

# Postignuća i izgledi integracije nanočestica u zaštitne premaze

---

**Markulić, Barbara**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:296455>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Markulić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Barbara Markulić

Predala je izrađen završni rad dana: 7. srpnja 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Andrej Vidak, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Silvija Maračić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 12. srpnja 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Markulić

POSTIGNUĆA I IZGLEDI INTEGRACIJE NANOČESTICA U ZAŠTITNE  
PREMAZE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Sanja Martinez, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Sanja Martinez, prof. dr. sc.

Silvija Maračić, dr. sc.

Andrej Vidak, dr. sc.

Zagreb, srpanj 2021.

**Sažetak:**

Korozija je trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem fluida (plinova ili kapljevina). Ona razara metale i anorganske nemetale, a sudjeluje i u degradaciji organskih materijala (polimernih materijala, drva).

Zbog niske cijene, jednostavnosti i brzine primjene prevlačenje konstrukcija drugim materijalom najraširenija je metoda zaštite od korozije i drugih oštećenja.

Glavna zadaća prevlaka je razdvojiti osnovni materijal od agresivnog medija koji ga okružuje, no također one trebaju štiti materijal od trošenja. Postoje brojni tipovi prevlaka: metalne prevlake, nemetalne anorganske prevlake i organske prevlake (premazi).

Nanotehnologija je znanost koja se tek razvija i koja svoj vrhunac tek očekuje. Nanočestice imaju veliku primjenu, a kao jedna od njih je i poboljšanje svojstava sredstava zaštite od korozije.

Cilj ovog rada je upoznati se s najnovijom primjenom nanočestica kao komponenti premaza koji štite od djelovanja korozije.

**Ključne riječi:** korozija, premazi, nanočestice

**Summary:**

Corrosion is the wear of construction materials by the chemical action of fluids (gases or liquids). It destroys metals and inorganic non-metals, and also participates in degradation of organic materials (polymeric materials, wood).

Due to the low cost, simplicity and speed of application, coating structures with other materials is the most widespread method of protection against corrosion and other damage.

The main task of coatings is to separate the base material from the aggressive medium that surrounds it, but they also need to protect the material from wear. There are a number of types of coatings: metal coatings, non-metallic inorganic coatings and organic coatings (coatings).

Nanotechnology is a science that is still evolving and is just waiting to reach its peak. Nanoparticles have a great application, and one of them is the improvement of the properties of corrosion protection agents.

The aim of this paper is to get acquainted with the latest application of nanoparticles as components of coatings that protect against corrosion.

**Keywords:** corrosion, coatings, nanoparticles

## *Zahvala*

*Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Sanji Martinez na vodstvu prilikom izrade ovoga rada.*

*Hvala mojoj obitelji, majci Ljiljani, ocu Zoranui, sestri Marti i bratu Luki na ukazanom povjerenju, bezuvjetnoj podršci i ljubavi.*

*Također hvala mojim prijateljima koji su dodatno uljepšali razdoblje studiranja preddiplomskog studija.*

## Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Opći dio	
2.1.Nanočestice.....	2
2.2. Korozija.....	3
2.2.1. Vrste lokalne korozije.....	5
2.3.Premazi.....	9
2.3.1. Priprema površina za premazivanje.....	10
2.3.2. Metode čišćenja premaza.....	11
2.3.3. Metode nanošenja premaza.....	11
3. Pametni antikorozivni nanopremazi.....	12
4. TiO <sub>2</sub> -PTFE nanokompozitni premazi.....	13
5. Antikorozivni nano premazi za zrakoplovne legure.....	17
5.1. Zrakoplovne legure.....	17
5.2. Pristupi povezani s nanotehnologijom.....	19
5.2.1. Sol-gel premazi.....	20
5.2.2. Polimerni nanokompozitni premazi.....	20
5.2.3.Nanopremazi sloj-po-sloj.....	23
5.2.4. Nanokeramičke prevlake.....	24
5.2.5. Nanoprevlake s toplinskom barijerom.....	24
6. Korozijske prevlake s kontroliranim oslobađanjem s Ag / SiO <sub>2</sub> jezgra-ljuska nanočesticama.....	25
7. Zaključak.....	28
8. Popis simbola.....	29
9. Literatura.....	31
10. Životopis.....	32



