

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

SARA SALOPEK

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURIRANIH SOL-GEL TiO₂
PREVLAKA NA NEHRĐAJUĆEM ČELIKU**

ZAGREB, 2011.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, na Zavodu za materijale, pod vodstvom prof. dr. sc Lidije Ćurković i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2010/2011.

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

λ	[nm]	valna duljina
d	[Å]	razmak između ravnina atoma
Θ	[°]	Braggov kut
M_r		relativna molekularna masa
ρ	[kg/L]	gustoća
w	[%]	maseni udio
m	[mg]	masa
Δm	[%]	gubitak mase
R_a	[nm]	srednje aritmetičko odstupanje profila
R_q	[nm]	srednje kvadratno odstupanje profila
R_z	[nm]	visina neravnina u deset točaka
R_{max}	[nm]	najveća visina profila unutar referentne dužine
Z_{max}	[nm]	maksimalna visina elementa profila

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Sol-gel proces.....	2
1.2. Osnovni pojmovi.....	4
1.3. Tijek sol-gel procesa.....	5
1.4. Nanošenje sol-gel prevlaka postupkom uranjanja.....	8
1.5. Općenito o TiO ₂	11
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA.....	12
3. MATERIJAL I METODE.....	13
3.1. Elektronska mikroskopija.....	14
3.1.1. Analiza sastava uzorka elektronskom mikroskopijom.....	15
3.2. Mikroskopija atomskih sila.....	16
3.2.1. Princip rada mikroskopa atomskih sila.....	17
3.2.2. Prikaz i analiza podataka dobivenih mikroskopijom atomskih sila.....	19
3.3. Toplinska analiza.....	20
3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	21
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	22
3.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	23
3.5. Priprava sol-gel TiO ₂ prevlaka.....	25
3.5.1. Priprema podloga.....	26
3.5.2. Priprava solova za prevlake.....	26
3.5.3. Nanošenje prevlaka.....	28
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
4.1. Rezultati analize mikrostrukture i sastava površine sol-gel TiO ₂ prevlaka pomoću SEM-a.....	30
4.2. Rezultati toplinske analize.....	33
4.2.1. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....	33
4.2.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....	35
4.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD).....	37
4.4. Rezultati analize topografije i parametara hrapavosti površine sol-gel TiO ₂ prevlaka pomoću AFM-a.....	39
5. ZAKLJUČCI.....	47
6. ZAHVALE.....	48
7. POPIS LITERATURE.....	49
8. SAŽETAK.....	52
9. SUMMARY.....	53

10. ŽIVOTOPIS.....	54
--------------------	----

POPIS SLIKA

Slika 1. Mogućnosti primjene sol-gel postupaka [2].....	2
Slika 2. Dobivanje različitih proizvoda sol-gel postupkom [3].....	3
Slika 3. Tijek sol-gel procesa [8].....	6
Slika 4. Sol-gel postupak uranjanja [9].....	8
Slika 5. Prikaz procesa geliranja isparavanjem otapala i destabilizacijom sola [1].....	9
Slika 6. Faze u formiranju sol-gel tankih prevlaka [10].....	9
Slika 7. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom [1].....	10
Slika 8. Pojednostavljeni prikaz uranjanja i okretanja [1].....	10
Slika 9. Kristalna struktura (A) anatasa, (B) rutila i (C) brukita [12].....	11
Slika 10. Vrste signala u elektronskoj mikroskopiji [22].....	15
Slika 11. Prikaz veličina: nano, mikro i makro [24].....	17
Slika 12. Prikaz šiljka i poluge AFM-a [28].....	18
Slika 13. Shematski prikaz principa rada AFM-a [25].....	18
Slika 14. Shematski prikaz osnovnog dijela uređaja za termogravimetrijsku analizu [29].....	21
Slika 15. Prikaz DSC ćelije koja radi na principu toplinskog toka [30].....	22
Slika 16. Dijagram tijeka pripreve sol-gel TiO ₂ prevlaka.....	25
Slika 17. Pripremljene otopine sol 1 (lijevo) i sol 2 (desno).....	28
Slika 18. Uranjanje čelične pločice u sol.....	29
Slika 19. Čelična pločica sa sol-gel TiO ₂ prevlakom nakon postupka uranjanja, sušenja i kalciniranja.....	29

Slika 20. SEM snimka mikrostrukture površine sol-gel TiO ₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 1.....	30
Slika 21. SEM snimka mikrostrukture površine sol-gel TiO ₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 2.....	31
Slika 22. EDS analiza sol-gel TiO ₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 1 u točki označenoj na slici 20 (spectrum 1).....	31
Slika 23. EDS analiza sol-gel TiO ₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 2 u točki označenoj na slici 21 (spectrum 2).....	32
Slika 24. TGA krivulja za uzorke sol 1 i sol 2.....	34
Slika 25. DSC krivulja za sol 1.....	35
Slika 26. DSC krivulja za sol 2.....	36
Slika 27. Difraktogram sol-gel TiO ₂ praškastog uzorka (sol 1).....	37
Slika 28. Difraktogram sol-gel TiO ₂ praškastog uzorka (sol 2).....	38
Slika 29. (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 × 0,5 μm) sol-gel TiO ₂ prevlake 1 s jednim slojem dobivenim uranjanjem u sol 1, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.....	39
Slika 30. (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 × 0,5 μm) sol-gel TiO ₂ prevlake 1 s dva sloja dobivenih uranjanjem u sol 1, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.....	40
Slika 31. (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 × 0,5 μm) sol-gel TiO ₂ prevlake 1 s tri sloja dobivenih uranjanjem u sol 1, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.....	41

Slika 32. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO_2 prevlake 2 s jednim slojem dobivenim uranjanjem u sol 2, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.....	42
Slika 33. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO_2 prevlake 2 s dva sloja dobivenih uranjanjem u sol 2, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.....	43
Slika 34. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO_2 prevlake 2 s tri sloja dobivenih uranjanjem u sol 2, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.....	44
Slika 35. Parametri hrapavosti izmjereni analizom presjeka snimljene površine ($100 \times 100 \mu\text{m}$) za sol-gel TiO_2 prevlaku 1 i prevlaku 2, s tri sloja.....	46

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav čelične podloge iskazan u masenim udjelima.....	26
Tablica 2. Reagensi za pripravu solova.....	26
Tablica 3. Rezultati termogravimetrijske analize za uzorke sol 1 i sol 2.....	34
Tablica 4. Vrijednosti parametara hrapavosti sol-gel TiO ₂ prevlaka na presjecima prikazanim na slikama 29, 30, 31, 32, 33 i 34.....	45

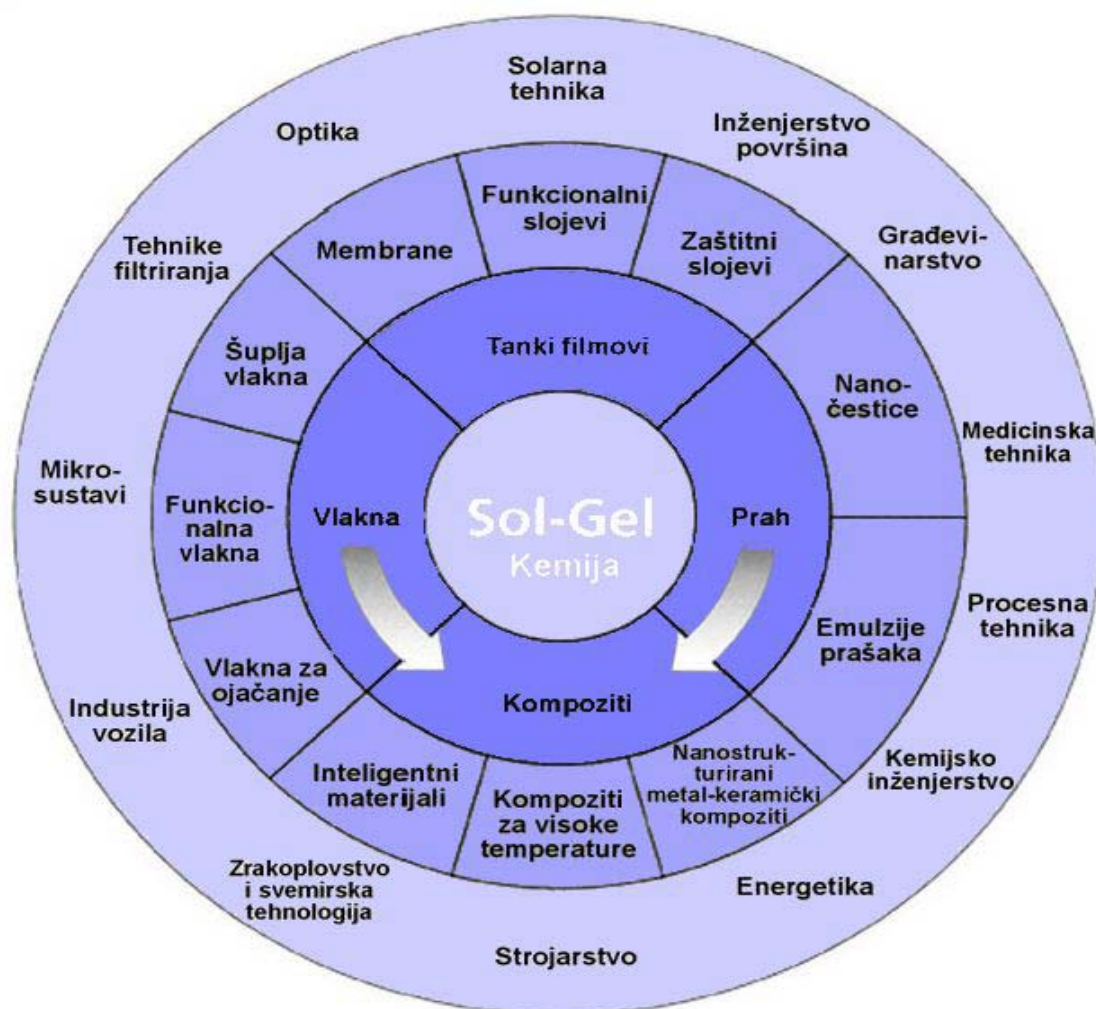
1. UVOD

Tanke nanostrukturirane prevlake titanovog dioksida (TiO_2) predmet su brojnih istraživanja zbog otpornosti na koroziju i oksidaciju, otpornosti na trošenje pri povišenim temperaturama, visokog indeksa loma, i općenito dobrih toplinskih i električnih svojstava. Navedena svojstva pružaju široke mogućnosti primjene. U pogledu zaštite od korozije i mehaničkog trošenja, prevlake titanovog dioksida za metale su od posebnog značaja. Naime, korozijsko je dotrajavanje materijala i konstrukcija u eksploataciji po ukupnom gubitku materijala i izazvanim štetama ispred gubitaka uslijed lomova ili prekomjernih deformacija. Globalne analize oštećenja na industrijskim postrojenjima pokazuju da je čak 29% oštećenja izazvano dotrajavanjem zbog korozije. Prema istraživanju NACE Internationala za 2003. godinu u SAD-u, štete izravno ili neizravno uzrokovane korozijom iznosile su 3,1% BDP-a, što iznosi 276 milijardi američkih dolara.

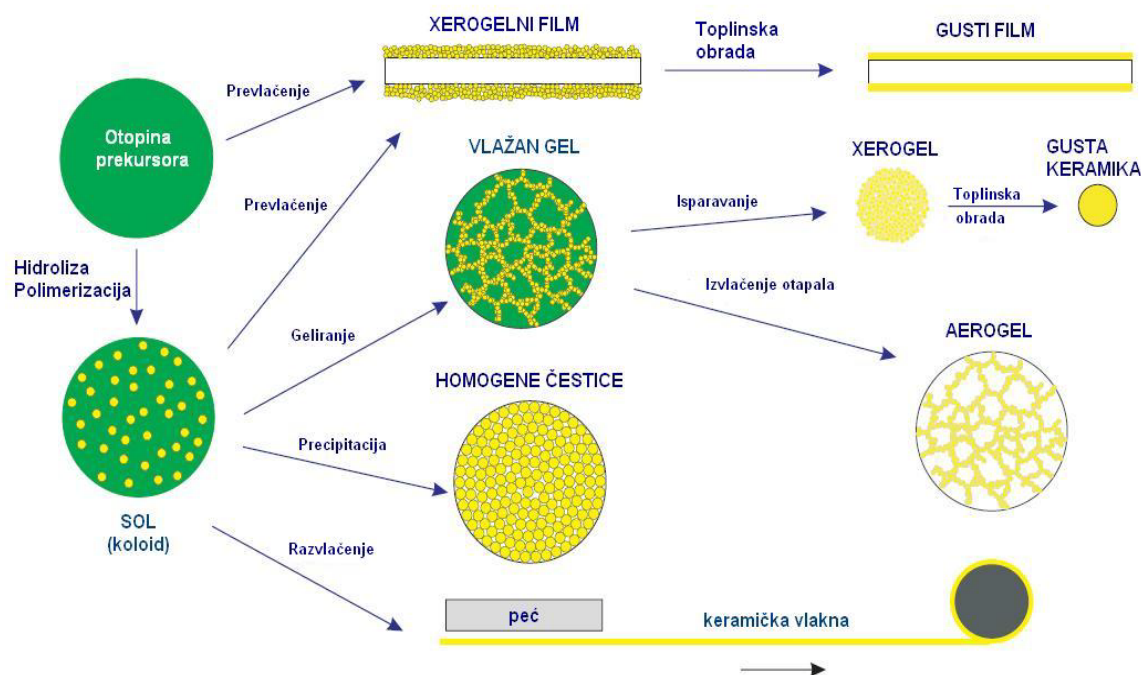
Sol-gel tehnologije značajno se razvijaju posljednjih dvadeset godina. Moderne tehnike prevlačenja površina, temeljene na nanotehnologiji, omogućavaju „krojenje“ poželjnih svojstava na podlogama od različitih materijala. Postoje različite metode prevlačenja titanovim dioksidom (kemijsko prevlačenje iz parne faze, anodizacija i sl.) od kojih se sol-gel postupak ističe zbog svoje pristupačnosti. Sol-gel proces je prihvatljiv način pripreme krutih oksidnih materijala i na vrlo velikim površinama. To je inovativna tehnologija koja ne zahtijeva ni veliku potrošnju energije niti posebnu opremu, a omogućava široki spektar novih materijala i oplemenjivanje već postojećih novim svojstvima na ekološki prihvatljiv način.

1.1. Sol-gel proces

Sol-gel proces otkriven je već krajem 19. stoljeća, no veći interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja [1]. Sol-gel procesom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Ovaj proces omogućava stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor, za razna područja primjene kao što su: energetika, medicina, solarna tehnika, tehnika filtriranja, optika, zrakoplovna i svemirska tehnologija, građevina, strojarstvo, kemijsko inženjerstvo, procesna tehnika i mikrosustavi. Mogućnosti primjene sol-gel postupaka i dobivanje različitih proizvoda prikazani su na slici 1 i na slici 2.



Slika 1. Mogućnosti primjene sol-gel postupaka [2].



Slika 2. Dobivanje različitih proizvoda sol-gel postupkom [3].

Prednosti sol-gel procesa:

- jednostavan i jeftin postupak,
- ne zahtijeva sofisticiranu opremu,
- ekološki je prihvatljiv,
- štedi energiju,
- poboljšava svojstva konvencionalnih materijala,
- poboljšava preradljivost konvencionalnih materijala,
- omogućava krojenje veličine čestica, debljine slojeva, promjera vlakana,
- moguće je dobiti niz proizvoda: puna tijela, vlakna, tanke filmove, ploče, membrane, čestice.

Nedostatci sol-gel procesa:

- visoka cijena polaznog materijala (prekursora),
- ograničenost postupka na oksidne i polimerne materijale,
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida,
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu homogenosti [4].

1.2. Osnovni pojmovi

Sol-gel postupak uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine (sol) preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). **Sol** je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućoj fazi. **Gel** je krutina čije su pore ispunjene kapljevitom fazom, a nastaje kada se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definira 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, aluminijski, 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 [5]. Upotrebljavaju se kao reagensi za uvođenje RO-skupine u molekulu. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan [6]. 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.

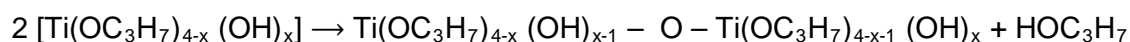
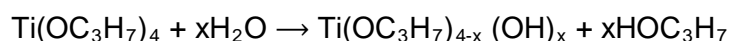
Disperzni sustav je sustav u kojem je jedna tvar (disperzna faza) jednoliko razdijeljena u drugoj tvari (disperzno sredstvo). Disperzni sustavi mogu se podijeliti prema veličini čestica, pa razlikujemo: molekularne disperzije (veličina čestica <1 nm), koloidne disperzije (veličina čestica 1-1000 nm) i grube disperzije (veličina čestica >1000 nm).

1.3. Tijek sol-gel procesa

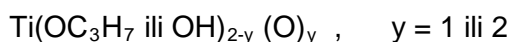
Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini koriste se tri reakcije:

- hidroliza,
- kondenzacija alkohola,
- kondenzacija vode.

