanim na slikama 36 i 37.

TEMPERATURA KALCINIRANJA		400 °C			600 °C		
POVEĆANJE NA AFM-U		10 μm $\times 10 \mu\text{m}$	50 μm $\times 50 \mu\text{m}$	100 μm $\times 100 \mu\text{m}$	10 μm $\times 10 \mu\text{m}$	50 μm $\times 50 \mu\text{m}$	100 μm $\times 100 \mu\text{m}$
PARAMETRI HRAPAVOSTI	Z_{max} , nm	462,1	461,0	652,0	140,7	300,0	431,0
	R_a , nm	13,5	11,6	17,4	3,6	5,8	11,2
	R_q , nm	19,1	17,5	17,0	5,3	8,0	11,5
	R_{max} , nm	504,0	461,6	652,0	140,7	300,8	431,4

Analizom na AFM-u utvrđeno je da su nanoseni sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi kompaktni, bez pukotina te nanometarske veličine. Usporedba vrijednosti parametara hrapavosti prikazanih u tablici 6 ukazuje na to da $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film kalciniran pri 400 °C, uz isti broj uranjanja u sol i iste uvjete analize na mikroskopu atomskih sila (AFM-u), pri svim povećanjima ima veću hrapavost od $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filma kalciniranog pri 600 °C.

4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja korozijske postojanosti nanostrukturiranih sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku

4.2.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

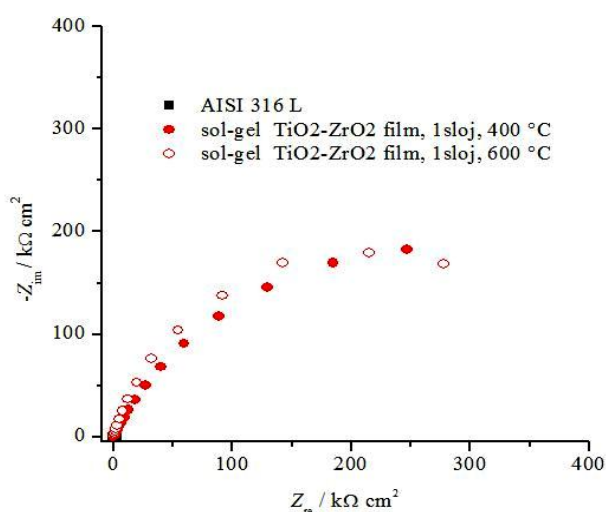
Ispitivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl na uzorcima osnovnog materijala X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) te na uzorcima s sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovima s jednim slojem, kalciniranim pri 400 °C i pri 600 °C.

U tablici 7 navedeni su potencijali otvorenog strujnog kruga izmjereni u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl. Svi potencijali su izraženi u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu. Iz tablice 7 vidljivo je da prisutnost sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na površini čelika uzrokuje pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, u odnosu na neprevučeni čelik AISI 316L, što ukazuje na smanjenje sklonosti koroziji.

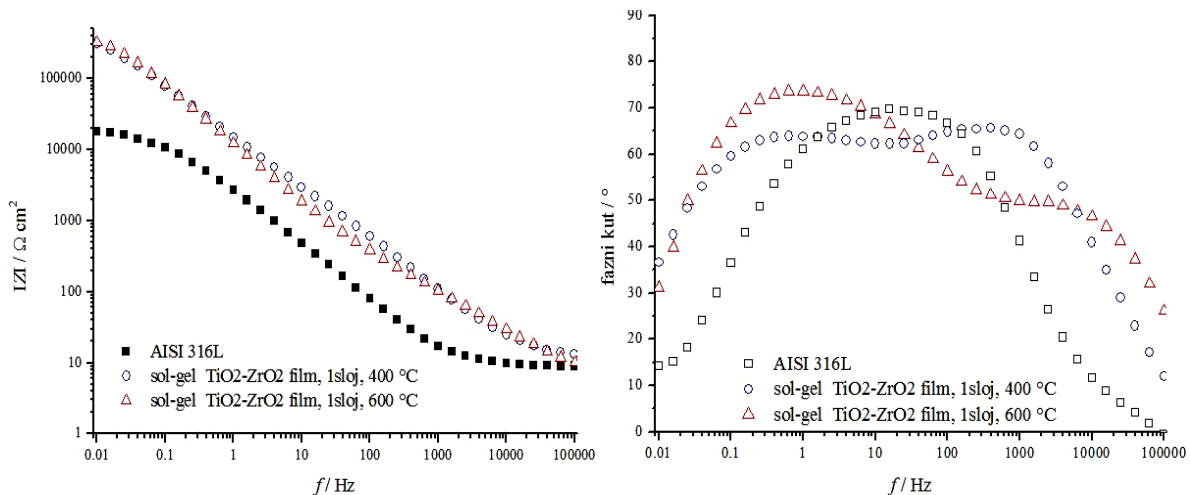
Tablica 7. Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga, izmjerene u 3 % NaCl, izražene u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.