## 1. Uvod

Metali imaju široku primjenu od davnina i koriste se u razne svrhe. No, iako imaju dobra fizikalna i kemijska svojstva, njima je također potrebna zaštita od štetnih utjecaja kao što je korozija. Nanošenje premaza na metale pokazalo se kao najefikasnija metoda zaštite materijala od korozije. Premazi mogu imati dekorativnu, funkcionalnu svrhu ili obje te služe kao barijera između površine metala i korozivnog okoliša. [1]

Nanotehnologija ili nanotehnika je skup disciplina koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava kojima su izmjere reda veličine atoma, molekula i makromolekula a koji zahvaljujući svojim malim mjerama imaju posebna svojstva. [2]

To brzo napredujuće područje isprepleće se s nizom drugih područja, na primjer s elektronikom, medicinom, znanosti o materijalima, kemijskom katalizom, a zasniva se na istraživanju osnovnih pojava i materijala u nanopodručju. [2]

Osnovni su ciljevi istraživanja u području nanotehnike: sposobnost oblikovanja i sinteze materijala na atomskoj razini radi postizanja ciljanih svojstava i funkcija; razumijevanje osnovnih procesa kojima živi organizmi stvaraju materijale i funkcionalne komplekse, te upotreba tog znanja kao putokaz za nove sintetske procese i umjetne materijale; razvoj eksperimentalnih alata za određivanje svojstava nanostrukturiranih materijala kao i teorija i modela potrebnih za ostvarenje ciljeva. [2]

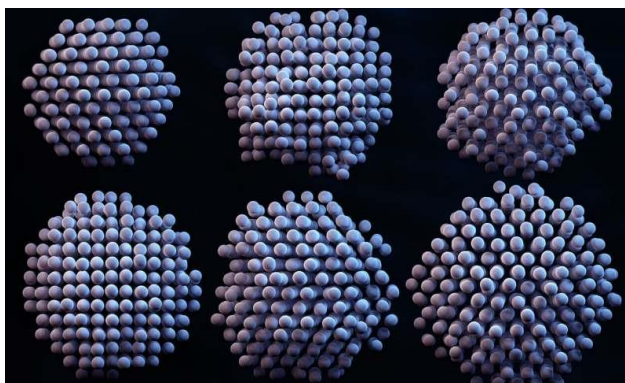
## 2. Opći dio

### 2.1. Nanočestice

Nanočestice su čestice materije veličine između 1 i 100 nanometara (nm) u promjeru (prikaz na slici 1). Budući da su podložne Brownovom gibanju, nanočestice se obično ne talože poput koloidnih čestica koje se kreću u rasponu od 1 do 1000 nm. Ne mogu se vidjeti običnim optičkim mikroskopima, što zahtijeva uporabu elektronskih ili laserskih mikroskopa. Razlikuju se po veličini, obliku i svojstvima materijala. Javljaju se u prirodi i predmet su proučavanja u mnogim znanostima kao što su kemija, fizika, geologija i biologija. Ključni su sastojci mnogih industrijskih proizvoda poput boja, plastike, metala, keramike i magnetskih proizvoda. [3]

Glavna fizička svojstva nanočestica su ta da imaju velike specifične površine te da su vrlo pokretne u slobodnom stanju. Neke klasifikacije razlikuju organske i anorganske nanočestice; prva skupina uključuje dendrimere, liposome i polimerne nanočestice, dok druga uključuje fullerene, kvantne točke i zlatne nanočestice. Ostale klasifikacije dijele nanočestice prema tome jesu li one bazirane na ugljenu, keramikama, poluvodičima ili polimerima. Proizvodnja nanočestica specifičnih svojstava važna je grana nanotehnologije. [4]

Nanočestice se koriste i za razne prvelake te čak kada je sama molekula nanočestice izrazito tanka , ona može radikalno promijeniti svojstva čestica, kao što su kemijska reaktivnost, katalitička aktivnost i stabilnost suspenzije. [4]