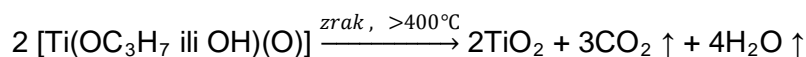
Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Reakcija hidrolize i kondenzacije mogu se prikazati sljedećim reakcijama (za titanov izopropoksid kao prekursor i i-propanol kao otapalo) [7]:



Prije kalciniranja materijal ima sljedeći kemijski sastav, pri čemu svaki titanov atom čini dio mreže:



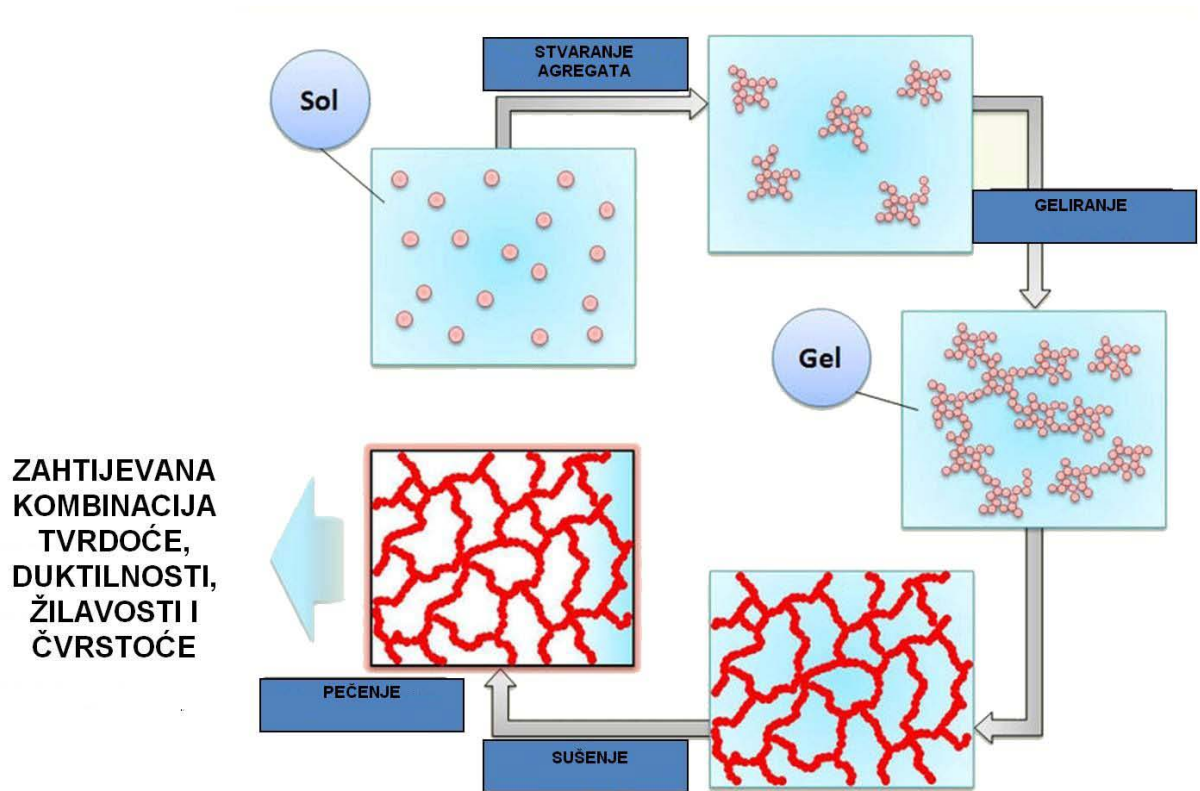
Nakon kalciniranja, svaki atom kisika vezan je na titanov atom, zbog čega se stvara homogena oksidna mreža (TiO_2). Ovaj korak opisuje sljedeća jednadžba, kada je svaki titanov atom okružen trima atomima kisika i jednom $-\text{OH}$ ili jednom $-\text{OR}$ skupinom:



Hidrolizom prekursora nastaje otopina. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksidne skupine (OR) sa hidroksilnom (OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko M-OH gdje nastaje veza M-O-M i nusprodukt H_2O . Dolazi do rasta broja veza M-O-M, pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Gelna faza u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg uhvaćena hlapiva (voda, alkohol, itd.), pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela (nastaje tzv. kserogel) i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija [1]. Tijek sol-gel procesa prikazan je na slici 3.

Nakon toga sol može ići u dva procesa:

1. geliranje ili
2. direktno u postupke izrade određenih proizvoda.



Slika 3. Tijek sol-gel procesa [8].

Ukoliko nisu dodani kelatni agensi koji bi kočili nastanak gela, postupkom polimerizacije koloidne disperzije (sola) nastaje gel.

Daljnji postupak jest uklanjanje tekuće faze iz pora umrežene strukture. Osušena forma koja nastaje postupkom isparivanja se zove kserogel. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva. Ovaj postupak, prilagođen pripremi tankih oksidnih prevlaka ima mnoge prednosti:

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

U čitavom postupku treba uzeti u obzir sljedeće:

- jednom osušena forma ne može se naknadno oblikovati,
- dimenzije se osjetno mijenjaju.

Kserogel se može i mljeti, čime se dobiva prah. Postupkom superkritičnog sušenja, koji se odvija pri visokom tlaku i visokoj temperaturi, dobiva se struktura koja se zove aerogel. Takvu strukturu čine i do 99% šupljina što joj daje izrazito veliku unutarnju površinu (npr. kvadar mase 1 g ima površinu od 1000 m²).

Karakteristike te strukture su:

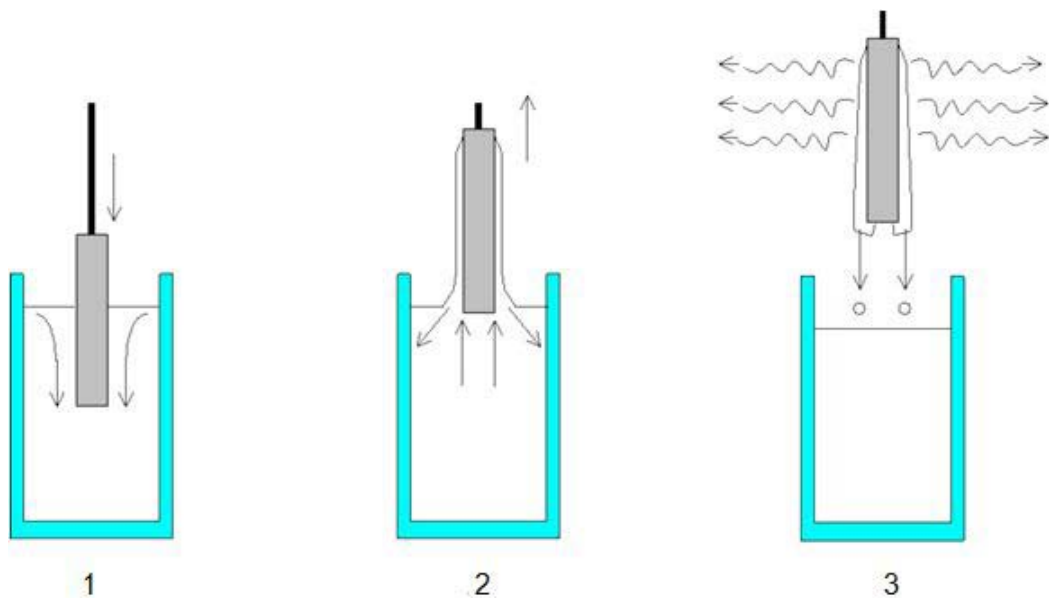
- visokoporozni materijal izrazito male gustoće sa šupljinama koje dosežu veličinu od nekoliko nanometara,
- nizak indeks loma,
- nizak modul elastičnosti,
- niska akustična impedancija,
- mala toplinska vodljivost.

Ova struktura svoju primjenu nalazi u izradi dijelova detektora, krovnih prozora na zgradama, za pasivno korištenje sunčeve energije na zidovima kuća, koriste se i kao nosioci katalizatora u kemijskim procesima, kao lagani mediji za spremanje goriva te kao izvanredni toplinski izolatori.

1.4. Nanošenje sol-gel prevlaka postupkom uranjanja

Postupak uranjanja (slika 4) je postupak u kojem se podloga uranja u sol i nakon toga izvlači definiranom brzinom izvlačenja pri atmosferskim uvjetima. Debljina prevlake određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću kapljevine. Postupak uranjanja sastoji se od tri faze:

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



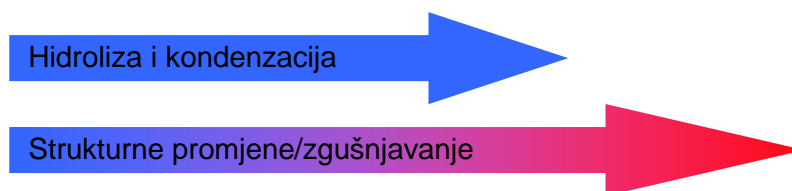
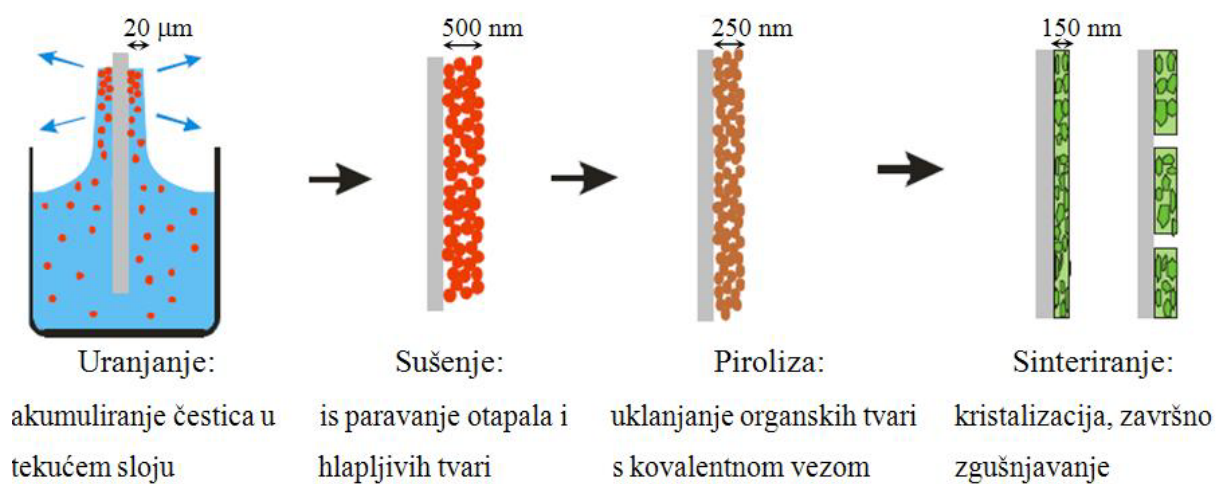
Slika 4. Sol-gel postupak uranjanja [9].

Ako je za prevlačenje izabran reaktivan sustav, kao što je slučaj kod sol-gel postupka u kojem se koriste alkoksidi, važno je kontroliranje atmosfere. Destabilizacija sola uslijed isparavanja otapala vodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake (slika 5).



Slika 5. Prikaz procesa geliranja isparavanjem otapala i destabilizacijom sola [1].

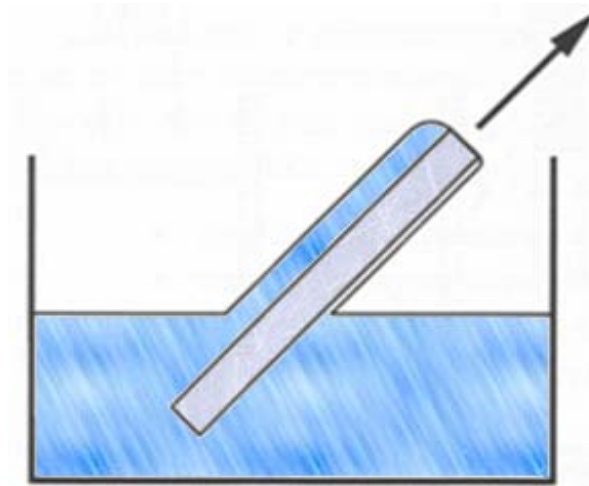
Faze u formiranju sol-gel tankih prevlaka prikazane su na slici 6.



Slika 6. Faze u formiranju sol-gel tankih prevlaka [10].

U posljednje vrijeme pojavljuju se nove modifikacije postupka uranjanja:

1. Uranjanje pod kutom (eng. angle dependant dip coating) (slika 7) – debljina prevlake ovisi o kutu između podloge i površine kapljevine. Različite debljine prevlake mogu se dobiti na gornjoj i donjoj strani podloge.
2. Uranjanje i okretanje (eng. dip coating and revolving) (slika 8) – upotrebljava se za zakrivljene površine. Koristi se uglavnom za prevlačenje vlakana u industriji optičkih vlakana, pri čemu se vlakna provlače kroz kapljevinu prevlake u svrhu zaštite površine od mehaničkih oštećenja [1].



Slika 7. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom [1].



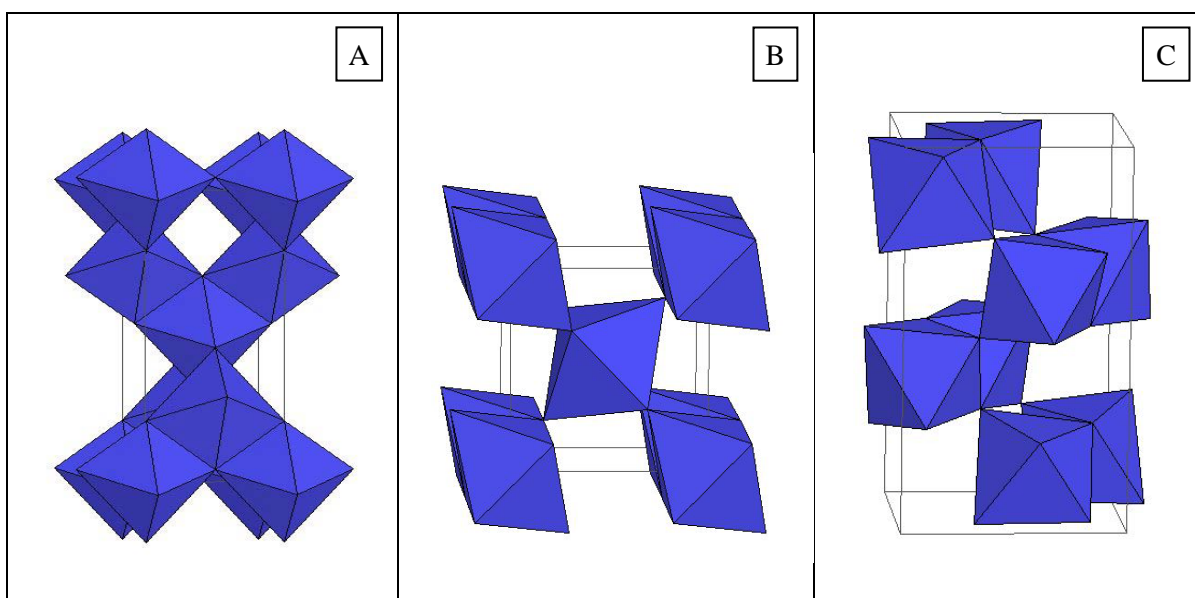
Slika 8. Pojednostavljeni prikaz uranjanja i okretanja [1].

1.5. Općenito o TiO_2

Titanov dioksid može se pojaviti u tri kristalna oblika (slika 9):

1. anatas (eng. anatase),
2. rutil (eng. rutile),
3. brukit (eng. brookite).

Najčešći prirodni oblik titanovog dioksida je rutil, a zbog bolje postojanosti u praksi se koriste anatas i rutil [11].



Slika 9. Kristalna struktura (A) anatas, (B) rutila i (C) brukita [12].

Tanke prevlake titanovog dioksida zanimljive su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva [13, 14].

Zbog navedenih svojstava nalaze primjenu u izradi solarnih ćelija, kao fotokatalizatori, za zaštitu od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronicima, senzoricima i sl. [15-21].

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj istraživanja je na nehrđajući čelik nanijeti TiO_2 keramičke prevlake sol-gel postupkom, tehnikom uranjanja. Kao prekursor koristiti titanov izopropoksid, propanol kao otapalo, acetilaceton za peptizaciju uz dodatak nitratne kiseline kao katalizator. Pripraviti dva sola koji sadrže istu količinu navedenih komponenti, s tim da jedan sol sadrži i dodatak polietilenglikol (PEG). Nakon nanošenja prevlaka, geliranja, sušenja i kalciniranja provesti karakterizaciju sol-gel TiO_2 keramičkih prevlaka.

Specifični ciljevi rada su: pripremiti nanostrukturirane, kompaktne i homogene sol-gel TiO_2 keramičke prevlake bez prisutnih pukotina te utvrditi utječe li dodatak PEG-a na morfologiju sol-gel TiO_2 keramičkih prevlaka.

Među ostalim ciljevima ovog rada može se navesti karakterizacija sol-gel TiO_2 prevlaka prikladnim analitičkim tehnikama: mikroskopom atomskih sila (AFM), pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz energetska disperzivni spektrometar (EDS), rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i toplinskom analizom (termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija).

