

Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO₂ filmovima

Bačić, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:213329>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivana Bačić

**POBOLJŠANJE KOROZIJSKE ZAŠTITE
NEHRĐAJUĆEGA ČELIKA NANOSTRUKTURNIM
SOL-GEL ZrO_2 FILMOVIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:
prof. dr. sc. Lidija Ćurković
doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2016.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Bačić

**ENHANCEMENT OF CORROSION PROTECTION
OF STAINLESS STEEL BY NANOSTRUCTURED
SOL-GEL ZrO_2 FILMS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Dr. Lidija Ćurković, Prof.
Dr. Helena Otmačić Ćurković, Asst. Prof.

Zagreb, 2016.

Zahvaljujem čelnim ljudima Ministarstva unutarnjih poslova i rukovoditeljima Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ koji su mi omogućili stipendiranje i školovanje u okviru poslijediplomskog studija, te izradu doktorske disertacije.

Ovim putem želim zahvaliti mentoricama prof.dr.sc. Lidiji Ćurković i doc.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković na pruženoj prilici, znanju, iskustvu i motivaciji koje su sa mnom dijelile tijekom izrade ovog rada. Naročito im hvala na bodrenju u kriznim trenucima.

Hvala recenzentima ovog rada, izv.prof.dr.sc. Željki Soldin, izv.prof.dr.sc. Snežani Miljanić i izv.prof.dr.sc. Zoranu Mandiću na konstruktivnim savjetima i ispravcima.

Na susretljivosti, mjerenjima i objašnjenjima iskreno zahvaljujem: gospođi Ani Bezmalinović, ing. i Zrinki Šokčević, mag.ing. s Fakulteta strojarstva i brodogradnje, dr.sc. Vilku Mandiću sa Instituta "Ruđer Bošković", dr.sc. Suzani Šegota sa Instituta "Ruđer Bošković", izv.prof.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić s Metalurškog fakulteta u Sisku.

Djelatnicima Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, s kojima sam se susretala tijekom mjerenja, hvala na susretljivosti i iznimno prijateljskom okruženju.

Dr.sc. Marijana Majić Renjo – hvala ti na mjerenjima, razgovoru, savjetima... Ušla si u ovu priču kao kolegica, a izašla kao prijateljica.

Sada već dugi niz godina imam nekoliko prijatelja koje posebno želim spomenuti. Spomen u ovom radu tek je mala gesta kojom želim izraziti koliko cijenim njihovu ulogu u mom životu.

Igore i Hrvoje, od početka ste mi bili stalni izvor ohrabrenja, trpjeli me, slušali me, pomagali mi i učinili cijeli ovaj poduhvat lakšim i ugodnijim. Moj doktorat je završen, ali uvjerena sam da će se naše prijateljstvo još dugo nastaviti.

Stipo, tebi ne moram ništa reći, ti jedini znaš sve. Iako se stvari ne odvijaju uvijek kako bismo željeli, tvoje mjesto u mom životu je osigurano.

Na kraju, sestra, Christiane, Andreas i Georg, velika je stvar imati doktorat ali još je veća imati vas kao obitelj. Mama i tata bi se sigurno složili.

*Ovaj rad posvećujem mojim nećacima Christianu i Andreasu!
I oprostite mi što sam često više gledala u računalo nego u vas.*

SADRŽAJ

SAŽETAK	VII
ABSTRACT.....	IX
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Osnove korozije metala	4
2.1.1. Elektrokemijska korozija	5
2.1.2. Termodinamički i kinetički pristup elektrokemijskoj koroziji	7
2.1.2.1. Gustoća struje izmjene i elektrokemijska polarizacija	9
2.1.2.2. Teorija miješanog potencijala.....	12
2.2. Nehrdajući čelici	14
2.2.1. Podjela i kemijski sastav nehrđajućih čelika.....	14
2.2.1.1. Austenitni nehrđajući čelici.....	17
2.3. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika	19
2.3.1. Pasivni film	19
2.3.2. Rupičasta korozija.....	23
2.3.2.1. Faze razvoja rupičaste korozije	24
2.3.2.2. Mjerila otpornosti metala na rupičastu koroziju.....	27
2.3.2.3. Čimbenici razvoja rupičaste korozije	29
2.3.3. Korozijska zaštita nehrđajućih čelika	31
2.4. Sol-gel postupak.....	33
2.4.1. Kemija hidrolitičkog alkoksidnog sol-gel postupka	34
2.4.1.1. Prekursori u sol-gel postupku.....	34
2.4.1.2. Kemijski promijenjeni metalni alkoksidi	35
2.4.1.3. Mehanizmi reakcija hidrolize i kondenzacije.....	37
2.4.1.4. Uloga kelatnih liganada u reakcijama hidrolize i kondenzacije.....	39
2.4.1.5. Starenje i geliranje sola	41
2.4.2. Oblikovanje materijala pripremljenih sol-gel postupkom.....	43
2.4.2.1. Nanošenje filmova tehnikom uranjanja.....	44
2.4.3. Sušenje i toplinska obrada sol-gel filmova	46
2.5. Sol-gel filmovi cirkonijevog dioksida u zaštiti od korozije	49
2.5.1. Svojstva filmova cirkonijevog dioksida.....	49
2.5.2. Kristalne strukture cirkonijevog dioksida	50
2.5.3. Stabilizacija visokotemperaturnih polimorfa ZrO ₂ na sobnoj temperaturi	52

2.5.3.1. Utjecaj dodatka itrijevog oksida	53
2.5.3.2. Utjecaj veličine čestica	55
2.5.3.3. Utjecaj toplinske obrade na fazne prijelaze metastabilnog ZrO_2	56
2.5.4. Dosezi istraživanja primjene sol-gel ZrO_2 filmova u zaštiti od korozije.....	57
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	65
3.1. Ispitni uzorci	65
3.2. Priprava solova	66
3.3. Nanošenje i toplinska obrada sol-gel filmova.....	68
3.4. Toplinska obrada uzoraka kserogela.....	70
3.5. Priprava otopine elektrolita.....	70
3.6. Etape istraživanja	71
3.7. Metode i načela metoda istraživanja	73
3.7.1. Metode istraživanja stabilnosti otopine sola	74
3.7.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku	74
3.7.3. Metode vibracijske spektroskopije.....	76
3.7.3.1. Infracrvena spektroskopija	76
3.7.3.2. Ramanova spektroskopija.....	77
3.7.4. Simultane metode toplinske analize.....	79
3.7.5. Metoda analize oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa.....	80
3.7.6. Metode analize površine	82
3.7.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija	82
3.7.6.2. Mikroskopija atomskih sila	83
3.7.7. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem	85
3.7.8. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa.....	86
3.7.8.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije	86
3.7.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	88
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	95
4.1. Karakterizacija solova i praškastih uzoraka stabiliziranog ZrO_2	95
4.1.1. Određivanje svojstava i stabilnosti solova	95
4.1.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku	100
4.1.2.1. Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3 i temperature toplinske obrade	100
4.1.2.2. Utjecaj atmosfere i temperature toplinske obrade	103
4.1.3. Infracrvena spektroskopija	106
4.1.4. Ramanova spektroskopija	110
4.1.4.1. Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3 i temperature toplinske obrade	110

4.1.4.2. Utjecaj atmosfere i temperature toplinske obrade	114
4.1.5. Simultane metode toplinske analize.....	115
4.1.6. Analiza oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa.....	118
4.2. Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3	124
4.2.1. Kvantitativna dubinska profilna analiza	124
4.2.2. Elektrokemijska mjerenja	128
4.2.2.1. Tafelova ekstrapolacija.....	128
4.2.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	132
4.3. Utjecaj parametara nanošenja filma i toplinske predobrade čelika.....	137
4.3.1. Kvantitativna dubinska profilna analiza	137
4.3.2. Elektrokemijska mjerenja	141
4.3.2.1. Tafelova ekstrapolacija.....	141
4.3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	145
4.4. Utjecaj atmosfere toplinske obrade	148
4.4.1. Kvantitativna dubinska profilna analiza	148
4.4.2. Karakterizacija površine sol-gel 5YSZ filmova.....	151
4.4.2.1. Mikroskopija atomskih sila	151
4.4.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija	156
4.4.3. Elektrokemijska mjerenja	165
4.4.3.1. Tafelova ekstrapolacija.....	165
4.4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	168
4.5. Ispitivanje dugotrajnosti korozijske zaštite 5YSZ filmovima	171
§ 5. ZAKLJUČAK	181
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	186
§ 7. DODATAK.....	XI
§ 8. ŽIVOTOPIS	XXVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

POBOLJŠANJE KOROZIJSKE ZAŠTITE NEHRĐAJUĆEGA ČELIKA NANOSTRUKTURNIM SOL-GEL ZrO_2 FILMOVIMA

Ivana Bačić

Ministarstvo unutarnjih poslova, Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan
Vučetić", Ilica 335, 10000 Zagreb, Hrvatska

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu nanostrukturni filmovi cirkonijevog dioksida stabilizirani itrijevim oksidom (YSZ) pripremljeni su sol-gel postupkom i tehnikom uranjanja nanoseni na podloge od austenitnog nehrđajućega čelika AISI 316L (X2CrNiMo17-2-2). Istraživanje je usmjereno na optimiranje procesnih parametara pripreme YSZ filmova. Određen je utjecaj udjela stabilizatora kristalne faze, broja slojeva, brzine nanošenja slojeva, vremena kvašenja te temperature i atmosfere toplinske obrade. Za karakterizaciju sol-gel filmova ZrO_2 i njegovih praškastih oblika korištene su sljedeće analitičke tehnike: difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), Ramanova spektroskopija, diferencijalna toplinska analiza/termogravimetrija (DTA/TG) i diferencijalna pretražna kalorimetrija/termogravimetrija (DSC/TG), analiza oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa (EGA-MS), optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES), pretražna elektronska mikroskopija uz energijski razlučujuću rentgensku spektroskopiju (SEM/EDS) te mikroskopija atomskih sila (AFM). Istraživanja korozijske otpornosti nezaštićenog nehrđajućega čelika te čelika prevučenog nanostrukturnim sol-gel ZrO_2 filmovima provedena su elektrokemijskim mjernim tehnikama potenciodinamičke polarizacije (Tafelova ekstrapolacija) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) u mirujućem simuliranom morskom okolišu (3,5%-tna vodena otopina NaCl). Dugotrajnost zaštite koju pružaju keramički filmovi ispitana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Elektrokemijskim mjerenjima utvrđeno je da nanostrukturni sol-gel ZrO_2 filmovi, posebice troslojni filmovi toplinski obrađeni u vakuumu na temperaturi 400 °C, značajno povećavaju korozijsku postojanost nehrđajućega čelika u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

Doktorski rad obuhvaća: 198+XXIX stranica, 120 slika, 38 tablica, 295 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku.

Rad je pohranjen: u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: elektrokemijske tehnike / korozija / nehrđajući čelik / sol-gel / toplinska obrada / vakuum / ZrO_2 film

Mentori: prof. dr. sc. Lidija Čurković, FSB
doc. dr. sc. Helena Otmačić Čurković, FKIT

Ocjenitelji: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF
prof. dr. sc. Lidija Čurković, FSB
doc. dr. sc. Helena Otmačić Čurković, FKIT
izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić, PMF
izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić, FKIT

Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević, PMF

Rad prihvaćen: 30. studenog 2016.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

ENHANCEMENT OF CORROSION PROTECTION OF STAINLESS STEEL BY NANOSTRUCTURED SOL–GEL ZrO₂ FILMS

Ivana Bačić

Ministry of the Interior, Forensic Science Centre "Ivan Vučetić", Ilica 335, 10000 Zagreb, Croatia
Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia
Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

In this thesis nanostructured films of zirconia stabilized with yttria were prepared by sol-gel method and deposited on the austenitic stainless steel AISI 316L (X2CrNiMo17-2-2) surface by dip coating method. Process parameters optimisation for YSZ films was the aim of the study. Influence of the amount of crystal structure stabiliser, number of layers, withdrawal speed, soaking time, temperature and atmosphere of thermal processing were determined. For the characterization of sol-gel ZrO₂ films and its powders following analytical techniques were used: powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies, differential thermal/thermogravimetric analysis (DTA/TG), differential scanning calorimetry/thermogravimetric analysis (DSC/TG), evolved gas analysis-mass spectrometry (EGA–MS), glow-discharge optical emission spectrometry (GD–OES), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM). Electrochemical corrosion behaviour of the sol-gel ZrO₂ films coated and uncoated stainless steel substrates was evaluated by electrochemical tests such as Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in simulated marine environment (3.5 wt.% aqueous NaCl solution). Electrochemical tests confirmed that protection longevity of nanostructure sol-gel ZrO₂ film, especially 3 layered films, thermally processed at 400 °C in vacuum, significantly increased corrosion stability of stainless steel in 3.5 wt.% NaCl solution.

Doctoral thesis includes: 198+XXIX pages, 120 figures, 38 tables, 295 references; original in Croatian.

Thesis is deposited: at Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: corrosion / electrochemical techniques / sol-gel / stainless steel / thermal processing / vacuum / ZrO₂ thin film

Supervisors: Dr. Lidija Ćurković, Prof., FSB
Dr. Helena Otmačić Ćurković, Asst. Prof., FKIT

Reviewers: Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof., PMF
Dr. Lidija Ćurković, Prof., FSB
Dr. Helena Otmačić Ćurković, Asst. Prof., FKIT
Dr. Snežana Miljanić, Assoc. Prof., PMF
Dr. Zoran Mandić, Assoc. Prof., FKIT

Substitute: Dr. Davor Kovačević, Prof., PMF

Thesis accepted: November 30th 2016

§ 1. UVOD

Nehrđajući čelici su zbog svojih svojstava česti konstrukcijski materijali s primjenom u različitim granama industrije, a izvrstan su odabir kada se traži dobra korozijska postojanost. Otpornost nehrđajućih čelika prema koroziji povezana je s nastajanjem tankog pasivnog filma na površini slitine. Međutim, stabilnost ovog prirodnog zaštitnog sloja obogaćenog oksidom kroma(III) može se narušiti u agresivnom kloridnom okruženju poput morskog okoliša, što za posljedicu ima razvoj lokalizirane rupičaste korozije i nepovratno oštećenje proizvoda od čelika.

Kako bi se poboljšala otpornost nehrđajućih čelika prema koroziji i produljila njihova trajnost, provode se sustavna istraživanja s ciljem razvoja novih ili poboljšanja postojećih načina površinske zaštite, a posebno onih koji se zasnivaju na primjeni nanotehnologija. Materijali dobiveni nanotehnologijom noviji su smjer u prevenciji korozije, prvenstveno zahvaljujući jedinstvenim i obično poboljšanim svojstvima u odnosu na materijale pripremljene tradicionalnim pristupom. Korozijska otpornost metala i slitina može se poboljšati nanošenjem nanostrukturnih keramičkih filmova koji površinu metala fizički odvajaju od okoliša i time sprječavaju difuziju agresivnih tvari do podloge. Jedna od tehnika pripreme suvremenih nanomaterijala koja svojim prednostima privlači veliku pozornost je sol-gel postupak. Sol-gel postupak temelji se na kontroliranim reakcijama hidrolize i polikondenzacije metalnih alkoksida ili anorganskih metalnih soli kao početnog materijala, pri čemu nastaje polimerna trodimenzionalna mreža metalnih oksida. U usporedbi s drugim tehnikama sol-gel ima niz prednosti kao što su jednostavna kontrola čistoće i stehiometrije polaznih materijala, niska temperatura postupka, jednostavno dobivanje homogenih, glatkih i jednolikih filmova. Osim toga, jeftina je i ekološki prihvatljiva tehnika jer predstavlja potencijalnu zamjenu za toksične kromosome prevlake. Postupak je prikladan i stoga što se filmovi nanometarskih dimenzija mogu nanijeti na podloge različitih oblika i veličina, pri čemu je postupak uranjanja jedan od najčešćih načina nanošenja.

Primjena sol-gel filmova u zaštiti nehrđajućih čelika od korozije intenzivno se istražuje, a poseban interes iskazan je za monolitne (ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2), kompozitne (TiO_2 - SiO_2 , SiO_2 - Al_2O_3) i hibridne nanostrukturne keramičke filmove. Među navedenim materijalima ističe se cirkonijev dioksid (ZrO_2) koji osim velike otpornosti na trošenje i koroziju, mehaničke čvrstoće i dobrih triboloških svojstava ima i toplinsku rastezljivost sličnu čeliku. Čisti ZrO_2 je polimorf koji zagrijavanjem od sobne temperature do tališta prolazi kroz dva reverzibilna fazna

prijelaza: iz monoklinske u tetragonsku kristalnu modifikaciju te iz tetragonske u kubičnu. Hlađenjem se povratni prijelaz iz tetragonske u monoklinsku fazu odvija se uz porast volumena 3–5%, što oslabljuje mehanička svojstva materijala i dovodi do pucanja gotovih proizvoda. Za stabilizaciju visokotemperaturnih kristalnih faza na sobnoj temperaturi, u ZrO_2 se dodaju oksidi metala poput CaO , MgO , Y_2O_3 , Fe_2O_3 i Ga_2O_3 . Dodatkom Y_2O_3 , kao najčešćeg stabilizatora ZrO_2 , mogu se pripremiti tanki filmovi izvrsnih svojstava kao što su kemijska postojanost, optička svojstva, otpornost na koroziju i niska toplinska vodljivost.

Nanostrukturni keramički filmovi uglavnom djeluju kao fizička barijera između agresivnog elektrolita i površine metala. Stoga je za filmove u funkciji zaštite od korozije važno da su dovoljne debljine, neporozni, kompaktni i bez pukotina. U tom smjeru, kvalitetu završnog proizvoda moguće je poboljšati promjenom procesnih parametara sol-gel postupka pripreme ZrO_2 filmova. Istraživanja su pokazala da na konačna svojstva keramičkih filmova pripremljenih sol-gel postupkom znatan utjecaj ima odabir početnog materijala, kojim se nadziru brzine reakcija hidrolize i kondenzacije u svježem solu. Nadalje, učinkovitost zaštite od korozije sol-gel filmova jako ovisi o parametrima nanošenja filma kao i uvjetima toplinske obrade tijekom koje se odvijaju promjene u samom filmu ali i interakcije između filma i podloge.

Dosadašnja istraživanja pokazala su da sol-gel filmovi cirkonijevog dioksida u znatnoj mjeri usporavaju brzinu korozije u kloridnim i kiselim sredinama. Ispitivanja su provedena u različitim sredinama, pri različitim temperaturama toplinske obrade, načinima pripreme i iz različitih početnih materijala. Međutim, tek je manji broj autora istražio mogućnost dodatnog poboljšanja zaštitnih svojstava sol-gel filmova ZrO_2 toplinskom obradom u inertnoj atmosferi unatoč naznakama da takvi filmovi dodatno produžuju trajnost nehrđajućega čelika. Iz veoma obimne literature razvidno je da su u području zaštite nehrđajućih čelika nanostrukturnim filmovima ZrO_2 pripremljenih sol-gel postupkom već postignuti značajni rezultati. Međutim, kako je broj reakcijskih parametara unutar različitih koraka sol-gel postupka velik, ovo područje još uvijek predstavlja izazov u znanstvenim krugovima i ostavlja prostor za nova poboljšanja.

Temeljni cilj ovog rada bio je poboljšanje zaštite od korozije nehrđajućega čelika AISI 316L nanostrukturnim filmovima ZrO_2 stabiliziranog s Y_2O_3 , pripremljenih sol-gel postupkom i nanesenih tehnikom uranjanja. Osnovna pretpostavka ovog istraživanja bila je da se sustavnom promjenom procesnih parametara poput udjela stabilizatora kristalne faze, brzine nanošenja slojeva, broja slojeva te temperature i atmosfere toplinske obrade može povećati kvaliteta nanostrukturnih tankih filmova, a time i zaštita od korozije nehrđajućih čelika u

simuliranom morskom okolišu. Za potvrdu ove pretpostavke i razumijevanje složenih procesa koji prate cjelokupni sol-gel postupak primijenjen je niz instrumentnih analitičkih tehnika. Karakterizacija sol-gel filmova stabiliziranog cirkonijevog dioksida i njegovih praškastih oblika provedena je sljedećim mjernim tehnikama: difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD, engl. *Powder X-ray Diffraction*), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR, engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), Ramanovom spektroskopijom, simultanim tehnikama toplinske analize diferencijalnom toplinskom analizom/termogravimetrijom (DTA/TG, engl. *Differential Thermal Analysis/ Thermogravimetry*) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom/termogravimetrijom (DSC/TG, engl. *Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetry*), analizom oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa (EGA–MS, engl. *Evolved Gas Analysis–Mass Spectrometry*), optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GD–OES, engl. *Glow Discharge–Optical Emission Spectrometry*), pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rentgensku spektroskopiju (SEM/EDS, engl. *Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) te mikroskopijom atomskih sila (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*). Istraživanja korozijske otpornosti nezaštićenog nehrđajućega čelika te čelika prevučenog nanostrukturnim sol-gel ZrO_2 filmovima provedena su elektrokemijskim mjernim tehnikama potenciodinamičke polarizacije (Tafelova ekstrapolacija) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) u mirujućem simuliranom morskom okolišu (3,5%-tna vodena otopina NaCl). Dugotrajnost zaštite koju pružaju keramički filmovi ispitana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).

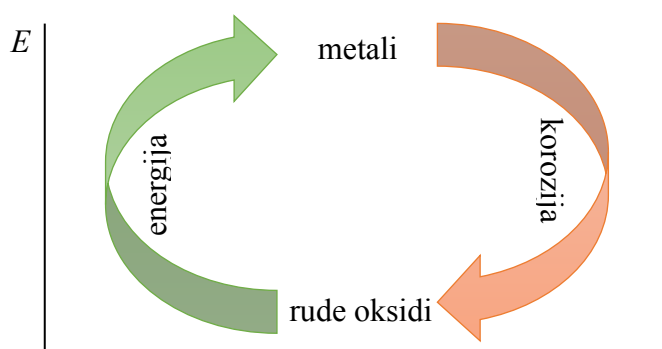
Očekivani doprinos ovog doktorskog rada nove su spoznaje o parametrima pripreme sol-gel ZrO_2 filmova na podlozi od nehrđajućega čelika i njihovom utjecaju na svojstva dobivenih filmova, te učinkovitost u zaštiti od korozije u simuliranom morskom okolišu. Dobiveni rezultati daju doprinos znanju u razvoju novih materijala koji nadziru korozijske procese na nehrđajućem čeliku.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Osnove korozije metala

Većina metala i metalnih slitina, a time i proizvodi i konstrukcije izrađeni od takvih materijala podložni su fizičkom trošenju i kemijskoj degradaciji tijekom korištenja. Stoga je važno spoznati probleme vezane uz njihov stabilnost u uvjetima primjene kako bi se predvidjela, usporila ili čak spriječila prerana oštećenja materijala i produljilo njihov vijek trajanja. Upravo je korozija visoko rizična pojava s kojom su metali i njihove slitine suočeni u doticaju s okolišem.

Korozija potječe od latinske riječi "*corrodere*" što znači "*nagrizati*" i može se definirati na više načina. Jedna od definicija koja je opisana hrvatskom i europskom normom HRN EN ISO 8044:2001 kaže da je korozija fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.¹ Općenito, korozija je spontan i nezaustavljiv proces razaranja strukture metala. Temeljni uzrok ili pokretačka snaga korozije je težnja neplemenitih metala da se iz metastabilnog stanja više energije vrate u ravnotežno stanje niže energije, koju su imali prije nego su ekstrahirani iz ruda i oksida. S termodinamičkog stajališta, dakle, korozija je proces dostizanja minimalne razine energije sustava, koji je praćen negativnom promjenom Gibbsove energije ($\Delta G < 0$). S obzirom na ciklus prikazan na slici 1, korozija je opisana kao "obrnuta procesna metalurgija".²



Slika 1. Energijski ciklus metala.

Korozija se, kao posljedica djelovanja niza čimbenika, pojavljuje u više značajno različitih oblika. Podjela korozijskih procesa obično se temelji na:

1. *mehanizmu djelovanja*, što obuhvaća elektrokemijske i izravne kemijske reakcije,

2. *korozivnoj sredini*, gdje se mogu izdvojiti atmosferska korozija, korozija u morskom okolišu, tlu i posebno zanimljiva, korozija u ljudskom tijelu,
3. *izgledu korozijskog oštećenja*, gdje kod jednolike (opće) korozije cijela izložena površina metala korodira istom brzinom ili lokalizirana korozija čije je glavno obilježje veća brzina i intenzivan razvoj korozije samo na dijelu izložene površine.

Neovisno o definiciji i podjeli korozije, činjenica je da zanemareni korozijski procesi izazivaju štetu koja se može odraziti kroz: materijalne gubitke i prestanak proizvodnje ako se radi o industrijskom pogonu, utjecaj na život i zdravlje ljudi i, ne manje bitno, utjecaj na okoliš. U konačnici, izravna i posljedična godišnja šteta od korozije na svjetskoj razini mjeri se u stotinama milijarda dolara, što predstavlja itekako dobar razlog za preventivno djelovanje.³

2.1.1. Elektrokemijska korozija

Prema svojoj prirodi korozija može biti kemijska ili elektrokemijska. Osnovna razlika između kemijske i elektrokemijske korozije zasniva se na mehanizmu djelovanja. Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, a korozijski produkti (najčešće oksidi i sulfidi) posljedica su izravne reakcije metala i najčešće suhog reaktivnog plina ili bezvodne organske tekućine. Kemijska korozija regulirana je kinetikom kemijskih reakcija i može se prikazati općom kemijskom jednadžbom:

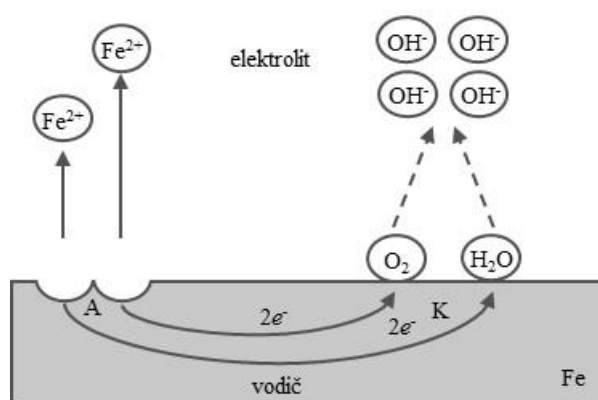


gdje je M atom metala, N agresivna komponenta neelektrolita, a x i y su stehiometrijski koeficijenti.⁴

Korozija metala u vodi ili vodenim otopinama soli, kiselina i lužina gotovo je uvijek elektrokemijske prirode i odvija se preko niza reakcija koje uključuju prijenos elektrona i iona. Suvremena elektrokemijska teorija koroziju metala opisuje kao elektrokemijsku reakciju koja se sastoji od anodne oksidacije metala i katodne redukcije oksidansa prisutnih u otopini. Da bi se elektrokemijska reakcija korozije odvijala, u sustavu mora biti prisutno nekoliko osnovnih elemenata. Ti elementi su: anoda i katoda među kojima mora postojati razlika kemijskih potencijala, elektrolit koji će osigurati vodljivost otopine i izvor tvari koje će se reducirati na katodi, te neki oblik povezanosti anodnog i katodnog područja kako bi se omogućio tok elektrona.³ Anoda i katoda ne moraju biti isključivo dva odvojena metala, već ih mogu činiti i različita područja istog metala. Na mikroskopskom nivou površina metala obično nije homogena. Njezine karakteristike poput rubova, neravnina, površinskih kontaminata ili granica

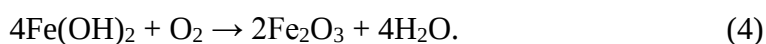
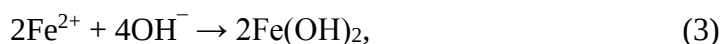
zrna kod polikristalnih metala imaju različitu elektrokemijsku prirodu. Posljedica su razlike u lokalnim potencijalima što u kontaktu s elektrolitom pogoduje stvaranju anodnih i katodnih mjesta – mikro galvanskih članaka i započinje korozija.⁴

Pod pretpostavkom da se anodna i katodna područja nalaze na istom metalu, koristeći željezo kao metal i neutralnu ili lužnatu vodu u otopinu kao elektrolit, mogu se razlučiti reakcije koje su shematski prikazane na slici 2. Ukratko, korozija se događa kada se atom metala odvoji od anodne metalne površine i ulazi u otopinu u obliku iona, ostavljajući pri tome negativno nabijene elektrone u metalu. Elektroni prolaze kroz metal do katode na čijoj se površini događa redukcija elektrokemijski aktivnih tvari.

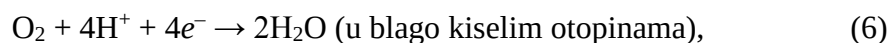


Slika 2. Shematski prikaz elektrokemijskog procesa tijekom korozije željeza u neutralnoj ili lužnatoj vodenoj otopini. Nacrtano prema literaturi.³

Anodna reakcija u ovom sustavu je oksidacija željeza u ione (2), koji zatim prelaze u čvrste korozijske precipitate poput željezovih hidroksida i oksida (3, 4):

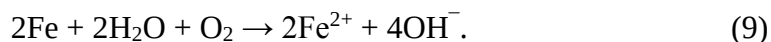


Dok je moguću anodnu reakciju lako predvidjeti, kod uobičajene korozije metala katodni proces u vodenoj otopini ovisi o pH i podrazumijeva redukciju vodikovih iona i/ili redukciju molekula kisika:





Ukupna reakcija procesa prijenosa elektrona i iona koji se odvijaju duž granice metal-otopina sustava sa slike 2 glasi:



2.1.2. Termodinamički i kinetički pristup elektrokemijskoj koroziji

Termodinamička i kinetička načela imaju važnu ulogu u pojavi korozije materijala. Primijenjena na koroziju, termodinamika omogućava razumijevanje energijskih promjena uključenih u elektrokemijske reakcije korozije. Pri tome poseban značaj ima promjena Gibbsove slobodne energije (ΔG) to jest energije koja se oslobađa ili apsorbira u reverzibilnom procesu uz stalan tlak (p) i temperaturu (T). Za te uvjete predznak promjene Gibbsove energije predstavlja osnovni kriterij određivanja spontanosti reakcije.² Promjena slobodne energije kao termodinamičke funkcije stanja određuje se iz razlike sume energije reaktanata i produkata:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{produkata}} - \sum \Delta G_{\text{reaktanata}}. \quad (10)$$

Reakcija se može odvijati spontano kada je promjena slobodne energije negativna ($\Delta G < 0$). Ako je ΔG reakcije pozitivna, stabilnost reaktanata veća je od stabilnosti produkata, pa se reakcija ne može odvijati u predviđenom smjeru bez dovodenja energije. Na primjeru korozije metala to bi značilo da je metal termodinamički stabilan i pokazuje imunitet prema koroziji u određenom okolišu. Ako je ΔG reakcije jednako nuli, tada je sustav u stanju ravnoteže, tj. ne postoji težnja odvijanja reakcije niti u jednom pravcu. Promjena slobodne Gibbsove energije (ΔG) elektrokemijske reakcije u izravnom je odnosu s razlikom elektrodnih potencijala (ΔE) elektrokemijskog članka i izražava se sljedećom jednačinom:

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad (11)$$

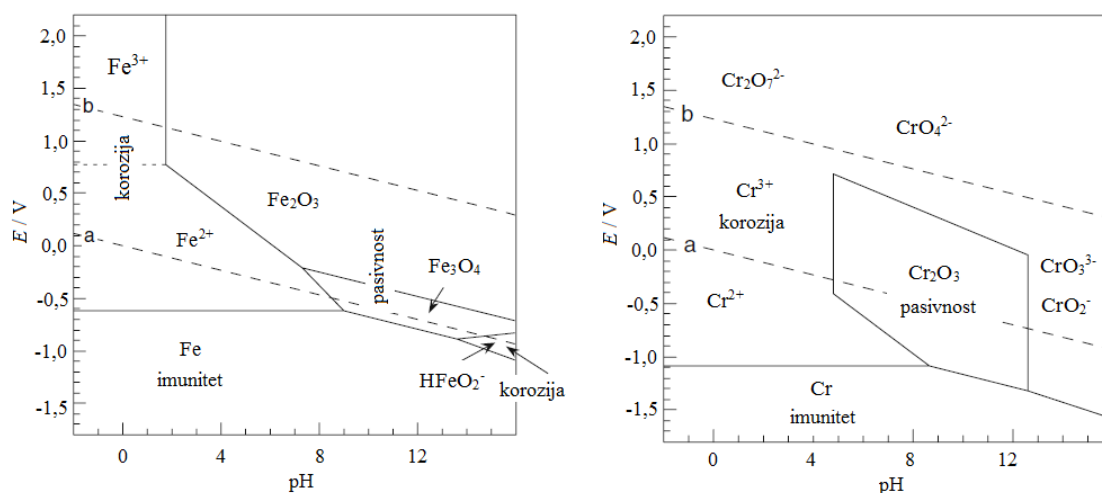
gdje je z broj elektrona izmijenjenih u redoks reakciji, a F je Faradayeva konstanta $9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$. Velika negativna promjena slobodne energije dovodi do velike pozitivne razlike potencijala i obratno. Termodinamički uvjet spontanosti korozijskog procesa tako osim $\Delta G < 0$ postaje i $\Delta E > 0$. Ovi su izrazi u smislu spontanosti reakcije ekvivalentni i oba opisuju jakost pokretačke sile korozijske reakcije.³

Elektrokemijska korozija metala je redukcijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. Ravnotežni elektrodni potencijal ovih reakcija funkcija je temperature i aktivnosti (koncentracije) oksidiranih i reduciranih vrsta, a izračunava se prema poznatoj Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{oks}}} \quad (12)$$

gdje je E elektrodni potencijal, E^0 standardni elektrodni potencijal, R opća plinska konstanta $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T termodinamička temperatura, z broj elektrona, F Faradayeva konstanta, a_{red} aktivnost reduciranih i a_{oks} aktivnost oksidiranih vrsta. Ravnotežni elektrodni potencijal određuje granicu između stabilnih oksidiranih i stabilnih reduciranih vrsta. Unatoč tome što realni korozijski sustavi obično nisu u ravnoteži koja je uvjet reverzibilnosti i njihovo termodinamičko ponašanje je puno složenije, Nernstova jednadžba je dovoljno univerzalna da se može primijeniti za procjenu termodinamičke stabilnosti takvih sustava.

Elektrokemijsku koroziju metala moguće je prikazati dijagramom koji termodinamičke uvjete prikazuje kao funkciju elektrodnog potencijala (E) i koncentracije vodikovih iona izražene kao pH elektrolita. Takvi E -pH ili Pourbaixovi dijagrami zapravo pokazuju uvjete pod kojima je metal stabilan i ne korodira, nastaju topljivi reakcijski produkti i korozija se odvija, ili nastaju netopljivi reakcijski produkti i metal je u pasivnom stanju. Na slici 3 prikazani su E -pH dijagrami za željezo i krom. Ovi dijagrami su značajni jer se njihovim preklapanjem može procijeniti ponašanje nehrđajućih čelika.⁴



Slika 3. E -pH dijagrami za željezo (lijevo) i krom (desno) u vodi pri 25 °C. U dijagramima su prikazani i ravnotežni potencijali elektrodnih reakcija vodika (linija a) i kisika (linija b). Preuzeto iz literature.⁴

2.1.2.1. *Gustoća struje izmjene i elektrokemijska polarizacija*

Prethodna termodinamička razmatranja korisna su za predviđanje mogućnosti odvijanja korozije, no stvarna osjetljivost na koroziju može se procijeniti samo uz razmatranje kinetičkih efekata.

Pokretačka sila reakcije korozije u korozijskom članku je razlika potencijala između anode i katode, a brzina reakcije proporcionalna je struji koja protječe kroz članak. Brzina elektrokemijske reakcije u ravnotežnom stanju izražena preko gustoće struje temelji se na Faradayevom zakonu

$$v_{\text{oks}} = v_{\text{red}} = \frac{j_0}{zF} \quad (13)$$

gdje su v_{oks} i v_{red} ravnotežne brzine oksidacije i redukcije, a j_0 je gustoća struje izmjene svake pojedine reakcije. Razmotrimo opću elektrokemijsku polureakciju:



pri čemu je j_{oks} gustoća parcijalne anodne, a j_{red} parcijalne katodne struje. Pri ravnotežnom potencijalu, E_{rav} , neto struja elektrokemijske reakcije je nula budući su gustoće anodne i katodne struje jednake ($j_0 = |j_{\text{oks}}| = |j_{\text{red}}|$) ali suprotnog predznaka pa vrijedi:

$$j_{\text{neto}} = j_{\text{oks}} \mp j_{\text{red}} = 0. \quad (15)$$

Međutim, pri potencijalu različitom od ravnotežnog, polureakcija će se preferirano odvijati u jednom smjeru, a neto struja će biti različita od nule. Pomak od ravnotežnog potencijala postiže se primjenom vanjskog napona ili spontanom polarizacijom kao posljedicom svojstava elektrokemijskog sustava. Razlika između trenutnog (E) i ravnotežnog potencijala (E_{rav}) poznata je kao prenapon η i opisana je jednadžbom (16).⁵

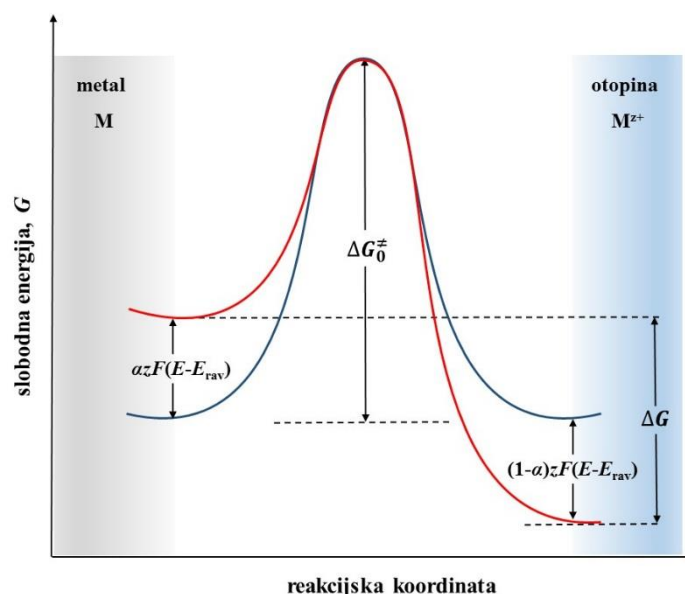
$$\eta = E - E_{\text{rav}} \quad (16)$$

Kao i kod jednostavnog električnog kruga za koji vrijedi Ohmov zakon, $E = IR$, i u elektrokemijskom članku su potencijal, struja i otpor međusobno ovisni. Za određenu razliku potencijala jakost struje odnosno brzina elektrokemijske reakcije će se smanjiti ako se otpor u članku poveća i obratno. Ovisno o vrsti otpora koji ograničavaju brzinu reakcije, govorimo o tri različite vrste polarizacije za koje vrijedi svojstvo aditivnosti, a to su: aktivacijska (η_{akt}), koncentracijska (η_{knc}) i omska polarizacija (iR).³

Aktivacijska polarizacija proizlazi iz činjenice da prijenos naboja na granici elektroda/elektrolit nije beskonačno brz. Kinetiku aktivacijske polarizacije zorno opisuje teorija aktiviranog kompleksa čije je polazište da se pretvorba reaktanata u produkte odvija preko prijelaznog stanja za čije je dostizanje potrebno prevladati aktivacijsku energijsku barijeru. Kad je elektrokemijska reakcija u ravnoteži energije aktivacije ($\Delta G_0^\ddagger$) anodne i katodne reakcije su jednake (slika 4), a brzine pojedinih reakcija mogu se izraziti sukladno Arrheniusovom zakonu:

$$j_{\text{oks}} = j_{\text{red}} = j_0 = Ae^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \quad (17)$$

gdje su: A predeksponencijalni faktor, R opća plinska konstanta i T termodinamička temperatura.



Slika 4. Energijaska barijera između metalne elektrode i otopine koja se protivi prijenosu naboja za elektrokemijsku reakciju u ravnoteži (plava linija) i nakon anodne polarizacije (crvena linija). Nacrtano prema.⁴

Prema jednadžbi (17) što je veća energijska barijera to je manja konstanta brzine, a time i brzina reakcije. Međutim, ako se elektrodni potencijal promijeni iz ravnotežnog u neku drugu vrijednost (E), promijenit će se i brzine oksidacije i redukcije ovisno o tome je li se energijska barijera ($\Delta G^\ddagger$) smanjila ili povećala.⁴

Za elektrokemijsku polureakciju, čiji je tijek na slici 4 opisan crvenom linijom, aktivacijske energije reakcija oksidacije i redukcije dane su izrazima:

$$\Delta G_{\text{oks}}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} - \alpha z F (E - E_{\text{rav}}), \quad (18)$$

$$\Delta G_{\text{red}}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} + (1 - \alpha) z F (E - E_{\text{rav}}) \quad (19)$$

gdje je α geometrijski parametar ($0 < \alpha < 1$) tzv. koeficijent prijelaza koji opisuje simetričnost energijske barijere. Posljedično, promijenjeni su i izrazi za brzine reakcija koji su izvedeni uvrštavanjem jednadžbi (18) i (19) u Arrheniusovu jednadžbu:

$$j_{\text{oks}} = A e^{-\frac{\Delta G_0^{\ddagger}}{RT}} e^{\frac{\alpha z F (E - E_{\text{rav}})}{RT}}, \quad (20)$$

$$j_{\text{red}} = A e^{-\frac{\Delta G_0^{\ddagger}}{RT}} e^{\frac{-(1-\alpha) z F (E - E_{\text{rav}})}{RT}}. \quad (21)$$

Uvođenjem prenapona (16) i gustoće struje izmjene (17) u jednadžbe (20) i (21) dobiju se izrazi za parcijalne gustoće struje reakcija oksidacije i redukcije:

$$j_{\text{oks}} = j_0 e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}}, \quad (22)$$

$$j_{\text{red}} = -j_0 e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}}. \quad (23)$$

Neto struja više nije jednaka nuli i prema jednadžbi (15) dana je u obliku izraza poznatog kao Butler-Volmerova jednadžba:

$$j_{\text{neto}} = j_{\text{oks}} \mp j_{\text{red}} = j_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right]. \quad (24)$$

Butler-Volmerova jednadžba je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike za sustave čija je brzina reakcije ograničena aktivacijskom polarizacijom i kod kojih nije prisutan utjecaj prijenosa tvari. Jednadžba jasno pokazuje odnos između trenutne brzine reakcije iskazane kroz gustoću struje i elektrodnog potencijala.^{4,5}

Kada je brzina elektrokemijske reakcije ograničena prijenosom tvari (iona ili molekula) prema ili od površine metala, korozijski sustav je pod utjecajem koncentracijske polarizacije. Utjecaj η_{konc} često se javlja u sustavima kod kojih je katodni proces redukcija otopljenog kisika u neutralnim i lužnatim uvjetima (7). Kod velike gustoće struje koncentracija kisika na elektrodi osigurana difuzijom iz mase otopine više nije dovoljna za nesmetano odvijanje reakcije, što uzrokuje nakupljanje negativnog naboja i promjenu potencijala odnosno polarizaciju elektrode. Difuzija kisika tako postaje najsporiji korak u reakciji i određuje brzinu korozije. S vremenom se koncentracija kisika ili neke druge elektroaktivne tvari uz površinu

elektrode može smanjiti do nule, a maksimalna gustoća struje koja odgovara takvim uvjetima naziva se granična difuzijska struja:

$$j_L = \frac{zFDc_0}{\delta} \quad (25)$$

gdje je D koeficijent difuzije, c_0 je koncentracija elektroaktivne tvari u masi otopine, δ je debljina difuzijskog sloja.⁴

Kao treća vrsta polarizacije, omski prenapon predstavlja promjenu potencijala uzrokovanu omskim otporom duž toka struje u elektrokemijskom članku i opisana je Ohmovim zakonom. Budući da metali imaju relativno veliku vodljivost odnosno mali otpor, njihov doprinos ukupnom omskom otporu članka obično nije značajan. Prema tome, najveći dio omskog otpora posljedica je ionske vodljivosti elektrolita. U jako vodljivim elektrolitima, poput morske vode, otpor toku ionske struje je mali i opaža se velika brzina korozije. S druge strane, slabo vodljive otopine će uzrokovati omsku polarizaciju što rezultira smanjenjem korozijske struje odnosno brzine korozije.³⁻⁵

2.1.2.2. Teorija miješanog potencijala

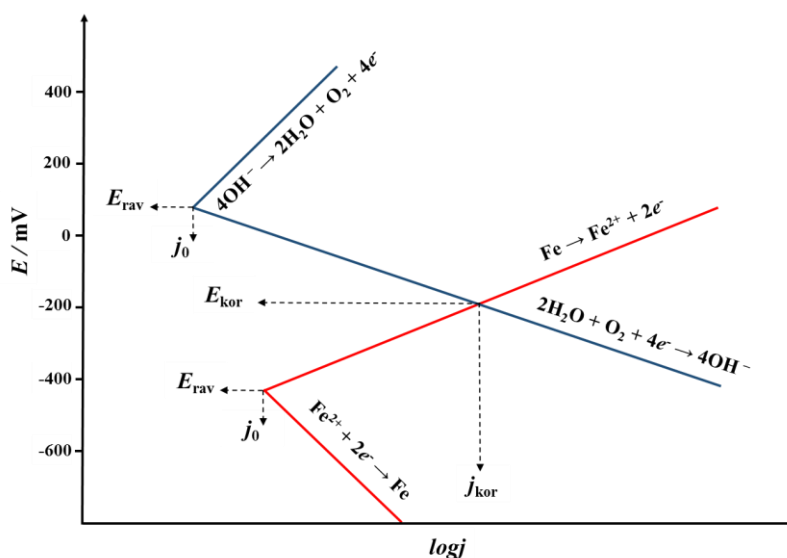
Prethodno razmatrani redoks sustavi većinom su se odnosili na jednostavne elektrokemijske polureakcije. Međutim, realne korozijske reakcije znatno su složenije budući se na površini metala istovremeno odvija više reakcija oksidacije i redukcije. Time je zadovoljena prva pretpostavka teorije miješanog potencijala koju su još 1938. godine razvili Wagner i Traud.² Druga pretpostavka, temeljena na načelu očuvanja naboja, uvjetuje da u ravnoteži zbroj brzina odnosno gustoća svih anodnih (j_a) struja mora biti jednak zbroju gustoća svih katodnih (j_k) struja:

$$|\sum j_a| = |\sum j_k|. \quad (26)$$

Za ilustraciju gornjih pretpostavki razmotrimo željeznu elektrodu uronjenu u neutralnu otopinu željezovih iona. Pod tim uvjetima odvijaju se elektrokemijske reakcije opisane jednadžbama (2) i (7) i prikazane Evansovim dijagramom na slici 5. Evansov dijagram daje ovisnost logaritma gustoće struje o elektrodnom potencijalu.



Svaka polureakcija opisana je parom polarizacijskih krivulja (pravaca) te odgovarajućim ravnotežnim potencijalom (E_{rav}) i gustoćom struje izmjene (j_0). Iz slike je vidljivo da anodna grana otapanja željeza siječe katodnu granu redukcije kisika. Upravo u sjecištu polarizacijskih pravaca zadovoljen je uvjet jednakosti katodne i anodne struje, a pripadajuće vrijednosti miješanog potencijala i gustoće struje odgovaraju korozijskom potencijalu (E_{kor}) i gustoći korozijske struje (j_{kor}).



Slika 5. Shematski prikaz kinetike korozije željeza u neutralnoj otopini uz kisikovu depolarizaciju. Nacrtano prema literaturi.⁴

Drugim riječima, metal koji nije polariziran vanjskim izvorom struje zadovoljit će uvjet jednakosti katodne i anodne struje spontanom postizanjem potencijala, koji je kompromis između ravnotežnih potencijala oksidacije metala i redukcije oksidansa. Potencijal elektrode u ravnotežnom stanju naziva se korozijski potencijal (E_{kor}) ili potencijal otvorenog kruga. Koncept kombiniranja dvije elektrokemijske polureakcije koje tvore ukupnu korozijsku reakciju, a čiji se potencijal i brzina korozije razlikuju od onih iz polureakcija temelj je teorije miješanog potencijala. Pod pretpostavkom da su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja, odnos gustoće struje i potencijala primijenjenog na elektrodu može se matematički prikazati Wagner-Traudovim oblikom Butler-Volmerove jednadžbe (24):

$$j_{\text{neto}} = j_a - j_k = j_{\text{kor}} \left[e^{\frac{\alpha_a z F (E - E_{\text{kor}})}{RT}} - e^{\frac{-(1 - \alpha_k) z F (E - E_{\text{kor}})}{RT}} \right] \quad (27)$$

gdje su α_a i α_k koeficijenti prijelaza anodne odnosno katodne polureakcije.⁴

2.2. Nehrdajući čelici

Nehrdajući čelik (engl. *stainless steel*) je zajednički naziv za korozijski postojane slitine željeza s kromom kao osnovnim legirnim elementom. U usporedbi s brojnim drugim metalima i materijalima, nehrđajući čelici su relativno nova klasa materijala. Poput većine tehnoloških inovacija, povijest nehrđajućega čelika izgrađena je na upornosti i viziji mnogih, a samo su pojedinci imali i sreću. Tako se iznad svih, kao pokretač industrijske ere nehrđajućega čelika smatra Harry Brearly, engleski metalurg s početka 20. stoljeća. Stvarno otkriće nehrđajućega čelika pripisuje se razdoblju 1905.–1912. godine, dok 1913. godina slovi kao godina početka njegove komercijalne proizvodnje.⁶ Danas se važnost korozijski postojanih čelika najbolje očituje u nizu područja koji se oslanjaju na njihovu uporabu poput arhitekture, brodogradnje, građevinarstva, automobilske, kemijske i drugih industrija te medicine počevši od medicinskih instrumenata pa do implantata.⁷

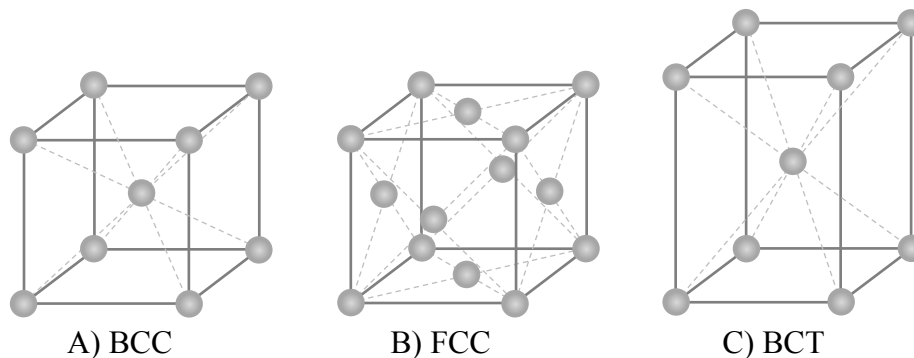
2.2.1. Podjela i kemijski sastav nehrđajućih čelika

Zbog odlučujućeg utjecaja na fizikalna i mehanička svojstva, najčešći kriterij podjele nehrđajućih čelika je njihova kristalografska struktura na sobnoj temperaturi. Tako su nehrđajući čelici prema prisutnim kristalografskim fazama podijeljeni u četiri osnovne klase:

1. feritni,
2. austenitni,
3. martenzitni i
4. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici.^{8,9}

Nazivi klasa potječu od alotropskih modifikacija željeza kao osnovne komponente svih čelika. Željezo pokazuje alotropiju, tj. javlja se u više kristalnih formi (alotropskih modifikacija) ovisno o temperaturi. Alfa faza željeza (α -Fe), je primarna alotropska modifikacija željeza stabilna na sobnoj temperaturi i ima kubičnu prostorno centriranu rešetku (BCC).¹⁰ Gama željezo (γ -Fe) je visokotemperaturna modifikacija željeza stabilna iznad 910 °C, ima kubičnu plošno centriranu rešetku (FCC). Ferit je intersticijski kristal mješanac ugljika i α željeza. Ima deformiranu BCC rešetku jer je atom ugljika puno veći od raspoloživih praznina. Austenit je intersticijski kristal mješanac ugljika i γ željeza. Ima deformiranu FCC rešetku jer je atom ugljika veći od raspoloživih praznina.

Naglim hlađenjem austenita nastaje martenzitna struktura, koja pak podrazumijeva tetragonsku prostorno centriranu rešetku (BCT).^{10,11} Kristalne strukture nehrđajućih čelika prikazane su na slici 6.



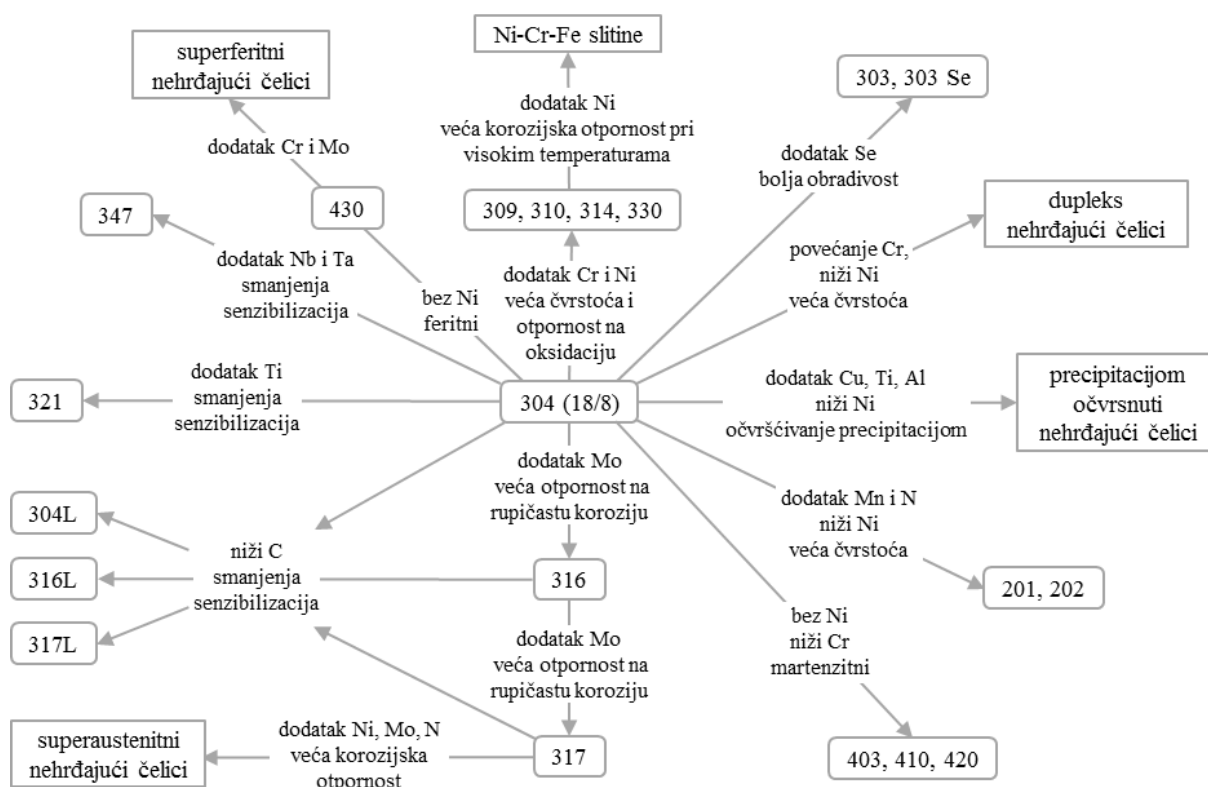
Slika 6. Kristalne strukture A) feritnih, B) austenitnih i C) martenzitnih nehrđajućih čelika.

Svaka klasa obuhvaća niz slitina koje se zbog različitih udjela legirnih elemenata razlikuju u kemijskom sastavu, ali imaju slična korozijska, mehanička i magnetna svojstva. Radi lakšeg snalaženja razvijeni su standardizirani sustavi označavanja čelika zasnovani na kemijskom sastavu. Uobičajene oznake uključuju AISI (*American Iron and Steel Institute*) sustav koji se koristi u SAD-u i europski standard koji je prilagođen za primjenu u Europskoj uniji.^{9,12} Najčešće korišten AISI sustav opisuje tri serije nehrđajućih čelika. Serije 200 i 300 koriste se za austenitne Cr–Mn odnosno Cr–Ni nehrđajuće čelike, dok se serija 400 odnosi na feritne i martenzitne čelike.⁹

Europski standard EN 10088-1:2005¹² definira nehrđajuće čelike kao slitine željeza koje sadrže najmanje 10,5% kroma i maksimalno 1,2% ugljika. Krom je element koji ovu veliku i složenu skupinu slitina čini korozijski postojanima. Maseni udio od 10,5% kroma nužni je minimum za spontanu reakciju kroma s kisikom, pri čemu na površini nastaje oku nevidljiv zaštitni sloj oksida zvan pasivni film. Upravo spontano nastajanje pasivnog filma i njegovo izvanredno svojstvo samoobnavljanja nakon oštećenja jamči otpornost čelika na koroziju.¹⁰ Korozijski postojani čelici osim kroma sadrže i druge legirne elemente koji izravno ili utjecajem na mikrostrukturu poboljšavaju korozijska i mehanička (tvrdoća, čvrstoća, duktilnost, obradljivost i dr.) svojstva čelika.¹³ Tako je primarna uloga nikla stvaranje i stabilizacija austenitne strukture. Iako nema izravan utjecaj na stvaranje pasivnog filma nikal značajno pogoduje otpornosti na koroziju posebno u kiselim sredinama. Molibden u sinergiji s kromom povećava stabilnost pasivnog filma i snažno utječe na povećanje otpornosti na rupičastu koroziju u sredini bogatoj kloridima, klorovodičnoj kiselini i razrijeđenoj sumpornoj

kiselini. Molibden kao i krom podržava nastajanje feritne faze. Dušik, koji se u nelegiranim i niskolegiranim čelicima smatra štetnim, namjerno se dodaje u austenitne nehrđajuće čelike. Njegova pozitivna svojstva odnose se na stabilizaciju austenitne strukture, povećanje otpornosti na rupičastu i koroziju u procijepu, usporava stvaranje štetnih sekundarnih faza (kromovih karbida), a kao intersticijski element povećava žilavost.^{13,14} Legirni elementi, izuzev dušika i ugljika, ugrađuju se u metal na način da zamjenjuju matični atom željeza na položajima određenim kristalnom strukturom. Ugljik i dušik pak, kao mali atomi, zaposjedaju praznine u strukturi tvoreći intersticijske čvrste otopine.¹⁵ Iako se ugljik ne smatra legirnim već sastavnim elementom čelika (maksimalan udio 2,03%) njegova uloga u nehrđajućim čelicima je veoma važna. Ugljik povećava čvrstoću čelika i stabilizira austenitnu strukturu. Međutim, krom kao element s velikim afinitetom prema ugljiku ima svojstvo stvaranja precipitata kromovih karbida koji se izlučuju na granicama zrna što može kompromitirati korozijsku otpornost. Posljedica je senzibilizacija mikrostrukture odnosno lokalno smanjenje koncentracije kroma dostupnog za stvaranje pasivnog filma i nastajanje lokalne interkristalne korozije. Jedna od metoda prevencije, uz smanjenje udjela ugljika, uključuje i dodatak drugih elemenata s jakim afinitetom prema ugljiku poput titanija i niobija.^{7,15}

Međudjelovanje legirnih elemenata je složeno i svaka promjena udjela ili izostanak pojedinog elementa odražava se na krajnja svojstva materijala. Veza između kemijskog sastava i svojstava nehrđajućih čelika shematski je prikazana na slici 7, gdje je kao početni materijal odabran austenitni čelik tip 18/8 (18% Cr i 8% Ni).¹⁵



Slika 7. Veza između kemijskog sastava i svojstava nehrđajućih čelika. Nacrtano prema literaturi.¹⁵

2.2.1.1. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici su najveća i uporabno najvažnija skupina unutar obitelji nehrđajućih čelika.⁷ Uobičajeni sastav ovih slitina je 16–26% kroma, 8–20% nikla te udio ugljika u rasponu od 0,03% do 0,15%.¹⁶ Plošno centrirana kubična struktura austenitnih čelika postojana je u širokom temperaturnom rasponu (od tališta do vrlo niskih temperatura), što je posljedica pomno odabranih omjera legirnih elemenata koji promiču nastajanje austenitne ali i feritne strukture.^{14,16} Za stvaranje i stabilizaciju austenitne mikrostrukture najzaslužniji je visoki udio nikla uz koji se najčešće dodaju mangan, dušik i bakar. Ovi elementi u stabilizaciji austenitne strukture zajednički moraju prevladati djelovanje kroma i drugih feritotvoraca (molibdena, titanija i niobija). Osim što utječu na mikrostrukturu legirni elementi poput Mo, Ti ili Cu, poboljšavaju svojstva austenitnih čelika i čine ih pogodnima za mnoge zahtjevne primjene.^{8,15,16} Ključne osobine ove vrste nehrđajućih čelika su izvrsna korozijska otpornost (posebno na atmosfersku koroziju i koroziju pri povišenoj temperaturi), postojanost na visokim i vrlo niskim temperaturama, dobra obradljivost i zavarljivost te duktilnost. Od ostalih karakteristika važno je spomenuti da nisu magnetični i ne mogu se očvršnuti toplinskom obradom, ali se mogu

očvršnuti hladnom deformacijom.^{8,16} U tablici 1 neka od općih svojstava austenitnih čelika uspoređena su s drugim klasama nehrđajućih čelika.⁸

Tablica 1. Usporedba odabranih svojstava nehrđajućih čelika. Preuzeto iz literature.⁸

Vrsta čelika	Magnetičnost	Korozijska otpornost	Očvršćivanje	Duktilnost	Otpornost na visoku temperaturu	Otpornost na nisku temperaturu	Zavarljivost
Austenitni	ne	velika	hladnom deformacijom	vrlo velika	vrlo velika	vrlo velika	vrlo velika
Feritni	da	srednja	ne	srednja	velika	mala	mala do velika
Dupleks	da	vrlo velika	ne	srednja	mala	srednja	velika
Martenzitni	da	srednja	kaljenjem i popuštanjem	mala	mala	mala	mala

Najčešće primjenjivani austenitni nehrđajući čelici iz serije AISI 300 (Cr–Ni legure) su čelici tipa 304 i 316. Čelik tipa 304 sadrži oko 18% Cr i 8% Ni i temeljni je čelik austenitne skupine. Međutim, sa stajališta korozijske otpornosti prednost imaju čelici tipa 316 odnosno 316L, gdje se oznaka L odnosi na sniženi maseni udio ugljika. Ovi Cr–Ni–Mo austenitni čelici razvijeni su kako bi se poboljšala otpornost na koroziju u brojnim agresivnim sredinama. Bolja korozijska otpornost čelika 316/316L na opću ali i lokaliziranu koroziju u sredinama koje sadrže halogenidne ione, postignuta je legiranjem s 2–3% molibdena. Dodatni napredak učinjen je smanjenjem udjela ugljika na 0,03% kao kod čelika tipa 316L. Nižim udjelom ugljika smanjena je mogućnost senzibilizacije i izbjegnuta je interkristalna korozija na granicama zrna nakon zavarivanja ili izlaganja visokoj temperaturi.¹⁶ Tipičan kemijski sastav čelika AISI 304, 316 i 316L prikazan je u tablici 2.¹²

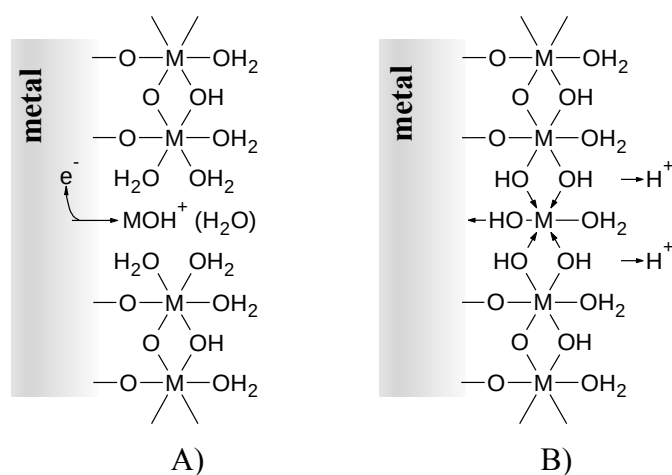
Tablica 2. Kemijski sastav čelika AISI 304, 316 i 316L izražen kao maseni udio elemenata (%). U tablici nije iskazan udio željeza koji čini razliku do 100%. Preuzeto iz literature.¹²

Oznaka čelika		Maseni udio elemenata / %								
AISI	EN	C	Cr	Ni	Mo	P	S	Si	Mn	N
304	X5CrNi18-10	< 0,07	17,5–19,5	8,0–10,5	–	0,045	0,015	≤ 1	≤ 2	≤ 0,11
316	X5CrNiMo17-12-2	< 0,07	16,5–18,5	10–13	2–2,5	0,045	0,015	≤ 1	≤ 2	≤ 0,11
316L	X2CrNiMo17-12-2	< 0,03	16,5–18,5	10–13	2–2,5	0,045	0,015	≤ 1	≤ 2	≤ 0,11

2.3. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

2.3.1. Pasivni film

Nehrđajući čelici spadaju u grupu metalnih materijala čija se korozijska otpornost zasniva na spontanom stvaranju tankog oksidnog (pasivnog) filma u uvjetima okoliša. Ovi kompaktni filmovi, koji obično nisu deblji od nekoliko nanometara, djeluju kao barijera između površine metala i agresivnog okoliša i mogu usporiti korozijsko otapanje metala i za nekoliko redova veličine.^{17–20} Korozijska otpornost nehrđajućih čelika kontrolirana je kemijsko-fizikalnim svojstvima pasivnog filma koja ovise o samom sastavu slitine, pH, temperaturi, kemijskom sastavu i koncentraciji aniona u elektrolitu. Pasivni film je dinamičan sustav čiji se sastav ili debljina mogu prilagoditi promjenama u okolišu u kojem se nalaze.^{17,18,20,21} Prema Okamotu²² pasivni film u ranoj fazi nastanka može se predočiti kao jako hidratiziran oksidni film. Otapanjem metala (M) na nerazvijenim dijelovima filma stvara se međuprodukt MOH^+ koji zajedno s okolnim molekulama vode tvori čvrsti film (slika 8A). Starenjem filma, zbog deprotoniranja, količina vezane vode se smanjuje i mijenja se struktura filma (slika 8B). Ovisno o stupnju deprotoniranja i starenja metalni ioni u pasivnom filmu mogu biti premošćeni na tri načina kao $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{OH}-\text{M}-\text{OH}-$ i $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$. Krajnji film može postići strukturu savršenog oksida ($-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$) koji ima dobra barijerna svojstva, ali slabu sposobnost repasivacije zbog male količine vezane vode. S druge strane nedovoljno razvijen film koji većinom sadrži $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ premošćujuće skupine lako apsorbira kloridne ione i podložniji je procesu korozije.



Slika 8. Shematski prikaz strukture pasivnog filma: A) u ranoj fazi nastanka i B) starenjem. Nacrtano prema literaturi.²²

Priroda pasivnog filma nehrđajućih čelika predmet je istraživanja dugi niz godina. Suvremenim tehnikama analize površine podrobno je istražen utjecaj kroma i drugih legiranih elemenata na strukturu, kemijski sastav i raspodjelu spojeva u filmu.^{17,23–25} U smislu kemijskog sastava struktura filma često se opisuje kao dvosloj koji se sastoji od unutarnjeg oksidnog sloja i vanjskog sloja hidroksida.^{26,27} Iako kemija pasivnog filma jako ovisi o uvjetima pasivacije, zajednički je stav da je krom ključni element koji značajno poboljšava korozijsku otpornost čelika te da su pasivni filmovi na nehrđajućim čelicima obogaćeni kromovim oksidima i hidroksidima.^{19,20,26}

Generalno govoreći, pasivni film nastao u kiselim uvjetima većinom se sastoji od spojeva trovalentnog kroma, s uobičajenim udjelom Cr^{3+} od 50 do 70%.^{20,26} Visok udio kroma, posebno u oksidnom sloju filma, obrazložen je selektivnim otapanjem željezovih kationa.^{19,20,26–28} Primjenom visoko razlučivih tehnika rentgenske fotoelektronske spektroskopije (HAXPES i ARXPS), Fredriksson i sur.¹⁹ proveli su dubinsku analizu pasivnog filma na AISI 316L čeliku u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 . Autori su potvrdili da gornji sloj filma čini $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ispod kojega je sloj Cr_2O_3 . U ranoj fazi nastanka filma osjetljivost navedenih tehnika omogućila je identifikaciju i CrO_3 kao treće kromove komponente. Željezo je u filmu prisutno u tri oksidacijska stanja kao FeO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$ i Fe_3O_4 . Spojevi željeza zastupljeniji su u unutrašnjosti filma nego na površini, što je pripisano manjoj pokretljivosti kroma u film i preferencijalnom otapanju željezovih spojeva u elektrolitu.

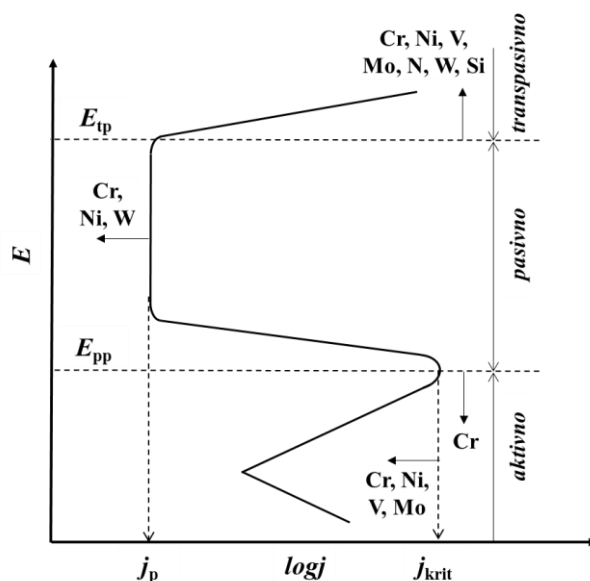
Na sastav pasivnog filma, posebno na vanjski hidroksidni sloj, znatno utječe pH elektrolita. Liu i sur.²⁹ istražili su utjecaj pH na pasivacijsko ponašanje 254SMO nehrđajućega čelika u 3,5%-tnoj otopini NaCl . Pokazali su da se u jako kiselim otopinama (pH 0,8) vanjski sloj filma primarno sastoji od $\text{Cr}(\text{OH})_3$, odnosno oksida željeza(III) u otopinama čiji je pH 5. S druge strane, promjena pH nije utjecala na strukturu i sastav unutarnjeg sloja u kojem je osim Cr_2O_3 dokazana prisutnost oksida željeza i molibdena. ICP–MS analizom metalnih iona otopljenih u elektrolitu nije dokazana prisutnost kroma što ukazuje na njegovu relativnu stabilnost u filmu, za razliku od Fe čija se topljivost smanjuje s povećanjem pH.

Zaštitna svojstva pasivnog filma određena su stabilnošću filma prema otapanju i prijenosu iona kroz film.¹⁷ Prema Satou³⁰ sa stajališta ionske propusnosti struktura pasivnog filma može se okarakterizirati kao bipolarna, koja se sastoji od unutarnjeg sloja obogaćenog metalnim ionima i prazninama kisikovih iona koji osiguravaju pozitivan naboj s anion-selektivnim svojstvima. Vanjski sloj sadrži višak kisikovih iona ili praznina metalnih iona što rezultira negativnim nabojem selektivnim za katione. Unutarnji anion-selektivni sloj sprječava prijenos kationa kroz film i prevenira anodnu koroziju metala, dok se negativan naboj vanjskog sloja opire ugradnji

agresivnih aniona u film i tako povećava otpornost prema koroziji. Koncept bipolarne strukture podržali su i drugi autori.^{17,27,31} U ovakav koncept vrlo dobro se uklapa i uloga molibdena u pasivnom filmu. Poznato je da molibden u nehrđajućim čelicima ima pozitivan utjecaj na korozijsku otpornost, a posebno na rupičastu koroziju.^{20,31} Molibden se u pasivnim filmovima najčešće javlja u obliku oksida s oksidacijskim stanjem molibdena IV ili VI, čija raspodjela kroz film može biti ujednačena¹⁹ ili u obliku dvosloja^{20,29,31}. Dvoslojna struktura podrazumijeva Mo u obliku najvjerojatnije MoO_2 u unutarnjem oksidnom sloju, dok je u vanjskom sloju dominantna molibdatna MoO_4^{2-} vrsta. Ugradnjom MoO_4^{2-} vanjski sloj filma postaje kation-selektivan ili se to svojstvo već uzrokovano prisutnošću CrO_4^{2-} -iona dodatno pojačava. Nastali bipolarni film smanjuje ionsku struju i opire se prodoru aniona poput Cl^- . Kao posredni rezultat bipolarnosti Clayton i Lu^{20,31} navode da prisutnost molibdena podržava rast amorfnog staklastog oksida $\text{XCr}_2\text{O}_3 \cdot \text{YCrO}_3$ u unutrašnjem dijelu filma i na taj način dodatno poboljšava barijerna svojstva filma. Shih i sur.²⁴ također su opisali pozitivan utjecaj amorfnog oksidnog sloja na korozijska svojstva nehrđajućega čelika AISI 316L ali u neutralnoj Ringerovoj otopini.

Pasivni film na austenitnim čelicima ne sadrži uvijek sve legirne elemente koji su dodani za poboljšanje korozijske otpornosti. Primjer takvog ponašanja je nikal koji ne oksidira lako poput kroma ili željeza već je njegovo obogaćivanje opaženo netom ispod granice čelik/oksid.^{19,20}

U elektrokemijskim mjerenjima pasivacija se očituje u naglom smanjenju gustoće struje tijekom anodne polarizacije. Uobičajeni oblik krivulje anodne polarizacije pasivirajućih metala u kiseloj sredini prikazan je na slici 9. Na slici je naznačen i učinak legirnih elemenata na najvažnije karakteristike anodne polarizacijske krivulje nehrđajućega čelika.



Slika 9. Shematski prikaz polarizacijske krivulje anodnog otapanja nehrđajućeg čelika u kiseloj sredini, s učinkom legiranih elemenata. Nacrtno prema literaturi.⁴

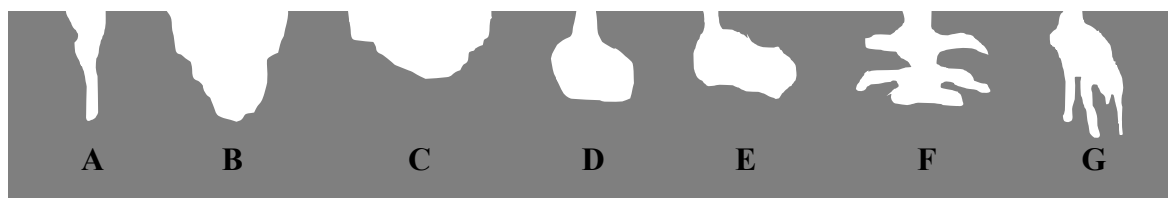
Na polarizacijskoj krivulji mogu se razlikovati tri područja: aktivno, pasivno i transpasivno. U aktivnom području, anodno otapanje metala praćeno je povećanjem gustoće struje sve do kritične gustoće struje (j_{krit}) pri potencijalu primarne pasivacije (E_{pp}) koji označava prijelaz iz aktivnog u pasivno stanje. Daljnjim povećanjem potencijala, zbog stvaranja pasivnog filma, gustoća struje se naglo i značajno smanjuje do vrijednosti gustoće pasivne struje (j_p). Stabilno pasivno područje odnosi se na dio polarizacijske krivulje u kojemu gustoća struje obično nije ovisna o primijenjenom potencijalu, već je kontrolirana brzinom otapanja i ponovnog stvaranja pasivnog filma. Dok se kritična gustoća struje koristi kao mjera lakoće pasivacije, gustoća pasivne struje je mjera kvalitete zaštitnog filma.¹⁷ Daljnjim povećanjem anodnog potencijala, u transpasivnom području nakon potencijala transpasivacije (E_{tp}), gustoća struje se ponovno povećava. Jedan od razloga je oksidacija pasivirajućih molekula u više oksidacijsko stanje u kojima su topive u elektrolitu. Haupt i Strehblow³² pokazali su da polarizacijska krivulja Fe–15Cr u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ zbog utjecaja kroma ima široko pasivno područje od -0,05 do 1,2 V, iza kojega u transpasivnom području nastaje topljivi Cr₂O₇²⁻. Kircheim i sur.³³ potvrdili su pozitivan utjecaj kroma na pasivaciju Fe–xCr slitina u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Pokazali su da krom poboljšava pasivacijsko ponašanje slitine na način da smanjuje kritičnu gustoću struje odnosno povećava stabilnost pasivnog filma.

2.3.2. Rupičasta korozija

Vrlo široka primjena nehrđajućih čelika temelji se na nastanku pasivnih filmova i njihovoj iznimnoj sposobnosti zaštite od korozije. Međutim, pasivni filmovi nisu savršeni i različiti nedostaci uzrokuju pojavu defekata u filmu koji su preferirana mjesta za razvoj lokalne korozije slitine. Premda neoštećeni dio pasivnog filma i dalje predstavlja zaštitu od jednolike korozije, pojava lokalne korozije može dovesti do ozbiljnih preranih oštećenja materijala.

Nehrđajući čelici podložni su nekim oblicima lokalne korozije kao što su rupičasta korozija (engl. *pitting corrosion*), korozija u procijepu (engl. *crevice corrosion*), interkristalna korozija (engl. *intergranular corrosion*), napetosna korozija (engl. *stress corrosion cracking*), galvanska korozija (engl. *galvanic corrosion*) te selektivno otapanje (engl. *selective leaching*).⁴ Dok je jednoliku koroziju lako uočiti jer se odvija preko cijele površine, lokalnu koroziju je teško predvidjeti i kontrolirati jer se odvija na mikro razini i često je povezana s teško dostupnim dijelovima materijala.

Rupičasta korozija smatra se najčešćim i jednim od najopasnijih oblika korozije nehrđajućih čelika. Kako i sam naziv upućuje prepoznatljiva je po rupicama (jamicama) koje sporadično nastaju na površini i protežu se u dubinu metala.³⁴ Oblik nastalih rupica može se značajno razlikovati (slika 10). Rupice mogu biti uske i duboke, široke i plitke, eliptične, urezane ispod površine ili se mogu granati u vodoravnim odnosno okomitim smjerovima.³⁵



Slika 10. Oblik oštećenja nastalih uslijed rupičaste korozije: A) uska i duboka, B) eliptična, C) široka i plitka, D) ispod površine, E) urezana ispod površine, F) vodoravno razgranata i G) okomito razgranata. Nacrtano prema literaturi.³⁵

Nastanak ovog oblika korozije usko je vezan za prisutnost agresivnih aniona u elektrolitu i razaranje pasivnog filma. Najvažnijim uzročnikom smatraju se kloridni ioni (Cl^-), iako rupičastu koroziju mogu potaknuti i drugi anioni naročito Br^- i I^- .³⁶⁻³⁹ Više je razloga zašto se upravo kloridni ioni najčešće povezuju s rupičastom korozijom. Kloridi su anioni jake kiseline, a brojni metalni kationi su značajno topljivi u kloridnim otopinama. Nadalje, kao relativno mali anioni lagano difundiraju kroz pasivni sloj i ometaju pasivaciju.³⁶ Svemu navedenom doprinosi

i njihova sveprisutnost kako u morskom okolišu, industrijskim postrojenjima, ali i ljudskom tijelu.

U literaturi je istražen utjecaj i drugih ionskih vrsta na rupičastu koroziju austenitnih nehrđajućih čelika.⁴⁰ Opisan je inhibicijski učinak različitih aniona na rupičastu koroziju čelika AISI 304 u kloridnim otopinama, koji se smanjuje u nizu $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$. Kao osnovni razlog inhibicije naveli su konkurentnu adsorpciju aniona i Cl^- -iona na aktivna mjesta na površini metala. Kolotyrkin³⁷ međutim upozorava na tzv. opasne inhibitore koji usporavaju stvaranje rupica, ali istovremeno potiču koroziju u rupicama koje su već nastale.