**Slika 1.** 3D rekonstrukcija individualnih nanočestica [5]

## 2.2. Korozija

Korozija je 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 (prikaz na slici 2). Brzina i tok kemijske korozije ovise o metalu koji korodira, agresivnoj okolini koja ga okružuje, korozivnim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije) te fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti). [6]

Konstruktivski se materijali nužno moraju zaštititi od korozije kako bi se produljio životni vijek metala i izbjegle neželjene posljedice. Stoga se metodama zaštite materijala sprječava ili koči nastanak različitih vrsta i oblika korozivnog razaranja. [6]

Najčešći načini zaštite su [7]:

- Zaštita odabirom korozivno postojanih materijala
- Zaštita nanošenjem prevlaka
- Zaštita promjenom korozivne sredine
- Zaštita konstrukcijsko – tehnološkim mjerama
- Elektrokemijske metode zaštite

Metode zaštite temelje se na teoriji korozivnih procesa, odnosno na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, sniženju energetske razine sustava ili poboljšanju zaštitnih svojstava korozivnih produkata. Promjenama unutarnjih (konstrukcijskih) čimbenika, vanjskih čimbenika (karakteristike okoline) ili odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija nanošenjem prevlaka, utječe se na zaustavljanje ili usporavanje korozivnih procesa. [7]

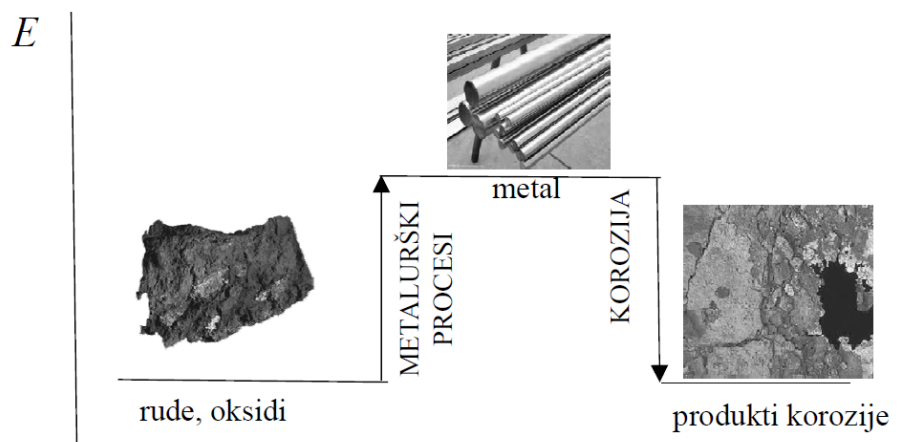
Prema mehanizmu djelovanja razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijskoj koroziji podložni su metali i vodljivi nemetali (na primjer grafit) u neelektrolitima, to jest u suhim plinovima i u nevodljivim kapljevina (na primjer u mazivim uljima), te nevodljivi nemetali (beton, keramika, staklo, kamen, polimerni materijali, drvo) u plinovima i kapljevina. Elektrokemijskoj koroziji podliježu metali i vodljivi nemetali u elektrolitima, to jest u vodi i vodenim otopinama, u vlažnom tlu, u talinama soli i hidroksida, te u vodi koja potječe iz vlažnoga zraka ili drugih plinova u obliku filma ili kapljica. [8]

Prema izgledu korozijskog oštećenja, korozija se dijeli na opću i lokaliziranu koroziju. Kod opće korozije značajan je gubitak metala koji je više ili manje jednoliko raspodijeljen. Oštećenje nastalo djelovanjem opće korozije nije opasno kao ono koje uzrokuje lokalizirana korozija. Kod lokalizirane korozije gubitak metala je znatno manji no ona je opasna jer ju može pratiti propadanje korozije kao što je gubitak zadržavanja ili kočenje metalnih dijelova. [9]



**Slika 2.** Korozija na cijevima [10]

Na slici 3 prikazana je energetska promjena pri dobivanju metala i koroziji metala koja pokazuje da je dobivanje metala iz rude nespontani proces jer je potrebno uložiti energiju za njegovo dobivanje, a korozija je spontani proces pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje tj. prelaze u produkte korozije. [6]