Uzorak	AISI 316L	1 sloj, 400 °C	1 sloj, 600 °C
E_{kor} / V vs. ZKE	-0,372	-0,181	-0,271

Rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazani su na slici 38 (Nyquistov prikaz) te na slici 39 (Bodeov prikaz).



Slika 38. Nyquistov prikaz impedancijskih spektara čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) bez i sa sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovima s jednim slojem.



Slika 39. Bodeov prikaz impedancijskog spektra čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) bez i sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima s jednim slojem.

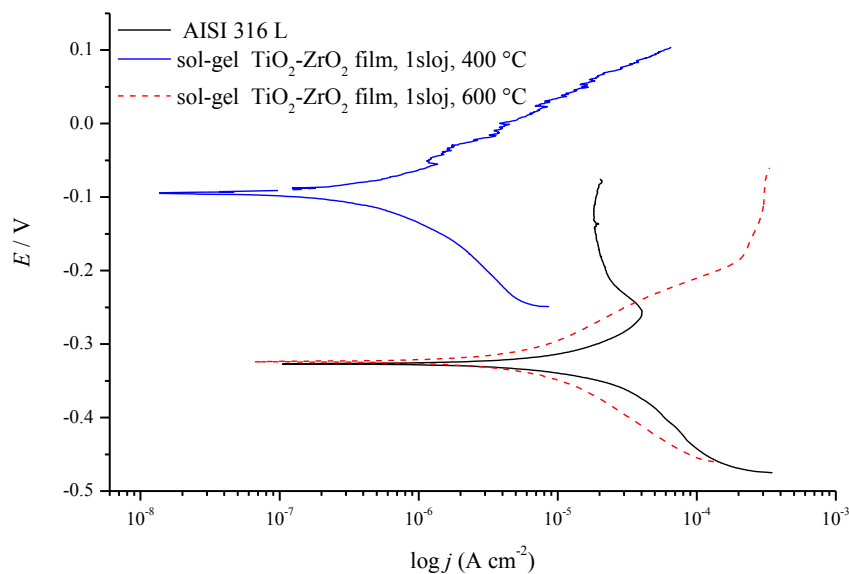
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazali su da se otpor koroziji povećao primjenom sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmova u odnosu na nezaštićeni nehrđajući čelik AISI 316L, što se može zaključiti iz značajnog povećanja radijusa polukruga Nyquistove krivulje. Najbolju otpornost koroziji pokazao je uzorak sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem kalciniran pri 400 °C. U Bodeovom dijagramu vidljiv je porast ukupne impedancije kod nehrđajućeg čelika zaštićenog sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem, u odnosu na ukupnu impedanciju nezaštićenog nehrđajućeg čelika, što potvrđuje usporavanje korozijskog procesa.

4.2.2. Rezultati metode Tafelove ekstrapolacije

Ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije provedena su na uzorcima s $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem, kalciniranim pri 400°C te pri 600°C te je korozijska otpornost uspoređena s neprevučeni materijalom podloge, austenitnim nehrđajućim čelikom X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L). Ispitivanja su provedena u otopini HCl koncentracije 0,5 mol/dm³. Rezultati ispitivanja dani su u tablici 8, dok su Tafelove krivulje prikazane su dijagramom na slici 40.

Tablica 8. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije.

Uzorak	E_{kor} vs. ZKE, mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	b_a , mV/dec	$-b_k$, mV/dec
Osnovni materijal AISI 316L	-326	39,84	300	190
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film, 1 sloj, 600 °C	-324	9,01	119	127
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film, 1 sloj, 400 °C	-93	0,594	102	148



Slika 40. Tafelove krivulje čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) te istog čelika prevučenog TiO₂-ZrO₂ filmom s jednim slojem, kalciniranim pri 400 °C te pri 600 °C.