3. MATERIJAL I METODE

U svrhu karakterizacije sol-gel TiO₂ filmova provedena su sljedeća ispitivanja:

- Mikrostruktura i sastav površine prevlaka analizirani su na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) na uređaju Tescan Vega TS5136 LS uz energetsko disperzivni spektrometar (EDS). Analiza pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa provedena je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.
- Površine sol-gel TiO₂ keramičkih prevlaka snimljene su i analizirane mikroskopijom atomskih sila (AFM). Snimke dobivene mikroskopijom atomskih sila omogućuju trodimenzionalno promatranje površine prevlaka i određivanje parametara hrapavosti površine prevlaka. Analiza površine provedena je pomoću AFM uređaja Nanoscope III, uz kontrolni program (Veeco Instruments, Santa Barbara, California, SAD) u sobnim uvjetima. Analiza mikroskopijom atomskih sila provedena je u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina, na Institutu „Ruđer Bošković“.
- Toplinskom analizom (TGA i DSC) gelova od oba sola, određeni su gubitci masa i analizirane su egzotermne i endotermne reakcije tijekom zagrijavanja od sobne temperature do 550 °C. Diferencijalna pretražna kalorimetrija i termogravimetrijska analiza provedeni su na uređaju TA Instruments SDT2960 u Laboratoriju za toplinsku analizu Brodarskog instituta.
- Fazni sastav kalciniranih praškastih uzoraka oba sola 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.

3.1. Elektronska mikroskopija

Mikroskopske tehnike imale su veliko značenje u povijesti znanosti i bez njih ne bi bilo mnogih epohalnih otkrića. Cilj svake mikroskopije je dobiti povećane slike predmeta sa što većom razlučivosti, koja se definira kao razmak između detalja koji se još mogu razlikovati, tj. razlučiti. Povećanje slike tako nije jedini čimbenik u mikroskopiji, jer ako visoko povećanje nije praćeno izrazitom razlučivošću, slike će biti bezvrijedne. Prijelomni trenutak u razvoju mikroskopskih tehnika je pojava elektronskog mikroskopa koji se umjesto zrakama vidljive svjetlosti koristi snopom elektrona. Mala valna duljina elektrona omogućila je izradu elektronskih mikroskopa velike moći razlučivanja i optičkog povećanja.

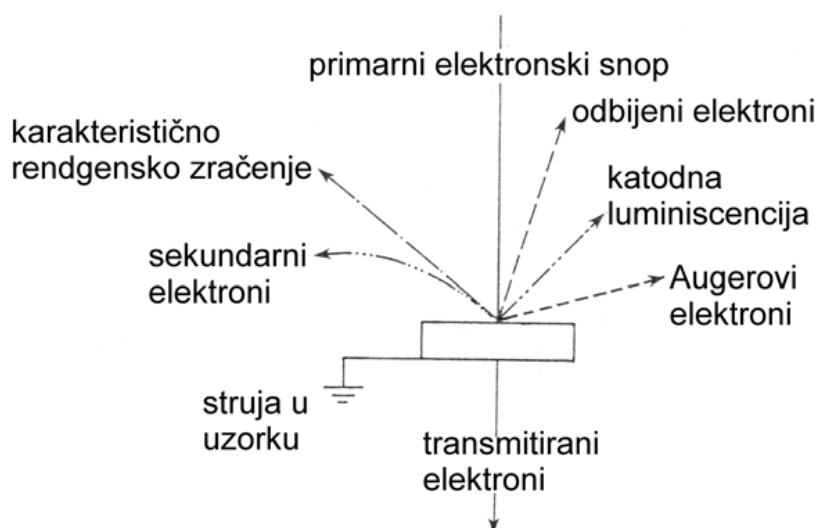
Prema tome stvaraju li sliku elektroni koji prolaze kroz uzorak ili pak oni koji se odbijaju od njegove površine, razlikuju se transmisijski i pretražni elektronski mikroskopi (TEM i SEM).

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) koristi fokusirani snop elektrona visoke energije koji sustavno prelazi preko površine uzorka (pretražuje). Pri tom međudjelovanju s uzorkom nastaju sekundarni elektroni nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu koji radi poput televizora. Iscrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektora djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, materijal lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine, ali isključivo nje. Za razliku od TEM-a, kod SEM-a atomi veće atomske mase daju više sekundarnih elektrona pa time i svjetliju sliku. Kontrast dodatno pojačava izraženija emisija elektrona s vrhova i rubova uzorka te s kosih površina koje daju razmjerno više elektrona. Osim vrlo dobre razlučivosti, prednost je SEM-a velika dubina polja pri svim povećanjima, koja je zahvaljujući malom aperturnom kutu nekoliko puta veća nego u optičkoj mikroskopiji.

Za stvaranje slike u SEM-u također se mogu koristiti elastično odbijeni elektroni (eng. backscattered electrons), koji izgube samo manji dio svoje izvorne energije međudjelovanjem s uzorkom. Takvi elektroni mogu «pobjeći» i iz većih dubina uzorka i detektiraju se, ako su usmjereni prema detektoru, pa time daju kontrast koji ovisi o atomskoj masi i obliku uzorka. Kako se istodobno ne bi registrirali i sekundarni elektroni, s detektora se uklanja pozitivni naboj koji ih privlači.

3.1.1. Analiza sastava uzorka elektronskom mikroskopijom

Pri udaru primarnog snopa na uzorak, osim transmitiranih i sekundarnih te odbijenih elektrona, kao posljedica vraćanja pobuđenih elektrona u ravnotežno stanje ili popunjavanja šupljina koje su ostavili sekundarni elektroni elektronima iz viših ljuski, nastaje rendgensko zračenje karakteristično za sastav uzorka te Augerovi elektroni, koji se oslobađaju sa same površine pokazujući time njezin sastav (slika 10). Augerovi elektroni lakše se i u većem broju oslobađaju iz lakših atoma i tako nadopunjuju rendgensko zračenje koje je intenzivnije iz težih atoma. Rendgensko zračenje također prodire iz većih dubina i stoga ima slabiju površinsku razlučivost, a ne može nastati zračenje energije više od one upadnog snopa. Da bi bila primjenjiva, Augerova elektronska mikroskopija traži viši vakuum oko uzorka, jer se inače na njegovoj površini taloži monosloj rezidualnih tvari u komori, pa Augerovi elektroni daju sastav onečišćenja, a ne uzorka [23].

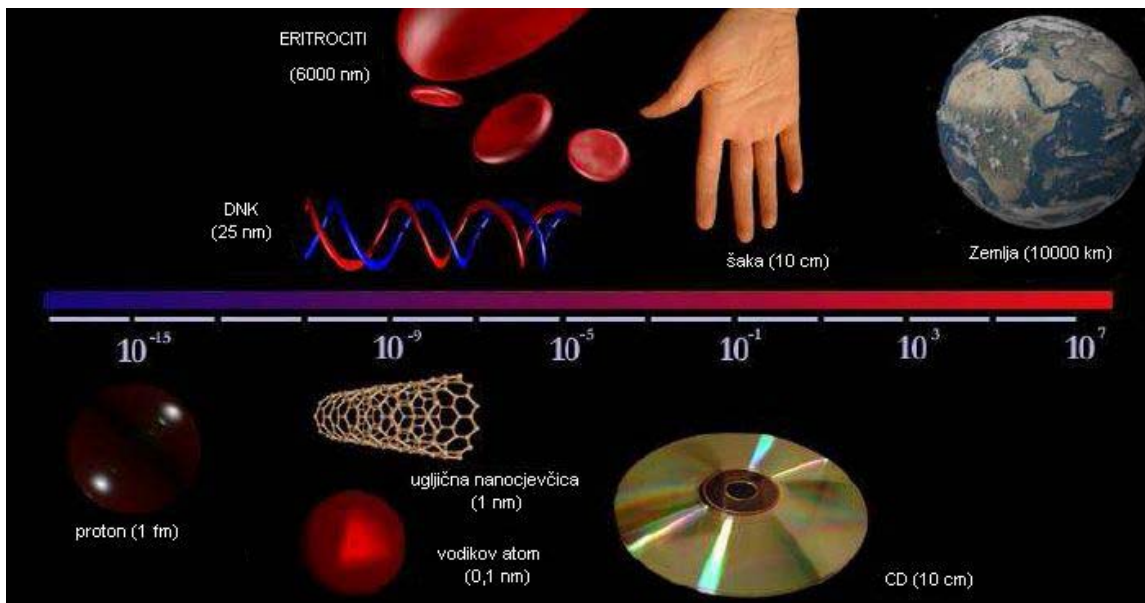


Slika 10. Vrste signala u elektronskoj mikroskopiji [22].

3.2. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (eng. atomic force microscopy, AFM) ubraja se u nove tehnike mikroskopije s pretražnom probom (eng. scanning probe microscopy, SPM) [23]. SPM metode pokazuju raznolikost veću od bilo kojih do sada korištenih mikroskopskih metoda. Privlačne su za fundamentalna istraživanja kao i za rutinska ispitivanja materijala, budući da su lokalne, nerazarajuće i primjenjive kod krajnje različitih uvjeta. Primjena SPM metoda ujedinjuje znanstvenike raznih disciplina (fizike, kemije, biologije, biofizike, znanosti o materijalima) u istraživanju fenomena na nanometarskoj skali (slika 11) [24]. Važno je naglasiti da za razliku od elektronske mikroskopije i to, kako transmisijske tako i pretražne, moguća su ambijentalna ispitivanja tj. na zraku i u tekućoj fazi.

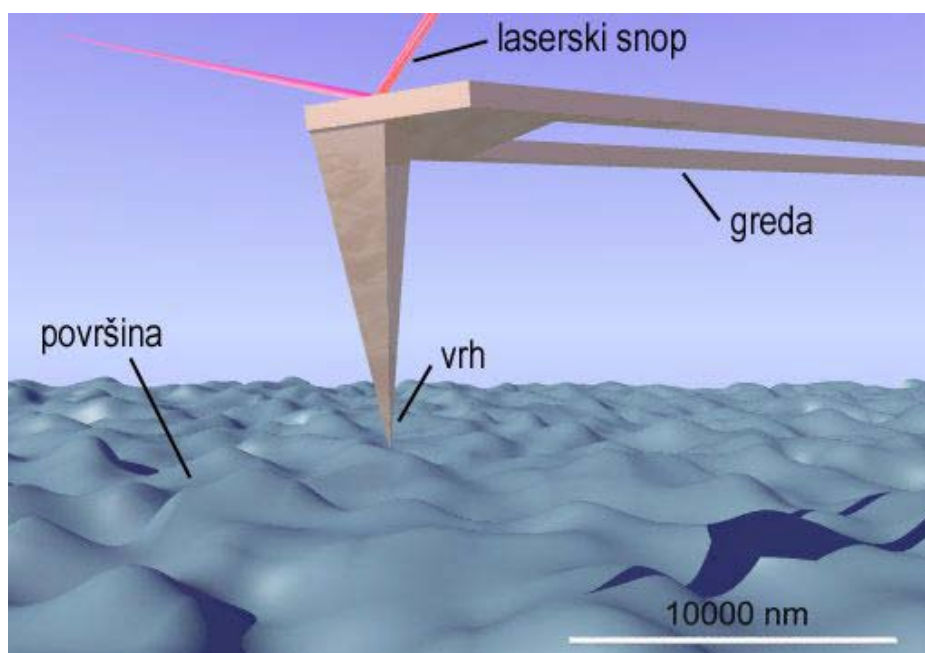
Koncept na kojem se temelji AFM je oslikavanje strukture površine uzorka mjerenjem međudjelovanja atomskih sila između šiljka (pretražne probe) i površine uzorka koje ne ovise o difrakciji pa razlučivost nije ograničena valnom duljinom. AFM omogućuje stvarne topografske prikaze površina u tri dimenzije, s vertikalnim razlučivanjem do 0,01 nm i lateralnim do 1 nm (ovisno o zakrivljenosti vrha šiljka). Slike su odraz ukupne gustoće elektronskih stanja sve do Fermijevog nivoa. Prema tome, AFM je neovisan o elektronskoj vodljivosti uzorka ili šiljka, atomska razlučivost može se postići na zraku i u tekućem mediju. AFM je osobito važan za vizualizaciju bioloških struktura budući da za razliku od elektronskih mikroskopija (pretražne, SEM i transmisijske, TEM) omogućava oslikavanje uzorka u fiziološkim uvjetima [25]. Razlog je i u tome što je priprava uzorka za AFM oslikavanje manje drastična, jer uzorak nije potrebno smrzavati, prevlačiti filmovima metala ili ugljika ili bojiti za postizavanje kontrasta. Pojava mikroskopije s pretražnom probom, posebice pretražne tunelirajuće mikroskopije, (eng. scanning tunneling microscopy) uvelike je omogućila razvoj nanotehnologije [23,26,27].



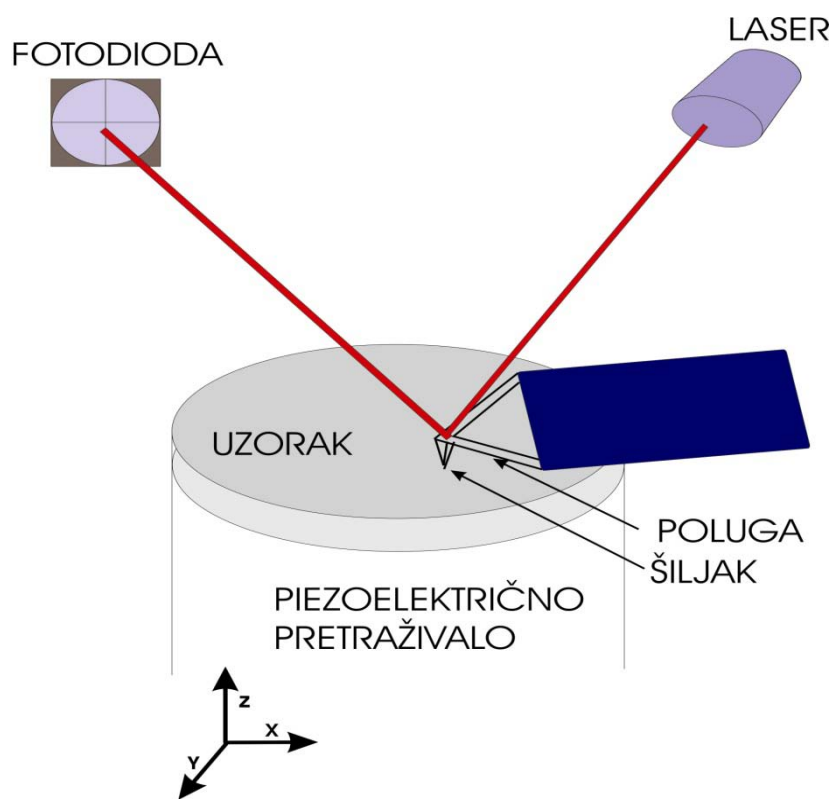
Slika 11. Prikaz veličina: nano, mikro i makro [24].

3.2.1. Princip rada mikroskopa atomskih sila

Mikroskop atomskih sila pretražuje površinu uzorka pomoću oštrog šiljka duljine nekoliko mikrometara i promjera koji je često manji od 10 nanometara. Šiljak se nalazi na slobodnom kraju savitljive poluge dužine 100 do 200 μm , a materijal od kojeg se izrađuje može biti: silicij, silicijev nitrid, dijamant ili nanocjevčica. Sile između atoma šiljka na savitljivoj poluzi i atoma površine uzorka uzrokuju otklon poluge (slika 12). Pomak poluge proporcionalan je sili koja djeluje između šiljka i uzorka. Optički sustav, koji se sastoji od laserske diode i pozicijski osjetljive diode (slika 13), prati otklon poluge i na taj način interakcijske sile koje ovise o udaljenosti šiljka i površine uzorka. Za vrijeme snimanja uzorak se nalazi na piezoelektričnom pretraživalu s povratnom spregom koja omogućuje precizno pozicioniranje uzorka s preciznošću od nekoliko Å. Piezoelektrično pretraživalo napravljeno je od piezoelektrične keramike, koja se širi ili skuplja ovisno o primijenjenom potencijalu. Na taj način se kontrolira kretanje pretraživala u 3 smjera (x, y i z). Uobičajeno, z-povratni signal se prevodi u trodimenzionalnu topografsku sliku površine pomoću računala. Opisani princip odgovara kontaktnom režimu oslikavanja (eng. contact mode) u kojemu je šiljak u stalnom kontaktu s uzorkom. Za delikatne uzorke, kontaktni režim rada nije uvijek najpogodniji pa se koristi i tapkajući režim rada (eng. tapping mode) [25]. U tapkajućem režimu šiljak povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka. Poluga se ponaša poput oscilatora na koji je primijenjena vanjska sila za postizavanje amplituda do 100 nm, što znači da poluga efektivno oscilira dok putuje preko uzorka i samo ga trenutno dodiruje.



Slika 12. Prikaz šiljka i poluge AFM-a [28].



Slika 13. Shematski prikaz principa rada AFM-a [25].