**Slika 3.** Energetske promjene pri dobivanju metala i koroziji metal [6]

## 2.2.1 Vrste lokalne korozije [9]:

### 1. Galvanska (bimetalna) korozija

- javlja se kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt u korozivnom elektrolitu
- pokretačka sila je razlika potencijala korozije između metala koji formiraju par
- manje plemeniti metal u paru postaje anoda, dok plemenitiji postaje katoda
- nije poželjan mali omjer katode i anode
- korozijska oštećenja su najintenzivnija na najmanje plemenitom metalu, na mjestu metalnog kontakta

Galvanska korozija prikazana je na slici 4.



**Slika 4.** Galvanska korozija aluminija koji je u dodiru s čelikom [11]

### 2. Pukotinska korozija

- javlja se u uskim pukotinama koje su nastale između dva metalna dijela, ili kada je metalni i nemetalni dio izložen vlažnom okolišu
- kisik iz vlage koji je unutar pukotine se troši a njime obiluje slobodno izložena metalna površina
- metalna površina u pukotini tvori anodu dok metal uz pukotinu tvori katodu
- obično se formira pod brtvama, podlošcima, izolacijskim materijalima, površinskim naslagama i navojima

Korozija u procijepu je prikazana na slici 5.



**Slika 5.** Prikaz pukotinske korozije [9]

### 3. **Jamičasta (pitting) korozija**

- javlja se u obliku jama i rupa
- proizvodi korozije ponekad prekrivaju jame
- jame mogu poprimati različite oblike, npr. oni mogu biti poluloptaste (u obliku čaše) ili nepravilno oblikovane
- pitting pokreće: utjecaj klorida na zaštitni oksidni film na pasivnim metalima i legurama, lokalizirana oštećenja ili slaba aplikacija zaštitnog premaza, prisutnost nejednolikosti u strukturi metala

Jamičasta korozija prikazan je na slici 6.



**Slika 6.** Pitting korozija na čeličnim pločama [12]

#### **4. Napetosna korozija**

- izazvana zajedničkim utjecajem vlačnog naprezanja i korozijskog okoliša
- identifikacija može biti vrlo teška i nije lako predvidjeti trenutak u kojem će doći do pucanja
- pukotine mogu biti intergranularne (šire se duž granice zrna materijala) ili transgranularne (pukotina raste kroz zrna materijala)

Napetosna korozija prikazana je na slici 7.



**Slika 7.** Primjer napetosne korozije [13]

#### **5. Erozijska korozija**

- javlja se u turbulentnom protoku i / ili kada abrazivi koji su u tekućem korozivnom mediju s određenom brzinom utječu na površinu metala
- abrazivi uklanjaju proizvode korozije kako bi održali metalne površine čistom i koroziju aktivnom
- korozija i erozija rade zajedno
- pasivni metali manje su skloni erozijskoj koroziji od nepasivnih metala
- erozijskoj koroziji su podložni propeleri, ventili i koljena

Erozijska korozija prikazana je na slici 8.



**Slika 8.** Erozijska korozija [14]

#### **6. Mikrobiološka korozija**

- obično ima oblik lokaliziranih jamica
- potječe od djelovanja mikroskopskih organizama koji tvore biofilmove na metalnoj površini
- dvije najvažnije skupine mikroskopskih organizama koji uzrokuju koroziju su:  
bakterije koje reduciraju sulfate i bakterije koje proizvode kiseline
- bakterije koje reduciraju sulfate su anaerobne i proizvode sumporovodik

Mikrobiološka korozija prikazana je na slici 9.