2.3.2.1. Faze razvoja rupičaste korozije

Narušavanje kompaktnosti pasivnog filma i razvoj lokalizirane korozije u načelu se odvija u četiri faze. Proces započinje lokalnim narušavanjem pasivnosti i iniciranjem rupičastih oštećenja, zatim nastupa faza metastabilnog rasta koju slijedi ili brza repasivacija ili stabilan rast rupica.^{41–44} Faza narušavanja pasivnog filma i započinjanje stvaranja rupica može se opisati jednim od tri osnovna mehanizma: a) prodiranja ili penetracije agresivnog iona, b) adsorpcije i c) pucanja filma.^{36,41,42,45} Kao i u većini realnih slučajeva, kod različitih sustava pasivni metal/elektrolit mogu se odvijati i različiti mehanizmi odnosno njihove kombinacije.^{36,45}

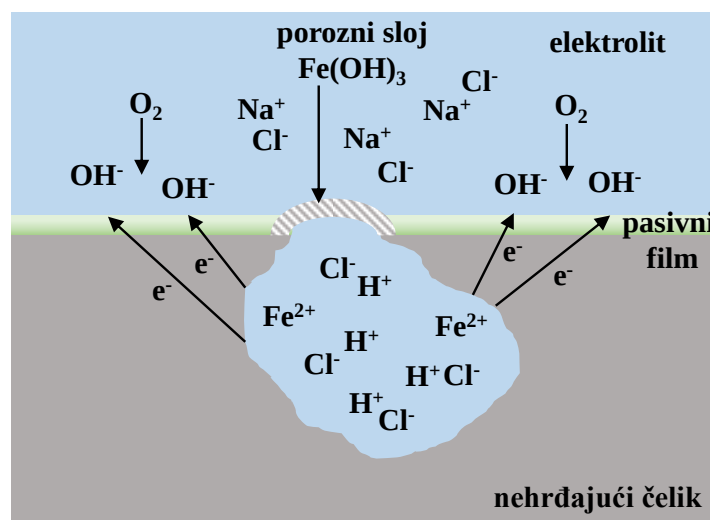
Mehanizam prodiranja uključuje prijenos agresivnih iona kroz pasivni film do granice oksidnog sloja gdje se odvija otapanje metala.^{36,46} Literaturni podaci ukazuju da ovaj mehanizam prate kontradiktorni rezultati. Prema Hoar i sur.⁴⁷ mehanizam je potpomognut jakim električnim poljem ($\sim 10^6 \text{ V cm}^{-1}$) koji olakšava prodiranje iona kroz film nakon prethodne adsorpcije na njegovu površinu. Zbog promjene svojstava filma, u području kontaminiranom anionima poteče velika struja i korozija može započeti. Predložen je i model koji se zasniva na hidratiziranoj polimernoj strukturi pasivnog filma.⁴⁸ Model predviđa da kloridni ioni prodiru u film i kao jača Lewisova baza zamjenjuju molekule vode u strukturi. Nastali Fe–Cl kompleksi se puno brže otapaju od odgovarajućih vodenih kompleksa i na taj način slabe strukturu filma. Utvrdili su i da je brzina pucanja filma proporcionalna koncentraciji Cl^- -iona. Drugi autori pak opovrgavaju ovakav model jer primjenom spektrometrije masa sekundarnih iona (SIMS) i Augerove elektronske spektroskopije nisu potvrdili prisutnost klorida u oksidnom filmu na željezu i smatraju da ugradnja Cl^- -iona u film nije uzrok započinjanja stvaranja rupica.^{49,50}

Mehanizam adsorpcije podrazumijeva adsorpciju agresivnih iona na površinu pasivnog filma. Model se temelji na lokalnom stvaranju topljivih površinskih kompleksa s metalnim kationima. Konkurentna adsorpcija kloridnih iona i kisika pospješuje prijenos metalnih kationa iz filma u elektrolit što dovodi do stanjivanja pasivnog filma i u konačnici njegovog potpunog uklanjanja.^{39,41,46} Istraživanja provedena na željezu pokazala su da se utjecaj halogenidnih iona na stanjivanje pasivnog sloja smanjuje u nizu $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, dok se učinak ubrzava s povećanjem koncentracije agresivnih aniona.³⁹

Stvaranje rupica prema mehanizmu pucanja filma pretpostavlja mehaničko oštećenje pasivnog filma uslijed čega manji dijelovi metalne površine bivaju izloženi elektrolitu.⁴¹ Pucanje filma uzrokuju mehanička naprezanja kao posljedica: površinske napetosti, elektrostriksijskog tlaka zbog djelovanja jakog električnog polja ($>10^6 \text{ V cm}^{-1}$) u filmu, unutarnjeg naprezanja zbog djelomične hidracije ili dehidracije filma te lokalnih naprezanja uzrokovanih nečistoćama u obliku uključaka odnosno nedostacima filma poput pora i mikropukotina.^{38,46,51,52}

Nukleacija rupica je nestabilan proces nakon kojega ne mora nužno doći i do njihovog rasta. Nakon nukleacije rupice ulaze u fazu tzv. metastabilnog rasta gdje njihov daljnji opstanak ovisi o održivosti filma koji ih prekriva.^{53,54} Frankel i sur.⁵⁵ uočili su da se prosječna gustoća struje u metastabilnoj rupici povećava s povećanjem potencijala. Takav odnos ukazuje da se kao rezultat otpora povezanog s poroznim pokrovnim filmom, rast metastabilnih rupica nalazi pod omskom kontrolom. Međutim, prema Bursteinu i sur.⁵⁴ rast rupice u metastabilnoj fazi kontroliran je difuzijom metalnih kationa iz unutrašnjosti rupice u masu elektrolita. Isti autori postavili su kriterij stabilnog rasta rupice koji su iskazali u obliku umnoška gustoće struje (j_{pit}) i polumjera rupice (r_{pit}) oblika polukugle. Za nehrđajući čelik AISI 304 kritična vrijednost umnoška stabilnosti je 3 mA cm^{-1} . Ako do razaranja pokrovnog filma dođe prije nego se dostigne kritična vrijednost, lokalna korozijska sredina u metastabilnoj rupici se razblažuje i rezultat je repasivacija. S druge strane, ako je kritična vrijednost nadmašena rupice mogu rasti i bez zaštitnog pokrova, a stabilan rast događa se u rasponu vrijednosti $3\text{--}6 \text{ mA cm}^{-1}$.⁵⁴ Nakon nukleacije lokalni uvjeti unutar rupice se mijenjaju i omogućen je njihov daljnji rast. Prisutnost zaštitnog pokrova ili filma iznad rupice bitna je stavka kod rupičaste korozije i u literaturi je opisan kao stabilizirajući čimbenik rasta rupica.^{56–59} Zaštitni pokrov, koji je u stvari tanak porozni sloj metala ili oksida, djeluje kao barijera toku struje (omska kontrola) i difuziji iona (difuzijska kontrola) što pomaže održavanju agresivnog okruženja unutar rupice. Istraživanja su pokazala da su nakupljanje agresivnih iona (klorida) i lokalno snižavanje pH unutar rupice

neophodni uvjeti stabilnog rasta oštećenja.^{41,55,60,61} Osnovne elektrokemijske i kemijske reakcije uključene u proces rasta rupičastog oštećenja prikazane su shematski na slici 11.

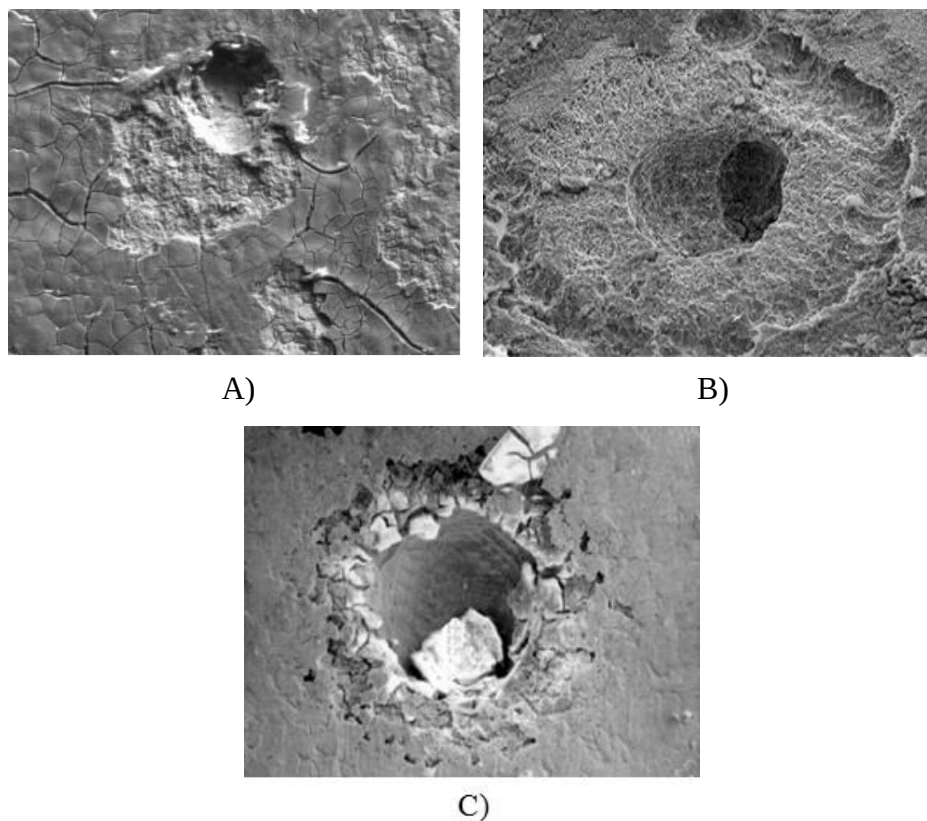


Slika 11. Shematski prikaz mehanizma rasta rupičastog oštećenja čelika. Nacrtano prema literaturi.⁶²

Difuzijska barijera je osim zaštitnim slojem osigurana i samom geometrijom rupice.⁴³ Zbog otežane difuzije unutrašnjost rupice osiromašena je kisikom. Katodna reakcija redukcije kisika (7) stoga je ograničena na površinu čelika dok se u rupici gotovo isključivo odvija anodno otapanje željeza (2) odnosno ostalih konstituenata čelika.⁴⁰ Otapanje metala proizvodi višak kationa u rupici. Kako bi se očuvala elektroneutralnost sredine, kloridni ioni iz mase otopine ulaze u rupicu i stvara se FeCl_2 . Zbog hidrolize FeCl_2 prema jednadžbi (28) i izostanka lokalne katodne reakcije nastala kloridno kisela sredina je vrlo agresivna što sprječava repasivaciju i potiče daljnje napredovanje korozije. Stoga se rast rupičastog oštećenja smatra autokatalitički stabiliziranim procesom.^{36,63}



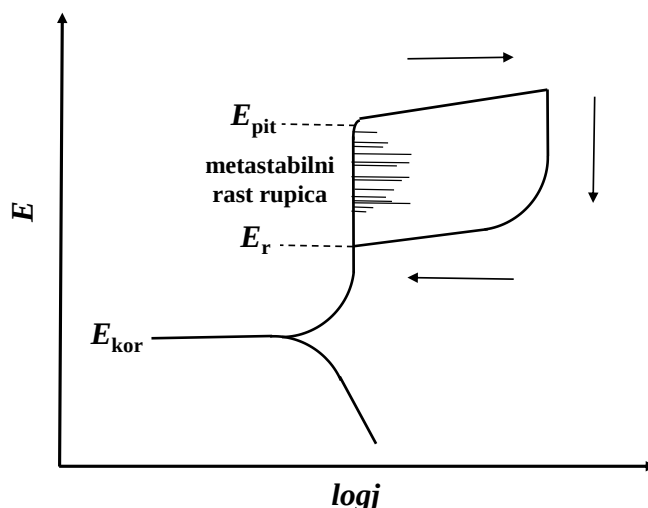
Faze rupičaste korozije mogu se odvijati istovremeno što dovodi do velikih varijacija u položaju, dubini, gustoći i jakosti rupičastih oštećenja. Sve navedeno kao i stohastička priroda cijelog procesa doprinosi složenosti predviđanja brzine rupičaste korozije.⁴⁴ Mikrografije razvoja rupice tijekom korozije nehrđajućega čelika dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) prikazane su na slici 12.⁶⁴



Slika 12. SEM mikrofotografije razvoja rupičaste korozije na nehrđajućem čeliku: A) stvaranje rupice, B) rast rupice i C) stabilna rupičasta korozija. Preuzeto iz literature.⁶⁴

2.3.2.2. Mjerila otpornosti metala na rupičastu koroziju

Rupičasta korozija je elektrokemijski proces u kojemu rupice djeluju kao anoda dok se ostatak pasivne površine ponaša kao katoda.⁴⁰ Stoga se podložnost nehrđajućih čelika prema rupičastoj koroziji često procjenjuje elektrokemijskim polarizacijskim metodama. Osnovna mjerila otpornosti metala na rupičastu koroziju su vrijednosti potencijala proboja (E_{pit}) i potencijala repasivacije (E_r). E_{pit} se može definirati kao kritični potencijal iznad kojega dolazi do stabilnog rasta rupica, odnosno kao minimalni potencijal pri kojemu metastabilne rupice postaju stabilne ili kao potencijal pri kojemu su lokalni uvjeti u rupici dovoljno agresivni da spriječe njezinu repasivaciju.^{46,65} U svakom slučaju E_{pit} je karakteristični potencijal iznad kojega se odvija stabilna rupičasta korozija, a opaža se kao oštar porast gustoće struje na anodnoj polarizacijskoj krivulji.⁶⁶ Potencijal repasivacije E_r , koji je niži od E_{pit} , je potencijal ispod kojega dolazi do repasivacije rupica i zaustavlja se njihov rast.^{42,64} Odnos karakterističnih potencijala najbolje se može pokazati na primjeru polarizacijske krivulje dobivene cikličkom potenciodinamičkom polarizacijom koja je shematski prikazana na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz polarizacijske krivulje nehrđajućeg čelika u otopini agresivnih iona. Na slici su naznačeni kritični potencijali i područje metastabilnog rasta rupica, gdje su E_{pit} – potencijal stabilnog rasta rupica, E_r – potencijal repasivacije, E_{kor} – korozijski potencijal. Nacrtano prema literaturi.⁴

Smatra se da su metali odnosno slitine koji imaju pozitivnije vrijednosti E_{pit} i E_r otporniji na rupičastu koroziju u promatranom elektrolitu.^{36,40,65,66} Sklonost prema rupičastoj koroziji može se procijeniti i usporedbom korozijskog potencijala slitine E_{kor} i vrijednosti E_{pit} (slika 13). Da bi se odvijala aktivna korozija i rast rupica elektrodni potencijal mora barem trenutno prijeći kritičnu vrijednost E_{pit} . Ako je korozijski potencijal E_{kor} puni niži od E_{pit} mala je vjerojatnost da će dostići kritičnu vrijednost. Materijali kod kojih vrijedi $E_{\text{kor}} \geq E_{\text{pit}}$ vrlo su podložni rupičastoj koroziji. Kod bliskih potencijala $E_{\text{kor}} \approx E_{\text{pit}}$ čak i mala promjena u okolišu ima sposobnost dodatno približiti njihove vrijednosti i korozija se može odvijati.^{44,66}

Prije postizanja stabilnog oblika rupičaste korozije, sve rupice prolaze kroz fazu metastabilnog rasta. Pojava metastabilne faze uobičajena je kod korozije nehrđajućih čelika.^{53–55,61} Na polarizacijskoj krivulji (slika 13) područje nestabilnog oblikovanja rupica očituje se kroz višestruke fluktuacije gustoće struje. Svaka promjena gustoće struje odraz je nastanka, rasta i repasivacije rupice koji se događaju pri potencijalima nižim od E_{pit} .^{45,53} S obzirom na važnost metastabilne faze u razvoju rupičaste korozije Tang i sur.⁶⁷ su za vrednovanje osjetljivosti čelika na rupičastu koroziju koristili metastabilni potencijal, E_m . Gledano na polarizacijskoj krivulji metastabilni potencijal odgovara prvom strujnom pik-u u području fluktuacija gustoće struje. Sporim potenciodinamičkim mjerenjima u kloridnim otopinama autori su odredili E_m različitih vrsta čelika i opazili dobru linearnu ovisnost između E_m i E_{pit} .

2.3.2.3. Čimbenici razvoja rupičaste korozije

Kako bi se razumjela sklonost nehrđajućih čelika serije 300 prema rupičastoj koroziji provedena su brojna istraživanja.^{66,68–73} Zaključak je da postoji cijeli niz čimbenika koji samostalno ili uzajamno utječu na razvoj i održanje ovog oblika lokalne korozije. Kao najvažniji mogu se izdvojiti sastav i koncentracije elektrolita, pH, temperatura, brzina strujanja elektrolita, hrapavost površine te sam kemijski sastav materijala. Rezultati sustavnih mjerenja koje su proveli Malik i sur.⁷⁰ upravo su i pokazali da su nizak pH, visoka koncentracija klorida te mirujući elektrolit najpovoljniji uvjeti nastanka i širenja rupica na nehrđajućem čeliku AISI 316L.

Poznato je da se brzina korozije nehrđajućih čelika povećava s povećanjem koncentracije kloridnih iona. Gledano kroz prizmu kritičnog potencijala elektrokemijska mjerenja potvrdila su da se povećanjem koncentracije kloridnih iona E_{pit} pomiče ka negativnijim vrijednostima, a taj trend dosljedan je u nizu istraživanja.^{36,70,74} Linearna ovisnost kritičnog potencijala i logaritma koncentracije Cl^- -iona opisana je jednadžbom:

$$E_{pit} = A - B \log[Cl^-] \quad (29)$$

gdje je $[Cl^-]$ koncentracija kloridnih iona dok su A i B koeficijenti ovisni o temperaturi, odnosno vrsti čelika i elektrolitu.⁷⁴ Međutim, povoljan učinak kloridnih iona na razvoj rupičaste korozije moguć je tek kada se nadmaši njihova kritična koncentracija.³⁷ Asaduzzaman i sur.⁷⁵ istraživali su korozijsko ponašanje austenitnog čelika AISI 304L u otopinama NaCl različitih koncentracija. Mjerenjem korozijskog potencijala i mikroskopskim pregledom površine čelika zamijetili su da se pri pH 2 rupičasta korozija pojavljuje tek u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Meguid i sur.⁷⁶ su za čelik AISI 316L odredili da se u otopini NaCl koncentracije niže od 10^{-2} mol dm^{-3} , rupičasta korozija pojavljuje u transpasivnom području potencijala, dok se iznad ove koncentracije korozija odvija u pasivnom području. Povećanjem temperature otopine s 30 °C na 60 °C kritična koncentracija NaCl smanjenja je na 10^{-3} mol dm^{-3} , što je pripisano bržem odvijanju kemijskih i elektrokemijskih reakcija.

Promjena koncentracije kloridnih iona utječe i na tzv. indukcijsko vrijeme (t_i) odnosno vrijeme potrebno za stvaranje stabilnih rupica nakon što je metal izložen agresivnom elektrolitu.^{70,77} Wang i sur.⁷⁷ proveli su mjerenja na čeliku tipa AISI 304 pri potencijalu otvorenog kruga u rasponu temperatura 20–200 °C. Rezultati su pokazali da se logaritam t_i linearno smanjuje s povećanjem koncentracije kloridnih iona i temperature što je potvrđeno i

u radovima drugih autora.^{46,70,75} Za odnos t_i i koncentracije kloridnih iona vrijedi sljedeća jednadžba:

$$\log t_i = C + D \log[\text{Cl}^-] \quad (30)$$

gdje su C i D koeficijenti ovisni o temperaturi. Očekivano, s povećanjem koncentracije kloridnih iona veća su i oštećenja na način da se povećava broj rupica kao i njihova dubina.^{70,74} Uloga pH u koroziji nehrđajućih čelika je složena, ali općenito govoreći u lužnatim otopinama manja je vjerojatnost razvoja i opstanka rupičaste korozije. Malik i sur.⁷⁰ proveli su elektrokemijska mjerenja na čeliku AISI 316L i zaključili su da se brzina korozije povećava s povećanjem kiselosti otopine. Imajući u vidu učinak pH na E_{pit} utvrdili su da se porastom pH kritični potencijal pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. Leckie i Uhlig⁴⁰ su na primjeru nehrđajućih čelika serije 300 u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl zakiseljenoj klorovodičnom kiselinom, pokazali da je E_{pit} neovisan o promjeni pH u rasponu od 1 do 7. U lužnatim otopinama (pH 7–10) kritični potencijal pak poprima pozitivnije vrijednosti što odgovara povećanju otpornosti na koroziju. Ovisnost E_{pit} i pH elektrolita slično su opisali Meguid i sur.⁷⁴ za 254 SMO čelik u 4%-tnoj otopini NaCl. Linearno smanjenje E_{pit} sa snižavanjem pH pripisali su olakšanom zakiseljavanju elektrolita u rupici pri nižim pH, dok pri višim pH vrijednostima OH⁻-ioni u određenoj mjeri inhibiraju korozijsko djelovanje.

Činjenica da se intenzitet rupičaste korozije povećava s temperaturom bila je osnova za uvođenje kritične temperature, T_{pit} , kao još jednog kriterija otpornosti prema ovom obliku korozije.⁷⁸ Kritična temperatura je definirana kao najniža temperatura pri kojoj je moguć stabilan rast rupica.⁷³ Ispod T_{pit} stabilan rast rupica se ne događa, barem ne prije početka transpasivnog područja, dok se iznad kritične temperature stabilna rupičasta korozija odvija znatno ispod transpasivnog potencijala.^{74,79} Mjerenja koja je Brigham⁷⁸ proveo na nizu austenitnih čelika s različitim udjelom molibdena pokazala su da se E_{pit} ovisno o temperaturi mijenja prema "Z" krivulji. Na krivuljama se mogu razlikovati niskotemperaturno i visokotemperaturno područje odvojeno prijelaznim područjem u kojem je s malim povećanjem temperature opažen nagli pad kritičnog potencijala E_{pit} i smanjenje otpornosti prema koroziji. Wang i sur.⁷⁷ su zaključili da s povećanjem temperature pasivni film postaje deblji ali i porozniji, i time slabije zaštićen. U suprotnosti s brzom promjenom E_{pit} koja je karakteristična za područje oko kritične temperature, kod austenitnih čelika je iznad kritične temperature opažena gotovo linearna ovisnost E_{pit} i temperature. Laycock i Newman⁷⁹ su ovakvu ovisnost pripisali smanjenju aktivacijskog prenapona u rupicama s povećanjem temperature. Odredili

su da se za čelik AISI 316 i 904L u 1 mol dm⁻³ otopini NaCl T_{pit} nalazi oko 5 °C odnosno 50 °C, dok za čelik tip 304 kritična temperatura nije izmjerena do niskih 0 °C. Prema nekim autorima vrijednost T_{pit} neovisna je o uvjetima okoliša, premda su za utjecaj koncentracije kloridnih iona dobiveni različiti rezultati. Literaturni podaci govore o smanjenju T_{pit} s povećanjem koncentracije kloridnih iona kod čelika 254 SMO⁷⁴, o potpunoj neovisnosti kod čelika AISI 304 i 317L izloženih otopini FeCl₃⁸⁰, dok je Qvarfort⁸¹ tvrdio da je T_{pit} čelika 254 SMO neovisan o koncentraciji klorida u rasponu 1–5 mol dm⁻³ NaCl.

Osim o vanjskim uvjetima korozijska postojanost nehrđajućih čelika značajno ovisi o udjelu legirajućih elemenata kao što su krom, molibden, dušik i volfram, kako je prethodno opisano u poglavlju 2.2.1. Uzajamna učinkovitost ovih elemenata može se izraziti kroz *PREN* broj (engl. *Pitting Resistance Equivalent Number*) koji označava ekvivalent otpornosti na rupičastu koroziju:

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + X \times \%N \quad (31)$$

gdje je X obično u rasponu od 6–30, a za austenitne čelike se najčešće koristi vrijednost 30. Što je veći *PREN* broj veća je otpornost prema koroziji. Na primjer, za otpornost nehrđajućega čelika prema lokalnoj koroziji u morskoj vodi iz koje je uklonjen kisik potrebna *PREN* vrijednost je 40.⁸² Uobičajeni tipovi austenitnih čelika AISI 304L i 316L imaju *PREN* vrijednosti u rasponu 18–25, za dupleks čelike je to raspon 30–35, dok gornji uvjet zadovoljavaju super dupleks čelici s ekvivalentom otpornosti većim od 40.⁸³

2.3.3. Korozijska zaštita nehrđajućih čelika

Kada je cjelovitost materijala narušena djelovanjem okoliša postaje neophodno zaštititi ga od takvog djelovanja. Jedan od najučinkovitijih načina sprječavanja korozije metala i slitina je primjena zaštitnih prevlaka i filmova. Zaštitnim prevlakama ili filmovima, koji mogu biti metali, keramike (oksidne i neoksidne), polimeri i kompozitni materijali, korozija se može kontrolirati jednim od tri osnovna mehanizma ili njihovom kombinacijom kroz barijerni učinak, inhibirajući učinak i katodnom zaštitom.^{84,85} Barijernim učinkom površina metala je fizički odvojena od korozivne sredine i time je spriječena difuzija agresivnih tvari do podloge. Kod katodne zaštite materijal prevlake djeluje kao žrtvena anoda, dok se uporaba inhibirajućih prevlaka zasniva na inhibiciji katodne ili anodne reakcije odnosno na pasivaciji metala i stvaranju zaštitnog sloja koji sprječava prijenos agresivnih vrsta. Godinama se djelotvorna zaštita metala od korozije temeljila na materijalima koji sadrže toksične i kancerogene spojeve

kroma(VI). Međutim, sukladno propisima Europske komisije uporaba spojeva kroma(VI) je pod nadzorom te se moraju zamijeniti ako postoji tehnička, ekološka i ekonomska alternativa.⁸⁶ Jedna od alternativa je površinska zaštita višenamjenskim, opće primjenjivim i ekološki prihvatljivim sustavima za zaštitu od korozije na osnovi nanostrukturnih materijala.^{87,88} Pod pojmom nanostrukturni materijali podrazumijevaju se oblici tvari čija su veličina zrna ili barem jedna faza reda veličine nanometra (10^{-9} m). U širem smislu svaki materijal koji sadrži zrna, nakupine, slojeve ili praznine dimenzija ispod 100 nm može se smatrati nanostrukturnim. Poseban interes za ove materijale potaknut je činjenicom da se zbog malih građevnih jedinica i velikog omjera površine i volumena očekuje da će takvi materijali pokazati jedinstvena i obično poboljšana svojstva u odnosu na one pripremljene tradicionalnim pristupom.⁸⁷ Zahvaljujući razvoju suvremenih tehnika prevlačenja površine temeljenih na nanotehnologiji, omogućena je priprava niza prevlaka raznolikog sastava i svojstava na podlogama od raznovrsnih materijala. Različiti tanki filmovi posebno oksidnih keramika već su pripremljani na metalnim podlogama kao što su legure magnezija⁸⁹, aluminij⁹⁰, niskougljični čelik⁹¹, ugljični čelik⁹², galvanizirani čelik⁹³ te nehrđajući čelik, posebno tip AISI 316L⁹⁴⁻⁹⁷. Pri tome su primijenjene tehnike poput kemijskog prevlačenja iz parovite faze (CVD, engl. *Chemical Vapor Deposition*)^{98,99}, fizičkog prevlačenja iz parovite faze (PVD, engl. *Physical Vapor Deposition*)^{100,101}, elektrodepozicije^{95,102}, plazma naštrcavanje¹⁰³ te sol-gel postupak^{89-92,94,96,97,104}.

2.4. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak je inovativna niskotemperaturna metoda priprave homogenih stakala i keramičkih materijala iz tekuće faze.¹⁰⁵ Pregledom literature prvi primjer sol-gel reakcije gotovo uvijek se pripisuje Ebelmanu i 1846. godini. Iako u svom radu o stvaranju silikatnih stakala Ebelman nije koristio izraz "sol-gel", smatra se da je to prvi znanstveni rad koji se odnosi na sol-gel postupak. Unatoč Ebelmanovom značajnom otkriću istraživanja vezana uz sol-gel tehnologiju bila su uglavnom sporadična sve do polovice prošlog stoljeća. Prekretnica se dogodila kada su sol-gel postupkom pripravljene različite oksidne keramike visoke homogenosti, uključujući okside Si, Ti, Zr, Al itd., koji se do tada nisu mogli dobiti tradicionalnim keramičkim metodama.¹⁰⁶ Od tada pa do danas gotovo je nemoguće nabrojati svu literaturu koja se oslanja na sol-gel postupak. Poseban zamah dogodio se unazad nekoliko desetaka godina kada je zahvaljujući razvoju različitih instrumentnih tehnika omogućeno bolje razumijevanje složenih procesa tijekom sol-gel pretvorbe. Isto tako omogućena je i bolja kontrola parametara koji utječu na te procese, a time i na svojstva krajnjeg proizvoda.

Osnovne prednosti ove metode su niska temperatura postupka, izvrsna kontrola čistoće i stehiometrije polaznih materijala, moguća priprava poroznih i neporoznih homogenih oksidnih filmova, njihovo jednostavno nanošenje na velike površine te dobra kontrola debljine filma.¹⁰⁵ Osim toga, jeftina je i ekološki prihvatljiva tehnika jer kako je već rečeno predstavlja potencijalnu zamjenu za toksične kromove prevlake. Značajna karakteristika sol-gel postupka je da se jednostavnim promjenom procesnih parametara (pH, temperatura, vrsta otapala, vrsta katalizatora, gustoće i viskoznosti početne otopine) mogu postići željena svojstva krajnjeg materijala poput kemijske i korozijske postojanosti, tvrdoće, gustoće, poroznosti, optičke prozirnosti, toplinske otpornosti i električnih svojstava.^{104,107} Fleksibilnost i jednostavnost sol-gel tehnologije učinile su je jednim od vodećih postupaka u pripravi novih materijala različitog sastava, strukture, funkcionalnosti i morfologije. Potencijal suvremene sol-gel tehnologije u područjima poput optike, elektronike, energetike, medicine, bioosjetila, građevine, kemijskog inženjerstva itd. sveobuhvatno je opisan u preglednim radovima i knjigama objavljenim u posljednjih nekoliko godina.^{108–111}

Pri tome se proizvodi koji se temelje na sol-gel tehnologiji ne koriste samo za poboljšanje korozijske otpornosti^{92,96,112–114} nego primjerice i za poboljšanje otpornosti prema oksidaciji¹¹⁵, kao toplinska barijera¹¹⁶, hidrofobne i antirefleksijske prevlake na staklima¹¹⁷, svjetlovodna vlakna¹¹⁸ ili gorivi članci sa čvrstim oksidima (SOFC, engl. *Solid Oxide Fuel Cell*)¹¹⁹.

2.4.1. Kemija hidrolitičkog alkoksidnog sol-gel postupka

Sol-gel postupak pripreme keramičkih materijala može se opisati kao stvaranje trodimenzionalne mreže oksida sustavnim reakcijama hidrolize i polikondenzacije početnog materijala odnosno molekularnih prekursora u otopini. Hidroliza dovodi do stvaranja sola, koloidne suspenzije submikrometarskih čvrstih čestica dispergiranih u tekućoj fazi, dok polikondenzacija rezultira stvaranjem gela odnosno čvrste, porozne oksidne matrice u kojoj je uklopljena tekuća faza.¹⁰⁵

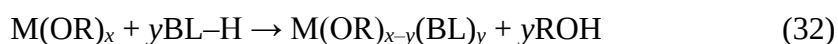
2.4.1.1. Prekursori u sol-gel postupku

Prekursori pogodni za sol-gel postupak moraju biti topivi u reakcijskoj sredini i dovoljno reaktivni da mogu sudjelovati u stvaranju gela. Općenito postoje dva načina pripreme sol-gel oksidnih keramika. Anorganski postupak kao polazne spojeve koristi anorganske metalne soli (kloride, nitrate, sulfate), dok rašireniji organski pristup obično započinje u alkoholnoj otopini alkoksidnih vrsta opće formule $M(OR)_n$. M predstavlja središnji atom metala ili polumetala, dok je OR alkoksilni ligand u kojem je R najčešće alkilna skupina s ravnim ili razgranatim lancem.¹¹² Povijesno gledano najviše su istraženi različiti silicijevi alkoksidi poput tetraetil-ortosilikata (TEOS) ili tetrametil-ortosilikata (TMOS), dok se u posljednje vrijeme razvijaju sol-gel postupci temeljeni na alkoksidima metala Ti, Zr, Al, Fe ili B.^{112,120} Metalni alkoksidi, a posebno oni prijelaznih metala vrlo su reaktivni zbog prisutnosti elektronegativnih alkoksilnih –OR skupina koje su jaki π -donori i stabiliziraju metal M u najvišem oksidacijskom stanju što ga čini vrlo podložnim nukleofilnom napadu.¹⁰⁵ Osnovna razlika u reaktivnosti između metalnih i silicijevih alkoksida leži u njihovoj lakoj i brznoj reakciji s vodom i bez prisutnosti katalizatora. Primjera radi, reakcije hidrolize titanijevih i cirkonijevih alkoksida odvijaju se u mili odnosno mikro sekundama i 10^5 – 10^8 puta su brže od hidrolize odgovarajućih silicijevih alkoksida.¹²¹ Reaktivnost nekih četverovalentnih metala sa sličnim alkoksilnim skupinama se u reakcijama hidrolize povećava sljedećim redoslijedom $Si(OR)_4 \ll Sn(OR)_4 < Ti(OR)_4 < Zr(OR)_4 < Ce(OR)_4$.^{104,122} Niža elektronegativnost prijelaznih metala u odnosu na silicij čini ih jačim elektrofilima (jače Lewisove kiseline) i stoga su manje stabilni prema hidrolizi kao nukleofilnoj reakciji. Isto tako prijelazni metali često ostvaruju više stabilnih koordinacija, pa koordinacijski nezasićeni prijelazni metali popunjavanjem praznih *d*-orbitala lako mogu proširiti koordinacijski broj reakcijama olacije, oksolacije, alkoksilnim premošćivanjem ili drugim nukleofilnim mehanizmima.¹⁰⁵

Reaktivnost metalnih alkoksida ovisi i o veličini i strukturi alkoksilne skupine. Na primjeru titanijevog butoksida brzina hidrolize se smanjuje slijedom tercijarni > sekundarni > normalni što je pripisano prostornim smetnjama. Pozitivan parcijalni naboj metalnih atoma smanjuje se s povećanjem duljine alkilnog lanca –OR skupine, a sukladno tome smanjuje se i brzina hidrolize. Tako se tijekom hidrolize $\text{Ti}(\text{OR})_4$ neželjena precipitacija događa vrlo brzo ako je R etilna ili *i*-propilna skupina, dok je za precipitaciju u slučaju *n*-butilne ili *n*-amilne skupine potrebno više vremena.¹²²

2.4.1.2. Kemijski promijenjeni metalni alkoksidi

Korištenje alkoksida prijelaznih metala kao prekursora u sol-gel postupku otežano je zbog njihove osjetljivosti na vlagu. Velika reaktivnost, posebno titanijevih i cirkonijevih alkoksida, vrlo često tijekom hidrolize u vodi ili polarnim organskim otapalima rezultira nekontroliranom precipitacijom okso/hidrokso vrsta te gubitkom kontrole morfoloških i strukturnih karakteristika krajnjeg materijala.^{104,121} Reaktivnost alkoksidnih prekursora može se prilagoditi zamjenom alkoksilnih skupina s organskim molekulama poput karboksilnih kiselina, β -diketona ili alkohola koji djeluju kao kelatni ligandi.^{122–124} Pri tome nastaju novi molekularni prekursori različite strukture i smanjene reaktivnosti koji omogućavaju dobivanje prozirnih i stabilnih solova i gelova. Nastanak novih prekursora može se prikazati općenitom kemijskom jednačinom:



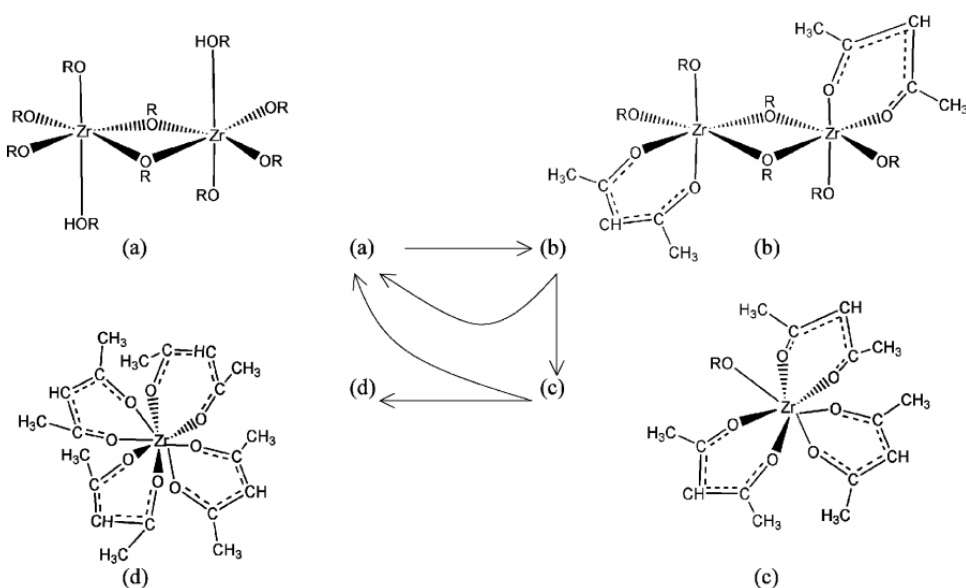
u kojoj BL predstavlja didentatni ligand. Zamjena jedne ili više alkoksilnih OR skupina s odgovarajućim ligandom ima značajan utjecaj i na strukturna svojstva produkata sol-gel reakcije:

1. zbog manjeg udjela –OR skupina podložnih hidrolizi smanjuje se stupanj umreženosti gela,
2. zamjenom monodentatnih alkoksilnih skupina s didentatnim ligandima smanjuje se mogućnost povezivanja molekularnih građevnih jedinica, što pogoduje stvaranju gela umjesto kristalnih precipitata,
3. kompleksirajući ligandi mogu stereokemijski usmjeriti reakcije hidrolize i kondenzacije, zbog različite reaktivnosti organskih skupina u *cis* odnosno *trans* položaju.¹²³

U sol-gel istraživanjima za stabilizaciju alkoksidnih prekursora najčešće se koriste didentatni ligandi poput octene kiseline i pentan-2,4-diona (acetilaceton).¹²⁵ Acetilaceton (acacH) i druge β -diketone karakterizira pojava keto–enolne tautomerije. Enolni tautomer ima

reaktivnu hidroksilnu skupinu i lako može zamijeniti alkoksilnu grupu u metalnom alkoksidu, a vežući se preko oba kisikova atoma s metalom stvara stabilan šesteročlani kelatni prsten. U literaturi je ovakav način stabilizacije opisan za alkoksidge cirkonija¹²⁶, titanija¹²³, aluminija¹²⁷, hafnija¹²⁶ itd.

Molekulske strukture alkoksidge prijelaznih metala modificiranih acetilacetonom donedavno su bile nepoznate. NMR istraživanja provedena na cirkonijevom izopropoksidu i *n*-butoksidu pokazala su da molekulska struktura stabiliziranog prekursora ovisi o udjelu acetilacetonata (acac^-). Predloženi mehanizmi stabilizacije sa strukturama produkata prikazani su na slici 14. Miješanjem ekvimolarnih količina acacH i alkoksidge nastaje stabilan monosupstituirani derivat $[\text{Zr}(\text{OR})_3(\text{acac})]_2$ u kojem su metalni atomi heksakoordinirani i premošćeni s dva alkoksilna liganda (slika 14b). S povećanjem udjela acetilacetona dolazi do njegove destabilizacije uz nastajanje početnog prekursora (slika 14a) i nestabilnog $[\text{Zr}(\text{OR})(\text{acac})_3]$ (slika 14c), a bez prethodnog nastanka disupstituiranog kompleksa. $[\text{Zr}(\text{OR})(\text{acac})_3]$ se stajanjem na sobnoj temperaturi spontano pregrađuje u nereaktivan i na hidrolizu neosjetljiv $\text{Zr}(\text{acac})_4$ (slika 14d).^{125,126}

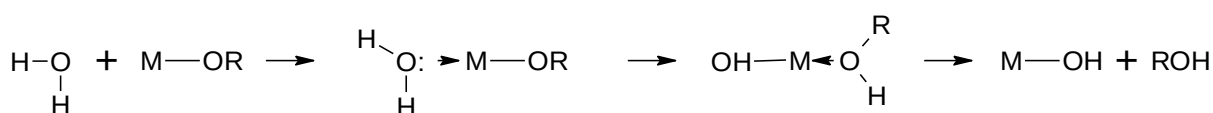


Slika 14. Molekulske strukture i mehanizmi stabilizacije i destabilizacije cirkonijevih alkoksidge s pentan-2,4-dionom. Preuzeto iz literature.¹²⁵

Georgieva i sur.¹²⁸ su temeljem niza spektroskopskih i teorijskih istraživanja predložili ne samo strukture kompleksa dobivenih stabilizacijom $\text{Zr}(n\text{-OBU})_4$ sa acetilacetonom, nego i strukture produkata nastalih naknadnim reakcijama hidrolize i kondenzacije. Na osnovi predloženih struktura simulirali su njihove UV/Vis i infracrvene (IR) spektre.

2.4.1.3. Mehanizmi reakcija hidrolize i kondenzacije

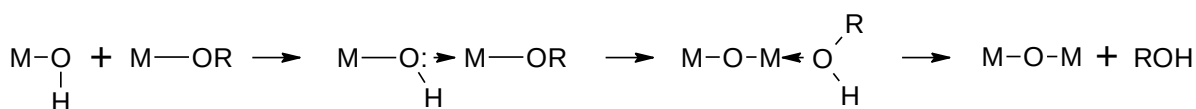
Sol-gel kemija metalnih alkoksida i kemijski promijenjenih metalnih alkoksida dugo vremena objašnjavala se kinetički kontroliranim reakcijama hidrolize i polikondenzacije čije je osnovne principe postavio Livage.¹²² Njegov klasičan pristup temeljen primarno na silicijevim alkosidima opisuje mehanizam nukleofilne supstitucije koji započinje nukleofilnom adicijom molekule vode na atom metala što dovodi do stvaranja prijelaznog stanja u kojem se koordinacijski broj metala poveća za jedan. Slijedi prijenos protona s molekule vode na djelomično negativno nabijen atom kisika odlazeće alkoksilne skupine i na kraju oslobađanje molekule alkohola (slika 15). Prema Livageu, termodinamika reakcije određena je nukleofilnošću dolazeće skupine ($\delta(O) < 0$) i elektrofilnošću atoma metala ($\delta(M) > 0$), dok brzina izmjene ovisi o koordinacijskoj nezasićenosti alkosidnog atoma metala. Što je koordinacijska nezasićenost veća, niža je aktivacijska energija nukleofilnog napada.



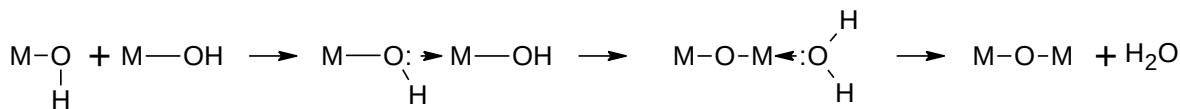
Slika 15. Hidroliza metalnih alkoksida mehanizmom nukleofilne supstitucije. Nacrtano prema literaturi.¹²²

Odmah nakon uvođenja hidroksidne skupine u koordinacijsku sferu metalnog atoma, nastali produkt može dalje reagirati bilo drugom reakcijom hidrolize ili reakcijom kondenzacije. Kako bi se dobili manje razgranati oligomeri reakciju hidrolize trebala bi slijediti reakcija kondenzacije. Kondenzacija je složen proces koji ovisi o eksperimentalnim uvjetima, a može se odvijati jednim od tri konkurentna mehanizma: alkoksilacijom, oksolacijom i olacijom (slika 16).^{105,122} Alkoksilacija je reakcija kojom nastaje premošćujuća okso ($-\text{O}-$) skupina uz oslobađanje molekule alkohola. Oksolacija kao i alkoksilacija slijedi mehanizam hidrolize, a odlazeća skupina je molekula vode. Ako atom metala nije koordinacijski zasićen, kondenzacija se može odvijati mehanizmom olacije tijekom kojega nastaje premošćujuća hidroksokso skupina ($-\text{OH}-$). Kondenzacija se u ovom slučaju odvija uz eliminaciju molekule otapala (alkohola ili vode). Navedene reakcije mogu se odvijati bez katalizatora, a ubrzava ih prisutnost protona odnosno kisela sredina.¹²²

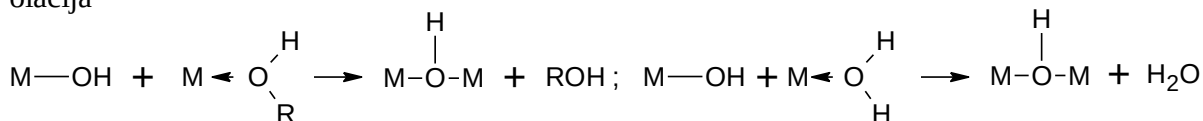
alkoksilacija



oksolacija

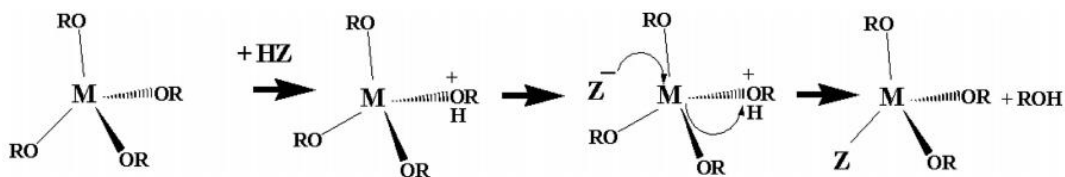


olacija



Slika 16. Konkurentni mehanizmi kondenzacije metalnih alkoksida u sol-gel postupku: alkoksilacija, oksolacija i olacija. Nacrtano prema literaturi.¹²²

Međutim, Kessler i sur.^{121,129} su temeljem brojnih eksperimentalnih zapažanja predložili potpuno novi pristup sol-gel kemiji metalnih alkoksida. Autori smatraju da je izjednačavanje kemizma silicijevih alkoksida i alkoksida prijelaznih metala neutemeljeno zbog značajno različitih svojstava silicija kao polumetala. Tako su, na primjer, alkoksidi prijelaznih metala zbog koordinacijske nezasićenosti i velike Lewisove bazičnosti alkoksilnog aniona RO^- podložni stvaranju oligomera, za razliku od silicijevih alkoksida koji su monomeri.¹²² Nadalje, kod metalnih alkoksida se zbog niske aktivacijske energije izmjene liganada ($\sim 30 \text{ kJ mol}^{-1}$) hidroliza i kondenzacija odvijaju u jednom koraku koji dovodi do stvaranja oligonuklearnih okso-alkoksidnih vrsta bez prethodnog nastanka hidroksidnih međuprodukata. Razlika u kemiji alkoksida metala i polumetala naglašena je i kroz mogućnost stvaranja relativno stabilnih kationskih kompleksa bez prisutnosti kiseline kao katalizatora.^{121,129} Ovo svojstvo potpomognuto Lewisovom bazičnošću alkoksilnih skupina omogućava da se i hidroliza i kemijska stabilizacija metalnih alkoksida odvijaju po $\text{S}_{\text{N}}1$ mehanizmu koji je olakšan djelovanjem protona (slika 17). Izmjena liganada započinje protoniranjem kisikovog atoma uz nastajanje alkoksidnog kationa (korak koji određuje brzinu reakcije), kojega slijedi adicija novog liganda i istovremeno otpuštanje molekule alkohola.



Slika 17. Protonom olakšan S_N1 mehanizam izmjene liganada kod metalnih alkoksida. Preuzeto iz literature.¹²¹

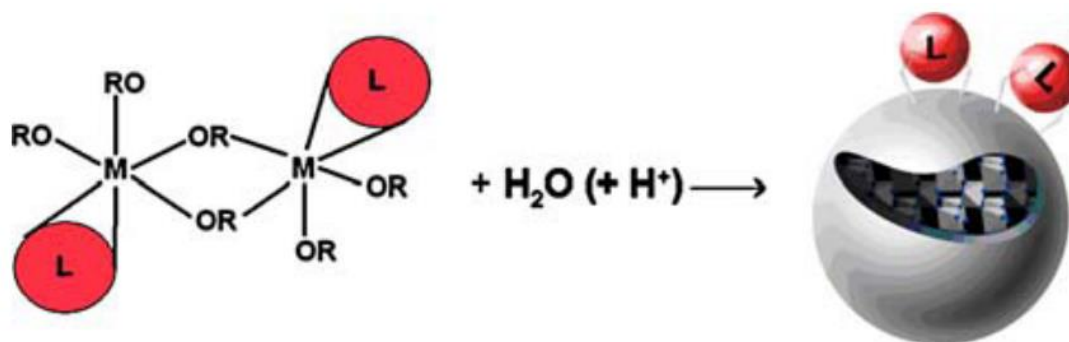
Prema predloženom mehanizmu brzina reakcije ovisi o kiselosti reaktanta HZ , dok nukleofilnost liganda Z^- ne utječe značajno na proces izmjene liganada.¹²¹

Relativne brzine hidrolize i kondenzacije snažno utječu na strukturu i svojstva metalnih oksida. Kontrola procesa hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida vrlo je složena zbog njihove međusobne ovisnosti. Brzina i tijek procesa hidrolize i kondenzacije najčešće se regulira promjenom uvjeta reakcije poput: množinskog omjera reaktanata (omjera hidrolize (h) vode i alkoksidnog prekursora $[H_2O]/[M(OR)_n]$ ili omjera kelatnog liganda i alkoksidnog prekursora), vrste katalizatora, pH reakcijske smjese, prirode otapala te temperature.^{122,130–132}

2.4.1.4. Uloga kelatnih liganada u reakcijama hidrolize i kondenzacije

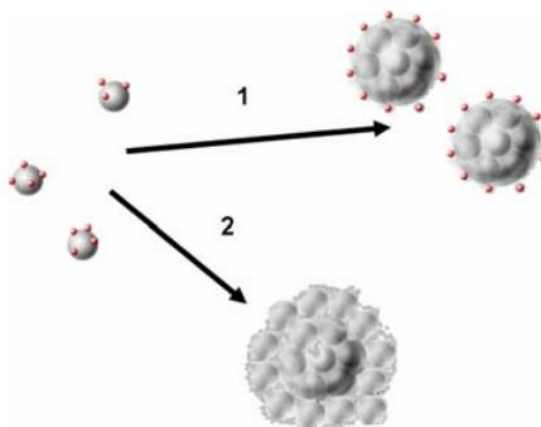
Poznato je da dodatak vode u otopinu kemijski promijenjenih metalnih alkoksida rezultira stvaranjem bistrog sola, a ne замуćenjem ili nastankom precipitata. Ovakav učinak najčešće se objašnjava da kelatni ligandi uvedeni u molekulu alkoksida usporavaju kinetiku reakcija hidrolize i kondenzacije na način da blokiraju koordinacijska mjesta na atomu metala ili kao slabo podložni hidrolizi prostorno zasjenjuju atom metala i tako onemogućavaju polikondenzaciju.^{123,133} Međutim, prema novijim istraživanjima izgleda da kelatni ligandi imaju potpuno drugačiju ulogu od prethodno navedenih. Najvažnija značajka kelatnih liganada je da snažno povećavaju raspodjelu naboja u molekulama heteroligandnih kompleksa. Povećanjem naboja na atomima kisika, alkoksilne skupine postaju jače Lewisove baze i stoga su podložnije hidrolizi i kondenzaciji koje započinju protoniranjem atoma kisika $-OR$ liganda.^{121,134} Također, uvođenje acetilacetonata u molekulu prekursora prostorno ne zaklanja koordinacijska mjesta na metalnom atomu, jer je $acac^-$ puno manja molekula od propoksidnih ili butoksidnih skupina koje obično zamjenjuje, što naprotiv vodi do veće izloženosti metalnog atoma.¹²¹ Na primjeru alkoksida niobija i tantala potvrđeno je da niti potpuna prostorna blokada koordinacijskih mjesta ne utječe na smanjenje reaktivnosti kompleksa metalnih alkoksida

prema hidrolizi.^{135,136} Prema Kessleru i sur.¹²¹ primjenom kelatnih liganada poput acetilacetona reaktivnost prekursora prema vodi nije smanjena. Štoviše, brži porast temperature reakcijske smjese vode i modificiranog prekursora u odnosu na nemodificirani $Zr(n-OPr)_4$ obrazlažu trenutnom hidrolizom i povećanjem reaktivnosti molekule prekursora nakon modifikacije. Prema tome, izgleda da kemijska promjena metalnih alkoksida ne dovodi do usporavanja reakcija hidrolize i polikondenzacije, već se zapravo usporava geliranje i sprječava nekontrolirano taloženje. Istraživanja provedena transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM, engl. *Transmission Electron Microscopy*) pokazala su da primarne čestice sola, veličine 2–5 nm, imaju središnju kristalnu strukturu tipa polioksometalata i amorfnu površinu pokrivenu preostalim ligandima (slika 18).^{136,137} Čestice su stabilizirane međudjelovanjem površinskih liganada i molekula otapala. Zbog specifične strukture nalik na micle i uloge liganada u stabilizaciji čestica, Kessler i sur. su takve primarne čestice nazvali MTSAL (engl. *Micelles Templated by Self-Assembly of Ligands*).¹²¹



Slika 18. Shematski prikaz nastanka primarnih MTSAL čestica u sol-gel postupku. Kelatni ligandi označeni su crvenim kružićem i slovom L. Preuzeto iz literature.¹³⁶

Veličina MTSAL čestica ovisi o vrsti površinskih liganada, stupnju kompleksiranja, omjeru hidrolize i ravnoteži desorpcije. Kod niskog omjera hidrolize i/ili visokog stupnja kompleksiranja čestice ostaju pojedinačne ili oblikuju relativno male agregate uz stvaranje prozirnog i stabilnog sola (slika 19, reakcijski put 1). Kod višeg omjera hidrolize i nedostatka heteroliganada, primarne čestice srastanjem tvore nakupine makroskopskih dimenzija koje se prostiru kroz cijeli otopinu uz nastajanje gustog gela ili precipitata (slika 19, reakcijski put 2).^{134,136}



Slika 19. Shematski prikaz pretvorbe MTSAL čestica. Kod visokog stupnja kompleksiranja nastaje stabilan sol (reakcijski put 1). Niži stupanj kompleksiranja i viši omjer hidrolize rezultira srastanjem čestica i geliranjem (reakcijski put 2). Preuzeto iz literature.¹³⁶

2.4.1.5. Starenje i geliranje sola

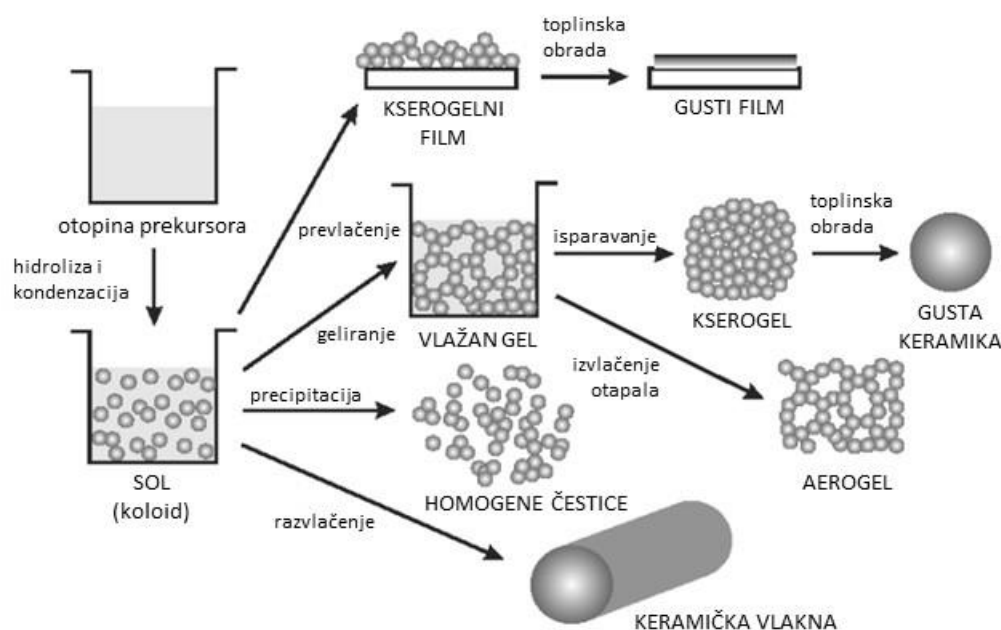
S gledišta priprave tankih filmova jedno od ključnih svojstava otopine sola je njegova stabilnost tijekom dužeg vremenskog razdoblja.¹⁰⁴ Faza starenja sola počinje odmah nakon miješanja prekursora i započinjanja reakcija hidrolize i kondenzacije. Kako se povezanost među česticama povećava, počinje se povećavati i viskoznost sola što na kraju dovodi do stvaranja gela koji nije pogodan za nanošenje u obliku filma.¹³⁸ Osim toga, starenjem sola nastaju porozniji filmovi što ima negativan učinak na njihova barijerna svojstva.^{139,140} Naime, stari solovi tijekom sušenja tvore čvršću strukturu gela i otporniji su na kapilarno stezanje pora u filmu.¹⁰⁴

Gel predstavlja netekuću makroskopsku mrežu međusobno povezanih čestica ili polimernih lanaca koja je u cijelom obujmu nabubrena tekućinom.^{105,141} Geliranje se pojednostavljeno može objasniti kao postupak umrežavanja kontinuiranim reakcijama hidrolize i kondenzacije u smjeru nastanka čvrste 3D polimerne mreže koja se proteže kroz cijeli sustav. U tzv. točki geliranja, koja se definira kao doseg reakcije, povezuju se dvije posljednje velike polimerne nakupine, što za posljedicu ima nagli porast viskoznosti i pojavu elastičnosti materijala. Upravo se promjena reoloških svojstava često koristi za određivanje vremena geliranja (t_{gel}) koje je vremenski interval od početka stvaranja mreže do točke geliranja.^{106,141} Što je vrijeme geliranja dulje sol se smatra stabilnijim. Vrijeme geliranja može se regulirati kontrolom parametara koji utječu na reakcije hidrolize i kondenzacije. Količina

vode ima značajan utjecaj na vrijeme geliranja.^{106,131,132} Za male udjele vode povećanjem množinskog omjera $H_2O/M(OR)_4$ skraćuje se vrijeme geliranja. Viazzi i sur.¹³² pokazali su da je povećanje omjera hidrolize ($H_2O/Zr(n-OPr)_4$) s 2,9 na 5,7 uzrokovalo značajno skraćenje t_{gel} s 30 na samo 3 dana, dok je uz omjer 13,9 geliranje bilo trenutno uz nastanak nehomogenog gela. Suprotno tome, kod većih udjela vode povećanjem omjera hidrolize vrijeme geliranja se produžava što se pripisuje utjecaju razrjeđenja.^{106,131} Na vrijeme geliranja također snažno utječu vrsta i koncentracija stabilizatora. Na primjeru sola cirkonijevog propoksida najstabilniji prozirni žuti sol s t_{gel} od 30 dana dobiven je uporabom acetilacetona kao stabilizatora. S druge strane, stabilizacija klorovodičnom i octenom kiselinom pod istim uvjetima (omjer hidrolize 2,7) rezultirala je bijelim solovima i vremenom geliranja kraćim od jedne minute.¹³² Ehrhart i sur.¹⁴² su iz $Zr(n-OPr)_4$ kao prekursora i octene kiseline kao stabilizatora, u velikom suvišku vode pripravili ZrO_2 sol stabilan nekoliko mjeseci. Povećanje koncentracije stabilizatora ima pozitivan učinak na vrijeme geliranja. Prema Changrong i sur.¹³¹ pri udjelu acetilacetona manjem od 0,24 mola po molu $Zr(n-OPr)_4$ vrijeme geliranja nije bilo duže od 60 minuta, a ekstremno produženje t_{gel} na 100 dana i više postignuto je uz omjer $acacH/Zr(n-OPr)_4 > 0,3$. Omjer 0,3 je značajno niži od ekvimolarnih vrijednosti koje se u literaturi navode kao potrebne za stabilizaciju metalnih alkoksida.^{125,143} Na kraju, previše acetilacetona ($acacH/Zr(n-OPr)_4 > 1,8$) potpuno zaustavlja reakciju hidrolize što uzrokuje nastajanje otopine, a ne sola.¹³¹ Na vrijeme geliranja može se utjecati i dodatkom kiseline. Ivanković i sur.¹⁴⁴ istražili su utjecaj dušične kiseline i acetilacetona na pripremu stabilnog sola cirkonijevog dioksida (ZrO_2) iz cirkonijevog butoksida kao prekursora. Pokazali su da se zbog katalitičkog djelovanja kiseline na reakcije hidrolize i kondenzacije, vrijeme geliranja skraćuje s povećanjem udjela kiseline u solu. Najveća stabilnost sola dobivena je u sustavima bez dodane kiseline. Također su potvrdili da povećanje koncentracije acetilacetona znatno produžava vrijeme geliranja, a sol stabilan dani postigli su pri omjeru $acacH/Zr(n-OBu)_4 \geq 0,7$. Drugi autori naglašavaju da nizak pH stabilizira sol jer je kondenzacija usporena elektrostatskim odbijanjem pozitivno nabijenih čestica.¹⁴⁵ Očigledno je da stabilnost solova, a time i njihova primjena za izradu tankih keramičkih filmova ovisi o međusobnom utjecaju svih prekursora čije je djelovanje moguće uskladiti pomnim odabirom početnih udjela.

2.4.2. Oblikovanje materijala pripravljenih sol-gel postupkom

Sol-gel tehnologija temeljena na procesima opisanim u prethodnim poglavljima pogodna je za pripravu anorganskih oksida i organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, filmova, membrana i drugih struktura koji se naknadnom toplinskom obradom mogu pretvoriti u keramičke materijale.¹⁰⁴ U ovom radu, u smislu stvaranja kompaktnog čvrstog materijala grijanjem pri temperaturi znatno nižoj od tališta, koristit će se jednakovrijedni izrazi toplinska obrada i sinteriranje. Priprava različitih oblika materijala primjenom sol-gel postupka prikazana je na slici 20.



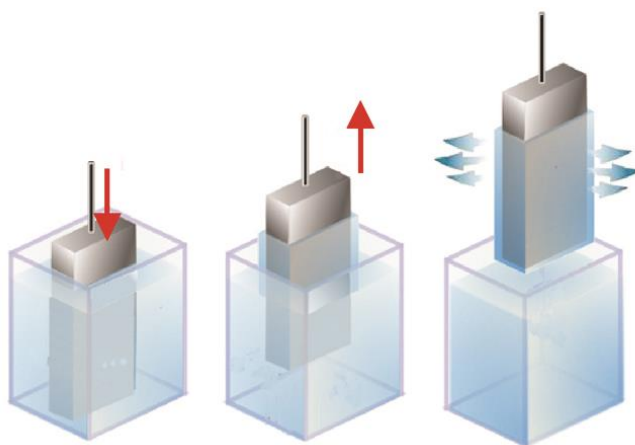
Slika 20. Shematski prikaz koraka sol-gel postupka za dobivanje proizvoda različitih morfologija. Preuzeto iz literature.¹⁴⁶

Masivni (engl. *bulk*) materijali, obično se pripremaju u samoj reakcijskoj posudi geliranjem sola, kojeg slijedi starenje i sušenje gela kako bi nastao npr. porozni suhi gel ili kserogel.¹³⁹ Nasuprot tome, da bi dobili proizvode u obliku filma tekući sol prije geliranja mora biti nanesen na podlogu. Najčešće tehnike nanošenja nanometarskih sol-gel filmova na podloge različitih vrsta, veličina i oblika su uranjanje (engl. *dip-coating*)^{147–150}, rotiranje (engl. *spin-coating*)^{151,152} i naštrcavanje (engl. *spray-coating*)¹¹¹. Osim navedenih, za izradu prevlaka i filmova rabe se i tehnike izlivanja, valjanja, tiskanja te kapilarnog i kemijskog prevlačenja.¹⁵³

2.4.2.1. Nanošenje filmova tehnikom uranjanja

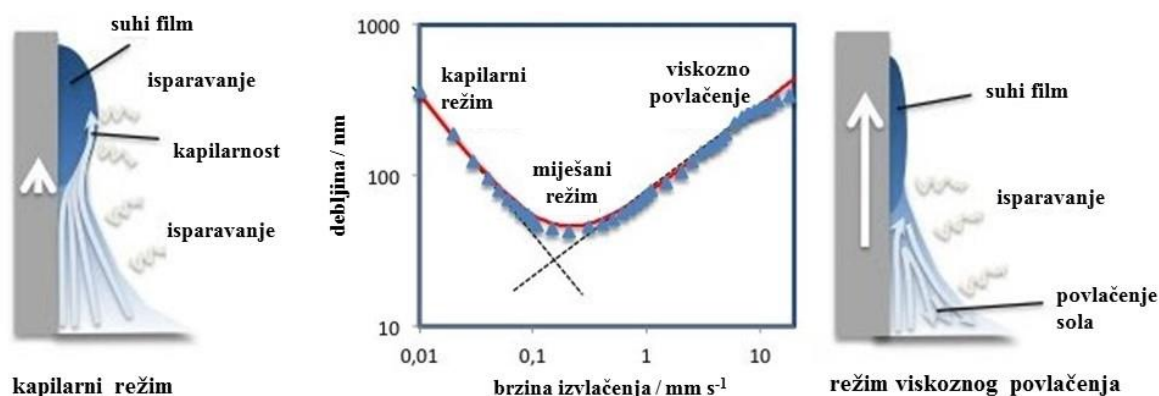
Priprava nanometarskih sol-gel filmova tehnikom uranjanja prilično je jednostavan proces ako se promatra sama tehnika nanošenja. Filmovi se ne moraju nanositi u posebnim uvjetima poput vakuumu ili visoke temperature, niti je pri tome potrebna skupa oprema. Klasičan postupak se u osnovi može podijeliti u tri koraka shematski prikazana na slici 21:

1. Uranjanje i kvašenje – tijekom kojeg se okomita podloga stalnom brzinom uranja u otopinu za oblaganje (sol), u kojoj ostaje određeno vrijeme kako bi se omogućilo potpuno vlaženje površine.
2. Izvlačenje i otjecanje – podloga se stalnom brzinom izvlači iz otopine pri čemu na površini, uslijed otjecanja viška tekućine, zaostaje tanak sloj sola.
3. Isparavanje – otapalo isparava iz vlažnog sloja i nastaje tanki film, što se može potaknuti sušenjem na povišenoj temperaturi.¹⁵⁴



Slika 21. Shematski prikaz tri koraka nanošenja sol-gel filma tehnikom uranjanja. Preuzeto iz literature.¹⁵⁵

Međutim, iza jednostavnog postupka kriju se složene kemijsko-fizikalne pojave koje utječu na potencijal ove tehnike. Jedna od najznačajnijih osobina tehnike uranjanja je izvrsna kontrola debljine nanesenog filma promjenom uvjeta nanošenja.¹⁵⁴ Uvjeti nanošenja mogu se mijenjati prilično jednostavno bilo promjenom parametara poput brzine izvlačenja filma (mjeri se u mm s^{-1} ili cm min^{-1}) ili svojstava samog sola poput viskoznosti, vrste otapala i udjela čvrste tvari u solu.^{156,157} Istraživanja provedena na sol-gel filmovima u vrlo širokom rasponu brzina izvlačenja ($0,01\text{--}20 \text{ mm s}^{-1}$) pokazala su postojanje tri režima nanošenja filma za različita područja brzina (slika 22, sredina).^{157,158}



Slika 22. Ovisnost debljine filma o brzini izvlačenja filma i mehanizmi stvaranja filma. Preuzeto iz literature.¹⁵⁸

Režim viskoznog povlačenja opisan je Landau-Levich modelom prema kojemu se debljina filma povećava s brzinom izvlačenja, a potvrđen je za brzine veće od 1 mm s^{-1} . Prema ovom modelu nanošenje filma upravljano je ravnotežom između adhezije sola na podlogu i povlačenjem sola s podloge pod utjecajem gravitacije i viskoznosti (slika 22, desno).¹⁵⁴ Kapilarni režim, kod kojega se debljina filma smanjuje s brzinom izvlačenja, opažen je pri nižim brzinama ($< 0,1 \text{ mm s}^{-1}$). Mehanizam nanošenja filma u kapilarnom režimu temelji se na kombinaciji kapilarnog strujanja sola i njegovog brzog isparavanja. Zbog male brzine izvlačenja isparavanje otapala je brže od pomicanja linije sušenja (trojna granica para-tekućina-čvrsta tvar), što zbog kapilarnosti vodi do kontinuiranog dopremanja sola na suhi film (slika 22, lijevo). Najtanji filmovi postignuti su pri srednjim brzinama izvlačenja ($0,2\text{--}0,8 \text{ mm s}^{-1}$) kod kojih je uočen uravnotežen utjecaj kapilarnosti, viskoznosti i isparavanja.^{157,158} Za sve brzine izvlačenja debljina filma, d , može se procijeniti u skladu s jednačicom koja predstavlja zbroj udjela kapilarnog i viskoznog režima nanošenja filma:

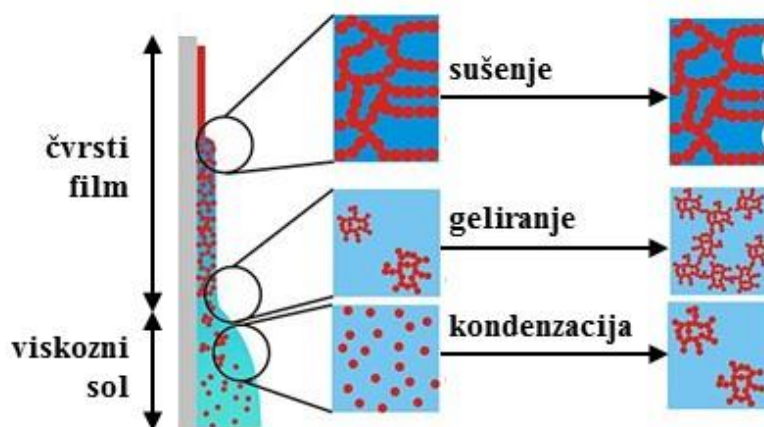
$$d = k_i \left(\frac{E}{Lv} + Dv^{2/3} \right) \quad (33)$$

gdje su k_i konstanta ovisna o sastavu sola, v brzina izvlačenja filma, E brzina isparavanja, L širina podloge, a D obuhvaća fizikalno-kemijska svojstva sola (površinsku napetost, viskoznost i gustoću).¹⁵⁸ U literaturi se za pripremu sol-gel filmova tehnikom uranjanja najčešće navode srednje brzine uranjanja u rasponu $\sim 0,1\text{--}2 \text{ mm s}^{-1}$ ($1\text{--}10 \text{ cm min}^{-1}$) čime su dobiveni filmovi debljine od 5 do 150 nm.^{96,97,114,150,159,160} U cijelom istraženom rasponu brzina izvlačenja daljnje stanjivanje filma može se postići razrjeđenjem početne otopine sola, što je iskorišteno za pripremu vrlo tankih nanostrukturnih slojeva ZrO_2 , TiO_2 i Al_2O_3 debljine ispod 15 nm.¹⁶¹ Iz slike 22 je jasno vidljivo da tehnika uranjanja pri velikim i vrlo malim brzinama izvlačenja

omogućava pripravu monoslojeva debljine i nekoliko stotina nanometara, što iz perspektive njihove barijerne uloge u zaštiti od korozije ima pozitivan učinak. Međutim, povećanje debljine anorganskih oksidnih filmova vrlo često je ograničeno njihovim pucanjem uslijed naprezanja uzrokovanih zgušnjavanjem filma tijekom toplinske obrade.^{157,162} Deblji filmovi se ipak mogu postići višekratnim postupcima uranjanja i toplinske obrade, što je još jedna od prednosti cjelokupnog sol-gel postupka.¹⁶⁰ Utvrđeno je da su deblji višeslojni sol-gel filmovi cirkonijskog dioksida učinkovitiji u zaštiti od korozije i oksidacije od filmova s jednim slojem.^{96,114,115}

2.4.3. Sušenje i toplinska obrada sol-gel filmova

Da bi se sol-gel postupkom dobile oksidne keramike željenih svojstava početni sol mora proći kroz faze hidrolize, kondenzacije, geliranja, starenja, sušenja i toplinske obrade.¹⁶³ Dok su kod pripreve masivnih "bulk" keramičkih materijala ove faze većinom vremenski odvojene i mogu trajati tjednima, kod sol-gel filmova dobivenih tehnikom uranjanja kondenzacija, geliranje i sušenje gela isparavanjem odvijaju se gotovo trenutno i istovremeno (slika 23).¹⁶⁴



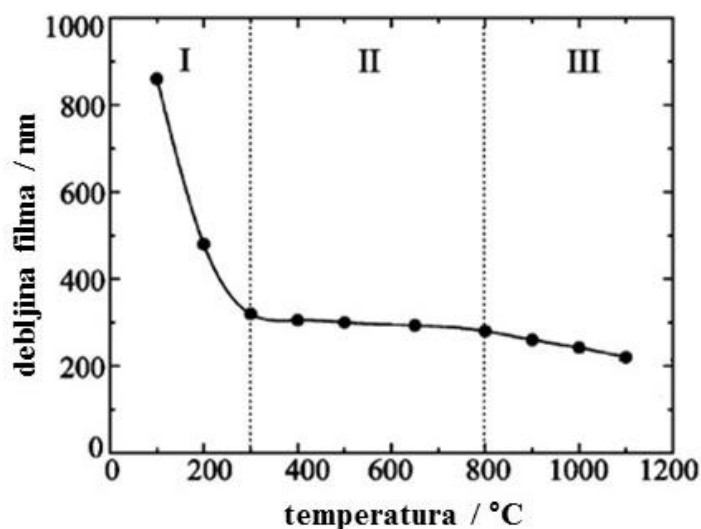
Slika 23. Shematski prikaz razvoja sol-gel filma dobivenog postupkom uranjanja. Preuzeto iz literature.¹⁶⁵

Konkurentni procesi isparavanja otapala (što film čini kompaktnim) i kondenzacije (koja očvršćuje film i povećava njegovu otpornost na zbijanje) u fazi sušenja i toplinske obrade čine strukturu svježeg filma "popustljivom" omogućavajući njezino urušavanje uz nastajanje neporoznih filmova.^{163,164} Kod pripreve monolitnih filmova prijelaz iz vlažnog u suhi gel, osim smanjenja poroznosti i zgušnjavanja filma, izaziva i pucanje nanesenih filmova. U procesu

sušenja pod atmosferskim uvjetima, grijanjem sloja vlažnog gela obično na oko 100 °C, omogućeno je isparavanje vode, alkohola i drugih hlapivih komponenti fizički vezanih u polimernoj mreži kserogela.¹⁶⁶ Tijekom sušenja tekućina se uklanja isparavanjem s površine pora gela. Volumen gela smanjuje se za volumen uklonjene tekućine, a struktura gela postaje čvršća jer skupljanjem pora dolazi do približavanja funkcionalnih skupina i dodatnog umrežavanja. Kada mreža gela postane dovoljno čvrsta da se opire daljnjem skupljanju, isparavanjem se meniskus tekućine povlači u dubinu pora. Zbog različitog udjela otapala u porama gela, uzrokovanog bržim pražnjenjem većih pora, kapilarni tlak iz užih pora izaziva naprezanja koja u konačnici dovode do stvaranja pukotina u strukturi filma.^{106,163} Kod sol-gel filmova koji dobro prijanjaju uz podlogu, smanjenje volumena i povećanje gustoće filma za posljedicu ima stanjivanje filma što u filmu izaziva vlačna naprezanja paralelna s podlogom.¹⁵⁴ Unatoč naprezanjima opaženo je da se pucanje filma ne događa sve dok debljina filma ne dostigne određenu kritičnu vrijednost, d_{krit} . Prema Scherreru¹⁶³ d_{krit} je obično u rasponu 0,5–1 µm, iako se za različite uvjete i materijale u literaturi navode i niže vrijednosti.^{162,167–169} Kod filmova debljine veće od kritične, širina pukotina je oko 10 puta veća od debljine filma.¹⁷⁰ Ako su adhezivne sile između filma i podloge slabije od kohezivnih sila u filmu, stvaranje pukotina može pratiti i delaminacija odnosno djelomično odvajanje filma od podloge čime se drastično smanjuju njegova zaštitna svojstva.^{108,171} Deformacije i pucanje gela mogu se nadzirati smanjenjem površinske napetosti tekućine u porama dodavanjem površinski aktivnih tvari, sušenjem u superkritičnim uvjetima uz nastajanje aerogela ili pripravom gela jednolike veličine pora kontrolom brzina hidrolize i kondenzacije.^{106,166,172}

Učinkovitost zaštite od korozije sol-gel filmova jako ovisi o uvjetima toplinske obrade tijekom koje se odvijaju promjene u samom filmu ali i interakcije između filma i podloge. Toplinska obrada provodi se kako bi se nanoseni film sušenjem na nižoj temperaturi preveo u porozni sloj oksida, dok je za dobivanje gušće strukture i smanjenje poroznosti potrebno dodatno zagrijavanje na povišenoj temperaturi.⁹⁷ Tijekom toplinske obrade na višoj temperaturi također dolazi do uklanjanja organskih skupina zaostalih iz postupka pripreme sola, kao i do kristalizacije i faznih prijelaza koji vode stvaranju funkcionalnih oksidnih filmova.¹⁵⁴ Temperatura toplinske obrade sol-gel filma ovisi o njegovom sastavu kao i vrsti podloge, a obično je u rasponu 300–800 °C, što je znatno niže od temperatura potrebnih za dobivanje keramičkih materijala konvencionalnim postupcima.^{96,111,144,149,168} Kao i kod faze sušenja, grijanje na povišenim temperaturama uzrokuje dodatno stanjivanje filma. Nouri i sur.⁹⁷ su različitim mjernim tehnikama pokazali da stanjivanje ZrO₂ filmova nije linearno s povećanjem

temperature, a najjače je izraženo oko 400 °C. Díaz-Parralejo sa sur.¹⁷³ proveo je sustavno istraživanje zgušnjavanja i razvoja poroznosti sol-gel ZrO₂ filmova nakon grijanja na zraku u širokom temperaturnom rasponu $100\text{ °C} \leq t \leq 1100\text{ °C}$. Identificirali su tri područja zgušnjavanja izražena kroz debljinu filma (slika 24).



Slika 24. Ovisnost debljine filma o temperaturi toplinske obrade ZrO₂ filmova stabiliziranih itrijevim oksidom (Y₂O₃). Na grafu su naznačena tri područja različite ovisnosti. Debljina od 220 nm (pri 1100 °C) odgovara potpuno zgusnutom filmu. Preuzeto iz literature.¹⁷³

Najizraženije stanjivanje filma događa se između 100 i 300 °C (područje I) kada se gustoća filma brzo povećava zbog uklanjanja vode i organskih spojeva zaostalih iz sol-gel postupka. Film u ovoj fazi ima amorfnu i vrlo poroznu strukturu. Naprotiv, između 300 i 800 °C (područje II) nakon početka kristalizacije (300–400 °C), pokretljivost atoma je bitno smanjena, a time je smanjen i utjecaj temperature na zgušnjavanje filma. Naposljetku, ponovno izraženije smanjenje debljine opaženo je pri $t > 800\text{ °C}$ (područje III), kada se mehanizam zgušnjavanja i smanjena poroznosti odvija kroz značajan rast zrna (sa 40 nm pri 800 °C na 200 nm pri 1100 °C). Slična ovisnost potvrđena je i za sol-gel filmove titanijevog dioksida koji su u temperaturnom rasponu 100–400 °C stanjeni za više od 300 nm.¹⁶⁰ Isti autori uočili su da je stanjivanje bilo jače kod debljih filmova. Kozuka¹⁷⁴ upravo raspon temperatura toplinske obrade od 100–400 °C navodi kao kritičan za nastanak makroskopskih pukotina (vidljivih i golim okom) te da su deblji filmovi skloniji pucanju na nižim temperaturama. Na primjeru sol-gel filmova SiO₂ i TiO₂ zaključio je da je nastajanje pukotina vjerojatnije kod sporijeg

postepenog zagrijavanja nego ako se film stavi u prethodno ugrijanu peć. Naime, niža brzina zagrijavanja ostavlja više vremena za nastavak reakcija kondenzacije, što dovodi do većeg stupnja zgušnjavanja i stanjivanja filma, ali i do većih naprezanja u ravnini filma. Naprezanja uzrokovana zgušnjavanjem filma dominiraju u fazi zagrijavanja i izotermnog grijanja, dok se u fazi hlađenja pucanje filma tumači naprezanjima uzrokovanim različitim koeficijentima toplinske rastezljivosti filma i podloge.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je sol-gel vrlo prilagodljiv postupak kod kojega se promjenom brojnih procesnih parametara od izbora početnog materijala do režima toplinske obrade mogu mijenjati svojstva dobivenog materijala. Kod pripreme nanostrukturnih keramičkih filmova sa ciljem zaštite od korozije poseban izazov je optimirati postupak na način da se postigne kompromis između strukturnih svojstava filma (debljine, gustoće, poroznosti) i njegove otpornosti na pucanje.

2.5. Sol-gel filmovi cirkonijevog dioksida u zaštiti od korozije

2.5.1. Svojstva filmova cirkonijevog dioksida

Keramički filmovi cirkonijevog dioksida (ZrO_2) i njegovih stabiliziranih inačica posjeduju brojna i izvrsna fizikalno-kemijska i mehanička svojstva, što ih čini važnim tehnološkim materijalom. Filmovi cirkonijevog dioksida imaju veliki indeks loma svjetlosti, visoku dielektričnu konstantu, širok energijski procijep te visoko talište i u tom smislu primjenjuju se u području optičkih uređaja, kao nosači katalizatora, senzori kisika, visokotemperaturni gorivi članci i poluvodiči.^{175–179} Biokompatibilnost keramika cirkonijevog dioksida osigurala je njihovu raznovrsnu primjenu u medicinske i stomatološke svrhe.¹⁸⁰ Nadalje, zbog dobre kemijske postojanosti, velike čvrstoće i niske toplinske vodljivosti ($0,05 \text{ cal cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1}$) koja je za red veličine niža od većine metala, ZrO_2 filmovi koriste se i kao toplinske barijere.^{160,181} Veoma važno svojstvo ovog oksida je koeficijent toplinskog rastezanja ($10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) koji je vrlo sličan onome nehrđajućih čelika (od 10×10^{-6} do $20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Time je smanjena toplinska neusklađenost između filma i metalne podloge što može ublažiti stvaranje pukotina tijekom sušenja i uporabe na visokoj temperaturi.¹⁸² Također, za razliku od mnogih keramika s visokim koeficijentom toplinskog rastezanja, stabilizirani tetragonski ZrO_2 ima dobra mehanička svojstva zbog mogućeg pokretanja mehanizma transformacijskog očvrnuća.¹⁸³ Navedena svojstva čine nanostrukturne filmove ZrO_2 idealnim i za zaštitu od korozije i trošenja, što

potvrđuje i porast broja istraživanja usmjerenih na poboljšanje površinske zaštite metalnih materijala o čemu će više biti rečeno u narednim poglavljima.

2.5.2. Kristalne strukture cirkonijevog dioksida

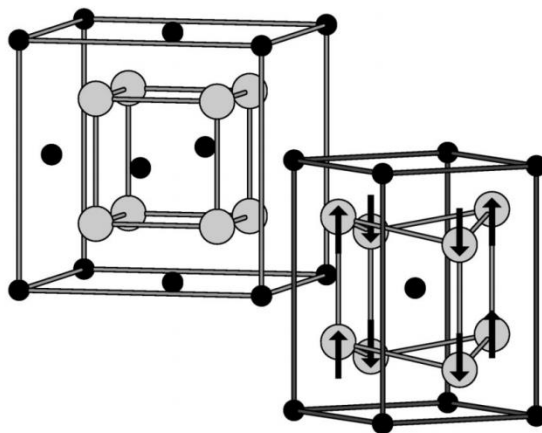
Svojstva cirkonijevog dioksida u velikoj mjeri uvjetovana su njegovom kristalnom strukturom. Čisti ZrO_2 je polimorf koji pri atmosferskom tlaku zagrijavanjem od sobne temperature do tališta prolazi kroz dva reverzibilna fazna prijelaza: iz monoklinske ($m\text{-ZrO}_2$) u tetragonsku ($t\text{-ZrO}_2$) kristalnu modifikaciju te iz tetragonske u kubičnu ($c\text{-ZrO}_2$).^{184,185} Osnovni kristalografski podaci sve tri kristalne faze ZrO_2 sažeti su u tablici 3.