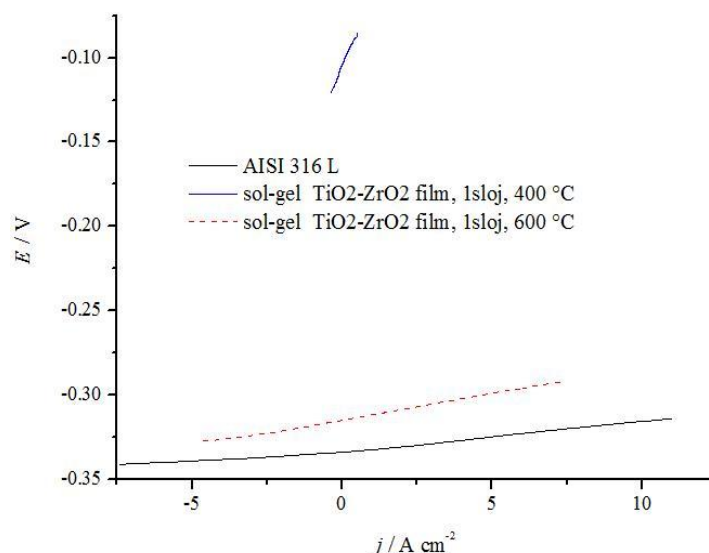
Iz rezultata provedenih ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije može se zaključiti kako uzorak s TiO₂-ZrO₂ filmom s jednim slojem kalciniranim pri 400 °C ima najveći korozivni potencijal i najmanju gustoću korozivne struje, iz čega proizlazi da ima najveću korozivnu postojanost u ispitnom mediju. Uzorak kalciniran pri 600 °C pokazuje slabiju korozivnu postojanost, no i dalje veću od neprevučenog čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) koji pokazuje najveću gustoću korozivne struje, iz čega se može zaključiti kako je najskloniji koroziji. Ovime je potvrđeno da se nanošenjem sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova povećava korozivna postojanost nehrđajućeg čelika.

4.2.3. Rezultati određivanja R_p metodom linearne polarizacije

Ispitivanja metodom linearne polarizacije provedena su na uzorcima s TiO₂-ZrO₂ filmom s jednim slojem, kalciniranim pri 400 °C te pri 600 °C te su vrijednosti dobivenih polarizacijskih otpora uspoređene s vrijednostima za neprevučeni materijal podloge, austenitni nehrđajući čelik X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L). Ispitivanja su provedena u otopini HCl koncentracije 0,5 mol/dm³. Rezultati ispitivanja dani su u tablici 9, dok su na slici 41 prikazani dijagrami pomoću kojih je izračunat R_p .

Tablica 9. Rezultati određivanja polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije.

Uzorak	E_{kor} vs. ZKE, mV	j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
AISI 316L	-334	38,03	1,33
1 sloj, 600°C	-315	8,26	3,23
1 sloj, 400°C	-93	0,629	41,68



Slika 41. Linearna polarizacija neprevučenog uzorka čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), te uzorka prevučenih $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem, kalciniranih pri 400°C te pri 600°C.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da uzorci na koje je nanesen sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film s jednim slojem, u odnosu na materijal podloge, pokazuju veći polarizacijski otpor, odnosno veću korozivsku postojanost u ovom mediju. Pritom je za uzorak kalciniran pri 400 °C izmjereno puno veći polarizacijski otpor, što znači da pokazuje najbolju korozivsku otpornost. Dobiveno povećanje polarizacijskog otpora bolje je (za $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ film s jednim slojem, kalciniranih pri 400°C) od oni koji se mogu naći u literaturi za čelike zaštićene sol-gel monolitnim (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) i kompozitnim ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) nanostrukturiranim keramičkim filmovima [3, 28-30].