**Slika 9.** Izgled mikrobiološke korozije [9]



### 2.3. Premazi

Premaz je podloga koja se nanosi na površinu predmeta radi njezine zaštite. Svrha nanošenja premaza može biti dekorativna, funkcionalna ili oboje. Sama prevlaka može biti cjelovita prevlaka koja u potpunosti pokriva podlogu ili može pokriti samo dijelove podloge. Zaštita premazima najrašireniji je postupak zaštite metala od korozije i služi kao barijera između površine metala i korozivnog okoliša. Premazi su relativno jeftina metoda zaštite te se klasičnim premaznim sustavima uglavnom postiže trajnost zaštite od 5 do 20 godina. Organske prevlake (premazi) jedne su od 3 vrste na koje se dijele prevlake za zaštitu od korozije zajedno sa metalnim prevlakama i nemetalnim anorganskim prevlakama. [7]

Osnovne komponente organskih premaza su [7] :

1. **veziva** - organske tvari (sušiva ulja, prirodne i umjetne smole) koje povezuju sve komponente premaznog sredstva i imaju najveći utjecaj na mehanička i kemijska svojstva premaza
2. **pigmenti** - prirodne ili umjetne praškaste tvari koje daju boju
3. **otapala** - organski spojevi u kojima se vezivo otapa ali pri tom ne dolazi do kemijskih promjena
4. **punila** - minerali koji se dodaju premazu umjesto jednog dijela pigmenta – poboljšanje mehaničkih i toplinskih svojstava premaza te niže cijene

Zaštitni sloj premaza sastoji se od [9]:

- a) **temeljnog premaza** – to je prvi sloj premaza koji osigurava dobro prijanjanje na metal i / ili na očišćen stari premaz ; pruža zaštitu od korozije prije premazivanja i tijekom cijelog vijeka trajanja sustava
- b) **srednjeg sloja premaza (donji premaz)** - bilo koji sloj između temeljnog premaza i završnog sloja; koristi se za spajanje temeljnog premaza s gornjim slojem i za povećanje ukupne debljine sustava
- c) **završni premaz** - završni sloj sustava premaza; mora osigurati željeni estetski izgled i potrebne kemijske i UV otpornosti; karakteristike premaza ovise o njegovom kemijskom sastavu

### 2.3.1. Priprema površine za premazivanje:

Priprema površine je bitna prije nanošenja bilo kojeg premaza. Izvedba premaza značajno utječe na njegovu sposobnost pravilnog prijanjanja na materijal podloge. Ispravna priprema površine najvažniji je čimbenik koji utječe na ukupan uspjeh zaštite površina. Prisutnost čak i malih količina površinskih onečišćenja (ulja, masti, oksida) mogu fizički oslabiti i smanjiti prijanjanje premaza na podlogu.[9]

#### 1. Profil površine

Hrapavost površine, izražena u  $\mu\text{m}$ , mjeri se razlike između vrhova i dolina u metalnoj površini koja je proizvedena abrazivnim čišćenjem. Ako je amplituda na površini premala adhezija neće biti dobra. Ako je amplituda na površini previsoka, vrhovi mogu viriti kroz film boje, što dovodi do znatno veće potrošnje boje i / ili mjestimičnog hrđanja. Zbog toga treba izbjegavati profile veće od 100 mikrona. [9]

#### 2. Okuina

Posljednje valjanje vruće valjanog konstrukcijskog čelika odvija se pri temperaturi od  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kako se hladi, površina reagira sa kisikom u atmosferi da bi se dobila okuina. Okuina je složeni oksid koji potpuno prekriva površinu te je plavkasto-crne boje. Taj oksid je izrazito nestabilan i s vremenom voda u atmosferi prodire u pukotine gdje dolazi do hrđanja čelika. Također, okuina ima slojevitú strukturu koja se sastoji od:

- površinski sloj - 28%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 2. sloj - 28%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- 3. sloj - 22%  $\text{FeO}$
- donji sloj (vezivo kamenca) - 22%  $\text{FeO} + \text{Fe}$

Donji sloj je najteže ukloniti a debljina sloja može biti se do  $250\text{ }\mu\text{m}$ . [9]

#### 3. Hrđa

Ako se hrđa ne ukloni prije nanošenja premaza očekivani životni vijek premaza se kreće od 1 do 2 godine bez obzira koji je sistem premaza primijenjen. [9]