Tablica 3. Parametri rešetke kristalnih faza cirkonijevog dioksida s naznačenim temperaturnim rasponima stabilnosti pojedine faze. Za razliku od monoklinske faze, u kubičnoj i tetragonskoj fazi atomi kisika O1 i O2 su ekvivalentni. Preuzeto iz literature.^{177,186}

Faza	Prostorna grupa	$t / ^\circ\text{C}$	Koordinacijski broj			Parametri rešetke			
			Zr	O1	O2	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$
kubična	$Fm3m$	2370 – 2710	8	4	4	5,092	5,092	5,092	90
tetragonska	$P4_2/nmc$	1170 – 2370	8	4	4	3,642	3,642	5,275	90
monoklinska	$P2_1/c$	< 1170	7	3	4	5,158	5,230	5,340	99,56

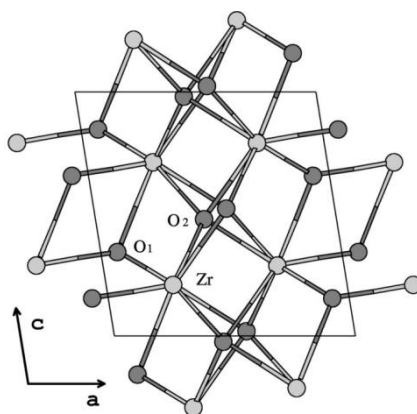
Pri vrlo visokim temperaturama, višim od $2370\text{ }^\circ\text{C}$ pa sve do tališta na $2710\text{ }^\circ\text{C}$, cirkonijev dioksid ima kubičnu strukturu fluorita (CaF_2) i kristalizira u prostornoj grupi $Fm3m$.¹⁷⁷ Struktura $c\text{-ZrO}_2$ može se opisati kao kubična plošno centrirana rešetka Zr^{4+} -kationa, dok O^{2-} -anioni zauzimaju tetraedarske praznine povezane s FCC rešetkom (slika 25). Pri tome je atom cirkonija koordiniran sa osam jednako udaljenih atoma kisika, dok je koordinacijski broj kisika četiri.¹⁸⁷ Tetragonska faza, opažena u rasponu temperatura od $2370\text{--}1170\text{ }^\circ\text{C}$, pripada prostornoj grupi $P4_2/nmc$ pri čemu je koordinacijski broj cirkonija osam.¹⁷⁷ Struktura $t\text{-ZrO}_2$ može se promatrati kao iskrivljena kubična struktura dobivena pomicanjem nasuprotnih parova kisikovih atoma duž osi z. Učinak je da se četiri atoma kisika primiču susjednom atomu cirkonija za vrijednost Δz , dok se preostala četiri kisika odmiču od njega za isti Δz , kako je prikazano na slici 25. Na taj način se osam susjednih kisikovih atoma oko svakog atoma Zr razdvaja i tvore dva djelomično isprepletena tetraedra koji prodiru jedan u drugi. Pomicanje

kisikovih atoma uzrokuje promjenu omjera parametara jedinične ćelije a/c te distorziju kubične strukture.¹⁸⁸



Slika 25. Geometrija kubične (lijevo) i tetragonske (desno) faze cirkonijskog dioksida. Crni kružići označavaju atome cirkonija, a sivi atome kisika. Strukturna nestabilnost kisikove podrešetke duž osi z u odnosu na kubičnu strukturu naglašena je strelicama dužine Δz . Preuzeto iz literature.¹⁸⁹

Pri temperaturama nižim od $\sim 1170^\circ\text{C}$ pa sve do sobne cirkonijski dioksid kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ monoklinskog sustava (slika 26).^{177,187} U strukturi $m\text{-ZrO}_2$ atomi kisika zauzimaju dva neekvivalentna položaja pri čemu atomi tipa O_1 tvore tri $O_1\text{--Zr}$ veze u gotovo planarnoj konfiguraciji, dok atomi tipa O_2 ostvaruju četiri $O_2\text{--Zr}$ veze i čine iskrivljeni tetraedar. Za razliku od kisikovih atoma, svi Zr atomi su ekvivalentni i imaju koordinacijski broj sedam.¹⁸⁸



Slika 26. Struktura kristalne rešetke monoklinskog cirkonijskog dioksida s naznačenom jediničnom ćelijom. Svjetliji kružići označavaju atome cirkonija, a tamniji atome kisika. Preuzeto iz literature.¹⁸⁸

Temperature, točnije rasponi temperatura pri kojima dolazi do faznih prijelaza u čistom ZrO_2 različito se navode u literaturi. Razlike se pripisuju prisutnosti malih količina nečistoća koje utječu na vrijednosti temperatura ali i korištenim mjernim tehnikama.¹⁹⁰ Tako se za prijelaz $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ navode rasponi temperatura 1127–1497 °C¹⁹¹, 1137–1297 °C¹⁹² te 1187–1207 °C¹⁹³. Međutim, tijekom hlađenja čistog ZrO_2 prijelaz iz tetragonske u monoklinsku fazu odvija se na značajno nižim temperaturama što predstavlja veliku toplinsku histerezu od 150 pa do čak 375 °C.^{191–193} Prijelaz $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ odvija se na sličan način kao martenzitna pretvorba u metalima. Prijelaz se odvija uz porast volumena 3–5%, što rezultira značajnim naprežanjima u materijalu koja se mogu ukloniti jedino nastajanjem pukotina. Stoga je, zbog spontanog pucanja keramičkih materijala koji prolaze cikluse grijanja i hlađenja, ograničena praktična primjena proizvoda od čistog ZrO_2 .^{194,195} Istovremeno ovaj fazni prijelaz ima mogućnost zaustavljanja širenja pukotine mehanizmom poznatim kao transformacijsko očvrnuće. Opaženo je da se metastabilni tetragonski precipitati, ravnomjerno raspoređeni u kubičnoj matrici, mogu tijekom nastanka pukotine pretvoriti u monoklinsku fazu. Popratno povećanje volumena kristala izaziva tlačno naprežanje koje se opire daljnjem širenju pukotine.¹⁸³

2.5.3. Stabilizacija visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2 na sobnoj temperaturi

Problem pretvorbe kristalnih struktura može se izbjeći stabilizacijom visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2 na sobnoj temperaturi. Stabilizacija u prvom redu znači snižavanje temperature faznih prijelaza. Koncept stabilizacije tetragonskog i kubičnog cirkonijevog dioksida na sobnoj temperaturi temelji se na saznanjima o pojavi i stabilnosti tih polimorfa pri visokim temperaturama, pri čemu je stvaranje točkastih defekata u obliku praznina ($V_{\text{O}}^{\bullet}$) u rešetki kisikovih iona općeprihvaćen pristup.¹⁹⁵ U monoklinskom ZrO_2 , kationi Zr^{4+} imaju koordinacijski broj 7 koji je favoriziran jakom kovalentnom prirodom Zr-O veze, pa je jedino $m\text{-ZrO}_2$ termodinamički stabilan na sobnoj temperaturi. Povišenjem temperature u strukturi kisikove podrešetke nastaju praznine koje stabiliziraju visokotemperaturne polimorfe na način da smanjuju prosječan koordinacijski broj Zr^{4+} -kationa s 8 (kakav je u savršenoj fluoritnoj strukturi) na nižu vrijednost koja je bliža stabilnoj sedmerostrukoj koordinaciji i iznosi oko 7,5.¹⁹⁶ Budući se koncentracija $V_{\text{O}}^{\bullet}$ u strukturi čistog ZrO_2 povećava s temperaturom, očito je za stabilizaciju $t\text{-ZrO}_2$ potrebna niža koncentracija praznina nego za stabilizaciju kubične faze. Mommer i sur.¹⁹⁷ pokazali su da se u vakuumu prijelaz $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow c\text{-ZrO}_2$ može postići pri nižim temperaturama, što je pripisano olakšanom stvaranju praznina kisikovih iona

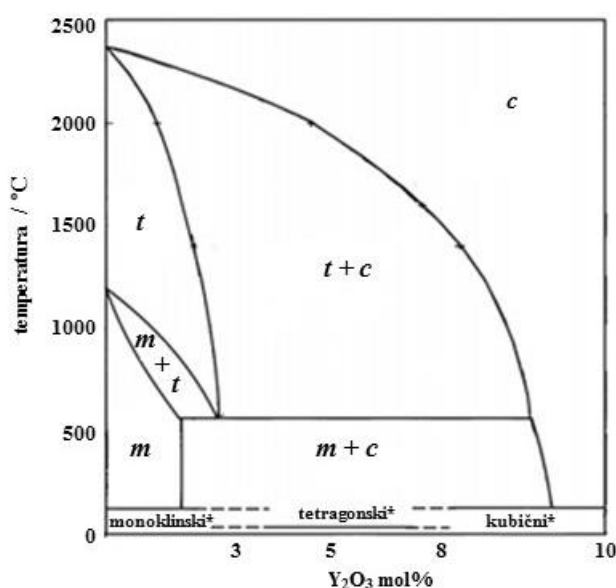
u atmosferi siromašnoj kisikom. Stabilizacija ovim metodama je privremena i traje samo dok traju posebni uvjeti. Za stabilizaciju nanostrukturnih t -ZrO₂ i c -ZrO₂ na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku predloženo je više modela¹⁹⁸, a neki od njih bit će posebno opisani.

2.5.3.1. Utjecaj dodatka itrijevog oksida

Metastabilni tetragonski (t^*) i kubični (c^*) polimorfi (*označava metastabilnost) cirkonijevog dioksida mogu se stabilizirati na sobnoj temperaturi stvaranjem čvrstih otopina s oksidima metala niže valencije od cirkonija kao što su CaO, MgO, Y₂O₃, Fe₂O₃, Ga₂O₃ itd.^{196,198} Kationi dodane primjese (dopanda) ugrađuju se u kristalnu rešetku ZrO₂ na način da zamjenjuju Zr⁴⁺-ione na njihovim položajima u kationskoj rešetki. Uvođenjem kationa niže valencije u strukturu ZrO₂ nastaje višak negativnog naboja koji se neutralizira stvaranjem kisikovih praznina.¹⁹⁶ Tako kod stabilizacije itrijevim oksidom (Y₂O₃) dva Y³⁺-iona zamjenjuju dva Zr⁴⁺-iona i tvore jednu kisikovu prazninu (V_{O}). Kod izbora dopanda osim na valenciju kationa potrebno je obratiti pozornost i na njegov ionski radijus. Li i sur.¹⁹⁶ pokazali su da kationi s većim (Y³⁺ i Gd³⁺) i manjim (Fe³⁺ i Ga³⁺) ionskim radijusom u odnosu na Zr⁴⁺ (0,84 Å) jednako učinkovito stvaraju kisikove praznine. Međutim, samo veći kationi mogu jednako vrijedno stabilizirati i tetragonsku i kubičnu strukturu, dok je kod kationa manjeg ionskog radijusa opažena stabilizacija samo t^* -ZrO₂. Naime, veći kationi poput Y³⁺, zbog povoljnijeg omjera ionskih radijusa ($R_{\text{Y}^{3+}}/R_{\text{O}^{2-}} = 0,83$) u odnosu na Zr⁴⁺ ($R_{\text{Zr}^{4+}}/R_{\text{O}^{2-}} = 0,63$), i u c^* i u t^* tipu rešetke imaju koordinacijski broj 8 (kao u savršenoj fluoritnoj strukturi) i na ta način "ostavljaju" kisikovu prazninu uz Zr⁴⁺-ion. Tezu da je itrijev ion u prosjeku sljedeći najbliži susjed (SNS) stvorenoj praznini potvrdila su i novija istraživanja.¹⁹⁹ Prisutnost kisikovih praznina, zajedno s Y³⁺ u SNS položaju, smanjuje prosječni koordinacijski broj cirkonijevih atoma sa 8, kao što je to u kubičnoj strukturi, na vrijednost bližu 7, što je slično monoklinskoj fazi. S druge strane, manji trovalentni kationi dopanda imaju oktaedarsku koordinaciju i konkurencija su Zr⁴⁺-ionima u stvaranju para s V_{O} . Posljedica je, da bez obzira na dodanu koncentraciju, dopandi s ionskim radijusom kationa manjim od Zr⁴⁺ ne mogu osigurati dovoljno visoku koncentraciju V_{O} za stabilizaciju kubične strukture ZrO₂.¹⁹⁶ Iz prethodno opisanih razloga, kao i velikog raspona topljivosti Y³⁺-iona u ZrO₂¹⁸⁵, njegove kubične strukture bliske fluoritnoj²⁰⁰ te niske cijene, itrijev oksid (Y₂O₃) je najčešće korišten dopand za stabilizaciju nanostrukturnih ZrO₂ filmova.

Struktura itrijevim oksidom stabiliziranog cirkonijevog dioksida (YSZ) na sobnoj temperaturi ovisi o koncentraciji dodanog dopanda.²⁰¹ Prema literaturnim podacima i faznom dijagramu na slici 27, m^* -ZrO₂ ograničen je na relativno usko područje ≤ 3 mol% Y₂O₃.

Tetragonska faza koja se zadržava na sobnoj temperaturi postiže se u rasponu $\sim 3\text{--}8\text{ mol\%}$ Y_2O_3 i može se klasificirati kao tetragonski polikristalni cirkonijev dioksid (TZP, engl. *Tetragonal Zirconia Polycrystal*) ili djelomično stabiliziran cirkonijev dioksid (PSZ, engl. *Partially Stabilised Zirconia*).²⁰² Kristalizacija TZP ostvaruje se već oko $3\text{ mol\%}$ Y_2O_3 , a struktura mu se sastoji od zrna koja pokazuju gotovo isključivo tetragonsku simetriju. Djelomično stabiliziran cirkonijev dioksid dobije se kada količina dopanda nije dovoljno velika da osigura potpunu stabilizaciju kubične faze, što u slučaju Y_2O_3 odgovara rasponu $\sim 5\text{--}8\text{ mol\%}$. Takvu keramiku čini kubična matrica s tetragonskim ili monoklinskim precipitatima. Na kraju, potpuno stabiliziran cirkonijev dioksid (FSZ, engl. *Fully Stabilized Zirconia*) u potpunosti se sastoji od kubične faze i dobije se dodatkom stabilizatora s udjelom većim od $8\text{ mol\%}$.^{203,204}



Slika 27. Fazni dijagram $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ sustava. Oznake m , t , c odnose se na monoklinsku, tetragonsku i kubičnu fazu, * označava metastabilne faze. Preuzeto iz literature.²⁰¹

U literaturi postoje neslaganja o tome kolika je koncentracija Y_2O_3 zaista potrebna za potpunu stabilizaciju kubičnog sustava. Tako je objavljeno da je FSZ postignut kod koncentracije Y_2O_3 iznad $8\text{ mol\%}$ ²⁰³, pri $8,5\text{ mol\%}$ ²⁰⁵, $9\text{ mol\%}$ ^{204,206} i između 9 i $10\text{ mol\%}$ ²⁰⁷. Ove nedosljednosti najčešće se pripisuju tehnikama korištenim za istraživanje faznog sastava nanokristalnog YSZ. Određivanje kubične i tetragonske strukture YSZ, temeljeno isključivo na difrakciji rentgenskih zraka (XRD) može biti pogrešno zbog njihove velike strukturne sličnosti. Tetragonski i kubični polimorf mogu se razlikovati po karakterističnom cijepanju difrakcijskih linija ($X\ 0\ 0$) i ($0\ 0\ X$) pri $2\theta \sim 35^\circ$ i $72\text{--}75^\circ$ kod tetragonske strukture, dok se kod kubične

strukture na tim položajima nalazi samo jedan difrakcijski maksimum. Međutim, mali kristaliti, naprezanja i defekti u kristalnoj rešetki uzrokuju značajno širenje difrakcijskih maksimuma što sprječava nedvosmisleno razlikovanje $t\text{-ZrO}_2$ i $c\text{-ZrO}_2$.^{208,209} Stoga je, u odnosu na XRD, za identifikaciju kristalnih faza kod nanostrukturnog ZrO_2 prikladnije primijeniti druge instrumentne tehnike poput Ramanove spektroskopije.^{210,211}

Odlična svojstva čistog cirkonijevog dioksida preslikana su, a neka i dodatno poboljšana u njegovom itrijevom oksidom stabiliziranom obliku. Postupak stabilizacije, koji zbog nastanka točkastih defekata u strukturi kristala omogućava poboljšanje mehaničkih svojstava, istovremeno stvara i materijal izvrsne ionske vodljivosti. Zahvaljujući visokoj koncentraciji kisikovih praznina koje se lako mogu postići u stabiliziranom ZrO_2 s udjelom Y_2O_3 iznad 8 mol%, ovaj materijal u širokom temperaturnom području (500–1000 °C) ima veliku ionsku vodljivost.¹⁸⁵

2.5.3.2. Utjecaj veličine čestica

Drugi pristup stabilizaciji visokotemperaturnog tetragonskog polimorfa cirkonijevog dioksida na sobnoj temperaturi zasniva se na pripravi nanokristalnog ZrO_2 veličine kristalita manje od kritične vrijednosti.^{212–214} Ovisno o načinu pripreme i tehnici određivanja, u literaturi se kritične vrijednosti kod čistog ZrO_2 navode u rasponu od 3 do 30 nm.²¹⁵ Kod uzajamnog djelovanja veličine kristalita i dodatka Y_2O_3 kao stabilizatora tetragonske faze kritične vrijednosti mogu biti i veće, a Suresh i sur.²¹⁶ ovisno o udjelu dopand navode raspon od 41 do 94 nm. Otkad je Garvie²¹⁷ otkrio ovaj fenomen velik broj istraživanja bio je usmjeren na stabilizaciju cirkonijevog dioksida nanočesticama^{212,214,218–220}. Unatoč tome, mehanizam stabilizacije nije u potpunosti razjašnjen. Neka od najčešćih predloženih objašnjenja su razlika u površinskoj energiji između polimorfa, utjecaj anionskih nečistoća, naprezanja kristalne rešetke, strukturna sličnost između amornog prekursora i tetragonskog ZrO_2 te utjecaj defekata u kristalu.¹⁹⁵ S druge strane, uglavnom je prihvaćeno da nanokristalni $t^*\text{-ZrO}_2$ nije samo kinetički nego i termodinamički stabilniji od monoklinskog oblika, dokle god je spriječeno okrupnjavanje zrna.²¹² Kako je sažeto u radu Shuklea i Seala¹⁹⁵ velik broj autora za stabilizaciju nanokristalnog $t^*\text{-ZrO}_2$ smatra odgovornim upravo nastajanje kisikovih praznina uz različite mehanizme njihovog nastanka.

2.5.3.3. Utjecaj toplinske obrade na fazne prijelaze metastabilnog ZrO_2

Kristalizacija nanostrukturnog ZrO_2 pripremljenog sol-gel postupkom uvijek se odvija preko amorfne faze. Nanokristalni produkti razvijaju se iz amorfne faze nakon isparavanja otapala na nižim temperaturama (400–500 °C), a kao dominantni polimorf najčešće sadrže metastabilni t^* - ZrO_2 ^{97,142,195,221,222} ili c^* - ZrO_2 ^{171,206,223,224} kada koncentracija Y_2O_3 kao stabilizatora iznosi 8 mol% ili više. Za ovaj fazni prijelaz općenito je prihvaćeno da je lokalna koordinacija i uređenje kratkog dosega u amorfnoj fazi sličnije tetragonskom nego monoklinskom polimorfu.^{219,225} Keramidas i White²²⁶ su temeljem rezultata transmisivne elektronske mikroskopije (TEM), Ramanove spektroskopije i XRD analize zaključili da je suhi amorfni ZrO_2 sačinjen od sitnih precipitata tetragonskih nanokristalita (1,5–3,0 nm) koji djeluju kao jezgre za kristalizaciju tetragonske faze. Toplinska energija uzrokuje rast faznih precipitata u amorfnoj fazi na način da veći kristaliti rastu na račun manjih, što odgovara mehanizmu klasičnog Ostwaldovog dozrijevanja.²²⁷ Međutim, strukturnom analizom je uočeno da zagrijavanje na višim temperaturama osim rasta kristalita izaziva i drugi fazni prijelaz iz metastabilnog tetragonskog u monoklinski ZrO_2 . Kod ZrO_2 stabiliziranog samo veličinom nanokristalita ovaj prijelaz primijećen je već na temperaturama oko 600 °C^{97,142,221,222}, dok su kod YSZ tetragonska ili kubična faza najčešće stabilne i iznad 1000 °C^{223,224,228}. Kuo i sur.²⁰³ istražili su utjecaj različitih koncentracija Y_2O_3 (3, 5, 8 i 10 mol%) i temperatura na fazne prijelaze cirkonijevog dioksida. Temeljem rezultata diferencijalne toplinske analize (DTA), termogravimetrijske analize (TGA) te difrakcije rentgenskih zraka izveli su niz zaključaka od kojih su najvažniji: pri srednjim temperaturama (500–700 °C) u uzorcima sa sadržajem 3 i 5 mol% Y_2O_3 prisutne su istovremeno tetragonska i monoklinska faza, dok udjeli Y_2O_3 veći od 8 mol% rezultiraju samo kubičnim YSZ; udio tetragonske faze povećava se s udjelom dopanda, a smanjuje se s povećanjem temperature; povećanjem količine Y_2O_3 egzotermni maksimum u DTA krivuljama pomiče se prema višim temperaturama što znači da veći udio dopanda odgađa prijelaz iz amorfne u kristalnu fazu.

Fazni prijelaz $t \rightarrow t+m \rightarrow m$ događa se kada veličina kristalita cirkonijevog dioksida dostigne ili nadmaši kritičnu vrijednost potrebnu za termodinamičku stabilizaciju tetragonske strukture. Valjanost samo termodinamičkog objašnjenja je upitna budući je istraživanjima uočeno da t^* - ZrO_2 može biti stabilan i kad su veličine kristalita veće od kritične vrijednosti.²¹⁶ Stoga se u obzir moraju uzeti i promjene i svih drugih čimbenika koji doprinose stabilizaciji t^* - ZrO_2 kao što su razlika u površinskoj energiji između polimorfa, naprezanja na granici zrna, adsorpcija aniona i kationa te prisutnost defekata u kristalnoj rešetki.^{195,229} S obzirom da je za

dobivanje gustih i neporoznih sol-gel filmova ZrO_2 pogodnija viša temperatura za očekivati je da će se tijekom toplinske obrade povećati i prosječna veličina kristalita. Budući da mnoge osobine nanostrukturnih ZrO_2 filmova ovise o velikoj gustoći ali i maloj veličini kristalita, mogućnost nadziranja ovih procesa je od velike važnosti.

2.5.4. Dosezi istraživanja primjene sol-gel ZrO_2 filmova u zaštiti od korozije

U ovom poglavlju dan je pregled najvažnijih istraživanja u području zaštite nehrđajućega čelika od korozije primjenom sol-gel filmova, s naglaskom na nanostrukturne filmove cirkonijevog dioksida. Važno je napomenuti da stroga usporedba prikazanih rezultata nije moguća budući se radi o raznovrsnim filmovima i prevlakama pripremljenim iz različitog početnog materijala, različite debljine, podvrgnutih nejednakim režimima toplinske obrade i nanesenih na podloge drugačijih svojstava. Međutim, prikazani rezultati dobar su pokazatelj brojnih mogućnosti poboljšanja korozijske zaštite nehrđajućega čelika, promjenom procesnih parametara sol-gel postupka od prvog koraka pripreme sola do završne toplinske obrade. Rezultati odabranih radova sažeti su u tablici 4 prema godini objave. Zbog vrlo obimne literaturne građe razmotrena su većinom ona istraživanja kod kojih je korozijska otpornost određena elektrokemijskim mjernim tehnikama.

Tablica 4. Sažeti prikaz objavljenih istraživanja u području poboljšanja korozijske zaštite nehrđajućega čelika sol-gel filmovima. Kratica BK odnosi se na relativnu brzinu korozije sustava film-čelik u odnosu na nezaštićeni čelik izvedenu iz različitih mjerenja.

Zaštitni film	Podloga	Kelatni ligand	Tehnika nanošenja	Debljina filma / μm	Temperatura obrade / $^{\circ}\text{C}$	Korozijska sredina	Opažanja	Lit. izvor
SiO_2	AISI 304 AISI 316	—	uranjanje	0,4	650	65% HNO_3	BK smanjena $\sim 1,5\times$, pucanje filma zbog senzibilizacije čelika	230
ZrO_2	AISI 316L	octena kiselina	uranjanje	0,5	800	15% H_2SO_4	BK smanjena $\sim 8,4\times$, poboljšanje sol-gel postupka primjenom ultrazvučne kupelji	159,231
SiO_2	AISI 316L	—	uranjanje	0,4	450–800	15% H_2SO_4	BK smanjena, pucanje filma zbog rasta kristalita Cr_2O_3	232
$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	AISI 304	acetilacetone	uranjanje	0,02–1	500	15% HCl	toplinskom obradom u vakuumu BK smanjena $\sim 10\times$ u odnosu na grijanje na zraku	233

Zaštitni film	Podloga	Kelatni ligand	Tehnika nanošenja	Debljina filma / μm	Temperatura obrade / $^{\circ}\text{C}$	Korozijska sredina	Opazanja	Lit. izvor
ZrO₂	AISI 304	acetilaceton	uranjanje	0,35–0,15	500	0,5 mol dm ⁻³ NaCl	povećanje otpornosti s brojem slojeva filma, smanjenje otpornosti tijekom vremena zbog poroznosti filma	234
ZrO₂	AISI 304	acetilaceton	vrtnja	0,75–1,03	800	–	sušenje i toplinska obrada svakog sloja kod višeslojnih filmova ima pozitivan učinak na njihovu morfologiju	167
Al₂O₃	AISI 316L	–	uranjanje	1	450–800	1 mol dm ⁻³ NaCl	j_{kor} smanjena $\sim 10\times$, pucanje filma zbog senzibilizacije čelika	235
ZrO₂	meki čelik	–	uranjanje	–	500–800	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	toplinskom obradom u Ar trajnost čelika produžena $\sim 8\times$, inertna atmosfera sprječava stvaranje neželjenog sloja oksida na čeliku	236
ZrO₂	AISI 304	–	uranjanje	–	700 800	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	filmovi grijani na zraku, Ar i N ₂ jednako produžavaju trajnost čelika $\sim 8\times$	237
ZrO₂	AISI 316L	octena kiselina	uranjanje	0,5–1	600	Ringerova otopina	toplinskom obradom u vakuumu E_{pit} pomaknut prema pozitivnijim vrijednostima (~ 200 mV)	149
Al₂O₃/SiO₂	AISI 316L	–	uranjanje	0,35	300–700	Ringerova otopina	filmovi stabilni najmanje 100 sati, poboljšanje barijernih svojstava s temperaturom	238
ZrO₂	željezo	acetilaceton	vrtnja	0,2	300–400	–	utjecaj koncentracije acetilacetona na poroznost filma	239
ZrO₂	AISI 316L	aceton	uranjanje	–	800 u struji Ar	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , 80 $^{\circ}\text{C}$	j_{kor} smanjena $\sim 70\times$, R_p povećan $\sim 20\times$	240
ZrO₂ 8YSZ	AISI 1012	acetilaceton	uranjanje	1–1,3	200–400	3,5% NaCl	ZrO ₂ povećao BK $\sim 3\times$, 8YSZ smanjio BK $\sim 7\times$, zaštita stabilna samo nekoliko sati	92,171
4YSZ	AISI 316L	acetilaceton	uranjanje	0,33	400–600	Ringerova otopina	jednoliki filmovi bez pukotina, pomak E_{pit} prema znatno pozitivnijim vrijednostima, niska gustoća struja pasivacije reda veličine nA cm ⁻²	96
ZrO₂	AISI 316L	aceton	uranjanje	–	300–900	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , 80 $^{\circ}\text{C}$	toplinskom obradom na 500 $^{\circ}\text{C}$ BK smanjena $\sim 170\times$, prosječna hrapavost filma povećava se s temperaturom, tetragonska faza stabilna iznad 700 $^{\circ}\text{C}$	114

Zaštitni film	Podloga	Kelatni ligand	Tehnika nanošenja	Debljina filma / μm	Temperatura obrade / $^{\circ}\text{C}$	Korozijska sredina	Opazanja	Lit. izvor
ZrO₂ 4YSZ 10AISZ 20AISZ	meki čelik	etil-acetoacetat	uranjanje	–	500	3,5% NaCl	j_{kor} smanjena za ~ 4 reda veličine ako je na površinu čelika prethodno nanesen sloj Al ₂ O ₃	241
TiO₂	AISI 304	acetilacetone	uranjanje	–	550	3% NaCl 0,5 mol dm ⁻³ HCl	R _p povećan ~ 20×, povećanje otpornosti s brojem slojeva filma	113
ZrO₂ ZrO₂-PMMA	AISI 316L	–	vrtnja	–	900 150	simulirana tjelesna tekućina	BK smanjuje se u nizu čelik>ZrO ₂ >ZrO ₂ -PMMA, povećanje gustoće filma dodatkom PMMA	242
ZrO₂	AISI 304	–	uranjanje	0,15–0,28	500–700	5% NaCl	najbolja korozijska zaštita troslojnim filmovima grijanim na 700 $^{\circ}\text{C}$, otpornost na habanje ne ovisi značajno o temperaturi sinteriranja ni debljini filma	175
ZrO₂	AISI 316L	–	uranjanje	0,2–0,5	300–650	3,5% NaCl	troslojnim filmovima grijanim na 300 $^{\circ}\text{C}$ j_{kor} smanjena ~ 7×	243

Kao što je sažeto u tablici 4 te preglednim radovima Metrokea i sur.²⁴⁴ i Wang i Bierwagena¹¹² primjena sol-gel filmova u zaštiti nehrđajućih čelika od korozije pobudila je veliki interes istraživača. Utvrđeno je da sol-gel filmovi različitog sastava, uključujući monolitne (ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃), kompozitne (TiO₂-SiO₂, SiO₂-Al₂O₃) i hibridne nanostrukturne keramičke filmove poboljšavaju otpornost nehrđajućega čelika prema koroziji i oksidaciji u kiselim uvjetima i otopinama bogatim kloridima.

Još su rana istraživanja De Sanctisa i sur.²³⁰ te Atika i sur.²³² pokazala poboljšanje otpornosti nehrđajućih čelika prema koroziji ako su zaštićeni sol-gel filmovima SiO₂. Obje skupine autora uočile su smanjenje korozijske otpornosti na višim temperaturama što su pripisali pucanju filma uslijed senzibilizacije čelika i izlučivanja zrna kromovih karbida, odnosno rasta kristalita kromovog oksida (Cr₂O₃).

Povećanje brzine korozije s temperaturom toplinske obrade opisali su i Biswas i sur.²³⁵ za sol-gel filmove Al₂O₃ na nehrđajućem čeliku AISI 316. U usporedbi s netretiranim čelikom film Al₂O₃ smanjuje gustoću korozijske struje (j_{kor}) za jedan red veličine. Međutim, zbog precipitacije kromovih karbida, povećanje temperature toplinske obrade sa 450 $^{\circ}\text{C}$ na 800 $^{\circ}\text{C}$ rezultiralo je povećanjem brzine korozije sa $4,4 \times 10^{-4}$ na 0,026 mpy (engl. *mils per year*).

Dobra svojstva SiO₂ i Al₂O₃ filmova objedinili su Tiwari i sur.²³⁸ te pripravili kombinirane Al₂O₃/SiO₂ filmove na AISI 316L čeliku s primjenom za medicinske implantate. Stabilnost filmova nije se promijenila niti nakon 100 sati izloženosti Ringerovoj otopini

(smjesa NaCl, CaCl₂, KCl i NaHCO₃) čime je spriječeno otpuštanje metalnih iona iz čelične podloge. Za razliku od prethodno navedenih radova, najbolja barijerna svojstva postignuta su pri 700 °C što je pripisano zgušnjavanju filma na višim temperaturama.

Kako je navedeno u radu Ćurković i sur.¹¹³ značajno poboljšanje korozijskih svojstava nehrđajućega čelika postignuto je i kompaktnim nanostrukturnim filmovima titanijevog dioksida bez pukotina. Sol-gel filmovi TiO₂ nanaseni su na nehrđajući čelik AISI 304, a korozijska otpornost u 3%-tnoj otopini NaCl i 0,5 mol dm⁻³ HCl istražena je kao funkcija broja slojeva, dodatka polietilen glikola (PEG) u početni sol te morfologije nanesenih filmova. Zaključili su da se korozijski otpor povećava s brojem slojeva filma te da unatoč određenom stupnju poroznosti troslojni TiO₂ film bez dodatka PEG-a dvadeset puta povećava polarizacijski otpor (R_p) u odnosu na čisti čelik.

Prva istraživanja usmjerena na uporabu sol-gel keramičkih filmova ZrO₂ u zaštiti metala od korozije sežu na početak devedesetih godina prošlog stoljeća i vezana su uz Atika i grupu suradnika.^{159,231} Primijenivši poboljšani alkoksidni sol-gel postupak i tehniku uranjanja nanijeli su filmove ZrO₂ na nehrđajući čelik AISI 316L. Poboljšanje postupka odnosilo se na korištenje ultrazvučne kupelji tijekom pripreme sola. Zaštitna svojstva ZrO₂ filmova u 15%-tnoj H₂SO₄ procijenili su iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja i zaključili da filmovi djeluju kao geometrijska barijera i povećavaju vijek trajanja podloge za faktor 8,4. Od tada su napravljena brojna istraživanja kojima se promjenom različitih parametara pokušalo optimirati proces pripreme ZrO₂ filmova, kao i poboljšati njihova fizikalno-kemijska svojstva te vijek trajanja.

Na primjeru sol-gel nanostrukturnih filmova ZrO₂ na nehrđajućem čeliku AISI 304 Quinson je sa svojim suradnicima pokazao nekoliko trendova.²³⁴ Potvrdili su da se debljina filma povećava s brojem nanesenih slojeva, što je u njihovom slučaju iznosilo 34 nm za jednoslojni odnosno 150 nm za četveroslojni film grijan na 500 °C. S povećanjem debljine filma potencijal započinjanja rupičaste korozije (E_{pit}) u 0,5 mol dm⁻³ NaCl, pomaknut je s 210 na 800 mV što ukazuje na veliko povećanje otpornosti prema koroziji. Međutim, mjerenja provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) tijekom duže izloženosti elektrode kloridnoj otopini (30 dana) pokazala su smanjenje otpora za dva reda veličine. Ovu pojavu autori su pripisali poroznosti filma koja omogućava difuziju kloridnih iona kroz film do čelične podloge.

Ugas-Carrión i sur.²³⁹ istražili su mogućnost smanjenja poroznosti sol-gel filmova cirkonijevog dioksida bez zagrijavanja na višim temperaturama. Elektrokemijskim mjerenjima

pokazali su da je pri tome koncentracija acetilacetona kao stabilizatora alkoksidnih prekursora presudan parametar u poboljšanju poroznosti. S optimalnom koncentracijom acetilacetona poroznost uzoraka toplinski obrađenih na 300 °C može se smanjiti otprilike isto kao i tretiranjem na 100 °C višoj temperaturi. Također su pokazali da se promjenom koncentracije stabilizatora može podesiti debljina miješanog sloja oksida na granici film-metal, koji je odgovoran za prionjivost filma na podlogu.

Brojni autori su kvalitetnu zaštitu čelika od korozije postigli primjenom dopandima stabiliziranih ZrO_2 filmova. Crespo i sur.^{92,171} proučavali su koroziju ugljičnog čelika AISI 1012 nakon nanošenja sol-gel filmova čistog ZrO_2 i itrijevim oksidom stabiliziranog ZrO_2 (ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3), toplinski obrađenih na 400 °C. Zanimljivo je da je izlaganjem 3,5%-tnoj otopini NaCl površina obložena filmom čistog ZrO_2 pokazala vrlo slabu zaštitu od korozije, s vrijednostima gustoće struje nižim od onih opaženih za nezaštićeni čelik. Loša zaštitna svojstva filmova ZrO_2 pripisana su njenoj metastabilnosti i stvaranju pukotina u filmu zbog faznih prijelaza iz kubičnog u tetragonski te na kraju u monoklinski polimorf. S druge strane primjenom 8YSZ filma j_{kor} smanjena je za jedan red veličine ali samo tijekom prvih nekoliko sati izloženosti, kada je zbog defekata i pukotina u filmu došlo do prodora elektrolita.

U radu Tiwarija i sur.⁹⁶ opisana je priprava homogenih sol-gel 4YSZ filmova na austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 316L. Tetragonska struktura cirkonijevog dioksida postignuta je toplinskom obradom pri i iznad 400 °C. Porastom temperature na 600 °C povećani su kristalnost i veličina kristalita, a poroznost filma je smanjena. Mjerenja korozijskog ponašanja ovako zaštićenog čelika u Ringerovoj otopini pokazala su da YSZ film toplinski obrađen na 600 °C pomiče potencijal rupičaste korozije (E_{pit}) prema znatno pozitivnijim vrijednostima (~ 900 mV) u odnosu na čisti čelik, pri čemu je izmjerena i vrlo niska gustoća struje pasivacije reda veličine nA cm^{-2} . Poboljšanje korozijske otpornosti objašnjeno je gustim filmovima bez pukotina za čiju je kvalitetu odgovorna acetilacetonom kontrolirana hidrolitička aktivnost cirkonijevog butoksida uz nastajanje prozirnog sola. Autori smatraju da bi ovakvi filmovi mogli biti korisni za poboljšanje otpornosti na koroziju kod implantata i kirurških instrumenata.

Nastavno na prethodne dobre rezultate Tiwari i sur.²⁴¹ su poboljšanu korozijsku otpornost mekog čelika postigli nanošenjem sol-gel filmova čistog ZrO_2 i ZrO_2 stabiliziranog sa 4 mol% Y_2O_3 te 10 i 20 mol% Al_2O_3 . Svi sol-gel filmovi istraživani u navedenom radu, bez obzira na udio i vrstu stabilizatora, unaprijedili su korozijsku zaštitu čelika samo ako je prethodno na površinu čelika nanesen sloj aluminijevog oksida. Zaštita višeslojnim sol-gel

filmovima vidljiva je kroz smanjenje gustoće korozijske struje čelika za oko 4 reda veličine, a EIS je potvrdila stabilnost filmova kod dugoročne primjene.

Poznato je da ukupna svojstva sol-gel filmova jako ovise o tehnici nanošenja i procesu toplinske obrade. Stoga se ne smije zanemariti doprinos autora koji su u svojim radovima posebno naglasili utjecaj temperature na strukturna, tribološka i korozijska svojstva sol-gel filmova ZrO_2 na nehrđajućem čeliku. Tako su Nouri i sur.¹¹⁴ analizirali utjecaj toplinske obrade na sol-gel filmove ZrO_2 nanosene tehnikom uranjanja na nehrđajući čelik AISI 316L. Rezultati su pokazali da je kristalizacija tetragonske strukture filma završena na 700 °C, koja se potom pri 900 °C pretvara u monoklinsku fazu. S povećanjem temperature dolazi i do porasta prosječne hrapavosti filma. Filmovi toplinski obrađeni na umjerenoj temperaturi od 500 °C bili su bez pukotina uz najjači barijerni učinak u zaštiti od korozije u odnosu na filmove grijane u rasponu temperatura 300–900 °C. Razlike u elektrokemijskom ponašanju na spomenutim temperaturama odnosile su se na razvoj nanostrukture i stvaranje pukotina tijekom postupka grijanja.

Učinak temperature i broja slojeva na svojstva sol-gel filmova ZrO_2 nedavno su detaljno istražili Zhang i sur.¹⁷⁵ Difrakcijom rentgenskih zraka potvrdili su tetragonsku strukturu ZrO_2 , primarno prisutnu pri 500 °C, koja s povišenjem temperature prelazi u monoklinsku fazu. Isto tako porast temperature izaziva rast zrna u filmu, a hrapavost jednoslojnog filma se pogoršava. Međutim, veličina zrna i hrapavost površine kod višeslojnih ZrO_2 filmova se smanjuje, a filmovi postaju jednoliki i gušći. Optimalna strukturna svojstva i gustoća filmova postignuta je kod troslojnih filmova toplinski obrađenih na 700 °C, koji su time za red veličine poboljšali otpornost na koroziju nehrđajućega čelika AISI 304 u 5%-tnoj otopini NaCl. S obzirom na tribološko ponašanje zaključili su da otpornost na habanje ZrO_2 filmova ne ovisi značajno o temperaturi sinteriranja niti o debljini filma.

Rad Paterson i sur.¹⁶⁷ pokazao je da režim toplinske obrade ZrO_2 filmova može značajno utjecati na morfologiju površine, kao i strukturu višeslojnih debljih filmova. Postupak kod kojega su slojevi samo sušeni između nanošenja, a tek je cijeli višeslojni film toplinski obrađen na 800 °C, dao je lošije rezultate nego kad su slojevi sustavno sušeni pa sinterirani na višoj temperaturi. Prvi postupak rezultirao je pucanjem i delaminacijom filmova, što je objašnjeno velikim udjelom zaostalog ugljika u strukturi filma. Uklanjanje ugljika tijekom završne toplinske obrade uzrokuje skupljanje i potiče vlačna naprezanja u filmu. Filmovi dobiveni drugim postupkom bili su glatki i bez pukotina uz pojašnjenje da se toplinskom

obradom na višoj temperaturi zaostali ugljik uklanja već prije nanošenja novog sloja. Stoga su vlačna naprezanja u ovakvim filmovima mnogo manja čime se izbjegava stvaranje pukotina.

U posljednjih nekoliko godina može se primijetiti pojačan interes za hibridne filmove ZrO_2 , pri čemu je izazov spajanjem svojstava anorganskih i organskih spojeva stvoriti nove višefunkcionalne materijale. U tom smjeru išli su Norouzi i Garekani²⁴² kada su za korozijsku zaštitu nehrđajućega čelika AISI 316L u simuliranoj tjelesnoj tekućini primijenili hibridne i kombinirane filmove cirkonijevog dioksida i poli(metil-metakrilata) (PMMA). Pripremljeni filmovi poboljšavaju korozijsku otpornost podloge u smislu korozijskog potencijala (E_{kor}), gustoće korozijske struje (j_{kor}), pasivacije i raspona potencijala pasivacije. Hibridni ZrO_2 -PMMA film ispoljava bolja zaštitna svojstva u usporedbi s filmom čistog ZrO_2 , dok je superiorna zaštita s gustoćom korozijske struje od samo $0,97 \text{ nA cm}^{-2}$ postignuta kombiniranim filmovima $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2\text{-PMMA}$.

Najnovijih rad iz ovog područja objavili su Majedi i sur.²⁴³, a odnosi se na nanostrukturne sol-gel filmove ZrO_2 pripremljene iz cirkonijevog acetalacetona, $\text{Zr}(\text{acac})_4$, i saharoze kao početnog materijala. Saharoza je u sol-gel postupku imala samo ulogu posrednika budući da nakon toplinske obrade u filmovima nije potvrđena njezina prisutnost. Metastabilna tetragonska struktura postignuta je grijanjem na 300 i 500 °C, dok je razvoj monoklinske faze opažen pri 650 °C. S povećanjem temperature zabilježen je umjeren rast kristalita (11–25 nm) ali i debljine filma. Značajna promjena debljine filma, s prosječnih $0,4 \text{ }\mu\text{m}$ pri 500 °C na $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ nakon zagrijavanja na 650 °C, objašnjena je 3–5%-tnim povećanjem volumena zbog prijelaza iz tetragonske u monoklinsku fazu. Prema rezultatima potenciodinamičkih mjerenja i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) najbolju zaštitu čelika AISI 316L od korozije u 3,5%-tnoj otopini NaCl pokazali su troslojni filmovi ZrO_2 grijani na 300 °C. U odnosu na čisti čelik primjenom ovih filmova j_{kor} smanjena je sa 7 na $1,05 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$.

Tek je manji broj autora istražio mogućnost poboljšanja antikorozivnih svojstava sol-gel filmova toplinskom obradom u inertnoj atmosferi. DiMaggio i sur.²³³ su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazali da je korozijska postojanost čelika AISI 304 u 15%-tnoj HCl gotovo deset puta veća ako se zaštitni oksidni sloj $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ zagrijava u vakuumu umjesto na zraku. Slično tome, sol-gel film ZrO_2 grijan u vakuumu na 600 °C, pomiče potencijal rupičaste korozije (E_{pit}) nehrđajućega čelika AISI 316L prema pozitivnijim vrijednostima ($\sim 200 \text{ mV}$).¹⁴⁹

Lee i sur.²⁴⁰ su hibridne nanostrukturne sol-gel filmove ZrO_2 i akrilne kiseline ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) toplinski obradili u atmosferi argona pri 800 °C. Učinkovitost dobivenih filmova na čeliku

AISI 316L provjerena je u uvjetima ubrzane korozije izlaganjem $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pri temperaturi od 80°C . Gustoća struje korozije kod filmom obloženog čelika bila je oko 70 puta manja nego kod čistog čelika, dok je R_p poboljšán za 180 puta.

Perdomo i sur.²³⁶ su metodom uranjanja nanijeli sol-gel ZrO_2 filmove na površinu mekog čelika i toplinski ih obradili na povišenoj temperaturi na zraku i u atmosferi argona. Morfologija filma ZrO_2 grijanog na zraku bila je nehomogena i isprekidana područjima željezovog oksida. Pukotine u filmu značajno su smanjene toplinskom obradom u inertnoj atmosferi, koja je spriječila neželjenu početnu oksidaciju željeza iz podloge, što je na kraju produžilo vijek trajanja mekog čelika za gotovo 8 puta. Drugo njihovo istraživanje provedeno na nehrđajućem čeliku AISI 304 pokazalo je da sol-gel filmovi ZrO_2 , toplinski obrađeni na zraku te u struji dušika ili argona, jednako vrijedno štite čelik od korozije u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i produžuju mu trajnost za $\sim 8\times$.²³⁷ Međutim, važniji zaključak koji su izveli je da alkoksidi kao prekursori u sol-gel postupku sadrže dovoljno kisika za stvaranje mreže ZrO_2 i u inertnoj atmosferi. Stoga se sol-gel metoda može primijeniti za nanošenje oksidnih keramičkih filmova i na podloge osjetljive na oksidaciju kisikom iz zraka. Poboljšanje antikorozivnih svojstava u odnosu na filmove zagrijavane na zraku najčešće je obrazloženo stvaranjem filmova s manje defekata.

Iz navedene literature je razvidno da su u području zaštite nehrđajućih čelika nanostrukturnim filmovima ZrO_2 pripremljenih sol-gel postupkom već postignuti značajni rezultati. Međutim, kako je broj reakcijskih parametara unutar različitih koraka sol-gel postupka velik, ovo područje još uvijek predstavlja izazov u znanstvenim krugovima i ostavlja prostor za nova poboljšanja.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Ispitni uzorci

Kao podloga za nanošenje nanostrukturnih sol-gel filmova YSZ korišten je austenitni nehrđajući čelik oznake AISI 316L (X2CrNiMo17-2-2), čiji je elementni sastav određen tehnikom optičke emisijske spektrometrije s tinjajućim izbojem (GD-OES), na uređaju GDS 850A, Leco. Rezultati analize prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Kemijski sastav čelika AISI 316L izražen u masenim udjelima elemenata (%).

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

Ispitni uzorci nehrđajućega čelika u obliku valjka promjera 16 mm i debljine 2 mm, dobiveni su rezanjem čelične šipke promjera 16 mm. Kako bi se uklonile površinske nečistoće i nepravilnosti te omogućilo ravnomjerno nanošenje i prijanjanje nanostrukturnih sol-gel filmova na podlogu, uzorci nehrđajućega čelika su prethodno stupnjevito brušeni brusnim papirima različite finoće zrna (brusni papiri oznake P320, P500, P1000, P2000 i P4000) i polirani dijamantnom pastom. Nakon svakog brušenja uzorak je ispran pod mlazom vode. Završno zaglađivanje površine do efekta zrcala postignuto je poliranjem dijamantnom pastom veličine čestica od 3 do 0,25 μm . Nakon poliranja uzorci su dodatno očišćeni i odmašćeni u ultrazvučnoj kupelji u acetonu (15 min). Primjer uzorka pripremljenog za nanošenje sol-gel filmova prikazan je na slici 28.



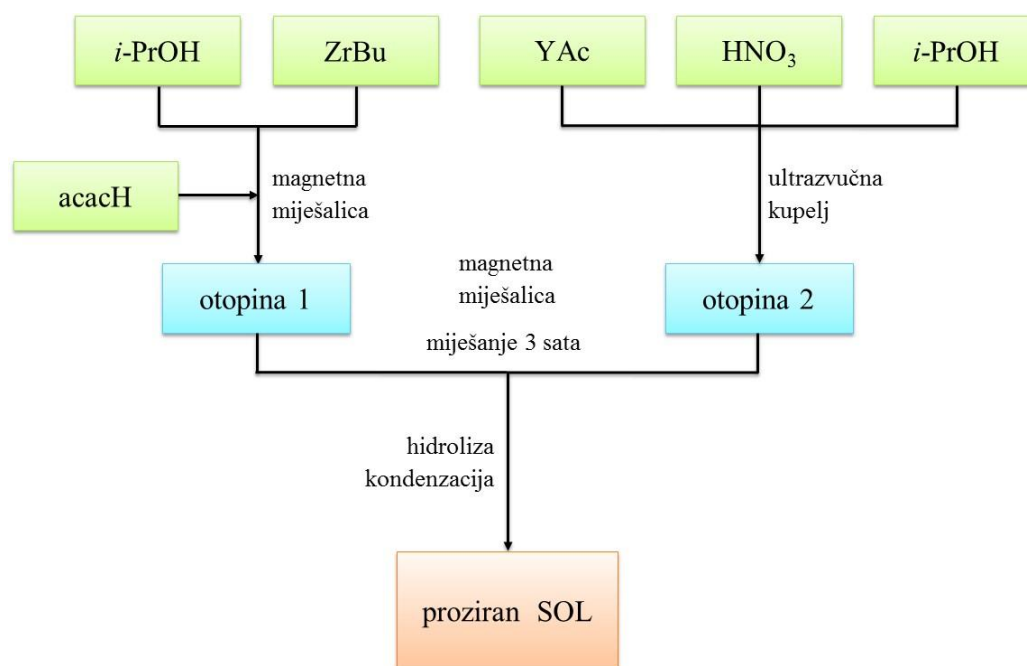
Slika 28. Uzorak nehrđajućega čelika AISI 316L prije nanošenja sol-gel YSZ filmova.

3.2. Priprava solova

Solovi itrijevim oksidom stabiliziranog cirkonijevog dioksida (YSZ) pripremljeni su postupkom koji se temelji na reakcijama hidrolize i kondenzacije cirkonijevog(IV) butoksida kao prekursora uz dodatak acetilacetona kao kelatnog liganda, 2-propanola kao otapala, dušične kiseline kao katalizatora, dok je za stabilizaciju strukture ZrO_2 upotrijebljen itrijev(III) acetat hidrat. Osnovni podaci o upotrijebljenim kemikalijama navedeni su u tablici 6, a dijagram toka priprave solova prikazan je na slici 29.

Tablica 6. Kemikalije upotrijebljene za pripravu YSZ solova s osnovnim podacima.

Kemikalija	Proizvođač	Kratica	Kemijska formula	M_r	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	w / %
cirkonijev(IV) butoksid, <i>p.a.</i>	Aldrich	ZrBu	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	383,7	1,05	80,0
acetilacetone, <i>p.a.</i>	Merck	acacH	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,1	0,973	100,0
2-propanol, <i>p.a.</i>	Merck	<i>i</i> -PrOH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	0,785	99,8
dušična kiselina, <i>p.a.</i>	Kemika	–	HNO_3	63,0	1,4	65
itrijev(III) acetat hidrat, <i>p.a.</i>	Aldrich	YAc	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Y}$	266,0	–	–



Slika 29. Dijagram toka priprave YSZ solova.

Za dobivanje sola cirkonijevog dioksida, pripremljene su dvije odvojene otopine.

Otopina 1

U Erlenmeyerovu tikvicu dodano je 50 cm³ *i*-PrOH i 23,4 cm³ ZrBu. Otopina je miješana na magnetnoj miješalici uz postepeno dodavanje 3,4 cm³ acetalacetona kao stabilizatora kako bi se spriječila prebrza kondenzacija i stvaranje precipitata.

Otopina 2

U čašu u koju je odvagana odgovarajuća masa YAc (0,85 g za SOL 1; 1,40 g za SOL 2; 1,97 g za SOL 3) dodano je 2 cm³ 0,05 mol dm⁻³ HNO₃ i 21 cm³ *i*-PrOH. Otapanje YAc i homogenizacija otopine pospješeno je u ultrazvučnoj kupelji.

Bistra otopina 2 polako je dokapana u otopinu 1, uz neprekidno miješanje potpomognuto magnetnom miješalicom. Novonastala otopina homogenizirana je miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom tri sata, a proziran sol opažen je već nakon jednog sata. Hidroliza ZrBu potaknuta je samo količinom vode dostupnom iz 0,05 mol dm⁻³ otopine dušične kiseline.

S obzirom na različit udio dodanog YAc pripremljeni solovi označeni su kao SOL 1, SOL 2 i SOL 3, koji u konačnici daju cirkonijev dioksid stabiliziran s 3, 5 odnosno 7 mol% Y₂O₃. Molarni omjer preostalih reaktanata u svim solovima bio je isti i iskazan je kao ZrBu : *i*-PrOH : acacH : HNO₃ : H₂O = 1 : 18 : 0,7 : 0,002 : 2,1.

Solovi su ostavljeni starjeti u Erlenmeyerovoj tikvici pokrivenoj satnim staklom, a sol-gel filmovi su na čelične pločice nanoseni 24 sata nakon početka starenja.

3.3. Nanošenje i toplinska obrada sol-gel filmova

Prethodno izbrušeni, ispolirani i očišćeni uzorci nehrđajućega čelika zalijepljeni su neobrađenom površinom na metalne podloge, koje su poslužile kao nosači u postupku nanošenja sol-gel filmova. Sol-gel filmovi stabiliziranog ZrO_2 naneseni su postupkom uranjanja pomoću uređaja kućne izrade, prikazanog na slici 30.



Slika 30. Nanošenje sola na podlogu od nehrđajućega čelika postupkom uranjanja.

Metalne podloge su u okomitom položaju učvršćene kvačicom na uređaju i u kontroliranim uvjetima brzine uranjane i izvlačene iz sola. Pločice su u solove uranjane konstantnom brzinom od 3 cm min^{-1} i ostavljene u solu 3 minute kako bi se postiglo dobro kvašenje podloge. Brzina izvlačenja pločica također je bila 3 cm min^{-1} . Obloženi uzorci prvo su sušeni 30 minuta na sobnoj temperaturi na zraku, a zatim u sušioniku 1 sat na temperaturi od 100°C kako bi se uklonila većina hlapivih organskih spojeva. Uzorci su potom grijani u peći od sobne temperature do 400 odnosno 600°C brzinom od 5°C min^{-1} i izotermno sinterirani na tim temperaturama 1 sat. Nakon sinteriranja uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja. Isti temperaturni režim primijenjen je i na pločice od nehrđajućega čelika bez nanesenih filmova koje su toplinski obrađene na 400°C .

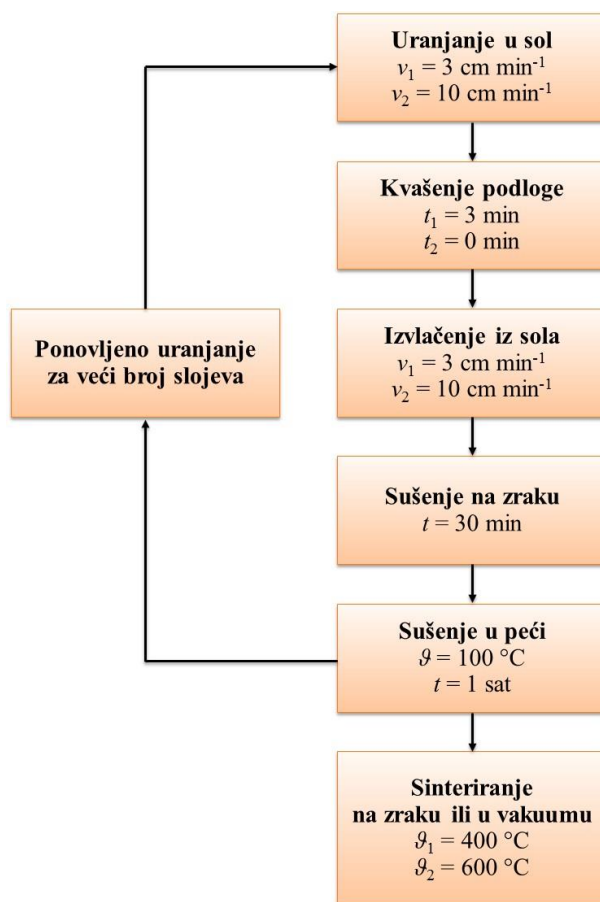
Prethodno opisan postupak može se smatrati standardnim postupkom pripreve jednoslojnih filmova u ovome radu. Međutim, kako bi se promijenila svojstva filmova, tijekom istraživanja mijenjani su i različiti parametri njihove pripreve kao što su broj slojeva, brzina

uranjanja i izvlačenja filma, vrijeme kvašenja u solu te temperatura i atmosfera toplinske obrade.

Višeslojni filmovi pripremljeni su ponavljanjem standardnog postupka na način da je nakon koraka nanošenja svakog novog sloja ponovljen postupak sušenja na zraku i u sušioniku na 100 °C, a tek je film sa željenim brojem slojeva završno sinteriran u peći na temperaturi od 400 °C ili 600 °C.

U istraživanjima utjecaja brzine nanošenja i vremena kvašenja na debljinu i barijerna svojstva filmova, u nekim slučajevima brzina uranjanja i izvlačenja filmova je povećana na 10 cm min⁻¹, a korak kvašenja je izostavljen.

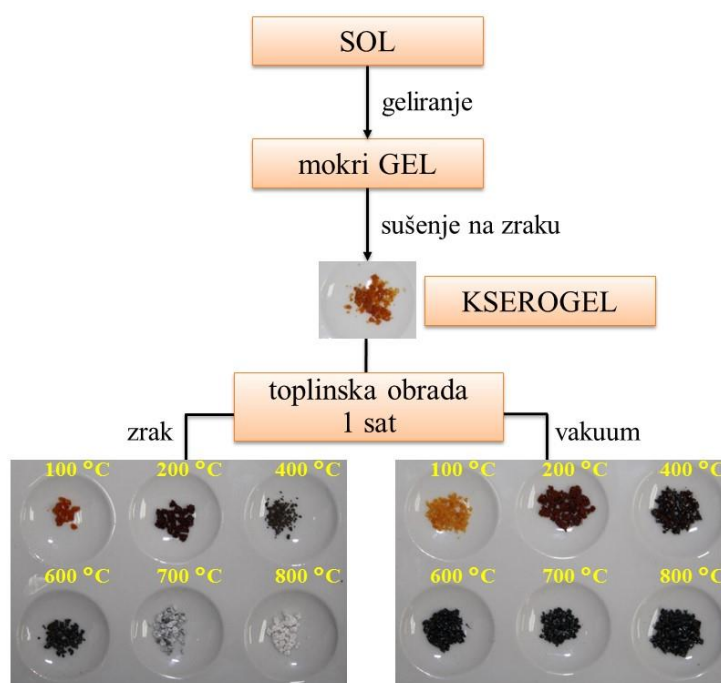
U istraživanjima utjecaja temperature i atmosfere toplinske obrade na debljinu, morfologiju i zaštitna svojstva filmova cirkonijskog dioksida, niz jednoslojnih i višeslojnih filmova pripremljenih standardnim postupkom toplinski je obrađeno na temperaturi od 400 i 600 °C u atmosferi zraka i u vakuumu. Dijagram toka postupka nanošenja sol-gel filmova uz naznačene promjenjive parametre po pojedinom koraku prikazan je na slici 31.



Slika 31. Dijagram toka nanošenja i toplinske obrade jednoslojnih i višeslojnih sol-gel filmova YSZ na nehrđajućem čeliku.

3.4. Toplinska obrada uzoraka kserogela

Preostali dio solova, koji nisu potrošeni za nanošenje filmova, izliveni su u Petrijeve zdjelice kako bi polaganim geliranjem i sušenjem na zraku i pri sobnoj temperaturi nastali porozni kserogelovi. Kserogelovi su usitnjeni, razdijeljeni u manje količine te grijani u peći od sobne temperature do 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C te izotermno toplinski obrađeni na tim temperaturama 1 sat. Nakon toplinske obrade uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja. Toplinska obrada kserogelova provedena je na zraku i u vakuumu. Slijed pripreve praškastih uzoraka YSZ s primjerima prahova dobivenih grijanjem kserogela nastalog iz SOL-a 2 prikazan je na slici 32.



Slika 32. Postupak dobivanja praškastih uzoraka YSZ iz sola, s primjerima prahova dobivenih grijanjem kserogela nastalog iz SOL-a 2. Toplinska obrada je provedena u rasponu temperatura 100–800 °C na zraku i u vakuumu.

3.5. Priprava otopine elektrolita

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u 3,5%-tnoj otopini NaCl koja je pripravljena otapanjem 35 g NaCl (Lachner, *p.a.*) u 1000 cm³ redestilirane vode.

3.6. Etape istraživanja

Kako je težište ovog rada optimiranje procesnih parametara sol-gel postupka, na sustavan način istražen je utjecaj udjela stabilizatora strukture ZrO_2 (Y_2O_3 mol%), toplinske predobrade čelika, brzine nanošenja slojeva, vremena kvašenja, broja slojeva te temperature i atmosfere toplinske obrade na postojanost i zaštitna svojstva filmova cirkonijevog dioksida. Iz tog razloga provedena istraživanja podijeljena su po etapama.

I etapa

Promjena zaštitnih svojstava nanostrukturnih YSZ filmova istražena je s obzirom na različit mol% Y_2O_3 , broj slojeva i temperaturu toplinske obrade.

Solovi cirkonijevog dioksida pripremljeni su prema prethodno opisanom sol-gel postupku. Na čelične podloge nanoseno je 1, 3 i 5 slojeva sola, a filmovi su toplinski obrađeni na temperaturi 400 i 600 °C na zraku. Ispitivani uzorci i parametri njihove pripreme navedeni su u tablici 7.

Tablica 7. Parametri pripreme uzoraka u I etapi istraživanja – udio stabilizatora, broj slojeva, brzina nanošenja filma, vrijeme kvašenja, temperatura i atmosfera toplinske obrade.

Sol	Zaštitni film	Broj slojeva	Brzina nanošenja filma / cm min^{-1}	Vrijeme kvašenja / min	Temperatura sinteriranja / °C	Atmosfera sinteriranja
SOL 1	3 mol% Y_2O_3 (3YSZ)	1	3	3	400 i 600	zrak
		3				
		5				
SOL 2	5 mol% Y_2O_3 (5YSZ)	1	3	3	400 i 600	zrak
		3				
		5				
SOL 3	7 mol% Y_2O_3 (7YSZ)	1	3	3	400 i 600	zrak
		3				
		5				

II etapa

Debljina i zaštitna svojstva nanostrukturnih YSZ filmova istraženi su u ovisnosti o brzini uranjanja i izvlačenja podloge iz sola, vremenu kvašenja, broju slojeva i toplinskoj predobradi nehrđajućega čelika AISI 316L.

Jedan i tri sloja SOL-a 2 nanoseno je na čelične podloge brzinom 3 i 10 cm min⁻¹, uz vrijeme kvašenja 0 i 3 minute. Filmovi su toplinski obrađeni na temperaturi 400 °C na zraku. Ispitivani uzorci i parametri njihove pripreme navedeni su u tablici 8.

Tablica 8. Parametri pripreme uzoraka u II etapi istraživanja – broj slojeva, brzina nanošenja filma, vrijeme kvašenja, temperatura predobrade čelika, temperatura i atmosfera toplinske obrade.

Sol	Zaštitni film	Broj slojeva	Brzina nanošenja filma / cm min ⁻¹	Vrijeme kvašenja / min	Temperatura sinteriranja / °C	Atmosfera sinteriranja
SOL 2	5 mol% Y ₂ O ₃ (5YSZ)	1	3	3	400	zrak
		3	3	3		
		1	3	0		
		3	3	0		
		1	10	0		
		3	10	0		
	5 mol% Y ₂ O ₃ (5YSZ) čelik predgrijan na 400 °C	1	3	3		
		3	3	3		

III etapa

Učinkovitost i trajnost nanostrukturnih YSZ filmova u zaštiti nehrđajućega čelika od korozije istražena je s obzirom na broj slojeva (1, 3, 5 i 7) i atmosferu toplinske obrade (zrak i vakuum) pri temperaturi 400 i 600 °C. Ispitivani uzorci i parametri njihove pripreme navedeni su u tablici 9.

Tablica 9. Parametri pripreme uzoraka u III etapi istraživanja – broj slojeva, brzina nanošenja filma, vrijeme kvašenja, temperatura i atmosfera toplinske obrade.

Sol	Zaštitni film	Broj slojeva	Brzina nanošenja filma / cm min ⁻¹	Vrijeme kvašenja / min	Temperatura sinteriranja / °C	Atmosfera sinteriranja	
SOL 2	5 mol% Y ₂ O ₃ (5YSZ)	1	3	3	400	zrak	
		3					
		1	3	3	400 i 600	vakuum	
		3					
		5			400		
		7					

3.7. Metode i načela metoda istraživanja

Karakterizacija sol-gel filmova stabiliziranog cirkonijevog dioksida i njegovih praškastih oblika provedena je sljedećim instrumentnim tehnikama:

- stabilnost sola s protekom vremena određena je mjerenjem njegove gustoće i reoloških svojstava,
- difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) određen je fazni sastav praškastih uzoraka nakon sustavne toplinske obrade suhog kserogela,
- infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanovom spektroskopijom praćeno je oslobađanje i razgradnja organskih spojeva kao i kristalizacija ZrO_2 tijekom sustavne toplinske obrade suhog kserogela,
- simultanim tehnikama toplinske analize, diferencijalne toplinske analize/termogravimetrije (DTA/TG) i diferencijalne pretražne kalorimetrije/termogravimetrije (DSC/TG), dobiven je uvid u toplinsku stabilnost gela te egzotermne i endotermne promjene tijekom izlaganja suhog kserogela kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi,
- toplinska stabilnost kserogela dodatno je istražena analizom oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa (EGA–MS),
- optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GD–OES) određen je kemijski sastav čelične podloge te debljina i kvantitativna dubinska profilna analiza filmova na osnovnom materijalu,
- pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijski razlučujuću rentgensku spektroskopiju (SEM/EDS) analizirana je mikrostruktura i elementni sastav površine filmova prije i nakon korozije, dok su parametri hrapavosti filmova određeni mikroskopijom atomskih sila (AFM),
- elektrokemijskim mjernim tehnikama Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) provedenim u mirujućem simuliranom morskom okolišu (3,5%-tna vodena otopina NaCl) određena je korozijska otpornost nezaštićenog nehrđajućega čelika kao i čelika prevučenog nanostrukturnim sol-gel ZrO_2 filmovima, a dugotrajnost zaštite koju pružaju keramički filmovi ispitana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).

3.7.1. Metode istraživanja stabilnosti otopine sola

Važan parametar o kojemu ovise krajnja svojstva filmova dobivenih sol-gel postupkom je viskoznost otopine sola. Solovi koje se koriste u pripravi sol-gel filmova tehnikom uranjanja obično sadrže značajnu količinu otapala koja isparava tijekom procesa geliranja. Isparavanjem otapala i razvojem trodimenzionalne mreže gela, povećava se viskoznost sola sve do granice kada sol više nije pogodan za nanošenje u obliku filma. Što je vrijeme geliranja duže, sol se smatra stabilnijim.

Reološka svojstva SOL-a 2 mjerena su periodično tijekom šest tjedana rotacijskim viskozimetrom DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., SAD) u komori za male uzorke (engl. *small sample chamber*) primjenom vretena SC4-18. Temperatura uzoraka zadržana je na 22 °C pomoću termostatisane kupelji Lauda Eco RE 415 (LAUDA-Brinkmann, LP, SAD) koja osigurava temperaturnu stabilnost od $\pm 0,02$ °C. Mjerenje reoloških svojstava sola provedeno je tako da je brzina smicanja u jednakim intervalima povećavana od $0,1 \text{ s}^{-1}$ do 100 s^{-1} , a nakon uzlaznog provedeno je i povratno mjerenje. Na svakoj definiranoj brzini smicanja uzorak je zadržan 5 sekundi, a viskoznost je očitana neposredno prije promjene brzine.

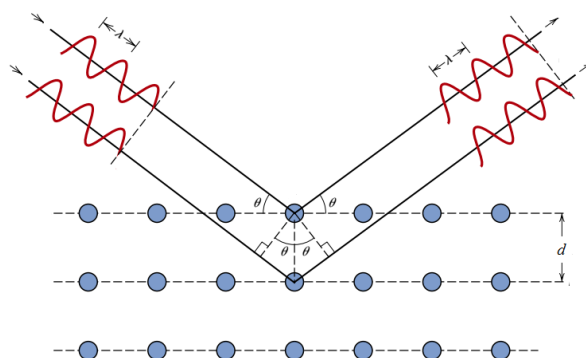
Istovremeno, gustoća otopine SOL-a 2 mjerena je prijenosnim denzitometrom tip DMA 35N (Anton Paar GmbH, Austrija) koji koristi tehnologiju oscilirajuće U-cijevi. Denzitometar ima mogućnost mjerenja gustoće tekućina od 0 do 3 g cm^{-3} uz točnost $0,001 \text{ g cm}^{-3}$, čija je viskoznost u rasponu 0–1000 mPa s.

3.7.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku

Rentgenska difrakcija jedna je od najkorisnijih metoda istraživanja kristalnih struktura polikristalnog uzorka i tankih filmova pripremljenih sol-gel postupkom. Rentgenske zrake su elektromagnetski valovi valnih duljina $0,01\text{--}100 \text{ \AA}$, što je blisko veličini i razmaku između susjednih atoma u kristalu.²⁴⁵ Fenomen difrakcije rentgenskog zračenja u kristalu otkrio je von Laue 1912. godine (Nobelova nagrada 1914. g.). Difrakcija ili ogib temelji se na elastičnom raspršenju rentgenskog zračenja na elektronskim oblacima atoma, a prostorna raspodjela zračenja nastala interferentnim pojačanjem raspršenih valova naziva se difrakcijska slika (difraktogram). Veza između difrakcijske slike i kristalne strukture na jednostavan način objašnjena je Braggovim zakonom (otac i sin Bragg, 1913. godine) prema kojemu će difrakcijski maksimum biti opažen kada je zadovoljen geometrijski uvjet:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (34)$$

gdje je λ valna duljina rentgenskih zraka, d razmak među kristalografskim ravninama, θ kut između upadne zrake i kristalografske ravnine, n je cijeli broj. Geometrijski prikaz Braggovog zakona dan je na slici 33.



Slika 33. Geometrijski prikaz Braggovog zakona. Preuzeto iz literature.²⁴⁶

Kako je razmak d funkcija parametara kristalne rešetke, prostorni raspored difrakcijskih maksimuma određen je prostornom periodičnošću atoma u kristalu. Intenzitet difrakcijskih maksimuma određen je vrstom i prostornim rasporedom atoma u kristalnoj rešetki.

Uobičajeni difrakcijski maksimumi u dvodimenzionalnom prikazu su oblika zvonolike krivulje, koja pokazuje raspodjelu difraktiranog intenziteta oko Braggovog kuta. Na oblik difrakcijskog maksimuma mogu utjecati nesavršenost kristala (deformacije, mali kristaliti), toplinske vibracije atoma i ograničenja instrumenta. Značajke difrakcijskog maksimuma su vrh krivulje ili maksimalan intenzitet, I_{maks} , odnosno širina maksimuma koja se izražava kao širina linije na polovici visine maksimuma (FWHM, engl. *Full Width at Half Maximum*). Scherrer je širinu difrakcijske linije matematički povezao s veličinom kristalita u izraz:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (35)$$

gdje su D prosječna veličina kristalita, β širina linije na polovici visine maksimuma, λ valna duljina rentgenskog zračenja.²⁴⁵

Rentgenska difrakcija u prahu najčešće se primjenjuje za određivanje kristalnih faza (kvalitativna analiza), a potom za određivanje relativnih udjela različitih faza u uzorku (kvantitativna analiza), određivanje veličine kristalita, otkrivanje naprezanja u strukturi i određivanje parametara jedinične ćelije kristalne rešetke.

Kristalna struktura praškastih uzoraka, dobivenih nakon sustavne toplinske obrade (400–800 °C) suhog kserogela, određena je na difraktometru Shimadzu XRD 6000 sa CuK α zračenjem u području 5 do 70° 2 θ s korakom od 0,02° te vremenom zadržavanja od 0,6 s. Napon ubrzanja bio je 40 kV, a struja 30 mA. Difraktogrami su računalno uspoređeni s PDF (engl. *Powder Diffraction File*) bazom poznatih faza pohranjenih u International Centre for Diffraction Data (ICDD). Iz dobivenih difraktograma veličina kristalita (D / nm) procijenjena je primjenom Scherrerove jednadžbe (35).

3.7.3. Metode vibracijske spektroskopije

Metode vibracijske spektroskopije obuhvaćaju nekoliko različitih tehnika od kojih su najvažnije infracrvena spektroskopija (IR) i Ramanova spektroskopija. Obje metode daju informacije o vibracijskim prijelazima u molekuli. IR i Ramanova spektroskopija su komplementarne metode i vrpce koje su intenzivne u IR spektru obično su slabije u Ramanovom spektru. Tako je primjenom obje metode u analizi istog uzorka omogućeno potpunije izučavanje strukture i kemijskog sastava tvari.²⁴⁷

3.7.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je tehnika koja se zasniva na vibracijama molekula nastalih kao posljedica apsorpcije infracrvenog zračenja. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 0,7 do 500 μm , dok se u IR spektroskopiji energija zračenja najčešće izražava pomoću valnih brojeva $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Posebnu važnost u IR spektroskopiji ima srednje područje valnih brojeva IR dijela elektromagnetskog spektra (~ 4000 do 400 cm^{-1}) kojim se pobuđuju vibracije većine molekula. Molekula može apsorbirati IR zračenje jedino ako u trenutku apsorpcije zračenja dolazi do promjene dipolnog momenta. Apsorpcijom infracrvenog zračenja molekula prelazi iz nižeg vibracijskog stanja u više, pri čemu mora biti zadovoljen Bohrov uvjet prema kojem frekvencija apsorbiranog zračenja mora odgovarati razlici energije između dva vibracijska stanja. Osnovne vibracije molekula mogu se opisati kao vibracije istezanja i vibracije deformacije. Vibracijama istezanja mijenja se duljina veze između dva atoma, a mogu biti simetrične i antisimetrične. Deformacijske vibracije uzrokuju promjenu kuta između dvije veze i dijele se na deformacije u ravnini i izvan ravnine. Zavisno od načina gibanja dva istovrsna atoma vezana na atom druge vrste s kojim zatvaraju kut, deformacijske vibracije opisuju se kao striženje, zibanje, klaćenje i uvijanje.

Vibracije molekula se u IR spektrima očituju kao apsorpcijski maksimumi ili vrpce. Valni broj apsorpcijskog maksimuma odgovara vibracijskoj energiji kemijske veze, koja je karakteristična za vrstu veze i pojedinu funkcionalnu skupinu. Položaj apsorpcijskih vrpce u IR spektru izravno ovisi o jačini veze među atomima kao i o masi atoma, što je opisano Hookovim zakonom:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (36)$$

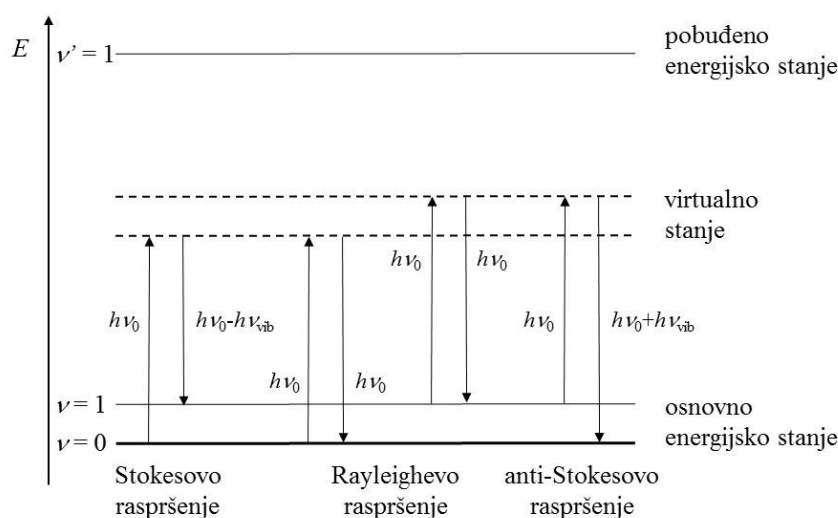
gdje je k konstanta veze (veličina proporcionalna jačini veze), μ reducirana masa, a c brzina svjetlosti u vakuumu. Intenzitet vrpce pak ovisi o promjeni dipolnog momenta tijekom apsorpcije zračenja.²⁴⁸

Infracrveni spektri praškastih uzoraka snimljeni su pomoću infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom proizvođača Bruker, model Alpha. Spektralni opseg instrumenta je 4000–400 cm^{-1} uz razlučivanje 4 cm^{-1} . Spektri su rezultat uprosječivanja 10 snimaka. Spektar svakog uzorka snimljen je tri puta kako bi se utvrdila reproducibilnost mjerenja. Sva mjerenja vršena su primjenom tehnike prigušene potpune refleksije (ATR) s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije (engl. *concave rubberband correction*) i automatsko određivanje valnih brojeva vrpce (engl. *peak picking*) provedeno je računalno pomoću programa OPUS 7.0.

3.7.3.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija oslanja se na neelastično raspršenje monokromatskog pobudnog zračenja čiji su izvor najčešće laseri iz vidljivog (Vis), bliskog infracrvenog (NIR) i bliskog ultraljubičastog dijela elektromagnetskog spektra. Prema izbornom pravilu Ramanove spektroskopije u spektru će biti vidljive samo one vibracije kod kojih se mijenja polarizabilnost molekule. Interakcijom monokromatskog svjetla s elektronskim oblakom i vezama u molekuli, molekula kratkotrajno prelazi u nestabilno "virtualno" stanje. Povratak u osnovno energijsko stanje može se odvijati uz promjenu energije raspršene svjetlosti ili bez. Najveći dio raspršenog zračenja odnosi se na Rayleighovo elastično raspršenje kod kojega su energije pobudnog i raspršenog zračenja jednake. Rayleighovo raspršenje posljedica je interakcije monokromatskog svjetla i elektronskog oblaka, a karakterizira ga povratak molekule iz virtualnog stanja u isto energijsko stanje iz kojeg je pobuđena. Međutim, ako pobudno zračenje inducira vibracije jezgre, energija upadnog fotona prenosi se na molekulu ili s molekule na

raspršeni foton. U tom slučaju energije upadnog i raspršenog fotona se razlikuju i rezultat je neelastično Ramanovo raspršenje. Ramanovo raspršenje je vrlo slabog intenziteta jer se od 10^6 do 10^8 upadnih fotona neelastično raspršuje tek jedan foton. Ukoliko se molekula iz pobuđenog virtualnog stanja vraća u viši vibracijski nivo osnovnog stanja, energija raspršenog fotona manja je od energije pobudnog i detektira se Stokesovo raspršenje. Anti-Stokesovo raspršenje posljedica je prijelaza molekule iz višeg vibracijskog nivoa osnovnog stanja u virtualno i njezinog povratka u osnovno vibracijsko stanje. Pri tome je energija raspršenog fotona veća od energije pobudnog. Navedeni procesi raspršenja pojednostavljeno su prikazani na slici 34.



Slika 34. Shematski prikaz energijskih prijelaza u Ramanovoj spektroskopiji. Nacrtano prema literaturi.²⁴⁷

Vjerojatnost Stokesovog i anti-Stokesovog raspršenja izvodi se iz Boltzmanove raspodjele prema kojoj se većina molekula pri sobnoj temperaturi nalazi u osnovnom energijskom stanju, a tek je manji broj molekula u višim nivoima osnovnog stanja. Stoga je pri sobnoj temperaturi Stokesovo neelastično raspršenje vjerojatnije od anti-Stokesovog procesa. Vrijednost anti-Stokesovog raspršenja dolazi do izražaja kod pojave fluorescencije koja se u Ramanovom spektru javlja kada energija pobudnog zračenja uzrokuje prijelaz između stvarnih energijskih stanja. Apsorbirana energija se prilikom relaksacije molekule otpušta u obliku topline ali i svjetlosti koja u spektru prekriva Stokesovo raspršenje.²⁴⁷

Ramanovi spektri snimljeni su pomoću Ramanovog disperzivnog spektrometra SENTERRA tvrtke Bruker u konfiguraciji s mikroskopom Olympus s objektivima za povećanje 20, 50 i 100×. Kao izvori zračenja za pobudu uzoraka korištena su dva lasera:

Nd:YAG laser valne duljine 532 nm te diodni laser (AlGaAs) valne duljine 785 nm. Raspršeno zračenje detektirano je CCD uređajem (engl. *charge-coupled device*) hlađenim Peltierovim elementom. Svi uzorci toplinski obrađenog suhog kserogela snimani su na nasumično odabranim položajima pri sljedećim uvjetima: povećanje $20\times$, razlučivanje $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$, rešetka 1200a, vrijeme integracije 30 s, a prosječan spektar rezultat je 10 snimaka. Spektri su snimljeni u spektralnom području $33\text{--}1539\text{ cm}^{-1}$ kod pobude laserom 532 nm, odnosno $72\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ za laser 785 nm. Kako bi se spriječila promjena kristalne faze uslijed djelovanja topline, snaga lasera kao i veličina pukotine prilagođene su svakom pojedinom uzorku. Programskim paketom OPUS 7.0 pojedinim Ramanovim spektrima korigirana je bazna linija i automatski određeni valni brojevi vrpci.

3.7.4. Simultane metode toplinske analize

Metode toplinske analize, u ovom radu, odnose se na simultane instrumentne tehnike kojima se prati promjena svojstava suhog kserogela tijekom izlaganja kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Simultane instrumentne tehnike kombiniraju različite tehnike toplinske analize u sustave poput diferencijalne toplinske analize/termogravimetrije (DTA/TG) ili diferencijalne pretražne kalorimetrije/termogravimetrije (DSC/TG). U stvari se radi o naprednoj izvedbi instrumenata koja istovremenim prikupljanjem različitih podataka znatno skraćuje vrijeme analize.

Termogravimetrija (TG) je metoda procjene toplinske stabilnosti tvari, kojom se kontinuirano mjeri promjena mase tvari tijekom zagrijavanja uzorka u širokom temperaturnom intervalu od sobne pa do iznad $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Princip metode je da se uzorak stavlja u posudicu koja je povezana s vagom te se zagrijava kontroliranom brzinom u kontroliranoj atmosferi. Krivulja ovisnosti promjene mase o temperaturi kod sol-gel kserogelova obično pokazuje niz intervala gubitka mase s povećanjem temperature, koji su odvojeni slabije ili jače izraženim područjima konstantne mase. Radi lakšeg uočavanja koraka kod kojih dolazi do promjene mase, uobičajeno se koristi 1. derivacija TG krivulje (DTG). Minimumi DTG krivulje odgovaraju pojedinim intervalima gubitka mase.