3.2.2. Prikaz i analiza podataka dobivenih mikroskopijom atomskih sila

Osnovne mogućnosti vizualizacije i analize podataka dobivenih mikroskopom atomskih sila su:

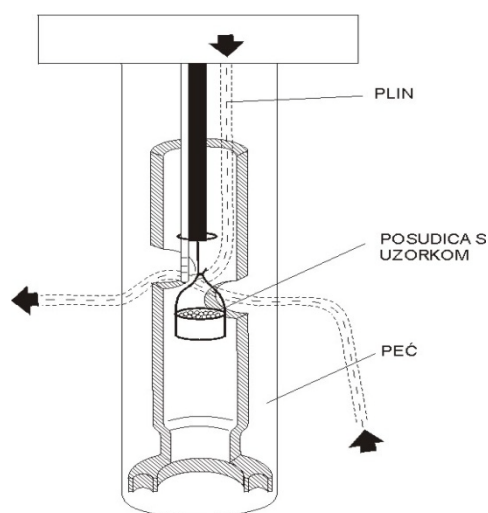
1. Topografski prikaz površine uzorka (eng. height image). Slika je generirana iz mape podataka vertikalnog otklona pretražne probe. Raspon visina uzorka prikazuje skala boja naznačena uz sliku.
2. Prikaz odstupanja otklona pretražne probe (eng. error image). Raspon odstupanja prikazuje skala boja naznačena uz sliku. Ovakav prikaz prikladan je za vizualizaciju površine uzoraka s velikim rasponom visina.
3. Analiza vertikalnog presjeka duž naznačene linije omogućuje određivanje profila s preciznošću od 0,1 nm.
4. Trodimenzionalni (3D) topografski prikaz (eng. surface plot).

3.3. Toplinska analiza

Skupine tehnika kojima se prate promjene fizikalnih i kemijskih svojstava uzoraka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi, zovu se toplinska analiza. Pritom se mjerenja mogu provoditi izotermno, praćenjem ponašanja ispitivane tvari ovisno o vremenu izlaganja stalnoj temperaturi, ili dinamički, zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka u pravilu stalnom brzinom do konačne temperature. Neke su od najčešćih metoda toplinske analize termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, eng. differential scanning calorimetry) te dinamička mehanička analiza (DMA). Programirana temperatura znači zagrijavanje ili hlađenje uzorka uz konstantnu brzinu promjene temperature, izotermički režim ili kombinacija ova tri režima. Grafički prikazi rezultata dobivenih tehnikama toplinske analize nazivaju se termoanalitička krivulja. Može se još zvati i prema korištenoj mjernoj tehnici (npr. DSC krivulja) [22]. Promjenom temperature, u materijalima dolazi do fizikalnih i kemijskih promjena. Promjene se događaju uvijek na istim, za svaki pojedini materijal karakterističnim temperaturama. Sustav za toplinsku analizu detektira te promjene pomoću odgovarajućih senzora i pretvara ih u električne signale koji se bilježe i analiziraju. Temperatura uzorka, smještenog u komori za zagrijavanje (ili hlađenje), prati se usporedno s promjenom određenog svojstva uzorka tako da je konačan rezultat pri ispitivanju materijala metodama toplinske analize promjena nekog promatranog svojstva materijala u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Rezultati toplinske analize mogu značajno ovisiti o eksperimentalnim uvjetima.

3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je analitička tehnika kojom se kontinuirano prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Nosač za uzorke ima mogućnost zakretanja, a pozicija nosača mjeri se optičkim senzorom. Svaki pomak nosača uslijed opterećenja uzrokuje dotok struje koji ponovno uspostavlja ravnotežu tj. vraća nosač na nultu poziciju. Tijek struje se preko senzora i pretvarača pretvara u električne signale koji prikazuju ovisnost promjene mase o temperaturi ili vremenu. Tehnička izvedba peći, geometrija nosača (vodoravan ili okomit) i uspostavljanje ravnoteže može biti različito riješeno, a karakteristika je pojedinog proizvođača. Temperaturno je područje rada uređaja od temperature tekućeg dušika (-196 °C) do 1600 °C. Takvo široko temperaturno područje mjerenja omogućuje praćenje toplinskog raspada svih organskih i većine anorganskih materijala. Na slici 14 prikazan je osnovni dio uređaja za termogravimetrijsku analizu s vertikalnim nosačem.

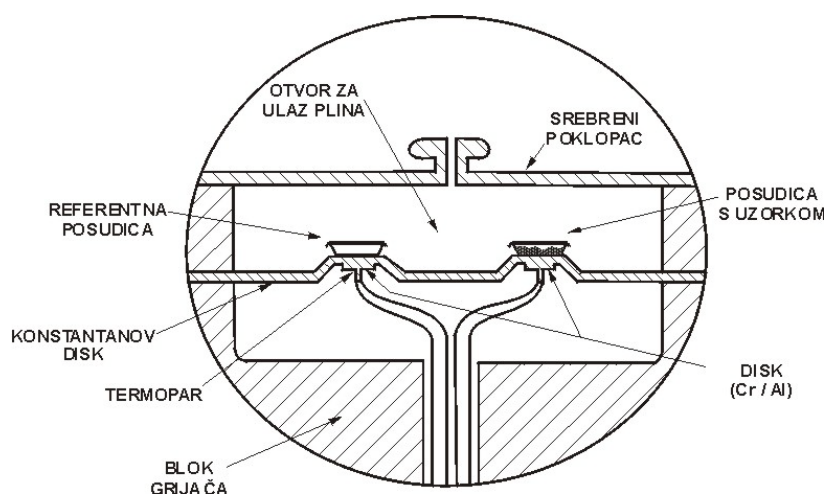


Slika 14. Shematski prikaz osnovnog dijela uređaja za termogravimetrijsku analizu [29].

Karakteristična TGA krivulja prikazuje dvije temperature: prvu, pri kojoj još nije došlo do promjene mase uzorka i drugu, pri kojoj je promjena mase uzorka dosegla maksimalnu vrijednost za promatrani proces.

3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je analitička tehnika kojom se kontinuirano prati toplinski tok između uzorka i referentnog materijala, u funkciji vremena ili temperature, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Zagrijavanjem uzorka dolazi do odvijanja procesa praćenih oslobađanjem (egzotermne reakcije) ili primanjem (endotermne reakcije) topline, odnosno povećanja ili smanjenja temperatura uzorka u odnosu na temperaturu istovremeno grijanog referentnog materijala. Kod DSC uređaja se uz razliku temperature bilježi i toplinski tok između uzorka i referentnog materijala. Tako se DSC tehnikom uz vrijednost temperature na kojoj dolazi do toplinske promjene, dobiva i kvantitativna informacija o toplinskoj promjeni koja je nastala kao rezultat otpuštanja ili primanja topline. Temperaturno je područje rada uređaja od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na slici 15 prikazana je DSC ćelija koja radi na principu toplinskog toka [30].



Slika 15. Prikaz DSC ćelije koja radi na principu toplinskog toka [30].

3.4. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcija (XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala tj. u ovom slučaju kristalnu strukturu praha i tankih filmova. 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.

Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. To je zadovoljeno jer je valna duljina X-zračenja 10^{-9} - 10^{-11} m, što je istog reda veličine kao i razmak susjednih ravnina u kristalu (1-10 Å). Kada rendgenske zrake padnu na kristal, atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do međudjelovanja, pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava. Ova pojava poznata je kao difrakcija.

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. Engleski fizičari William Bragg i njegov sin Lawrence Bragg, dali su interpretaciju teorije 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,

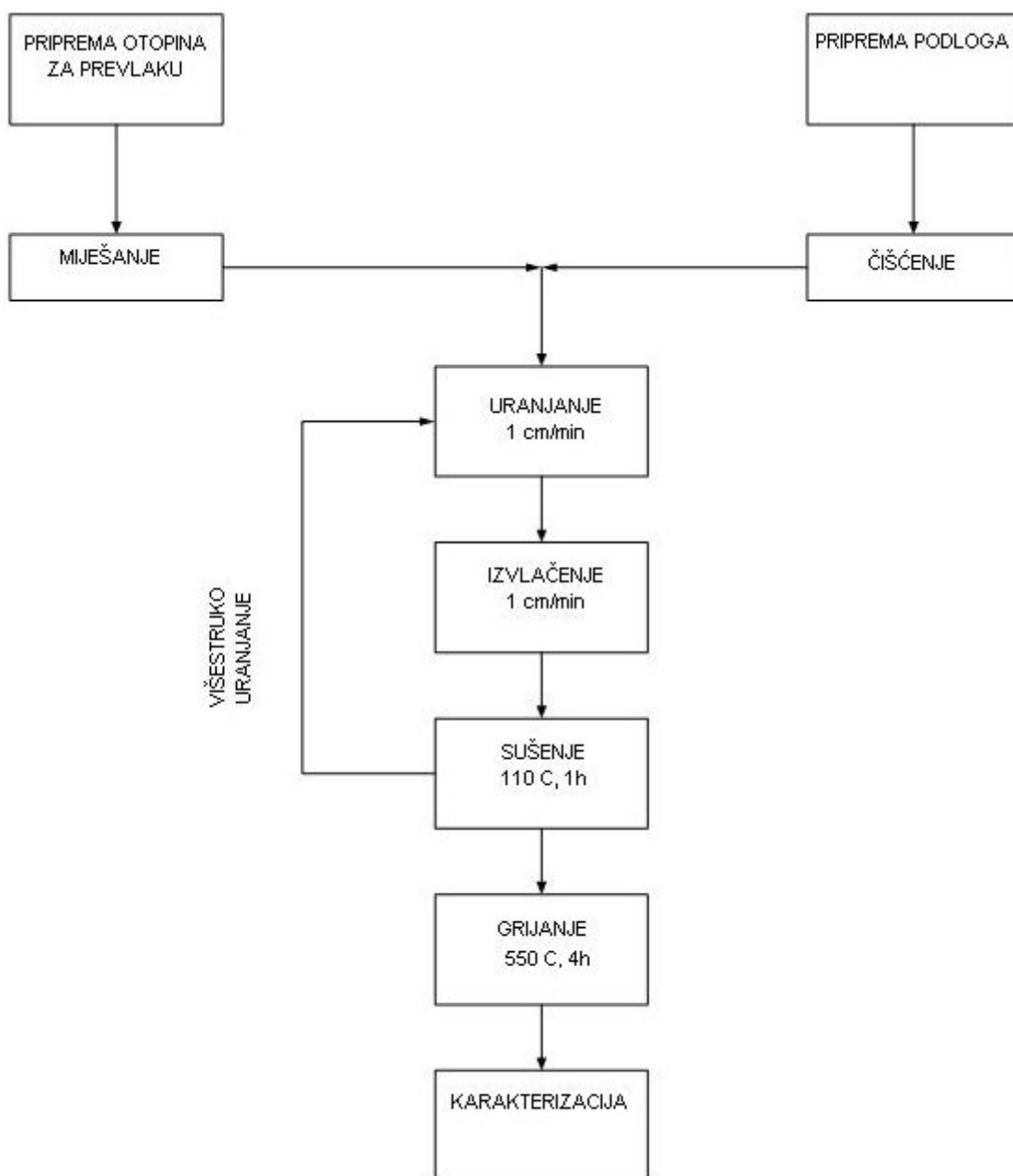
θ – Braggov kut.

Ovaj izraz naziva se Braggova jednadžba, a kut pri kojem se pojačava rendgenska zraka naziva se Braggovim kutem sjaja.

Iz Braggove jednadžbe možemo odrediti razmak između ravnina atoma d u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta θ 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 .

3.5. Priprava sol-gel TiO₂ prevlaka

Eksperimentalni rad sastoji se od pripreme solova za prevlačenje i pripreme podloga, odnosno pločica od nehrđajućeg čelika. Nakon pripreme solova i podloga slijedi nanošenje prevlaka, sušenje i kalciniranje. U posljednjem dijelu eksperimenta provedena je karakterizacija sol-gel TiO₂ prevlaka. Dijagram tijeka priprave sol-gel TiO₂ prevlaka prikazan je na slici 16. Priprema solova i podloga provedena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.



Slika 16. Dijagram tijeka priprave sol-gel TiO₂ prevlaka.

3.5.1. Priprema podloga

U radu je korišteno šest pločica od nehrđajućeg čelika dimenzija 10 x 10 x 2 mm. Kemijski sastav čelične podloge određen je optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GDOES) na uređaju GDS 850A, Leco. Rezultati kemijske analize prikazani su u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik približno odgovara vrsti X5 CrNi 18-10 (AISI 304).

Tablica 1. Kemijski sastav čelične podloge iskazan u masenim udjelima.

C, %	Mn, %	Si, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	Cu, %	P, %	S, %	Fe, %
0,06	1,18	0,38	17,9	7,76	0,16	0,32	0,037	0,006	ostatak

Podloge su prije nanošenja solova mehanički brušene na abrazivnim podlogama od silicijevog karbida (SiC) različitih finoća zrna, od grubljih prema finijim (od 180 do 1000). Podloge su isprane pod mlazom vode kako bi se uklonile nečistoće i čestice odnesene brušenjem. Nakon toga provedeno je poliranje dijamantrnim česticama (finoće zrna od 3 μ m do 0,25 μ m) kako bi se postigla ujednačena i homogena prevlaka. Nakon poliranja provedeno je čišćenje u ultrazvučnoj kupelji u acetonu. Zatim su podloge osušene u sušioniku.

3.5.2. Priprava solova za prevlake

Za pripravu solova korišteni su reagensi navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Reagensi za pripravu solova.

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w , %
i-propanol	C ₃ H ₇ OH	60,1	0,785	99,8
Acetilaceton	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	0,973	98,0
Titanov izopropoksid	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284,25	0,96	87,0
Nitratna kiselina	HNO ₃	63,01	1,4	65,0
Polietilenglikol	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	6000	-	-

Za ispitivanje priređena su dva sola, oznaka sol 1 i sol 2. Za pripravu prvog sola, oznake sol 1, korištene su sljedeće komponente:

- prekursor: 5 ml titanovog izopropoksida,
- otapalo: 44 ml i-propanola,
- katalizator: 5 ml nitratne kiseline, $0,5 \text{ mol/dm}^3$,
- za peptizaciju: 1,1 ml acetilacetona.

Za pripravu drugog sola, oznake sol 2, korištene su sljedeće komponente:

- prekursor: 5 ml titanovog izopropoksida,
- otapalo: 44 ml i-propanola,
- katalizator: 5 ml nitratne kiseline, $0,5 \text{ mol/dm}^3$,
- za peptizaciju: 1,1 ml acetilacetona,
- dodatak: 2 g polietilenglikola (PEG).

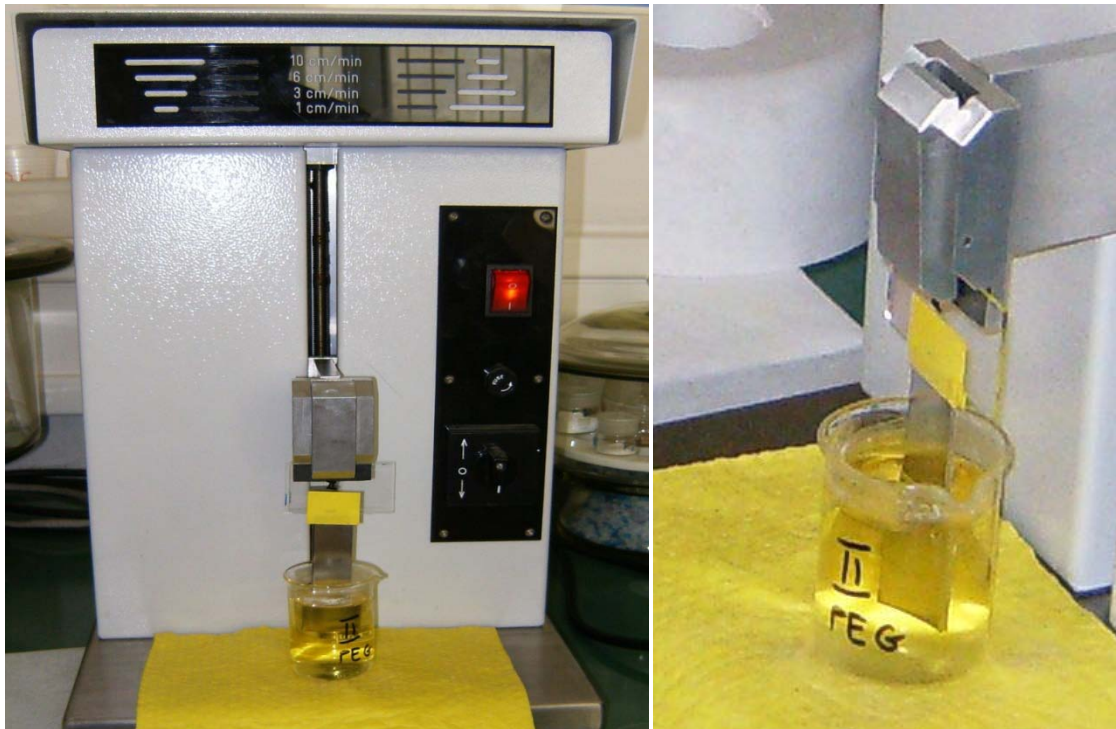
Razlika u sastavu sola 1 i sola 2 je samo u dodatku polietilenglikola (PEG). Sol 2 sadrži dodatak od 2 g polietilenglikola, a sol 1 je bez polietilenglikola. Navedene komponente dodavane su u staklenu laboratorijsku čašu gore navedenim redoslijedom, uz energično miješanje na magnetnoj mješalici. Otopine sol 1 i sol 2 prikazane su na slici 17.



Slika 17. Pripremljene otopine sol 1 (lijevo) i sol 2 (desno).