5. ZAKLJUČCI

Na pločice od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), tehnikom uranjanja, nanoseni su nanostrukturirani sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi s jednim, tri i pet slojeva koji su zatim kalcinirani pri 400 °C, odnosno 600 °C. Nakon priprave sola, nanošenja filмова i kalciniranja, provedena su ispitivanja u svrhu karakterizacije nanosenih filмова i utvrđivanja njihovog utjecaja na korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- SEM i AFM analizom morfologije površine uzoraka s nanosenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima s jednim slojem utvrđeno je da su filmovi kompaktni, jednolični i bez pukotina.
- XRD analiza pokazala je da su sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi amorfne strukture.
- GD-OES-QDP i TOF-ERDA spektroskopijom utvrđen je udio pojedinih elemenata po dubini pomoću te da debljina sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filмова raste s porastom broja slojeva i temperature kalciniranja. Debljina filмова varira od 5 nm do 90 nm. TOF-ERDA analizom potvrđeno je da je omjer atomskih udjela Ti : Zr = 1 : 1 u svim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima.
- AFM analizom određeni su parametri hrapavosti površine uzoraka s nanosenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima s jednim slojem. Svi izmjereni parametri hrapavosti na nanometarskoj skali ukazuju na da uzorak kalciniran pri 400 °C ima veću hrapavost u odnosu na uzorak kalciniran pri 600 °C.
- Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u 3 % -tnoj vodenoj otopini NaCl pokazali su da se otpornost na koroziju značajno povećala nanošenjem sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filмова u odnosu na nezaštićeni nehrđajući čelik. Uzorak s nanosenim sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem, kalciniran pri 400 °C pokazao je najveću korozijsku postojanost u ovom mediju.
- Na temelju korozijskih parametara određenih metodom Tafelove ekstrapolacije može se zaključiti da uzorci sa sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovima pokazuju veću korozijsku postojanost, u otopini HCl koncentracije 0,5 mol/dm³, od neprevučenog materijala podloge. Uzorak s $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmom s jednim slojem kalciniranim pri 400 °C pokazao je najveću korozijsku postojanost u ovom mediju.
- Na temelju svih provedenih ispitivanja može se zaključiti da se sol-gel postupkom, metodom uranjanja, mogu nanijeti amorfni $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi nanometarske veličine. Takvi nanostrukturirani sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi kalcinirani pri temperaturi od 400 °C značajno povećavaju otpornost na koroziju nehrđajućeg čelika u 3 % -tnoj vodenoj otopini NaCl kao i u otopini 0,5 mol HCl/dm³.

6. ZAHVALE

Zahvaljujemo se mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na svim savjetima i pomoći, te ukazanom strpljenju. Također, zahvaljujemo se što nam je omogućila realizaciju ovog rada.

Isto tako, zahvaljujemo se doc. dr. sc. Heleni Otmačić-Ćurković s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na pomoći i susretljivosti prilikom elektrokemijskih ispitivanja, dr. sc. Suzani Šegota s Instituta „Ruđer Bošković“ na susretljivosti prilikom mjerenja pomoću mikroskopa atomskih sila, te dr. sc. Milku Jakšiću i dr. sc. Zdravku Siketiću s Instituta „Ruđer Bošković“ na pomoći i savjetima prilikom mjerenja spektroskopijom elastično izbijenih iona (TOF-ERDA).

7. POPIS LITERATURE

- [1] Filetin, T.: *Primjena nanomaterijala u tehnici*, bilten br. Razreda za tehničke znanosti HAZU, 2003., str 29-52.
- [2] Wang, D., Bierwagen, G. P.: *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, Progress in Organic Coatings, 64, 2009., str. 327-338.
- [3] Ćurković, L., Otmačić-Ćurković, H., Salopek, S., Majić Renjo, M.: *Improvement in corrosion resistance of stainless steel by means of nanostructured sol-gel TiO₂ films*, MATRIB 2012, Vela Luka, 2012., str. 50-57.
- [4] Macan, J.: *Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom*, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [5] www.reportbuyer.com/industry_manufacturing/misc_industry_manufacturing/commercial_applications_nanoscale_sol_gel_coatings.html, 13.4.2013.
- [6] Phani, A.R., Santucci, S.: *Protective space coatings for Ti, Al and Mg alloys: Nanoscale materials based on organically modified ceramics*, CNR-INFM CASTI Regional Laboratory at Department of Physics - University of L'Aquila, poster.
- [7] Shan, A. Y., Mohd, T. I., Ghazi, S., Rashid, A.: *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Applied Catalysis A: General, 389, 2010, str. 1-8.
- [8] Babić, Ž.: *Aerogelovi*, <http://student.fizika.org/~zbabic/aerogel/aerogel.pdf>, 9.4.2013.
- [9] www.nanolia.com, 22.3.2013.
- [10] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, 10.4.2013.
- [11] Ćurković, L.: predavanja iz kolegija Keramika, beton i drvo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [12] Liang, L., Sheng, Y., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y.: *Optical properties of sol.gel derived ZrO₂-TiO₂ composite films*, Thin solid films, 515, 2007, str. 7765-7771.
- [13] Filetin, T., Grilec, K.: *Postupci modificiranja i prevlačenja–priručnik za primjenu*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2004., Zagreb.
- [14] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-gel science–The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990, New York.
- [15] Kopeliovic, D.: *Scanning Electron Microscope* www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=scanning_electron_microscope, 14.4.2013.