Diferencijalnom toplinskom analizom (DTA) prati se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog materijala tijekom kontroliranog zagrijavanja u kontroliranoj atmosferi. Temperaturna razlika posljedica je različitih procesa izazvanih toplinom koji se mogu okarakterizirati kao isparavanje, gubitak otapala, kristalizacija, razgradnja itd. Pojedini

dogadjaji se u dijagramu ovisnosti očituju kao egzotermni maksimumi (zbog oslobađanja topline) odnosno endotermni minimumi (zbog primanja topline).

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) slična je DTA, no ovom tehnikom mjeri se razlika toplinskog toka koji je potrebno dovesti u ispitivani i referentni materijal kako među njima ne bi bilo razlike u temperaturi ($\Delta T = 0$). Kada se u ispitivanom uzorku dogodi proces koji obuhvaća promjenu topline, ta se promjena u dijagramu ovisnosti registrira kao endotermno ili egzotermno odstupanje od osnovne linije zabilježenog protoka topline. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, moguće je prepoznati različite promjene kao i korištenjem DTA tehnike. Osim navedenog, DSC omogućava određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, C_p , promjene specifičnog toplinskog kapaciteta, ΔC_p te promjenu entalpije faznih prijelaza poput primjerice kristalizacije i taljenja.²⁴⁹

Za praćenje toplinskog ponašanja kserogela dobivenog iz SOL-a 2, primijenjene su dvije simultane tehnike toplinske analize DTA/TG i DSC/TG.

Toplinska analiza u struji sintetskog zraka provedena je tehnikama diferencijalne toplinske analize (DTA) i termogravimetrijske analize (TG) na simultanom DTA/TG uređaju Netzsch STA 409. Za analizu je korišteno 60 mg uzorka koji je zagrijavan u temperaturnom području 40–1300 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹ i brzinu protoka sintetskog zraka 30 cm³ min⁻¹. Mjerenja su provedena u posudicama od korunda (α -Al₂O₃), a kao referentni materijal također je korišten α -Al₂O₃.

Toplinska analiza u struji argona provedena je tehnikama diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TG) na simultanom DSC/TG uređaju Netzsch STA Jupiter 449. Za analizu je korišteno 60 mg uzorka koji je zagrijavan u temperaturnom području 30–800 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹ i brzinu protoka argona 30 cm³ min⁻¹. Mjerenja su provedena u posudicama od korunda (α -Al₂O₃) dok je kao referentni materijal korištena prazna posudica.

3.7.5. Metoda analize oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa

Metode klasične toplinske analize poput termogravimetrije uobičajene su kod istraživanja kinetike toplinske razgradnje tvari. Međutim, izmjereni gubitak mase s temperaturom daje tek općeniti uvid u toplinsko ponašanje uzorka. Zbog svoje složenosti, mehanizam procesa toplinske razgradnje (pirolize) mijenja se s odmakom procesa. Stoga je za detekciju i analizu promjena koje se događaju u kemijskom sastavu tijekom cijelog procesa potrebno koristiti i

druge tehnike. Više informacija o tijeku pirolize može se dobiti sinergijom tehnike za analizu oslobođenih plinova (EGA) i spektrometrije masa (MS), čime je omogućeno praćenje razvoja i udjela plinovitih produkata. Uloga EGA komponente, koja može biti prilagođeni uređaj za termogravimetriju ili zasebna pirolitička jedinica, je omogućiti kontrolirano zagrijavanje uzorka čiji se plinoviti produkti kolonom prenose u spektrometar masa u kojem se detektiraju. Spektrometrija masa je zasebna analitička tehnika čiji je prvi korak ionizacija molekula analita u ionizatoru. U drugom se koraku nastali ioni uvode u analizator u kojem se razdvajaju u prostoru i/ili vremenu temeljem omjera mase i naboja (m/z) iona. U posljednjem koraku ioni se detektiraju na način da se njihovim sudarom s detektorom stvara električni signal koji se pojačava i bilježi na računalu. Spektrometrija masa općenito se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, određivanje izotopnog sastava uzorka, određivanje strukture, molarne mase molekule, određivanje fizikalnih i kemijskih svojstava tvari. Ako se temperaturni program pirolitičke razgradnje uzorka uskladi s onim kod simultanih tehnika poput DTA/TG ili DSC/TG, može se dobiti točna vremenska i temperaturna korelacija sa signalima navedenih tehnika. Kod EGA–MS analize rezultat je kromatogram (pirogram) ukupne ionske struje, koji pokazuje ovisnost jačine signala o vremenu zadržavanja odnosno temperaturi. Glavna prednost spektrometrije masa nije samo detekcija plinovitih produkata, već i njihova identifikacija što je omogućeno analizom pripadajućih spektara masa.²⁵⁰

Analiza oslobođenih plinova kserogela dobivenog iz SOL-a 2 mase 3,6 mg, kao i uzoraka dobivenih prethodnim sinteriranjem kserogela na zraku i u vakuumu na temperaturama u rasponu 100–800 °C, provedena je u pirolitičkoj jedinici EGA/PY-3030D, proizvođača Frontier Lab. Temperaturni program usklađen je s temperaturnim programom prethodno opisane DTA/TG tehnike te su uzorci zagrijavani u rasponu 40–1000 °C i brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹. Kao nosač uzorka korištene su teflonske posudice. Oslobođeni plinoviti produkti analizirani su spregnutim sustavom plinskog kromatografa (GC) i spektrometra masa GC-MS-QP 2010 Plus tvrtke Shimadzu, u kojem je kao poveznica između injektora plinskog kromatografa i spektrometra masa poslužila Ultra Alloy EGA kapilarna cijev (2,5 m × 150 µm) bez stacionarne faze. Plin nosilac je He uz split omjer 50:1, dok je kolona grijana izotermno na 300 °C kako bi se spriječila kondenzacija plinovitih produkata. Molekule plinovitih produkata su u spektrometru masa ionizirane elektronima (EI, engl. *Electron Impact*), a snimljeni raspon vrijednosti m/z bio je 10–300. Plinoviti produkti su identificirani usporedbom spektra masa iz ukupnog ionskog kromatograma sa spektrom masa poznatog spoja pohranjenog u certificiranim bazama podataka (NIST08, WILEY275).

3.7.6. Metode analize površine

3.7.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija je veoma važna tehnika koja je svojim mogućnostima uvelike doprinijela razvoju mnogih znanstvenih područja, pa tako i područja sol-gel filmova i prevlaka. Široka uporaba ove tehnike temelji se na činjenici da elektronski mikroskopi omogućavaju promatranje i karakterizaciju materijala na mikrometarskoj i nanometarskoj razini. Elektronski mikroskop, bilo pretražni (SEM) ili transmisijski (TEM), je uređaj u kojem signali dobiveni međudjelovanjem elektrona visoke energije i uzorka služe za dobivanje informacija o morfologiji, kemijskom sastavu i strukturi materijala. Prvi komercijalni pretražni elektronski mikroskop potječe iz 1965. godine. Elektronski mikroskopi funkcioniraju na sličan način kao i njihove svjetlosne preteče, osim što za dobivanje "slike" uzorka koriste snop elektrona umjesto svjetla te istovremeno mogu dati informacije o kemijskom sastavu odnosno strukturi ako se radi o transmisijskoj inačici. Način rada pretražnog elektronskog mikroskopa može se opisati kroz nekoliko koraka. Struja elektrona nastala iz izvora, koji može biti na primjer volframova žarna nit ili emisija elektrona primjenom električnog polja (FEG, engl. *Field Emission Gun*), ubrzava se djelovanjem razlike potencijala te usmjerava prema uzorku sustavom elektromagnetskih leća. Interakcijom snopa elektrona s uzorkom nastaje niz različitih signala, od kojih su za istraživanje svojstava površine sol-gel filmova najznačajniji sekundarni elektroni (SE) i unazad raspršeni elektroni (BSE, engl. *backscattered electrons*). Sekundarnim elektronima promatra se topografija neravnih uzoraka. Topografski kontrast nastaje zbog veće emisije sekundarnih elektrona na povišenim dijelovima uzorka, koji će na "slici" biti svjetliji, odnosno tamniji ako emisija elektrona potječe iz udubina i zasjenjenih dijelova. Ako snop pretražuje površinu, podaci se mogu pretvoriti u rastersku reljefnu sliku koja je pogodna za izučavanje morfologije površine. Za dobivanje topografskog kontrasta mogu poslužiti i unazad raspršeni elektroni, iako su oni pogodniji za dobivanje kompozicijskog kontrasta. Naime, koeficijent emisije unazad raspršenih elektrona, η , raste s povećanjem atomskog broja, što znači da će elementi većeg atomskog broja dati svjetliji signal i obrnuto. Na taj način, "slika" unazad raspršenih elektrona može poslužiti za određivanje elementnog sastava uzorka.

Elektroni primarnog snopa mogu ionizirati unutarnju ljusku atoma pri čemu atom ostaje u energijski pobuđenom stanju. Popunjavanjem praznine u unutarnjoj ljusci elektronima iz vanjske ljuske atom se vraća u osnovno stanje. Razlika energije elektrona vanjske i unutarnje ljuske oslobađa se u obliku karakterističnog rentgenskog zračenja koje se detektira energijski

razlučujućom (EDS) ili valno razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (WDS). Dobiveni spektri pružaju informaciju o elementnom sastavu uzorka.²⁵¹

Za istraživanje morfologije i elementnog sastava pripremljenih sol-gel filmova ZrO_2 korišten je pretražni elektronski mikroskop TESCAN Mira3 uz emisiju elektrona primjenom električnog polja. Tijekom snimanja radna udaljenost iznosila je 15 mm, a napon ubrzanja 25 kV. Oslikavanje površine filmova postignuto je pomoću detektora sekundarnih i unazad raspršenih elektrona (TESCAN) uz podršku računalnog programa Tescan MiraTC. Za elementni sastav korišten je energijski razlučujući detektor rentgenskih zraka (Bruker), a dobiveni spektri obrađeni su programom Bruker Quantax.

3.7.6.2. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija s pretražnom probom (SPM, engl. *Scanning Probe Microscopy*), poznatija kao mikroskopija atomskih sila (AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM, engl. *Scanning Tunneling Microscopy*), jedna je od najsuvremenijih načina prikazivanja nanostrukture tvari. Ova specifična tehnologija zasniva se na pretraživanju površine uzorka vrlo oštrim šiljkom i mjerenju otklona, a izmjerene vrijednosti se računalnom obradom pretvaraju u visokorazlučivu, trodimenzionalnu sliku površine s okomitim razlučivanjem od 1 Å i lateralnim od 1 nm. Mikroskop atomskih sila (AFM) izumljen je 1986. godine na platformi pretražnog tunelirajućeg mikroskopa (STM) s ciljem proširenja mogućnosti oslikavanja površina nevodljivih uzoraka. Visokorazlučivo oslikavanje površina AFM-om obično se provodi na sobnim uvjetima. Međutim, njegova važna osobina je mogućnost dobivanja slike u gotovo bilo kojoj sredini poput vakuuma, plina ili tekućine, što je posebno važno za mjerenje bioloških uzoraka u njihovom prirodnom izvornom obliku. Također je važno da AFM analiza ne zahtijeva pripremu uzorka pa se zbog svega toga smatra nerazornom tehnikom.

Najvažniji dio AFM-a je pretražna proba koja se sastoji od savitljive poluge (engl. *cantilever*) na čijem kraju je šiljak obično izrađen od silicija (Si) ili silicijeva nitrida (Si_3N_4). Kako bi se omogućilo oslikavanje visokom rezolucijom šiljak mora biti vrlo oštar, pa na samom vrhu ima polumjer zakrivljenosti od svega nekoliko nanometara. Sile koje djeluju između vrha šiljka i uzorka rezultiraju proporcionalnim otklonom poluge, koji se najčešće mjeri optičkim sustavom sačinjenim od lasera i fotodiode kao detektora laserskog svjetla. Mikroskop atomskih sila može detektirati interakciju atomskih sila na vrlo maloj udaljenosti između vrha šiljka i uzorka od 0,1 do 10 nm. Pomicanje uzorka ili probe u x, y i z smjeru kontrolirano je piezoelektričnim

cjevastim skenerom. Uobičajeni načini oslikavanja pomoću AFM-a su kontakti (engl. *contact mode*), tapkajući (engl. *tapping mode*) i nekontakti (engl. *non-contact mode*). S obzirom na ponašanje pretražne probe dijele se na statički i dinamički način rada. U statičkom načinu rada kojemu pripada kontakti način proba se ne pobuđuje, dok u dinamičkom načinu rada (obuhvaća tapkajući i nekontakti) zbog djelovanja vanjske sile poluga oscilira iznad uzorka. U kontaktnom načinu rada šiljak probe je u stalnom dodiru s površinom, a položaj poluge slijedi visinski profil uzorka. Na ovaj način mjere se sile jačine 10^{-6} – 10^{-9} N. U nekontaktnom načinu rada poluga oscilira bez dodira površine, a amplituda oscilacija je takva da se šiljak probe uvijek nalazi u području privlačnih sila. Kod oslikavanja u okolišnim uvjetima na površini uzorka može nastati tanak sloj vlage, pa se u slučaju nekontaktnog načina rada oslikava površina vodenog sloja, a ne uzorka. U tom slučaju koristan je tapkajući način u kojem vrh šiljka i površina uzorka ostvaruju isprekidani kontakt i na taj način oslikavaju površinu.²⁵²

Snimke dobivene mikroskopijom atomskih sila omogućuju trodimenzionalno promatranje površine sol-gel filmova ZrO_2 i određivanje parametara hrapavosti površine. Slike uzoraka površine sol-gel filmova ZrO_2 uzoraka snimljene su multimodalnim AFM uređajem s Nanoscope III-a kontrolerom (MultiMode Scanning Probe Microscope with a Nanoscope IIIa controller (Bruker, Billerica USA)) pri sobnim uvjetima u kontaktnom načinu rada. Optička kamera (Sony highresolution CCD camera, Japan) omogućila je precizni odabir područja. Pod kontrolom kamere vršak poluge doveden je u bliski ("atomski") odnos s površinom pretraživanog uzorka, a položaj vrška poluge kontroliran je piezoelektričnim pretraživalom (JV). Laserska zraka, fokusirana na površinu poluge, reflektira se na fotoosjetljivi detektor i detektira izvijanja površine poluge. Za kontakti način rada korištene su poluge od silikonskih nitrida s vrškom u obliku piramide (NP-20, Veeco), čija je nominalna konstanta savijanja $0,32 \text{ N m}^{-1}$. Slike su snimljene u maksimalnoj mogućoj rezoluciji od 512×512 piksela. Dimenzije pretraživanih površina iznosile su $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Sve AFM-snimke prikazane su kao sirovi podaci, osim dvodimenzijskog poravnavanja funkcijom prvog reda. Izmjereni su slijedeći parametri hrapavosti površine:

- R_a / nm – aritmetička sredina apsolutnih vrijednosti odstupanja visine od prosječne ravnine,
- R_q / nm – korijen srednjeg kvadrata odstupanja visina od prosječne ravnine,
- Z_{maks} / nm – maksimalna vertikalna udaljenost između najviše i najniže točke na površini.

Analize presjeka snimke na područjima interesa, obavljene su programom NanoScope TM (Digital Instruments, Version V5,12 r5, Veeco Instruments, Santa Barbara, SAD).

3.7.7. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem

Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD–OES) je dobro poznata tehnika karakterizacije površina. Primjenjuje se za određivanje elementnog sastava osnovnog materijala, elementnog sastava prevlake, debljine prevlake, kao i za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala.

Uobičajena konfiguracija instrumenta sastoji se od izvora tinjajućeg izboja (GD) koji je povezan na jedan ili više optičkih spektrometara. Sustav za stvaranje tinjajućeg izboja ili plazme sastoji se od anode i katode koja je istovremeno i uzorak. Primjenom istosmjernog napona elektroni se otpuštaju s površine katode (uzorka) i ubrzavaju prema anodi. U neelastičnim sudarima kinetička energija elektrona prenosi se na atome plina (najčešće Ar) što izaziva njihovu ionizaciju, pri čemu nastaju kationi Ar^+ i e^- . Novonastali e^- dalje sudjeluju u ionizaciji atoma Ar, a taj efekt lavine povećava gustoću naboja i čini argon vodljivim. Rezultat je smjesa neutralnih atoma Ar i slobodnih nosioca naboja (Ar^+ i e^-) odnosno plazma. Zbog velike razlike potencijala Ar^+ ioni ubrzavaju se prema katodi i bombardiraju površinu uzorka što izaziva izbijanje atoma uzorka procesom rasprašivanja (engl. *sputtering*). Izbijeni atomi uzorka difundiraju u plazmu u kojoj se sudarima s visokoenergijskim elektronima, metastabilnim atomima Ar i ionima Ar^+ pobuđuju u više energijsko stanje. Vrijeme života pobuđene vrste je kratko ($10^{-6} - 10^{-9}$ s), a relaksacija u osnovno stanje događa se uz otpuštanje viška energije u obliku elektromagnetskog zračenja (svjetla) koji se bilježi spektrometrom. Valna duljina odnosno energija emitiranog zračenja karakteristična je za pojedini element čime je omogućena identifikacija atoma, dok intenzitet zračenja ukazuje na udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku.²⁵³

Elementni sastav čelične podloge te debljina i kvantitativna dubinska profilna analiza filmova ZrO_2 na osnovnom materijalu određeni su optičkim emisijskim spektrometrom s tinjajućim izbojem (GD–OES) GDS 850A, Leco. Promjer anode je 4 mm, a analizirana površina uzorka $12,5 \text{ mm}^2$. Spektrometar je opremljen s Rowlandovim krugom, holografskom difrakcijskom rešetkom od $1800 \text{ linija mm}^{-1}$ odnosno $3600 \text{ linija mm}^{-1}$ čime se može mjeriti spektralni raspon 120–800 nm, te detektorima (fotomultiplikatorima) za kemijske elemente koje može analizirati.

3.7.8. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa

Osjetljivost suvremenih elektroničkih uređaja omogućava mjerenje korozije puno prije nego se ona može detektirati promjenom mase ili postane vidljiva golim okom. Elektrokemijsko mjerenje korozije zasniva se na elektrokemijskoj prirodi korozije metala. Dvije temeljne varijable svakog elektrokemijskog eksperimenta su struja i potencijal. Mjerenje ovisnosti struja–potencijal u kontroliranim uvjetima, može dati informacije o sklonosti nastanka rupičaste korozije, pasivnosti, brzini i mehanizmu korozije, prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava, kvaliteti zaštitnih filmova i njihovoj stabilnosti te drugim važnim podacima.²⁵⁴

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode (radne, referente i pomoćne) uronjene u otopinu elektrolita. Radna elektroda je ispitivani metal. Kao referentna elektroda s poznatim i stalnim potencijalom najčešće se upotrebljavaju zasićena kalomelova elektroda (ZKE, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{KCl}(\text{zas.})|$) i zasićena srebro/srebrov klorid elektroda ($\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{KCl}(\text{zas.})|$). Pomoćna ili protuelektroda, koja služi za zatvaranje električnog kruga s radnom elektrodom, najčešće je izrađena od platine ili grafita. Središnji dio sustava za elektrokemijsko mjerenje korozije je potencijostat, uređaj koji uspostavlja i održava željenu razliku potencijala između radne i referentne elektrode te istovremeno očitava jakost toka struje između radne elektrode i protuelektrode.²⁵⁵

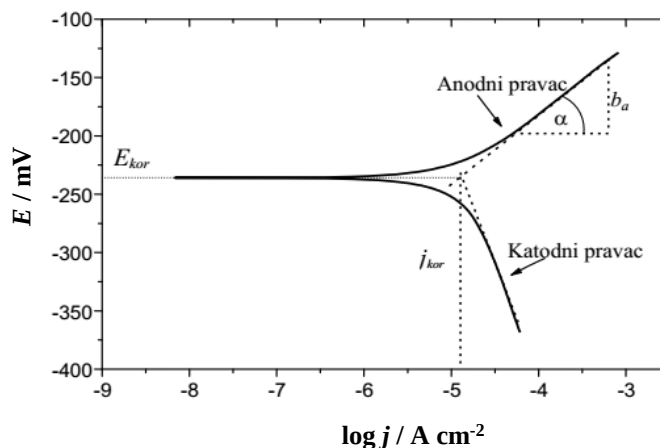
Većina korozijskih mjerenja su potenciodinamička koja podrazumijevaju polarizaciju odnosno promjenu potencijala radne elektrode i mjerenje nastale struje. Mjerenja mogu biti provedena tehnikama istosmjerne struje (DC, engl. *Direct Current*) kao što su linearna polarizacija i Tafelova ekstrapolacija ili tehnikama izmjenične struje (AC, engl. *Alternating Current*) poput elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Elektrokemijske mjerne tehnike svoju popularnost, između ostalog, duguju brzini mjerenja. Za razliku od npr. određivanja gubitka mase koji je nekada i višetjedni postupak, elektrokemijska mjerenja zahtijevaju ne više od nekoliko sati. Njihova brzina i osjetljivost osobito je korisna za one metale i slitine koji su vrlo otporni na koroziju.²⁵⁴

3.7.8.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Mjerni dio Tafelove metode podrazumijeva katodnu i anodnu polarizaciju radne elektrode u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala ($\eta = \pm 250 \text{ mV vs. } E_{\text{kor}}$) i mjerenje struje koja teče kroz sustav. Dobiveni rezultati prikazuju se grafički u polulogaritamskom

obliku ($E - \log j$) gdje je na osi x logaritam gustoća struje, a na y osi potencijal, kako je prikazano na slici 35.^{4,255}



Slika 35. Oblik Tafelove krivulje dobivene polarizacijom radne elektrode u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala. Na krivulji je naznačen način određivanja korozivskih parametara: E_{kor} , j_{kor} te nagiba anodnog (b_a) pravca. Preuzeto iz literature.²⁵⁵

Za elektrokemijske sustave čija je brzina reakcije ograničena aktivacijskom polarizacijom, ovisnost potencijala i gustoće struje opisana je Butler-Volmerovom jednačbom (24) u poglavlju 2.1.2.1. Kod dovoljno visokih prenapona ($|\Delta E| > 50 \text{ mV}$) može se pretpostaviti da samo jedna komponenta gustoće struje (anodna ili katodna) određuje ukupnu gustoću struje, j , dok druga komponenta postaje zanemarivo mala. To bi značilo da se elektroda pri velikom anodnom prenaponu ponaša primarno kao anoda, odnosno kao katoda ako je primijenjen veliki katodni prenapon. Čisto anodno i katodno ponašanje elektrode odgovara linearnim područjima na polarizacijskoj krivulji na slici 35. Pri tim uvjetima Butler-Volmerova jednačba (24) se može pojednostaviti na način da se zanemari komponenta suprotne struje, pri čemu jednačba poprima oblike opisane izrazima (37) i (38).

$$j = j_o \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \right] \text{ anodna polarizacija} \quad (37)$$

$$j = j_o \left[e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \text{ katodna polarizacija} \quad (38)$$

Logaritmiranjem izraza (37) i (38) dobivaju se linearne jednačbe Tafelovog anodnog (39) i katodnog (40) pravca:

$$\eta_a = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 + \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j, \quad (39)$$

$$\eta_k = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j. \quad (40)$$

Jednadžbe (39) i (40) mogu se pisati i u obliku koji se naziva Tafelova jednadžba:

$$\eta = a + bj, \quad (41)$$

pri čemu izrazi

$$a_a = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \log j_0, \quad b_a = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (42)$$

$$a_k = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0, \quad b_k = \frac{-2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (43)$$

predstavljaju odsječke (a_a , a_k) i nagibe (b_a , b_k) anodnog i katodnog Tafelovog pravca. Tafelovi nagibi izražavaju se u milivoltima po dekadu gustoće struje, mV dek⁻¹.

Kako za korozijske sustave vrijedi Wagner-Traudova jednadžba (27) koja je analogna Butler-Volmerovoj jednadžbi za elektrokemijske sustave, Tafelovom ekstrapolacijom se gustoća struje korozije, j_{kor} , i korozijski potencijal, E_{kor} , mogu izravno procijeniti iz sjecišta ekstrapoliranih linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje. Nagib katodnog i anodnog pravca može se odrediti iz tangensa kuta koji svaki pravac zatvara s apscisom.^{4,255} Način određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije naznačen je na slici 35.

3.7.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je moćna tehnika koja se primjenjuje za istraživanje različitih elektrokemijskih sustava. Neka od područja primjene EIS su određivanje brzine korozije, pojašnjenje korozijskih mehanizama, karakterizacija zaštitnih filmova na temelju podataka o različitim korozijskim parametrima poput otpora elektrolita, polarizacijskog otpora, otpora prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu dvosloja itd. Temeljena na izmjeničnoj struji, uz malu amplitudu pobude EIS nije razorna tehnika te je stoga posebno pogodna za ispitivanje trajnosti sol-gel filmova tijekom dužeg izlaganja korozivnoj sredini. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda mjerenja strujnog odziva elektrode na sinusnu promjenu potencijala malih amplituda u širokom području frekvencija.²⁵⁶ Općenito, impedancija je omjer napona i struje, s tim da su i struja i napon vremenski promjenjive veličine.

Prilikom EIS mjerenja pobuda elektrokemijskog sustava postiže se sinusno promjenjivim naponom:

$$E = E_m \sin(\omega t) \quad (44)$$

gdje je E trenutačan izmjenični napon, E_m maksimalna amplituda, ω kutna frekvencija u rad^{-1} ($\omega = 2\pi f$, f je frekvencija izmjeničnog napona u Hz), t vrijeme. Promjena amplitude potencijala je mala ($\leq 10 \text{ mV}$), kako bi elektroda dala linearan odziv, ali širokog raspona frekvencija (1 mHz–1MHz). Strujni odziv elektrode opisan je jednažbom:

$$I = I_m \sin(\omega t + \varphi) \quad (45)$$

gdje je φ fazni pomak u odnosu na fazu pobudnog potencijala.

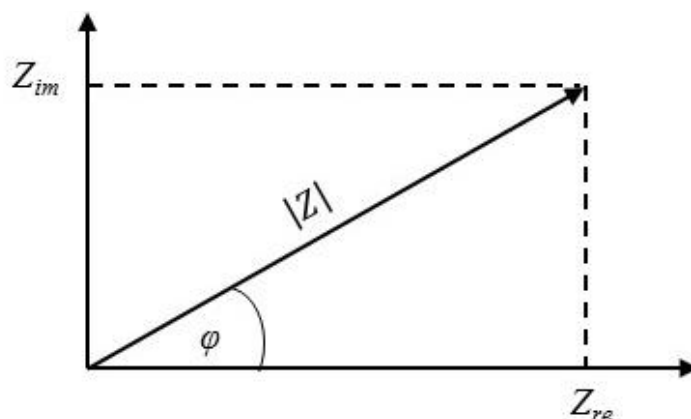
Ako se upotrijebi analogija s Ohmovim zakonom, za određenu frekvenciju ω impedancija Z definirana je kao:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \frac{E_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t + \varphi)} = Z_m \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}. \quad (46)$$

Komponente izmjenične struje i napona uobičajeno je prikazivati kao kompleksne funkcije, pa se tako i izraz za impedanciju može izraziti kao kompleksna funkcija:

$$Z(\omega) = Z_m e^{j\varphi} = Z_m (\cos\varphi + j\sin\varphi). \quad (47)$$

U kompleksnoj ravnini, impedancija Z predstavljena je vektorom kojega opisuju apsolutna vrijednost impedancije $|Z|$ i fazni pomak φ (slika 36).



Slika 36. Impedancija Z kao vektor i kompleksna veličina.

Vektor impedancije, Z , može se prikazati i kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$Z = Z_{\text{re}} + jZ_{\text{im}}. \quad (48)$$

Apsolutna vrijednost impedancije računa se iz izraza:

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{re}}^2 + Z_{\text{im}}^2}, \quad (49)$$

a fazni kut je:

$$\text{tg} \varphi = \frac{Z_{\text{re}}}{Z_{\text{im}}}. \quad (50)$$

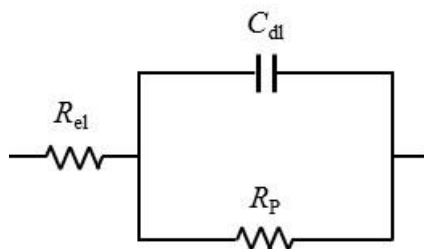
Elektrokemijske reakcije na granici faza elektroda/elektrolit mogu se predočiti električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpornika, kondenzatora i zavojnica. Odabirom ispravnog modela, vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga mogu se povezati s konkretnim kemijsko-fizikalnim procesima koji se odvijaju na površini metala i na taj način utvrditi mehanizam korozije. Elementi električnog kruga, koji se najčešće koriste za opisivanje korozije nehrđajućega čelika zaštićenog oksidnim sol-gel filmovima, kao i njihove odgovarajuće impedancijske i admitancijske funkcije prikazani su u tablici 10. Admitancija, Y , je inverzna vrijednost impedancije:

$$Y = \frac{I}{E} = \frac{1}{Z} \quad (51)$$

Tablica 10. Elementi električnog kruga s impedancijskim i admitancijskim funkcijama.²⁵⁷

Opis	Simbol	Impedancija (Z)	Admitancija (Y)	Parametri
otpor	R	R	$1/R$	R
kapacitet	C	$-1/j\omega C$	$j\omega C$	C
Warburg beskonačna difuzija	W	$1/Y_0(j\omega)^{1/2}$	$Y_0(j\omega)^{1/2}$	$Y_0 - W$
Warburg konačna difuzija	O	$\tanh[K_D(j\omega)^{1/2}]/Y_0(j\omega)^{1/2}$	$Y_0(j\omega)^{1/2} \coth[K_D(j\omega)^{1/2}]$	$Y_0 - O, K_D$
CPE	Q	$1/Y_0(j\omega)^n$	$Y_0(j\omega)^n$	$Y_0 - Q,$ $n - Q$

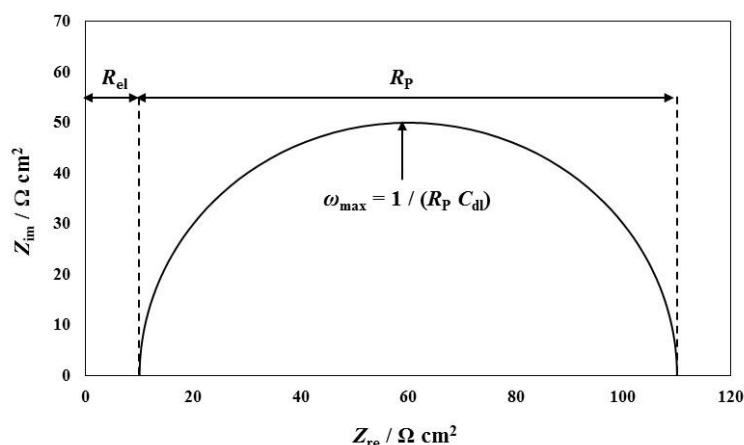
Primjer jednostavnog ekvivalentnog električnog kruga koji opisuje koroziju čistog metala prikazan je na slici 37.



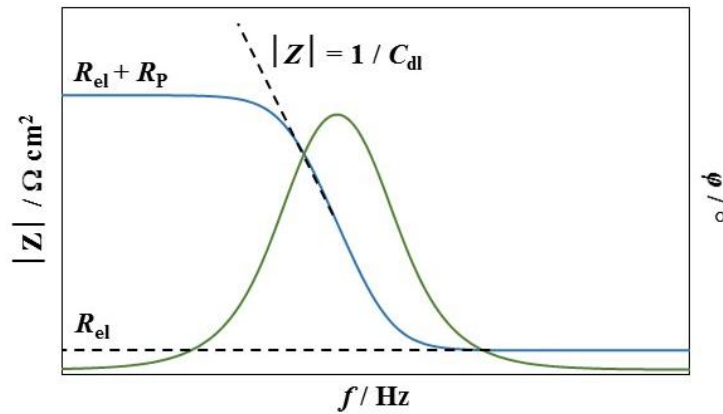
Slika 37. Ekvivalentni električni krug korodirajućeg metala. R_{el} je otpor elektrolita, R_p polarizacijski otpor, C_{dl} kapacitet dvosloja.

Električni krug sastoji se od paralelno spojenih kondenzatora (C_{dl}) i otpornika (R_p). Kondenzator predstavlja elektrokemijski dvosloj, dok je otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit prikazan otpornikom.

U rasponu promatranih frekvencija impedancijski spektar može se grafički predstaviti na različite načine. Obično su to Nyquistov i Bodeov prikaz. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{im} , u odnosu na realnu komponentu, Z_{re} , za svaku pobudnu frekvenciju (slika 38). Vidljivo je da je pri najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom (otpor elektrolita), dok se pri nižim frekvencijama nalazi otpor prijenosu naboja (desna strana polukruga). Loša strana ovog dijagrama je nedostatak podataka o frekvenciji za svaku pojedinu točku. Iz Bodeovog prikaza (slika 39) vidljiva je ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, odnosno faznog kuta, φ , o logaritmu frekvencija, f .



Slika 38. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra električnog kruga sa slike 37.



Slika 39. Bodeov prikaz impedancijskog spektra električnog kruga sa slike 37. Ovisnost $|Z| = 1 / C_{dl}$ vrijedi kod frekvencije 0,16 Hz.

Zbog različitih defekata površine na granici faza elektroda/elektrolit realni korozijski sustavi obično ne pokazuju idealno kapacitivno ponašanje. Iz tog razloga kapacitivni elementi se prikazuju konstantno faznim elementom (CPE, engl. *Constant Phase Element*) čija je impedancija opisana izrazom:

$$Z(CPE) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (51)$$

gdje je Q koeficijent konstantno faznog elementa ovisan o svojstvima površine, j je imaginarni broj $\sqrt{-1}$, ω kutna frekvencija, n eksponent konstantno faznog elementa. Eksponent n može poprimiti vrijednosti $-1 \leq n \leq 1$. Kada je vrijednost n bliska jedinici CPE predstavlja kapacitet, za $n = 0$ otpor, za $n = 0,5$ Warburgovu impedanciju (difuziju), a za $n = -1$ induktivitet. Vrijednost n povezana je s nejednolikom raspodjelom struje kao posljedice defekata i hrapavosti površine.

U elektrokemijskim sustavima difuzija iona na površini je uobičajena pojava. Najčešće se opisuje Warburgovom impedancijom, koja se ovisno o debljini difuzijskoj sloja može opisati kao (polu)beskonačna i konačna difuzijska impedancija. Pod pretpostavkom polubeskonačnog difuzijskog sloja impedancija je dana izrazom:

$$Z_W = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \quad (52)$$

gdje je Y_0 difuzijska admitancija. Polubeskonačna debljina difuzijskog sloja znači da je sloj dovoljno debeo da najniže primijenjene frekvencije napona ne mogu detektirati difuziju dublje u sloju. Beskonačna Warburgova impedancija je primjer CPE kod kojega je fazni kut

konstantno 45° i neovisan je o frekvenciji. S druge strane, pod pretpostavkom konačne debljine difuzijskog sloja što je slučaj kod tankih slojeva, difuzijska impedancija prikazana je izrazom:

$$Z_O = \frac{\tanh[K_D \sqrt{j\omega}]}{Y_0 \sqrt{j\omega}}. \quad (53)$$

Koeficijent K_D u jednadžbi (53) povezuje debljinu difuzijskog sloja, l , i difuzijski koeficijent, D , a opisan je jednadžbom (54).

$$K_D = \frac{l}{\sqrt{D}}. \quad (54)$$

Ukupna impedancija u ekvivalentnom električnom krugu jednaka je zbroju impedancijskih vrijednosti pojedinih elemenata električnog kruga. Pri tome vrijede pravila ekvivalentna izračunu paralelno odnosno serijski vezanih otpornika u električnom krugu istosmjerne struje. Ukupna impedancija dva serijski spojena elementa jednaka je vektorskom zbroju pojedinačnih vrijednosti impedancije:

$$Z = Z_1 + Z_2, \quad (55)$$

što u kompleksnom načinu prikazivanja poprima oblik:

$$Z_{re} + jZ_{im} = (Z_{1re} + Z_{2re}) + j(Z_{1im} + Z_{2im}). \quad (56)$$

Kod paralelno spojenih elemenata zbrajaju se inverzne vrijednosti impedancije što u stvari predstavlja admitanciju:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}. \quad (57)$$

Najveći problem elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pronalaženje valjanog modela ekvivalentnog električnog kruga s optimalnim vrijednostima elemenata. U tu svrhu koristi se matematičko modeliranje primjenom kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata. Modeliranjem se eksperimentalno dobiveni impedancijski spektri usklađuju s teorijskim impedancijskim spektrima koji odgovaraju izabranom električnom modelu.

U ovom radu sva elektrokemijska mjerenja (potenciodinamička polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija) provedena su u elektrokemijskoj ćeliji s tri elektrode. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) potencijala $+0,242$ V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, dok je platinska pločica upotrijebljena kao protuelektroda. Kao radna elektroda korištene su pločice nehrđajućega

čelika s ili bez nanesenog filma YSZ, koje su stavljene u teflonski nosač tako da je izložena površina elektrode bila 1 cm^2 . Sva mjerenja provedena su na sobnoj temperaturi u mirujućem simuliranom morskom okolišu u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

Prije provođenja elektrokemijskih mjerenja svaka radna elektroda bila je izložena korozivnoj sredini sat vremena kako bi se stabilizirao potencijal otvorenog kruga odnosno korozijski potencijal, E_{kor} .

Mjerenja impedancije provedena su pri potencijalu otvorenog kruga, u području frekvencija od 100 kHz do 0,01 Hz, s amplitudom pobude $\pm 10\text{ mV}$ u odnosu na potencijal otvorenog kruga.

Metoda Tafelove ekstrapolacije provedena je u širem rasponu potencijala $E = -200\text{ mV}$ vs. E_{kor} do 250 mV vs. E_{kor} , uz brzinu polarizacije $0,16\text{ mV s}^{-1}$.

Mjerenja su provedena pomoću potenciostata/galvanostata PAR 263A u kombinaciji s fazno osjetljivim pojačalom Frequency response analyser PAR 1025. Sustav je vođen programom za korozijska mjerenja PAR Model 352/252 SoftCorrTM koji je ujedno korišten za analizu polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije te programom za EIS mjerenja PowerSuite, dok su EIS spektri analizirani programom ZSimpWin.

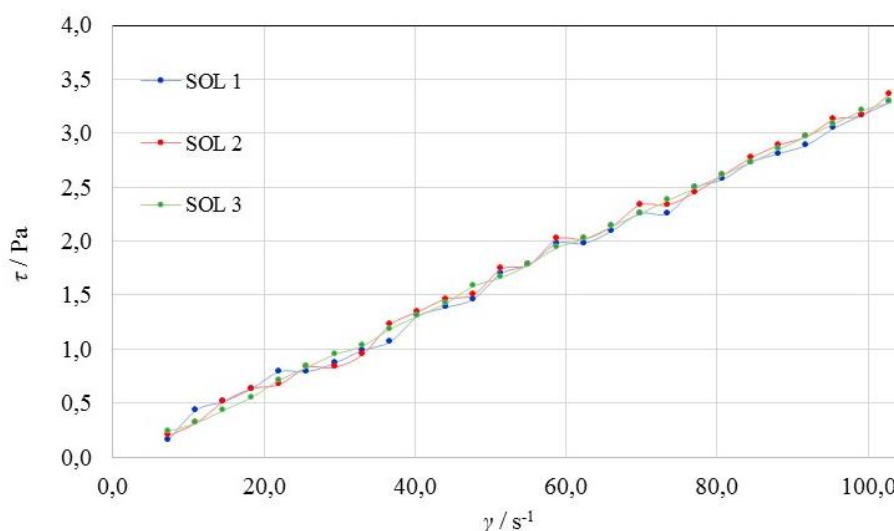
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija solova i praškastih uzoraka stabiliziranog ZrO_2

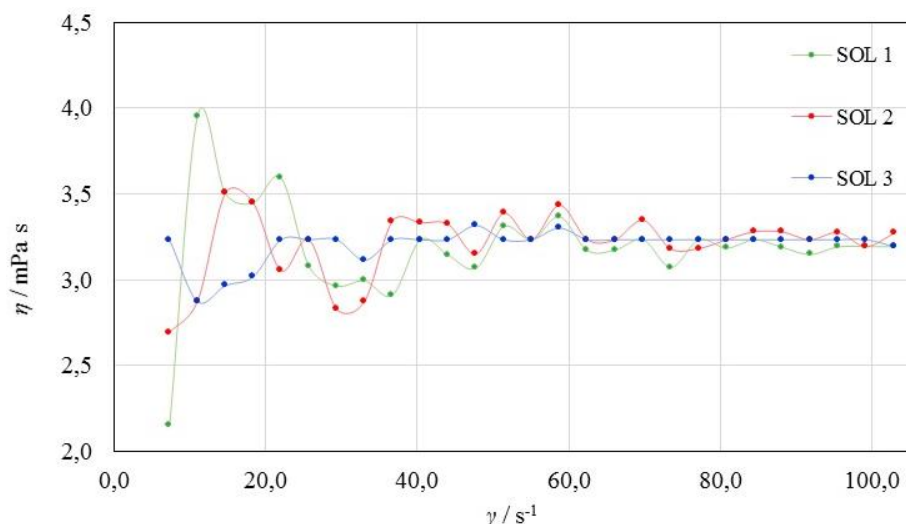
4.1.1. Određivanje svojstava i stabilnosti solova

Prekursori u sol-gel postupku podliježu nizu reakcija hidrolize i kondenzacije uz nastajanje sola, koji ovisno o vrsti reaktanata i uvjetima u reakcijskoj smjesi brže ili sporije prelazi u uređenu polimernu strukturu čvrstog gela. Kako reakcija pretvorbe sola u gel napreduje, postepeno se povećava viskoznost otopine. Iz tog razloga mjerenje viskoznosti može dati važne informacije o razvoju reakcija kondenzacije i polimerizacije, kao i jasno određivanje točke geliranja koja je bitan parametar u procjeni stabilnosti otopine sola.²⁵⁸ Karakterizacija otopine sola nužna je kod pripreme sol-gel filmova tehnikom uranjanja gdje je viskoznost jedan od naročito kritičnih parametara koji utječu na krajnja svojstva filma.^{120,158}

Svojstva solova stabiliziranog cirkonijevog dioksida istražena su mjerenjem njihove gustoće i reoloških svojstava. Preliminarnim mjerenjima određen je utjecaj brzine smicanja ($\dot{\gamma}$) na dinamičku viskoznost (η) i smično naprezanje (τ) svježe pripremljenih solova s različitim molarnim udjelom itrijeva oksida označenih kao SOL 1 (3 mol% Y_2O_3), SOL 2 (5 mol% Y_2O_3) i SOL 3 (7 mol% Y_2O_3). Dobivene krivulje tečenja prikazane su na slikama 40 i 41. Viskoznost solova pri temperaturi 24 °C, iskazana je u tablici 11 kao srednja vrijednost mjerenja pri različitoj brzini smicanja. U istoj tablici navedene su i vrijednosti gustoće solova izmjerene pri temperaturi 24 °C, koje su izražene kao srednja vrijednost tri uzastopna mjerenja.



Slika 40. Ovisnost smičnog napreznja (τ) o brzini smicanja ($\dot{\gamma}$) svježe pripremljenih solova. SOL 1 (3 mol% Y_2O_3), SOL 2 (5 mol% Y_2O_3) i SOL 3 (7 mol% Y_2O_3).



Slika 41. Ovisnost dinamičke viskoznosti (η) o brzini smicanja (γ) svježe pripremljenih solova. SOL 1 (3 mol% Y_2O_3), SOL 2 (5 mol% Y_2O_3) i SOL 3 (7 mol% Y_2O_3).

Tablica 11. Izmjerene vrijednosti dinamičke viskoznosti, η , i gustoće, ρ , svježe pripremljenih solova. SOL 1 (3 mol% Y_2O_3), SOL 2 (5 mol% Y_2O_3) i SOL 3 (7 mol% Y_2O_3).

	SOL 1	SOL 2	SOL 3
*η / mPa s	3,19	3,21	3,20
**ρ / g cm⁻³	0,867	0,870	0,871

* srednja vrijednost 27 mjerenja

** srednja vrijednost 3 mjerenja

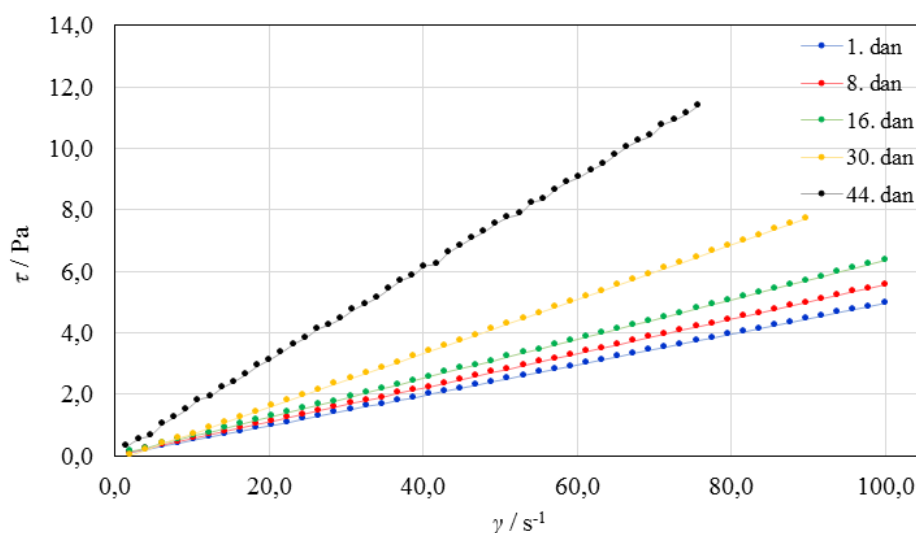
Na slici 40, može se uočiti da sva tri sola pokazuju veoma sličnu linearnu ovisnost smičnog naprezanja o gradientu brzine, pri čemu ekstrapolirani pravci prolaze kroz ishodište koordinatnog sustava. Ovakav linearan odnos pokazatelj je da se solovi ponašaju prema Newtonovom zakonu viskoznosti, koji se može opisati jednadžbom:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (58)$$

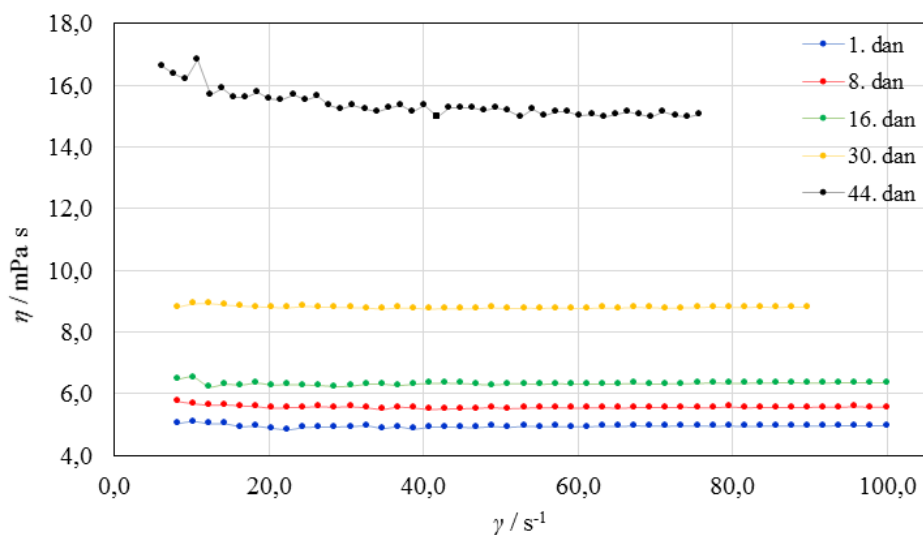
gdje je τ smično naprezanje (Pa), a γ smična brzina (s^{-1}). Koeficijent proporcionalnosti u ovoj jednadžbi je dinamička viskoznost η (mPa s) i ona je konstantna.²⁵⁹ Kako je vidljivo iz slike 41, dinamička viskoznost svježe pripremljenih solova ne mijenja se s brzinom smicanja i kreće se u rasponu 3,19–3,21 mPa s (tablica 11). Gustoće solova također se ne razlikuju značajno. Iz provedenih mjerenja može se zaključiti da različit udio itrijevog acetata dodanog za pripravu otopina SOL 1, SOL 2 i SOL 3 ne utječe bitno na reološka svojstva solova i njihovu gustoću.

Pod pretpostavkom da se takav odnos zadržava i tijekom starenja solova, dodatna procjena stabilnosti otopina u vremenu napravljena je samo za SOL 2. SOL 2 odabran je temeljem preliminarnih rezultata elektrokemijskih ispitivanja koja su pokazala da je najbolja zaštita nehrđajućega čelika AISI 316L od korozije postignuta nanostrukturnim sol-gel YSZ filmovima dobivenim iz SOL-a 2, što će biti opisano u poglavlju 4.2.2.

Ovisnost smičnog naprezanja i dinamičke viskoznosti SOL-a 2 o gradijentu brzine, mjerena tijekom šest tjedana starenja sola, prikazana je na slikama 42 i 43. Viskoznost sola pri temperaturi 22 °C objedinjena je u tablici 12, a iskazana je kao srednja vrijednost mjerenja dobivenih pri različitoj brzini smicanja. U istoj tablici navedene su i vrijednosti gustoće sola izmjerene pri temperaturi 24 °C koje su izražene kao srednja vrijednost tri uzastopna mjerenja.



Slika 42. Ovisnost smičnog naprezanja (τ) o brzini smicanja (γ). Mjereno tijekom šest tjedana starenja SOL-a 2.



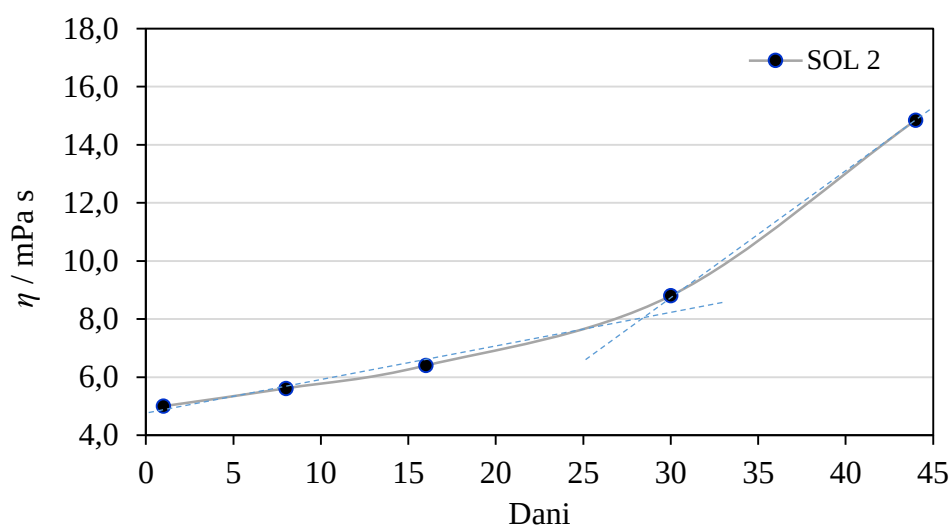
Slika 43. Ovisnost dinamičke viskoznosti (η) o brzini smicanja (γ). Mjereno tijekom šest tjedana starenja SOL-a 2.

Tablica 12. Izmjerene vrijednosti dinamičke viskoznosti (η) i gustoće (ρ) SOL-a 2 tijekom šest tjedana starenja.

	1. dan	8. dan	16. dan	30. dan	44. dan
* η / mPa s	5,00	5,61	6,40	8,80	14,85
** ρ / g cm ⁻³	0,867	0,868	0,868	0,871	0,873

* srednja vrijednost 90 mjerenja ** srednja vrijednost 3 mjerenja

Promjena viskoznosti SOL-a 2 ovisno o proteklom vremenu grafički je prikazana na slici 44.



Slika 44. Promjena dinamičke viskoznosti SOL-a 2 tijekom šest tjedana starenja.

Unatoč istovremenom nastajanju brojnih koloidnih čestica u ranoj fazi sol-gel procesa viskoznost SOL-a 2 je niska i iznosi 3,20 mPa s (slika 41 i tablica 11). Kako je opisano u literaturi, niska viskoznost posljedica je minimalnih interakcija među česticama sola koje se zbog vrlo malog volumena slobodno kreću u tekućini.²⁵⁸ Povećanje viskoznosti na 5,00 mPa s, nakon samo 24 sata starenja, ukazuje da se u tom razdoblju odvija značajan broj reakcija hidrolize i kondenzacije početnog materijala. Uslijed daljnjih reakcija kondenzacije i polimerizacije volumen čestica se polako povećava, što se odražava kroz sporu linearnu promjenu viskoznosti tijekom 25 dana starenja sola (slika 44, tablica 12). U ovom periodu viskoznost dostiže vrijednost oko 8 mPa s, pri čemu SOL 2 zadržava ponašanje Newtonovskog fluida (slike 42 i 43). Nakon 25 dana viskoznost sola povećava se eksponencijalno i poslije 44 dana starenja postiže srednju vrijednost od 14,85 mPa s. Ovu značajnu promjenu prati i odstupanje od linearne ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja. Naime, u posljednjem mjerenju povećanjem brzine smicanja dolazi do blagog smanjenja viskoznosti sola (slika 43). Fluidi s promjenjivom viskoznošću nazivaju se nenewtonovski fluidi, a ovisnost na slici 43 opisuje njihovo pseudoplastično ponašanje.²⁵⁹ Nenewtonovsko ponašanje sola nakon 44 dana starenja ukazuje na značajan razvoj polimerne strukture sola i približavanje točki geliranja.

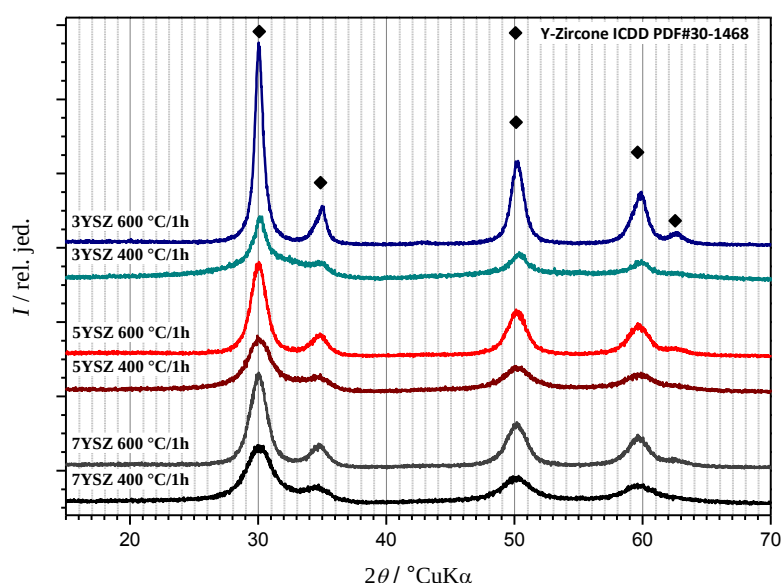
Promjenu viskoznosti prati tek vrlo blago povećanje gustoće sola (tablica 12), što je najvjerojatnije posljedica uvjeta provođenja eksperimenta. Naime, tijekom starenja tikvica sa solom bila je pokrivena satnim staklom čime je ograničeno isparavanje lakohlapivih otapala (primarno alkohola) korištenih za pripremu sola ili razvijenih tijekom reakcija hidrolize i kondenzacije, pa su na taj način sačuvani početni volumen i masa sola.

Općenito govoreći, sol je stabilniji što je vrijeme geliranja duže. Sukladno tome, solovi pripremljeni postupkom opisanim u eksperimentalnom dijelu ovog rada mogu se smatrati vrlo stabilnima budući da točka geliranja nije dostignuta niti nakon 6 tjedana starenja. Za uvjete priprave sola koji su korišteni u ovom radu (omjer $\text{H}_2\text{O}/\text{ZrBu}$ od 2,1 i omjer acacH/ZrBu od 0,7), u literaturi se za vrijeme geliranja navode periodi do 30 dana.^{132,144} Međutim, sa stajališta priprave jednolikih filmova vrijeme stabilnosti sola kraće je od vremena geliranja. Ako se kao preduvjet za nanošenje jednolikih sol-gel filmova tehnikom uranjanja uzme Newtonovsko ponašanje sola^{258,260}, stabilnost sola skraćena je na 25 dana što još uvijek predstavlja značajan vremenski period.

4.1.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku

4.1.2.1. Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3 i temperature toplinske obrade

Difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku istražen je utjecaj različitog molarnog udjela Y_2O_3 na kristalnu strukturu uzoraka praškastog cirkonijevog dioksida. Praškasti uzorci pripremljeni su prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu rada, a s obzirom na udio stabilizatora strukture označeni su kao 3YSZ (3 mol% Y_2O_3), 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) i 7YSZ (7 mol% Y_2O_3). Difraktogrami uzoraka, snimljeni nakon toplinske obrade suhih kserogelova na 400 i 600 °C, prikazani su na slici 45.



Slika 45. Difraktogrami praškastih uzoraka 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.

Na difraktogramima uzoraka 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih na 400 °C opaženo je pet difrakcijskih maksimuma, čiji se broj i položaj nisu promijenili s povećanjem temperature toplinske obrade. Millerovi indeksi kristalografskih ravnina svih difrakcijskih maksimuma navedeni su u tablici 13.

Tablica 13. Millerovi indeksi kristalografskih ravnina difrakcijskih maksimuma naznačenih na slici 45. Podaci preuzeti iz literature.²⁶¹

	3YSZ, 5YSZ, 7YSZ				
2θ	30	35	50	60	63
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)

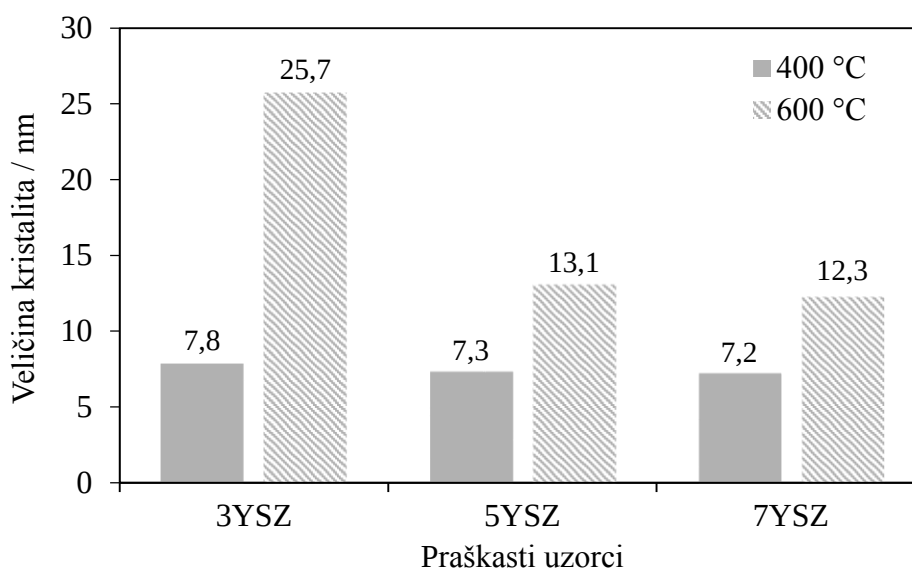
Difraktogrami uzoraka, posebno onih grijanih na nižoj temperaturi, imaju vrlo široke difrakcijske linije niskog intenziteta, što ukazuje na slabu kristalnost s prisutnim strukturnim defektima. Položaji difrakcijskih maksimuma u skladu su s refleksima referentnog kubičnog cirkonijevog dioksida stabiliziranog itrijevim oksidom (ICDD PDF#30-1468). Međutim, određivanje kubične i tetragonske strukture YSZ koje se temelji isključivo na difrakciji rentgenskih zraka, može biti otežano zbog velike strukturne sličnosti ovih polimorfa. Naime, kod metastabilnog ZrO_2 prijelaz iz kubične u tetragonsku fazu događa se zbog produženja jedne od kristalografskih osi te pomaka kisikovih atoma od idealnog položaja aniona u strukturi fluorita.²⁰⁶ Pri tome je distorzija tetragonske rešetke mala ($a/c \approx 1$), što je posebno slučaj kod ZrO_2 s većim udjelom dopanda (5–8 mol% Y_2O_3), pa oba polimorfa imaju slične parametre jedinične ćelije.²⁰⁹ U mjernom području primijenjenom u ovom radu, tetragonski i kubični polimorf mogu se razlikovati po karakterističnom cijepanju difrakcijskih linija pri $\sim 35^\circ 2\theta$, koje odgovaraju Millerovim indeksima (002) i (200) tetragonske strukture, dok se kod kubičnog ZrO_2 na tom položaju nalazi samo jedan difrakcijski maksimum (200).^{208,209} Međutim, nanokristalni karakter te naprezanja i defekti u strukturi pridonose značajnom širenju difrakcijskih linija, zbog čega se navedeni dublet obično ne može razlučiti konvencionalnom rentgenskom analizom. Unatoč tome, provedenim mjerenjima nedvojbeno je utvrđeno da je udio od 3, 5 i 7 mol% Y_2O_3 dovoljan za stabilizaciju visokotemperaturnih strukturnih oblika ZrO_2 , tj. tetragonske i/ili kubične faze. Stabilizacija ZrO_2 itrijevim oksidom opsežno je istražena u literaturi i najčešće se povezuje s nastankom točkastih defekata u strukturi kristala povezanih sa stvaranjem kisikovih praznina ($V_{\text{O}}^{\bullet}$).^{196,262} Predloženi mehanizam stabilizacije opisan je u poglavlju 2.5.3.1.

Iz slike 45 vidljivo je da su nakon toplinske obrade na 600°C , svi analizirani uzorci zadržali kubičnu/tetragonsku strukturu. Položaj difrakcijskih linija nije se promijenio, ali im je povećan intenzitet i smanjena širina što upućuje na rast kristalita i uređenje kristalne rešetke. Suženje i porast intenziteta difrakcijskih linija najjače je izraženo kod uzorka s najmanjim

molarnim udjelom Y_2O_3 (3YSZ), dok su kod uzoraka 5YSZ i 7YSZ promjene difrakcijskog profila podjednake i slabije. Širina difrakcijskih maksimuma ukazuje da niža temperatura toplinske obrade pogoduje nastanku nanokristalita, što je karakteristika materijala dobivenih sol-gel postupkom. Prosječna veličina kristalita izračunata je iz širine difrakcijske linije na $30^\circ 2\theta$ primjenom Scherrerove jednadžbe (35)²⁴⁵, a rezultati su prikazani u tablici 14 i na slici 46.

Tablica 14. Veličina kristalita praškastih uzoraka 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.

$t / ^\circ C$	Veličina kristalita / nm		
	3YSZ	5YSZ	7YSZ
400	7,8	7,3	7,2
600	25,7	13,1	12,3



Slika 46. Veličina kristalita praškastih uzoraka 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.

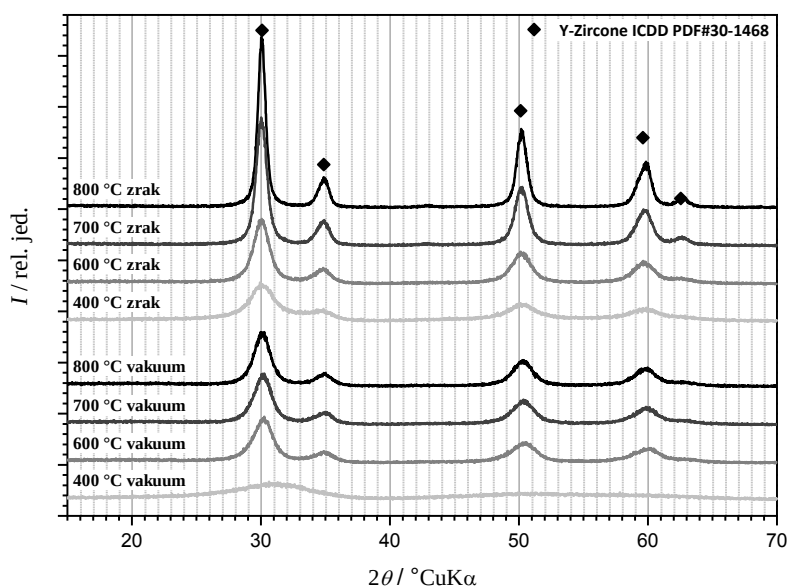
Iz grafičkog prikaza na slici 46 može se uočiti zanimljiva ovisnost veličine kristalita o molarnom udjelu Y_2O_3 i temperaturi. Dok je na 400 °C razlika u veličini kristalita gotovo zanemariva, na 600 °C ona postaje značajna i najveći kristaliti dobiveni su kod uzorka s najmanjim udjelom dopanda. Najvjerojatnije obrazloženje ovog nerazmjera je da uzorci s većim sadržajem itrijevog(III) acetata hidrata kao prekursora itrijevog oksida, zahtijevaju višu

temperaturu toplinske obrade za potpunu pretvorbu amorfno kserogela u kristalni YSZ. Sličan zaključak donijeli su i Kuo i sur.²⁰³ temeljem rezultata toplinske analize. Kristalizacija 5YSZ i 7YSZ praškastih uzoraka odvija se na nešto višoj temperaturi u odnosu na 3YSZ, a nastali produkti dulje zadržavaju nanokristalna svojstva.

Značajno je primijetiti da porastom veličine kristalita nije došlo do neželjenog faznog prijelaza iz metastabilnog tetragonskog u monoklinski ZrO_2 , koji je za udio Y_2O_3 od 3 i 5 mol% prema literaturi²⁰³ zamijećen već u temperaturnom području 500–700 °C. Prijelaz iz tetragonske u monoklinsku fazu odvija se uz porast volumena 3–5%, što u sol-gel filmovima može izazvati nastajanje pukotina i smanjenje korozijske otpornosti.^{97,195} Najvjerojatniji razlog zašto u uzorcima istraženim u ovom radu nije uočen takav fazni prijelaz je upravo mala veličina kristalita koja dodatno stabilizira visokotemperaturne polimorfe ZrO_2 .^{212–214} Za očekivati je da će uzajamno djelovanje veličine kristalita i dodatka Y_2O_3 kao stabilizatora tetragonske/kubične faze spriječiti nastajanje monoklinskog polimorfa na još višim temperaturama. U ovom trenutku može se pretpostaviti da će manji kristaliti tvoriti i gušće sol-gel filmove YSZ te tako ispoljiti bolju korozijsku zaštitu, prvenstveno zbog smanjenja difuzije elektrolita kroz film.

4.1.2.2. Utjecaj atmosfere i temperature toplinske obrade

Strukturni razvoj kserogela cirkonijevog dioksida stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ) istražen je s obzirom na atmosferu (zrak i vakuum) i temperaturu toplinske obrade (400, 600, 700 i 800 °C). Početna temperatura od 400 °C odabrana je temeljem prethodnih rezultata kao temperatura dovoljna za prepoznatljivu kristalizaciju ZrO_2 , dok je temperaturni raspon proširen do 800 °C kako bi se potaknula dodatna kristalizacija uzorka. Praškasti uzorak 5YSZ odabran je na osnovi preliminarne rezultata elektrokemijskih ispitivanja i bit će korišten u svim narednim analizama za određivanje i usporedbu specifičnih svojstava. Difraktogrami analiziranih uzoraka prikazani su na slici 47. Prosječna veličina kristalita izračunata je iz širine difrakcijske linije na $30^\circ 2\theta$ primjenom Scherrerove jednadžbe (35), a rezultati su prikazani u tablici 15 i na slici 48.

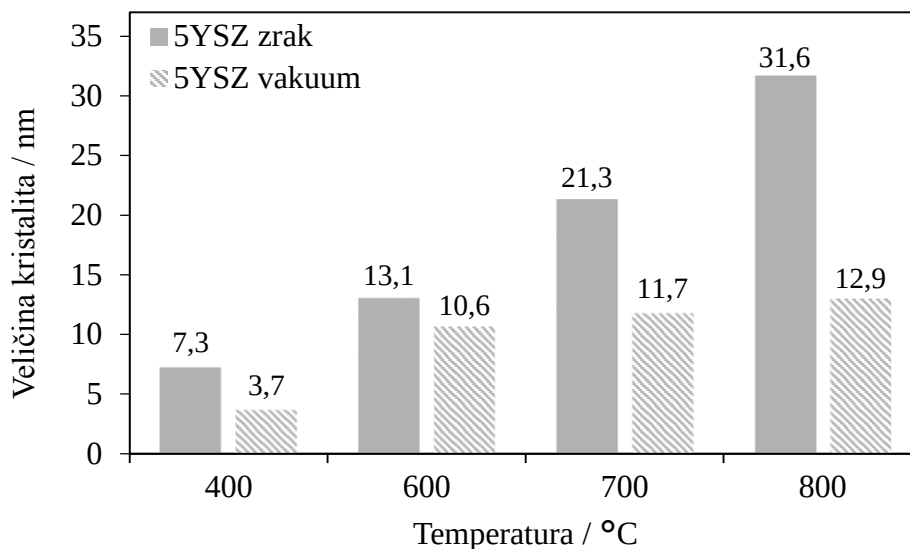


Slika 47. Difraktogrami praškastih uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih na 400, 600, 700 i 800 °C na zraku i u vakuumu.

Nastavno na prethodno razmotrena istraživanja, povećanje temperature toplinske obrade kserogela 5YSZ na zraku na 700 i 800 °C (slika 47) potaknulo je dodatnu kristalizaciju cirkonijevog dioksida, što se odražava kroz naglašeno suženje difrakcijskih maksimuma i povećanje njihovog intenziteta. Pri tome je prosječna veličina kristalita porasla s početnih 7,3 nm pri 400 °C na 31,6 nm pri 800 °C (tablica 15). Kako je i pretpostavljeno, sinergijski utjecaj udjela dopanda od 5 mol% Y_2O_3 i veličine kristalita, stabilizirao je tetragonsku/kubičnu fazu ZrO_2 i nakon visokotemperaturne toplinske obrade te je spriječen strukturni prijelaz u monoklinsku fazu. Budući se kao kritična vrijednost za stabilizaciju visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2 veličinom kristalita navodi 30 nm^{215} , očito je u promatranom uzorku ta granica pomaknuta prema višim vrijednostima.

Tablica 15. Veličina kristalita praškastih uzoraka 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) toplinski obrađenih na 400, 600, 700 i 800 °C na zraku i u vakuumu.

$t / ^\circ\text{C}$	Veličina kristalita / nm	
	Zrak	Vakuum
400	7,3	3,7
600	13,1	10,6
700	21,3	11,7
800	31,6	12,9

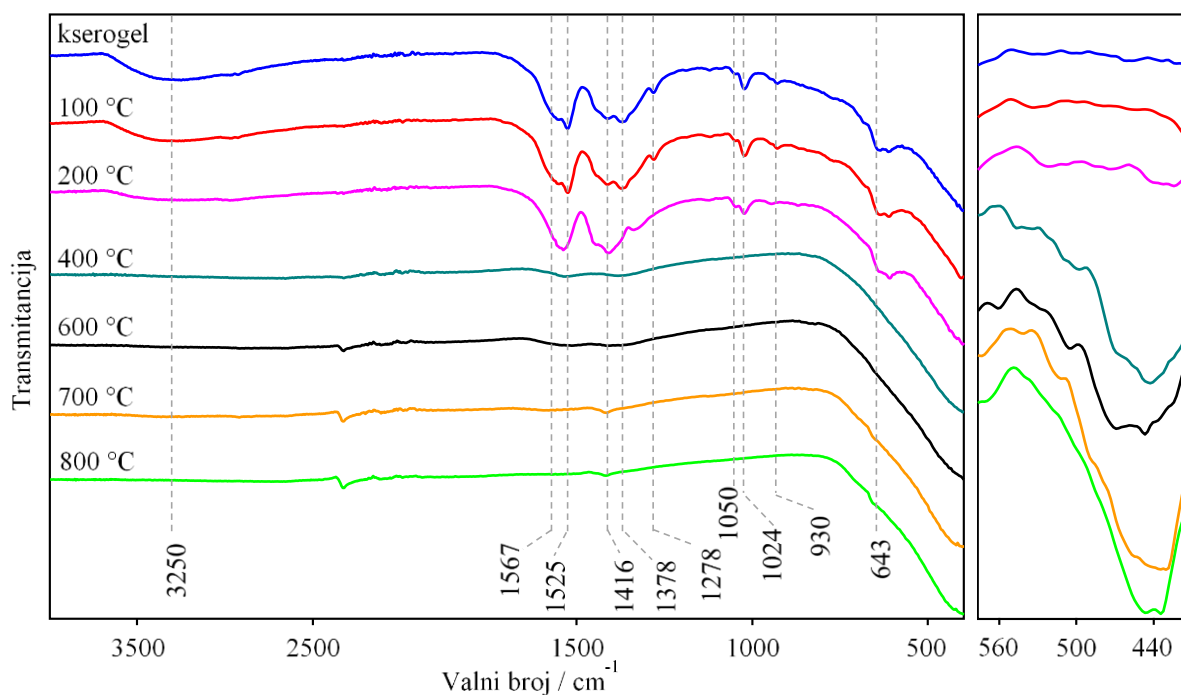


Slika 48. Veličina kristalita praškastih uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih na 400, 600, 700 i 800 °C na zraku i u vakuumu.

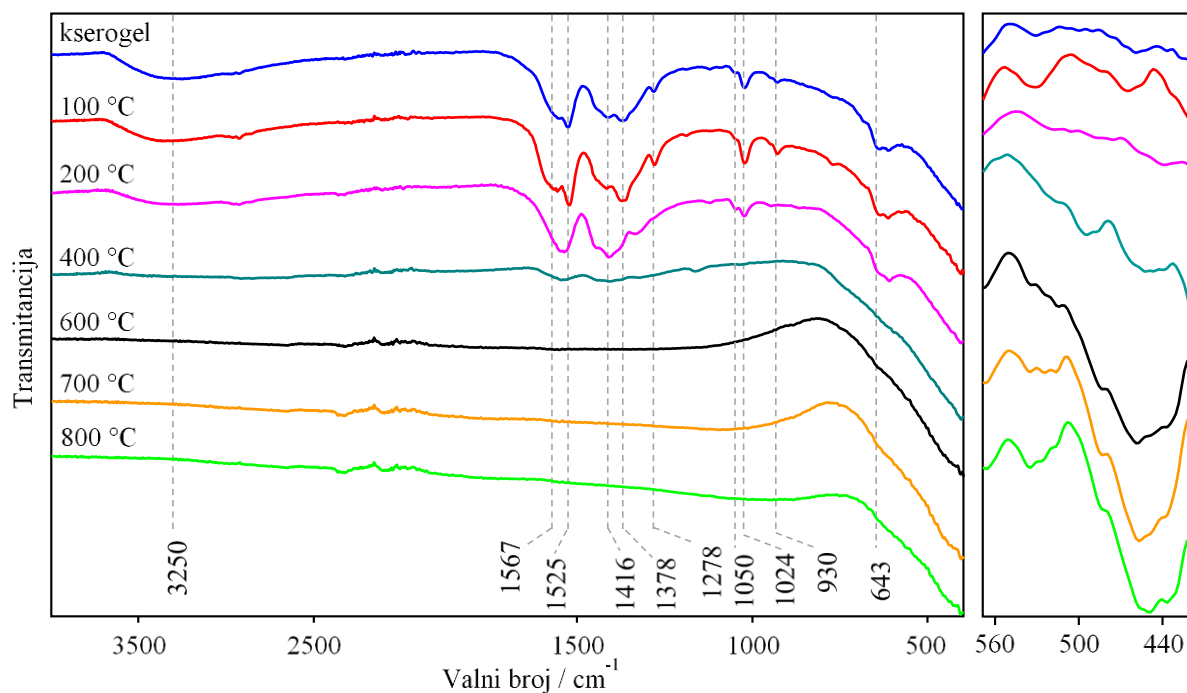
Suprotno toplinskoj obradi na zraku, difraktogrami uzorka 5YSZ grijanog u vakuumu pokazuju upadljivo drugačiji strukturni razvoj. U difraktogramu 5YSZ uzorka grijanog na 400 °C u vakuumu maksimumi su široki i niski. Ovakav difrakcijski profil ukazuje na potpuno amorfnu strukturu ZrO_2 ili sami početak kristalizacije gdje čestice ZrO_2 sadrže tek nekoliko jediničnih ćelija, što je nedovoljna strukturna uređenost za pravilan difrakcijski rezultat. Amorfna struktura najvjerojatnije je posljedica organskih spojeva prisutnih u uzorku za čiju je razgradnju, zbog nedostatka kisika u vakuumu, potrebna viša temperatura nego na zraku. Sukladno tome, zagrijavanje na višoj temperaturi rezultira prepoznatljivim širokim difrakcijskim linijama, koje ukazuju na nanokristalni tetragonski ili kubični cirkonijev dioksid. Prema slici 47 vidljivo je da viša temperatura pogoduje kristalizaciji ZrO_2 ali je taj proces znatno naglašeniji u zraku nego u vakuumu. Prosječna veličina kristalita izračunata Scherrerovom jednačbom (slika 48) potvrđuje blago postupno povećanje veličine kristalita s temperaturom zagrijavanja u vakuumu, dok je za usporedbu veličina kristalita grijanih na zraku porasla značajno. Za razliku od zraka, kod toplinske obrade u vakuumu veličina kristalita ostala je u vrlo niskom rasponu vrijednosti 4–13 nm. Ova vakuumom odgođena kristalizacija može za posljedicu imati stvaranje gustih nanostrukturnih sol-gel filmova YSZ, što je preduvjet za dobru zaštitu od korozije.

4.1.3. Infracrvena spektroskopija

Metodom infracrvene spektroskopije praćena je razgradnja organskih prekursora kao i kristalizacija ZrO_2 tijekom sustavne toplinske obrade (100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C) suhog kserogela na zraku i u vakuumu. Rezultati istraživanja prikazani su na primjeru kserogela cirkonijevog dioksida stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ), budući su preliminarna mjerenja pokazala da među uzorcima 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih na zraku ne postoji značajna razlika, što ukazuje na sličan sintetski ali i razgradni put. FTIR spektri kserogela 5YSZ kao i uzoraka grijanih na zraku i u vakuumu prikazani su na slikama 49 i 50, dok su odgovarajući spektri uzoraka 3YSZ i 7YSZ grijanih na zraku prikazani na slikama D1 i D2 u Dodatku ovog rada. Opažene vibracijske vrpce asignirane su u tablici 16. Po završetku faze geliranja sola u suhom kserogelu obično zaostaju voda i brojni organski spojevi (alkoholi, acetilaceton te kelatni kompleksi cirkonija (Zr-acac) s različitim brojem acetilacetonatnih liganada) koji potječu od samih prekursora ili nastaju tijekom reakcija hidrolize i kondenzacije.^{92,96,128}



Slika 49. FTIR spektri kserogela i praškastih uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih na 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C na zraku (lijevo) i uvećani dio spektara s korigiranom baznom linijom (desno).



Slika 50. FTIR spektri kserogela i praškastih uzoraka 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) toplinski obrađenih na 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C u vakuumu (lijevo) i uvećani dio spektara s korigiranom baznom linijom (desno).

Tablica 16. Vibracijske vrpce u FTIR spektru kserogela cirkonijskog dioksida stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 .

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija	Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3250 m	$\nu \text{ O-H}$	1188 w	$\beta \text{ C-H}$
2967 w	$\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$	1123 w	$\nu \text{ C-O}$ (<i>i</i> -PrOH)
2930 w	$\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$	1050 w	$\nu \text{ C-O}$ (butoksid)
1567 sh	$\nu \text{ C}^{\equiv}\text{O}$	1024 m	$\rho \text{ CH}_3 / \nu \text{ C-O}$ (butanol)
1525 s	$\nu \text{ C}^{\equiv}\text{C}^{\equiv}\text{C}$	930 w	$\nu \text{ C-CH}_3$
1416 s	$\delta \text{ CH}_3$	776 w	$\beta_{\text{oop}} \text{ C-H}$
1378 s	$\nu \text{ C}^{\equiv}\text{O}$	643 m	δ kelatni prsten
1278 m	$\nu \text{ C}^{\equiv}\text{C}^{\equiv}\text{C}$		

Kao što je prikazano na slikama 49 i 50, FTIR spektri kserogela 5YSZ i uzoraka sušenih na 100 °C ne razlikuju se značajno u obje atmosfere. Karakterizira ih široka vibracijska vrpca u

području $3650\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ s maksimumom oko 3250 cm^{-1} , koja odgovara istezanju O–H veza adsorbiranih i kemisorbiranih molekula vode i alkohola.^{128,263} Ove vibracije postupno nestaju s porastom temperature sinteriranja i može se uočiti da je toplinskom obradom na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ većina molekula alkohola i vode uklonjena iz uzorka. Vibracijske vrpce u rasponu $1680\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ potvrđuju da je acetalacetone kao kelatni ligand ispunio svoju svrhu. Naime, prema literaturi vrpce u ovom području ukazuju na nastajanje kompleksa u kojem je acetalacetoneatni ion vezan didentatno kelatno preko svoja dva kisikova atoma na atom cirkonija.^{128,171,263} Uloga acetalacetona bila je da reakcijom sa cirkonijevim butoksidom kao prekursorom tvori kelatne komplekse čime se prema Kessleru i sur.¹²¹ usporava geliranje i sprječava nekontrolirano taloženje. Na taj način omogućena je bolja kontrola pripreme sola i krajnjih svojstava sol-gel filmova. Vrpce na 1567 i 1378 cm^{-1} pridružene su vibracijama istezanja $\text{C}=\text{O}$ karbonilnih skupina kelatno vezanog acetalacetoneatnog iona, dok su vrpce isteznih vibracija $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ skupine opažene na 1525 i 1278 cm^{-1} .^{128,263–265} Niz vrpce pri 1416 , 1188 , 1024 , 930 i 776 cm^{-1} odnose se na deformacijske vibracije CH_3 skupina, svijanje C–H veza u ravnini, zibanje metilnih skupina, vibracijsko istezanje C– CH_3 skupina, odnosno svijanje C–H veza izvan ravnine.²⁶⁴ Navedene vibracije teško je pripisati točno određenom spoju budući su metilne skupine prisutne u različitim reakcijskim produktima. Slabe vibracijske vrpce na 2967 i 2930 cm^{-1} posljedica su antisimetričnog i simetričnog istezanja metilnih skupina u strukturi. Ne može se isključiti da vrpca na 1024 cm^{-1} u stvari predstavlja sinergiju deformacijskih vibracija metilnih skupina i istezne vibracije C–O veze butanola razvijenog tijekom reakcija hidrolize i kondenzacije.²⁶⁶ Posebno stoga što ova vrpca u potpunosti nestaje toplinskom obradom na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Slično ponašanje pokazuje i slaba vrpca na 1123 cm^{-1} koja bi mogla potjecati od istezanja C–O veze 2-propanola korištenog kao otapalo u pripravi sola. FTIR spektroskopijom nije potvrđena prisutnost slobodnog acetalacetona niti acetona kao njegovog razgradnog produkta, čije su vrpce istezanja slobodne keto skupine očekivane u rasponu $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$.²⁶⁷ Slaba vrpca pri 1050 cm^{-1} ukazuje na isteznu vibraciju C–O veze butoksidne skupine, iz čega se može zaključiti da sve butoksidne skupine u cirkonijevim kompleksima nisu zamijenjene acetalacetoneatnim ligandima ili hidroksidnom skupinom.^{128,268} Srednje jaka vrpca pri 643 cm^{-1} pripisana je deformacijskoj vibraciji kelatnog prstena kompleksa Zr-acac.