3.5.3. Nanošenje prevlaka

Iz priređenih solova (sol 1 i sol 2) na čelične podloge uranjanjem su nanošene prevlake. Za prevlačenje je korišteno šest prethodno brušenih, poliranih i očišćenih čeličnih pločica. Nakon homogenizacije solova uz miješanje na magnetnoj mješalici prevlake su nanošene uz pomoć uređaja za nanošenje prevlaka postupkom uranjanja (slika 18). Tri čelične pločice uranjane su u sol 1, a preostale tri čelične pločice uranjane su u sol 2. Prva od tri pločice, koje su bile uronjene u sol 1, uronjena je samo jedanput. Druga je uronjena u sol 1 dva puta, a treća u sol 1 tri puta. Druga skupina pločica uranjana je u sol 2. Prva je uronjena u sol 2 jedanput, druga je uronjena u sol 2 dva puta, a treća je uronjena u sol 2 tri puta. Brzina uranjanja iznosila je 1 cm/min, a držanje u solu trajalo je 3 minute kako bi se omogućilo kvašenje podloge. Pločice su se izvlačile brzinom izvlačenja od 1 cm/min. Nakon izvlačenja slijedilo je sušenje na sobnoj temperaturi tijekom 10 minuta, a potom i sušenje gela u laboratorijskom sušioniku na 110 °C u trajanju od jednog sata. Nakon sušenja uslijedilo je kalciniranje na temperaturi od 550 °C u trajanju od četiri sata, uz postupno grijanje i hlađenje.



Slika 18. Uranjanje čelične pločice u sol.

Nakon sušenja izdvojene su druga i treća pločica koje su uronjene u sol 1, i peta i šesta pločica koje su bile uronjene u sol 2. Za drugu i petu pločicu postupak uranjanja i sušenja ponovljen je još jedanput, a za treću i šestu postupak uranjanja i sušenja ponovljen je još dva puta. Na slici 19 prikazana je čelična pločica sa sol-gel TiO_2 prevlakom nakon postupka uranjanja, sušenja i kalciniranja.



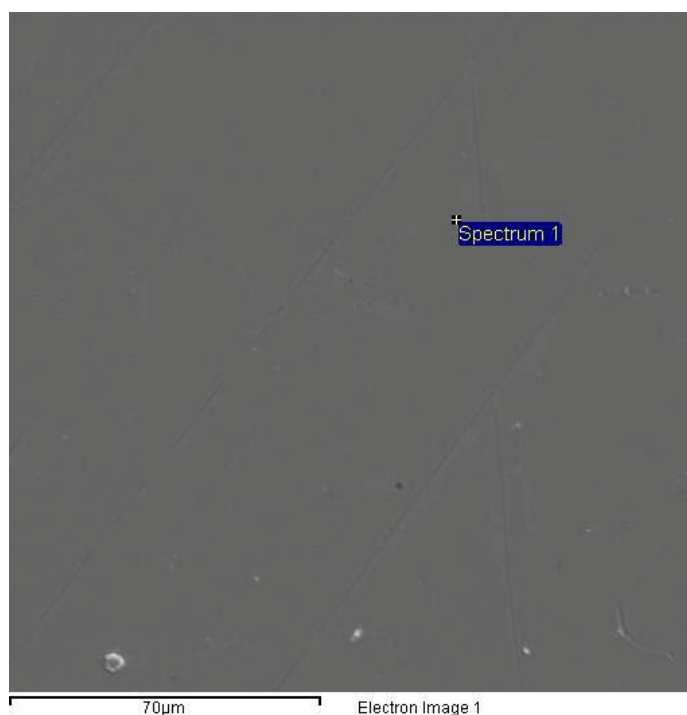
Slika 19. Čelična pločica sa sol-gel TiO_2 prevlakom nakon postupka uranjanja, sušenja i kalciniranja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati analize mikrostrukture i sastava površine sol-gel TiO₂ prevlaka pomoću SEM-a

Analiza mikrostrukture pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa pokazala je da je površina prevlake dobivene uranjanjem u otopinu sol 1, tri puta, jednolika sa zrnatom teksturom, bez vidljivih pukotina (slika 20). Površina prevlake dobivene uranjanjem u sol 2, također tri puta, zrnate je teksture, bez pukotina (slika 21). Analiza energetske-disperzivnim spektrometrom pokazala je da je svijetla točka na uzorku uronjenom u sol 2, vidljiva na slici 20, posljedica nečistoća na površini prevlake. SEM analiza pokazala je da nema veće razlike u izgledu mikrostrukture uzoraka dobivenih uranjanjem u sol 1 i sol 2.

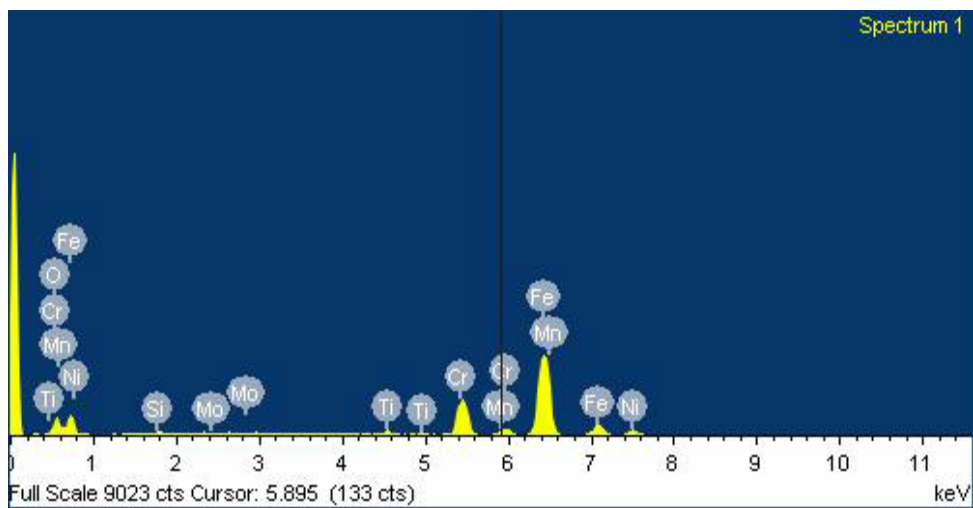
EDS analizom detektirani su prisutni kemijski elementi u prevlaci i podlozi. Analizom je potvrđeno da je na oba ispitna uzorka nanescna TiO₂ prevlaka (slika 23 i 24).



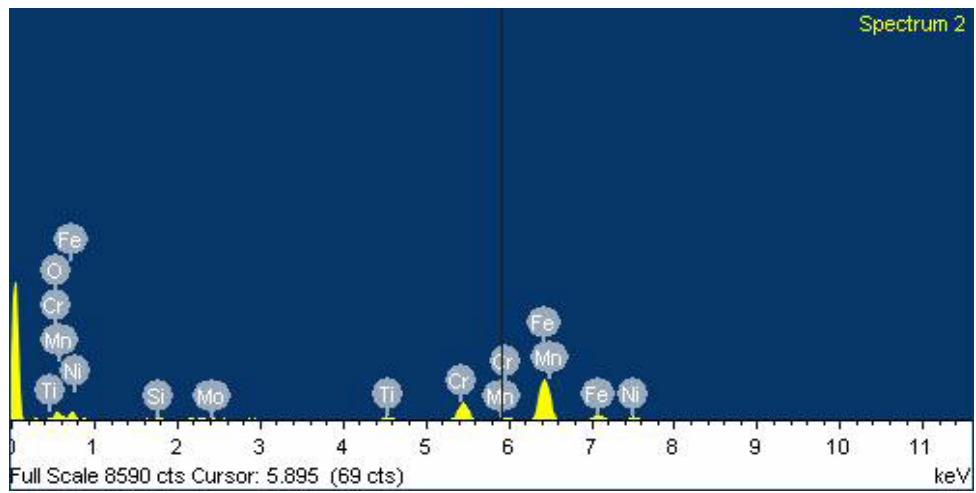
Slika 20. SEM snimka mikrostrukture površine sol-gel TiO₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 1.



Slika 21. SEM snimka mikrostrukture površine sol-gel TiO₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 2.



Slika 22. EDS analiza sol-gel TiO₂ prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 1 u točki označenoj na slici 20 (spectrum 1).

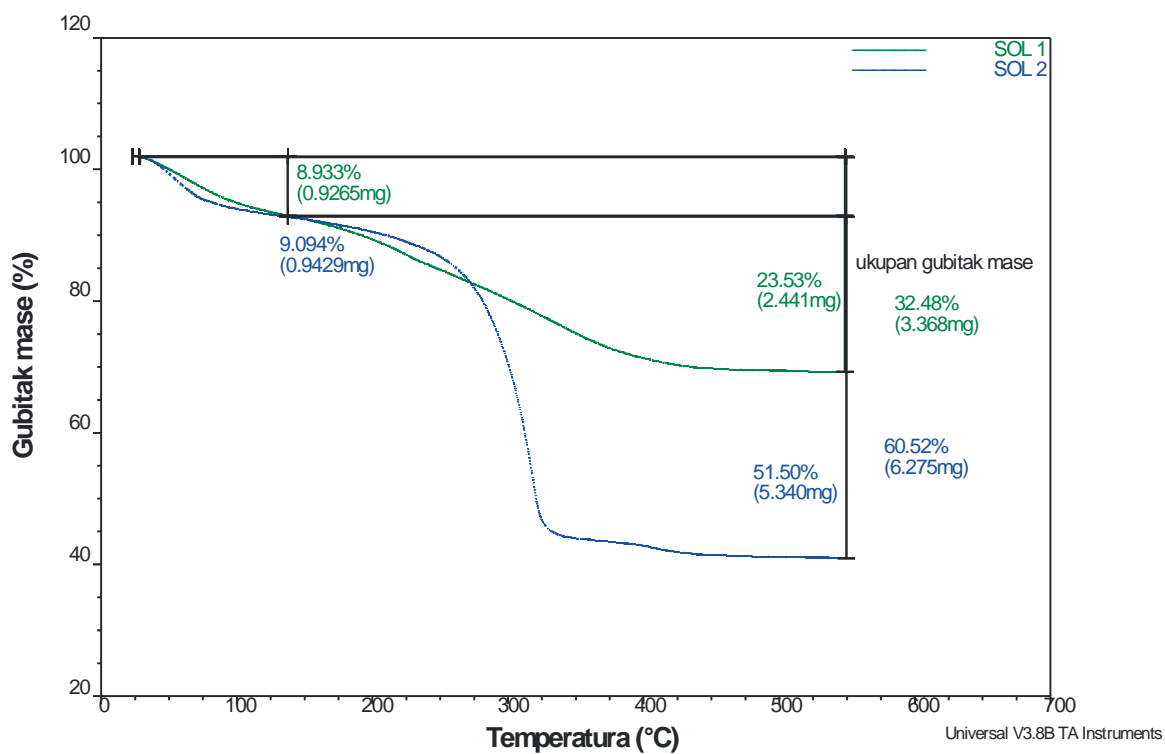


Slika 23. EDS analiza sol-gel TiO_2 prevlake s tri sloja dobivene uranjanjem u sol 2 u točki označenoj na slici 21 (spectrum 2).

4.2. Rezultati toplinske analize

4.2.1. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Nakon prevlačenja čeličnih pločica, sol 1 i sol 2 ostavljeni su u širokim posudama, kako bi otapalo isparilo. Ostatak nakon isparavanja je gel 1 i gel 2. Dio gela 1 i gela 2 izdvojen je u plastične epruvete za toplinsku analizu. TGA krivulja za uzorak sol 1 i sol 2 prikazana je na slici 24. Prikazani su gubitci masa tijekom zagrijavanja gela 1 i gela 2 od sobne temperature do 550 °C. Povećavanjem temperature, odnosno zagrijavanjem oba uzorka, dolazi do sve većeg gubitka mase. Na slici 24 se mogu uočiti dva temperaturna intervala u kojem je došlo do gubitka mase kod oba gela. Prvi gubitak mase zabilježen je u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 125 °C. Smatra se da je ovaj gubitak mase posljedica isparavanja organskih tvari iz gela, kao što su voda i alkohol. Ovaj gubitak mase za uzorak sol 1 iznosi 8,933% (0,9265 mg) te za uzorak sol 2 9,094% (0,9429 mg). Drugi gubitak mase uočava se u temperaturnom intervalu od 125 °C do 550 °C. Ovaj gubitak mase posljedica je razgradnje hidroksilnih skupina (OH⁻) i ostalih organskih tvari na nano česticama titanovog dioksida. Gubitak mase u ovom temperaturnom intervalu za sol 1 iznosi 23,53% (2,441 mg), a za sol 2 51,50% (5,340 mg). Gubitak mase uzorka sol 2 je veći u ovom temperaturnom području zbog razgradnje organskog dodatka – polietilenglikola (PEG). Ukupni gubitak mase za sol 1 zbroj je oba gubitka masa i iznosi 32,48% (3,368 mg), ukupni gubitak mase za sol 2 zbroj je oba gubitka masa i iznosi 60,52% (6,275 mg). U tablici 3 prikazani su rezultati termogravimetrijske analize za oba uzorka.



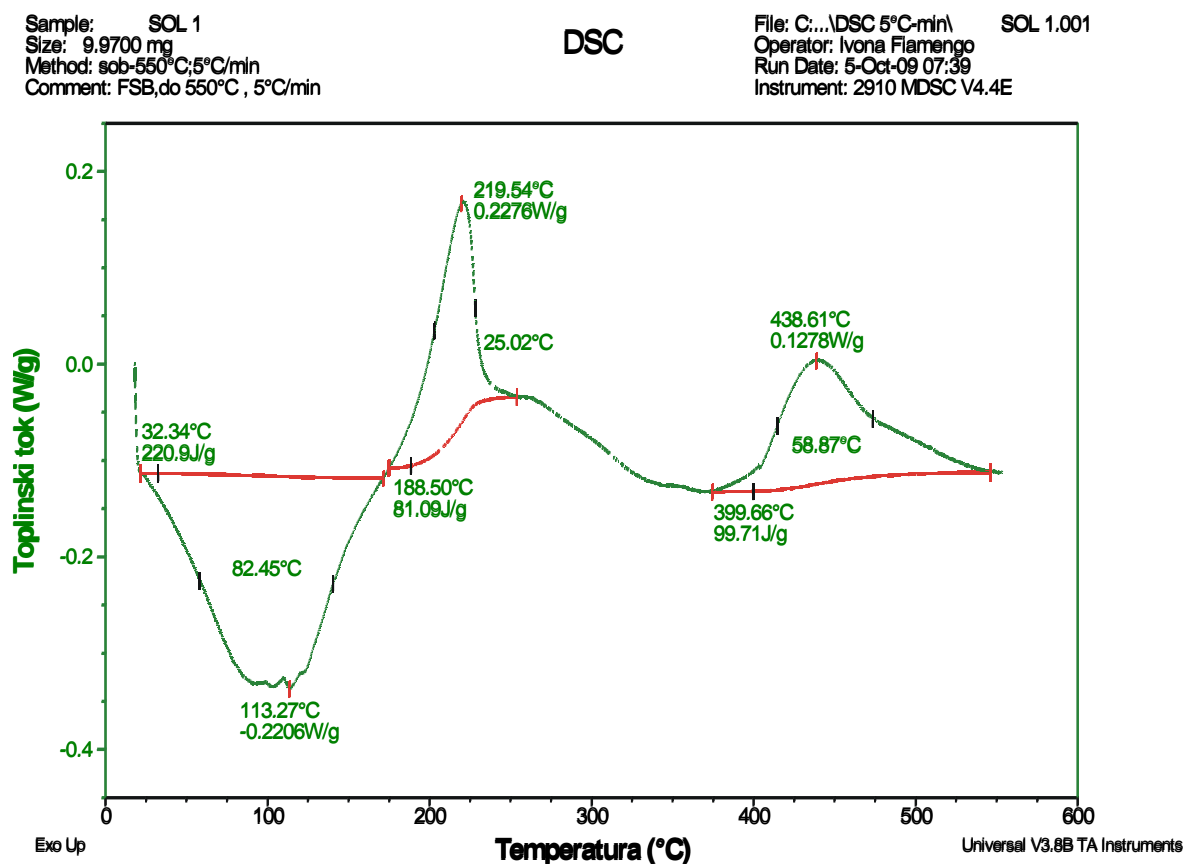
Slika 24. TGA krivulja za uzorke sol 1 i sol 2.

Tablica 3. Rezultati termogravimetrijske analize za uzorke sol 1 i sol 2.

Uzorak	$m_{20^{\circ}\text{C}}$, mg	$m_{20-125^{\circ}\text{C}}$, mg	$\Delta m_{20-125^{\circ}\text{C}}$, %	$m_{125-550^{\circ}\text{C}}$, mg	$\Delta m_{125-550^{\circ}\text{C}}$, %
sol 1	10,3761	0,9265	8,933	2,441	32,48
sol 2	10,3689	0,9429	9,094	5,340	51,50

4.2.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Na slikama 25 i 26 prikazani su endotermni i egzotermni vrhovi za sol 1 i sol 2. Uzorci su grijani od sobne temperature do 550 °C, brzinom od 5 °C u minuti.