#### **4. Topive soli**

Soli izazivaju ozbiljne probleme ako se ne uklone prije premazivanja. Posebno na hrđavim površinama nastalim u slanom okolišu, kloridne soli će biti prisutne unutar sloja hrđe i nakon njezinog uklanjanja. Kako bi se smanjilo solno onečišćenje potrebno je ispiranje vodom pri povišenoj temperaturi i visokom tlaku. Ako se sol nalazi ispod premaza, to dovodi do pojave osmotskog tlaka i stvaranja „žuljeva“. [9]

#### **2.3.2. Metode čišćenja premaza su [9]:**

- čišćenje otapalom,
- čišćenje pomoću ručnog ili električnog alata,
- abrazivno čišćenje pjeskarenjem - najraširenija i najtemeljitiya metoda pripreme površine u industriji (pomoću nje se potpuno uklanja okuina, hrđa i stara boja),
- mokro abrazivno čišćenje pjeskarenjem
- vodeni mlaz.

Sve metode i stupnjevi pripreme zahtijevaju uklanjanje sve slabo prijanjajuće hrđe, okuine i boje. Čvrsto prijanjajući materijali uklanjaju se s površine pomoću ručnog ili električnog alata i četkicama. Sve metode čišćenja koje stvaraju prljavštinu ili smeće nakon čišćenja zahtijevaju četkanje ili usisavanje. [9]

#### **2.3.3. Glavne metode nanošenja premaza su [9]:**

- prskanje zrakom
- bezzračno prskanje
- nanošenje četkom
- primjena valjka

Pravilnim nanošenjem postiže se nominalna debljina suhog sloja premaza. Pretjerana primjena može dovesti do uklještenja otapala i posljedičnog gubitka prijanjanja. [9]

### 3. Pametni antikorozivni nanopremazi

Pametni premazi se mogu definirati kao premazi koji pružaju informacije o samoj debljini premaza i njihovim nedostacima. Obično su u mogućnosti reagirati na vanjski podražaj poput vrućine, naprezanja ili korozije te se mogu obnoviti ako su oštećeni. [15]

Glavno načelo u korištenju nanočestica za pametne antikorozivne premaze je odabir tipa nanočestica koje će stvoriti privremene veze s inhibitorima, tako da se te veze slome kad se oslobađaju nusproizvodi korozije, te da tako inhibitor može otići u homogeni medij. U grupi pametnih antikorozivnih nanopremaza, veze između nanočestica i inhibitora obično su osjetljive na hidroksidne ione koji su među glavnim nusproizvodima metalne korozije. Čim se hidroksidni ioni oslobode, dolazi do kidanja veza i inhibitor se kreće prema oštećenom području, koje se smanjuje reakcijom s inhibitorskim agensom. [15]

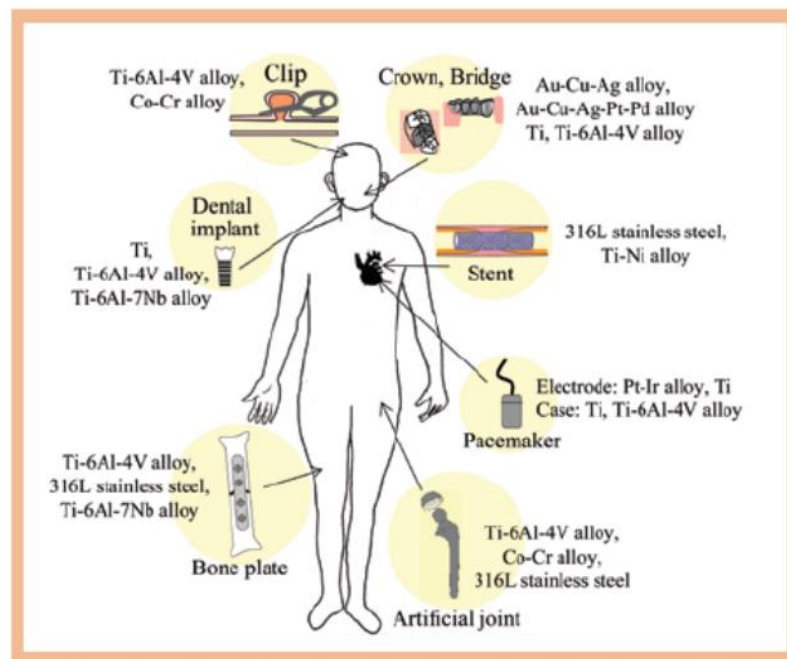
Inhibitor generira netopljive okside koji se talože na površinu metala, čime se sprječava difuzija elektrolita na metalnu površinu. Među najznačajnijim prednostima ovih premaza je nekorištenje kemijskih inhibitora poput kromata, koji su jako kancerogeni. Uporaba kromata u konvencionalnim premazima može dovesti do pretjerane potrošnje i raznih opasnosti za okoliš. Pametni nanopremazi proizvedeni upotrebom malih količina inhibitora (<5%), bolji su od premaza koji koriste veliku količinu inhibitora (20–30%) jer pokazuju bolju korozivnu otpornost. [15]