Zagrijavanje kserogela na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ izazvalo je promjene u IR spektrima koje se prvenstveno odnose na smanjivanje intenziteta vrpce na 1525 i 1378 cm^{-1} , što ukazuje na djelomičnu razgradnju cirkonijevog acetalacetoneatnog kompleksa. Razgradnja Zr-acac kompleksa kod kserogela toplinski obrađenog na zraku završena je nakon $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. U IR spektru

uzorka grijanog na 400 °C prethodno opisane vrpce kelatnog kompleksa su nestale, a postepeno su razvijene nove široke vrpce na 1540 i 1382 cm^{-1} . Ove dvije značajke odgovaraju antisimetričnim i simetričnim modovima istezanja karboksilne COO^- skupine, što je u skladu s predloženim mehanizmom razgradnje Zr-acac kompleksa koji uključuje kemijsku razgradnju acetilacetonata.^{263,265} Sinteriranjem na 700 i 800 °C spektri postaju siromašni vrpčama te se opažaju samo oštri maksimumi na 2330 cm^{-1} i 1416 cm^{-1} . Apsorpcija na 1416 cm^{-1} odgovara deformacijskoj vibraciji CH_3 skupina zaostalih zbog nepotpune razgradnje organskih spojeva, dok je vrpca s maksimumom na 2330 cm^{-1} karakteristična za apsorpciju CO_2 na nanokristalni ZrO_2 .²⁶⁹ Široka apsorpcija u području 800–400 cm^{-1} razvija se paralelno s povećanjem temperature toplinske obrade i ukazuje na razvoj mreže cirkonijevog dioksida.

Iz velike sličnosti spektara praškastih uzoraka 5YSZ dobivenih pri nižim temperaturama toplinske obrade (100 i 200 °C) na zraku i u vakuumu, može se zaključiti da se proces stvaranja i početne razgradnje kelatnih kompleksa Zr-acac odvija na isti način u obje atmosfere. Za razliku od uzoraka grijanih na zraku, toplinska obrada u inertnoj atmosferi vakuumu usporila je razgradnju organskih spojeva pri umjerenim temperaturama. U spektrima uzoraka grijanih u vakuumu na 400 °C nije opažena niti jedna vibracija istezanja $\text{C}=\text{O}$ skupine acetilacetonatnog liganda, što potvrđuje razgradnju kompleksa. Ipak, u rasponu 1485–1120 cm^{-1} još uvijek su prisutne vrpce koje odgovaraju vibracijama C-H i CH_3 grupa. Sporija razgradnja organskih vrsta u vakuumskim uzorcima dobro se očituje i kroz njihov izgled (slika 32). Uzorci grijani u vakuumu zadržali su tamnu boju zbog zaostalog ugljika, za razliku od onih grijanih na zraku koji su nakon 700 °C postali svijetlo sivi odnosno bijeli.

Premda je primarna uloga IR spektroskopije bila praćenje razgradnje organskih spojeva uslijed djelovanja topline, važne informacije dobivene su u području identifikacije kristalne faze. Kao što je prikazano na desnoj strani slika 49 i 50, na uvećanom dijelu spektara vidljive su vrpce kristalnog cirkonijevog dioksida. Spektri jasno pokazuju kako povećanje temperature toplinske obrade dovodi do razvoja nove apsorpcijske vrpce oko 450 cm^{-1} koja je indikativna za vibracije Zr-O veze tetragonskog cirkonijevog dioksida.^{241,270} Pri tome je infracrvenom spektroskopijom predviđeno da se kristalizacija tetragonskog ZrO_2 na zraku događa grijanjem na 400 °C, dok je u vakuumu temperatura nešto viša, potvrđujući time XRD istraživanja.

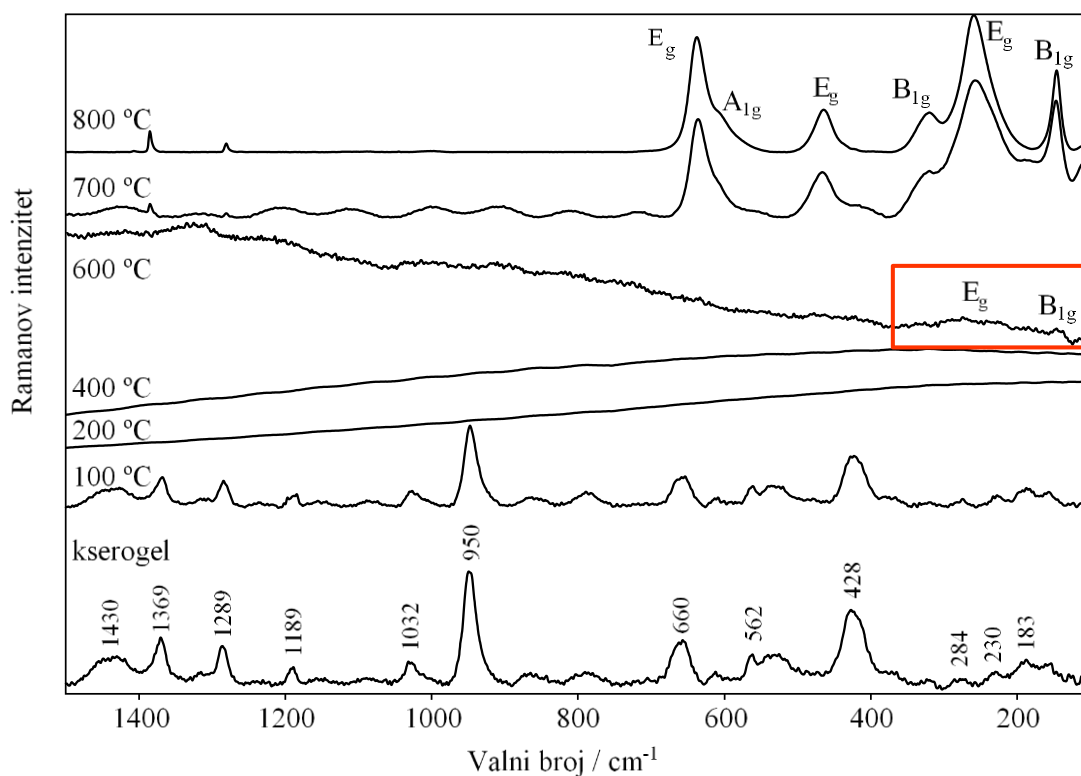
4.1.4. Ramanova spektroskopija

U kombinaciji s drugim analitičkim tehnikama poput infracrvene spektroskopije ili difrakcije rentgenskih zraka, Ramanova spektroskopija korisna je komplementarna metoda analize sol-gel filmova i praškastih uzoraka, posebice u određivanju njihovog faznog sastava. Brojni autori ovu su tehniku uspješno primijenili za istraživanje faznog sastava, temperature kristalizacije i temperature faznih prijelaza nanostrukturnih keramika cirkonijskog dioksida.^{206,271–274} U ovom radu mikro-Ramanovom spektroskopijom istražen je utjecaj različitog molarnog udjela Y_2O_3 na kristalnu strukturu praškastih uzoraka cirkonijskog dioksida, kao i strukturni razvoj kserogela cirkonijskog dioksida stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ) s obzirom na atmosferu (zrak i vakuum) i temperaturu toplinske obrade (400, 600, 700 i 800 °C).

4.1.4.1. Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3 i temperature toplinske obrade

Ramanovi spektri kserogela 5YSZ kao i uzoraka grijanih na zraku (100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C) prikazani su na slici 51, dok su odgovarajući spektri uzoraka 3YSZ i 7YSZ grijanih na zraku u temperaturnom rasponu 400–800 °C prikazani na slikama D3 i D4 u Dodatku ovog rada. Usporedbom Ramanovih spektara prikazanih na slici 51 te slikama D3 i D4 iz Dodatka može se uočiti njihova značajna sličnost. Iz tog razloga temperaturni razvoj spektara kserogela cirkonijskog dioksida opisan je na primjeru ZrO_2 stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ).

Kako se vidi na slici 51, Ramanovi spektri kserogela i uzorka sušenog na 100 °C vrlo su slični i sadrže samo vrpce kompleksa Zr-acac. Opažene vibracijske vrpce asignirane su u tablici 17.²⁶⁴ Niz vrpce slabog intenziteta u rasponu 230–285 cm^{-1} pripisane su istezanju i deformacijskoj vibraciji Zr–O veze te svijanju u ravnini C–CH₃ skupine. Svijanju u ravnini C–CH₃ skupine odgovara i jaka vrpca pri 428 cm^{-1} . Srednje jaka vrpca pri 562 cm^{-1} posljedica je istezne vibracije Zr–O veze. Na deformacijsku vibraciju kelatnog prstena kompleksa Zr-acac upućuje srednje jaka vrpca pri 660 cm^{-1} . Jaka istezna vibracija C–CH₃ veze opažena je pri 950 cm^{-1} , a slijedi ju slaba do srednje jaka vrpca zibanja CH₃ skupine pri 1032 cm^{-1} . Slaba vrpca pri 1189 cm^{-1} može se pripisati svijanju C–H veze. Srednje jake vrpce opažene pri 1289 cm^{-1} i 1369 cm^{-1} posljedica su vibracija istezanja C≡C≡C odnosno C≡O veza kelatnog prstena. Konačno, srednje jaka vrpca pri 1430 cm^{-1} nastala je uslijed asimetričnih deformacijskih vibracija CH₃ skupine.



Slika 51. Ramanovi spektri kserogela i praškastih uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih na 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C na zraku, s naznačenim vibracijskim modovima tetragorskog ZrO_2 .

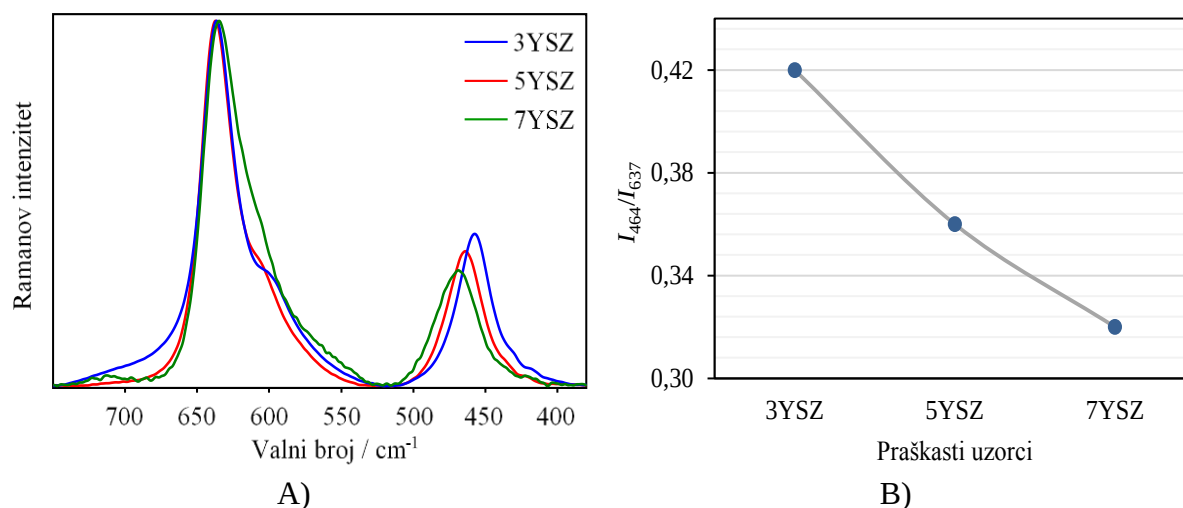
Tablica 17. Vibracijske vrpce u Ramanovom spektru kserogela cirkonijevog dioksida stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ).

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija	Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
230–285 w	$\nu \text{ Zr-O}$ $\beta \text{ C-CH}_3$ $\delta \text{ Zr-O}$	1032 m-w	$\rho \text{ CH}_3$
428 s	$\beta \text{ C-CH}_3$	1189 w	$\beta \text{ C-H}$
562 m	$\nu \text{ Zr-O}$	1289 m	$\nu \text{ C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}$
660 m	δ kelatni prsten	1369 m	$\nu \text{ C}\equiv\text{O}$
950 s	$\nu \text{ C-CH}_3$	1430 m	$\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$

Ramanovi signali 5YSZ uzoraka toplinski obrađenih na 200 i 400 °C u potpunosti su zasjenjeni efektom fluorescencije, najvjerojatnije zbog amorfne strukture, učinka nano veličine čestica i prisutnosti ostataka različitih organskih spojeva. Ramanov spektar uzorka grijanog na 600 °C

upućuje na početak kristalizacije. Naime, slabe i široke vrpce koje se javljaju oko 147 cm^{-1} i 267 cm^{-1} karakteristične su za Raman aktivne modove tetragonskog ZrO_2 . Njihov slab intenzitet kao i naglašeno širenje najvjerojatnije je posljedica razmjerno niske kristalnosti kao i male veličine kristalita, koja prema procjeni XRD analize nije veća od 13 nm. Tome u prilog govori i činjenica da naknadna toplinska obrada na povišenoj temperaturi (700 i 800 °C) pogoduje rastu kristala pri čemu su u spektrima dobivene dobro definirane vrpce. Vrpce opažene pri 146 (B_{1g}), 259 (E_g), 320 (B_{1g}), 464 (E_g), 607 (A_{1g}) i 637 cm^{-1} (E_g) podudaraju se s literaturnim vrijednostima za tetragonski ZrO_2 stabiliziran itrijevim oksidom.^{228,275,276} U literaturi je objašnjeno da je jedan od mogućih preduvjeta razvoja tetragonskog ZrO_2 iz amorfne faze njihova strukturna sličnost, a rezultati dobiveni ovim istraživanjem potvrđuju takve pretpostavke.^{195,198}

Sličan strukturni razvojni put opažen je i kod uzoraka s manjim (3 mol%) odnosno većim (7 mol%) udjelom Y_2O_3 . U sve tri skupine uzoraka, kristalizacijom iz amorfne faze nastaje isključivo tetragonski polimorf ZrO_2 . Međutim, detaljnim razmatranjem dobivenih spektara ipak je uočena određena razlika. Kako je predviđeno faznim dijagramom $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ sustava (slika 27, poglavlje 2.5.3.1.), za stabilizaciju tetragonskog ZrO_2 na sobnoj temperaturi potrebno je $\sim 3\text{--}8\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$, dok veći udjeli rezultiraju nastankom kubičnog polimorfa.^{203,204} Prema literaturi pri graničnim udjelima Y_2O_3 ($\sim 8\text{ mol\%}$) parametri jedinične ćelije tetragonskog i kubičnog polimorfa ($a/c \approx 1$) veoma su slični i ono što ih razlikuje je položaj atoma u kisikovoj podrešetki.²⁰⁹ Zbog malog atomskog faktora raspršenja, razlike u položaju kisikovih atoma teško se mogu detektirati difrakcijom rentgenskih zraka. S druge strane, Ramanova spektroskopija je zbog promjene polarizabilnosti osjetljiva na pomake kisikovih atoma te se pokazala vrlo dobrom metodom za određivanje faznih prijelaza kod nanostrukturnog ZrO_2 .^{277,278} Prijelaz iz tetragonskog u kubični polimorf lako se može pratiti usporedbom intenziteta (I) vrpce pri 464 i 637 cm^{-1} . Yashima i sur.²⁷⁹ pokazali su da je omjer intenziteta ovih vrpce izravno povezan s pomakom kisikovih atoma od njihovog položaja u kubičnoj jediničnoj ćeliji. Pri tome je vrpca pri 464 cm^{-1} karakteristična za tetragonsku fazu ZrO_2 , dok je ona pri $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ jedina koja se očekuje u kubičnoj fazi.²⁸⁰ Intenzitet vrpce indikativne za tetragonski sustav trebao bi se postupno smanjivati s povećanjem udjela Y_2O_3 i potpuno nestati između 9 i 10 mol% Y_2O_3 , tj. prelaskom u kubični polimorf.²⁷⁹ Na slici 52 prikazani su izdvojeni dijelovi Ramanovih spektara uzoraka 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih na 800 °C, na kojima su vidljive vrpce pri 464 i 637 cm^{-1} (A) kao i grafički prikaz omjera njihovih intenziteta u ovisnosti o udjelu stabilizatora (B).

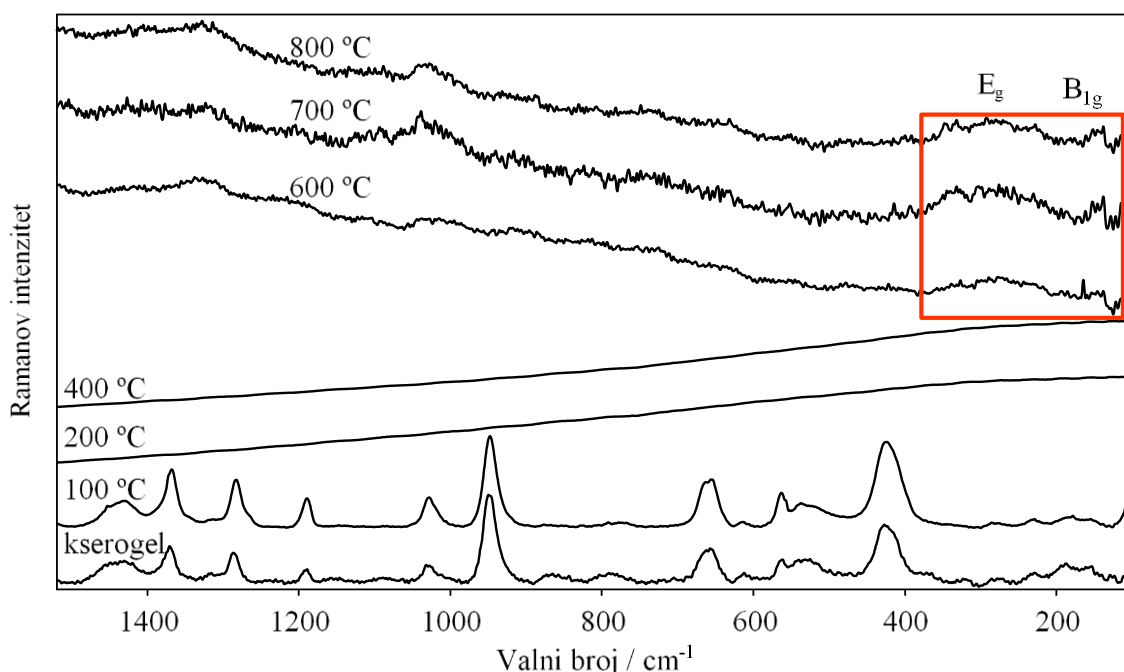


Slika 52. Ramanovi spektri uzoraka 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ toplinski obrađenih 800 °C prikazani u području valnih brojeva 380–750 cm⁻¹ (A), promjena omjera I_{464}/I_{637} vrpce s molarnim udjelom Y₂O₃ (B).

Iz slike 52A vidljivo je da povećanjem udjela Y₂O₃ vrpca na 637 cm⁻¹ postepeno postaje šira s blagim pomakom maksimuma prema nižim valnim brojevima. Nasuprot tome, intenzitet vrpce pri 464 cm⁻¹ sustavno se smanjuje i za 7 mol% Y₂O₃ dobiven je omjer 0,32. Istovremeno širenje vrpce karakteristične za kubičnu fazu i njezin pomak prema nižim valnim brojevima, kao i smanjenje vrpce koja predstavlja tetragonsku fazu nedvojbeno ukazuje da se s povećanjem udjela stabilizatora struktura ZrO₂ mijenja i približava kubičnoj fazi. Međutim, suprotno očekivanjima, trend smanjenja tetragonske vrpce značajno je sporiji od literaturnih podataka, prema kojima su za udio od 7 mol% Y₂O₃ vrijednosti omjera I_{464}/I_{637} manje od 0,22 ili čak 0,1.^{279–281} Mogući razlog uočenog odstupanja je veličina kristalita. Literaturna vrijednost od 0,22 dobivena je za nanokristalne uzorke (~ 7 nm), dok je omjer intenziteta manji od 0,1 dobiven za kristalite mikrometarskih dimenzija. U ovom radu prosječna veličina kristalita kod uzoraka 5YSZ i 7YSZ (toplinski obrađenih na 800 °C) procijenjena je na ~ 30 nm. Znajući da ZrO₂ vrlo malih kristalita (5–10 nm) može biti stabiliziran u kubičnoj fazi i bez uvođenja dopanda²⁸², kao i da mikrostrukturni uzorci pokazuju drugačije ponašanje od nanostrukturnih, moguće je da je veličina kristalita dobivena u ovom radu međuvrijednost koja pogoduje stabilizaciji tetragonske faze. Za potvrdu ove pretpostavke potrebno je napraviti dodatna mjerenja koja nisu bila obuhvaćena domenom istraživanja ovoga rada.

4.1.4.2. Utjecaj atmosfere i temperature toplinske obrade

Ramanovi spektri kserogela 5YSZ kao i uzoraka toplinski obrađenih u vakuumu (100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C) prikazani su na slici 53.

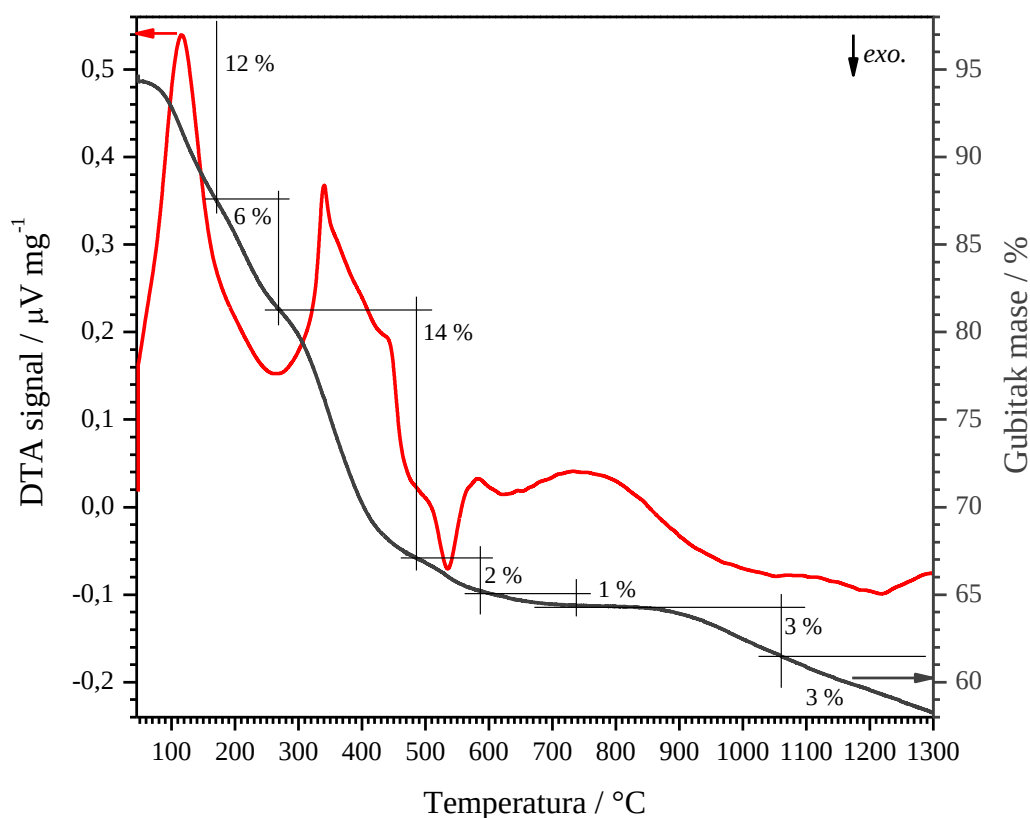


Slika 53. Ramanovi spektri kserogela i praškastih uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih na 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C u vakuumu, s naznačenim vibracijskim modovima tetragonskog ZrO₂.

Uspoređujući spektre uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih na zraku (slika 51) i u vakuumu (slika 53), uočena je velika sličnost sve do temperature od 600 °C. Kao i kod zraka, spektri uzoraka sušenih u vakuumu na 100 °C sadrže samo vrpce Zr-acac kompleksa, dok one grijane na 200 i 400 °C karakterizira pojava fluorescencije. Početak kristalizacije tetragonske faze utvrđen je grijanjem na 600 °C. Razlika između toplinske obrade na zraku i u vakuumu primjetna je na spektrima dobivenim grijanjem uzoraka na 700 i 800 °C, pri čemu je u vakuumu izostao razvoj vrpce tetragonskog ZrO₂. Ova naglašena razlika utjecaja atmosfere toplinske obrade ponovno ukazuje na to da vakuum smanjuje brzinu kristalizacije, ali ne utječe na kristalnu fazu. Dobiveni rezultati u skladu su sa svim prethodno opisanim istraživanjima.

4.1.5. Simultane metode toplinske analize

Metode toplinske analize, diferencijalna toplinska analiza/termogravimetrija (DTA/TG) i diferencijalna pretražna kalorimetrija/termogravimetrija (DSC/TG), primijenjene su s ciljem određivanja gubitka mase uzorka keramičkog praha s temperaturom odnosno praćenja egzotermnih i endotermnih reakcija koje se pri tome odvijaju. DTA/TG mjerenja provedena su u struji sintetskog zraka, dok su DSC/TG mjerenja provedena u inertoj atmosferi argona. Toplinski razvoj kserogela pripravljenog iz SOL-a 2 stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ) prikazan je na DTA/TG krivuljama na slici 54 te DSC/TG krivuljama na slici 55. Podaci dobiveni primijenjenim tehnikama sažeti su u tablicama 18 i 19.



Slika 54. Usporedba DTA krivulje i TG krivulje gubitka mase kserogela nastalog iz SOL-a 2. Mjerenja su provedena u struji sintetskog zraka.

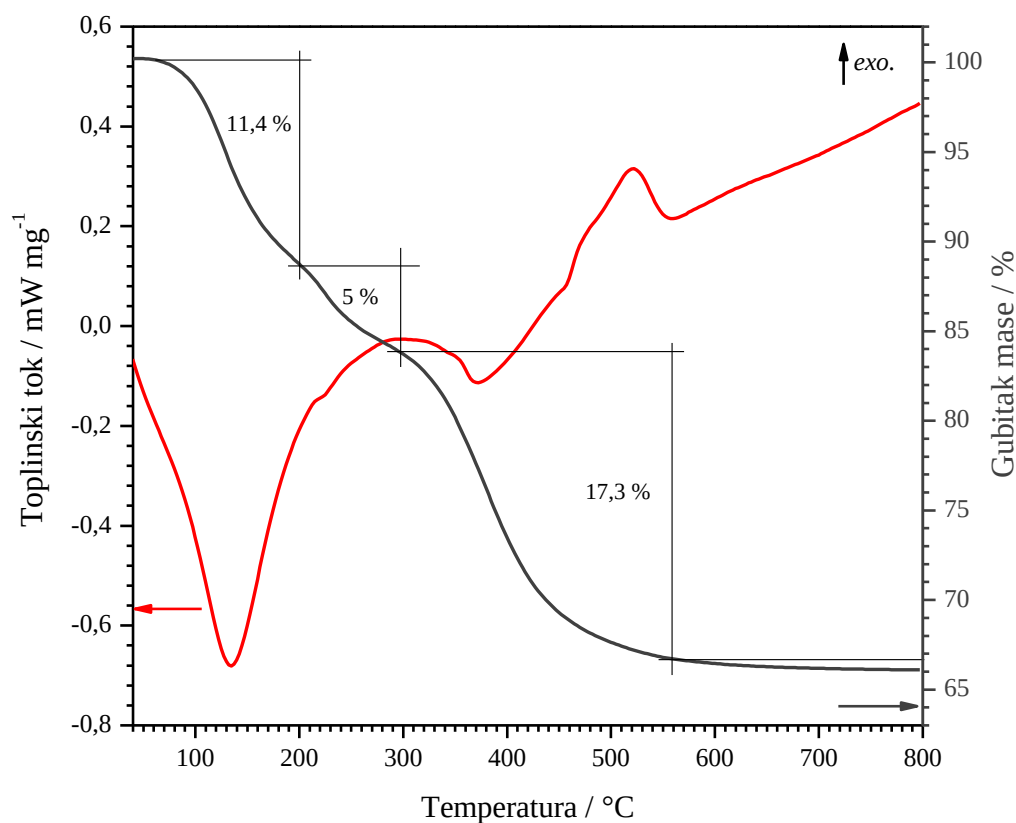
Tablica 18. Podaci o toplinskoj stabilnosti kserogela nastalog iz SOL-a 2, mjereni simultanom tehnikom DTA/TG u struji sintetskog zraka.

Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C
Temperaturno područje / °C	Δm / %		
40–175	12	endotermni	125
175–270	6	egzotermni	260
270–485	14	egzotermni	380
485–590	2	egzotermni	530
590–740	1	oba	–
850–1060	3		
1060–1300	3		

Prema TG krivulji na slici 54, toplinska razgradnja kserogela 5YSZ na zraku u temperaturnom području 40–800 °C odvija se kroz najmanje pet područja gubitka mase, što predstavlja smanjenje mase od 35%. Proširenjem područja mjerenja na 1300 °C postižu se još dvije promjene mase uz ukupni gubitak od 41%. Energetske promjene vidljive iz DTA krivulje prilično dobro odgovaraju područjima gubitka mase. Početna promjena mase od 12% događa se između 110 i 220 °C, a povezana je s kontinuiranim višestrukim endotermnim procesima isparavanja vode i ostataka organskih otapala.^{283,284} Usporedno s promjenom mase u DTA krivulji razvija se endotermni pik s maksimumom na 125 °C. Na nešto višoj temperaturi (oko 250 °C) započinje razgradnja Zr-acac kompleksa kojom se predviđa eliminacija acetilacetonatnih liganada odnosno nastanak acetona, acetatnih iona i octene kiseline kao njegovih razgradnih produkata.^{263,265,283,285} Ovaj korak praćen je egzotermnim minimumom DTA krivulje i promjenom mase uzorka od 6%. Daljnjim porastom temperature u rasponu 270–485 °C primijećen je nagli gubitak mase od 14%. Najveći gubitak mase podudara se s jakim egzotermnim signalom na 380 °C koji je odraz niza reakcija pripisanih daljnjoj stupnjevitoj razgradnji Zr-acac kompleksa i oslobođenih organskih spojeva. Budući na temperaturama iznad 500 °C nije zabilježen značajan gubitak mase, egzotermni minimum na 530 °C može se pripisati kristalizaciji tetragonskog ZrO₂, što je potvrda rezultata difrakcije rentgenskih zraka i metoda vibracijske spektroskopije. Promatrajući područje iznad 900 °C blagi ali kontinuirani gubitak mase pripisuje se naknadnom izgaranju ugljika zaostalog nakon razgradnje organskih

spojeva, a egzotermni minimum ~ 1250 °C vjerojatno potječe od faznog prijelaza iz tetragonskog u monoklinski sustav.

Kako bi se pokazao utjecaj neoksidirajuće atmosfere na toplinsku razgradnju kserogela 5YSZ provedena je i simultana DSC/TG analiza u struji argona.



Slika 55. Usporedba DSC krivulje i krivulje gubitka mase kserogela nastalog iz SOL-a 2. Mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi argona.

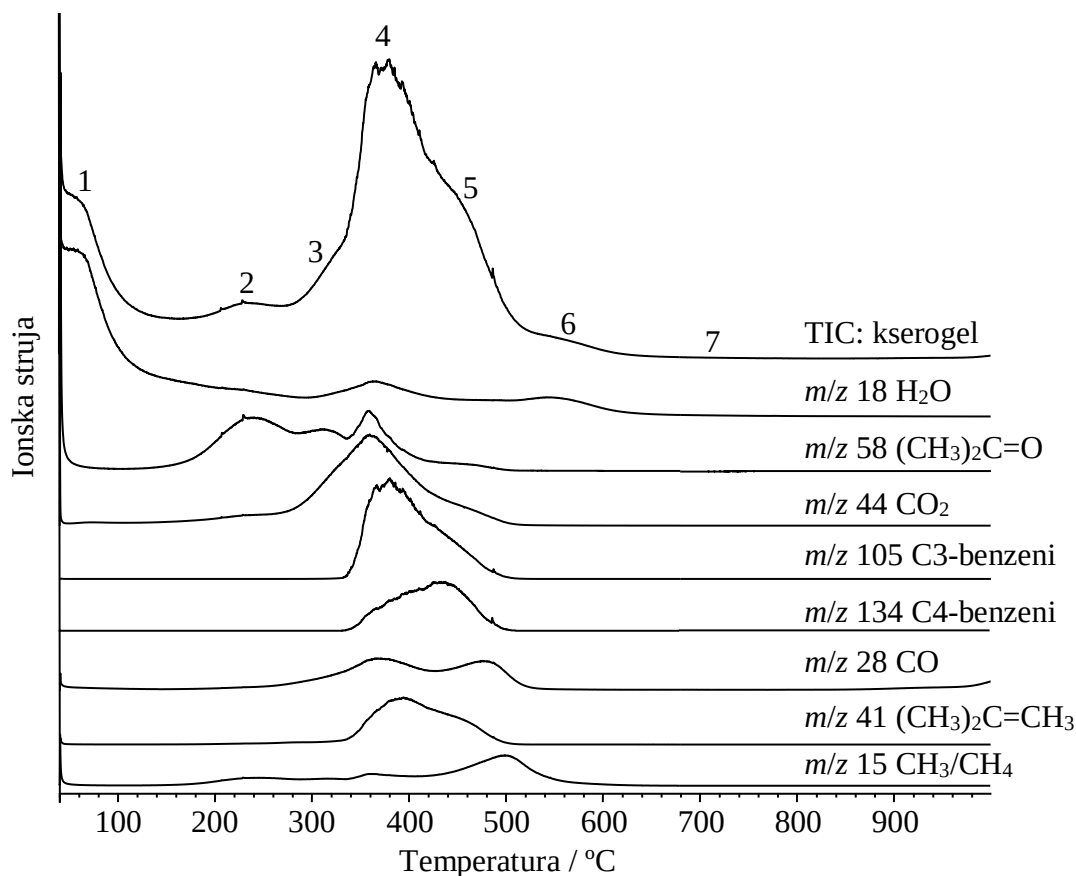
Tablica 19. Podaci o toplinskoj stabilnosti kserogela nastalog iz SOL-a 2, mjereni simultanom tehnikom DSC/TG u struji argona.

Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C
Temperaturno područje / °C	Δm / %		
40–200	11,4	endotermni	134
200–295	5	egzotermni	295
295–560	17,3	egzotermni	430
		egzotermni	530
560–800	1	—	—

Toplinska razgradnja kserogela 5YSZ u argonu u rasponu temperatura 40–800 °C, odvija se kroz tri glavna temperaturna područja (slika 55 i tablica 19), koja obuhvaćaju endotermno isparavanje vode i preostalih organskih otapala te dva egzotermna koraka razgradnje Zr-acac kompleksa i nastalih organskih spojeva. Kristalizacija tetragonske faze ZrO_2 se u DSC krivulji očituje kao egzotermni efekt (~ 530 °C) koji se djelomično preklapa sa zadnjim korakom razgradnje ostataka organskih spojeva. Usporedbom rezultata mjerenja u struji zraka (tablica 18) i struji argona (tablica 19) može se primijetiti da toplinska razgradnja kserogela 5YSZ u atmosferi siromašnoj kisikom započinje na višoj temperaturi, da je brzina promjene mase pri nižim temperaturama manja nego na zraku te da svi endotermni i egzotermni toplinski efekti povezani s gubicima mase imaju maksimume na nešto višim temperaturama. Unatoč navedenim razlikama, na kraju je egzotermni pik koji označava kristalizaciju zabilježen na ~ 530 °C u obje atmosfere. Pri toj temperaturi gubitak mase je kod oba mjerenja uravnotežen i iznosi $\sim 33,5\%$. Ovakav odnos ukazuje da pri nižim temperaturama atmosfera značajno utječe na mehanizme toplinske razgradnje kserogela 5YSZ u argonu i na zraku, dok se taj utjecaj smanjuje i na kraju nestaje nakon razgradnje većine prisutnih organskih spojeva.

4.1.6. Analiza oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa

Analiza oslobođenih plinova spregnuta sa spektrometrijom masa (EGA–MS) primijenjena je kako bi se dobio detaljniji uvid u procese koji se odvijaju uslijed toplinske razgradnje kserogela. Oslobođanje plinovitih produkata tijekom EGA–MS analize praćeno je u temperaturnom području od 40 do 1000 °C. Analizirani uzorak kserogela 5YSZ pripremljen je iz SOL-a 2 stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 . Nastali termogrami ukupne ionske struje (TIC) i ionske struje ekstrahirane po karakterističnim omjerima m/z (EIC) prikazani su na slici 56, a spektri masa najvažnijih spojeva na slici D5 u Dodatku. Snimljeni profil ukupne ionske struje može se podijeliti u sedam područja koja ističu glavne stupnjeve toplinske razgradnje. Toplinski rasponi i identificirani produkti prikazani su u tablici 20. Odnosi između ionskih fragmenata (m/z) pojedinih spojeva kao i njihove vršne temperature prikazani su u tablici 21.



Slika 56. Termogrami ukupne ionske struje (TIC) kserogela nastalog iz SOL-a 2 i ionskih struja ekstrahiranih po karakterističnim omjerima m/z . Brojevima od 1 do 7 naznačena su glavna područja toplinske razgradnje kserogela.

Tablica 20. Temperaturna područja razgradnje kserogela nastalog iz SOL-a 2 i plinoviti produkti detektirani u maksimumu pika.

Područje	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C	Plinoviti produkti
1	40–180	60	H ₂ O
2	180–280	230	H ₂ O, CO ₂ , (CH ₃) ₂ C=O
3	280–340	320	H ₂ O, CO ₂ , (CH ₃) ₂ C=O
4	340–420	380	H ₂ O, CO ₂ , CH ₃ /CH ₄ , (CH ₃) ₂ C=O, (CH ₃) ₂ C=CH ₂ , CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ , C3-alkilirani benzeni
5	420–510	460	H ₂ O, CO ₂ , CO, CH ₃ /CH ₄ , (CH ₃) ₂ C=O, (CH ₃) ₂ C=CH ₂ , CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ , C3-alkilirani benzeni, C4-alkilirani benzeni
6	510–640	550	H ₂ O, CO ₂ , CO, CH ₃ /CH ₄
7	> 640	–	H ₂ O, CO ₂ , CO

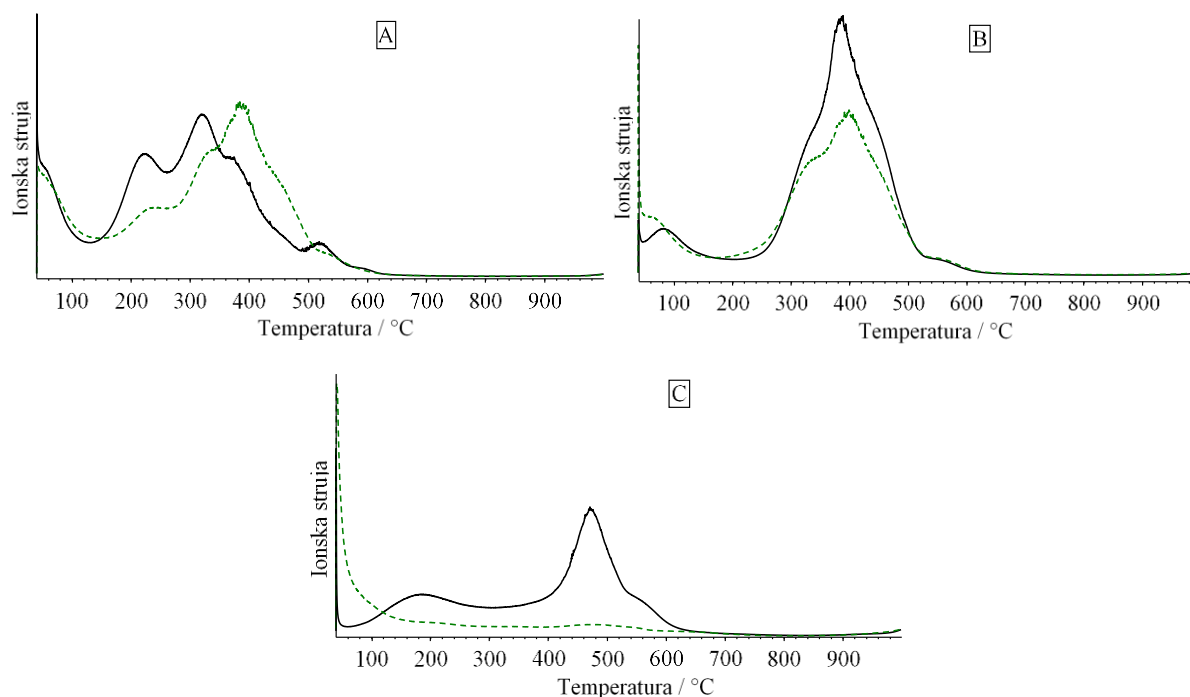
Tablica 21. Omjeri mase i naboja (m/z) korišteni za identifikaciju razvijenih plinovitih produkata i temperaturna područja njihovog pojavljivanja. Masno otisnute vrijednosti temperature u posljednjem stupcu odnose se na najjači razvoj pojedinog spoja u promatranom temperaturnom području.

Plinoviti produkti	m/z	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C
CH ₃ /CH ₄	16, 15	290–590	380, 500
H ₂ O	18, 17	kontinuirano	60 , 360, 550
CO	28, 16	> 420 kontinuirano	490
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	41, 39, 56	340–490	390
CO ₂	44, 28, 22	> 140 kontinuirano	230, 360 , 470
(CH ₃) ₂ C=O	43, 58	140–440	240, 310, 360
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	85, 100	350–480	široki pik
C3-alkilirani benzeni	105, 120	320–500	380
C4-alkilirani benzeni	119, 134	320–500	440

Toplinska razgradnja kserogela 5YSZ započinje otpuštanjem vode koja je glavni spoj spektara masa snimljenih u rasponu 40–180 °C (pik 1). Otpuštanje vode prisutno je tijekom cijelog temperaturnog raspona, a prikazano je trima jasno razdvojenim pikovima (Slika 56). Dehidracija pri niskim temperaturama potječe od apsorbirane vode, dok voda otpuštena pri višim temperaturama vjerojatno potječe od kondenzacije nastalih $\equiv\text{Zr}-\text{OH}$ skupina ili se zajedno s CO₂ i CO može pojaviti zbog oksidacije ostalih organskih spojeva.^{283,284} S povećanjem temperature u području od 180–280 °C (pik 2), razvijanje vode slijedi aceton kao i sustavno oslobađanje CO₂. Pojava acetona može se pripisati početku raspada Zr-acac kompleksa.^{263,265,283,284} Međutim, predloženi razgradni mehanizam također uključuje nastanak octene kiseline (m/z 60) ili acetatnih iona (m/z 45, 43 15) čija prisutnost nije dokazana EGA–MS analizom. Dva dodatna pika acetona sličnog intenziteta opažena su pri 310 i 360 °C, što se dobro slaže s vrhovima u području 3 i 4 ukupne ionske struje (slika 56, tablica 21). Iznad 400 °C, sadržaj acetona u oslobođenoj plinskoj smjesi jako se smanjuje, pa se smatra da je Zr-acac kompleks već raspadnut pri toj temperaturi. Spektri masa snimljeni u području TIC označenom brojkom 3 potvrđuju prisutnost vode i acetona kao i pojačano oslobađanje CO₂. Intenzitet ukupne ionske struje doseže maksimum pri 340–420 °C (pik 4) gdje je detektirana smjesa

brojnih spojeva. Glavni produkti razgradnje organskih spojeva uključuju H_2O , CO_2 , CH_3/CH_4 , aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ (izobuten), C3-alkilirane benzene i na kraju acetilaceton u tragovima (nije prikazan na slici 56). Prema Madarászu i sur.²⁸⁶ prisutnost slobodnog acetilacetona očekivana je pri nižim temperaturama u području pika 2 ukupne ionske struje. U području pika 4 najzastupljeniji spoj je CO_2 koji ujedno doseže i maksimum. Razvijanje metana s najvišim intenzitetom pri 500 °C ukazuje na raspad prisutnih alkilnih lanaca. Uzevši u obzir objašnjenje koje je dao Campostrini sa sur.^{284,285}, prisutnost izobutena rezultat je eliminacije nehidroliziranih butoksidnih skupina iz Zr(IV) butoksida kao prekursora. Vrlo je vjerojatno da je razvijeni izobuten također odgovoran za nastanak detektiranih C3-alkiliranih benzena. Naime, poznato je da dimerizacija i ciklizacija nižih alkena može voditi nastajanju aromatskih ugljikovodika. Prisutnost nehidroliziranih butoksidnih skupina predviđena je i infracrvenom spektroskopijom. Intenzivno područje ukupne ionske struje slijedi slabo razdvojen pik s maksimumom na 460 °C (pik 5). Peti stupanj razgradnje uključuje sve prije spomenute spojeve s manjim intenzitetom i dvije nove vrste identificirane kao CO (m/z 28, 16) i C4-alkilirani benzeni (m/z 119, 134). Nakon 460 °C intenzitet TIC se naglo smanjuje, pa spektri masa snimljeni u temperaturnom području 510–640 °C (pik 6) uglavnom pokazuju H_2O i male količine CO_2 , CO i CH_3/CH_4 . Takav profil termograma kao i odgovarajući spektri masa ukazuju da su pri 500 °C gotovo svi organski spojevi već oksidirani. Primijenjena toplinska energija dalje se troši na razvijanje mreže metalnih oksida i kristalizaciju ZrO_2 što je u skladu s rezultatima prethodnih metoda.

EGA–MS analize praškastih uzoraka 5YSZ prethodno toplinski obrađenih u vakuumu i zraku pri različitim temperaturama (100–800 °C) napravljene su kako bi se pokazao utjecaj atmosfere na toplinsku stabilnost kserogela. Termogrami uzoraka grijanih na 100, 200 i 400 °C prikazani su na slici 57. U usporedbi s uzorcima prethodno toplinski obrađenim na zraku pirolizom uzoraka pripremljenih u vakuumu oslobođeni su isti plinoviti produkti. Međutim, raspad organskih spojeva u vakuumu je sporiji u usporedbi sa zrakom, što se može vidjeti iz razlike visine pikova u TIC. Ova je pojava posebno naglašena u termogramima uzoraka grijanih na nižim temperaturama.



Slika 57. Termogrami praškastih uzoraka 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) prethodno toplinski obrađenih na A) 100, B) 200 i C) 400 °C na zraku (zeleno iscrtana linija) i u vakuumu (crna puna linija).

Prema slici 57A uzorak sušen na 100 °C u vakuumu ima puno veće intenzitete pikova u usporedbi s uzorkom sušenim na zraku (vrhovi na 219 i 320 °C). Spektar masa na 219 °C pokazuje čisti aceton, dok se na 320 °C uz aceton detektira i CO_2 . Viši intenziteti acetona kod uzorka obrađenog u vakuumu mogu se objasniti manje intenzivnim raspadom Zr-acac kompleksa na 100 °C. Ova pretpostavka potvrđena je pikom na 390 °C u zraku koji pokazuje veću količinu razgradnih produkata (H_2O , CO_2 , CH_3/CH_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, C3-alkiliranih benzena) uzrokovanu jačom razgradnjom Zr-acac kompleksa. Odgođeni raspad organskih spojeva u vakuumu vidljiv je i na uzorcima prethodno toplinski obrađenim na 200 i 400 °C (slike 57B i C). Uzorci grijani na zraku na 400 °C otpuštaju smjesu plinova H_2O , CO , CO_2 . Za razliku, uzorci grijani u vakuumu pri istoj temperaturi uz H_2O , CO i CO_2 otpuštaju izobuten i aromatske ugljikovodike. Ovakav trend razgradnje organskih spojeva slaže se s opažanjima dobivenim FTIR spektroskopijom. EGA–MS analiza potvrdila je da uzorci toplinski obrađeni na 600 °C u obje atmosfere sadrže relativno malo organskih spojeva, te se pri toj temperaturi oksidiraju ostaci njihove razgradnje uz kristalizaciju ZrO_2 . Osnovna razlika među uzorcima grijanim na 700 i 800 °C na zraku i u vakuumu je stupanj oksidacije organskih ostataka. U vakuumu dolazi do nepotpune oksidacije ugljika u CO , dok

je na zraku glavni produkt CO₂. Time je EGA–MS analizom potvrđeno da je ključni čimbenik koji uzrokuje različite načine razgradnje kserogela na zraku i u vakuumu zaista kisik.

Prema literaturi, osnovni toplinski mehanizmi odstranjivanja organskih spojeva su toplinska i oksidacijska razgradnja te isparavanje. U nedostatku kisika, toplinska razgradnja odvija se putem slobodnih radikala (koji ostaju zarobljeni u kisikovim prazninama u strukturi ZrO₂). Na zraku, kisik djeluje kao autokatalizator te se razgradnja organskih spojeva događa pri nižim temperaturama.²⁸⁷

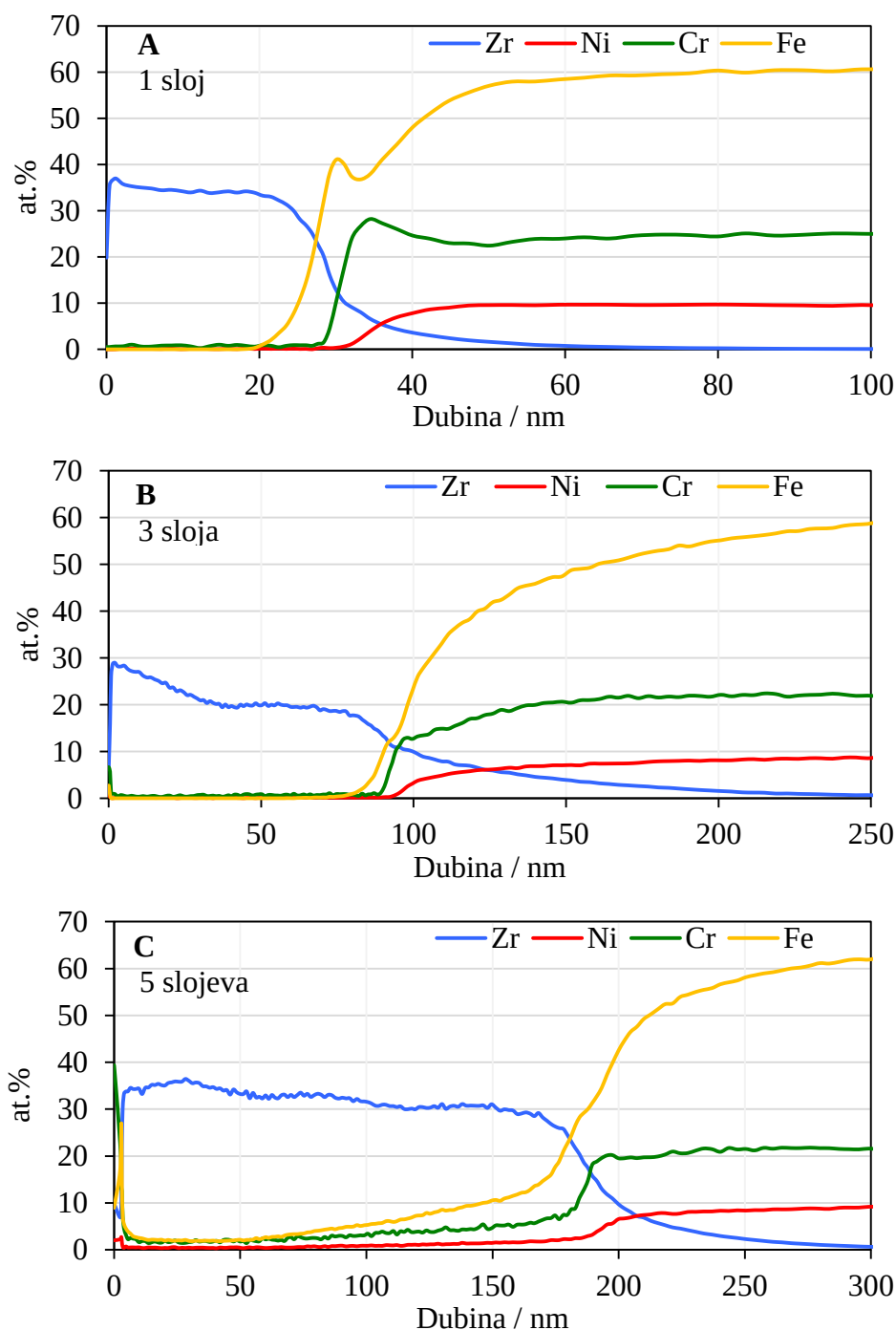
4.2. Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3

4.2.1. Kvantitativna dubinska profilna analiza

Nanostrukturni sol-gel filmovi imaju vrlo široku primjenu u brojnim tehnologijama, od mikroelektronike i optike pa do zaštite od utjecaja različitih agresivnih sredina. Fizikalna svojstva sol-gel filmova uvelike ovise o njihovim kemijskim svojstvima kao što su kemijski sastav i struktura. Stoga je za procjenu kvalitete gotovog proizvoda, a time i optimiranje postupka njegove pripreme, potrebno primijeniti odgovarajuće i pouzdane analitičke tehnike karakterizacije. Takva tehnika je i optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES) koja je upotrijebljena za određivanje elementnog sastava i debljine nanostrukturnih YSZ filmova na nehrđajućem čeliku AISI 316L, kao i za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) filmova na površini osnovnog materijala. Svojstva filmova istražena su s obzirom na različit molarni udio Y_2O_3 (3, 5 i 7 mol%), broj slojeva (1, 3 i 5) i temperaturu toplinske obrade (400 i 600 °C). Rezultati kvantitativne dubinske profilne analize uzoraka nehrđajućega čelika prevučenih 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) filmovima toplinski obrađenih na 400 i 600 °C prikazani su na slikama 58 i 59, dok se za uzorke čelika prevučene 3YSZ (3 mol% Y_2O_3) i 7YSZ (7 mol% Y_2O_3) filmovima rezultati nalaze u Dodatku (slike D6–D9). Dubinska profilna analiza izražena je kao raspodjela atomskih udjela (at.%) elemenata Zr, Cr, Ni i Fe ovisno o dubini (kisik nije analiziran jer uređaj nema detektor-fotomultiplikator za analizu kisika). Debljina filmova procijenjena je iz dubinskog profila cirkonija, uzevši u obzir raspon gdje se at.% Zr počinje smanjivati, a signal prvog detektiranog elementa podloge (Fe ili Cr) postiže značajno povećanje. Izmjerene debljine svih 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmova navedene su u tablici 22.

Iz slike 58 te slika D6 i D8 vidljivo je da uzorci toplinski obrađeni na 400 °C imaju strukturu koja se sastoji od površinskog sloja cirkonija, zatim mješovitog sloja cirkonija, željeza i kroma te na kraju čelične podloge. Prisutnost Zr na površini potvrđuje da su postupcima opisanim u eksperimentalnom dijelu ovog rada sol-gel filmovi ZrO_2 uspješno nanoseni na čeličnu podlogu. Povećanjem udaljenosti od površine atomski udio Zr odnosno ZrO_2 postepeno se smanjuje uz istovremeni porast udjela Fe i Cr najvjerojatnije u obliku njihovih oksida. Porast udjela ovih elemenata posljedica je njihove difuzije iz čelične podloge koja je potaknuta djelovanjem topline. Kod uzoraka s jednoslojnim YSZ filmom difuzijski sloj je prilično dobro definiran i ograničen na relativno usko područje (~ 10 nm) između podloge i ostatka filma. Kod uzoraka s višeslojnim filmovima dubina difuzije elemenata podloge u film (posebice željeza) povećava se s brojem nanesenih slojeva, što se može objasniti ponavljanjem

postupkom grijanja uzoraka na 100 °C prije nanošenja svakog novog sloja. Interesantno je primijetiti da značajna difuzija nikla iz čelika nije uočena ni u jednom uzorku, čak niti s porastom temperature. Ovakvo ponašanje nikla opaženo je i kod pasivacije austenitnih čelika, a obrazloženo je njegovom manjom sklonosti prema oksidaciji.^{19,20}

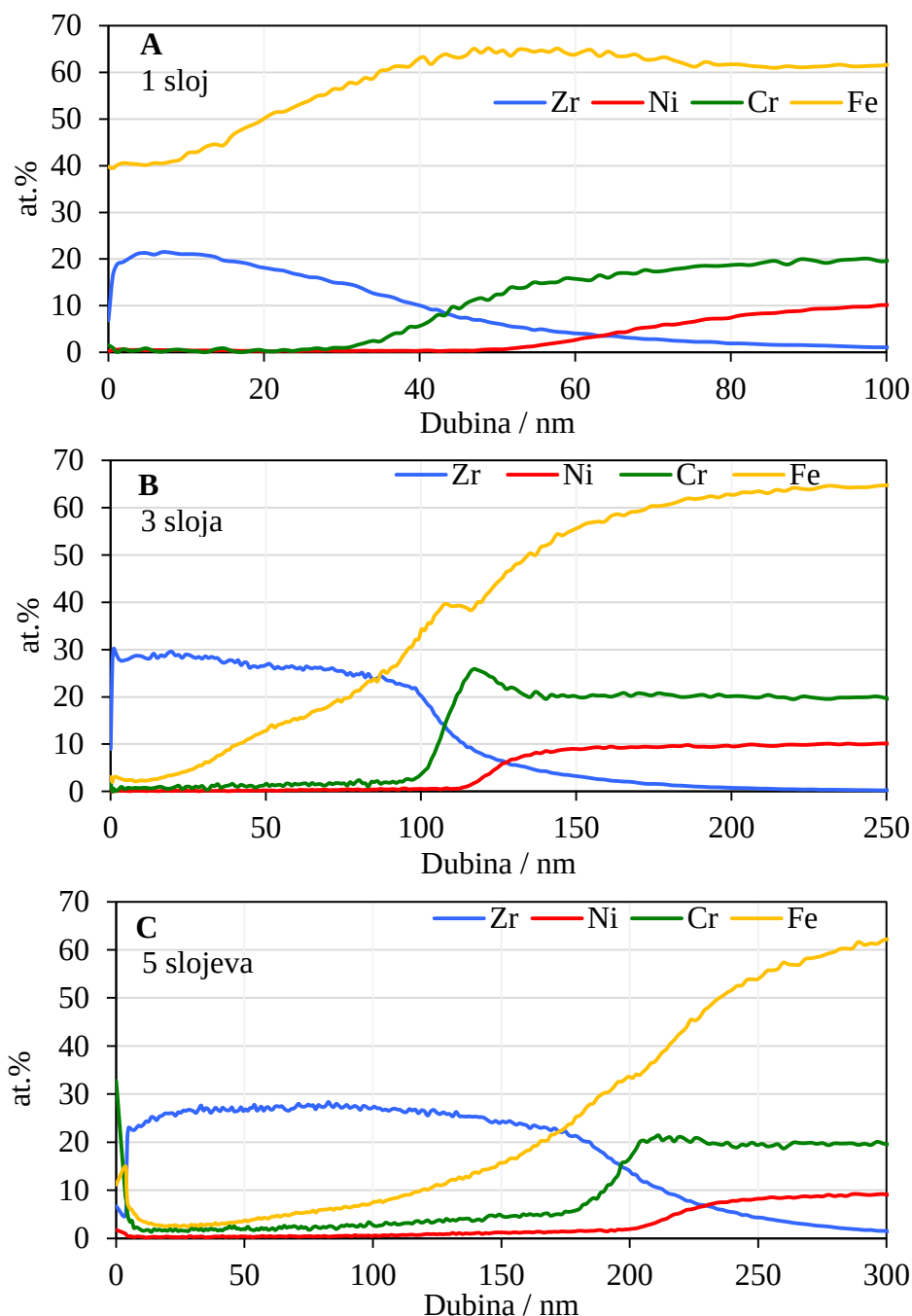


Slika 58. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na 400 °C.

Tablica 22. Debljina sol-gel 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmova na nehrđajućem čeliku, ovisno o mol% Y_2O_3 , broju slojeva i temperaturi toplinske obrade filma.

Sol	Film	t / °C	Debljina / nm		
			1 sloj	3 sloja	5 slojeva
SOL 1	3YSZ (3 mol% Y_2O_3)	400	47	123	180
		600	27	133	260
SOL 2	5YSZ (5 mol% Y_2O_3)	400	28	93	181
		600	43	108	195
SOL 3	7YSZ (7 mol% Y_2O_3)	400	50	115	244
		600	33	130	215

Prema vrijednostima navedenim u tablici 22 nedvojbeno se može zaključiti da se debljina svih pripremljenih nanostrukturnih sol-gel YSZ filmova povećava s brojem nanesenih slojeva. Međutim, utjecaj molarnog udjela Y_2O_3 na debljinu filmova ne pokazuje tako jasnu zakonitost. Usporedbom debljine jednoslojnih 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmova toplinski obrađenih na 400 °C, čija je jedina razlika drugačiji udio Y_2O_3 , vidljivo je da 3YSZ i 7YSZ imaju vrlo sličnu debljinu od 47 odnosno 50 nm. Za razliku od njih, debljina 5YSZ filma koji sadrži 5 mol% Y_2O_3 procijenjena je na 28 nm. Ovo odstupanje može se objasniti gustoćom filma. Naime, ako se razmotri atomski udio cirkonija u jednoslojnim filmovima (slike 58A, D6A i D8A) kod 5YSZ filma njegova vrijednost je ~ 35%, dok kod 3YSZ i 7YSZ filmova iznosi oko 17 odnosno 15%. Veći udio cirkonija u tanjem filmu može značiti i njegovu veću gustoću, što bi u uvjetima idealnog filma bez defekata trebalo osigurati i bolju zaštitu od korozije.²⁸⁸ Sličan trend debljine filmova opažen je i kod troslojnih filmova. Kod filmova s pet slojeva najdeblji film (244 nm) postignut je pri molarnom udjelu Y_2O_3 od 7%, dok preostala dva peteroslojna filma imaju debljinu oko 180 nm. Budući sol-gel filmovi ZrO_2 djeluju kao fizička prepreka prolasku elektrolita do površine nehrđajućega čelika, deblji filmovi trebali bi značiti i bolju zaštitu od korozije.^{96,115} Međutim, zbog naprezanja uzrokovanih zgušnjavanjem filma tijekom toplinske obrade, deblji filmovi skloniji su pucanju što može značajno utjecati na cjeloviti učinak zaštite od korozije.^{157,162}



Slika 59. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na 600 °C.

Prema tablici 22 kod uzoraka toplinski obrađenih na 600 °C debljina filmova također se povećava s brojem slojeva. Povećanje temperature toplinske obrade uzrokovalo je stanjivanje jednoslojnih 3YSZ i 7YSZ filmova što se može pripisati razgradnji organskih spojeva zaostalih u strukturi filma te posljedičnom zgušnjavanju filma. Odstupanje uzorka označenog kao 5YSZ i pripadajuće povećanje debljine jednoslojnog filma s temperaturom moglo bi biti posljedica

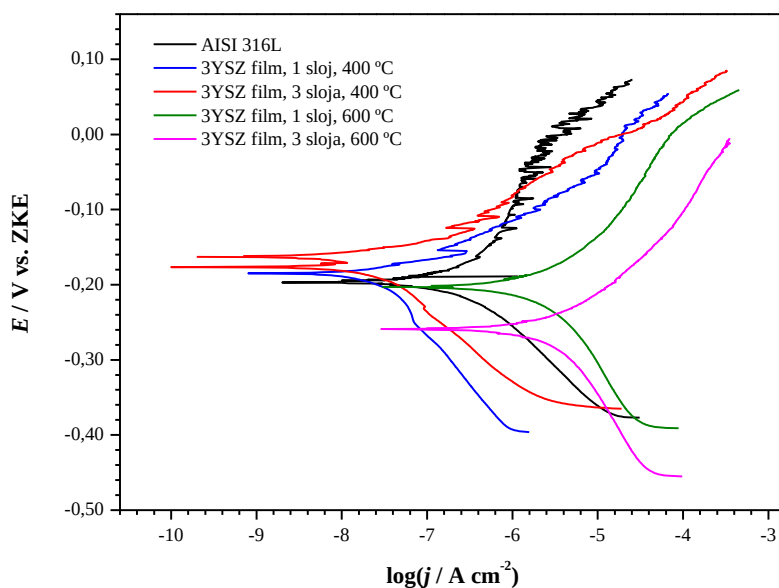
promjene njegove morfologije zbog jake difuzije željeza u film (slika 59A). Filmovi s tri i pet slojeva većinom pokazuju povećanje debljine s temperaturom, a iznimka je peteroslojni film 7YSZ uzorka kod kojega se grijanjem na 600 °C debljina filma smanjila s 244 nm na 215 nm. Rezultati dubinske profilne analize su pokazali da kod uzoraka toplinski obrađenih na 600 °C difuzija željeza nije ograničena samo na uzak difuzijski sloj, već se proteže kroz gotovo cijeli profil ZrO₂ filmova i posebno je naglašena kod tanjih jednoslojnih filmova (slike 59, D7 i D9).

4.2.2. Elektrokemijska mjerenja

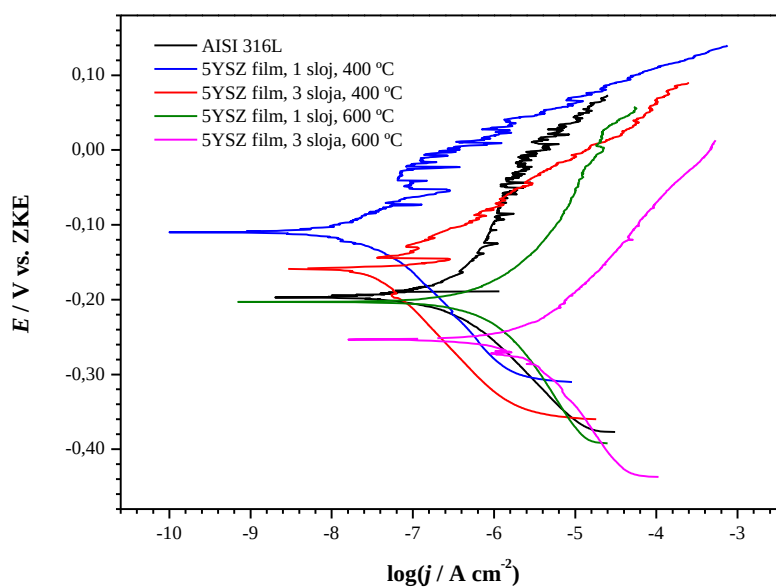
Debljina sol-gel filmova određena GD–OES tehnikom može dati samo grube naznake o njihovom korozijskom ponašanju, budući ne sadrži informacije o lokalnim defektima u strukturi filma niti o barijernim svojstvima. Kako bi se utvrdilo koliko i na koji način različit molarni udio Y₂O₃, broj slojeva i temperatura toplinske obrade utječu na zaštitna svojstva nanostrukturnih filmova ZrO₂, napravljena su elektrokemijska mjerenja potenciodinamičkom metodom Tafelove ekstrapolacije i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Sva mjerenja provedena su na sobnoj temperaturi u mirujućem simuliranom morskom okolišu u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

4.2.2.1. Tafelova ekstrapolacija

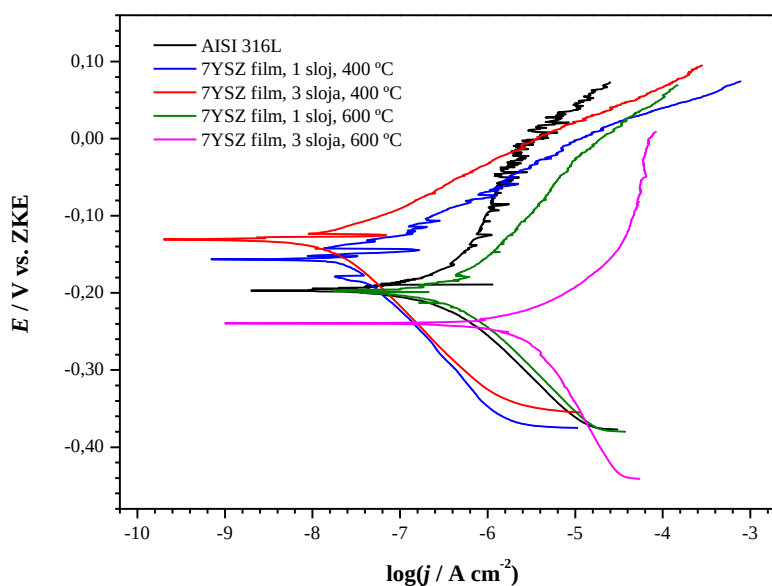
Potenciodinamička polarizacijska mjerenja u kloridnoj otopini provedena su na svim istraživanim uzorcima. Na slikama 60–62 prikazane su polarizacijske krivulje nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 3YSZ (3 mol% Y₂O₃), 5YSZ (5 mol% Y₂O₃) i 7YSZ (7 mol% Y₂O₃) filmovima toplinski obrađenih na 400 i 600 °C. Vidljivo je da uzorci zaštićeni filmovima toplinski obrađenim na 400 °C pokazuju niže gustoće struje i pozitivnije korozijske potencijale od nezaštićenog čelika. Gustoće katodne struje smanjuju se značajnije od gustoća anodnih struja što ukazuje na to da su filmovi učinkovita zaštita od difuzije O₂ prema površini čelika. Gustoće korozijskih struja i korozijski potencijali određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablici 23.



Slika 60. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 3YSZ filmovima toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.



Slika 61. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.



Slika 62. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 7YSZ filmovima toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.

Tablica 23. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za nehrđajući čelik AISI 316L te čelik prevučen jednoslojnim i troslojnim filmovima ZrO_2 stabiliziranih s različitim mol% Y_2O_3 i toplinski obrađenih na 400 i 600 °C.

Uzorak	$t / ^\circ\text{C}$	Broj slojeva	$E_{\text{kor}} / \text{mV vs. ZKE}$	$j_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$b_a / \text{mV dek}^{-1}$	$-b_k / \text{mV dek}^{-1}$
AISI 316L	—	—	–201	0,405	238	120
3YSZ film (3 mol% Y_2O_3)	400	1	–191	0,038	57	151
		3	–175	0,028	63	95
	600	1	–202	2,801	111	180
		3	–259	3,870	106	208
5YSZ film (5 mol% Y_2O_3)	400	1	–107	0,029	79	110
		3	–164	0,039	65	115
	600	1	–202	1,097	134	175
		3	–253	2,640	105	152
7YSZ film (7 mol% Y_2O_3)	400	1	–155	0,025	56	117
		3	–133	0,018	57	111
	600	1	–198	0,536	134	122
		3	–239	3,800	95	229

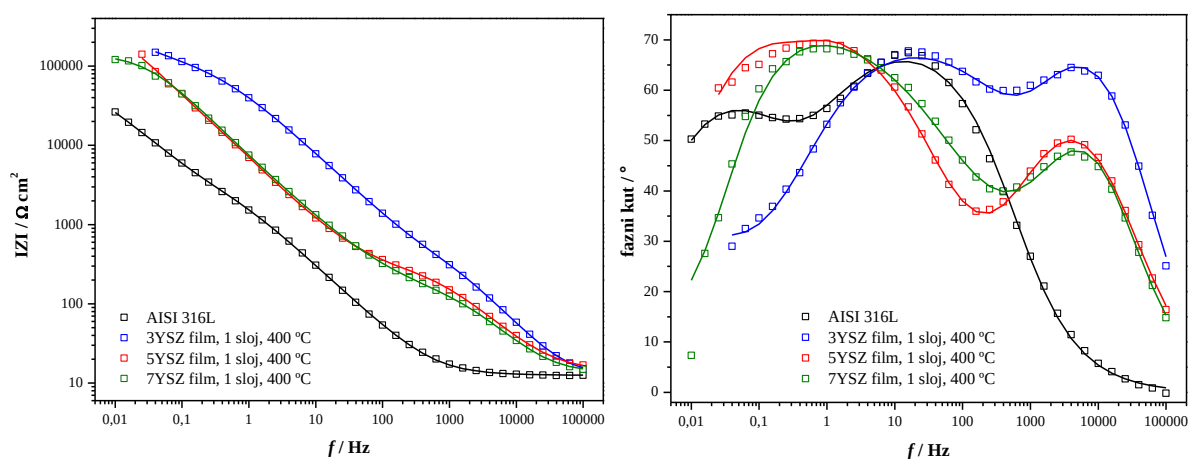
Za uzorke prevučene bilo kojim od tri vrste filmova grijanih na 400 °C, gustoća korozijske struje je više od deset puta niža od one izmjerene u uzorku nezaštićenog čelika. Među uzorcima s jednoslojnim filmovima gustoća korozijske struje smanjuje se s povećanjem molarnog udjela Y_2O_3 . Slika 62 prikazuje polarizacijske krivulje za uzorke s jednoslojnim i troslojnim 7YSZ filmovima. Veća debljina troslojnog filma (tablica 22) uzrok je smanjenju gustoća anodnih struja i pomaka E_{kor} prema pozitivnijim vrijednostima u usporedbi s jednoslojnim filmom. Međutim, opaženo smanjenje vrijednosti j_{kor} nije proporcionalno povećanju debljine sloja, već je znatno niže. Slično je i kod jednoslojnih i troslojnih 3YSZ filmova. Anodni dio polarizacijske krivulje kod nezaštićenog čelika pokazuje male promjene struje s promjenom potencijala, odnosno veliki nagib anodnog Tafelovog pravca, što je karakteristično za metale na kojima nastaje pasivni sloj. Kod uzoraka prekrivenih YSZ dolazi do značajnog smanjena nagiba anodnog pravca što ukazuje da ne dolazi do pasivacije metala. Takvo se ponašanje može povezati s rezultatima GD–OES analize (slike 58, D6 i D8) koja je pokazala difuziju Fe kroz ZrO_2 film, čak i kod troslojnih filmova. Tako se u jednoslojnom filmu Fe može pronaći u unutarnjem dijelu filma u velikim količinama, dok je sadržaj kroma niži nego u samoj podlozi. Zbog toga je nagib anodnog dijela krivulje sličan onome koji se susreće kod čelika s malim udjelom kroma. Zanimljivo je da jednoslojni 5YSZ film pruža bolju zaštitu od troslojnog filma. Vjerojatan razlog ovog zanemarivo malog utjecaja debljine filma na brzinu korozije je pojava pukotina u debljim filmovima što omogućuje prodor korozivnog medija do površine čelika.

Dok svi filmovi toplinski obrađeni na 400 °C štite čeličnu podlogu od korozije, to nije slučaj s filmovima toplinski obrađenim na 600 °C. Naprotiv, gustoće korozijskih struja su više nego kod nezaštićenog nehrđajućeg čelika. I u ovom slučaju objašnjenje se može potražiti u činjenici da prilikom toplinske obrade dolazi do difuzije Fe kroz ZrO_2 , kod jednoslojnih i troslojnih filmova čak po cijeloj debljini filma (slike 59, D7 i D9). Najlošiji rezultati su opaženi za 3YSZ filmove koji imaju najveće kristalite (tablica 14 i slika 46) i najveći sadržaj željeza na površini (60 at.%). Troslojni filmovi toplinski obrađeni na 600 °C sadrže manje Fe u vanjskim dijelovima filma u usporedbi s jednoslojnim filmovima, no unatoč tome opažene su veće gustoće korozijskih struja. Jedan od mogućih razloga za to mogao bi biti nastanak većeg broja defekata u troslojnim filmovima tijekom toplinske obrade, dok bi drugi razlog mogao biti povezan s nastankom galvanskog članka. Naime, svi troslojni filmovi neovisno o udjelu Y_2O_3 imaju niži sadržaj željeza na površini od jednoslojnih. Prema tome je anodno područje (Fe) puno manje od katodnog (ZrO_2) što dovodi do galvanske korozije željeza koja se odražava na visoke anodne struje (slike 60–62).

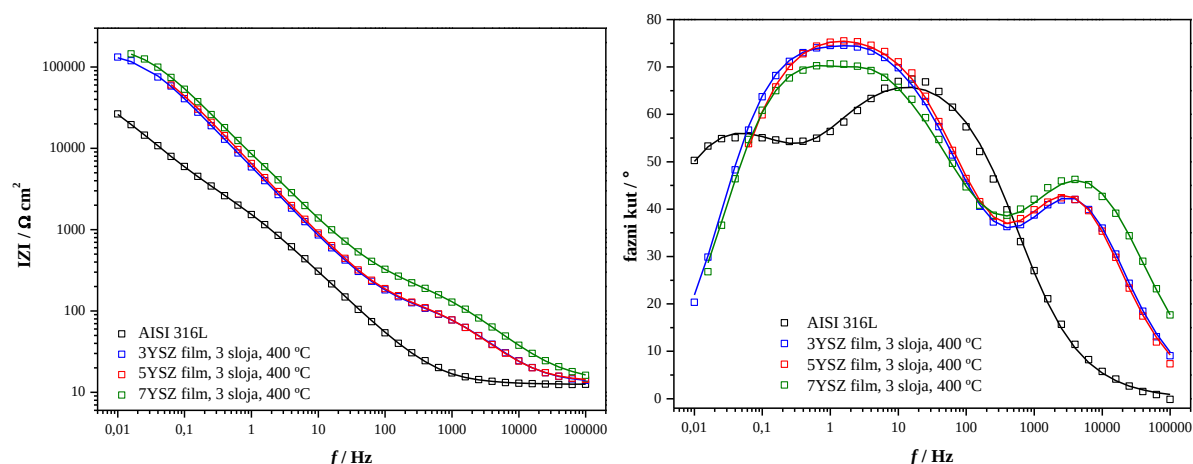
4.2.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rezultati Tafelove ekstrapolacije jasno pokazuju da se korozijska zaštita nehrđajućega čelika AISI 316L može postići jedino YSZ filmovima toplinski obrađenim na 400 °C. Međutim, i dalje ostaje nerazjašnjeno zašto troslojni filmovi ne omogućavaju puno viši stupanj zaštite od jednoslojnih. Zato su na uzorcima nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 3YSZ (3 mol% Y_2O_3), 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) i 7YSZ (7 mol% Y_2O_3) filmovima toplinski obrađenih na 400 °C provedena mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Dobiveni EIS spektri prikazani su na slikama 63 i 64.

Modul impedancije je na najnižim frekvencijama zaštićenih uzoraka za jedan red veličine veći nego kod nezaštićenog čelika. Slično polarizacijskim mjerenjima, rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da zaštita s troslojnim filmovima nije bolja od jednoslojnih. Dobiveni EIS spektri analizirani su korištenjem modela ekvivalentnih električnih krugova prikazanih na slici 65.



Slika 63. Bodeov prikaz EIS spektra nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmovima toplinski obrađenih na 400 °C. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.