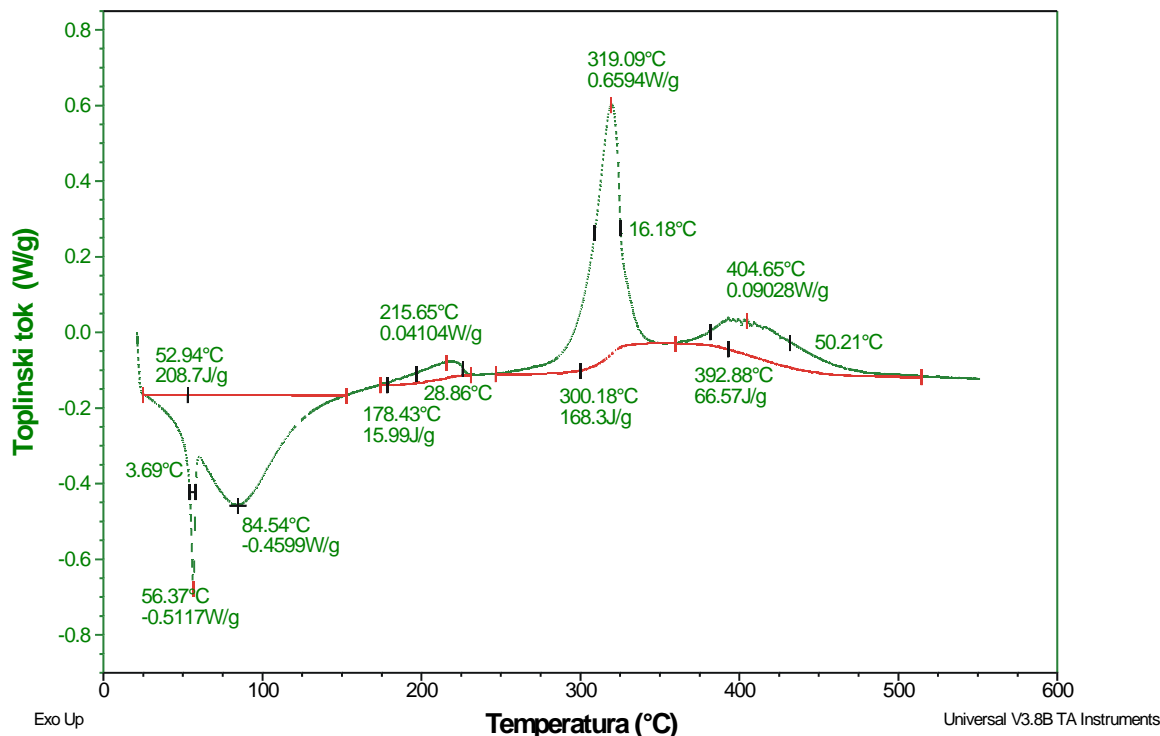


Slika 25. DSC krivulja za sol 1.

Sample: SOL 2
Size: 10.0600 mg
Method: sob-550°C;5°C/min
Comment: FSB,do 550°C , 5°C/min

DSC

File: C:\...\DSC 5°C-min\DSC_ SOL 2.001
Operator: Ivona Fiamengo
Run Date: 6-Oct-09 07:09
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

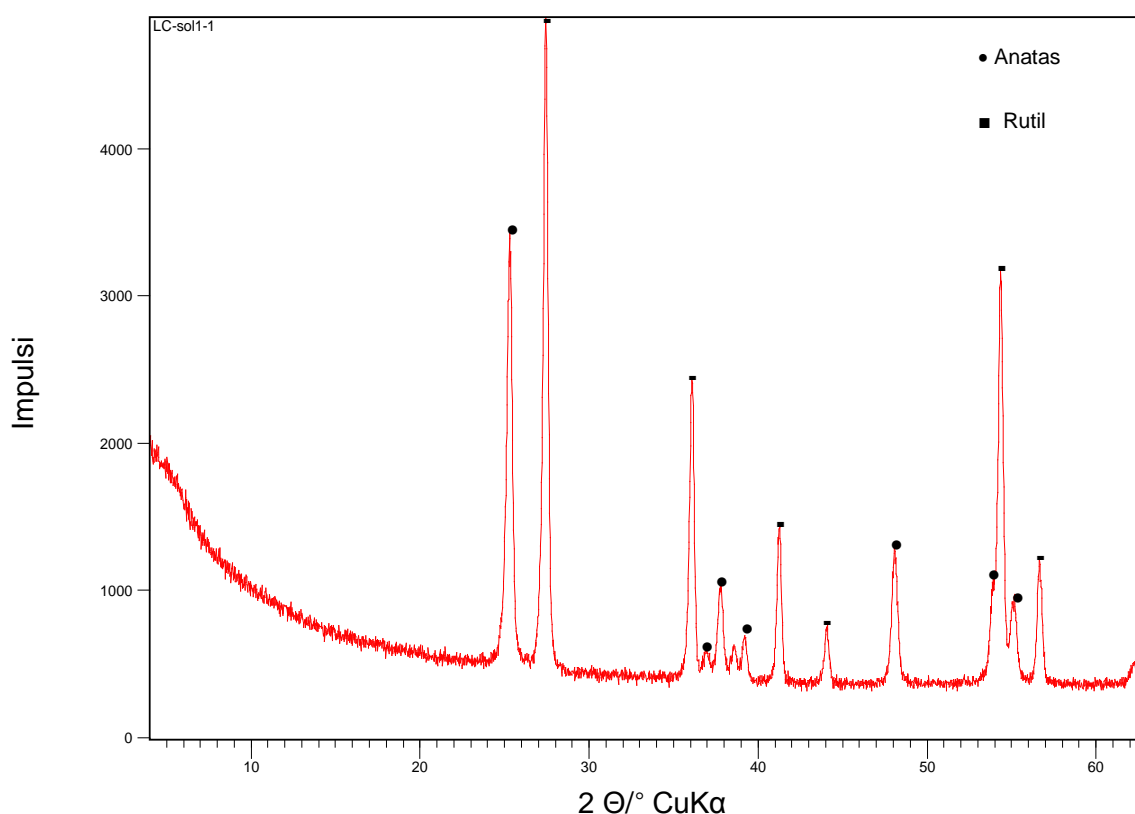


Slika 26. DSC krivulja za sol 2.

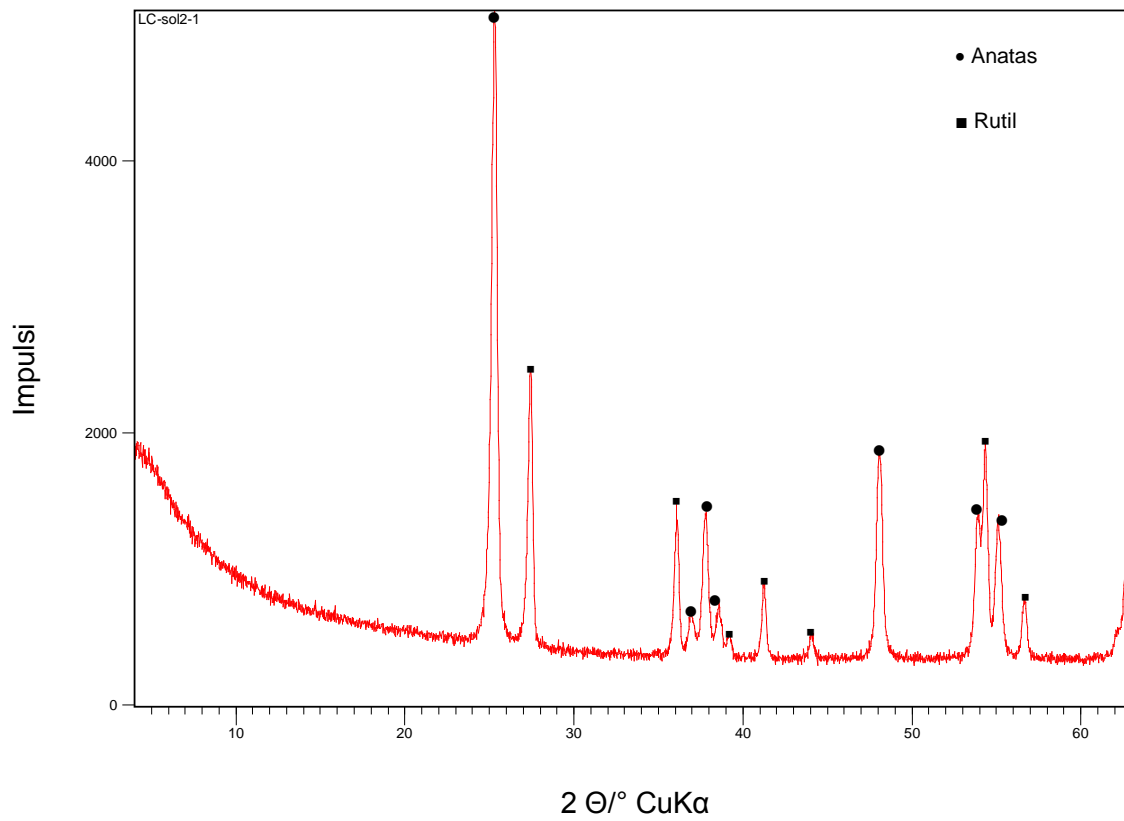
Na slici 25 vidljiv je jedan endotermni vrh u temperaturnom intervalu između sobne temperature i 180 °C, drugi vrh je egzoterman i nalazi se u području između 180 °C i 260 °C, treći vrh je također egzoterman i nalazi se u intervalu između 380 °C i 550 °C. Endotermni vrh može se pripisati desorpciji vode i alkohola. Prvi egzotermni vrh pripisuje se desorpciji hidroksilnih skupina (OH⁻) i ostalih organskih tvari u gelu. Drugi egzotermni vrh pripisuje se kristalizaciji TiO₂. Na slici 26 može se uočiti jedan endotermni vrh i tri egzotermna vrha. Endotermni vrh nalazi se u intervalu od sobne temperature do 150 °C. Prvi egzotermni vrh nalazi se u temperaturnom intervalu od 178 °C do 230 °C, drugi (najizraženiji) egzotermni vrh nalazi se u području između 250 °C i 350 °C. Treći egzotermni vrh nalazi se u intervalu od 380 °C do 550 °C. Slično kao i za sol 1, endotermna reakcija pripisana je desorpciji vode i alkohola. Prvi egzotermni vrh pripisuje se razgradnji hidroksilnih skupina i drugih organskih tvari te razgradnji organskog dodatka polietilenglikola. Drugi i treći egzotermni vrh pripisuju se kristalizaciji TiO₂.

4.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)

Nakon prevlačenja čeličnih pločica, sol 1 i sol 2 ostavljeni su u širokim otvorenim posudama da ispari otapalo. Ostatak nakon isparavanja je gel 1 i gel 2. Jedan dio gela 1 i gela 2 izdvojen je u plastične epruvete za toplinsku analizu, a drugi dio gela 1 i gela 2 kalciniran je pri 550 °C u trajanju od četiri sata uz postupno grijanje i hlađenje. Kalcinirani praškasti TiO₂ uzorci su bijele boje. Dobiveni praškasti TiO₂ uzorci označeni su kao sol 1 i sol 2 te analizirani rendgenskom difrakcijskom analizom (2 Θ , CuK α , λ = 1,54055 Å, 45 kV, 40 mA) u svrhu određivanja faznog sastava. Fazni sastav kalciniranog TiO₂ praha sol 1 i sol 2 prikazan je na slikama 27 i 28. Usporedbom difraktograma može se uočiti da sol-gel TiO₂ uzorci sadrže različite omjere anatasa i rutila. Sol 1 sadrži više rutila od anatasa, dok je kod sola 2 obrnuto. Tijekom kalciniranja polietilenglikol (PEG), kojeg sadrži sol 2, se razgrađuje i usporava prijelaz anatasa u rutil, što objašnjava činjenicu da sol 1 sadrži više rutila.



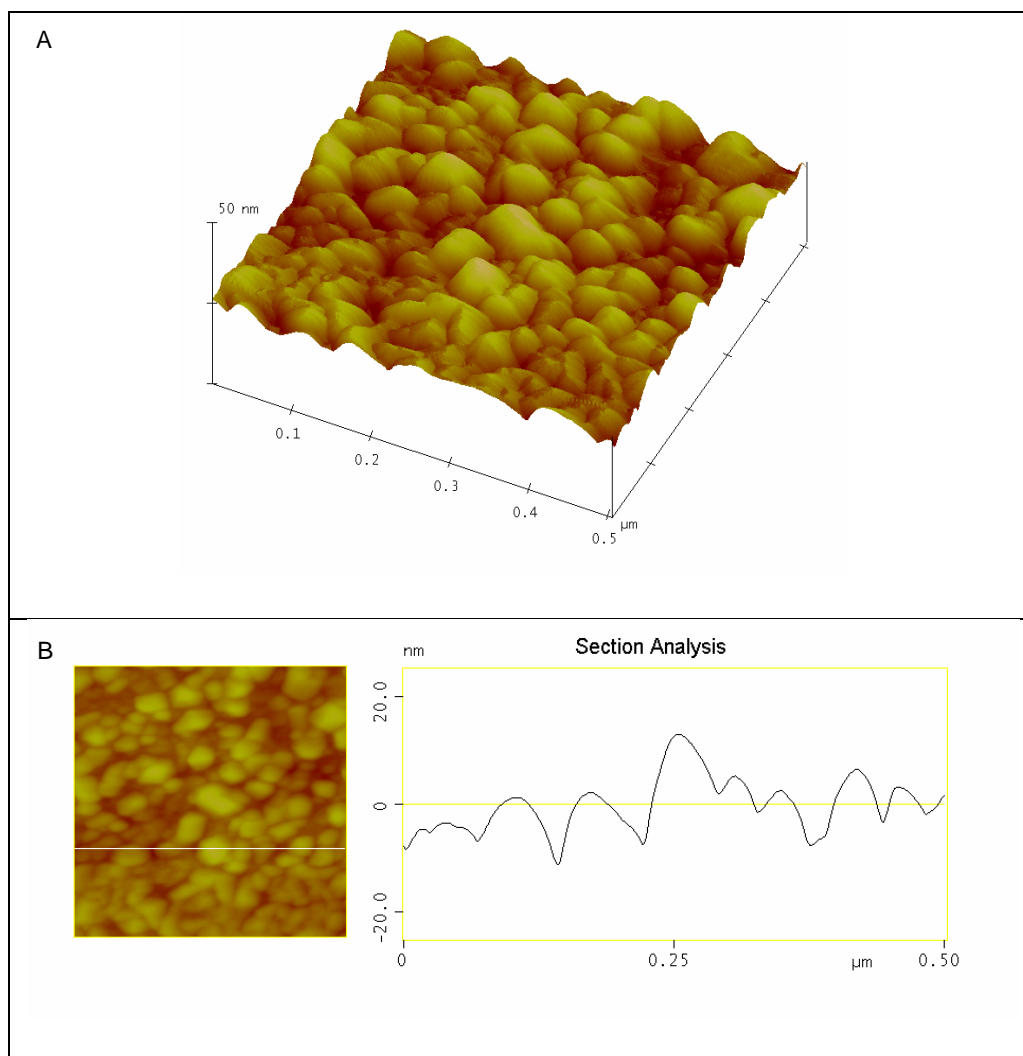
Slika 27. Difraktogram sol-gel TiO₂ praškastog uzorka (sol 1).



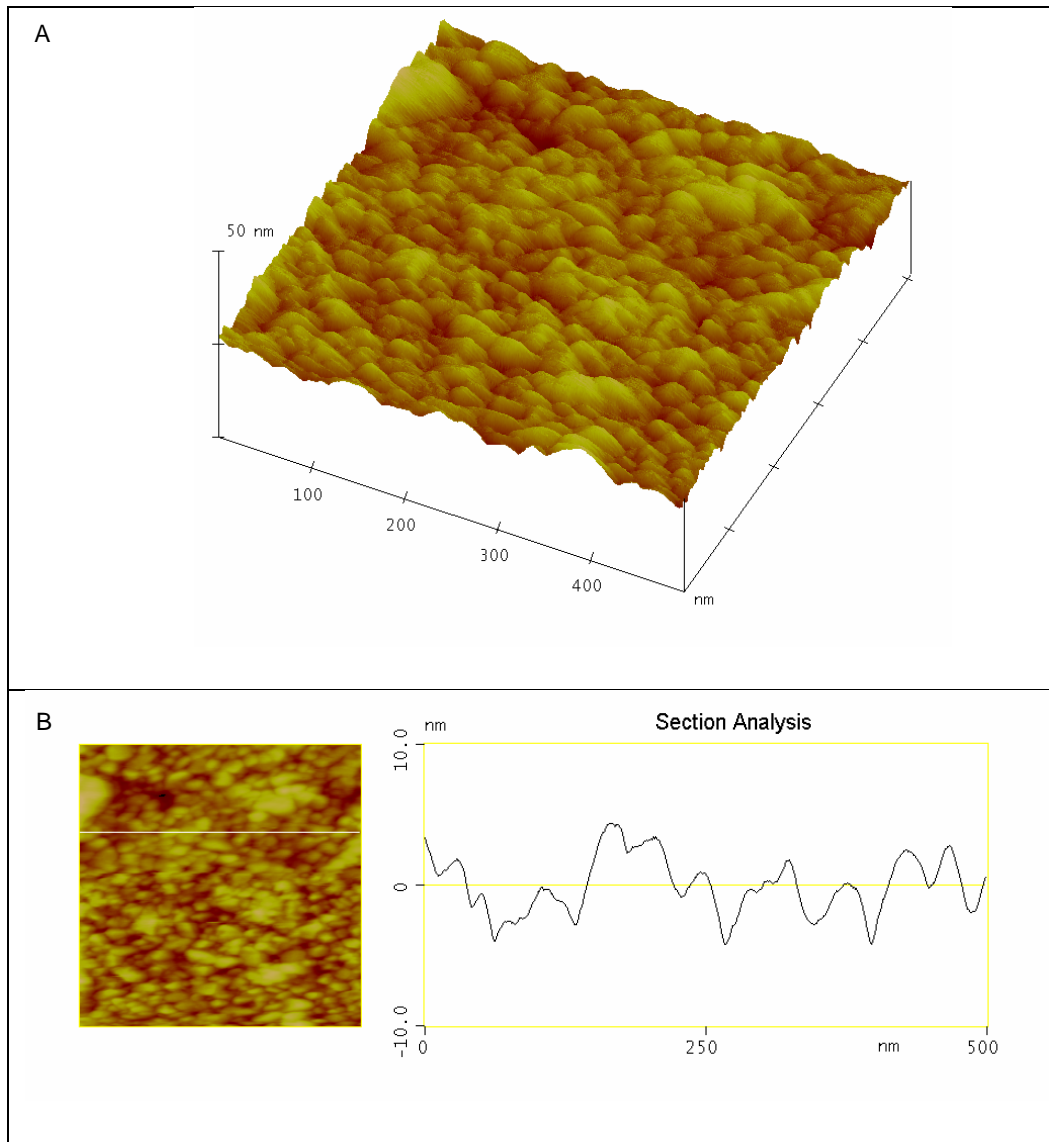
Slika 28. Difraktogram sol-gel TiO_2 praškastog uzorka (sol 2).