- [16] Metode pripreme i karakterizacije materijala,
www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf,
12.4.2013.
- [17] Meller, N.: *Scanning Electron Microscope*, www.cmse.ed.ac.uk/AdvMat45/SEM.pdf,
12.4.2013.
- [18] Popović, S.: *Rentgenska difrakcija*, Prirodoslovno matematički fakultet, Fizički odsjek, Zagreb
- [19] Ćurković, L.: predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [20] Siketić, Z.: *Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [21] Svetličić, V., Žutić, V., Mišić, T.: *Mikroskopija atomskih sila*. Metode u molekularnoj biologiji, Institut „Ruđer Bošković“, 2007., str. 764-770.
- [22] <http://adsorption.org/awm/afm/AFM-dev.htm#AFM-models>, 15.4.2013.
- [23] www.nanoscience.com/education/afm.html, 13.4.2013.
- [24] Zelenika, S.: Laboratorijske vježbe - Mjerenje atomske površine pretražnim tunelirajućim mikroskopom,
www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_kons_stroj/katedre/konstruiranje/kolegiji/BLab/BLab_info_files/BLab_materijali/STM.pdf, 12.4.2013.
- [25] Stojanović, I.: *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza*, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [26] Stupnišek-Lisac, E.: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [27] Princeton Applied Research, Application Note Corr-4, *Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques*.
- [28] Neto, P. de Lima, Atik, M., Avaca, L. A., Aegerter, M. A.: *Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, 1994, str. 529-534.
- [29] Ruhi, G., Modi, O. P., Sinha, A. S. K., Singh, I. B.: *Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel*, Corrosion science, 50, 2008, str. 639-649.

- [30] Atik, M., Kha, C. R., Neto, P. de Lima, Avaca, L. A., Aegerter, M. A., Zarzycki, J.: *Protection of 316L stainless steel by zirconia sol-gel coatings in 15 % H₂SO₄ solutions*, Journal of Materials Science, 14, 1995, str. 178-181.

8. SAŽETAK

Amalija Vugrinčić, Lidija Levačić

Nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi: priprema, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika

Posljednjih godina inženjerstvo površina postalo je vrlo značajno područje u inženjerstvu materijala. Kako bi se poboljšala svojstva metalnih materijala razvijene su različite vrste prevlaka i razne tehnologije njihovog nanošenja na materijal podloge. Jedna od takvih tehnologija je i sol-gel postupak nanošenja tankih keramičkih filmova. U ovom radu su sol-gel postupkom, metodom uranjanja, nanoseni TiO₂-ZrO₂ filmovi s jednim, tri i pet slojeva na podlogu od austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L). Za pripremu sola korišteni su titanov izopropoksid i cirkonijev butoksid kao prekursori, *i*-propanol kao otapalo, acetilaceton za peptizaciju te dušična kiselina kao katalizator. Nakon uranjanja, filmovi su kalcinirani pri 400 °C, odnosno 600 °C. U svrhu analize morfologije površina uzoraka provedene su SEM-EDS i AFM analize. XRD analizom određen je fazni sastav filmova, dok su GD-OES i TOF-ERDA spektrometrijom određene raspodjele pojedinih kemijskih elemenata po dubini uzoraka te debljine nanosenih filmova. Korozijska postojanost nehrđajućeg čelika s i bez filmova ispitana je u simuliranom morskom okolišu u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, te u klorovodičnoj kiselini (koncentracije 0,5 HCl mol/dm³) metodom linearne polarizacije i Tafelovom metodom ekstrapolacije.

Rezultati ispitivanja pokazali su da su nanoseni sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi nanometarske veličine, kompaktni, homogeni i bez pukotina. XRD analiza pokazala je da su filmovi amorfne strukture. GD-OES i TOF-ERDA spektrometrijom utvrđeno je da se debljina filmova u nanometrima povećava što je veći broj nanosenih slojeva te što je veća temperatura kalciniranja. Također je potvrđeno da je omjer atomskih udjela Ti : Zr = 1 : 1 u svim sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovima. Elektrokemijskim ispitivanjima utvrđeno je da nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi (posebice film kalciniran pri temperaturi od 400 °C) značajno povećavaju korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl, kao i u otopini 0,5 mol HCl/dm³.