Nanopremazi protiv korozije posebno su praktični za unutarnju i vanjsku površinu cjevovoda za transport nafte i plina, spremnika i rezervoara te za unutarnje površine spremnika goriva za zrakoplove koji su teško dostupni. Njemački i portugalski istraživači izumili su premaz za legure aluminija koje posjeduju „samoizlječiva“ svojstva. Taj premaz je cirkonij silikagel u kojem su raspršeni nano-spremnici koji sadrže benzotriazol. Nano-spremnici sadrže čestice silicijevog dioksida presvučene tankim slojem polimera koji sadrže polietilenimin i polistiren sulfonat, napunjenim inhibitorom. Kao inhibitor korišten je benzotriazol. Silikagel koji sadrži cirkonij dobro prianja na aluminij. Ako je dio premaza oštećen, nanometarski sloj gela popunjava mikroskopske pukotine i pore i sprječava daljnje oštećenje metala. [15]

Istraživanja su pokazala da premaz štiti aluminijske legure u slanoj vodi i oštećenja čije su dimenzije manje od 10  $\mu\text{m}$  saniraju se za manje od 24 sata. Premaz je također u stanju popraviti pukotine dimenzija do 100  $\mu\text{m}$  u vodenim i slanim otopinama. [15]

#### 4. Napredni Titanijev dioksid-politetrafluoretilen (TiO<sub>2</sub>-PTFE) nanokompozitni premazi na površinama od nehrđajućeg čelika s antibakterijskim i antikorozivnim svojstvima

Metalni, polimerni i keramički materijali se u medicini i stomatologiji koriste u obliku nadomjestaka za pojedine dijelove tijela. Gotovo svatko ima neki implantat u svome tijelu, od zubne plombe do umjetnih kukova ili srčanih stentova. Slika 10 daje prikaz najčešćih metalnih implantata za ljudsko tijelo. Metalni implantati konstruirani su sustavi dizajnirani da osiguraju unutaraju potporu biološkim tkivima. Dugotrajna prisutnost metalnih dijelova u tijelu dovodi do povećanog rizika od korozije što može značajno narušiti dugotrajnu funkciju implantata. [16,17]



Slika 10. Najčešći implantati u ljudskom tijelu [16]

Prethodna istraživanja su pokazala da su implantati od nehrđajućeg čelika često podložni stvaranju pukotina, korozijskom zamoru, tanoj koroziji i galvanskoj koroziji u tijelu. Otpušteni citotoksični elementi poput iona nikla i kroma nakupljaju se u tkiva koja okružuju implantate i mogu migrirati kroz krv i početi se nakupljati u vitalnim organima poput bubrega, slezene i jetre. Na taj način uzrokuju potencijalne kancerogene i toksične učinke. Međutim, to bi se moglo izbjeći ili ublažiti poboljšanjem antikorozivnih svojstava materijala. [17]

Među najvažnijim svojstvima implantata je biokompatibilnost materijala, odnosno netoksičnost za okolno tkivo i cijeli organizam. Korozija implantatnih metalnih materijala važan je faktor koji utječe na njihovu biokompatibilnost. Zbog toga se implantati izrađuju od materijala koje karakterizira velika korozijska otpornost kao što su nehrđajući čelik, kobalt, krom legure te titan i njegove legure . [17]