4.4. Rezultati analize topografije i parametara hrapavosti površine sol-gel TiO₂ prevlaka pomoću AFM-a

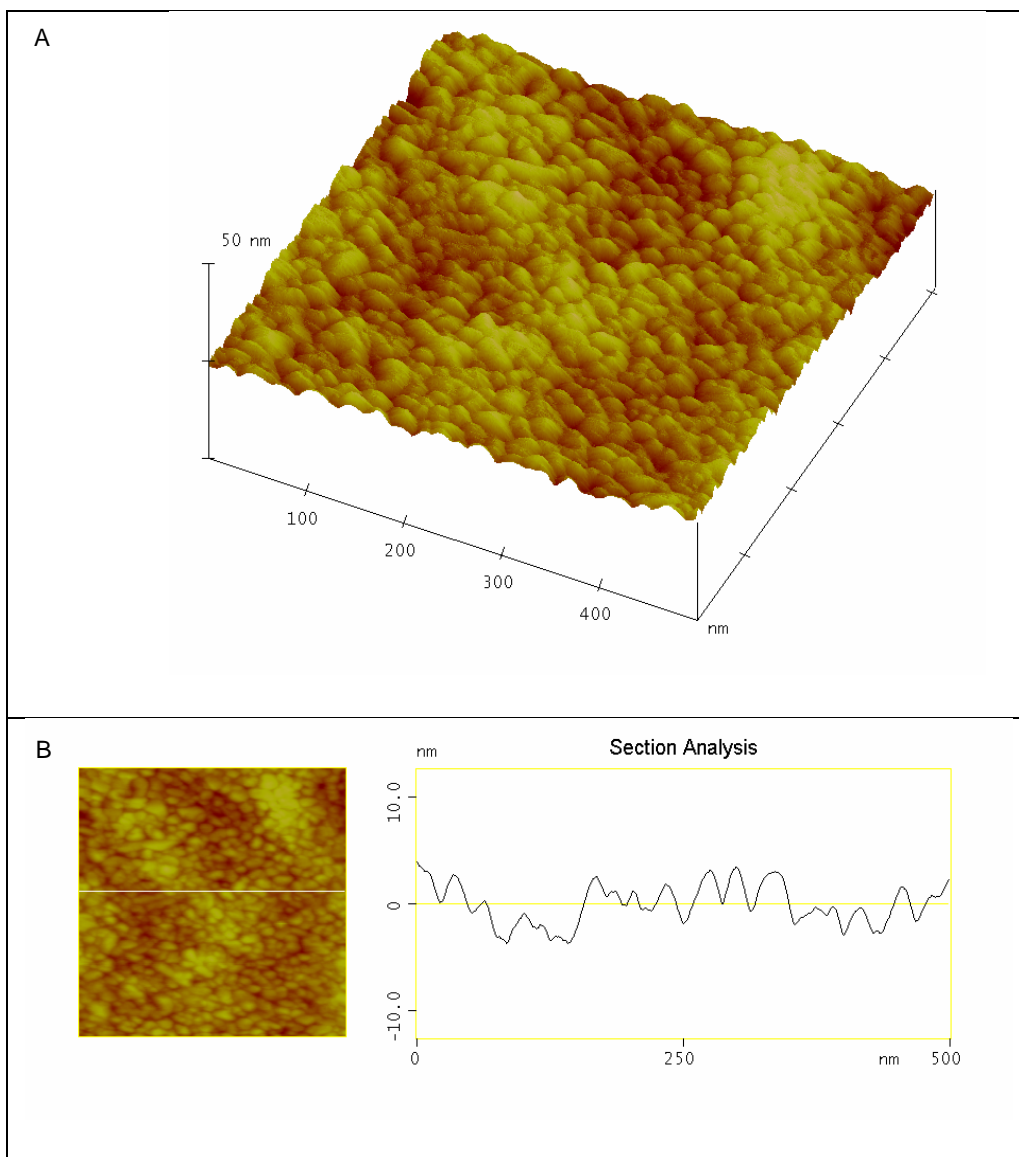
Slike uzoraka snimljene su u kontaktnom načinu rada. Optički mikroskop (Sony high resolution CCD camera, Japan) je omogućio preciznu lokaciju područja interesa i snimanje površina kod manjih povećanja. Dimenzije skeniranih površina sol-gel TiO₂ prevlaka iznosile su: 0,5 × 0,5 μm. Na slikama 29, 30 i 31 prikazane su 3-D i 2-D snimke površine sol-gel TiO₂ prevlake 1 i analiza presjeka prevlaka dobivenih iz sola 1, s jednim slojem, dva sloja i tri sloja. Na slikama 32, 33 i 34 prikazane su 3-D i 2-D snimke površine sol-gel TiO₂ prevlake 2 te analiza presjeka prevlaka dobivenih iz sola 2, s jednim slojem, dva sloja i tri sloja.



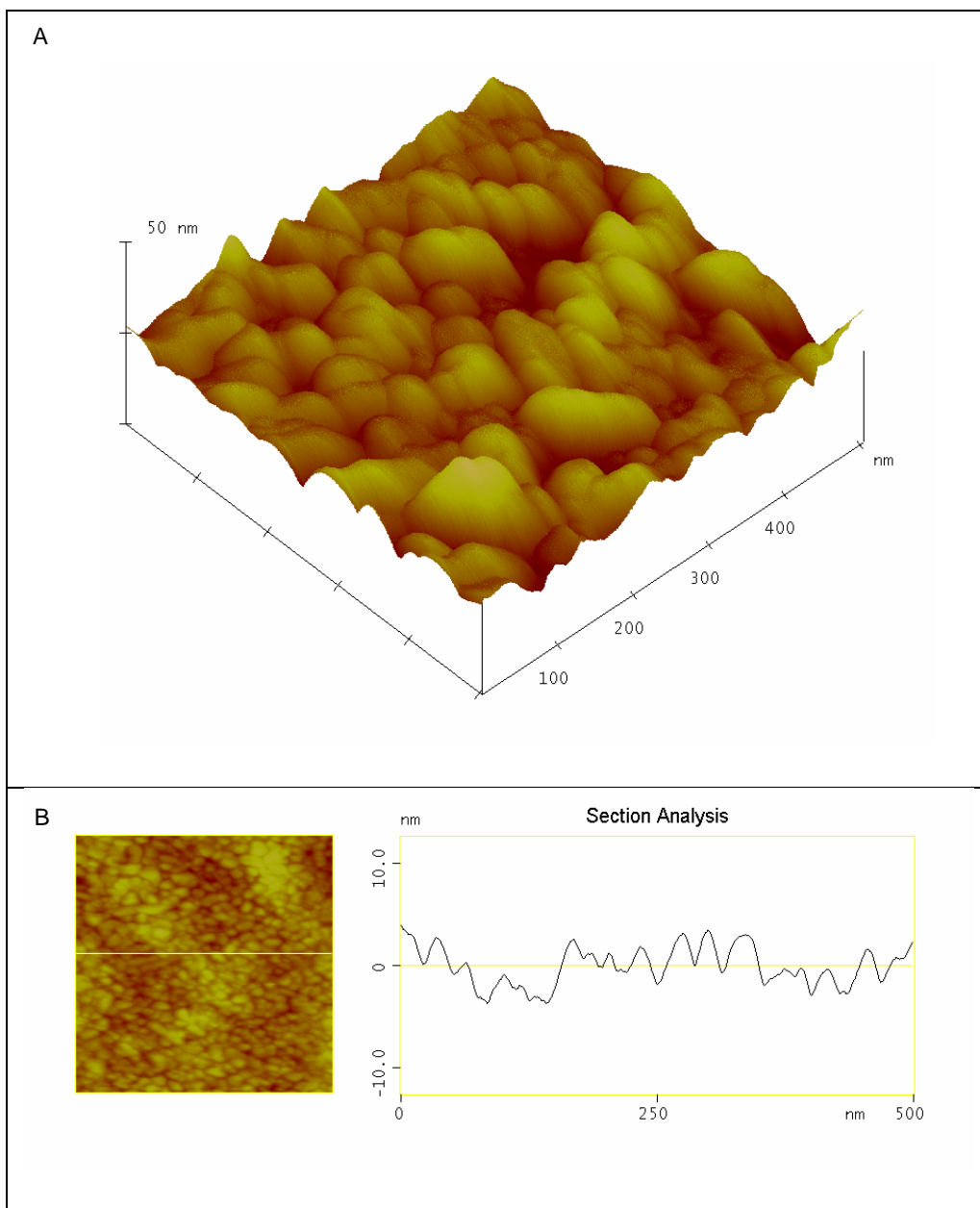
Slika 29. (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 × 0,5 μm) sol-gel TiO₂ prevlake 1 s jednim slojem dobivenim uranjanjem u sol 1, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



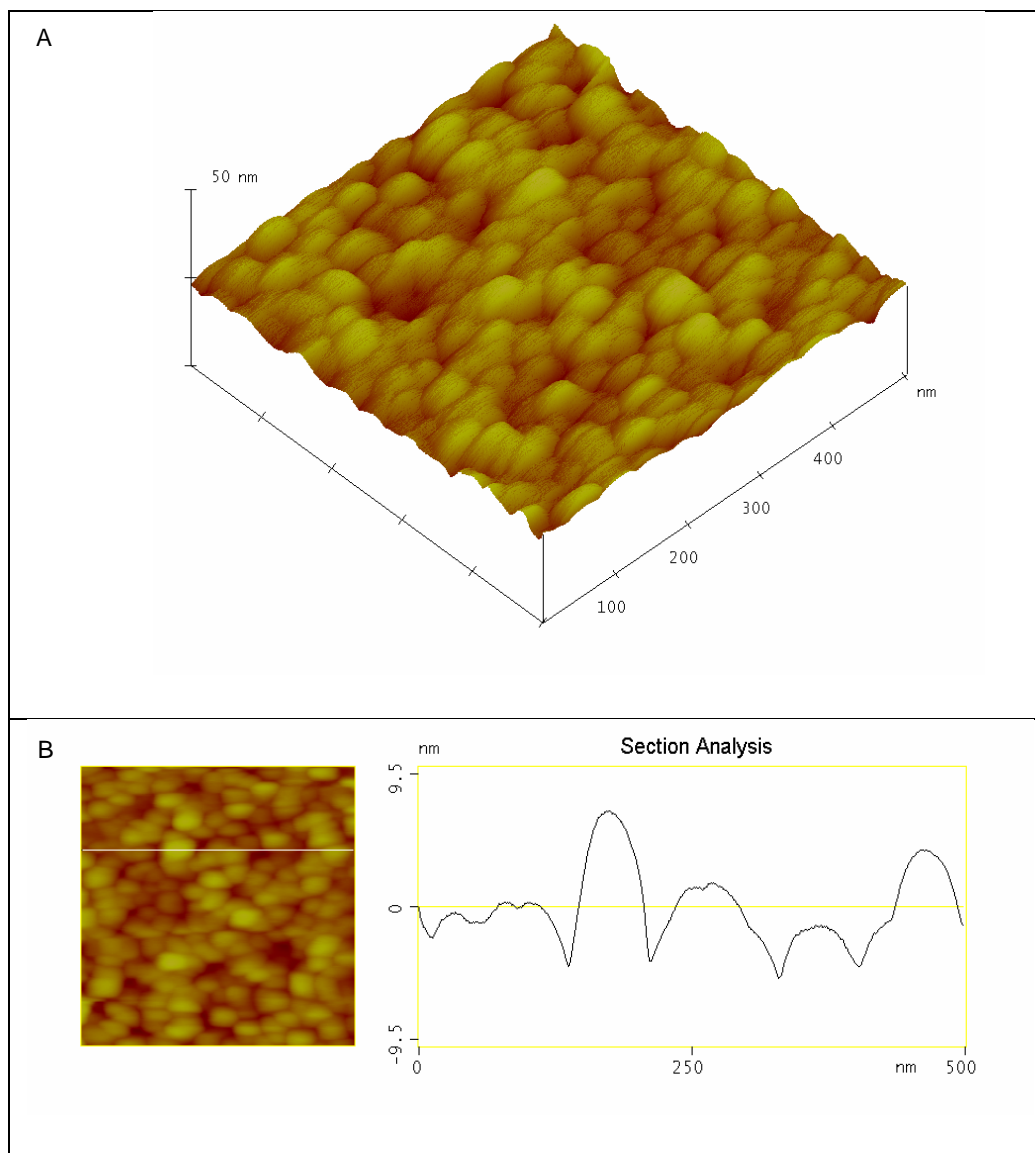
Slika 30. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO₂ prevlake 1 s dva sloja dobivenih uranjanjem u sol 1, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



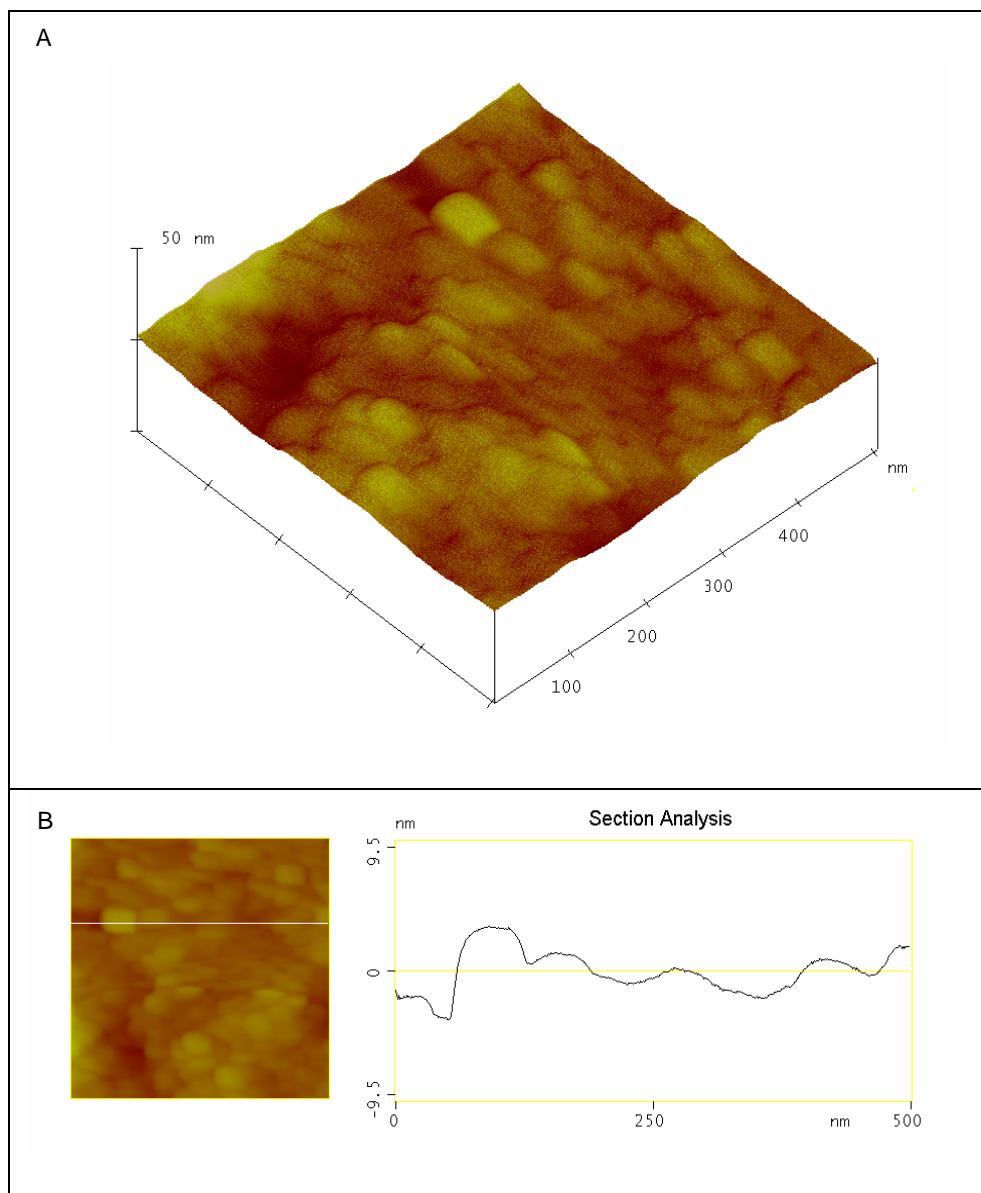
Slika 31. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO_2 prevlake 1 s tri sloja dobivenih uranjanjem u sol 1, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



Slika 32. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO₂ prevlake 2 s jednim slojem dobivenim uranjanjem u sol 2, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



Slika 33. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO₂ prevlake 2 s dva sloja dobivenih uranjanjem u sol 2, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



Slika 34. (A) 3-D AFM snimka površine ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) sol-gel TiO_2 prevlake 2 s tri sloja dobivenih uranjanjem u sol 2, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.