KLJUČNE RIJEČI: TiO₂-ZrO₂, sol-gel, karakterizacija, otpornost koroziji.

9. SUMMARY

Amalija Vugrinčić, Lidija Levačić

Nanostructured sol-gel TiO₂-ZrO₂ films: preparation, characterization and improvement of corrosion resistance of stainless steel

In the recent years, surface engineering has become an important field in materials science. To improve the properties of metallic materials, different types of coatings, as well as different deposition techniques, have been developed. One of these technologies is sol-gel process of thin ceramic film deposition. In this paper, TiO₂-ZrO₂ one-layer, three-layer and five-layer films were deposited on austenitic stainless steel X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), by dip-coating sol-gel process. For the preparation of sol titanium isopropoxide and zirconium butoxide were used as precursors, *i*-propanol was used as a solvent, acetylacetone for peptization and nitric acid as a catalyst. After dip-coating, deposited films were calcined at the temperature of 400 °C and 600 °C. In order to analyse the morphology of sample surfaces, SEM-EDS and AFM analyses were performed. The phase composition of films was determined by means of XRD analysis. To determine the elemental concentrations as a function of depth and to measure the depth of the deposited films, GD-OES and TOF-ERDA analyses were performed. Electrochemical corrosion behavior of the coated stainless steel substrates was evaluated in simulated marine environment in 3 wt. % aqueous NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and in 0.5 M aqueous HCl solution by potentiodynamic polarization. The obtained results showed that the deposited sol-gel TiO₂-ZrO₂ films were nanoscaled, compact, homogeneous and without cracking. XRD analysis showed that the structure of the films was amorphous. Obtained results of GD-OES and TOF-ERDA spectrometry indicated that the depth of the deposited films in nanoscale was increased by increasing the number of deposited layers and also by increasing the temperature of calcining. Also, in all sol-gel TiO₂-ZrO₂ films, the ratio of Ti : Zr = 1 : 1 was confirmed. The results of electrochemical tests showed that the nanostructured sol-gel TiO₂-ZrO₂ films (especially the film calcined at 400 °C) significantly improved the corrosion resistance of austenitic stainless steel in 3 wt. % NaCl aqueous solution, as well as in 0.5 mol HCl/ dm³.

KEY WORDS: TiO₂-ZrO₂, sol-gel, characterization, corrosion resistance.

10. ŽIVOTOPISI

Amalija Vugrinčić rođena je 11. siječnja 1990. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole, upisuje II. gimnaziju u Zagrebu, gdje maturira 2008. godine. Iste godine upisuje preddiplomski sveučilišni studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij strojarstva, smjer Inženjerstvo materijala, završava u roku, u veljači 2012. godine, obranom završnog rada: „*Utjecajni čimbenici pri ispitivanju površinske tvrdoće nitriranog sloja*“ pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Franje Cajnera. Preddiplomski studij završava s najvećom pohvalom, *summa cum laude*, te dobiva Medalju Fakulteta za postignute uspjehe u studiju. Iz dijela završnog rada, u koautorstvu s Cajner F., Landek D. i Kumić I., objavljuje rad „*Influential factors in the surface hardness testing of a nitrided layer*” na Konferenciji o materijalima i tehnologiji u Portorožu, Slovenija, 2012. godine upisuje diplomski studij strojarstva, smjer Inženjerstvo materijala, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. U listopadu 2012. godine sudjeluje na SUPEUS Case Studyju „Solarna dizalica topline”. Trenutno je na zadnjoj godini studija. Aktivno se služi engleskim jezikom te poznaje rad u programskim paketima AutoCAD, SolidWorks i CATIA.

Lidija Levačić rođena je 21. ožujka 1992. godine u Čakovcu. Tijekom osnovnoškolskog obrazovanja paralelno pohađa osnovnu baletnu školu u sklopu Umjetničke škole Miroslav Magdalenić u Čakovcu. Nakon završene osnovne škole, upisuje Gimnaziju Josipa Slavenskog u Čakovcu. Maturirala je 2010. godine, te iste godine upisuje preddiplomski studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Studentica je treće godine strojarstva na smjeru Inženjerstvo materijala. Već dvije godine dobrovoljno obavlja studentsku praksu u poduzeću Novi Feromont u Donjem Kraljevcu. Aktivno se bavi biciklizmom i skijanjem.