Slika 64. Bodeov prikaz EIS spektra nezaštićenog nehrđajućeg čelika AISI 316L te čelika prevučenog troslojnim 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmovima toplinski obrađenih na 400 °C. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

Iz Bodeovog prikaza ovisnosti faznog kuta i frekvencije za nezaštićeni čelik vidljiva su dva maksimuma faznih kuteva. Onaj pri višim frekvencijama može se povezati s prisutnošću tankog oksidnog sloja kojeg karakterizira otpor R_f i kapacitet C_f . Drugi, pri nižim frekvencijama može se povezati s procesom koji se događa na površini čelika, a može se predstaviti otporom prijenosu naboja R_{ct} i kapacitetom dvosloja C_{dl} .²⁸⁹ Međutim, realni sustavi rijetko pokazuju idealno kapacitivno ponašanje pa se kapacitet obično prikazuje konstantnim faznim elementom (CPE) čija je impedancija opisana izrazom (51) u poglavlju 3.7.8.2. Prema Brugu i sur.²⁹⁰ vrijednost pseudokapaciteta C može se izračunati iz odnosa

$$C = (QR^{1-n})^{1-n}. \quad (59)$$

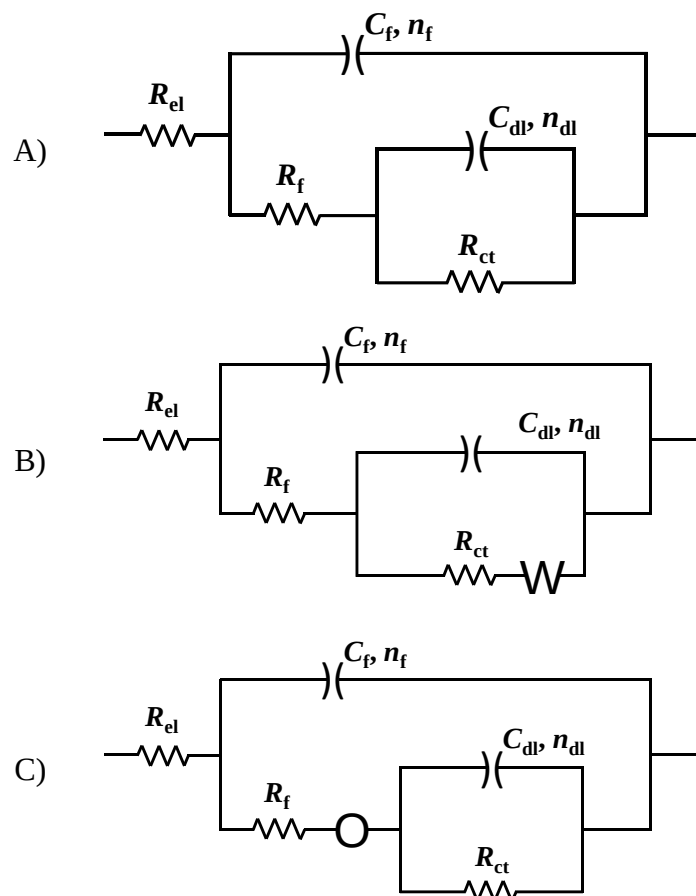
Električni ekvivalentni krug koji predstavlja ponašanje nezaštićenog nehrđajućeg čelika prikazan je slikom 65A u kojoj je otpor elektrolita između radne i referentne elektrode označena s R_{el} . Bodeovi prikazi EIS spektara zaštićenih uzoraka također jasno pokazuju prisutnost dva maksimuma faznih kuteva. Onaj pri višim frekvencijama odgovara procesima koji se odvijaju u porama filma, dok se maksimum faznog kuta pri nižim frekvencijama odnosi na korozijske procese. Prvi proces može se opisati otporom pora filma R_f i kapacitetom filma C_f , a drugi otporom prijenosu naboja R_{ct} i kapacitetom dvosloja C_{dl} . Međutim, za dobro slaganje između matematički usklađenih i eksperimentalnih podataka bilo je nužno uvesti dodatne elemente u model. Za jednoslojni 3YSZ film uveden je Warburgov element (W) koji opisuje

difuziju reaktanata ili produkata u otopinu, a za sve ostale jednoslojne i troslojne filmove uvedena je kotangentno-hiperbolna difuzijska impedancija (O) koja opisuje difuziju unutar sloja (pore) konačne duljine.^{113,257,291} Impedancijski odgovori ovih elemenata opisani su jednadžbama 52–54 u poglavlju 3.7.8.2. Takvi ekvivalentni električni krugovi također su korišteni u radovima Liu i sur.^{257,291} za opisivanje ponašanja čelika prekrivenog različitim PVD prevlakama u 0,5 mol dm⁻³ NaCl, kao i u radu Ćurković i sur.¹¹³ o zaštiti od korozije nehrđajućih čelika sol-gel filmovima TiO₂. Kada Warburgov element dobro opisuje difuziju u ispitivanom sustavu to ukazuje da su pore u filmu ravne geometrije dok se drugi tip difuzijskog ponašanja tipično javlja kod neravnih pora (cik-cak geometrija) koje svojim oblikom otežavaju difuziju reaktanata i produkata korozijske reakcije.^{257,291}

Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka prema odabranim ekvivalentnim električnim krugovima nalaze se u tablici 24. Smatra se da kapacitet filma općenito slijedi Helmholtzov model:

$$C_f = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad (60)$$

gdje je ε_0 permitivnost vakuumu, ε dielektrična konstanta materijala filma, d debljina i A površina filma.²⁹² Uzimajući u obzir ovu jednadžbu očekivalo bi se da je C_f jednoslojnih filmova tri puta veći od troslojnih. Međutim, u istraženim filmovima to nije slučaj. Ovo odstupanje može se objasniti pretpostavkom da voda prodire u pukotine i sitne rupice filma povećavajući tako dielektričnu konstantu filma. Drugim riječima, deblji troslojni filmovi pokazuju veći broj defekata u usporedbi s jednoslojnim filmom. Ovoj pretpostavci u prilog ide i činjenica da R_f vrijednost ne raste s povećanjem broja slojeva (osim malo kod 7YSZ filmova). Parametar K_D , koji predstavlja omjer debljine difuzijskog sloja (pore) i korijena difuzijskog koeficijenta, pokazuje veće vrijednosti za 1 nego za 3 sloja što također potvrđuje da dolazi do značajnijeg nastanka pukotina kod filmova s 3 sloja. Nastanak pukotina unutar debljih filmova opazili su i drugi autori.²³³ Međutim, još uvijek su za deblje filmove dobivene nešto više vrijednosti R_{ct} pa debljina filma u određenoj mjeri doprinosi ukupnoj zaštiti od korozije.



Slika 65. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za modeliranje eksperimentalnih podataka dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za A) nezaštićeni nehrđajući čelik AISI 316L, B) čelik prevučen jednoslojnim 3YSZ filmom i C) čelik prevučen ostalim jednoslojnim i troslojnim 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmovima.

Tablica 24. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L te čelik prevučenog jednoslojnim i troslojnim 3YSZ, 5YSZ i 7YSZ filmovima toplinski obrađenih na 400 °C. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugovima prikazanim na slici 65.

	AISI 316L	3YSZ 1 sloj	3YSZ 3 sloja	5YSZ 1 sloj	5YSZ 3 sloja	7YSZ 1 sloj	7YSZ 3 sloja
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	12,5	12,3	13,1	14,1	13,6	13,1	16,2
$R_f / k\Omega \text{ cm}^2$	4,3	0,616	0,108	0,307	0,102	0,163	0,217
$C_f / \mu F \text{ cm}^{-2}$	122	0,41	1,45	0,90	6,31	0,82	0,95
n_f	0,79	0,88	0,81	0,78	0,84	0,82	0,91
$Y_0 - O / \mu S \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	—	—	661	405	514	245	267
$K_D / \text{s}^{1/2}$	—	—	0,57	0,86	0,50	2,97	0,43
$R_{ct} / k\Omega \text{ cm}^2$	85,7	110	150	474	113	140	187
$C_{dl} / \mu F \text{ cm}^{-2}$	429	2,89	37,4	4,78	24,0	36,9	20,2
n_{ct}	0,73	0,75	0,91	0,83	0,94	0,85	0,91
$Y_0 - W / \mu S \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	—	22	—	—	—	—	—

Iz rezultata mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom čini se da 5YSZ filmovi imaju bolja zaštitna svojstva od 7YSZ filmova, dok se iz polarizacijskih mjerenja zaključuje obrnuto. Ovo neslaganje moglo bi se povezati s razlikama uvjeta mjerenja (npr. raspon potencijala) u obje metode. Također bi trebalo uzeti u obzir da metoda Tafelove ekstrapolacije vrijedi samo za aktivacijski kontrolirane procese, dok je u ovim eksperimentima na korozijske reakcije mogla utjecati i difuzija, što može dovesti do grešaka u provedenim izračunima. Iz obje metode, međutim, zaključuje se da 3YSZ filmovi s najmanjim molarnim udjelom Y_2O_3 pruža najlošiju zaštitu nehrđajućega čelika od korozije.

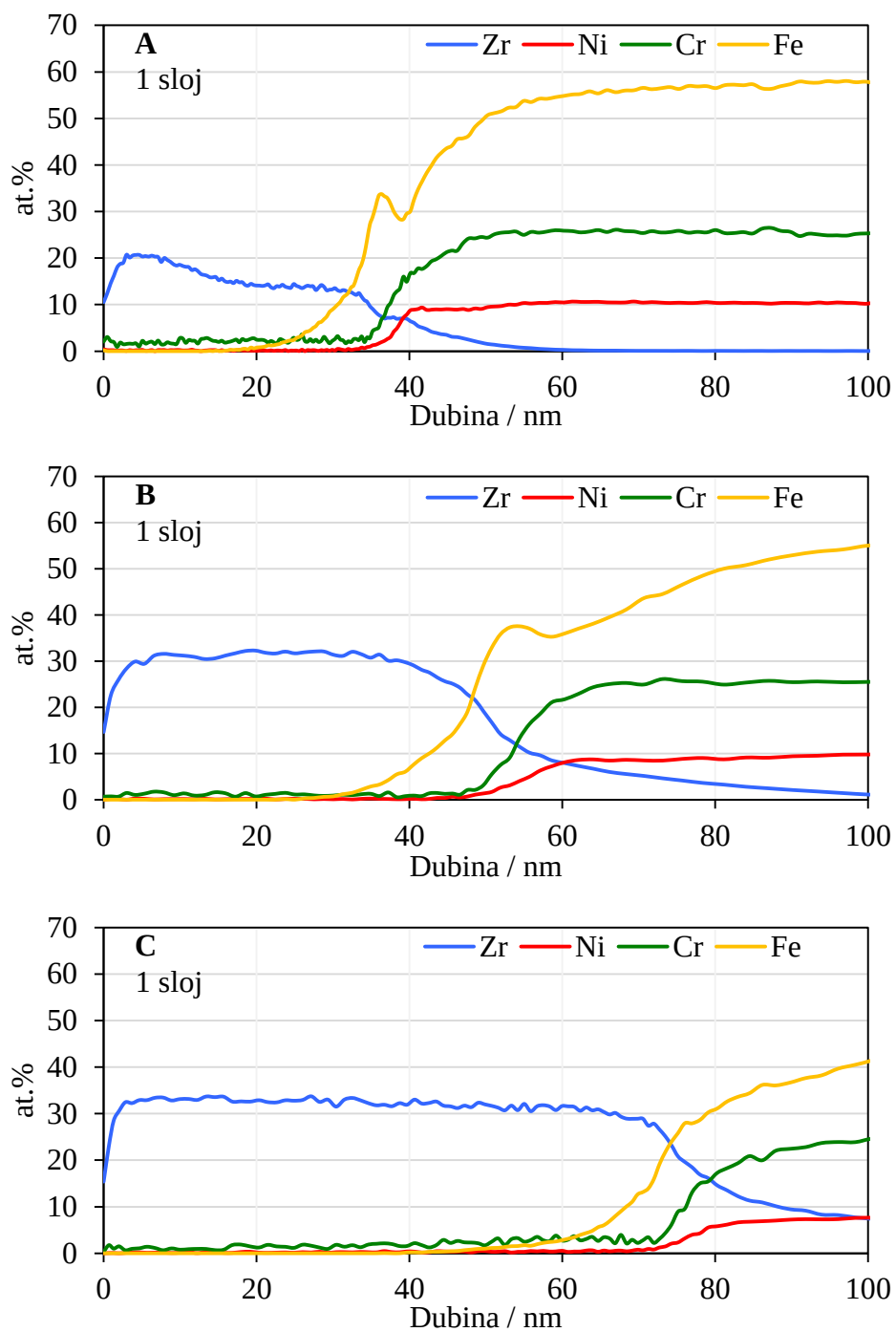
4.3. Utjecaj parametara nanošenja filma i toplinske predobrade čelika

4.3.1. Kvantitativna dubinska profilna analiza

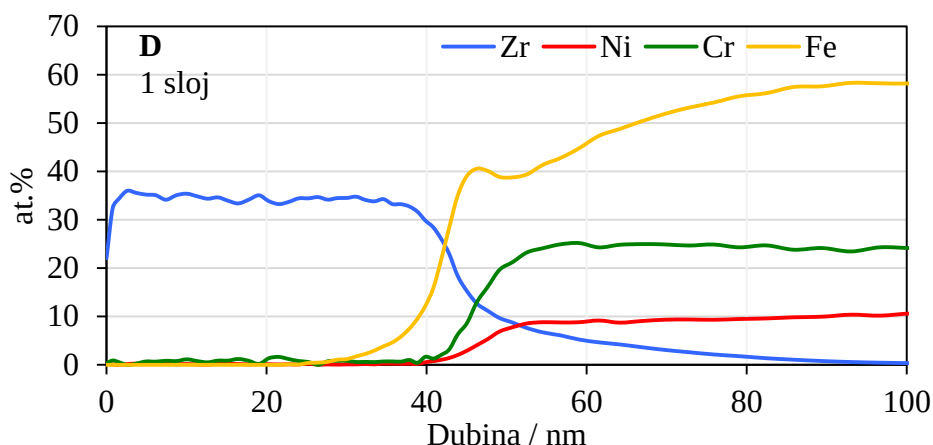
Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD–OES) primijenjena je za određivanje debljine nanostrukturnih 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) filmova na nehrđajućem čeliku AISI 316L, kao i za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) filmova na površini osnovnog materijala. Svojstva filmova istražena su s obzirom na različitu brzinu nanošenja filma tehnikom uranjanja (v_n), vrijeme kvašenja (t_k), broj slojeva i toplinsku predobradu nehrđajućega čelika AISI 316L. Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku. Rezultati kvantitativne dubinske profilne analize uzoraka nehrđajućega čelika prevučenih jednoslojnim 5YSZ filmovima prikazani su na slici 66, dok se rezultati za uzorke čelika prevučene troslojnim 5YSZ filmovima nalaze u Dodatku (slika D10). Dubinska profilna analiza izražena je kao raspodjela atomskih udjela (at.%) elemenata Zr, Cr, Ni i Fe ovisno o dubini. Debljina filmova procijenjena je iz dubinskog profila cirkonija, uzevši u obzir raspon gdje se at.% Zr počinje smanjivati, a signal prvog detektiranog elementa podloge (Fe ili Cr) postiže značajno povećanje. Izmjerene debljine svih 5YSZ filmova navedene su u tablici 25.

Tablica 25. Debljina sol-gel filmova 5YSZ na nehrđajućem čeliku, ovisno o brzini nanošenja filma (v_n), vremenu kvašenja (t_k), broju slojeva i toplinskoj predobradi nehrđajućega čelika AISI 316L. Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku.

Film	Broj slojeva	$v_n / \text{cm min}^{-1}$	t_k / min	Debljina / nm
5YSZ (5 mol% Y_2O_3)	1	3	3	32
	3	3	3	101
	1	3	0	48
	3	3	0	134
	1	10	0	74
	3	10	0	247
5YSZ (5 mol% Y_2O_3) čelik predgrijan na 400 °C	1	3	3	43
	3	3	3	197



*nastavak slike 66 na sljedećoj stranici



Slika 66. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s jednim slojem pripravljeni različitom brzinom nanošenja filma, v_n , te vremenom kvašenja, t_k : A) $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 3 \text{ min}$, B) $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 0 \text{ min}$, C) $v_n = 10 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 0 \text{ min}$ i D) $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 3 \text{ min}$ na čeliku prethodno predgrijanom na 400°C . Filmovi su toplinski obrađeni na 400°C na zraku.

Uvidom u dijagrame na slikama 66 i D10 potvrđena je prisutnost filma ZrO_2 na površini svih uzoraka, kojega slijedi difuzijski sloj sačinjen od oksida cirkonija, željeza i kroma. Debljina filma povećava se s brojem slojeva, neovisno o parametrima nanošenja filma. Debljina 5YSZ filmova nanesenih brzinom uranjanja od 3 cm min^{-1} i vremenom kvašenja od 3 minute u ovom istraživanju iznosi 32 nm za jednoslojne odnosno 101 nm za troslojne filmove što je vrlo slično vrijednostima dobivenim u prethodnim mjerenjima za istovrsne 5YSZ filmove prikazane u tablici 22. Time je potvrđena dobra ponovljivost postupka pripreve sola kao i tehnike uranjanja. Nanošenjem filma brzinom uranjanja od 3 min cm^{-1} , bez kvašenja podloge ($t_k = 0 \text{ min}$) postiglo se umjereno povećanje debljine filmova za 15 nm kod jednoslojnih i 33 nm kod troslojnih filmova. Nadalje, iz tablice 25 može se opaziti jak utjecaj brzine nanošenja filmova na njihovu debljinu. Debljina filmova pripravljenih brzinom nanošenja od 10 cm min^{-1} gotovo se udvostručila u odnosu na filmove pripravljene nižom brzinom nanošenja od 3 cm min^{-1} i dostigla je vrijednosti od 74 odnosno 247 nm za jednoslojan i troslojan film. Mjerenjem reoloških svojstava svježje otopine SOL-a 2 (5 mol% Y_2O_3), korištenog u pripravi 5YSZ filmova, utvrđeno da se sol ponaša kao Newtonovski fluid te da pokazuje linearnu ovisnost smičnog naprezanja o promjeni brzine smicanja. Pri tim uvjetima, utvrđeno povećanje debljine filma s brzinom nanošenja sukladno je odnosu debljine i brzine postavljenom u jednadžbi (33) koja je opisana u poglavlju 2.4.2.1. Ova jednadžba osim utjecaja brzine nanošenja na debljinu

filma naglašava i važnost drugih parametara poput sastava sola, brzine isparavanja, veličine površine podloge te fizikalno-kemijskih svojstava sola (površinska napetost, viskoznost i gustoća) koji su u ovom istraživanju bili konstantni.¹⁵⁸ Međutim, brzina nanošenja je parametar koji najviše utječe na maksimalnu debljinu filmova koji se mogu pripremiti sol-gel postupkom i tehnikom uranjanja. Primjenjiva maksimalna debljina sol-gel filmova u zaštiti od korozije ipak je ograničena stvaranjem defekata u filmu koji se najčešće javljaju u obliku pukotina ili odvajanja filma od podloge. Kako bi se umanjila mogućnost nastanka ovih defekata, u ovom radu predloženi standardni postupak nanošenja sol-gel filmova podrazumijeva brzinu nanošenja filma od 3 cm min^{-1} uz vrijeme kvašenja od 3 minute. U prilog ovome idu i rezultati dubinske profilne analize za troslojne filmove nanosene brzinom izvlačenja 10 cm min^{-1} prikazane na slici D10C, na kojoj je vidljiva jaka difuzija kroma i željeza kroz cijeli profil filma ZrO_2 , što potencijalno može imati negativan učinak na ponašanje filma u zaštiti nehrđajućega čelika od korozije.

Tijekom toplinske obrade sol-gel filmova, podloga na kojoj se filmovi nalaze također prolazi kroz toplinski tretman. S ciljem utvrđivanja mogu li se toplinskom predobradom nehrđajućega čelika poboljšati svojstva nanosenih filmova, jednoslojni i troslojni 5YSZ filmovi nanoseni su odabranim standardnim postupkom nanošenja na uzorke nehrđajućega čelika AISI 316L prethodno predgrijanog na 400°C . GD-OES analizom tako pripremljenih uzoraka utvrđeno je da se debljina jednoslojnih filmova povećala $\sim 10 \text{ nm}$ u odnosu na istovrsne filmove nanosene na toplinom netretirani čelik. Istovremeno dijagram D na slici 66 ne pokazuje značajne promjene u izgledu kako ZrO_2 filma tako i difuzijskog sloja uzorka. Nasuprot tome troslojni 5YSZ filmovi na toplinski tretiranom čeliku su dvostruko deblji od troslojnog filma na netretiranom čeliku i dostižu debljinu od 197 nm . Rezultati dubinske profilne analize ovog filma, prikazanog na slici D10D, pokazuju jaku difuziju kroma i željeza kroz cijeli profil filma ZrO_2 .

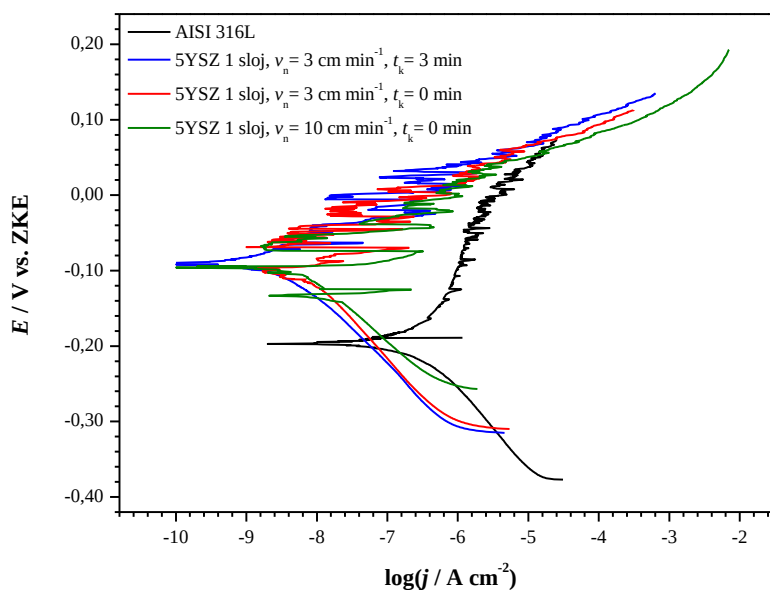
Može se zaključiti da je promjenom uvjeta nanošenja sol-gel filmova tehnikom uranjanja moguće jednostavno pripremiti debele filmove koji bi trebali predstavljati dobru zaštitu od korozije. Međutim, temeljem rezultata GD-OES analize u većini slučajeva nije bilo moguće procijeniti je li debljina filma dovoljan jamac za zaštitu čelika od korozije. Stoga će krajnji sud o utjecaju ispitanih parametara pripreme na svojstva filmova dati elektrokemijska mjerenja.

4.3.2. Elektrokemijska mjerenja

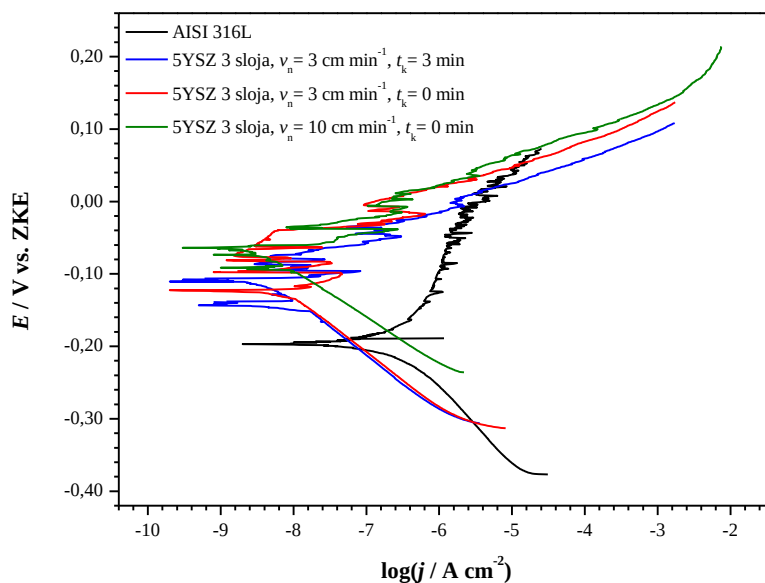
Elektrokemijska mjerenja tehnikama potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su sa ciljem vrednovanja korozijske zaštite nehrđajućega čelika AISI 316L nanostrukturnim 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) filmovima. Zaštitna svojstva 5YSZ filmova ispitana su s obzirom na različitu brzinu nanošenja filma tehnikom uranjanja (v_n), vrijeme kvašenja (t_k), broj slojeva i toplinsku predobradu nehrđajućega čelika. Sva mjerenja provedena su na sobnoj temperaturi u mirujućem simuliranom morskom okolišu u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

4.3.2.1. Tafelova ekstrapolacija

Na slikama 67 i 68 prikazane su krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L i čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima pripremljenih uz različite parametre brzine nanošenja i vremena kvašenja. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije navedeni su u tablici 26.



Slika 67. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog jednoslojnim 5YSZ filmovima pripremljenih različitom brzinom nanošenja filma, v_n , te vremenom kvašenja, t_k . Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku.



Slika 68. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog troslojnim 5YSZ filmovima pripravljenih različitom brzinom nanošenja filma, v_n , te vremenom kvašenja, t_k . Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku.

Tablica 26. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za nehrđajući čelik AISI 316L te čelik prevučen jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima pripravljenih različitom brzinom nanošenja filma, v_n , te vremenom kvašenja, t_k . Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku.

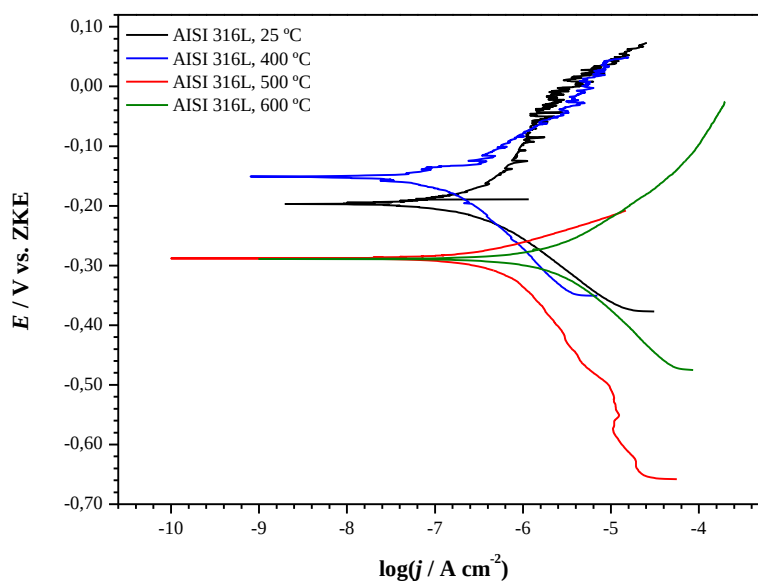
Uzorak	$v_n / \text{cm min}^{-1}$	t_k / min	Broj slojeva	$E_{\text{kor}} / \text{mV vs. ZKE}$	$j_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$b_a / \text{mV dek}^{-1}$	$-b_k / \text{mV dek}^{-1}$
AISI 316L	—	—	—	−201	0,405	238	120
5YSZ film (5 mol% Y_2O_3)	3	3	1	−71	0,0020	46	89
			3	−99	0,0024	35	70
	3	0	1	−58	0,0024	38	93
			3	−75	0,0016	33	75
	10	0	1	−71	0,0032	35	66
			3	−67	0,0035	38	63

Iz tablice 26 i polarizacijskih krivulja za jednoslojne 5YSZ filmove (slika 67) dobivene brzinom izvlačenja od 3 cm min^{-1} vidljivo je da su korozijske struje niže nego kod filma dobivenog pri brzini izvlačenja od 10 cm min^{-1} . Parametri korozije upućuju na zaključak da je

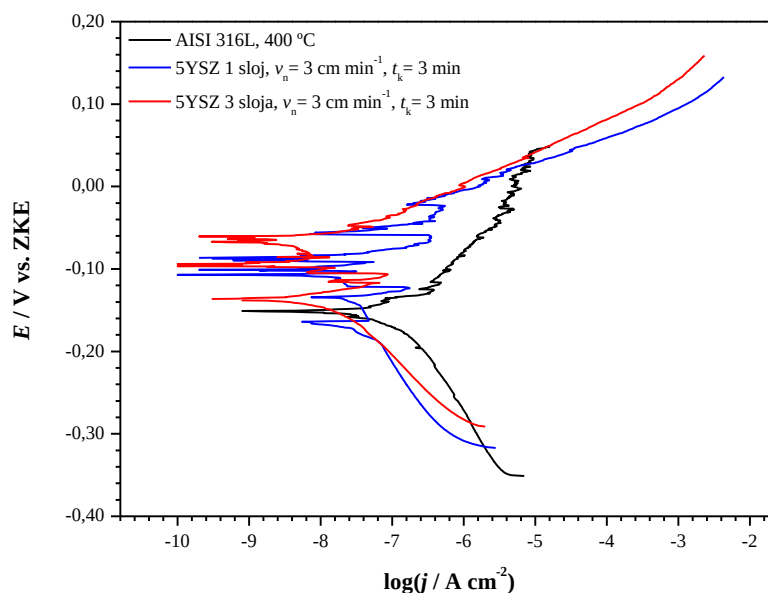
kod debljeg filma dobivenog pri većim brzinama izvlačenja (tablica 25) došlo do nastanka većeg broja defekata u filmu tijekom toplinske obrade što se negativno odražava na brzinu korozije. Najveća brzina korozije kod troslojnih filmova ponovno je dobivena za najdeblji film pripravljan većom brzinom izvlačenja.

Kod troslojnih filmova pripravljenih nižom brzinom izvlačenja (3 cm min^{-1}) najmanja brzina korozije od $0,0016 \mu\text{A cm}^{-2}$ dobivena je kod uzorka bez kvašenja podloge ($t_k = 0 \text{ min}$) što se može obrazložiti većom debljinom filma u odnosu na film dobiven uz vrijeme kvašenja od 3 minute. Nanostrukturni sol-gel filmovi ZrO_2 ponašaju se kao barijerna zaštita i kod filmova idealnih svojstava (kompaktni, gusti, bez defekata) brzina korozije smanjuje se s povećanjem debljine filma. Ukoliko su pak prisutni defekti u filmu tada debljina filma ne utječe značajno na korozijsku zaštitu. Upravo pojava defekata u filmu je vjerojatan razlog zašto je tanji film dobiven nižom brzinom izvlačenja ($v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 0 \text{ min}$) kompaktniji i kvalitetniji od onoga debljeg dobivenog pri većoj brzini izvlačenja ($v_n = 10 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 0 \text{ min}$).

Utjecaj toplinske predobrade čelika na korozijska zaštitna svojstva 5YSZ filmova istražen je na jednoslojnim i troslojnim filmovima nanesenim na uzorke nehrđajućega čelika AISI 316L prethodno predgrijane na 400°C . Kako bi se pokazalo korozijsko ponašanje čelika AISI 316L ovisno o temperaturi toplinske obrade, potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su i na nezaštićenim uzorcima čelika grijanim 1 sat na temperaturi od 400 , 500 i 600°C . Dobivene krivulje anodne i katodne polarizacije prikazane su na slikama 69 i 70, a korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije navedeni su u tablici 27.



Slika 69. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućega čelika AISI 316L bez prethodne toplinske obrade i čelika predgrijanog na 400 , 500 i 600°C .



Slika 70. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućeg čelika AISI 316L predgrijanog na 400 °C i predgrijanog čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima. Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku.

Tablica 27. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za nehrđajući čelik AISI 316L bez prethodne toplinske obrade, čelik predgrijan na 400, 500 i 600 °C te čelik predgrijan na 400 °C i prevučen jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima. Filmovi su nanoseni brzinom $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, uz vrijeme kvašenja $t_k = 3 \text{ min}$ te toplinski obrađeni na 400 °C na zraku.

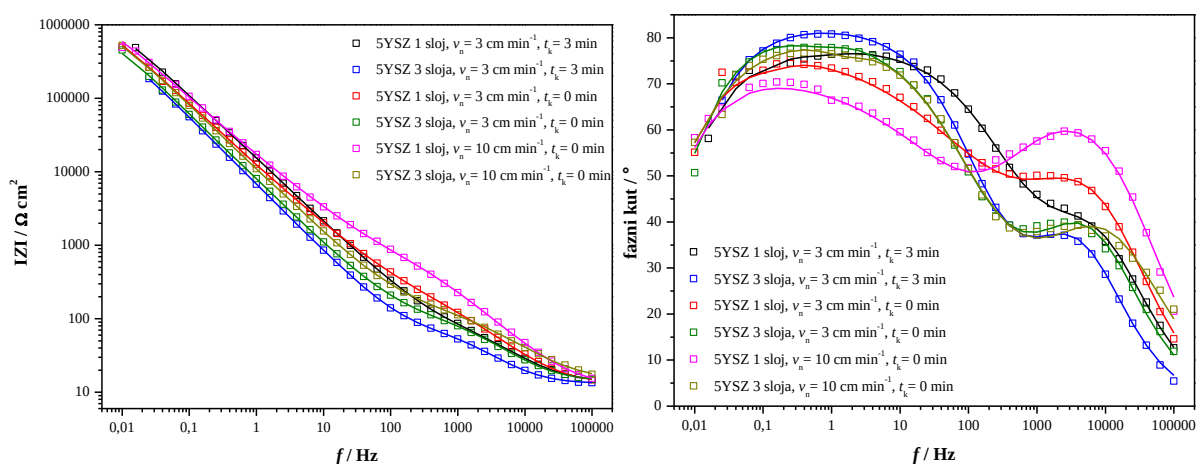
Uzorak	Predobrada čelika / °C	Broj slojeva	$E_{kor} / \text{mV vs. ZKE}$	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$b_a / \text{mV dek}^{-1}$	$-b_k / \text{mV dek}^{-1}$
AISI 316L	—	—	–201	0,405	238	120
AISI 316L	400	—	–153	0,172	112	136
AISI 316L	500	—	–287	0,676	57	177
AISI 316L	600	—	–287	2,57	109	141
5YSZ film (5 mol% Y_2O_3)	400	1	–83	0,0040	33	98
		3	–93	0,0030	38	75

Iz tablice 27 vidljivo je da toplinska obrada nezaštićenog nehrđajućeg čelika AISI 316L na 400 °C dovodi do poboljšanja njegovih korozijskih svojstava što se očituje kroz gotovo

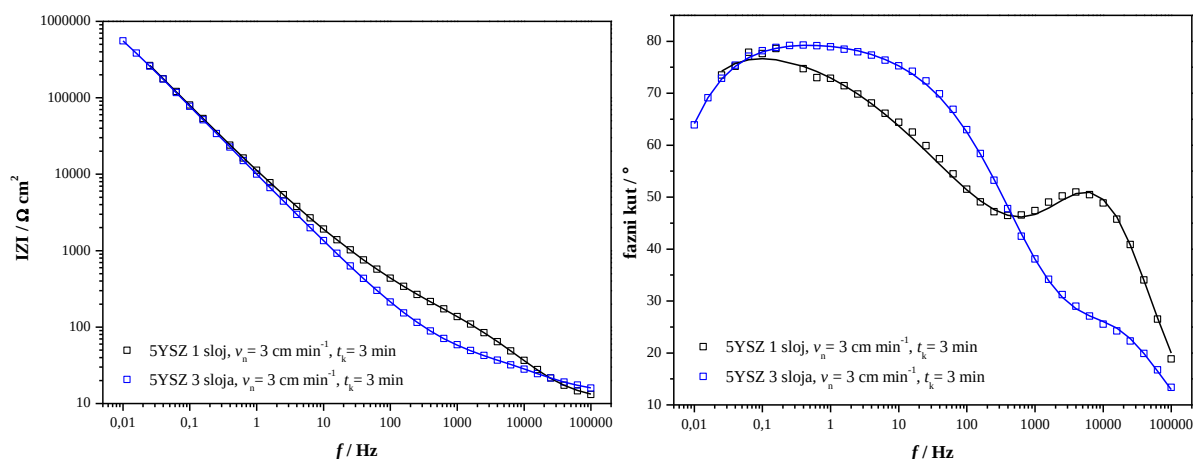
trostruko smanjenje gustoće korozijske struje kao i pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Međutim, povišenjem temperature toplinske obrade na 500 i 600 °C korozijska svojstva postaju lošija zbog mogućnosti senzibilizacije austenitnog čelika (AISI 316L) tj. izlučivanja precipitata kromovih karbida na temperaturi između 425–850 °C uslijed čega dolazi do interkristalne korozije. Ipak, nanošenjem filma na čelik prethodno predgrijan na 400 °C nije došlo do značajnog poboljšanja korozijske zaštite u odnosu na slučaj kada su filmovi nanoseni na netretirani čelik. Iz tog razloga ovaj korak obrade nije primjenjivan u daljnjem istraživanju.

4.3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

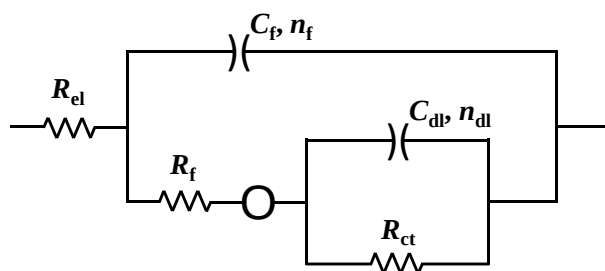
Impedancijski spektri dobiveni za nehrđajući čelik AISI 316L i uzorke čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima pripremljenih uz različite parametre nanošenja filma dani su na slici 71, dok su spektri uzoraka nehrđajućega čelika AISI 316L predgrijanog na 400 °C i prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima prikazani na slici 72. Svi spektri imaju dva izražena vrha faznog kuta, što odgovara pojavi 2 R - Q kruga, no za dobro opisivanje eksperimentalnih rezultata bilo je potrebno uvesti još dodatni difuzijski element, O , kao i kod prethodno analiziranih rezultata. Parametri dobiveni njihovim usklađivanjem s ekvivalentnim električnim krugom na slici 73 navedeni su u tablici 28.



Slika 71. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima pripremljenih različitom brzinom nanošenja filma, v_n , te vremenom kvašenja, t_k . Filmovi su toplinski obrađeni na 400 °C na zraku. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.



Slika 72. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L predgrijanog na 400 °C i prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima. Filmovi su naneseni brzinom $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, uz vrijeme kvašenja $t_k = 3 \text{ min}$ te toplinski obrađeni na 400 °C na zraku. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.



Slika 73. Ekvivalentni električni krug korišten za modeliranje eksperimentalnih podataka dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za uzorke nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima nanesenih različitom brzinom, v_n , i vremenom kvašenja, t_k , te toplinskom predobradom čelika.

Tablica 28. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima, ovisno o brzini nanošenja filma, v_n , vremenu kvašenja, t_k , i toplinskoj predobradi čelika. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 73.

Film	5YSZ (5 mol% Y_2O_3)						5YSZ čelik predgrijan na 400 °C	
$v_n / \text{cm min}^{-1}$	3		3		10		3	
t_k / min	3		0		0		3	
Broj slojeva	1	3	1	3	1	3	1	3
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	13,4	13,0	12,8	13,8	12,3	14,0	11,2	13,9
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	0,083	0,061	0,178	0,090	0,718	0,120	0,131	0,025
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	7,45	9,89	6,61	7,67	3,45	8,22	2,64	5,55
n_f	0,78	0,83	0,78	0,80	0,80	0,73	0,85	0,80
$Y_0 - O / \mu\text{S s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	221	680	98,3	357	53,4	216	112	402
$K_D / \text{s}^{1/2}$	0,66	235	1,61	0,71	2,65	0,46	3,35	4,93
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	1701	679	1530	942	1919	1611	3171	2027
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	6,14	18,0	11,6	17,1	12,6	10,4	18,3	14,3
n_{dl}	0,95	0,97	0,92	0,94	0,85	0,99	0,92	0,94

Iz dobivenih rezultata se može vidjeti da kod svih ispitivanih uzoraka troslojni filmovi pokazuju niže vrijednosti R_f , R_{ct} i K_D odnosno više vrijednosti C_f (uslijed prodora vode u film) u odnosu na jednoslojne filmove što potvrđuje da oni ne pružaju bolju korozijsku zaštitu. Sličan zaključak se može donijeti i kada se promatra utjecaj parametara nanošenja filma. Duplo deblji film dobiven kod 10 cm min^{-1} nije istovremeno pružio značajnije poboljšanje korozijske otpornosti u odnosu na filmove pripravljene nižom brzinom izvlačenja te se stoga odustalo od daljnjih istraživanja vezanih za ove parametre.

Kod predgrijanih uzoraka dobivaju se nešto veće vrijednosti otpora prijenosu naboju u odnosu na uzorke koji nisu toplinski tretirani prije nanošenja filma, što ukazuje da je toplinski tretman u određenoj mjeri poboljšao korozijsku otpornost čelika.

4.4. Utjecaj atmosfere toplinske obrade

4.4.1. Kvantitativna dubinska profilna analiza

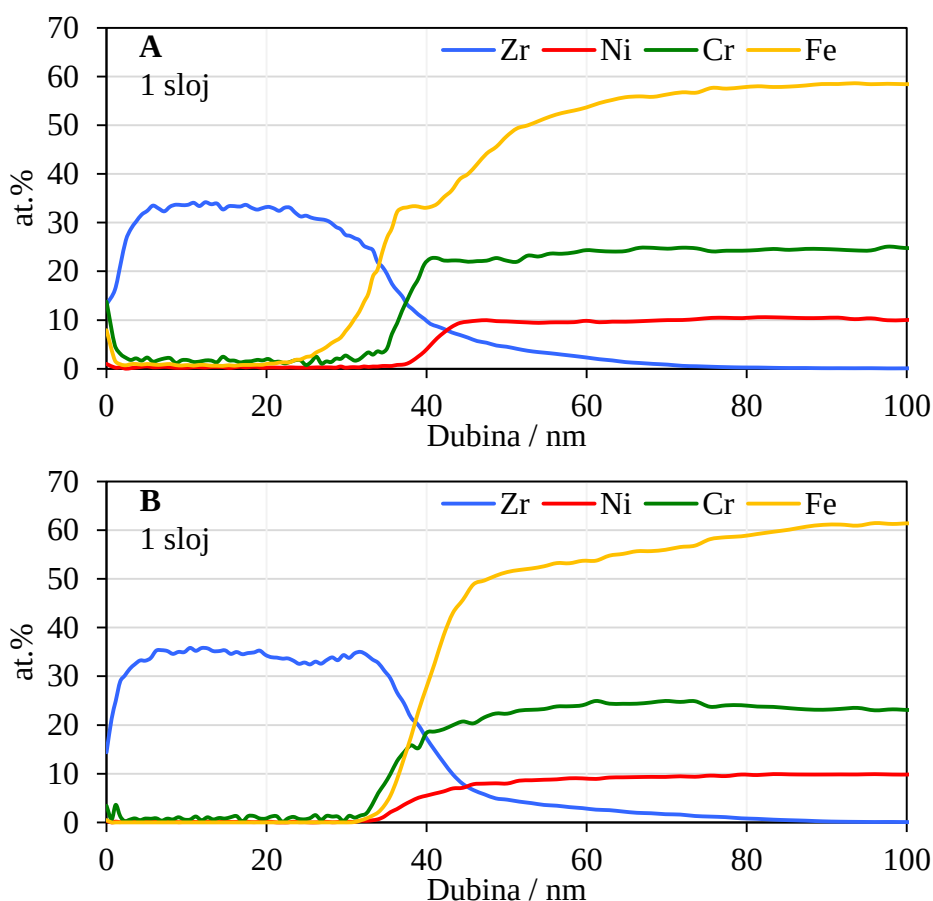
U ovom dijelu istraživanja optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD–OES) upotrijebljena je za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) i određivanje debljine 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) filmova s obzirom na utjecaj atmosfere (zrak i vakuum) i temperature (400 i 600 °C) toplinske obrade te broj slojeva. Rezultati QDP analize uzoraka nehrđajućega čelika prevučениh jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima, toplinski obrađениh na 400 °C na zraku i u vakuumu, prikazani su na slikama 74 i 75. Rezultati QDP analize uzoraka toplinski obrađениh na zraku i u vakuumu na 600 °C nalaze se u Dodatku (slike D11 i D12). Dubinska profilna analiza izražena je kao raspodjela atomskih udjela (at.%) elemenata Zr, Cr, Ni i Fe ovisno o dubini. Debljina filmova procijenjena je iz dubinskog profila cirkonija, uzevši u obzir raspon gdje se at.% Zr počinje smanjivati, a signal prvog detektiranog elementa podloge (Fe ili Cr) postiže značajno povećanje. Debljine svih 5YSZ filmova navedene su u tablici 29.

Tablica 29. Debljina sol-gel filmova 5YSZ na nehrđajućem čeliku, ovisno o broju slojeva, temperaturi i atmosferi toplinske obrade.

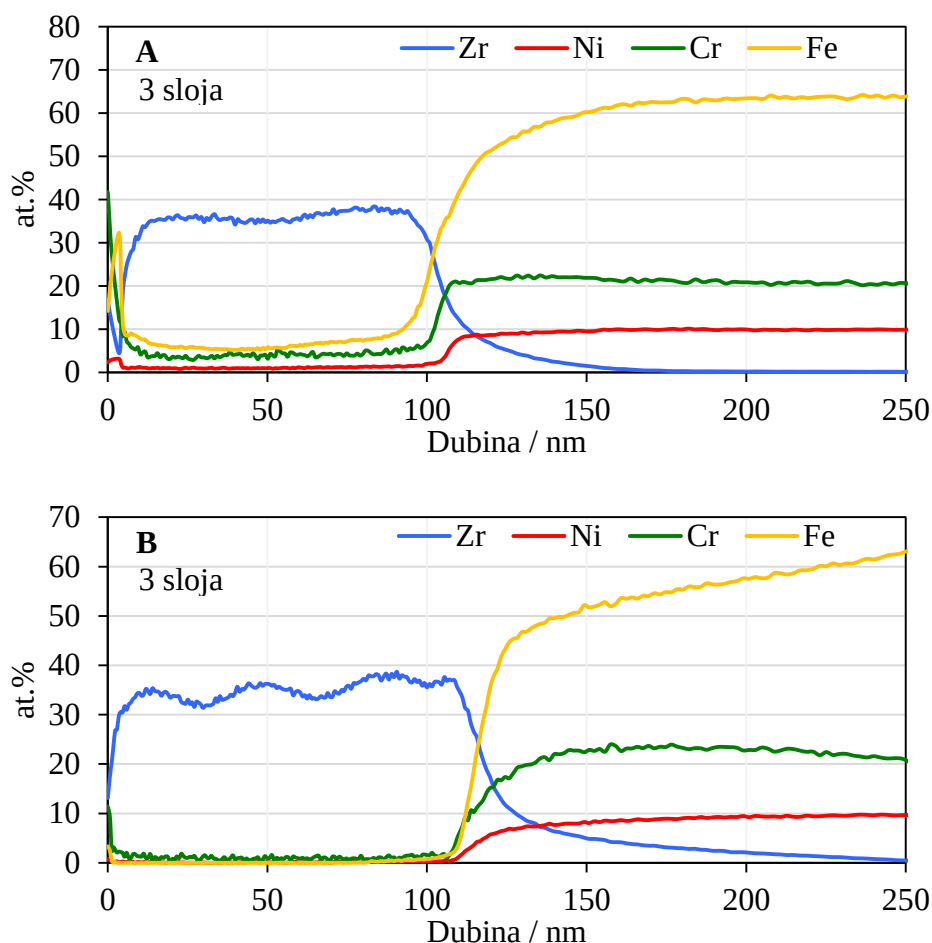
Film	Broj slojeva	Temperatura / °C	Atmosfera	Debljina / nm
5YSZ (5 mol% Y_2O_3)	1	400	zrak	34
	3	400		102
	1	400	vakuum	40
	3	400		116
	1	600	zrak	48
	3	600		120
	1	600	vakuum	49
	3	600		127

Vrijednosti debljina iz tablice 29 opetovano potvrđuju pravilo povećanja debljine filma s brojem slojeva, bez obzira na atmosferu i temperaturu toplinske obrade. Kod filmova grijanih na 400 °C promjena atmosfere iz zraka u vakuum rezultirala je blagim povećanjem debljine jednoslojnih i troslojnih filmova s 34 na 40 nm odnosno sa 102 na 116 nm. Metodama infracrvene spektroskopije i toplinske analize praškastih uzoraka cirkonijevog dioksida stabiliziranog itrijevim oksidom, potvrđeno je da inertna atmosfera vakuuma uslijed nedostatka

kisika usporava razgradnju Zr-acac kompleksa i ostalih organskih spojeva. Ako se ova opažanja primijene i na filmove stabiliziranog ZrO_2 , povećanje debljine filmove u vakuumu može se pripisati većem udjelu zaostalih organskih spojeva u strukturi filma i posljedično slabije izraženom stanjivanju filma s temperaturom. Međutim, iz slika 74 i 75 može se vidjeti da atmosfera toplinske obrade uzrokuje i promjene u difuzijskom sloju. Kod uzoraka grijanih na $400\text{ }^\circ\text{C}$ na zraku difuzijski sloj je širok oko 10 nm i sačinjen je od oksida cirkonija, željeza i kroma uz jače izraženu difuziju željeza. S druge strane, u vakuumu je difuzija željeza potpuno potisnuta ili je barem ograničena na vrlo uzak sloj. Izostankom difuzije željeza sjecište krivulja cirkonija i željeza u dijagramima B na slikama 74 i 75 pomiče se prema većim vrijednostima dubine što je također moglo doprinijeti većoj procijenjenoj debljini filma u vakuumu nego na zraku.



Slika 74. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s jednim slojem, toplinski obrađenih na $400\text{ }^\circ\text{C}$, A) na zraku i B) u vakuumu.



Slika 75. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s tri sloja, toplinski obrađenih na 400 °C, A) na zraku i B) u vakuumu.

Toplinskom obradom na 600 °C utjecaj atmosfere na debljinu filmova može se smatrati zanemarivim što je posebno vidljivo kod jednoslojnih filmova, čija je debljina jednaka i procijenjena je na 48 odnosno 49 nm. Isto tako, troslojni filmovi pokazuju tek vrlo malu razliku od 7 nm u korist uzoraka grijanih u vakuumu. Ovakvo ponašanje predviđeno je metodama vibracijske i toplinske analize, koje su pokazale da je temperatura od 600 °C dovoljna za gotovo potpunu oksidaciju organskih spojeva u strukturi ZrO_2 , bez obzira na atmosferu toplinske obrade. Dakle, ako je na 600 °C većina organskih spojeva uklonjena iz filma za očekivati je da će zbog omogućenog zgušnjavanja filmova doći i do njihovog stanjivanja. Suprotno očekivanom, debljina 5YSZ filmova grijanih na zraku i u vakuumu povećala se s porastom temperature. Metodama difrakcijske analize i vibracijske spektroskopije dokazano je da ZrO_2 pri 600 °C kristalizira u tetragonskom sustavu, kao i da je ova kristalna modifikacija stabilna u širokom rasponu temperatura. Time je isključena mogućnost da je povećanje debljine filmova

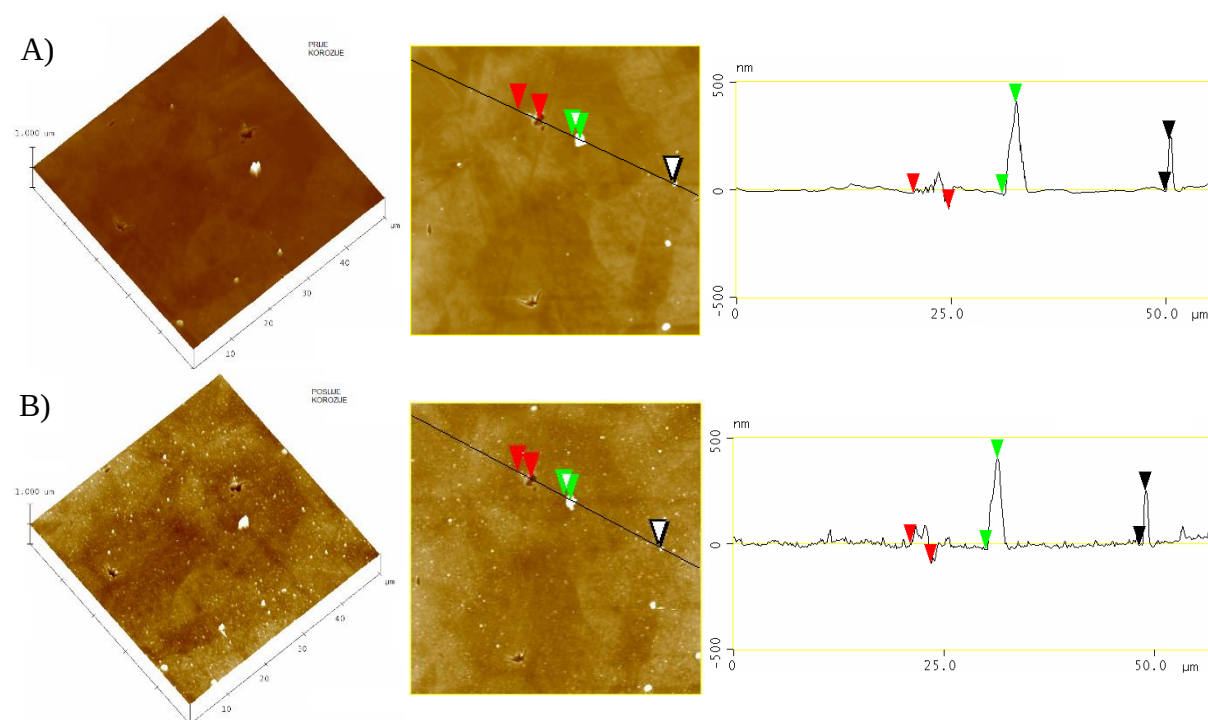
na 600 °C posljedica strukturnog prijelaza iz tetragonske u monoklinsku fazu. Stoga je najvjerojatniji razlog ove pojave promjena morfologije filma uslijed difuzije elemenata podloge. Kod uzoraka grijanih na 600 °C na zraku jaka difuzija željeza naglašena je kroz cijeli profil jednoslojnog 5YSZ filma (slika D11A). Za razliku od zraka, kod jednoslojnih 5YSZ filmova grijanih u vakuumu difuzija željeza je potisnuta, a prevladava difuzija kroma (slika D11B).

4.4.2. Karakterizacija površine sol-gel 5YSZ filmova

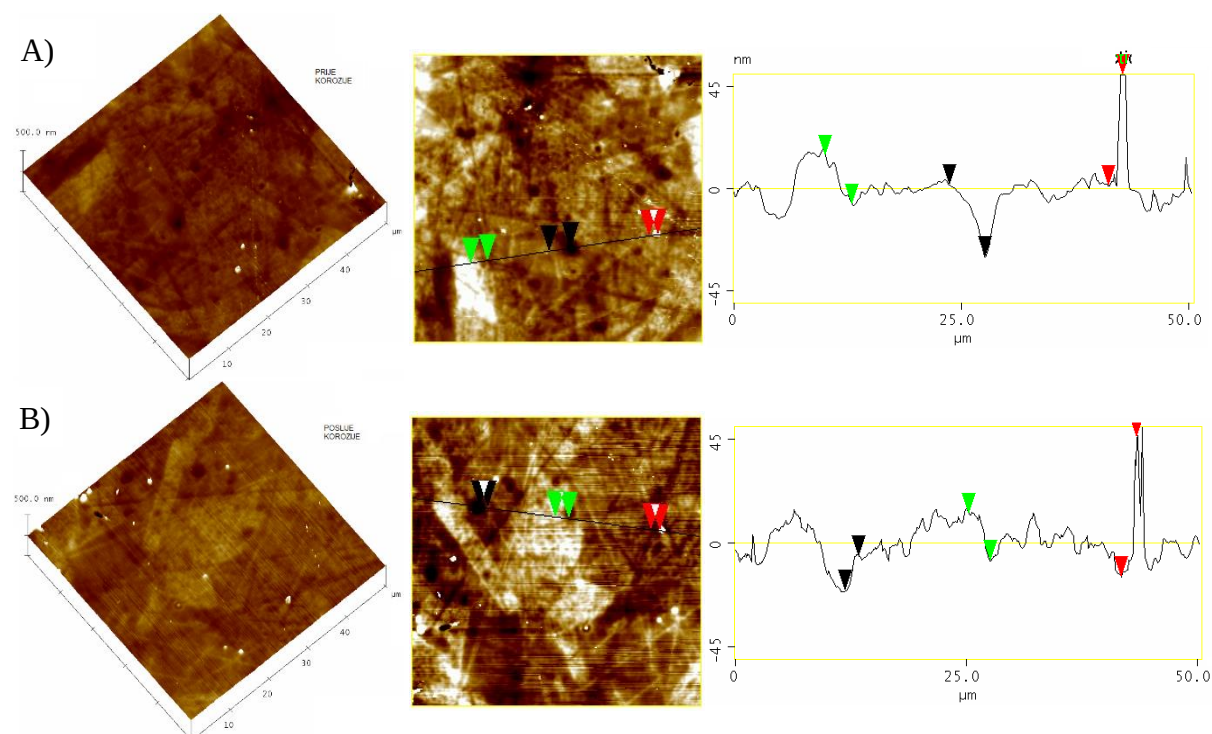
4.4.2.1. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila primijenjena je kako bi se istražio utjecaj atmosfere (zrak i vakuum) i temperature (400 i 600 °C) toplinske obrade te broja slojeva na morfologiju površine 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) filmova prije i nakon korozije. Spontana korozija uzoraka nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenih s jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima odvijala se tijekom 4 tjedna izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Morfološke karakteristike uzoraka određene su oslikavanjem površine sol-gel filmova ZrO_2 i mjerenjem parametara hrapavosti površine. 3-D i 2-D AFM snimke površine kod povećanja $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filmova s jednim i tri sloja, toplinski obrađenih na zraku i u vakuumu pri 400 °C prikazane su na slikama 76–79. Odgovarajuće 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filmova toplinski obrađenih na 600 °C prikazane su na slikama D13–D16 u Dodatku. Parametri hrapavosti površine R_a / nm (aritmetička sredina apsolutnih vrijednosti odstupanja visine od prosječne ravnine), R_q / nm (korijen srednjeg kvadrata odstupanja visina od prosječne ravnine) i Z_{maks} / nm (maksimalna okomita udaljenost između najviše i najniže točke na površini), svih 5YSZ filmova izmjereni na površini dimenzija $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ prije i nakon korozije navedeni su u tablici 30.

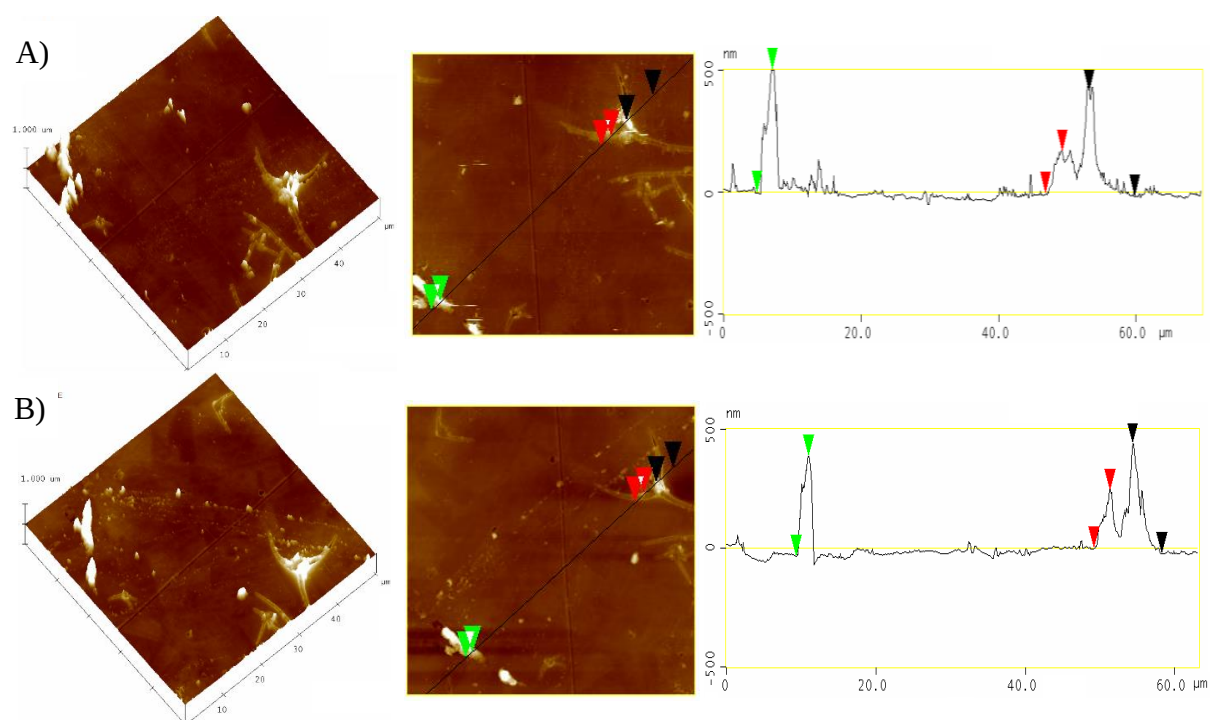
AFM snimke uzoraka jednoslojnih 5YSZ filmova toplinski obrađenih na 400 °C na zraku i u vakuumu (slike 76 i 78) pokazuju da su filmovi kompaktni bez značajnijih morfoloških karakteristika koje bi ukazivale na oštećenja filma. Uslijed male debljine filmova na slikama se jasno vide i karakteristike čelične podloge. Za razliku od jednoslojnog, kod troslojnog filma obrađenog vakuumu (slika 79) na odabranoj površini vidljivi su defekti u obliku kratkih i međusobno povezanih pukotina.



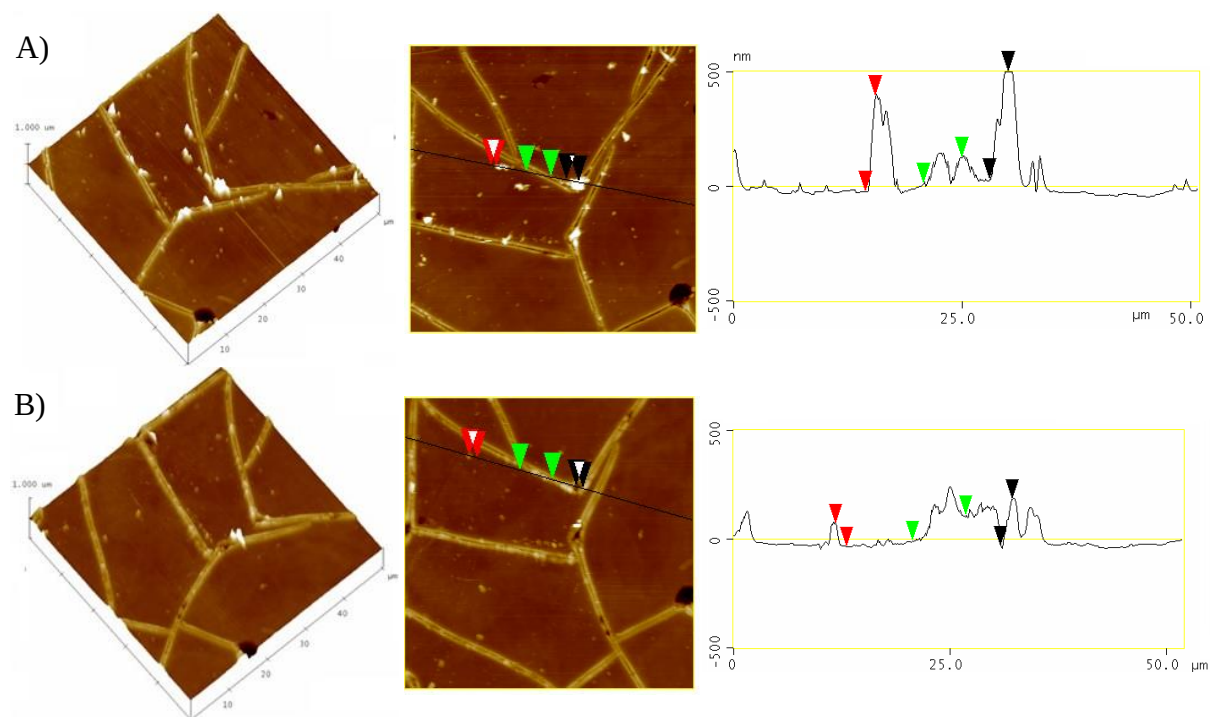
Slika 76. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s jednim slojem (400 °C, zrak) kod povećanja 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



Slika 77. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s tri sloja (400 °C, zrak) kod povećanja 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



Slika 78. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s jednim slojem (400 °C, vakuum) kod povećanja $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



Slika 79. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s tri sloja (400 °C, vakuum) kod povećanja $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.

Povećanje temperature toplinske obrade na 600 °C znatno je pogoršalo vizualni dojam morfologije filmova toplinski obrađenih na zraku (slike D13 i D14 u Dodatku) na kojima se može primijetiti nehomogena otočasta struktura površine s naglašenim pukotinama duž granica zrna. Za razliku od zraka, toplinskom obradom u vakuumu na 600 °C nisu uočene znatnije promjene u morfologiji površina filmova koja je kod jednoslojnog filma i dalje kompaktna i glatka, odnosno s vidljivim pukotinama kod troslojnog filma (slike D15 i D16 u Dodatku). Ovdje je važno izdvojiti izgled površine troslojnog filma nakon korozije (slika D16B, film toplinski obrađen u vakuumu) gdje je jasno vidljiva delaminacija površinskih dijelova filma dok je unutarnji dio filma prividno neoštećen.

Tablica 30. Vrijednosti parametara hrapavosti sol-gel filmova 5YSZ s jednim i tri sloja, toplinski obrađenih na 400 i 600 °C na zraku i u vakuumu. Parametri hrapavosti R_a / nm, R_q / nm i Z_{maks} / nm izmjereni su prije i nakon korozije kod povećanja $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

5YSZ	Prije korozije			Nakon korozije		
	R_a / nm	R_q / nm	Z_{maks} / nm	R_a / nm	R_q / nm	Z_{maks} / nm
1 sloj, zrak, 400 °C	5	7	47	12	16	110
3 sloja, zrak, 400 °C	2	4	52	0,7	4	591
1 sloj, zrak, 600 °C	28	36	308	19	24	159
3 sloja, zrak, 600 °C	5	6	45	4	5	107
1 sloj, vak., 400 °C	2	28	299	1,4	2,7	28
3 sloja, vak., 400 °C	3	4	45	3,1	4	74
1 sloj, vak., 600 °C	0,9	1,4	34	1,4	1,8	21
3 sloja, vak., 600 °C	6	14	154	4	7	79

Prema vrijednostima iz tablice 30 može se uočiti da svi filmovi imaju vrlo malu prosječnu hrapavost (R_a) koja je u rasponu 0,9–28 nm prije korozije, odnosno 0,7–19 nm kod uzoraka nakon korozije. Kod filmova prije korozije granične vrijednosti od 0,9 i 28 nm zabilježene su kod jednoslojnog filma grijanog u vakuumu odnosno na zraku na 600 °C. To je ujedno jedini primjer kod kojega je promjena atmosfere toplinske obrade dovela do značajnije promjene R_a

vrijednosti. Kod svih drugih uzoraka grijanih u obje atmosfere prosječna hrapavost filma je vrlo slična i u rasponu je od 2 do 6 nm.

Usporedbom rezultata R_a vrijednosti prije i nakon korozije vidljivo je da je uslijed korozijskog djelovanja otopine NaCl uglavnom došlo do blagog smanjenja prosječne hrapavosti, osim kod jednoslojnog 5YSZ filma grijanog na zraku na 400 °C gdje se vrijednost R_a povećala s 5 na 12 nm. Kod filmova toplinski obrađenih u vakuumu promjena R_a vrijednosti je vrlo mala (Δ 0,1–2 nm), pa se može smatrati da se hrapavost površine nakon korozije gotovo nije promijenila.

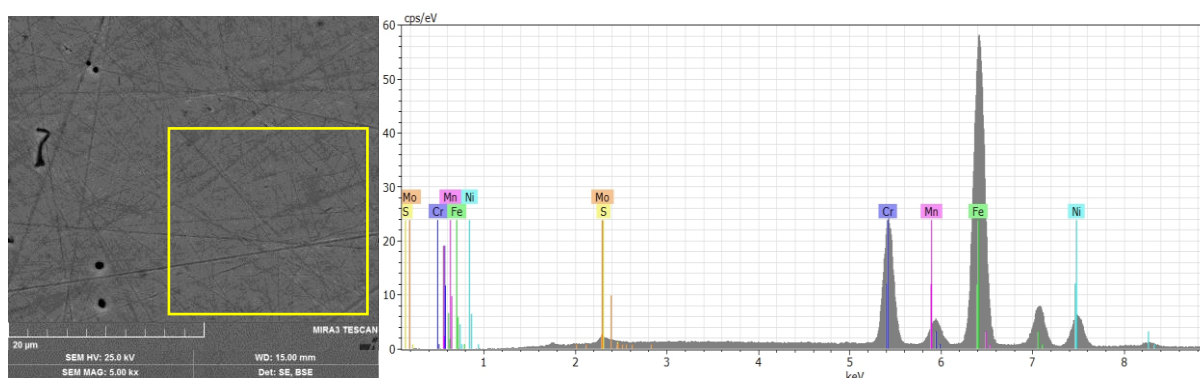
Prosječna hrapavost svih 5YSZ filmova toplinski obrađenih na zraku povećava se s porastom temperature toplinske obrade, a isti trend pokazuje i troslojni film grijan u vakuumu. U literaturi se povećanje hrapavosti s temperaturom povezuje s rastom nanočestica i njihovim pojavljivanjem na površini zbog prijenosa tvari uslijed prijelaza iz amorfne u kristalnu fazu. Drugim riječima, naprezanja u primarno nastalom sloju oslobađaju se razvojem trodimenzionalnih otočića koji film čine hrapavim.²⁹³ AFM tehnika povećanje veličine zrna detektira kao veću razliku između uzvisina i udubina u profilu filma.²⁹⁴ Nasuprot tome, povećanjem temperature toplinske obrade hrapavost jednoslojnog 5YSZ filma u vakuumu smanjena je s 2 na 0,9 nm. Moguće obrazloženje ove različitosti je smanjenje veličine zrna u filmu uslijed temperaturom potaknute potpune razgradnje ostalih organskih spojeva.

Najizraženiji utjecaj atmosfere toplinske obrade na morfološka svojstva 5YSZ filmova opažen je s promjenom broja slojeva u filmu. Kod uzoraka grijanih na zraku na 400 i 600 °C s povećanjem broja slojeva filma smanjuje se hrapavost površine. Zhang i sur.¹⁷⁵ također su opisali da se povećanjem broja slojeva smanjuju hrapavost i veličina zrna ZrO_2 filmova koji su zbog toga postali ujednačeni i gušći. S druge strane, kod filmova toplinski obrađenih u vakuumu hrapavost površine povećala se s brojem slojeva. Slijedeći logiku ovisnosti hrapavosti i veličine zrna, može se zaključiti da je u vakuumu došlo do povećanja zrna. Međutim, ako se usporede R_a vrijednosti troslojnih filmova toplinski obrađenih na zraku i u vakuumu može se primijetiti da su one veoma slične i iznose 2 i 3 nm za uzorke grijane na 400 °C, odnosno 5 i 6 nm kada su filmovi grijani na 600 °C. Stoga bi, iz perspektive hrapavosti i veličine zrna, troslojni filmovi toplinski obrađeni na zraku i u vakuumu trebali omogućiti sličnu zaštitu nehrđajućega čelika od korozije.

4.4.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija

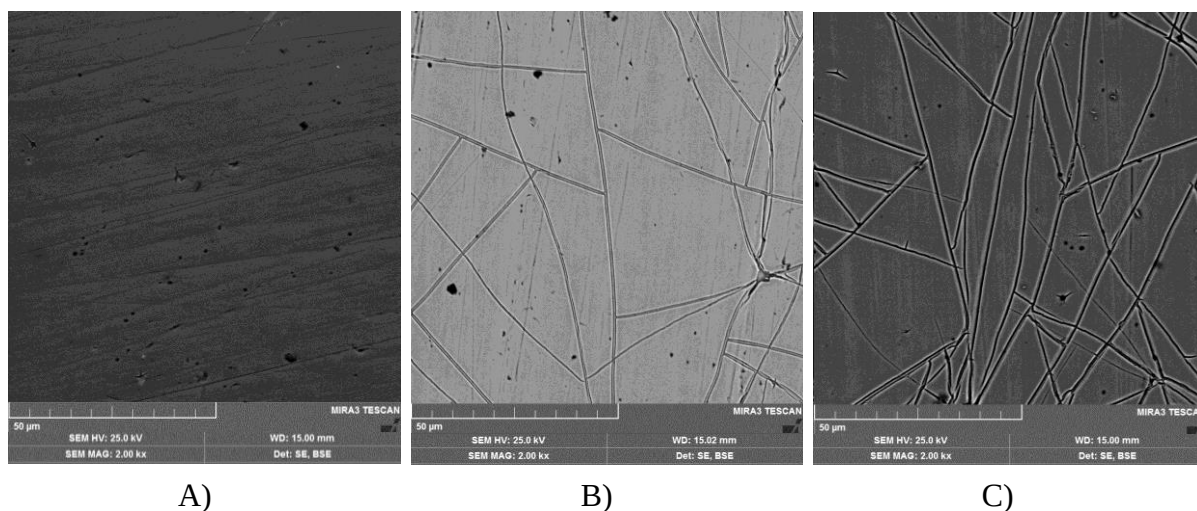
Širi uvid u morfologiju sol-gel filmova ZrO_2 stabiliziranih s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ) prije i nakon korozije, kao i njihov elementni sastav dobiven je tehnikom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) spregnute s odgovarajućim detektorima sekundarnih i povratno raspršenih elektrona te energijski razlučujućim detektorom rentgenskih zraka. Morfologija nanostrukturnih 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku AISI 316L istražena je s obzirom na broj slojeva (1, 3 i 5) te temperaturu (400 i 600 °C) i atmosferu (zrak i vakuum) toplinske obrade. Rezultati analize pretražnim elektronskim mikroskopom prikazani su na slikama 80–90, te slikama D17 i D18 u Dodatku. Korozija uzoraka posljedica je izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl tijekom potenciodinamičkih mjerenja, što objašnjava značajne razlike u oštećenju 5YSZ filmova u odnosu na rezultate opisane kod mikroskopije atomskih sila.

Na slici 80 (lijevo) prikazana je SEM slika površine uzorka nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L nakon korozije. Na posebno istaknutom neoštećenom dijelu površine čelika vidljive su karakteristike površine u obliku linija nastalih brušenjem i poliranjem površine materijala prije nanošenja filma. Rupičasta oštećenja vidljiva izvan označenog područja posljedica su djelovanja korozije i karakteristična su za rupičastu koroziju nehrđajućega čelika. EDS spektar (slika 80 desno) potvrđuje prisutnost elemenata Fe, Cr, Mn, Ni i Mo što je sukladno rezultatima GD–OES analize prikazanim u poglavlju 3.1. Eksperimentalnog dijela ovog rada. Slabije zastupljeni elementi čelika poput P, Si i Cu nisu naznačeni u spektru. Unatoč malom udjelu sumpora u nehrđajućem čeliku AISI 316L (0,0021% prema GD–OES analizi) na spektru je naznačena njegova prisutnost jer zbog blizine spektralnih linija S i Mo nije bilo moguće razlučiti radi li se o molibdenu ili sumporu, odnosno njihovom zajedničkom doprinosu.



Slika 80. SEM slika površine uzorka nehrđajućega čelika AISI 316L nakon korozije u 3,5%-tnoj otopini NaCl, pri povećanju 5000× (lijevo) i EDS spektar neoštećene površine uzorka (desno).

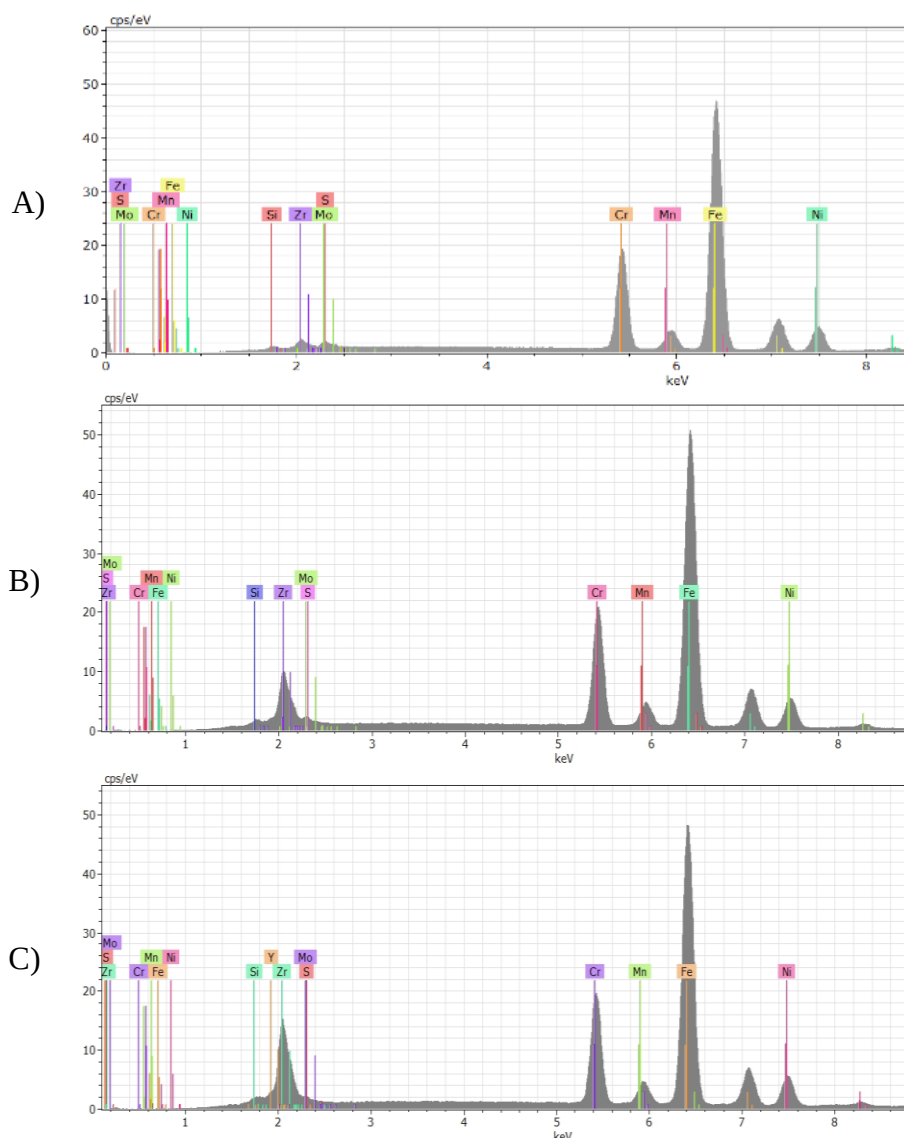
SEM slike površina uzoraka nehrđajućeg čelika AISI 316L prevučених 5YSZ filmovima s jednim, tri i pet slojeva, toplinski obrađених на zraku на 400 °C i snimljenih prije korozije prikazane su на slici 81. Površina jednoslojnog filma je glatka i kompaktna, a zbog prozirnosti i male debljine filma omogućava opažanje morfologije površine čelika. Film sadrži nasumično raspoređene defekte на slici vidljive u obliku crnih točkica. Elementnom analizom 5 proizvoljno odabranih "oštećenja" utvrđeno je da sadrže Zr kao osnovni element 5YSZ filma, što ukazuje da većina analiziranih točkica ne predstavlja mjesta izravne izloženosti čelične podloge elektrolitu. S obzirom на veličinu površine uzorka izloženog koroziji (1 cm²) ne može se isključiti da neka od uočenih oštećenja nisu i sitne rupice koje mogu olakšati prodor elektrolita te umanjiti zaštitna svojstva filma. Za razliku od jednoslojnog, на višeslojnim filmovima uočljive su međusobno povezane pukotine, koje su učestalije kod filma s pet slojeva (slika 81C). Budući se ispucanost filma povećava s brojem slojeva, najvjerojatniji razlog njihovog nastanka su veća naprezanja u strukturi debljih filmova tijekom toplinske obrade. Pojavu pukotina u sol-gel filmovima opisalo je više autora.^{114,163,170,174,295} Istovremeno kod nijednog filma nije opažena delaminacija odnosno odvajanje filma od podloge.



Slika 81. SEM slike površine uzoraka nehrđajućeg čelika AISI 316L prevučених 5YSZ filmovima s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađених на zraku на 400 °C, pri povećanju 2000×.

Prema EDS spektrima prikazanim на slici 82 elementnom analizom dijelova površine bez pukotina, osim elemenata podloge (Fe, Mn, Cr, Ni, Si i Mo/S) kod svih filmova detektiran je cirkonij, dok je kod peteroslojnog filma utvrđena i prisutnost itrija. Na slici se jasno vidi

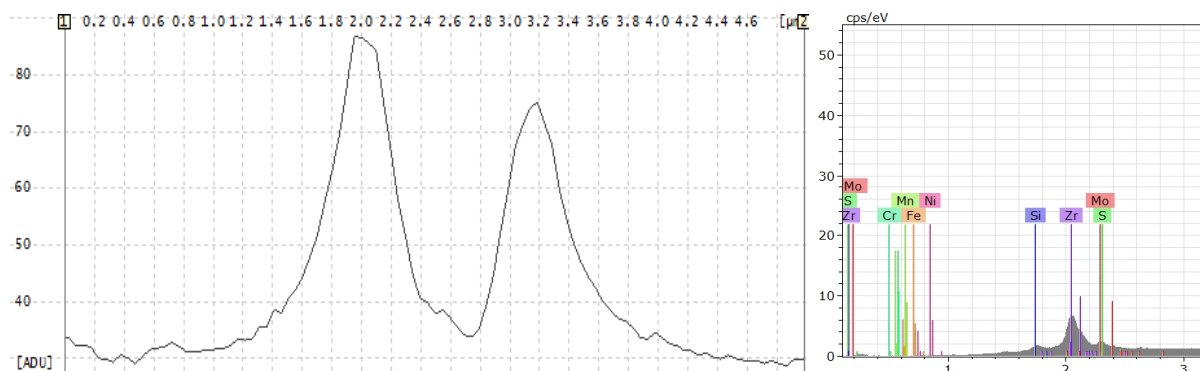
sustavno povećanje intenziteta pika Zr u odnosu na elemente prevlake, što potvrđuje da se debljina filmova povećava s brojem nanesenih slojeva.



Slika 82. EDS spektri neoštećene površine uzoraka nehrđajućega čelika AISI 316L prevučених 5YSZ filmovima s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na zraku na 400 °C.

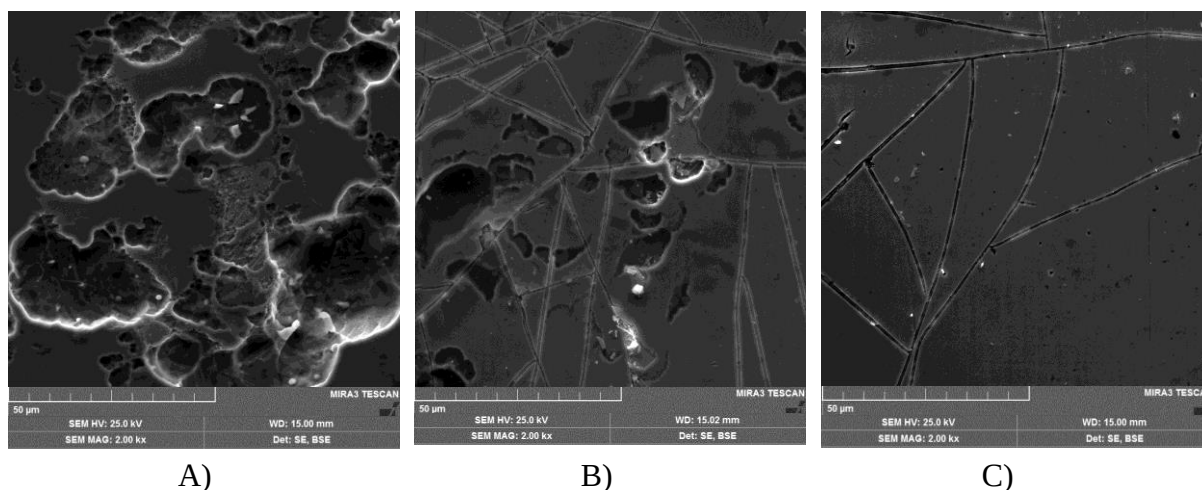
Mjerenjem profila defekata u obliku pukotina u troslojnim i peteroslojnim filmovima došlo se do zanimljivog saznanja. Debljina višeslojnih filmova toplinski obrađenih na 400 °C na zraku nije jednolika, već nastaju uska područja u kojima je film deblji odnosno tanji, a koja se pri nižim povećanjima čine kao pukotine (slika 83 lijevo). Nastajanje područja filma različite debljine posljedica je naprezanja strukture filma uzrokovanih toplotom. Filmovi koji dobro

prianjaju uz podlogu ne mogu se skupljati u ravnini podloge, već će skupljanje filma u ovom slučaju nadomješta u njegovim vanjskim dijelovima što zbog djelovanja vlačnih naprezanja dovodi do izdizanja gornjih slojeva filma. Elementnom analizom unutrašnjeg dijela defekta potvrđena je prisutnost cirkonija (slika 83 desno).