Rezultati izmjerenih parametara hrapavosti analizom presjeka snimki prikazanih na slikama 29, 30, 31, 32, 33 i 34 prikazani su u tablici 4.

Izmjereni su sljedeći parametri hrapavosti:

R_a (nm) - srednje aritmetičko odstupanje profila,

R_q (nm) - srednje kvadratno odstupanje profila,

R_z (nm) - visina neravnina u deset točaka,

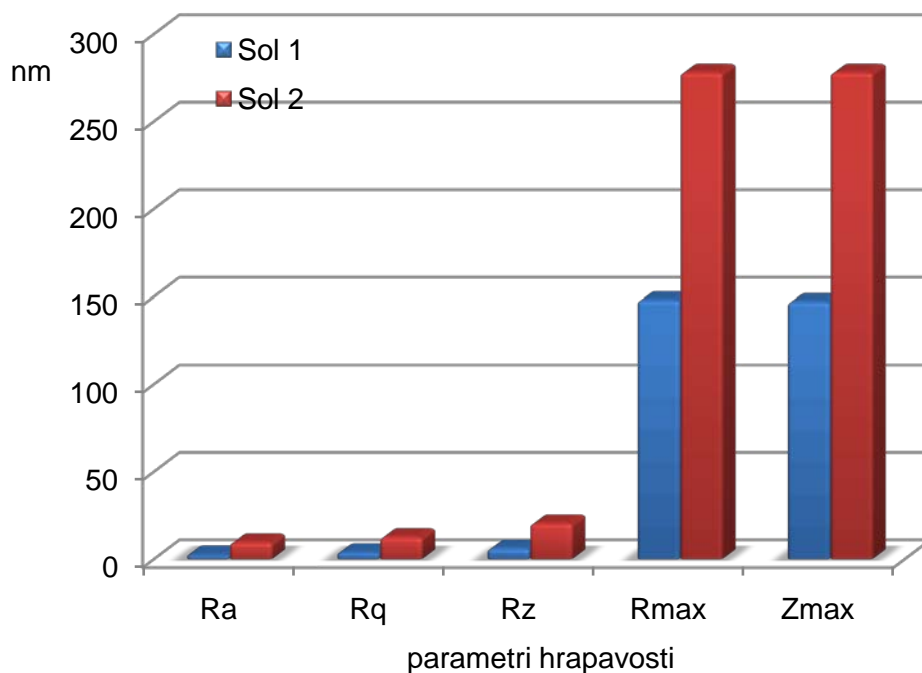
R_{max} (nm) - najveća visina profila unutar referentne dužine,

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

Tablica 4. Vrijednosti parametara hrapavosti sol-gel TiO_2 prevlaka na presjecima prikazanim na slikama 29, 30, 31, 32, 33 i 34.

Uzorak	Broj slojeva	R_a , nm	R_q , nm	R_z , nm	Z_{max} , nm
Sol-gel TiO_2 prevlaka 1	1	3,35	4,21	8,48	29,3
	2	2,74	3,47	5,73	26,0
	3	5,06	6,06	8,28	33,60
Sol-gel TiO_2 prevlaka 2	1	3,68	5,01	10,08	36,4
	2	3,73	4,66	9,96	39,20
	3	6,9	8,63	14,7	50,42

Gore navedeni parametri hrapavosti izmjereni su i na većim površinama ($100 \times 100 \mu m$). Na slici 35 prikazani su parametri hrapavosti izmjereni analizom presjeka na skeniranoj površini dimenzija $100 \times 100 \mu m$ za sol-gel TiO_2 prevlake 1 i 2, s tri sloja.



Slika 35. Parametri hrapavosti izmjereni analizom presjeka snimljene površine ($100 \times 100 \mu\text{m}$) za sol-gel TiO_2 prevlaku 1 i prevlaku 2, s tri sloja.

AFM analizom vidljivo je da je površina svih slojeva na nano razini bez pukotina, kompaktna te da su kristalna zrna nano veličine. Porastom broja slojeva, za polaznu otopinu sol 1 i sol 2, rastu i parametri hrapavosti. Usporedbom parametara hrapavosti za sol 1 i sol 2 u istim uvjetima analize i za isti broj nanosenih slojeva, može se zaključiti da u svim prikazanim slučajevima sol 2 ima veću hrapavost od sola 1 (tablica 4, slika 35). Veća hrapavost podrazumijeva i veću ukupnu površinu.

5. ZAKLJUČCI

Za nanošenje nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na podloge od nehrđajućeg čelika (X5 CrNi 18-10) priređena su dva sola (sol 1 i sol 2). Za oba sola kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, kao otapalo propanol, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora i acetilacetona za peptizaciju. Oba sola sadrže jednake količine navedenih komponenti, razlika je u dodatku polietilenglikol (PEG) kojeg sadrži samo jedan sol.

Nakon prevlačenja površine čeličnih podloga, sušenja gela i kalciniranja pri $550\text{ }^\circ\text{C}$, provedena je karakterizacija sol-gel TiO_2 prevlaka. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Analizom kvalitativnih i kvantitativnih podataka morfologije površine sol-gel TiO_2 prevlaka na nano razini može se zaključiti da je površina svih slojeva bez pukotina, kompaktna te da su kristalna zrna nano veličine. Porastom broja nanosenih slojeva, za polaznu otopinu sol 1 i sol 2, rastu i parametri hrapavosti, ali bez utjecaja na jednolikost površine. Usporedbom parametara hrapavosti za uzorke sol 1 i sol 2 s istim brojem nanosenih slojeva, može se zaključiti da u svim prikazanim slučajevima sol 2 ima veću hrapavost.
- Rendgenskom difrakcijskom analizom pokazano je da se kristalna struktura kalciniranih uzoraka sola 1 i sola 2 sastoji od dvije polimorfne modifikacije titanovog dioksida: anatasa i rutila. TiO_2 priređen iz sola 1 ima manji omjer anatas/rutil faze, dok TiO_2 priređen iz sola 2 ima veći omjer anatas/rutil faze. Dakle, uzorak sol 2 ima manji udio rutila, što je posljedica utjecaja razgradnje dodatka polietilenglikola na kasniji početak formiranja rutila.
- Toplinskom analizom u temperaturnom intervalu od $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $550\text{ }^\circ\text{C}$ utvrđeno je da sol 2 ima veće gubitke mase u odnosu na sol 1. U tom temperaturnom intervalu oba gela podliježu endotermnim reakcijama (desorpcija vode i alkohola) i egzotermnim reakcijama (razgradnja organskih otapala i kristalizacija TiO_2).
- Glatke površine sol-gel TiO_2 prevlaka mogle bi se primijeniti u svrhu zaštite od korozije, a povišena hrapavost mogla bi poboljšati fotokatalitičko djelovanje.

6. ZAHVALE

Željela bih zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na savjetima, pomoći i prilici da napišem ovaj rad.

Također se zahvaljujem dr. sc. Suzani Šegota s Instituta „Ruđer Bošković“ na susretljivosti, strpljivosti i mjerenjima na mikroskopu atomskih sila, Ivoni Fiamengo-Houra, dipl. ing. kem. s Brodarskog instituta na mjerenjima za toplinsku analizu i doc. dr. sc. Nenadu Tomašiću na analizi faznog sastava rendgenskom difrakcijom.

7. POPIS LITERATURE

- [1] T. Filetin, K. Grilec: Postupci modificiranja i prevlačenja – priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [2] Fraunhofer Institut für Silicatforschung – Jahresbericht, Würzburg, 2001.
- [3] www.chemat.com, preuzeto s interneta dana: 15.04.2011.
- [4] P. Dabić: predavanje: sol-gel procesi – novi materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008.
- [5] T. Filetin: Primjena nanomaterijala u tehnici, poglavlje u knjizi: Suvremeni materijali i postupci, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, str. 167-187, Zagreb, 2005.
- [6] A. Y. Shan, T. I. Mohd. Ghazi, S. A. Rashid: Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Applied Catalysis A: General, 389, str. 1-8, 2010.
- [7] J. M. Valtierra, M. S. Cardenas, C. F. Reyes, S. Calixto: Formation of smooth and rough TiO₂ thin films on fiberglass by sol-gel method, Journal of the Mexican Chemical Society, 50, 1, str. 8-13, 2006.
- [8] www.nanolia.com, preuzeto s interneta dana: 13.04.2011.
- [9] www.solgel.com, preuzeto s interneta dana: 13.04.2011.
- [10] C. J. Brinker, G. W. Scherer: Sol-gel science –The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, New York, 1990.
- [11] D. Ljubas: Mogućnosti primjene magnetičnih fotokatalizatora u tehnologiji pripreme pitke vode, Doktorska disertacija, Zagreb, 2004.
- [12] D. Ljubas, L. Ćurković, H. Juretić, S. Dobrović, M. Šimara: Photocatalytic behaviour of sol-gel TiO₂ films, International conference on materials, processes, friction and wear, MATRIB 2010, Vela Luka, str. 261-268, 2010.
- [13] G. X. Shen, J. C. Chen, C. J. Lin: Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method, Thin solid Films 489, str. 130-136, 2005.

- [14] H. Wang, Z. Wang, H. Hong, Y. Yin: Preparation of cerium-doped TiO₂ film on 304 stainless steel and its bactericidal effect in the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB), *Materials chemistry and physics*, 124, str. 791-794, 2010.
- [15] A. Balamurgan, S. Kannan, S. Rajeswari: Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid, *Materials Letters*, 59, str. 3138-3143, 2005.
- [16] E. Szalkowska, J. Masalski, B. Kucharska, J. Gluszek: The effect of heat treatment of TiO₂ coatings obtained by sol-gel method on corrosion resistance of chromium steel, *Materials science – Poland*, 23, 1, str. 138-146, 2005.
- [17] N. Arconada, A. Duran, S. Suarez, R. Portela, J. M. Cornado, B. Sanchez, Y. Castro: Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, str. 1-7, 2009.
- [18] A. Kleiman, A. Marquez, M. L. Vera, J. M. Meichtry, M. I. Litter: Photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by cathodic arc, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, str. 676-681, 2011.
- [19] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano: Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor, *Thin Solid Films*, 516, str. 3802-3807, 2008.
- [20] S. Šegota, L. Čurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. Fiamengo-Houra, N. Tomašić: Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films, *Ceramics International*, 37, str. 1153-1160, 2011.
- [21] M. A. Hamid, I. Ab. Rahman: Preparation of titanium dioxide (TiO₂) thin films by sol-gel dip coating method, *Malaysian Journal of Chemistry*, 5, 1, str. 86-91, 2003.
- [22] J. B. Bindell: *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, 1992.
- [23] R. Wiesendanger: *Scanning probe microscopy and spectroscopy (Methods and applications)*, Cambridge University Press, 1994.
- [24] P. Dabić: *Nanotehnologija, razvoj i primjena suvremenih materijala*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008.
- [25] V. Svetličić, V. Žutić, T. Mišić: *Mikroskopija atomskih sila. Metode u molekularnoj biologiji*, Institut „Ruđer Bošković“, str. 764-770, 2007.

- [26] H. Breuer: Atlas klasične in moderne fizike, Državna založba Slovenije, Ljubljana, 1993.
- [27] P. Schulte, C. Geraci, R. Zumwalde, M. Hoover, V. Castranova, E. Kuempel, V. Murashov, H. Vainio, K. Savolainen: Sharpening the focus on occupational safety and health in nanotechnology, *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 34(6), str. 471-478, 2008.
- [28] I. Vujović: predavanje: Molekularna i nanotehnologija, Split, 2008.
- [29] W. W. Wendlandt: Thermal analysis, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [30] J. Hains: Thermal methods of analysis, Blackie Academic & Professional, New York, 1995.

8. SAŽETAK

Autor: Sara Salopek

Naslov rada: Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku

Posljednjih godina sve veća pažnja posvećuje se sol-gel prevlakama zbog niske procesne temperature, visoke čistoće i homogenosti dobivenih prevlaka. U ovom radu je opisan postupak nanošenja TiO₂ tankih nanostrukturiranih keramičkih prevlaka na podloge od čelika X5 CrNi 18-10, sol-gel postupkom tehnikom uranjanja. Prije nanošenja prevlaka pripremljene su čelične podloge i solovi. Za pripravu solova korišten je titanov izopropoksid kao prekursor, propanol kao otapalo, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora te acetilacetona za peptizaciju. Oba pripravljena sola sadrže istu količinu navedenih komponenti, razlika je samo u dodatku polietilenglikola (PEG) u jednom solu. Nakon pripreme solova provedeno je nanošenje prevlaka postupkom uranjanja u sol, sušenje te kalciniranje na temperaturi od 550 °C. Zatim je provedena karakterizacija prikladnim analitičkim tehnikama: pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energetske disperzivni spektrometar (SEM-EDS) snimljene su površine uzoraka i analiziran je njihov sastav, morfologija površine i parametri hrapavosti analizirani su mikroskopijom atomskih sila (AFM). Provedena je toplinska analiza (termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija) u svrhu određivanja gubitaka mase pri zagrijavanju od sobne temperature do 550 °C kao i analize egzotermnih i endotermnih reakcija koje se odvijaju u navedenom temperaturnom intervalu. Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) određen je kristalni sastav kalciniranih praškastih uzoraka.

Ključne riječi: TiO₂, sol-gel, keramičke prevlake, karakterizacija.

9. SUMMARY

Author: Sara Salopek

Title: Preparation and characterization of nanostructured sol-gel TiO₂ coatings on stainless steel

Sol-gel coatings have been receiving much attention in the past few years due to low processing temperatures, high purity and homogeneity of deposited coatings. In this study, the deposition of TiO₂ nanostructured, thin, ceramic coatings on steel grade X5 CrNi 18-10, by dip-coating technique is described. Prior to deposition of coatings, steel substrates and sol-gel solutions were prepared. For the preparation of solutions titanium isopropoxide was used as a precursor, propanol as a solvent with addition of nitric acid as a catalyst and acetylacetone for peptization. Both of the prepared solutions contained the same amount of mentioned components, the only difference was in the addition of polyethylene glycol (PEG) to one of the solutions. After preparation of solutions, deposition of coatings by dip-coating technique was made, followed by drying and calcining at the temperature of 550 °C. Characterization was carried out by suitable analytical techniques: surface microstructure and composition were analyzed by scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), surface morphology and roughness parameters were analyzed by atomic force microscope (AFM). Thermal analysis (thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry) was carried out in order to determine weight losses during the heating from room temperature to 550 °C, as well as exothermic and endothermic reactions which occur in the mentioned temperature interval. The crystal structure of calcined powder samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: TiO₂, sol-gel, ceramic coatings, characterization.

10. ŽIVOTOPIS

Sara Salopek rođena je 1. studenog 1988. godine u Zagrebu. U osmom razredu osnovne škole osvaja 3. mjesto na državnom natjecanju iz engleskog jezika. Nakon završene osnovne škole upisuje IV. gimnaziju. U trećem razredu srednje škole sudjeluje u razmjeni učenika iz srednje škole *Clearwater Central Catholic School*, u Clearwateru na Floridi. Tijekom srednje škole aktivno sudjeluje u radu Hrvatskog debatnog društva, prvo kao debatant debatnog kluba IV. gimnazije, a zatim kao sudac i suvoditelj debatnog kluba IV. gimnazije. Maturirala je 2007. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Od 2009. godine radi na Zavodu za materijale kao demonstrator. Preddiplomski studij završava u roku 2011. godine, obranom završnog rada: „*Utjecaj polivinil alkohola na reološke karakteristike koloidnih Al_2O_3 suspenzija*“ pod vodstvom mentorice prof. dr. sc. Lidije Ćurković. Iz dijela rezultata završnog rada, u koautorstvu s mentoricom prof. dr. sc. Lidijom Ćurković, objavljuje znanstveni rad: „*Reološka svojstva vodenih Al_2O_3 suspenzija*“ na prvoj konferenciji Srpskog keramičkog društva, u Beogradu 2011. godine. Iste godine upisuje diplomski studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Aktivno se služi engleskim i njemačkim, temeljno poznaje ruski.