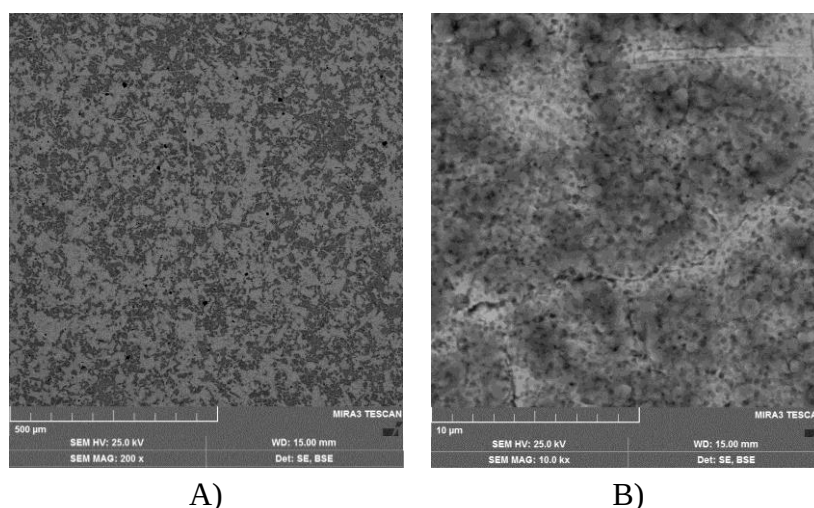
Slika 83. Profil defekta oblika pukotine u troslojnom 5YSZ filmu, toplinski obrađen na zraku na 400 °C (lijevo). Izdvojeni dio EDS spektra unutardefekta (desno).

Izgled površine filmova nakon korozije također ovisi o broju slojeva odnosno debljini filma. Oštećenja nastala korozijom najjače su izražena kod jednoslojnog filma (slika 84A) gdje široka jamičasta oštećenja prekrivaju velik dio površine. EDS analizom ovih oštećenja na njihovom dnu utvrđena je prisutnost cirkonija (slika D17A), što znači da je tanak sloj filma još uvijek prisutan na površini podloge. Međutim, višestruke analize ovih oštećenja pokazale su da ipak postoje područja na kojima je zaštitni 5YSZ film potpuno uklonjen. Kod troslojnih filmova (slika 84B) oštećenja su znatno manja i pojavljuju se većinom u obliku ograničene delaminacije gornjih slojeva filma. To je u skladu s rezultatima EDS analize (slika D17B) kojom je u oštećenim dijelovima filma potvrđena prisutnost cirkonija. Kod peteroslojnih filmova (slika 84C) vidljive su pak samo sitne rupice u strukturi filma unutar kojih je detektiran cirkonij (slika D17C), što ostavlja mogućnost da su unutarfilmski slojevi filma neoštećeni te da još uvijek pružaju značajnu zaštitu od korozije.

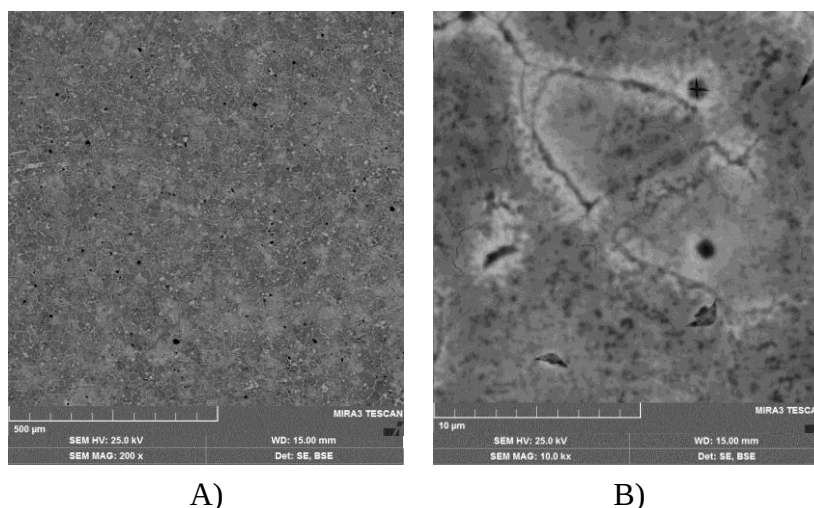


Slika 84. SEM slike površine uzoraka nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenih 5YSZ filmovima s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na zraku na 400 °C, nakon korozije u 3,5%-tnoj otopini NaCl, pri povećanju 2000×.

Povećanjem temperature toplinske obrade na 600 °C, morfologija jednoslojnih i troslojnih 5YSZ filmova drastično se pogoršala (slike 85 i 86), što je najvjerojatnije posljedica izlučivanja precipitata karbida po granicama zrna nehrđajućega čelika AISI 316L zbog utjecaja temperature. Zrnata struktura filma i podloge dobro se vidi na slikama 85B i 86B snimljenih pri velikom povećanju. Brojne pukotine u filmovima protežu se duž granica tamnijih i svjetlijih područja uzoraka. Za pretpostaviti je da će se ovakva struktura 5YSZ filmova negativno odraziti na sposobnost zaštite nehrđajućega čelika od korozije.

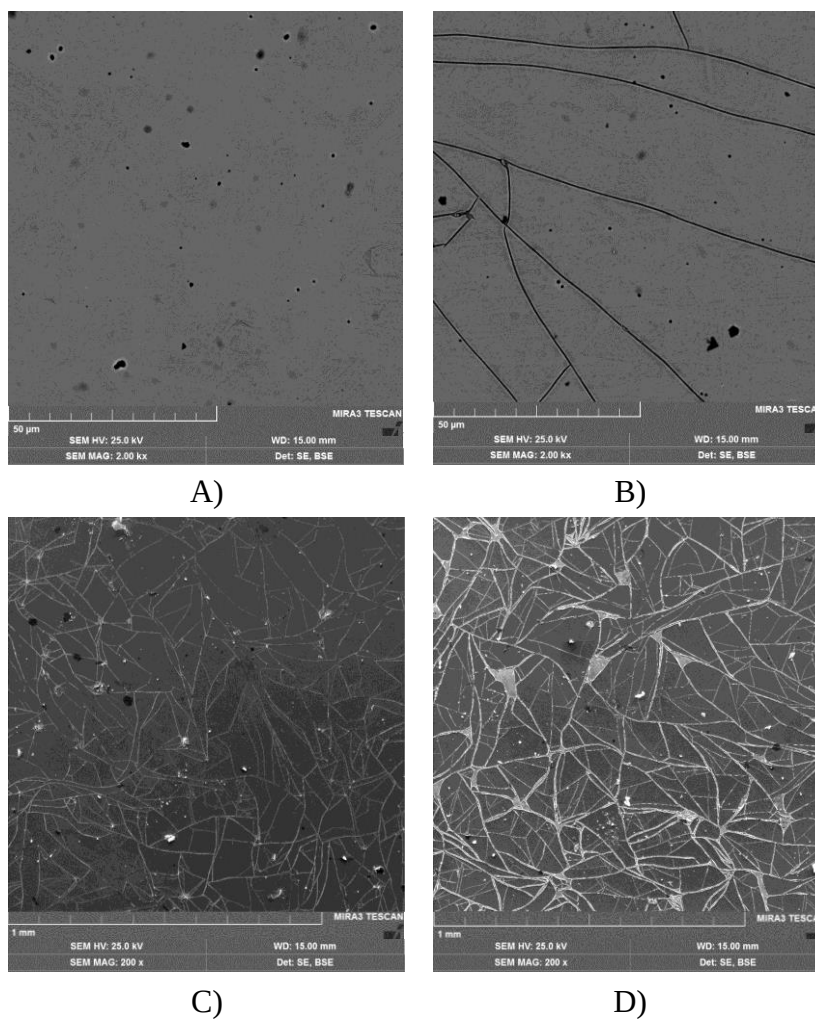


Slika 85. SEM slike površine uzorka nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog jednoslojnim 5YSZ filmom, toplinski obrađenim na zraku na 600 °C, pri povećanju A) 200× i B) 10000×.



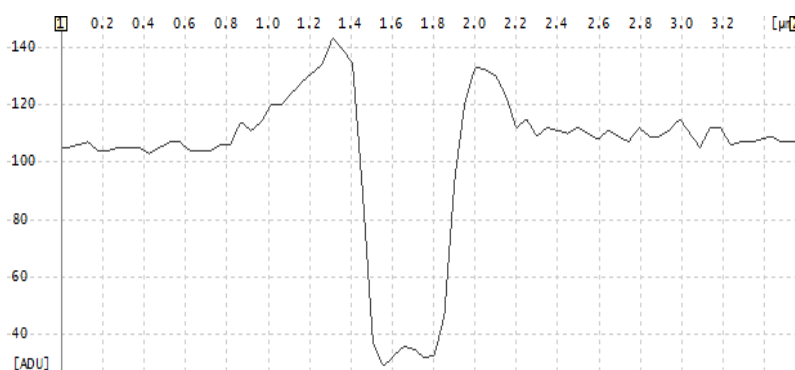
Slika 86. SEM slike površine uzorka nehrđajućeg čelika AISI 316L prevučenog troslojnim 5YSZ filmom, toplinski obrađenim na zraku na 600 °C, pri povećanju A) 200× i B) 10000×.

Kod filmova toplinski obrađenih u vakuumu na 400 °C (slika 87) može se uočiti sličan razvoj morfologije ovisno o broju slojeva kao i kod filmova grijanih na zraku. EDS spektri neoštećenih homogenih dijelova filmova s jednim, tri i pet slojeva prikazani su na slici D18 u Dodatku. Jednoslojni film (slika 87A) ima glatku i kompaktnu površinu narušenu tek sitnim rupičastim oštećenjima. Elementna analiza je i kod ovog filma pokazala prisutnost cirkonija u rupičastim oštećenjima. Povećanjem broja slojeva povećava se i obim oštećenja promatranih filmova. Troslojni film (slika 87B) karakteriziraju povezane pukotine, koje su manje razvijene u odnosu na istovrsni film grijan na zraku (slika 81B). SEM slike peteroslojnog (slika 87C) i sedmeroslojnog (slika 87D) filma grijanog u vakuumu pokazuju veliku ispucanost površine, dok je kod filma sa sedam slojeva vidljiva i delaminacija slojeva filma posebno na sjecištima većih pukotina. Ovime je još jednom potvrđeno da su deblji filmovi skloniji nastanku oštećenja tijekom toplinske obrade čak i na nižoj temperaturi, a što je debljina filma veća to su oštećenja jača. Budući se sol-gel filmovi ZrO_2 ponašaju kao barijerna zaštita, za pretpostaviti je da će višeslojni filmovi unatoč prisutnim oštećenjima zbog svoje debljine ipak doprinijeti korozivskoj zaštiti.



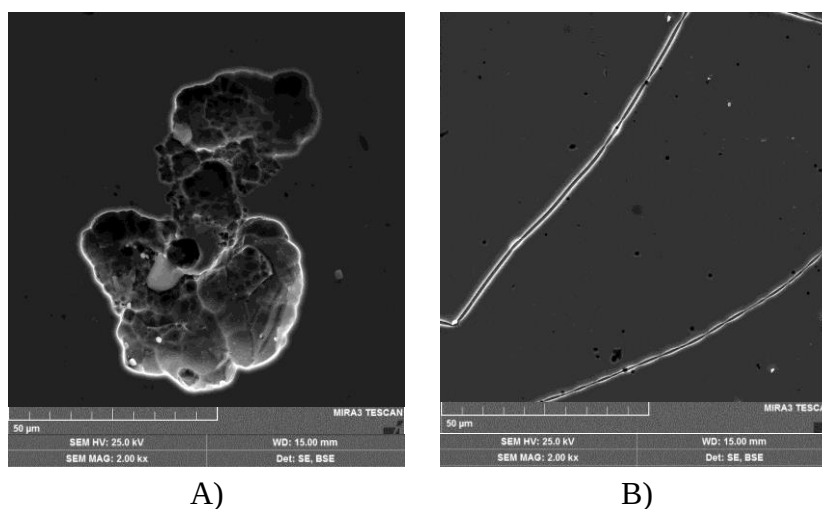
Slika 87. SEM slike površine uzoraka nehrđajućeg čelika AISI 316L prevučenog 5YSZ filmovima s A) jednim slojem, B) tri sloja, C) pet slojeva i D) sedam slojeva, toplinski obrađenih u vakuumu na 400 °C. Slike A) i B) snimljene su pri povećanju 2000×, dok su slike C) i D) snimljene pri povećanju 200×.

Za razliku od zraka, oštećenja višeslojnih filmova grijanih u vakuumu imaju profil pravih pukotina (slika 88), koje izgleda ipak ne dopiru do površine čelika budući je na njihovom dnu elementnom analizom potvrđena prisutnost cirkonija.



Slika 88. Profil pukotine troslojnog 5YSZ filma, toplinski obrađenog u vakuumu na 400 °C.

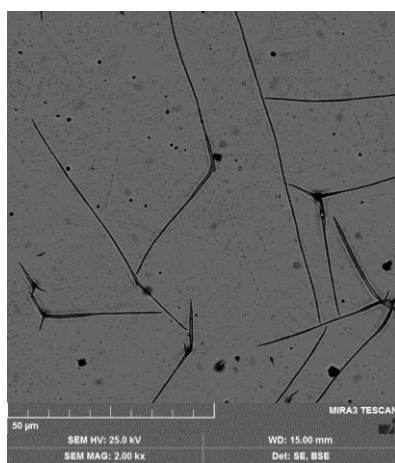
Kod jednoslojnog 5YSZ filma grijanog na 400 °C u vakuumu oštećenja su široka i jamičasta kao i kod filma grijanog na zraku, ali je njihova pojavnost znatno manja u odnosu na zrak (slika 89A). Također, za razliku od zraka troslojni film toplinski obrađen u vakuumu nakon korozije pokazuje sitna rupičasta oštećenja bez učinka delaminacije slojeva filma (slika 89B). EDS analizom ovih oštećenja na njihovom dnu utvrđena je prisutnost cirkonija, što znači da su ona površinska te da ne dopiru izravno do čelične podloge.



Slika 89. SEM slike površine uzoraka nehrđajućega čelika AISI 316L prevučених 5YSZ filmovima s A) jednim i B) tri sloja, toplinski obrađenih u vakuumu na 400 °C, nakon korozije u 3,5%-tnoj otopini NaCl, pri povećanju 2000×.

Prema karakteristikama jednoslojnih i troslojnih filmova toplinski obrađenih na zraku na 600 °C, za očekivati je bilo da će i kod filmova grijanih u vakuumu porast temperature dovesti

do značajnog pogoršanja morfologije površine. Međutim, prema slici 90 troslojni 5YSZ film grijan u vakuumu ne samo da ne pokazuje zrnatu strukturu, nego su općenito defekti u filmu slabije izraženi i čine ih većinom kratke i nepovezane pukotine. Iz primjera prikazanog na slici 90 očigledno je da vakuum kao inertna atmosfera sprječava jaku oksidaciju elemenata podloge (posebno željeza) na povišenoj temperaturi i izlučivanje njihovih oksida u film, što je u skladu s rezultatima dobivenim GD–OES analizom za filmove grijane u vakuumu na 600 °C. Stoga se oštećenja nastala u troslojnom filmu mogu pripisati samo utjecaju toplinske obrade na pucanje debljih filmova.



Slika 90. SEM slika površine uzoraka nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog troslojnim 5YSZ filmom toplinski obrađenim u vakuumu na 600 °C, pri povećanju 200×.

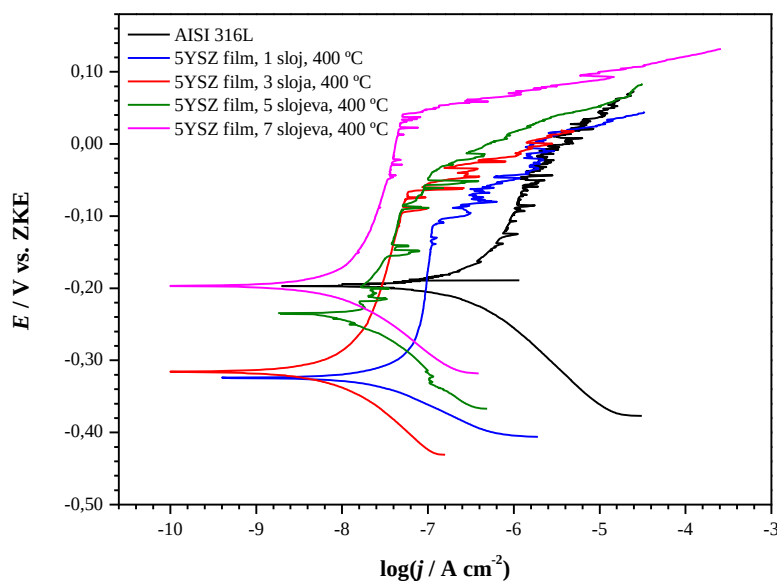
Iz rezultata analiza dobivenih pretražnom elektronskom mikroskopijom, može se zaključiti da vakuum kao inertna atmosfera ima blagotvoran utjecaj na morfološka svojstva sol-gel 5YSZ filmova, pa se očekuje da će filmovi grijani u vakuumu omogućiti i bolju korozijsku zaštitu nehrđajućega čelika AISI 316L od filmova pripremljenih na zraku.

4.4.3. Elektrokemijska mjerenja

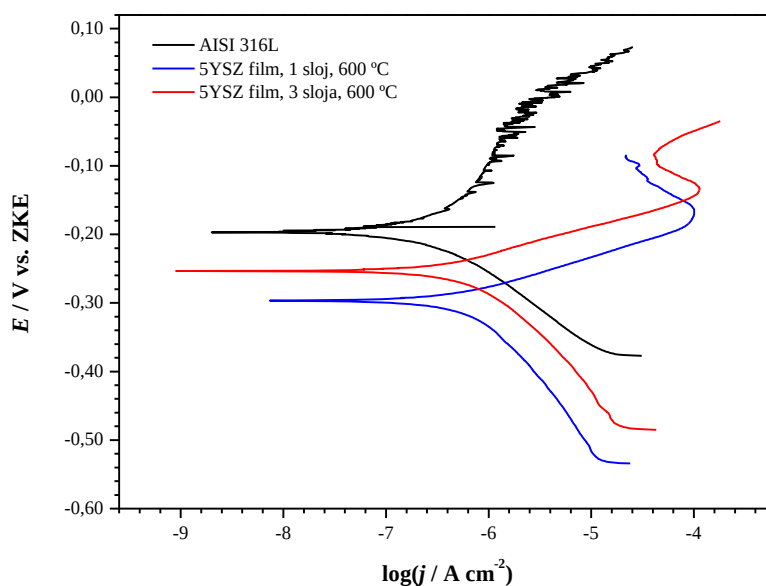
Kako bi se dobio uvid u elektrokemijsko ponašanje nehrđajućega čelika AISI 316L zaštićenog nanostrukturnim 5YSZ (5 mol% Y_2O_3) filmovima toplinski obrađenih na zraku i u vakuumu provedena su mjerenja tehnikama potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Zaštitna svojstva 5YSZ filmova ispitana su s obzirom na broj slojeva te temperaturu (400 i 600 °C) i atmosferu (zrak i vakuum) toplinske obrade. Sva mjerenja provedena su na sobnoj temperaturi u mirujućem simuliranom morskom okolišu u 3,5%-tnoj vodenoj otopini NaCl.

4.4.3.1. Tafelova ekstrapolacija

Na slikama 91 i 92 prikazane su krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka nezaštićenog nehrđajućega čelika AISI 316L i čelika prevučenog jednoslojnim i višeslojnim 5YSZ filmovima toplinski obrađenih u vakuumu na 400 odnosno 600 °C. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije navedeni su u tablici 31.



Slika 91. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog 5YSZ filmovima s 1, 3, 5 i 7 slojeva, toplinski obrađenih u vakuumu na 400 °C.



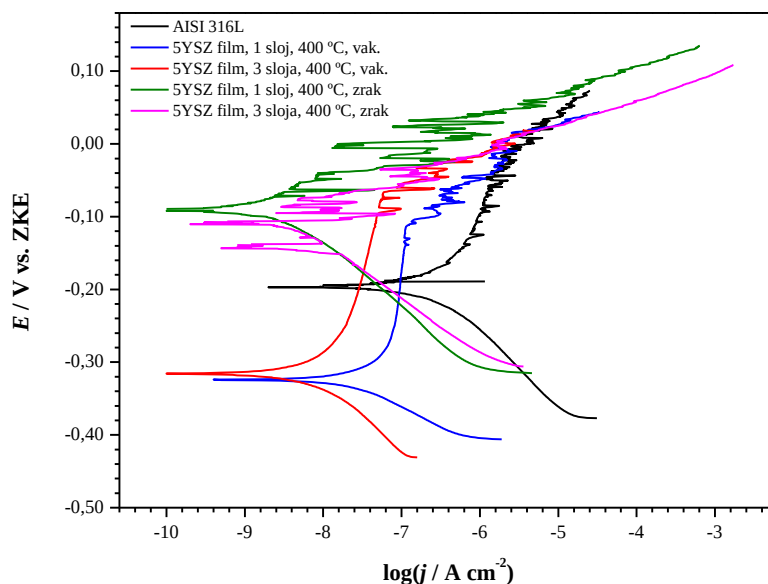
Slika 92. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima, toplinski obrađenih u vakuumu na 600 °C.

Tablica 31. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen 5YSZ filmovima s 1, 3, 5 i 7 slojeva, toplinski obrađenih u vakuumu na 400 °C i 600 °C (samo uzorci s 1 i 3 sloja).

Uzorak	$t / ^\circ\text{C}$	Broj slojeva	$E_{\text{kor}} / \text{mV vs. ZKE}$	$j_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$b_a / \text{mV dek}^{-1}$	$-b_k / \text{mV dek}^{-1}$
5YSZ film (5 mol% Y_2O_3)	400	1	-326	0,053	325	78
		3	-317	0,018	496	136
		5	-236	0,038	909	147
		7	-197	0,016	425	107
	600	1	-297	0,732	57	186
		3	-253	0,617	54	144

Kod polarizacijskih krivulja uzoraka toplinski obrađenih u vakuumu pri 400 °C vidi se da kod tretiranih uzoraka dolazi do značajnog smanjenja katodnih struja s time da je taj efekt izraženiji kod troslojnih filmova u odnosu na jednoslojne, dok se daljnjim povećanjem broja slojeva ne postiže značajnije poboljšanje. S druge strane, povećanjem broja slojeva dolazi do smanjenja anodnih struja što u konačnici rezultira pomakom korozijskog potencijala u anodnom smjeru.

Uzorci toplinski obrađeni na 600 °C u vakuumu ne pokazuju dobra zaštitna svojstva, ipak trend povećanja gustoće korozijske struje između uzoraka obrađenih na 400 °C i 600 °C nije tako dramatičan kao kod uzoraka sinteriranih na zraku.



Slika 93. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nehrđajućega čelika AISI 316L te čelika prevučenog jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmovima, toplinski obrađenih na zraku i u vakuumu na 400 °C.

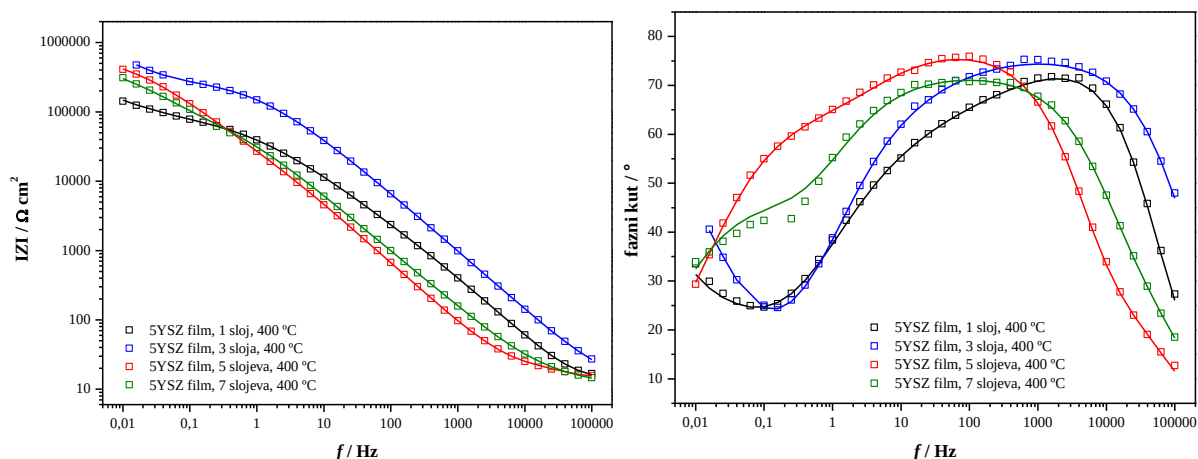
Usporedbom polarizacijskih krivulja dobivenih za uzorke nehrđajućega čelika AISI 316L prekrivenih jednoslojnim i višeslojnim 5YSZ filmovima toplinski obrađenih u vakuumu i zraku na 400 °C (slika 93) očigledno je da obje vrste filmova usporavaju brzinu korozije u odnosu na nezaštićeni čelik. Međutim, može se uočiti značajna razlika u izgledu anodnih krivulja ovisno o atmosferi toplinske obrade. Kod uzoraka obrađenih u vakuumu anodni dio krivulje pokazuje slične karakteristike kao sam nehrđajući čelik kod kojeg ne dolazi do značajnog povećanja gustoće struje s promjenom potencijala. Ovakva ovisnost gustoće struje i potencijala karakteristična je za metale prekrivene pasivnim slojem, iz čega se može zaključiti da se i čelik u porama filmova toplinski obrađenih u vakuumu također nalazi u pasivnom stanju. S druge strane, anodne polarizacijske krivulje uzoraka čelika s 5YSZ filmovima toplinski obrađenih na zraku sličnije su onima kod željeza odnosno čelika sa smanjenim udjelom kroma koji ne stvaraju pasivni film. Usporedbom GDS–OES krivulja za nehrđajući čelik prekriven filmovima toplinski obrađenima u vakuumu i zraku (slike 74 i 75) utvrđeno je da na zraku dolazi do izraženije difuzije željeza u odnosu na krom, dok u dijagramima uzoraka obrađenih u vakuumu

krivulja difuzije elemenata podloge uopće nije uočena. Posljedica toga je da prodorom elektrolita u pore filmova toplinski obrađenih na zraku dolazi primarno do korozije čelika osiromašenog kromom, što izaziva porast gustoće struje s potencijalom jer zbog malog udjela kroma ne dolazi do pasivacije. S druge strane, kod uzoraka toplinski obrađenih vakuumu prodorom elektrolita u pore filma dolazi do korozije čelika čiji je sastav analogan onome nehrđajućega čelika AISI 316L.

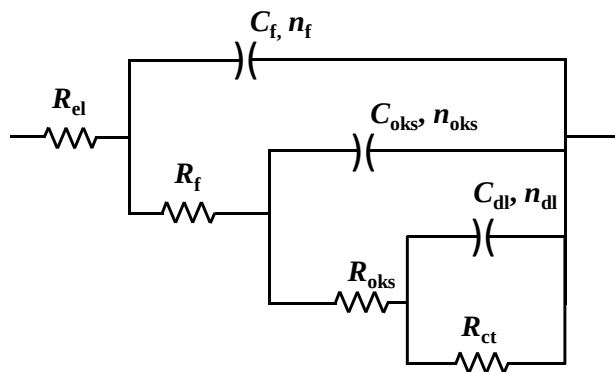
Korozijski potencijal uzoraka toplinski obrađenih u vakuumu je negativniji u odnosu na goli čelik i uzorke toplinski obrađene na zraku. Ova pojava se može objasniti boljom inhibicijom katodne reakcije kod uzoraka obrađenih u vakuumu uslijed povoljnije morfologije filma.

4.4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijski spektri dobiveni za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen jednoslojnim i višeslojnim 5YSZ filmovima toplinski obrađenima u vakuumu na 400 °C prikazani su na slici 94. Može se vidjeti da su karakteristike impedancijskih spektara nešto drugačije nego kod uzoraka obrađenih na zraku. Mogu se uočiti dva vrha faznog kuta pri visokim frekvencijama te još jedan vrh pri najnižim frekvencijama. S obzirom da je iz dobivenih polarizacijskih krivulja uočeno da prilikom obrade u vakuumu ne dolazi do difuzije željeza u sloj cirkonijevog dioksida, tj. da je osnovni materijal izložen koroziji, može se pretpostaviti da dodatni fazni maksimum pri srednjim frekvencijama odgovara impedancijskom odzivu oksida na površini čelika. Iz tog razloga za analizu rezultata izabran je ekvivalentni električni krug prikazan na slici 95 koji u odnosu na model izabran za analizu rezultata dobivenih za uzorke obrađene na zraku pri srednjim frekvencijama sadrži *R-C* par koji opisuje oksid na površini metala. Parametri dobiveni usklađivanjem s ekvivalentnim električnim krugom na slici 95 navedeni su u tablici 32.



Slika 94. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog 5YSZ filmovima s 1, 3, 5 i 7 slojeva, toplinski obrađenih na 400 °C u vakuumu. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

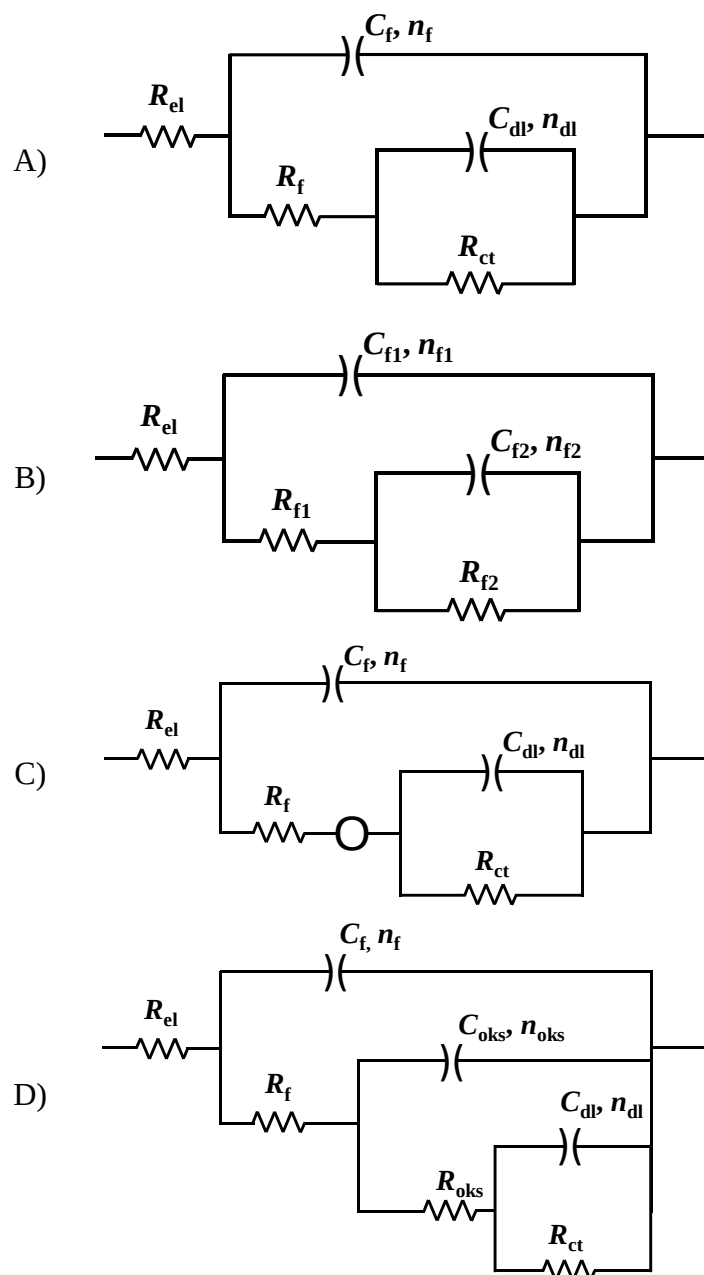


Slika 95. Ekvivalentni električni krug korišten za modeliranje eksperimentalnih podataka dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za čelik prevučen 5YSZ filmovima s 1, 3, 5 i 7 slojeva, toplinski obrađenih na 400 °C u vakuumu.

Tablica 32. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen 5YSZ filmovima s 1, 3, 5 i 7 slojeva, toplinski obrađenih na 400 °C u vakuumu. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 95.

Film	5YSZ (5 mol% Y ₂ O ₃)			
Broj slojeva	1	3	5	7
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	13,1	13,4	14,1	11,8
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	1,48	48,0	0,018	0,047
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	1,01	0,629	2,06	4,64
n_f	0,88	0,84	0,89	0,80
$R_{oks} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	97,3	256	35,8	70,4
$C_{oks} / \mu\text{F cm}^{-2}$	5,34	1,04	3,72	0,987
n_{oks}	0,54	0,51	0,85	0,84
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	1,49E9	1,25E15	643	548
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	59,2	14,9	5,15	12,0
n_{ct}	0,65	0,76	0,61	0,63

Kod višeslojnih uzoraka može se uočiti da, kao i kod uzoraka sinteriranih na zraku, kapacitet filma ne opada, već raste s porastom debljine filma što ukazuje da je vanjski dio prevlake porozan i dovodi do ulaska vode u pore prevlake, te sukladno s time do povećanja kapaciteta filma. Ipak, u slučaju uzoraka toplinski obrađenih u vakuumu, vrijednosti kapaciteta filma su niže nego kod uzoraka obrađenih na zraku, što bi išlo u prilog pretpostavke o manjoj poroznosti prevlake dobivene u vakuumu. Kod uzorka s 3 sloja dobivene su najveće vrijednosti otpora filma i otpora oksida u odnosu na ostale uzorke iz vakuuma. Kod ovog uzorka kao i kod uzorka s jednim slojem nije bilo moguće točno odrediti vrijednost otpora prijenosu naboja zbog toga što se maksimum faznog kuta za ovaj proces nalazio izvan mjerenog područja frekvencija. No, iz samog izgleda impedancijskih krivulja (slika 94) jasno je da film sa 3 sloja daje najbolju korozijsku zaštitu.



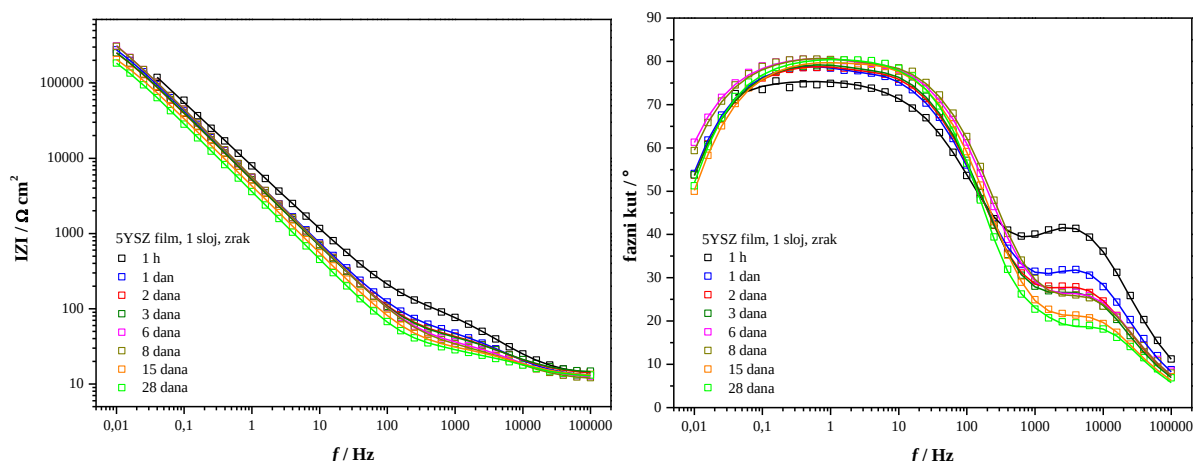
Slika 97. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za modeliranje eksperimentalnih podataka dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom nakon različitih razdoblja izloženosti uzoraka 3,5%-tnoj otopini NaCl: A) čelik AISI 316L 1 i 2 dan, B) čelik AISI 316L nakon 3 dana, C) čelik prevučen jednoslojnim i troslojnim 5YSZ filmom (zrak), D) čelik prevučen 5YSZ filmom s 3, 5 i 7 slojeva (vakuum).

Tablica 33. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugovima prikazanim na slikama 97A i 97B.

	AISI 316L			AISI 316L			
vrijeme	1 h	2 dana	vrijeme	3 dana	8 dana	12 dana	16 dana
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	12,5	11,1	$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	11,1	9,92	10,5	12,0
$R_f / k\Omega \text{ cm}^2$	4,3	1,33	$R_{f1} / k\Omega \text{ cm}^2$	0,071	0,012	0,015	0,021
$C_f / \mu F \text{ cm}^{-2}$	122	65,6	$C_{f1} / \mu F \text{ cm}^{-2}$	37,1	37,1	47,5	48,5
n_f	0,79	0,79	n_{f1}	0,86	0,96	0,93	0,92
$R_{ct} / k\Omega \text{ cm}^2$	85,7	2,37E16	$R_{f2} / k\Omega \text{ cm}^2$	270	148	157	146
$C_{dl} / \mu F \text{ cm}^{-2}$	429	803	$C_{f2} / \mu F \text{ cm}^{-2}$	20,7	33,6	23,3	20,6
n_{ct}	0,73	0,64	n_{f2}	0,85	0,87	0,89	0,90

Dobiveni rezultati pokazuju da u prva dva dana dolazi do aktivne korozije čelika, uz relativno niske vrijednosti otpora filma. Točne vrijednosti otpora prijenosu naboju nije bilo moguće precizno odrediti zbog potrebe za velikom ekstrapolacijom eksperimentalnih rezultata. Nakon duljeg izlaganja korozivnom mediju dolazi do nastanka unutarnjeg pasivnog sloja oksida povrh kojeg se nalazi vanjski porozni sloj oksida/korozijskih produkata. Vrijednosti otpora vanjskog filma su dosta niske dok su one značajne za unutarnji, pasivni sloj koji daje impedancijski odziv pri nižim frekvencijama.

EIS spektri za čelik prekriven jednoslojnim filmom (slika 98) pokazuju trend smanjenja vrha faznog kuta pri visokim frekvencijama, što se može povezati s prethodnim rezultatima analize površine koji pokazuju da dolazi do oštećena zaštitnog filma s vremenom izlaganja umjetnoj morskoj vodi. Istovremeno dolazi do porasta vrijednosti maksimuma faznog kuta pri nižim frekvencijama, tj, taj dio spektra postaje sve sličniji onome dobivenom kod netretiranoga čelika.

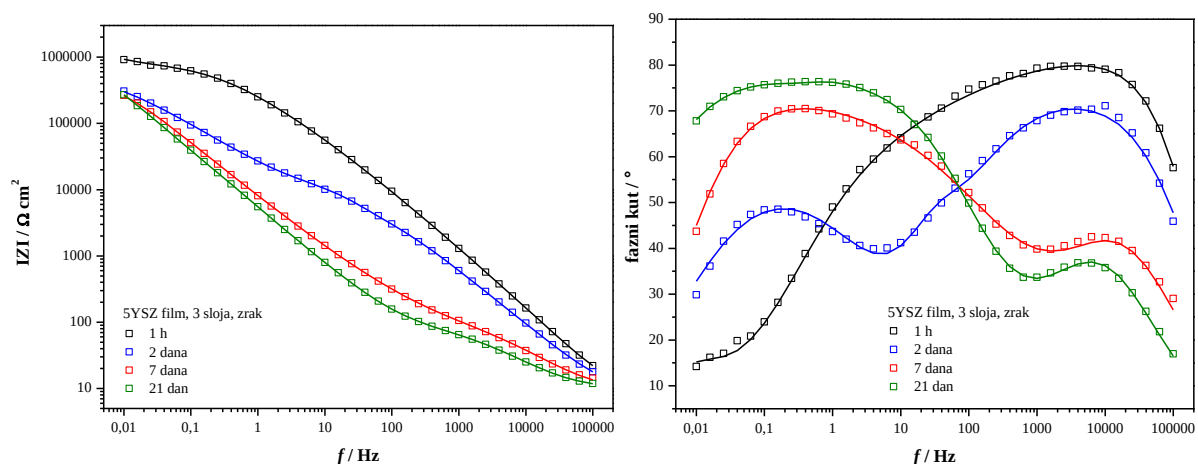


Slika 98. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog jednoslojnim 5YSZ filmom (zrak, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5 %-tnoj otopini NaCl. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

Tablica 34. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen jednoslojnim 5YSZ filmom (zrak, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 97C.

	5YSZ film, 1 sloj, zrak							
Vrijeme	1 h	1 dan	2 dana	3 dana	6 dana	8 dana	15 dana	28 dana
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	12,7	12,3	13,3	13,8	11,8	11,3	12,5	12,2
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	0,114	0,044	0,036	0,034	0,026	0,024	0,020	0,017
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	10,3	10,9	13,1	13,4	12,2	12,3	15,3	17,1
n_f	0,78	0,80	0,79	0,79	0,80	0,81	0,79	0,79
$Y_0 - O / \mu\text{S s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	656	1112	1414	1432	1434	1515	2287	2579
$K_D / \text{s}^{1/2}$	146	0,37	0,35	0,34	0,32	0,32	0,41	0,52
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	1751	644	582	584	972	875	415	388
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	16,7	24,2	24,7	24,1	21,7	21,5	29,6	35,8
n_{dl}	0,89	0,93	0,94	0,95	0,96	0,96	0,95	0,96

Usklađivanjem parametara modela s eksperimentalnim rezultatima dobiveni su impedancijski parametri dani u tablici 34. Može se jasno vidjeti da s vremenom izlaganja korozivnom mediju dolazi do smanjenja otpora filma i porasta kapaciteta filma što ide u prilog pretpostavci da je došlo do oštećenja zaštitnog sloja cirkonijskog dioksida. To se može zaključiti i na temelju opadanja vrijednosti K_D u vremenu što govori o olakšanoj, odnosno bržoj difuziji kroz sloj, te smanjenu otpora prijenosu naboja.



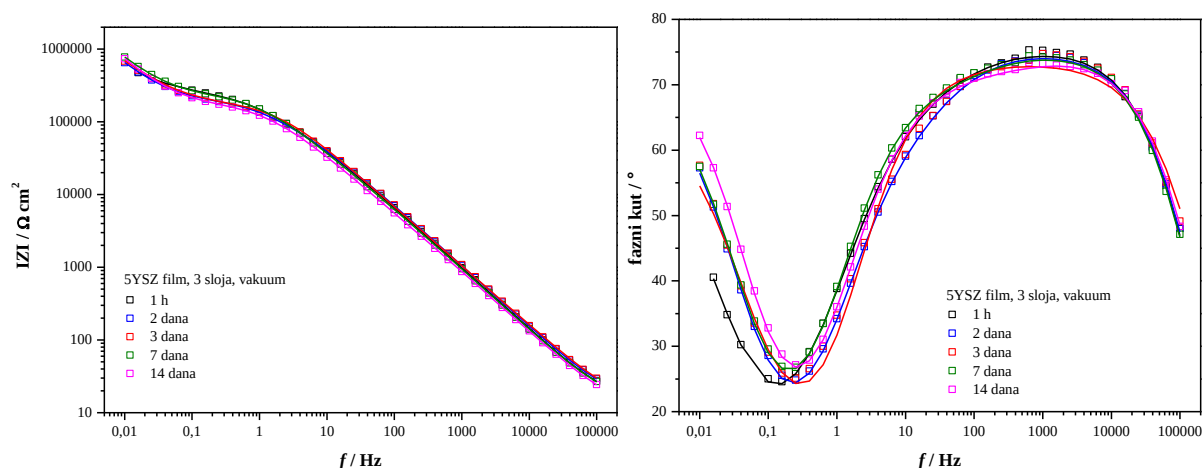
Slika 99. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućeg čelika AISI 316L prevučenog troslojnim 5YSZ filmom (zrak, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

Na impedancijskim spektrima troslojnih filmova (slika 99) vidi se da su vrijednosti impedancije pri najnižim frekvencijama veće nego kod jednoslojnih filmova, no i one opadaju s vremenom izlaganja korozivnom mediju.

Dobivene vrijednosti impedancijski parametara prikazane u tablici 35 potvrđuju da i kod troslojnih filmova dolazi do smanjenja zaštite u vremenu, što se očituje iz smanjenja otpora filma i porasta kapaciteta filma uslijed prodiranja vode u njegove pore. Porast otpora prijenosu naboja može se pripisati postepenom otapanju željeza koje je difundiralo u pore prevlake prilikom toplinske obrade. Otapanjem ovog željeza u kontakt s korozivnim medijem dolazi temeljni nehrđajući čelik, znatno boljih korozijskih svojstava.

Tablica 35. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen troslojnim 5YSZ filmom (zrak, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 97C.

Film	5YSZ film, 3 sloja, zrak			
Vrijeme	1 h	1 dan	7 dana	21 dan
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	10,1	8,3	9,0	9,7
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	0,374	5,1	0,088	0,070
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	0,14	1,13	6,79	13,0
n_f	0,96	0,83	0,75	0,74
$Y_0 - O / \mu\text{S s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	17,8	20,8	178	543
$K_D / \text{s}^{1/2}$	7,6	0,11	4,3	1,07
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	766	582	460	1897
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	0,88	12,7	23,9	25,6
n_{ct}	0,63	0,65	0,88	0,94



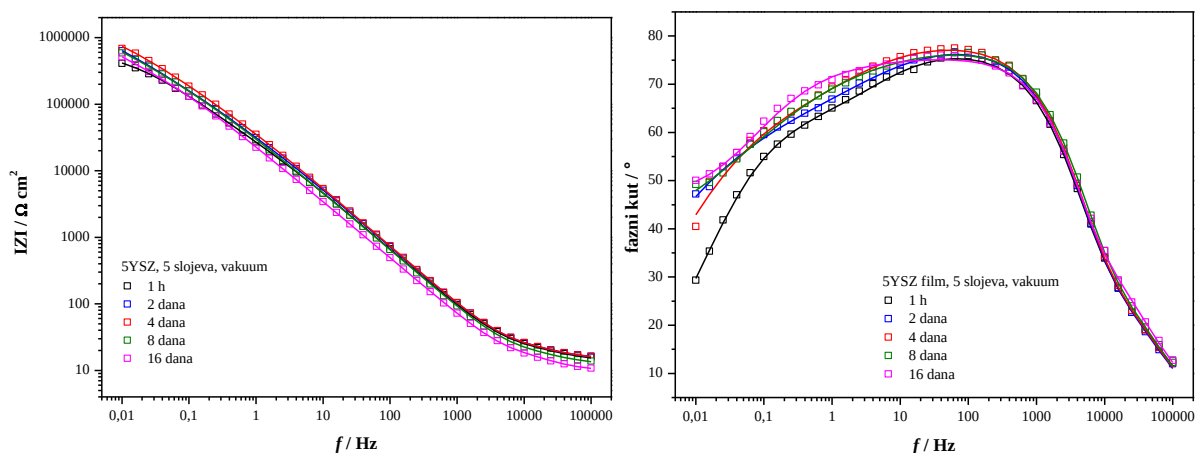
Slika 100. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog troslojnim 5YSZ filmom (vakuum, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

Tablica 36. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen troslojnim 5YSZ filmom (vakuum, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 97D.

	5YSZ film, 3 sloja, vakuum				
Vrijeme	1 h	2 dana	3 dana	7 dana	14 dana
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	13,4	14,0	13,9	13,2	11,3
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	48,0	67,1	61,9	43,3	15,2
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	0,629	0,616	0,595	0,681	0,747
n_f	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
$R_{oks} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	256	155	171	216	181
$C_{oks} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1,04	1,04	0,945	0,511	0,495
n_{oks}	0,51	0,62	0,61	0,62	0,61
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	1,25 E12	6,04E12	2,62E4	3,30E9	6,46E13
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	14,9	14,0	13,6	12,2	13,1
n_{ct}	0,76	0,81	0,82	0,81	0,83

Praćenje elektrokemijskog ponašanja uzoraka zaštićenih troslojnim filmom toplinski obrađenim u vakuumu (slika 100, tablica 36) pokazuje da u ispitivanom periodu od 14 dana nije došlo do značajnih promjena u izgledu impedancijskog spektra, odnosno u vrijednostima impedancijskih parametara. Jedini parametar koji se kontinuirano mijenja s vremenom izlaganja korozivnom mediju je kapacitet oksida koji blago pada. To se može pripisati porastu debljine oksida uslijed izlaganja vodenom mediju. Kod ovih uzoraka ponovno nije bilo moguće točno odrediti otpor prijenosu naboja zbog potrebe za velikom ekstrapolacijom eksperimentalnih rezultata. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da troslojni 5YSZ film toplinski obrađen u vakuumu u ispitivanom periodu pruža postojanu korozijsku zaštitu.

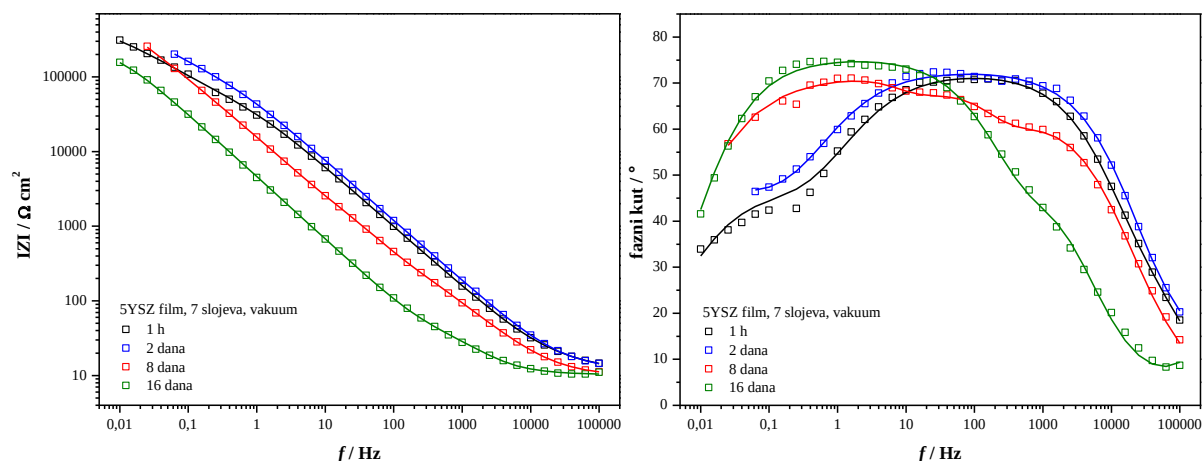
Kod uzoraka zaštićenih peteroslojnim 5YSZ filmom (slika 101, tablica 37) također se ne uočavaju značajne promjene u izgledu impedancijskih spektara s vremenom izlaganja korozivnom mediju što potvrđuje njihovu postojanu zaštitu. Ipak, zaštitni učinak je nešto slabiji nego kod troslojnih filmova.



Slika 101. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog peteroslojnim 5YSZ filmom (vakuum, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

Tablica 37. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen peteroslojnim 5YSZ filmom (vakuum, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 97D.

	5YSZ film, 5 slojeva, vakuum				
Vrijeme	1 h	2 dana	4 dana	8 dana	16 dana
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	14,1	14,9	14,7	12,4	9,6
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	0,018	0,019	0,020	0,017	0,030
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	2,06	1,76	1,80	2,06	8,28
n_f	0,87	0,90	0,90	0,90	0,81
$R_{oks} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	35,8	33,6	54,3	19,5	336
$C_{oks} / \mu\text{F cm}^{-2}$	3,72	3,25	2,95	3,46	1,16
n_{oks}	0,85	0,86	0,86	0,86	0,96
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	643	3269	4377	1967	5,6E12
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	0,61	4,37	3,38	3,87	6,47
n_{ct}	0,76	0,52	0,50	0,47	0,5



Slika 102. Bodeov prikaz EIS spektara nehrđajućega čelika AISI 316L prevučenog sedmeroslojnim 5YSZ filmom (vakuum, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Simboli predstavljaju izmjerene vrijednosti, a pune linije vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem.

Tablica 38. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za nehrđajući čelik AISI 316L prevučen sedmeroslojnim 5YSZ filmom (vakuum, 400 °C), nakon različitih razdoblja izloženosti 3,5%-tnoj otopini NaCl. Parametri su određeni matematičkim usklađivanjem izmjerenih vrijednosti s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 97D.

	5YSZ film, 7 slojeva, vakuum			
Vrijeme	1 h	2 dana	8 dana	16 dana
$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	11,8	10,2	9,9	17,6
$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	0,047	0,010	1,03	0,010
$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	4,64	2,39	13,4	0,001
n_f	0,80	0,80	0,76	1
$R_{oks} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	70,4	15,5	19,8	0,058
$C_{oks} / \mu\text{F cm}^{-2}$	0,987	2,14	0,974	22,1
n_{oks}	0,84	0,82	0,95	0,84
$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	548	297	98,1	27,6
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	12,0	8,6	0,667	23,9
n_{ct}	0,63	0,61	1	0,84

Prema impedancijskim spektrima sedmeroslojnog filma (slika 102) može se uočiti da nakon drugog dana izlaganja korozivnom mediju dolazi do opadanja modula impedancije pri svim frekvencijama što govori o slabljenju korozijske zaštite. Najznačajnije opadanje vrijednosti svih otpora u sustavu uočavaju se za šesnaesti dan ispitivanja što ukazuje da je došlo do oštećenja filma i da on više ne pruža djelotvornu korozijsku zaštitu. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se najveća i najpostojanija korozijska zaštita postiže nanošenjem troslojnih 5YSZ filmova uz toplinsku obradu u vakuumu.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu sol-gel postupkom pripremljeni su nanostrukturni keramički prahovi i filmovi cirkonijevog dioksida stabiliziranog različitim udjelima itrijevog oksida. Jednoslojni i višeslojni sol-gel filmovi stabiliziranog ZrO_2 (YSZ) nanoseni su tehnikom uranjanja na podloge od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake AISI 316L (X2CrNiMo17-2-2). Težište rada bilo je optimiranje procesnih parametara sol-gel postupka s ciljem poboljšanja korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO_2 filmovima. S tim ciljem provedena su sljedeća ispitivanja:

Karakterizacija solova i praškastih uzoraka stabiliziranog ZrO_2

- Mjerenjem gustoće i reoloških svojstava solova cirkonijevog dioksida stabiliziranih s 3 (SOL 1), 5 (SOL 2) i 7 (SOL 3) mol% Y_2O_3 utvrđeno je da sva tri sola imaju vrlo sličnu viskoznost i gustoću te se ponašaju kao Newtonovski fluidi. Sa stajališta nanošenja jednolikih sol-gel filmova solovi su stabilni tijekom 25 dana starenja, dok je općenita stabilnost sola dulja od 44 dana.
- Difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD) utvrđeno je da je udio od 3, 5 i 7 mol% Y_2O_3 dovoljan za stabilizaciju visokotemperaturnih strukturnih oblika ZrO_2 , tj. tetragonske i/ili kubične faze na sobnoj temperaturi bez pretvorbe u monoklinsku fazu u ispitanom rasponu temperatura.

Povećanje udjela dopanda uzrokovalo je smanjenje prosječne veličine kristalita YSZ. Nakon toplinske obrade na 400 °C veličina kristalita svih uzoraka bila je bliska (od 7,2 do 7,8 nm), dok je sinteriranjem na 600 °C razlika postala značajna i najveći kristaliti (25,7 nm) dobiveni su kod uzorka s najmanjim udjelom dopanda.

Na veličinu kristalita značajno su utjecale temperatura i atmosfera (vakuum i zrak) toplinske obrade. Viša temperatura pogodovala je kristalizaciji ZrO_2 ali je taj proces naglašeniji na zraku nego u vakuumu. Praškasti uzorci ZrO_2 stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 , toplinski obrađeni u vakuumu, zahtijevali su višu temperaturu toplinske obrade (~ 600 °C) za pretvorbu amorfnog kserogela u kristalni YSZ, a veličina kristalita u odabranom temperaturnom području (400–800 °C) bila je u rasponu vrijednosti 4–13 nm. Vrijednosti veličine kristalita uzoraka 5YZS toplinski obrađenih na zraku kretale su se u rasponu od 7,3–31,6 nm, dok je kristalizacija opažena već pri 400 °C.

- Rezultati infracrvene spektroskopije pokazali su da udio Y_2O_3 u strukturi ZrO_2 ne utječe na razgradni put suhog kserogela te je kod svih uzoraka s različitim udjelom dopanda razgradnja Zr-acac kompleksa i većine ostalih organskih spojeva na zraku završena na 400 °C. Iz spektara praškastih uzoraka 5YSZ toplinski obrađenih u vakuumu utvrđeno je da se proces stvaranja i početne razgradnje kelatnih kompleksa Zr-acac odvija na isti način kao na zraku, ali je kisikom siromašna atmosfera vakuuma usporila razgradnju ostalih organskih spojeva pri temperaturi 400 °C.
- FTIR i Ramanovom spektroskopijom utvrđeno je da su svi praškasti uzorci kserogela ZrO_2 , neovisno o udjelu dopanda, kristalizirali u tetragonskom kristalnom sustavu te da je toplinska obrada u vakuumu smanjila brzinu kristalizacije ali nije utjecala na kristalnu fazu.
- Analizom kserogela nastalog iz SOL-a 2 (5 mol% Y_2O_3) metodama toplinske analize (DTA/TG i DSC/TG) u struji zraka i argona ustanovljeno je da se reakcija kristalizacije tetragonskog ZrO_2 odvija na temperaturama iznad 500 °C s egzotermnim minimumom na 530 °C, dok su pri nižim temperaturama zabilježene endotermne reakcije isparavanja vode i ostataka organskih otapala te egzotermne reakcije razgradnje Zr-acac kompleksa. Navedeni rezultati potvrđeni su i analizom oslobođenih plinova spregnutom sa spektrometrijom masa (EGA-MS). Primijenjenim metodama također je potvrđeno da pri temperaturama nižim od 500 °C atmosfera značajno utječe na brzinu i mehanizme toplinske razgradnje kserogela 5YSZ, dok se taj utjecaj smanjuje i na kraju nestaje nakon razgradnje većine prisutnih organskih spojeva.

Utjecaj molarnog udjela Y_2O_3 na zaštitna svojstva nanostrukturnih filmova ZrO_2

- Nanostrukturni sol-gel filmovi ZrO_2 stabiliziranog s 3, 5 i 7 mol% Y_2O_3 uspješno su nanoseni na čeličnu podlogu. Debljina nanosenih filmova, određena GD-OES analizom, povećala se s brojem slojeva neovisno o molarnom udjelu dopanda i temperaturi toplinske obrade.

Povećanjem molarnog udjela dopanda uočeno je odstupanje u debljini jednoslojnog i troslojnog 5YSZ filma, koji su tanji u odnosu na podjednake debljine odgovarajućih 3YSZ i 7YSZ filmova, što je pripisano većoj gustoći 5YSZ filmova.

Debljina jednoslojnih filmova s najmanjim (3 mol%) i najvećim (7 mol%) udjelom dopanda smanjila se porastom temperature toplinske obrade kao posljedica razgradnje organskih spojeva zaostalih u strukturi filma i zgušnjavanja filma. Istovremeno povećanje

debljine jednoslojnog 5YSZ filma s temperaturom najvjerojatnije je posljedica promjene morfologije filma uzrokovane jakom difuzijom željeza u film.

Kod svih analiziranih uzoraka, bez obzira na molarni udio dopanda, temperaturu toplinske obrade i broj slojeva, prisutna je difuzija elemenata podloge u film (posebice željeza). Kod uzoraka toplinski obrađenih na 400 °C difuzijski sloj je prilično dobro definiran, dok kod uzoraka toplinski obrađenih na 600 °C difuzija željeza nije ograničena samo na uzak difuzijski sloj, već se proteže kroz gotovo cijeli profil ZrO_2 filmova i posebno je naglašena kod tanjih jednoslojnih filmova.

- Na temelju korozijskih parametara određenih metodom Tafelove ekstrapolacije može se zaključiti da su kod uzoraka nehrđajućega čelika prevučenih sol-gel ZrO_2 filmovima s različitim udjelom dopanda i toplinski obrađenih na 400 °C, gustoće korozijskih struja oko deset puta niže od one izmjerene u uzorku nezaštićenog čelika.

Među uzorcima s jednoslojnim filmovima gustoća korozijske struje smanjena je s povećanjem molarnog udjela Y_2O_3 . Za razliku od filmova toplinski obrađenih na 400 °C, povećanje temperature toplinske obrade na 600 °C uzrokovalo je povećanje gustoće korozijskih struja na vrijednosti više nego kod nezaštićenog nehrđajućega čelika.

Iz rezultata mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom zaključeno je da su 5YSZ filmovi pokazali bolja zaštitna svojstva od 7YSZ filmova, dok je iz polarizacijskih mjerenja zaključeno obrnuto. Međutim, iz obje metode je zaključeno da 3YSZ filmovi s najmanjim molarnim udjelom Y_2O_3 pružaju najlošiju zaštitu nehrđajućega čelika od korozije. Temeljem ovih rezultata za daljnja istraživanja odabrani su filmovi ZrO_2 stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 (5YSZ).

Utjecaj parametara nanošenja filma i toplinske predobrade čelika na zaštitna svojstva nanostrukturnih filmova ZrO_2

- Debljina nanostrukturnih YSZ filmova može se jednostavno prilagoditi promjenom procesnih parametara poput broja slojeva, brzine nanošenja filma (v_n) i vremena kvašenja (t_k). Kombinacijom ovih parametara filmovi ZrO_2 stabiliziranog s 5 mol% Y_2O_3 pripremljeni su u rasponu debljine ~ 30–250 nm.

Najtanji filmovi dobiveni su brzinom nanošenja filma od 3 cm min⁻¹ te vremenom kvašenja od 3 minute, dok je povećanje brzine nanošenja na 10 cm min⁻¹ i izostavljanje kvašenja podloge ($t_k = 0$ min) rezultiralo debljim filmovima.

U odnosu na istovrsne filmove pripravljene na toplinom netretiranom čeliku, toplinska predobrada čelika na 400 °C utjecala je na povećanje debljine jednoslojnih i višeslojnih 5YSZ filmova. Pri tome je uzrokovala i jaku difuziju kroma i željeza kroz cijeli profil troslojnog 5YSZ filma te je ovaj korak ocijenjen kao potencijalno štetan za zaštitna svojstva filma što je i potvrđeno elektrokemijskim mjerenjima.

- Elektrokemijskim mjernim tehnikama ustanovljeno je da deblji filmovi nanесeni na čeličnu podlogu većom brzinom izvlačenja (10 cm min^{-1}) negativno utječu na brzinu korozije što je posljedica nastanka većeg broja defekata u filmu tijekom toplinske obrade. Također, svi ispitani uzorci troslojnih filmova, pripremljeni različitom brzinom nanošenja ili različitim vremenom kvašenja filma, nisu pružili bolju korozijsku zaštitu u odnosu na odgovarajuće jednoslojne filmove.

Budući je utvrđeno da su deblji filmovi podložniji stvaranju defekata u filmu čime je olakšan prodor elektrolita do čelične podloge, za nanošenje sol-gel filmova u ovom radu predložena je brzina nanošenja filma od 3 cm min^{-1} uz vrijeme kvašenja od 3 minute.

Utjecaj atmosfere toplinske obrade na zaštitna svojstva i trajnost nanostrukturnih filmova ZrO_2

- Atmosfera toplinske obrade 5YSZ filmova nije značajno utjecala na njihovu debljinu, ali je uzrokovala upadljive promjene u difuzijskom sloju. Kod uzoraka grijanih na 400 °C na zraku difuzijski sloj je bio širok oko 10 nm uz izraženu difuziju željeza, dok je u vakuumu difuzija željeza bila potpuno potisnuta ili barem ograničena na vrlo uzak sloj.
- Mikroskopijom atomskih sila (AFM) određeni su parametri hrapavosti površine uzoraka s nanесenim sol-gel ZrO_2 filmovima s jednim slojem i tri sloja. Svi izmjereni parametri hrapavosti na nanometarskoj skali pokazali su vrlo malu prosječnu hrapavost u rasponu 0,9–28 nm prije korozije, odnosno 0,7–19 nm kod uzoraka nakon korozije. Prosječna hrapavost svih 5YSZ filmova toplinski obrađenih na zraku povećala se s porastom temperature toplinske obrade, a isti trend pokazao je i troslojni film grijan u vakuumu. Najizraženiji utjecaj atmosfere toplinske obrade na morfološka svojstva 5YSZ filmova opažen je s promjenom broja slojeva u filmu. Kod uzoraka grijanih na zraku na 400 i 600 °C s povećanjem broja slojeva filma hrapavost površine je smanjena, dok je kod filmova toplinski obrađenih u vakuumu izmjerena veća hrapavost.
- Analizom morfologije površine uzoraka s jednoslojnim sol-gel ZrO_2 filmovima utvrđeno je da su filmovi kompaktni, jednolični i bez pukotina. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) nadalje je pokazala da su deblji filmovi s većim brojem slojeva skloni pucanju tijekom toplinske obrade čak i na nižoj temperaturi, a što je debljina filma veća to su

oštećenja jača uslijed većih naprezanja u strukturi debljih filmova. Prema rezultatima EDS analize oštećenja filmova ipak su površinska te ne dopiru izravno do čelične podloge.

Uočeno je da se defekti u filmu, koji su ključan parametar za dobru zaštitu od korozije, mogu uspješno smanjiti toplinskom obradom u vakuumu.

- Elektrokemijska mjerenja pokazala su da jednoslojni i višeslojni 5YSZ filmovi toplinski obrađeni u vakuumu i zraku na 400 °C djeluju kao barijera koja učinkovito usporava brzinu korozije u odnosu na nezaštićeni čelik.

Filmovi toplinski obrađeni u vakuumu pri 400 °C pružili su dugotrajniju zaštitu od korozije u odnosu na filmove pripravljene na zraku. Iz vrijednosti impedancijskih parametara zaključeno je da kod jednoslojnih i troslojnih 5YSZ filmova toplinski obrađenih na zraku s vremenom dolazi do slabljenja korozijske zaštite. Za razliku od toga, elektrokemijsko ponašanje troslojnog 5YSZ filma toplinski obrađenog u vakuumu pokazalo je da u ispitivanom periodu od 14 dana nije došlo do značajnih promjena u izgledu impedancijskog spektra, odnosno u vrijednostima impedancijskih parametara. Sličan, ali nešto slabiji učinak pokazao je i peteroslojni film, dok je vremensko ponašanje sedmeroslojnog filma slično filmovima pripravljenima na zraku.

Uzimajući u obzir rezultate svih instrumentnih metoda primijenjenih u ovom doktorskom radu, dobivena su mnoga saznanja o utjecaju parametara pripreme sol-gel filmova stabiliziranog ZrO_2 na njihovu strukturu, morfologiju te učinkovitost u zaštiti nehrđajućega čelika od korozije u simuliranom morskom okolišu. Pri tome se može zaključiti da je troslojni film ZrO_2 stabiliziran s 5 mol% Y_2O_3 , nanesen na površinu čelika brzinom od 3 cm min^{-1} uz vrijeme kvašenja od 3 minute te toplinski obrađen u vakuumu na 400 °C, pokazao optimalne strukturne i morfološke karakteristike koje su pružile najveću i najpostojaniju korozijsku zaštitu nehrđajućega čelika AISI 316L u 3,5%-tnoj otopini NaCl na sobnoj temperaturi.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. HRN EN ISO 8044:2001 *Korozija i zaštita metala i legura - Osnovni nazivi i definicije* (ISO 8044:1999; EN ISO 8044:1999).
2. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, Singapur, 1986.
3. J.R. Davis, *Corrosion: Understanding the basics*, ASM International, Ohio, 2000.
4. E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York, 2010.
5. P.R. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, Mc Graw Hill, New York, 2008.
6. M.H. Cobb, *The History of Stainless Steel*, ASM International, 2010.
7. K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, *Mat. Sci. Eng. R* **65** (2009) 39–104.
8. Atlas Steels Technical Department, *The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels*, Melbourne, 2013.
9. J.R. Davis, *Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels, Introduction to Stainless Steels*, ASM International, Ohio, 2000.
10. C.P. Dillon, *Corrosion resistance of stainless steels*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
11. J.D. Verhoeven, *Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist*, ASM International, Ohio, 2007.
12. EN 10088-1:2005 *Stainless steels - Part 1: List of stainless steels*.
13. IMOA, *Practical Guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitic Stainless Steels*, First edition, International Molybdenum Association (IMOA), London, 2010.
14. P.J. Cunnat, *International Chromium Development Association* **45** (2004) 122–131.
15. J.R. Davis, *Alloying: Understanding the Basics*, ASM International, Ohio, 2001.
16. M.F. McGuire, *Stainless Steels for Design Engineers, Austenitic Stainless Steel*, ASM International, Ohio, 2008.
17. P. Schmuki, *J. Solid State Electr.* **6** (2002) 145–164.
18. J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2499–2513.
19. W. Fredriksson, S. Malmgren, T. Gustafsson, M. Gorgoi, K. Edstrom, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 5790–5797.
20. C.O.A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1093–1104.
21. D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 951–978.
22. G. Okamoto, *Corros. Sci.* **13** (1973) 471–489.

23. R. Natarajan, N. Palaniswamy, M. Natesan, V.S. Muralidharan, *The Open Corrosion Journal* **2** (2009) 114–124.
24. C.C. Shih, C.M. Shih, Y.Y. Su, L.H.J. Su, M.S. Chang, S.J. Lin, *Corros. Sci.* **46** (2004) 427–441.
25. T.L.S.L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1006–1009.
26. I. Olefjord, L. Wegelius, *Corros. Sci.* **31** (1990) 89–98.
27. I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2854–2861.
28. R. Kirchheim, B. Heine, S. Hofmann, H. Hofsass, *Corros. Sci.* **31** (1990) 573–578.
29. C.T. Liu, J.K. Wu, *Corros. Sci.* **49** (2007) 2198–2209.
30. N. Sato, *Corros. Sci.* **31** (1990) 1–19.
31. C.R. Clayton, Y.C. Lu, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2465–2473.
32. S. Haupt, H.H. Strehblow, *Corros. Sci.* **37** (1995) 43–54.
33. R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stolz, *Corros. Sci.* **29** (1989) 899–917.
34. J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, V. Garaniya, R. Ojeda, *J. Loss Prevent. Proc.* **37** (2015) 39–62.
35. ASTM Standard G 46–94, *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, ASTM, Philadelphia, (2005).
36. G.S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2186–2198.
37. J.M. Kolotyrkin, *Corrosion* **19** (1963) 261–268.
38. T.P. Hoar, *Corros. Sci.* **7** (1967) 341–355.
39. W. Khalil, S. Haupt, H.H. Strehblow, *Mater. Corros.* **36** (1985) 16–21.
40. H.P. Leckie, H.H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 1262–1267.
41. H.H. Strehblow, *Mater. Corros.* **35** (1984) 437–448.
42. H. Böhni, *Langmuir* **3** (1987) 924–930.
43. G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, *Corros. Eng. Sci. Techn.* **39** (2004) 25–30.
44. S. Caines, F. Khan, J. Shirokoff, *J. Loss Prevent. Proc.* **26** (2013) 1466–1483.
45. G.T. Burstein, D. Sazou, *Passivity and Localized Corrosion, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier 2016.
46. J. Soltis, *Corros. Sci.* **90** (2015) 5–22.
47. T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell, *Corros. Sci.* **5** (1965) 279–289.
48. T.E. Pou, O.J. Murphy, V. Young, J.O.M. Bockris, L.L. Tongson, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 1243–1251.
49. R. Goetz, B. MacDougall, M.J. Graham, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 1299–1303.

50. J.A. Bardwell, B. MacDougall, G.I. Sproule, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 1331–1336.
51. N. Sato, *Electrochim. Acta* **16** (1971) 1683–1692.
52. A.H. Heuer, H. Kahn, P.M. Natishan, F.J. Martin, L.E. Cross, *Electrochim. Acta* **58** (2011) 157–160.
53. W. Tian, N. Du, S. Li, S. Chen, Q. Wu, *Corros. Sci.* **85** (2014) 372–379.
54. G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, *Corros. Sci.* **35** (1993) 57–62.
55. G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Boehni, *Corrosion* **43** (1987) 429–436.
56. W. Tian, S. Li, N. Du, S. Chen, Q. Wu, *Corros. Sci.* **93** (2015) 242–255.
57. P. Ernst, R.C. Newman, *Corros. Sci.* **44** (2002) 927–941.
58. N.J. Laycock, S.P. White, J.S. Noh, P.T. Wilson, R.C. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1101–1108.
59. S. Heurtault, R. Robin, F. Rouillard, V. Vivier, *Electrochim. Acta* **203** (2016) 316–325.
60. J.R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 464–474.
61. P.C. Pistorius, G.T. Burstein, *Corros. Sci.* **36** (1994) 525–538.
62. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion (30.03.2016.).
63. R.T. Loto, *J. Mater. Environ. Sci.* **4** (2013) 448–459.
64. R.T. Loto, *J. Mater. Environ. Sci.* **6** (2015) 2750–2762.
65. J. Horvath, H.H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 791–795.
66. P. Pohjanne, L. Carpen, T. Hakkarainen, P. Kinnunen, *J. Constr. Steel Res.* **64** (2008) 1325–1331.
67. Y. Tang, Y. Zuo, J. Wang, X. Zhao, B. Niu, B. Lin, *Corros. Sci.* **80** (2014) 111–119.
68. C.A. Loto, A.P.I. Popoola, O.S. Fayomi, R.T. Loto, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 3787–3797.
69. R.T. Loto, O.O. Joseph, O. Akanji, *J. Mater. Environ. Sci.* **6** (2015) 2409–2417.
70. A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, I.N. Andijani, S. Ahmed, *Corros. Sci.* **33** (1992) 1809–1827.
71. S.S. Xin, M.C. Li, *Corros. Sci.* **81** (2014) 96–101.
72. T. Laitinen, *Corros. Sci.* **42** (2000) 421–441.
73. M.H. Moayed, N.J. Laycock, R.C. Newman, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1203–1216.
74. E.A. Abd El Meguid, A.A. Abd El Latif, *Corros. Sci.* **49** (2007) 263–275.
75. M. Asaduzzaman, C.M. Mustafa, M. Islam, *Chem. Ind. & Chem. Eng. Q.* **17** (2011) 477–483.
76. E.A. Abd El Meguid, N.A. Mahmoud, V.K. Gouda, *Brit. Corros. J.* **33** (1998) 42–48.
77. J.H. Wang, C.C. Su, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion* **44** (1988) 732–737.

78. R.J. Brigham, *Corrosion* **28** (1972) 177–179.
79. N.J. Laycock, R.C. Newman, *Corros. Sci.* **40** (1998) 887–902.
80. R.J. Brigham, E.W. Tozer, *Corrosion* **29** (1973) 33–36.
81. R. Qvarfort, *Corros. Sci.* **29** (1989) 987–993.
82. J.H. Qiu, *Surf. Interface Anal.* **33** (2002) 830–833.
83. F. King, *Corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steels in environments related to UK geological disposal, A Report to NDA RWMD*, Cumbria, UK, 2009.
84. R.B. Figueira, C.J.R. Silva, E.V. Pereira, *J. Coating. Technol.* **12** (2015) 1–35.
85. P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, *J. Coating. Technol.* **6** (2009) 135–176.
86. M.F. Montemor, *Surf. Coat. Tech.* **258** (2014) 17–37.
87. V.S. Saji, J. Thomas, *Curr. Sci. India* **92** (2007) 51–55.
88. R.L. Twite, G.P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.* **33** (1998) 91–100.
89. Q. Li, X. Zhong, J. Hu, W. Kang, *Prog. Org. Coat.* **63** (2008) 222–227.
90. X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten, J. Berg, *Surf. Coat. Tech.* **140** (2001) 44–50.
91. L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3715–3724.
92. M.A. Dominguez Crespo, A. Garcia Murillo, A.M. Torres-Huerta, C. Yanez-Zamora, F.d.J. Carrillo-Romo, *J. Alloys Compd.* **483**(1–2) (2009) 437–441.
93. R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, *Surf. Coat. Tech.* **204** (2010) 2060–2063.
94. M. Atik, P.D. Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, *Ceram. Int.* **21** (1995) 403–406.
95. I. Espitia-Cabrera, H. Orozo-Hernandez, R. Torres-Sanchez, M.E. Contreras-Garcia, P. Bartolo-Perez, L. Martinez, *Mater. Lett.* **58** (2004) 191–195.
96. S.K. Tiwari, J. Adhikary, T.B. Singh, R. Singh, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4502–4508.
97. E. Nouri, M. Shahmiri, H.R. Rezaie, F. Talayian, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2012) 3809–3815.
98. S. Sathiyarayanan, G. Rajagopal, N. Palaniswamy, M. Raghavan, *Corros. Rev.* **23** (2005) 355–370.
99. K.L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **48** (2003) 57–170.
100. C. Keawhan, P. Wongpanya, N. Witit-Anun, P. Songsiriritthigul, *Journal of Metals, Materials and Minerals* **22** (2012) 69–76.
101. C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1953–1961.

102. X. Pang, I. Zhitomirsky, M. Niewczas, *Surf. Coat. Tech.* **195** (2005) 138–146.
103. S.C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1–88.
104. M.L. Zheludkevich, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 5099–5111.
105. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc. New York, 1990.
106. L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33–72.
107. A. Duran, Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde, J.J. de Damborenea, *Int. Mater. Rev.* **52** (2007) 175–192.
108. S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology – Processing, Characterization and Applications*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2005.
109. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer-Verlag Wien, 2013.
110. G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, J.C. Knowles, *Prog. Mater. Sci.* **77** (2016) 1–79.
111. S.M. Attia, J. Wang, G.M. Wu, J. Shen, J.H. Ma, *J. Mater. Sci. Technol.* **18** (2002) 211–218.
112. D. Wang, G.P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.* **64** (2009) 327–338.
113. L. Ćurković, H. Otmačić Ćurković, S. Salopek, M. Majić Renjo, S. Šegota, *Corros. Sci.* **77** (2013) 176–184.
114. E. Nouri, M. Shahmiri, H.R. Rezaie, F. Talayian, *Surf. Coat. Tech.* **205** (2011) 5109–5115.
115. H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, *Mater. Sci. Engl., A* **341** (2003) 87–90.
116. C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, *Surf. Coat. Tech.* **201** (2006) 3889–3893.
117. T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **65** (2013) 4–11.
118. P.C.A. Jerónimo, A.N. Araújo, M. Conceição B.S.M. Montenegro, *Talanta* **72** (2007) 13–27.
119. R. Hansch, M.R.R. Chowdhury, N.H. Menzler, *Ceram. Int.* **35** (2009) 803–811.
120. M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 16–30.
121. V.G. Kessler, G.I. Spijksma, G.A. Seisenbaeva, S. Hakansson, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **40** (2006) 163–179.
122. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259–341.
123. U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3701–3715.
124. G.I. Spijksma, G.A. Seisenbaeva, H.J.M. Bouwmeester, D.H.A. Blank, V.G. Kessler, *Polyhedron* **53** (2013) 150–156.

125. G.I. Spijksma, H.J.M. Bouwmeester, D.H.A. Blank, V.G. Kessler, *Chem. Commun.* **(16)** (2004) 1874–1875.
126. G.I. Spijksma, G.A. Seisenbaeva, A. Fischer, H.J.M. Bouwmeester, D.H.A. Blank, V.G. Kessler, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **51** (2009) 10–22.
127. Q. Fu, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Thin Solid Films* **348** (1999) 99–102.
128. I. Georgieva, N. Danchova, S. Gutzov, N. Trendafilova, *J. Mol. Model.* **18** (2012) 2409–2422.
129. V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, *New Insight into Mechanisms of Sol-Gel Process and New Materials and Opportunities for Bioencapsulation and Biodelivery*, u: P. Innocenzi, Y.L. Zub, V.G. Kessler (ur.), *Sol-Gel Methods for Materials Processing: Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation*, Springer, Dordrecht, 2008, str. 139–153.
130. J.C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids* **86** (1986) 231–240.
131. X. Changrong, C. Huaqiang, W. Hong, Y. pinghua, M. Guangyao, P. Dingkun, *J. Membr. Sci.* **162** (1999) 181–188.
132. C. Viazzi, A. Deboni, J. Zoppas Ferreira, J.-P. Bonino, F. Ansart, *Solid State Sci.* **8** (2006) 1023–1028.
133. R. Lichtenberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 9287–9296.
134. V.G. Kessler, *Single Source Precursor Approach*, u: T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (ur.), *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer-Verlag Wien, 2013, str. 71–92.
135. M. Donat, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **48** (2008) 61–65.
136. V.G. Kessler, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **51** (2009) 264–271.
137. V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, M. Unell, S. Håkansson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47** (2008) 8506–8509.
138. B.C. Dave, B. Dunn, J.S. Valentine, J.I. Zink, *Anal. Chem.* **66** (1994) 1120A–1127A.
139. C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, *J. Membr. Sci.* **94** (1994) 85–102.
140. M. Kumar, G.B. Reddy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1074** (2008) 34–39.
141. J. Macan, *Kem. Ind.* **60** (2011) 135–153.
142. G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, P. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui, *Thin Solid Films* **496** (2006) 227–233.
143. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 65–76.

144. H. Ivanković, J. Macan, M. Ivanković, K. Grilec, *Chem. Biochem. Engl. Q.* **19** (2005) 31–37.
145. A. Katoch, H. Kim, T. Hwang, S.S. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61** (2012) 77–82.
146. M. Niederberger, N. Pinna, *Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry*, u: *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer, London, 2009, str. 7–18.
147. L. Ćurkovic, D. Ljubas, S. Šegota, I. Bačić, *J. Alloys Compd.* **604** (2014) 309–316.
148. A. Diaz-Parralejo, A. Macias-Garcia, J. Sanchez-Gonzalez, M. Angeles Diaz-Diez, E.M. Cuerda-Correa, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 2257–2261.
149. A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari, *Mater. Lett.* **57** (2003) 4202–4205.
150. P. Doodman, M.A. Faghihi-Sani, N. Barati, A. Afshar, *Int. J. Nano Dimens.* **5** (2014) 27–33.
151. L. Liang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.* **114** (2009) 252–256.
152. M.D. Tyona, *Adv. Mater. Res.* **2** (2013) 181–193.
153. W. Kern, K. K. Schuegraf, *Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview*, u: K. Seshan (ur.), *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, William Andrew Publishing, New York, 2002, str. 11–44.
154. C.J. Brinker, *Dip Coating*, u: T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (ur.), *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer-Verlag, Wien, 2013, str. 233–261.
155. S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, L.V.R. Beltrami, C.T. Oliveira, T.L. Menezes, J.Z. Ferreira, C.d.F. Malfatti, *Mat. Res.* **18** (2015) 138–150.
156. U. Betz, S.S. Bhattacharya, H. Hahn, *Mater. Sci. Forum* **343** (2000) 539–544.
157. D. Grosso, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 17033–17038.
158. M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 7637–7645.
159. M. Atik, M.A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids* **147** (1992) 813–819.
160. R. Caruso, A. Diaz-Parralejo, P. Miranda, F. Guiberteau, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 2391–2398.
161. M. Kuemmel, J. Allouche, L. Nicole, C. Boissière, C. Laberty, H. Amenitsch, C. Sanchez, D. Grosso, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3717–3725.
162. M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 443–449.
163. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **147** (1992) 363–374.

164. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, K.J. Ward, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990) 294–302.
165. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating2.jpg (14.05.2016.).
166. B. Gawęł, K. Gawęł, G. Øye, *Materials* **3** (2010) 2815–2833.
167. M.J. Paterson, D.G. McCulloch, P.J.K. Paterson, B. Ben-Nissan, *Thin Solid Films* **311** (1997) 196–206.
168. R. DiMaggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. Scardi, *Surf. Coat. Technol.* **89** (1997) 292–298.
169. A. Mehner, H. Klumper-Westkamp, F. Hoffmann, P. Mayr, *Thin Solid Films* **308** (1997) 363–368.
170. A. Atkinson, R.M. Guppy, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 3869–3873.
171. M.A. Dominguez-Crespo, A. Garcia-Murillo, A.M. Torres-Huerta, F.J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante, C. Yanez-Zamora, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2932–2940.
172. J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabe, *Ceram. Int.* **35** (2009) 3427–3433.
173. A. Diaz-Parralejo, R. Caruso, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, *Thin Solid Films* **458** (2004) 92–97.
174. H. Kozuka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **40** (2006) 287–297.
175. W. Zhang, G. Ji, A. Bu, B. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 28264–28272.
176. K. Joy, *Thin Solid Films* **556** (2014) 99–104.
177. S. Kumar, S. Bhunia, A.K. Ojha, *Physica E* **66** (2015) 74–80.
178. W. Jung, J.L. Hertz, H.L. Tuller, *Acta Mater.* **57** (2009) 1399–1404.
179. W.C. Maskell, D.J.L. Brett, N.P. Brandon, *J. Phys.: Conf. Ser.* **450** (2013) 012030.
180. C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterials* **20** (1999) 1–25.
181. M. Hajizadeh-Oghaz, R. Shoja Razavi, A. Ghasemi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **74** (2015) 603–612.
182. H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Solid State Ionics* **176** (2005) 613–619.
183. R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 461–487.
184. P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10063–10073.
185. O.A. Graeve, *Zirconia*, u: J. Shackelford, R. H. Doremus (ur.), *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer US, 2008, str. 169–197.
186. F. Qunbo, W. Fuchi, Z. Huiling, Z. Feng, *Mol. Simul.* **34**(10–15) (2008) 1099–1103.
187. E.H. Kisi, C.J. Howard, *Key Engl. Mater.* **153–154** (1998) 1–36.
188. X.Y. Zhao, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65** (2002).

189. S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6617.
190. O.Y. Kurapova, V.G. Konakov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **36** (2014) 177–190.
191. F. Frey, H. Boysen, T. Vogt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **46** (1990) 724–730.
192. D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou, T. Hansen, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 1–8.
193. Y. Moriya, A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.* **38** (2006) 211–223.
194. B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest, *Mater. Sci. Engl.* **366** (2004) 338–347.
195. S. Shukla, S. Seal, *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 1–20.
196. P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 118–128.
197. N. Mommer, T. Lee, J.A. Gardner, *J. Mater. Res.* **15** (2000) 377–381.
198. G. Štefanić, S. Musić, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 727–767.
199. S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis, *Acta Mater.* **50** (2002) 5171–5178.
200. Y.-N. Xu, Z.-Q. Gu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 14993.
201. H.G. Scott, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1527–1535.
202. A. Diaz-Parralejo, A. Macias-Garcia, J. Sanchez-Gonzalez, M. Angeles Diaz-Diez, E.M. Cuerda-Correa, *J. Non-Cryst. Solids* **357** (2011) 1090–1095.
203. C.W. Kuo, Y.H. Lee, K.Z. Fung, M.C. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 304–311.
204. J.A. Krogstad, M. Lepple, Y. Gao, D.M. Lipkin, C.G. Levi, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 4548–4555.
205. C. Bernay, A. Ringuede, P. Colomban, D. Lincot, M. Cassir, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 1761–1770.
206. C.N. Chervin, B.J. Clapsaddle, H.W. Chiu, A.E. Gash, J.H. Satcher, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3345–3351.
207. M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 17–24.
208. R. Srinivasan, R.J. Deangelis, G. Ice, B.H. Davis, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 1287–1292.
209. S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Doebeli, J.L.M. Rupp, B. Scherrer, L.J. Gauckler, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** (2010) 489–495.
210. R.D. Purohit, S. Saha, A.K. Tyagi, *Mater. Sci. Engl.* **130** (2006) 57–60.
211. S.N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, *Nanoscale Res. Lett.* **10** (2015) 1–13.
212. F. Maglia, M. Dapiaggi, I. Tredici, B. Maroni, U. Anselmi-Tamburini, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (2010) 2092–2097.
213. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 218–224.

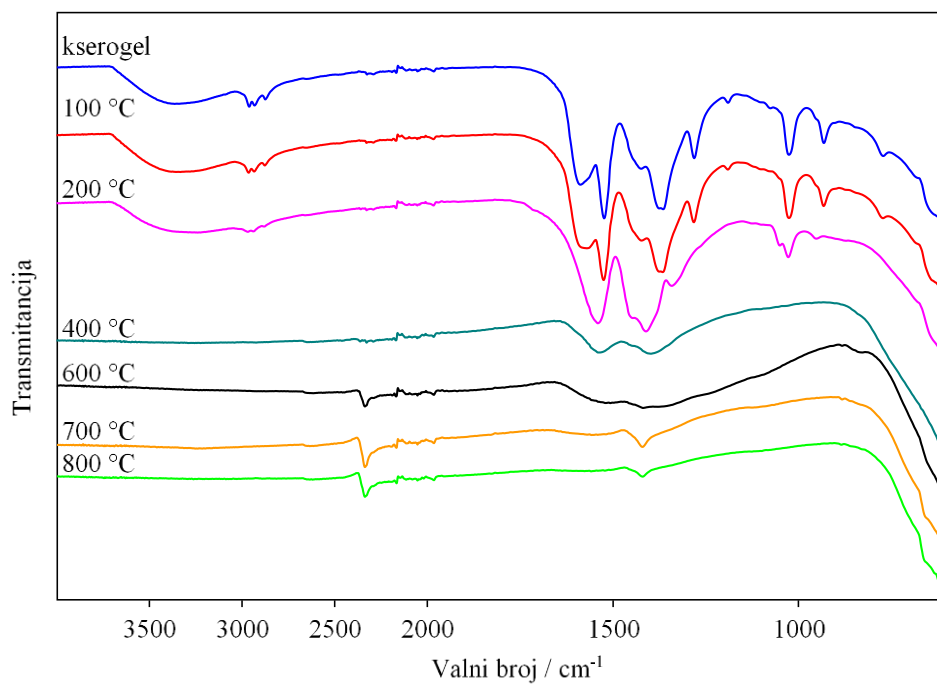
214. Q. Mahmood, A. Afzal, H.M. Siddiqi, A. Habib, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **67** (2013) 670–674.
215. S. Li, W.T. Zheng, Q. Jiang, *Scr. Mater.* **54** (2006) 2091–2094.
216. A. Suresh, M.J. Mayo, W.D. Porter, *J. Mater. Res.* **18** (2003) 2912–2921.
217. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 1238–1243.
218. E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **149** (2000) 399–407.
219. S. Shukla, S. Seal, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3395–3399.
220. Y.L. Zhang, X.J. Jin, Y.H. Rong, T.Y. Hsu, D.Y. Jiang, J.L. Shi, *Mater. Sci. Engl. A* **438–440** (2006) 399–402.
221. M. Picquart, T. Lopez, R. Gomez, E. Torres, A. Moreno, J. Garcia, *J. Therm. Anal. Calorim.* **76** (2004) 755–761.
222. V. Santos, M. Zeni, C.P. Bergmann, J.M. Hohemberger, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **17** (2008) 62–70.
223. M. Biswas, C.S. Kumbhar, D.S. Gowtam, *ISRN Nanotechnol.* **2011** (2011) 1–4.
224. B. Butz, H. Stoermer, D. Gerthsen, M. Bockmeyer, R. Krueger, E. Ivers-Tiffée, M. Luysberg, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 2281–2289.
225. T. Chraska, A.H. King, C.C. Berndt, *Mater. Sci. Engl. A* **286** (2000) 169–178.
226. V.G. Keramidas, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 22–24.
227. F. Zhang, P.J. Chupas, S.L.A. Lui, J.C. Hanson, W.A. Caliebe, P.L. Lee, S.-W. Chan, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3118–3126.
228. S. Heiroth, R. Frison, J.L.M. Rupp, T. Lippert, E.J.B. Meier, E.M. Gubler, M. Doebeli, K. Conder, A. Wokaun, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **191** (2011) 12–23.
229. M.M. Rashad, H.M. Baioumy, *J. Mater. Process. Technol.* **195** (2008) 178–185.
230. O. De Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Durán, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990) 338–343.
231. M. Atik, C.R. Kha, P.D. Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, J. Zarzycki, *J. Mater. Sci. Lett.* **14** (1995) 178–181.
232. M. Atik, P. Lima Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, J. Zarzycki, *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 1081–1085.
233. R. DiMaggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. Scardi, *Thin Solid Films* **286** (1996) 127–135.
234. J.F. Quinson, C. Chino, A.M. De Becdelievre, C. Guizard, M. Brunel, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 5179–5184.
235. R.G. Biswas, J.L. Woodhead, A.K. Bhattacharaya, *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997) 1628–1633.

236. F. Perdomo, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, P. De Lima-Neto, *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 295–298.
237. F. Perdomo, P. De Lima-Neto, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15** (1999) 87–91.
238. S.K. Tiwari, T. Mishra, M.K. Gunjan, A.S. Bhattacharyya, T.B. Singh, R. Singh, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 7582–7588.
239. R. Ugas-Carrion, F. Sittner, C.J. Ochs, S. Flege, W. Ensinger, *Thin Solid Films* **517** (2009) 1967–1969.
240. W.G. Lee, K.H. Cho, S.B. Lee, S.B. Park, H. Jang, *J. Alloys Compd.* **474** (2009) 268–272.
241. S.K. Tiwari, M. Tripathi, R. Singh, *Corros. Sci.* **63** (2012) 334–341.
242. M. Norouzi, A.A. Garekani, *Ceram. Int.* **40** (2014) 2857–2861.
243. A. Majedi, F. Davar, A. Abbasi, A. Ashrafi, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2016) 1–11.
244. T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 233–238.
245. J. Formica, *X-Ray Diffraction*, u: F. Settle (ur.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, str. 339–361.
246. W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2014.
247. P. Larkin, *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
248. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons, Chichester, 2004.
249. A.J. Pasztor, *Thermal Analysis Techniques*, u: F. Settle (ur.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, str. 909–931.
250. C. Smith, *Pyrolysis Measurements*, u: F. Settle (ur.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, str. 893–908.
251. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, 2003.
252. P. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
253. R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert (ur.), *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, Velika Britanija, 2003.
254. <http://www.princetonappliedresearch.com/download.aspx?AttributeFileId=228c5c3f-69dc-495e-afde-06aefc513779> (10.08.2016.).
255. E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007.

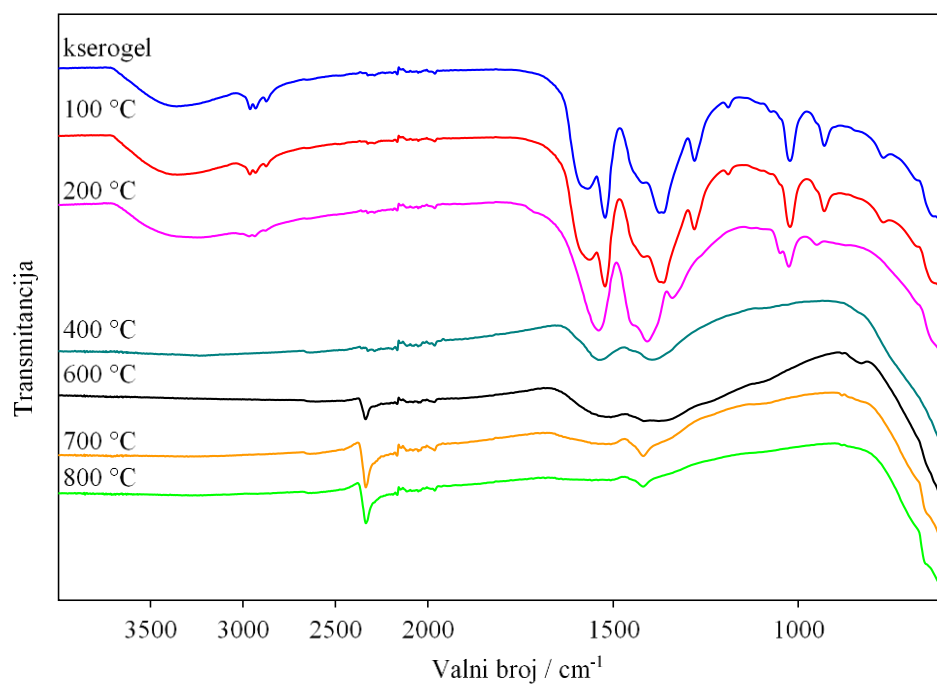
256. D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL Press, Lausanne, Švicarska, 2007.
257. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1243–1256.
258. Q. Chang, S. Cerneaux, X. Wang, X. Zhang, Y. Wang, J. Zhou, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **73** (2015) 208–214.
259. *Rheology Basics, u: More solutions to Sticky problems*, Brookfield Engineering Laboratories Incorporation, Middleboro, USA, 2010.
260. I. Meleshevych, S. Pakhovchyshyn, V. Kanibolotsky, V. Strelko, *Colloid. Surface. A* **298** (2007) 274–279.
261. D. Sarkar, S.K. Swain, S. Adhikari, B.S. Reddy, H.S. Maiti, *Mater. Sci. Engl. C* **33** (2013) 3413–3417.
262. H.G. Scott, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1527–1535.
263. R. Brenier, A. Gagnaire, *Thin Solid Films* **392** (2001) 142–148.
264. B. Vlckova, B. Strauch, M. Horak, *Collect. Czech. Chem. C.* **52** (1987) 686–695.
265. M. Krunk, I. Oja, K. Tonsuaadu, M. Es-Souni, M. Gruselle, L. Niinisto, *J. Therm. Anal. Calorim.* **80** (2005) 483–488.
266. M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez, J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1** (1994) 233–240.
267. A. Kayan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **15** (2005) 361–365.
268. A. Radtke, P. Piszczek, T. Muzioł, A. Wojtczak, A. Grodzicki, *Struct. Chem.* **21** (2010) 367–375.
269. K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Langmuir* **17** (2001) 4297–4303.
270. H. Wang, G. Li, Y. Xue, L. Li, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 2790–2797.
271. O. Roberts, A.J.G. Lunt, S. Ying, T. Sui, N. Baimpas, I.P. Dolbnya, M. Parkes, D. Dini, S.M. Kreyenin, T.K. Neo, A.M. Korsunsky, *Proceedings of the World Congress on Engineering 2014* (2014) 1173–1177.
272. G.C.C. Costa, S.V. Ushakov, R.H.R. Castro, A. Navrotsky, R. Muccillo, *Chem. Mater.* **22** (2010) 2937–2945.
273. J.M. Calderon-Moreno, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **154** (2002) 125–133.
274. S. Jayakumar, P.V. Ananthapadmanabhan, K. Perumal, T.K. Thiyagarajan, S.C. Mishra, L.T. Su, A.I.Y. Tok, J. Guo, *Mat. Sci. Engl. B-Solid* **176** (2011) 894–899.
275. X.L. Tang, X.H. Zheng, *J. Mater. Sci. Technol.* **20** (2004) 485–489.
276. A. Ghosh, A.K. Suri, M. Pandey, S. Thomas, T.R.R. Mohan, B.T. Rao, *Mater. Lett.* **60** (2006) 1170–1173.

277. P. Bouvier, G. Lucazeau, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 569–578.
278. C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabe, *J. Alloys Compd.* **452** (2008) 377–383.
279. M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **86** (1996) 1131–1149.
280. I.O. Fábregas, A.F. Craievich, M.C.A. Fantini, R.P. Millen, M.L.A. Temperini, D.G. Lamas, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 5177–5182.
281. H. Fujimori, M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, T. Mori, M. Tanaka, M. Yoshimura, *Chem. Phys. Lett.* **346** (2001) 217–223.
282. D.G. Lamas, A.M. Rosso, M.S. Anzorena, A. Fernandez, M.G. Bellino, M.D. Cabezas, N.E.W. de Reza, A.F. Craievich, *Scripta Mater.* **55** (2006) 553–556.
283. I. Oja Acik, J. Madarasz, M. Krunk, K. Tonsuaadu, D. Janke, G. Pokol, L. Niinisto, *J. Therm. Anal. Calorim.* **88** (2007) 557–563.
284. R. Camprostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Therm. Anal. Calorim.* **71** (2003) 1011–1021.
285. P. Egger, S. Dire, M. Ischia, R. Camprostrini, *J. Therm. Anal. Calorim.* **81** (2005) 407–415.
286. J. Madarasz, S. Kaneko, M. Okuya, P. Gyoergy, *Thermochim. Acta* **489** (2009) 37–44.
287. A.M. Knapp, J.W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 2776–2781.
288. D.C.L. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, M. Gasparon, W.L. Vasconcelos, *Mater. Sci. App.* **2** (2011) 1375.
289. L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 5280–5289.
290. G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **176** (1984) 275–295.
291. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1257–1273.
292. J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Emphasising Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
293. E. Salahinejad, M.J. Hadianfard, D. Vashaei, L. Tayebi, *Ceram. Int.* **40** (2014) 2885–2890.
294. A. Díaz-Parralejo, A.L. Ortiz, R. Caruso, *Ceram. Int.* **36** (2010) 2281–2286.
295. I. Espitia-Cabrera, H.D. Orozco-Hernandez, P. Bartolo-Perez, M.E. Contreras-Garcia, *Surf. Coat. Tech.* **203** (2008) 211–216.

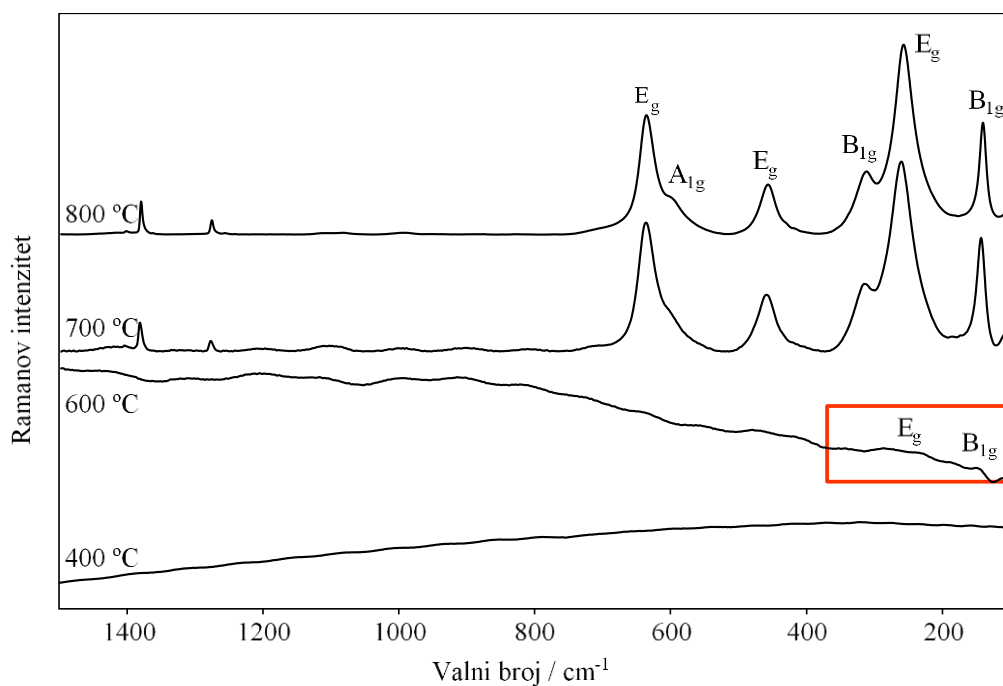
§ 7. DODATAK



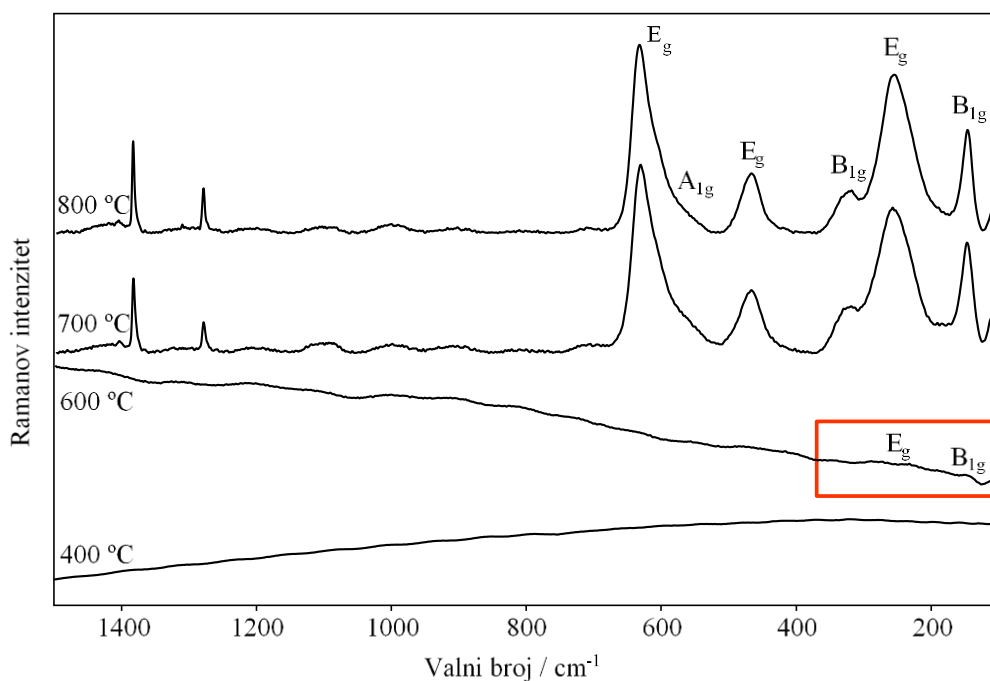
Slika D1. FTIR spektri kserogela i praškastih uzoraka 3YSZ toplinski obrađenih na 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C na zraku.



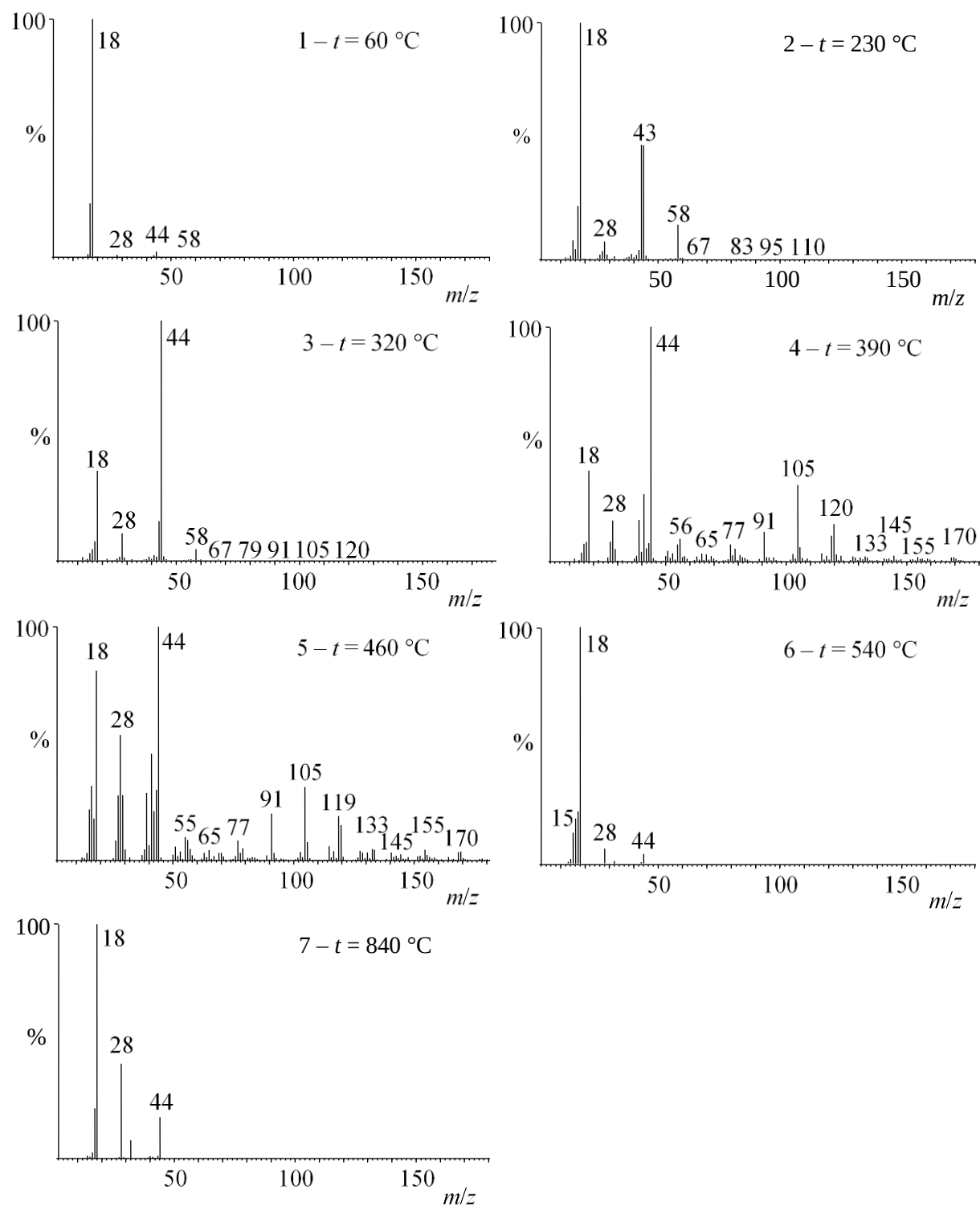
Slika D2. FTIR spektri kserogela i praškastih uzoraka 7YSZ toplinski obrađenih na 100, 200, 400, 600, 700 i 800 °C na zraku.



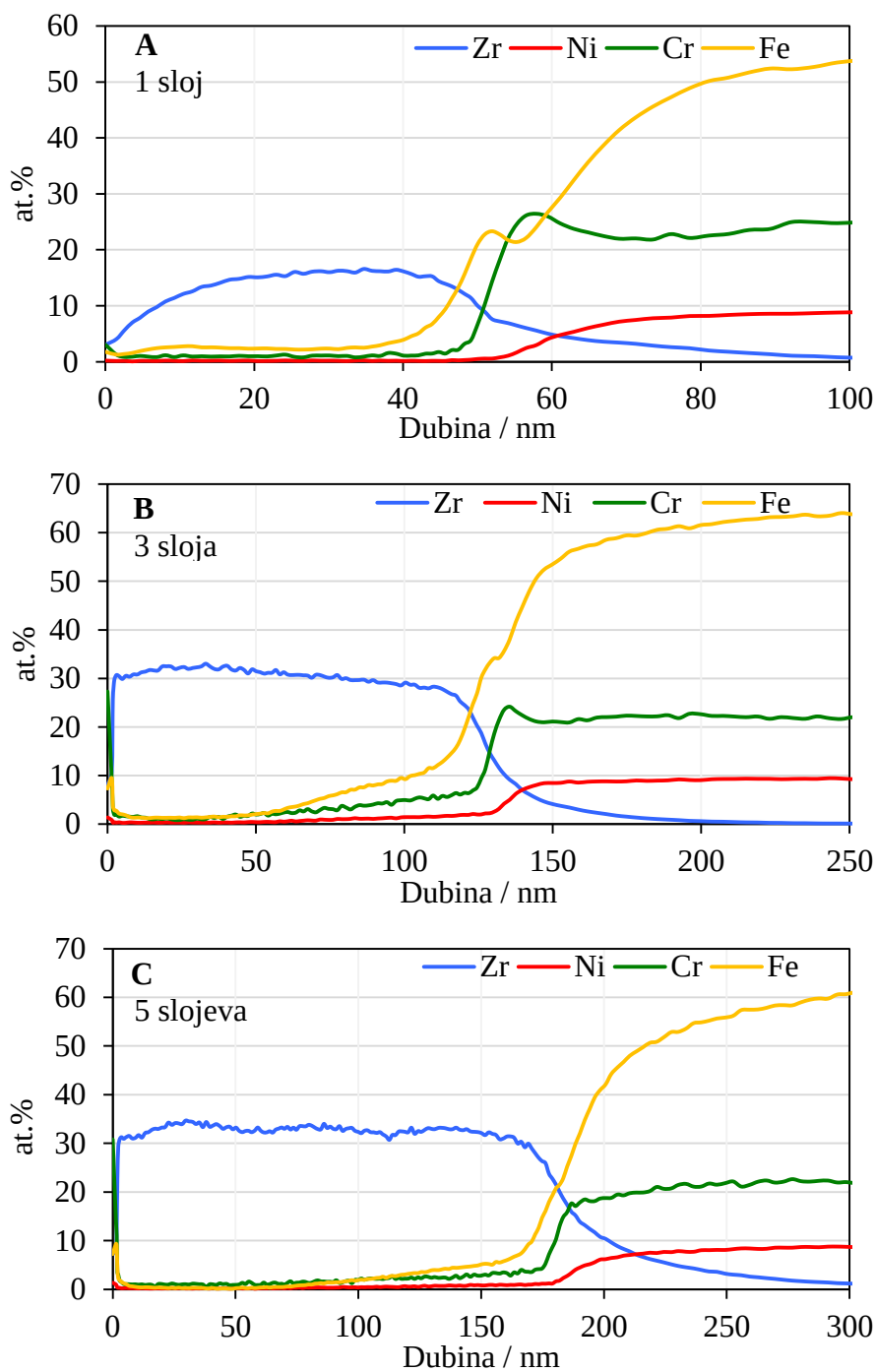
Slika D3. Ramanovi spektri kserogela i praškastih uzoraka 3YSZ toplinski obrađenih na 400, 600, 700 i 800 °C na zraku, s naznačenim vibracijskim modovima tetragonskog ZrO_2 .



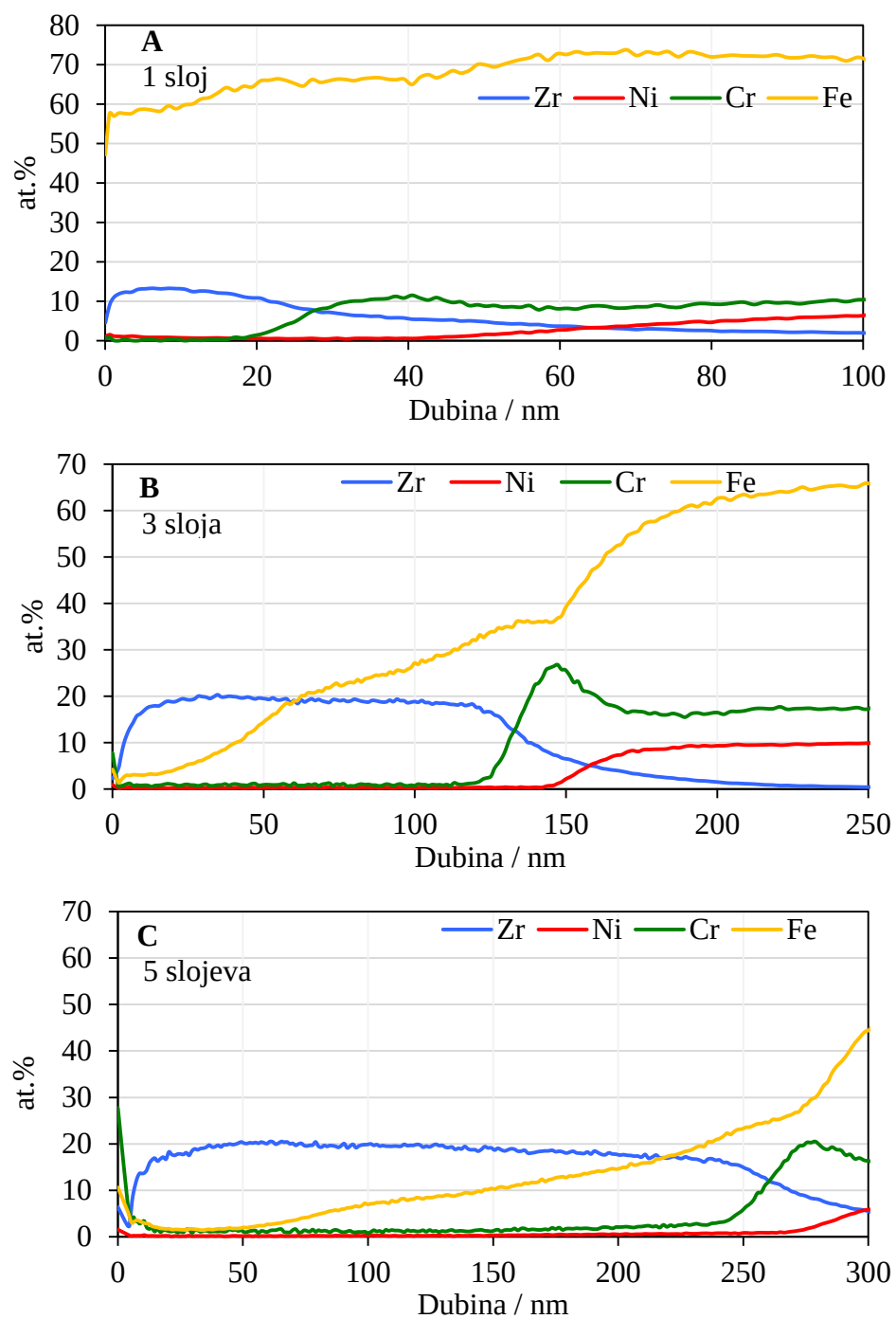
Slika D4. Ramanovi spektri kserogela i praškastih uzoraka 7YSZ toplinski obrađenih na 400, 600, 700 i 800 °C na zraku, s naznačenim vibracijskim modovima tetragonskog ZrO_2 .



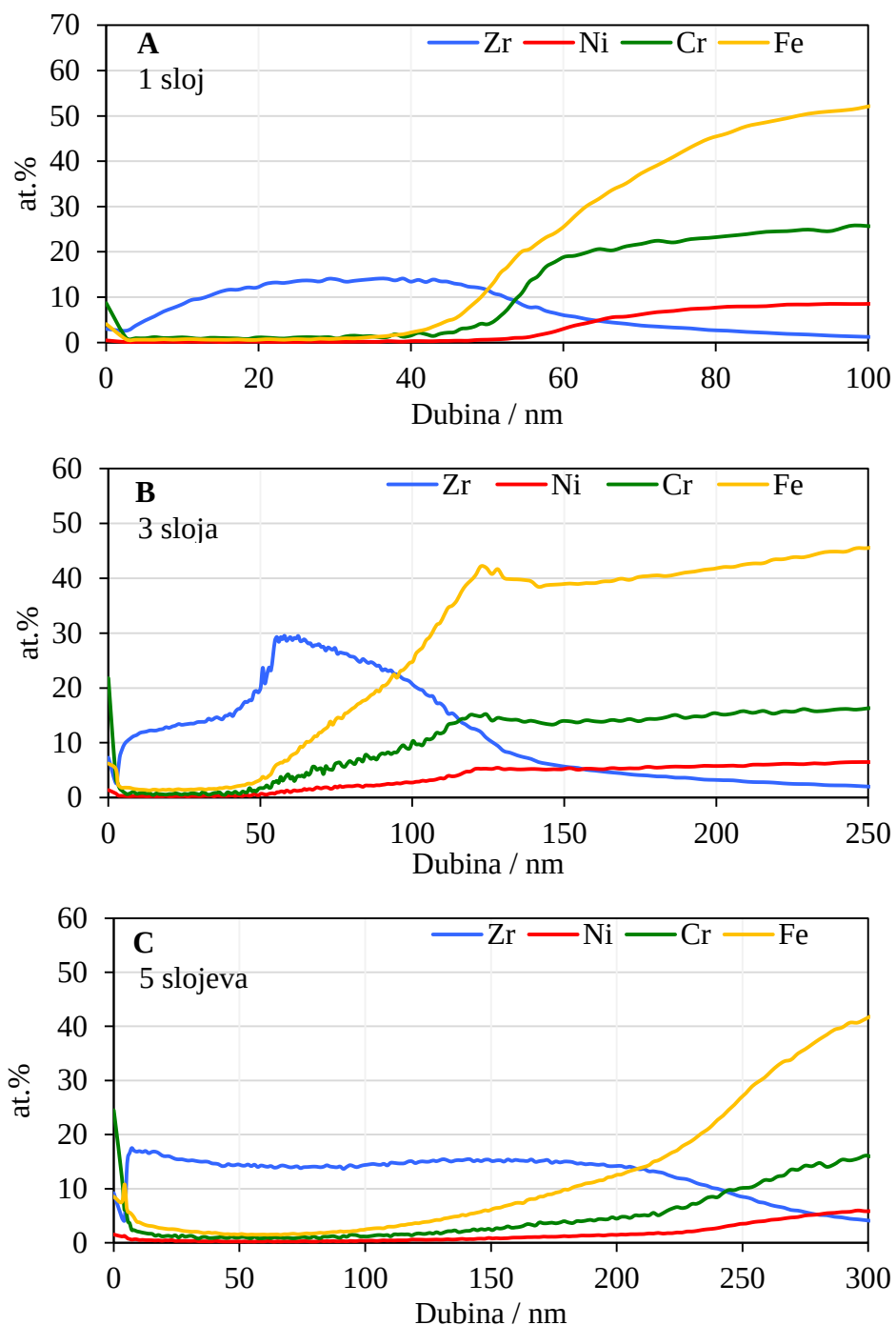
Slika D5. Spektri masa dobiveni u maksimumima pikova naznačenih na termogramu ukupne ionske struje na slici 56.



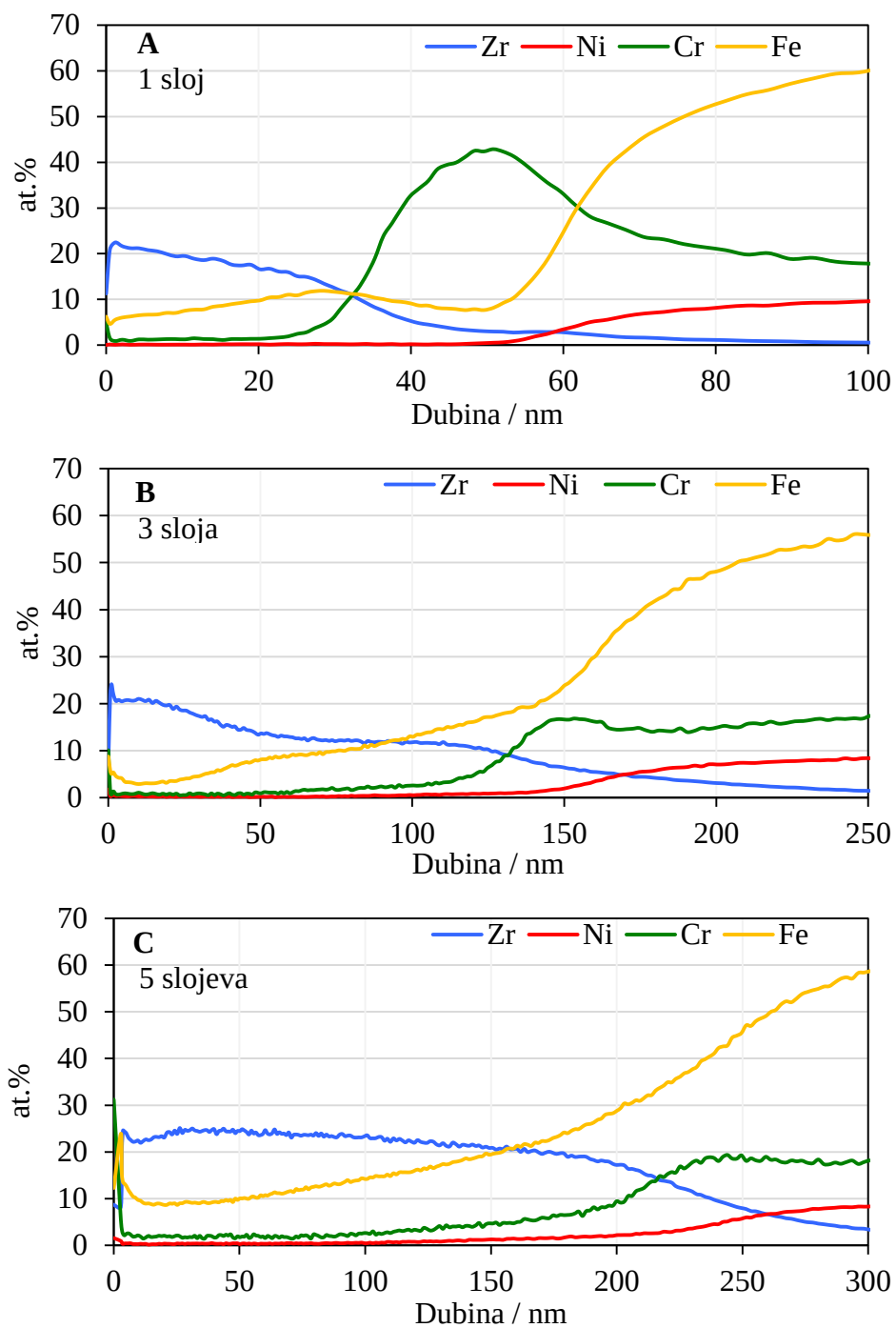
Slika D6. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 3YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na 400 °C.



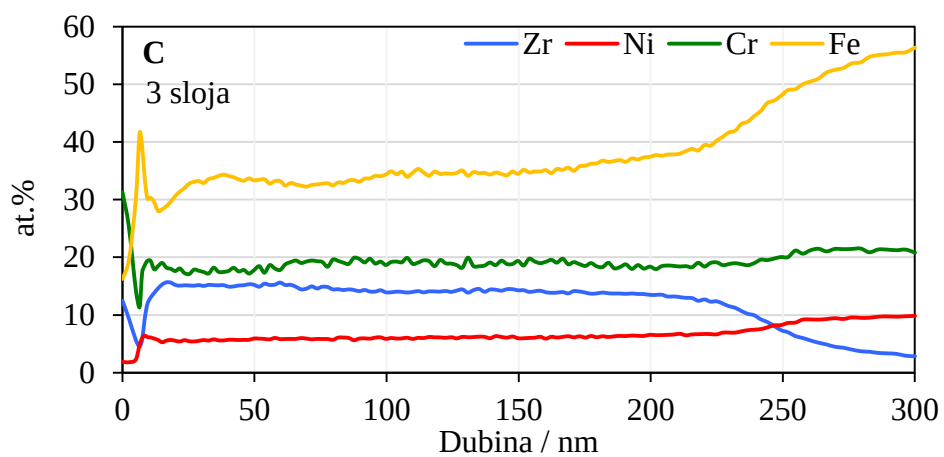
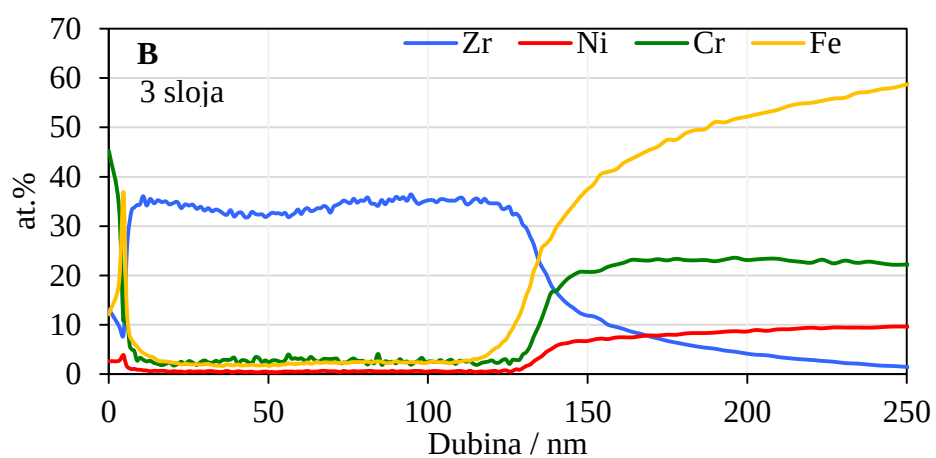
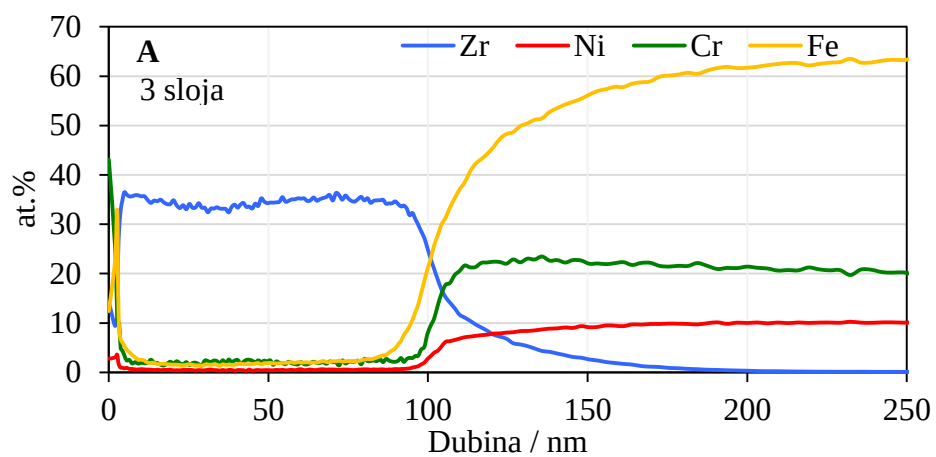
Slika D7. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 3YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na 600 °C.



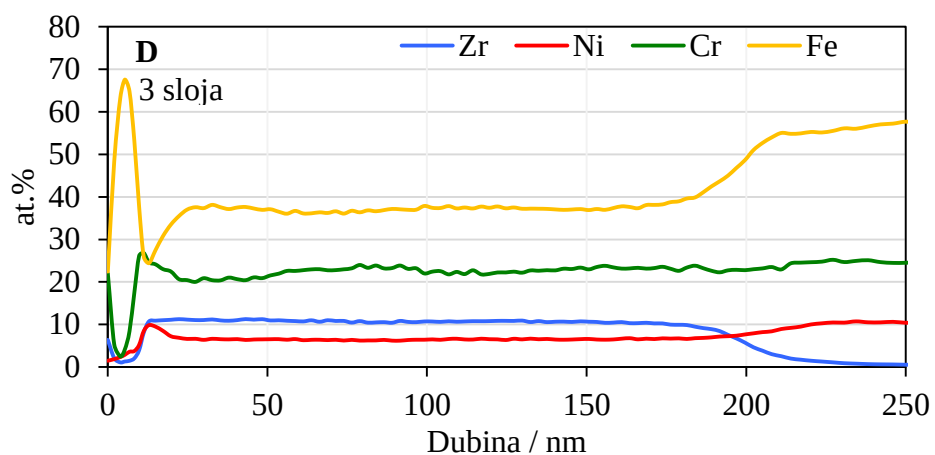
Slika D8. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 7YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na 400 °C.



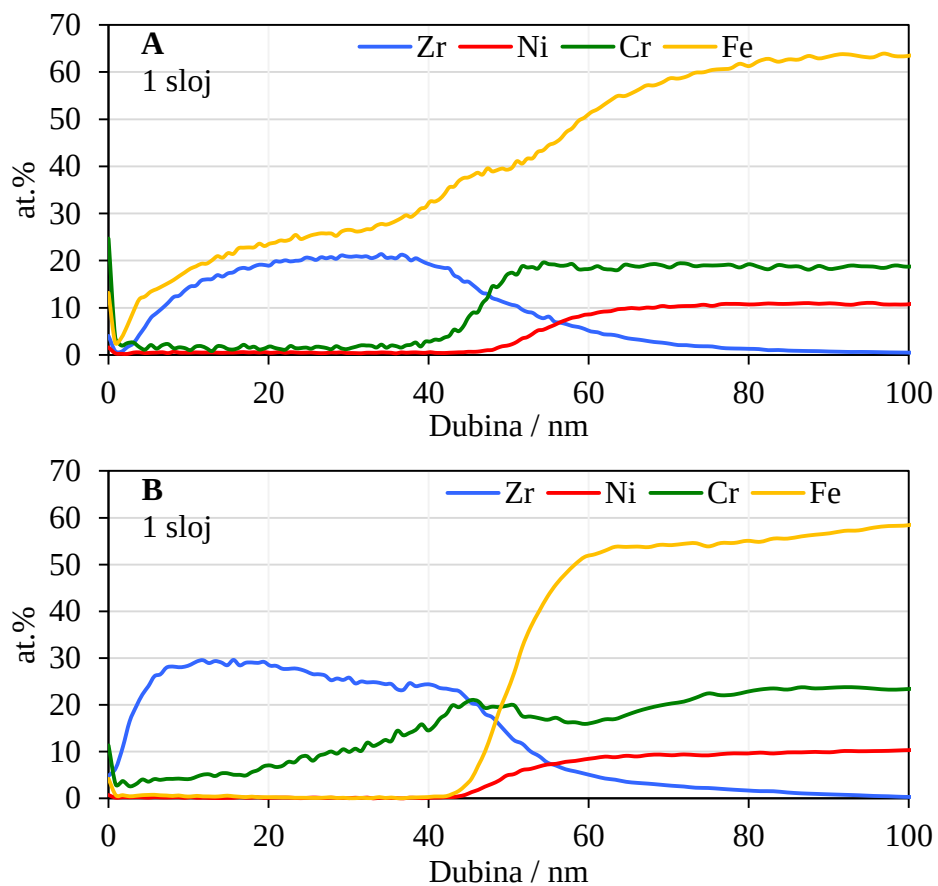
Slika D9. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 7YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na 600 °C.



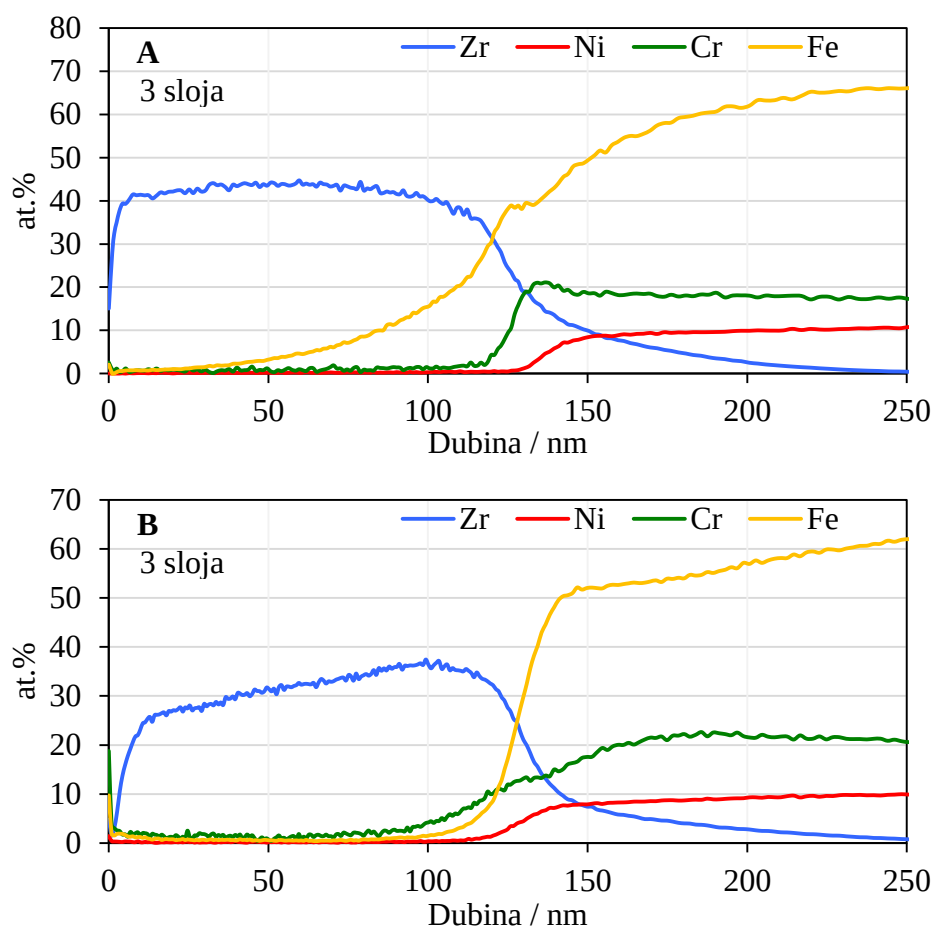
*nastavak slike D10 na sljedećoj stranici



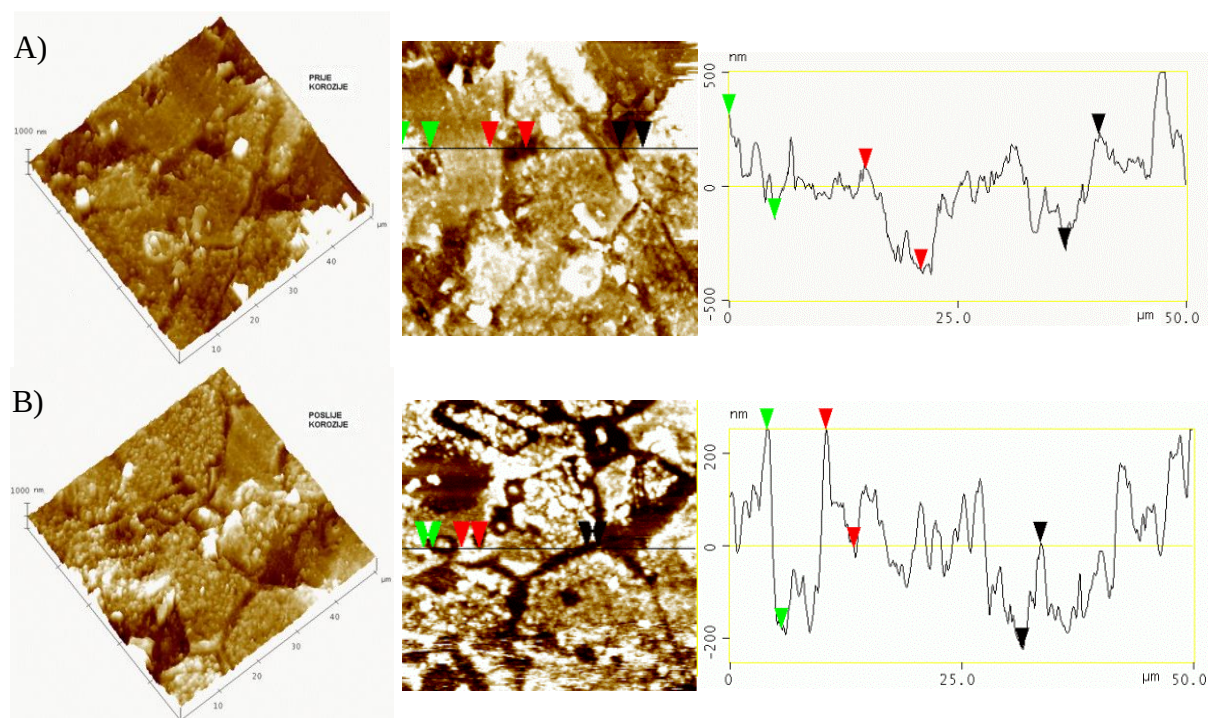
Slika D10. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s tri sloja pripremljeni različitom brzinom nanošenja filma, v_n , te vremenom kvašenja, t_k : A) $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 3 \text{ min}$, B) $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 0 \text{ min}$, C) $v_n = 10 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 0 \text{ min}$ i D) $v_n = 3 \text{ cm min}^{-1}$, $t_k = 3 \text{ min}$ na čeliku prethodno predgrijanom na $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Filmovi su toplinski obrađeni na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ na zraku.



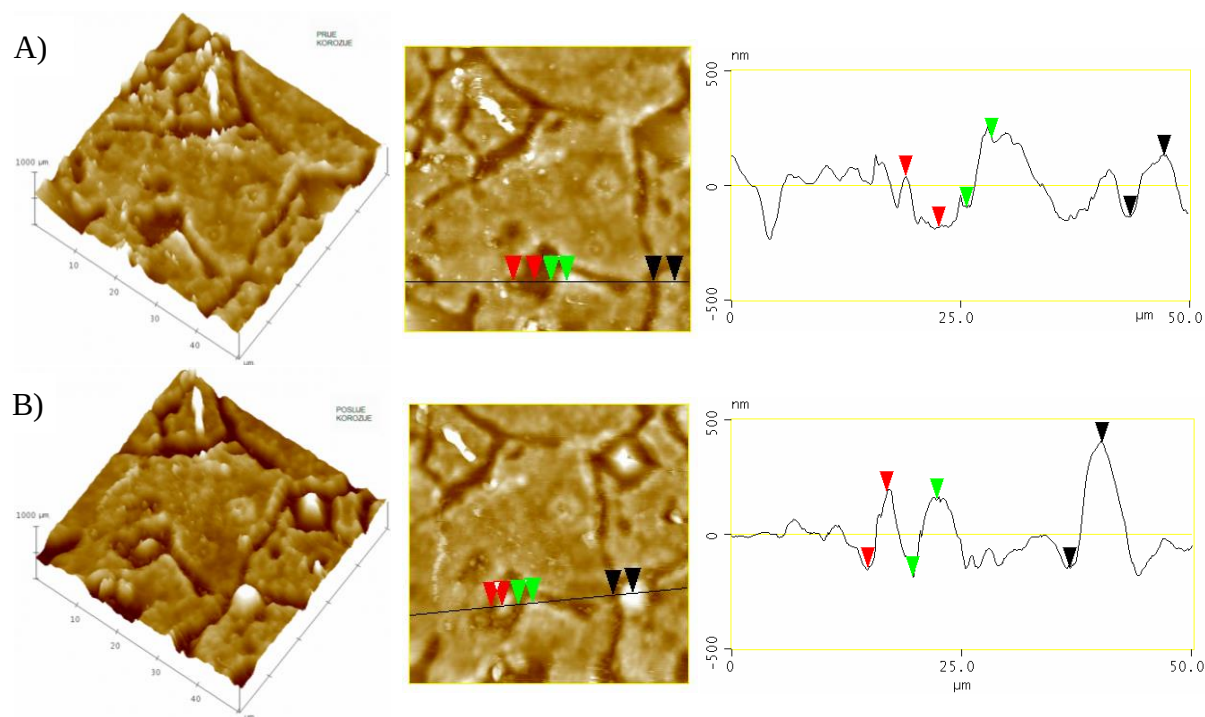
Slika D11. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s jednim slojem, toplinski obrađeni na 600 °C, A) na zraku i B) u vakuumu.



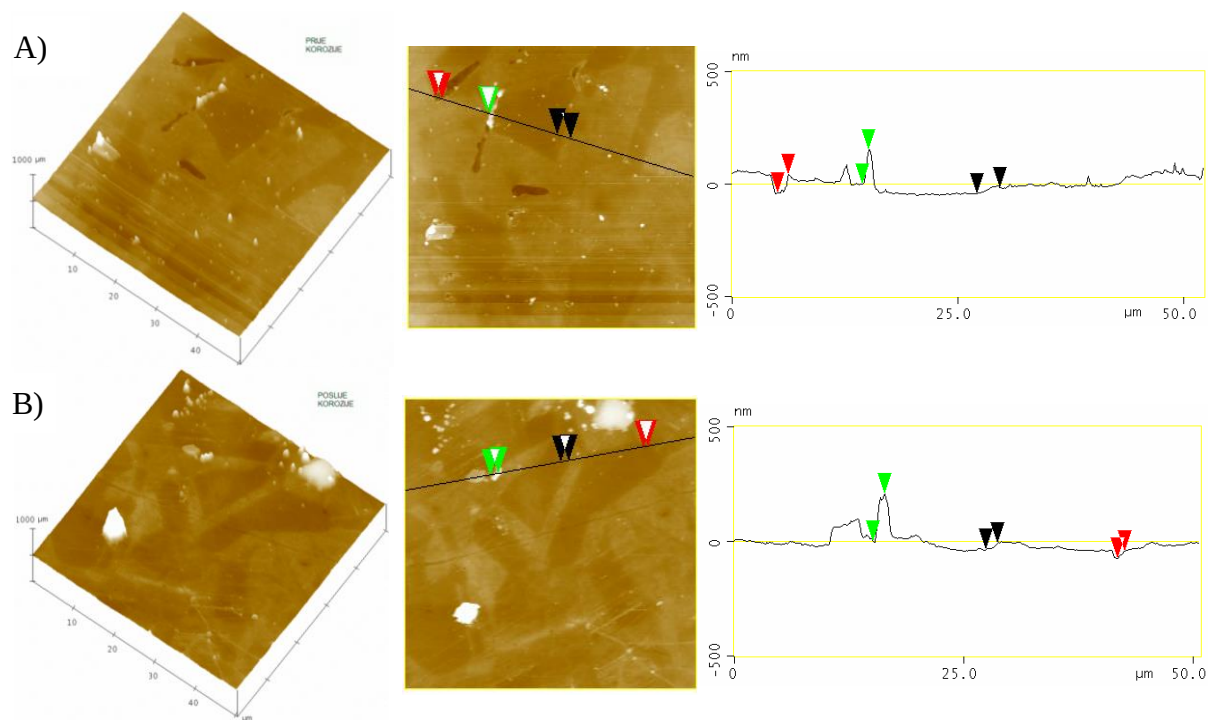
Slika D12. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel 5YSZ filmova na nehrđajućem čeliku s tri sloja, toplinski obrađeni na 600 °C, A) na zraku i B) u vakuumu.



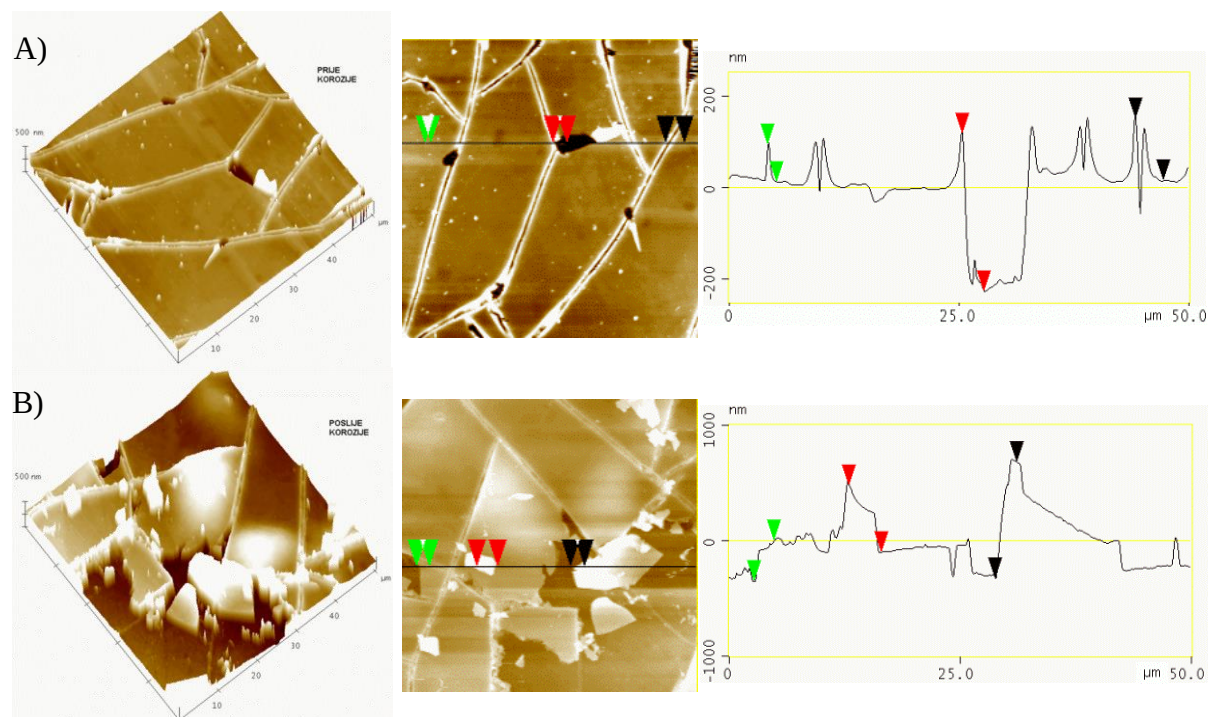
Slika D13. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s jednim slojem (600 °C, zrak) kod povećanja $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



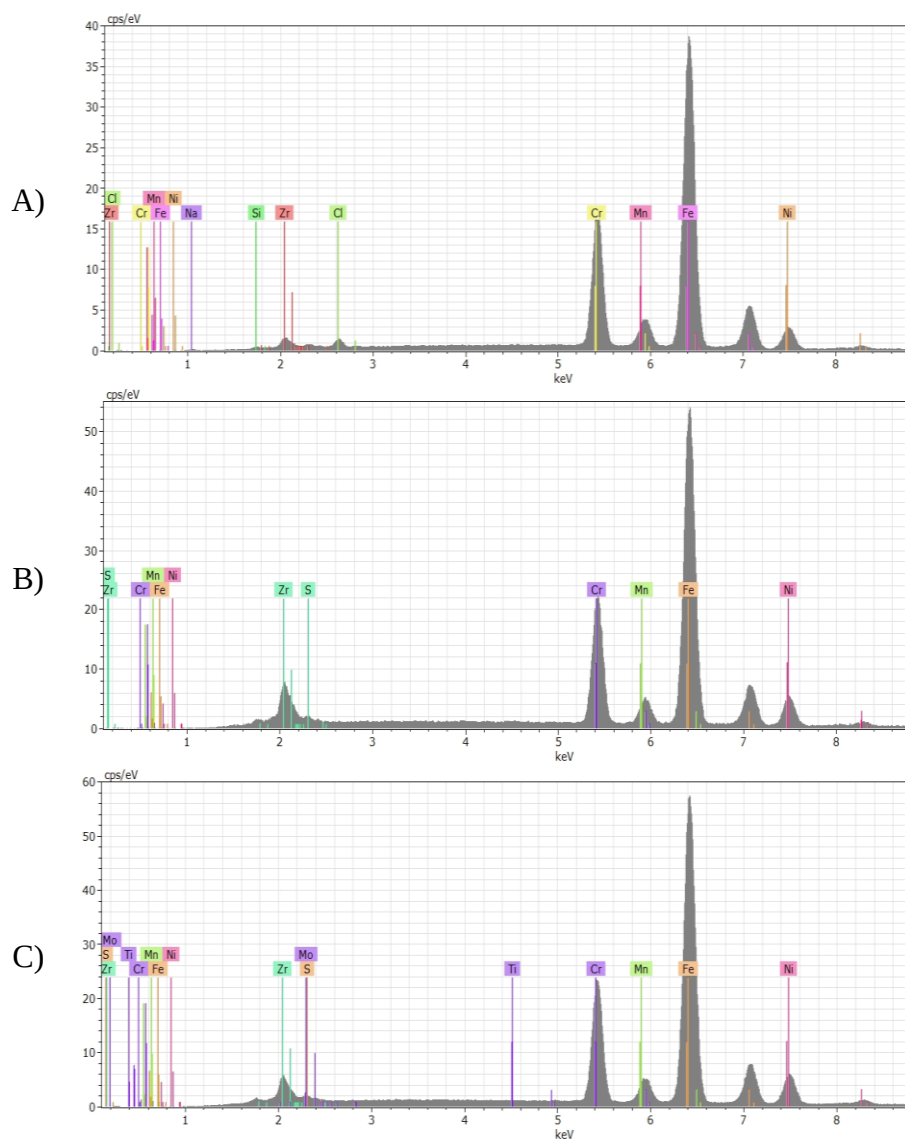
Slika D14. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s tri sloja (600 °C, zrak) kod povećanja $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



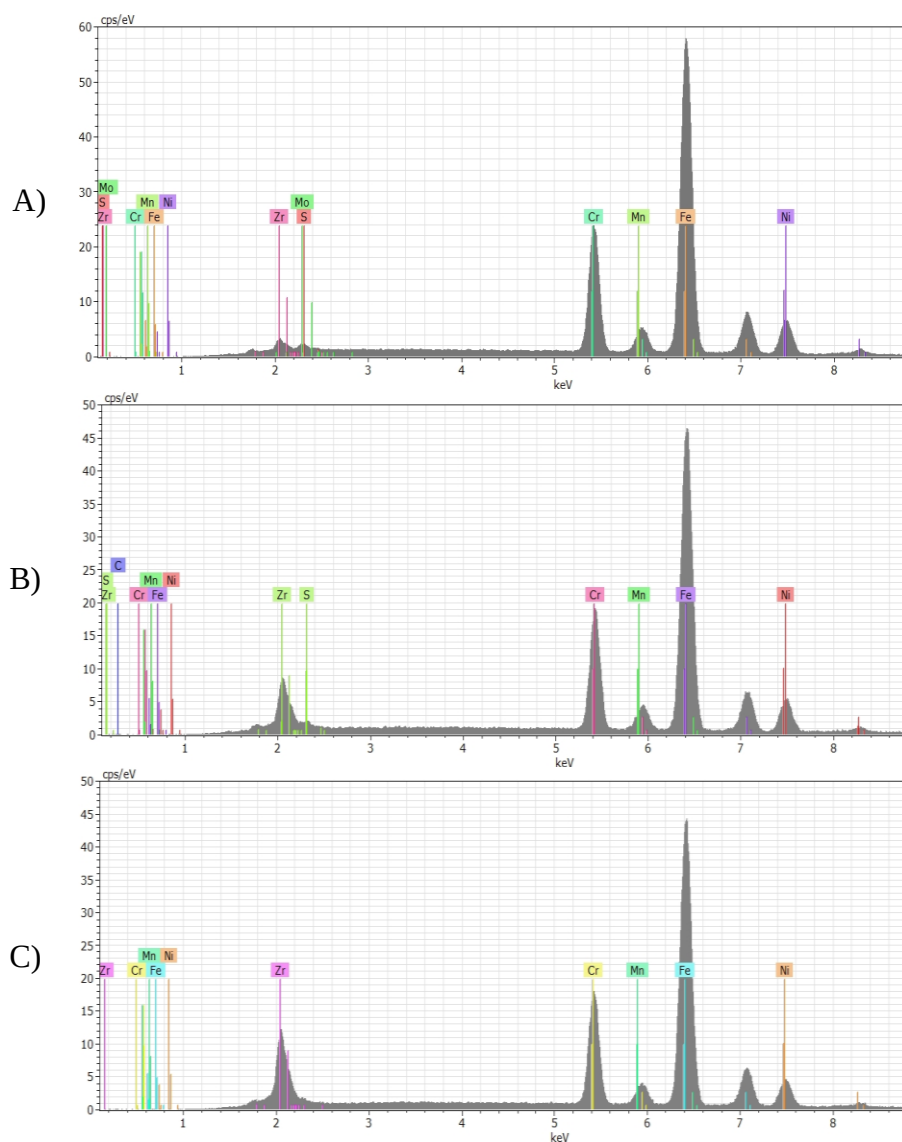
Slika D15. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s jednim slojem (600 °C, vakuum) kod povećanja $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



Slika D16. 3-D i 2-D AFM snimke površine i analiza presjeka sol-gel 5YSZ filma s tri sloja (600 °C, vakuum) kod povećanja $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$: A) prije korozije i B) nakon korozije.



Slika D17. EDS spektri oštećenja u 5YSZ filmovima s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih na zraku na 400 °C, nakon korozijske u 3,5%-tnoj otopini NaCl.



Slika D18. EDS spektri neoštećene površine uzorka nehrđajućeg čelika AISI 316L prevučenih 5YSZ filmovima s A) jednim, B) tri i C) pet slojeva, toplinski obrađenih u vakuumu na 400 °C.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Ivana Bačić rođena je 01. veljače 1972. godine u Osijeku. Osnovnu školu završila je u Šećerani, a matematičko-informatički smjer Centra za usmjereno obrazovanje u Belom Manastiru.

1990. godine upisala je inženjerski smjer studija kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, gdje je na Zavodu za anorgansku kemiju diplomirala 1997. godine s diplomskim radom "*Kristalna i molekulska struktura 1:1 kompleksa 2,2'-dipiridina sa živinim(II) bis(benzotiazol-2-tiolatom)*".

Nakon studija 1998. godine zaposlila se na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu na kojem je sve do 2003. godine obavljala poslove mlađeg asistenta i tehničkog suradnika. Nakon toga prelazi u Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan Vučetić" pri Ministarstvu unutarnjih poslova RH, na radno mjesto kriminalističkog vještaka za kemijsko-fizikalna vještačenja, zatim vještaka za toksikološka vještačenja dok je od 2008. godine na radnom mjestu samostalnog vještaka za kemijsko-fizikalna vještačenja.

2009. godine upisala je poslijediplomski doktorski studij kemije smjer Anorganska i strukturna kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Koautorica je u osam izvornih znanstvenih radova objavljenih u *Current Contents* časopisima te u više znanstvenih radova objavljenih u zbornicima skupova.

Izvorni znanstveni radovi u *Current Contents* časopisima

1. **I. Bačić**, V. Mandić, L. Ćurković, H. Otmačić Ćurković, S. Kurajica, Thermal and structural studies of sol–gel derived yttria-doped ZrO₂ nanoparticles Effect of annealing condition, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2016) (prihvaćen za objavljivanje).
2. **I. Bačić**, H. Otmačić Ćurković, L. Ćurković, V. Mandić, Z. Šokčević, Corrosion Protection of AISI 316L Stainless Steel with the Sol-Gel Yttria Stabilized ZrO₂ Films: Effects of Sintering Temperature and Doping, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11** (2016) 9192–9205.
3. D. Tušek, D. Ašperger, **I. Bačić**, L. Ćurković, J. Macan, Environmentally acceptable sorbents of chemical warfare agent simulants, *J. Mater. Sci.* (2016) (prihvaćen za objavljivanje).
4. L. Barbarić, **I. Bačić**, Z. Grubić, Powdered Activated Carbon: An Alternative Approach to Genomic DNA Purification, *J. Forensic Sci.* **60** (2015) 1012–1015.

5. D. Ljubas, L. Ćurković, V. Marinović, **I. Bačić**, B. Tavčar, Photocatalytic degradation of azo-dyes by sol-gel TiO₂ films: effects of polyethylene glycol addition, reaction temperatures and irradiation wavelengths, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **116** (2015) 563–576.
6. L. Ćurković, D. Ljubas, S. Šegota, **I. Bačić**, Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol–gel TiO₂ films, *J. Alloy. Compd.* **604** (2014) 309–316.
7. J. Jablan, **I. Bačić**, N. Kujundžić, M. Jug, Zaleplon co-ground complexes with natural and polymeric beta-cyclodextrin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **76** (2013) 353–362.
8. M. Kerolli-Mustafa, **I. Bačić**, L. Ćurković, Investigation of Jarosite process tailing waste by means of Raman and infrared spectroscopy, *Materwiss. Werksttech.* **44** (2013) 768–773.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. L. Ćurković, **I. Bačić**, H. Otmačić Ćurković, Z. Šokčević, GD–OES analysis of sol-gel ZrO₂ thin films on austenitic stainless steel, *15th International Foundrymen Conference Innovation – The foundation of competitive casting production*, N. Dolić, Z. Zovko Brodarac (ur.), University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Sisak, Hrvatska, 2016., 198–203.
2. T. Kezele, **I. Bačić**, Forenzički pristup analizi boja u spreju primjenom svjetlosne mikroskopije i vibracijske spektroskopije, *Proceedings of International Scientific and Professional Conference 15th Ružička Days "Today Science – Tomorrow Industry"*, D. Šubarić, A. Jukić (ur.), Osijek, Hrvatska, 2015., 18–30.
3. **I. Bačić**, H. Otmačić Ćurković, L. Ćurković, Corrosion behaviour of the yttria stabilized sol-gel ZrO₂ thin film on 316L stainless steel, *Eurocorr 2014 proceedings*, Pisa, Italija, 2014., 1–6.
4. L. Ćurković, A. Vugrinčić, **I. Bačić**, M. Majić Renjo, K. Grilec, S. Šegota, AFM analysis of mixed TiO₂–ZrO₂ (1:1) sol–gel films on stainless steel substrate, *18th International Research/Expert Conference "Trends in the development of machinery and associated technology" TMT 2014 proceedings*, S. Ehinović, S. Yalcin, J. Vivancos Calvet (ur.), Faculty of mechanical engineering in Zenica, Zenica, Bosna i Hercegovina, 2014., 441–444.
5. L. Ćurković, A. Vugrinčić, H. Otmačić Ćurković, **I. Bačić**, S. Šegota, L. Levačić, Sol-gel TiO₂–ZrO₂ films on stainless steel: preparation, characterization and corrosion properties, *2nd Mediterranean Conference & New Challenges On Heat Treatment And Surface Engineering*, B. Smoljan, B. Matijević, Božidar (ur.), Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Hrvatska, 2013., 413–418.
6. L. Ćurković, A. Vugrinčić, Z. Siketić, **I. Bačić**, L. Levačić, Comparison of two depth profiling methods for analysis of sol-gel TiO₂–ZrO₂ films on stainless steel, *2nd*

Mediterranean Conference & New Challenges On Heat Treatment And Surface Engineering, B. Smoljan, B. Matijević, Božidar (ur.), Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Hrvatska, 2013., 429–434.

7. D. Ljubas, **I. Bačić**, L. Ćurković, V. Marinović, Karakterizacija sol-gel TiO₂ praha IR-spektroskopijom, *International Conference on Materials, Tribology, Recycling*, Ž. Alar, S. Jakovljević, Suzana (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, Hrvatska, 2012., 162–177.

Sažeci u zbornicima skupova

1. Z. Hincak, M. Novšak, I. Špoljarić, **I. Bačić**, G. Mršić, A. Mikulka, T. Polak, D. Mihelić, Into the Flame: The Cremated Bones of Early Roman Period at Gradinje site (Slovenia), *Abstract Book, 20th Congress of the European Anthropological Association – European Anthropology in a Changing World: From Culture to Global Biology*, Zagreb, Hrvatska, 2016. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. **I. Bačić**, V. Mandić, L. Ćurković, H. Otmačić-Ćurković, S. Kurajica, Thermal and structural studies of sol–gel derived yttria-doped ZrO₂ nanoparticles: effect of annealing condition, *Book of Abstracts of the 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC3)*, Ljubljana, Slovenija, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Z. Hincak, K. Filipec, I. Špoljarić, **I. Bačić**, A. Mikulka, M. Popović, G. Mršić, Forensics, Ballistics and Bioarchaeology: Two Skeletons from the Medieval Archaeological Site Lopor (Croatia), *International Society for Applied Biological Sciences, Program and Abstracts, 9th ISABS Conference on Forensic, Anthropological Genetics and Mayo Clinic Lectures in Individualized Medicine*, Bol, Hrvatska, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
4. Z. Hincak, D. Mihelić, K. Filipec, I. Špoljarić, G. Mršić, **I. Bačić**, A. Mikulka, Bioarchaeology in Forensic Laboratory: The Skeleton of a Medieval Man with Arrowheads (Lopor, Croatia), *Abstracts of Forensic Forums 2015*, London, Velika Britanija, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
5. Z. Hincak, I. Špoljarić, **I. Bačić**, G. Mršić, D. Mihelić, M. Popović, A. Durman, M. Hutinec, D. Roksandić, J. Crnjac, What Has Forensics Got To Do with Archaeology: A Human Skeletal Remains from the Early Bronze Age Site Vučedol (Vukovar, Croatia), *Abstracts of Forensic Forums 2015*, London, Velika Britanija, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

6. J. Jablan, A. Krivohlavek, J. Šabarić, I. Žuntar, S. Šikić, A. Neziri, **I. Bačić**, Metali u pripravcima sirupa određeni XRF tehnikom, *III Kongres farmaceuta BiH s međunarodnim učešćem*, Sarajevo, Bosna i Hercegovina, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
7. D. Roksandić, L. Palinkaš, G. Mršić, S. Strmić-Palinkaš, Lj. Tomašek, **I. Bačić**, I. Špoljarić, D. Šmajgl, M. Popović, Z. Hincak, Forensics and Archaeology: Interdisciplinary approach in the study of Late Roman pottery, *International Society for Applied Biological Sciences, Program and Abstracts, 9th ISABS Conference on Forensic, Anthropological Genetics and Mayo Clinic Lectures in Individualized Medicine*, Bol, Hrvatska, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
8. **I. Bačić**, Validation of SPME-GC/MS method for qualitative analysis of gasoline and diesel fuel traces – forensic approach, *15th International Chromatography School, Book of abstracts*, Zagreb, Hrvatska, 2014. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
9. **I. Bačić**, L. Ćurković, H. Otmačić Ćurković, A. Vugrinčić, L. Levačić, Improvement of corrosion resistance of the stainless steel by sol-gel TiO₂–ZrO₂ films, *X. Susret mladih kemijskih inženjera*, Zagreb, Hrvatska, 2014. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
10. T. Kezele, **I. Bačić**, Forensic approach to analysis of spray paints by the use of optical microscopy and vibrational spectroscopy, *15th Ružička days "Today science - tomorrow industry"*, Vukovar, Hrvatska, 2014. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
11. L. Barbarić, **I. Bačić**, B. Gršković, Z. Grubić, Removal of PCR inhibitors by powdered activated carbon, *The 8th ISABS conference in forensic, anthropologic and medical genetics and Mayo clinic lectures in translational medicine*, Split, Hrvatska, 2013. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
12. L. Ćurković, **I. Bačić**, A. Vugrinčić, L. Levačić, H. Otmačić Ćurković, Quantitative depth profile analysis of sol-gel TiO₂–ZrO₂ films on stainless steel, *XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*, Osijek, Hrvatska, 2013. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
13. V. Marinović, L. Ćurković, **I. Bačić**, D. Ljubas, Karakterizacija sol-gel TiO₂ filmova IR-spektroskopijom, *XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*, Zagreb, Hrvatska, 2011. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)