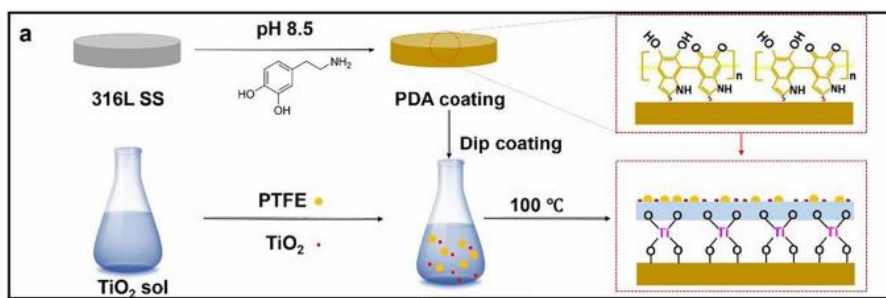
Provedeno je istraživanje kako  $\text{TiO}_2$  zajedno sa politetrafluoretilenom (PTFE) može smanjiti korozijski učinak na nehrđajućem čeliku. Naime, titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) predstavlja vrstu baktericida širokog spektra s izvrsnom biokompatibilnošću i otpornošću na koroziju. Aktivacija čestica  $\text{TiO}_2$  s odgovarajućom UV svjetlošću stvara elektrone i šupljine koji reagiraju s adsorbiranom vodom i molekulom kisika pri čemu dolazi do stvaranja reaktivnih vrsta kisika, koje ubijaju ili inhibiraju rast bakterija prodiranjem u njihove stanične stijenke. Kombinacija  $\text{TiO}_2$  i PTFE u premazima rezultira dodatnom otpornošću na koroziju. [17]

Nanokompozitni premaz  $\text{TiO}_2$ -PTFE dobiva se pomoću sol gel tehnike te pokazuje antibakterijska i antikorozivna svojstva na podlozi od nehrđajućeg čelika. Podslaj polidopamina (PDA) se prvo nanosi na nehrđajući čelik radi poboljšanja adhezije i reaktivnosti, a kasnije se na njega jednoliko nanosi  $\text{TiO}_2$ -PTFE. PTFE i  $\text{TiO}_2$  imaju značajan utjecaj na površinsku energiju premaza  $\text{TiO}_2$ -PTFE. Proces sinteze  $\text{TiO}_2$ -PTFE antikorozivnih premaza prikazan je na slici 11. [17]

Zajednički učinak između  $\text{TiO}_2$  i PTFE, pokazao je poboljšanu otpornost na koroziju u usporedbi s jedinstvenim  $\text{TiO}_2$  premazom ili PTFE premazom. Antikorozivna svojstva procijenjena su pomoću elektrokemijskih metoda. Raspodjela  $\text{TiO}_2$  i PTFE premaza praćena je pomoću energetski disperzivne rendgenske spektroskopije. Antikorozivna svojstva uzoraka ispitivana su elektrokemijski in vitro pomoću CorrTest elektrokemijske radne jedinice s tri elektrode: radnom elektrodom, platinastom protuelektrodom i referentnom elektrodom zasićenog kalomela (SCE). Sva mjerenja izvedena su u Hankovoj otopini. [17]

Hankova otopina je slana otopina koja se često koristi u svrhu poticanja rasta mnogih vrsta stanica. Ova otopina je netoksična, biokompatibilna sa stanicama periodontnog ligamenta te ima uravnotežen pH koji iznosi 7.2. Prije Tafelove polarizacije, uzorci su uronjeni u Hankovu otopinu tijekom 1 sata kako bi postigli uravnotežene potencijale otvorenog kruga (OCP). U tipičnom sol-gelu  $\text{TiO}_2$  postupku prevlačenja, za stvaranje anatasa  $\text{TiO}_2$  obično je potrebno kalciniranje na preko  $400^\circ\text{C}$ , ali ta je temperatura viša od temperature tališta PTFE. Stoga je

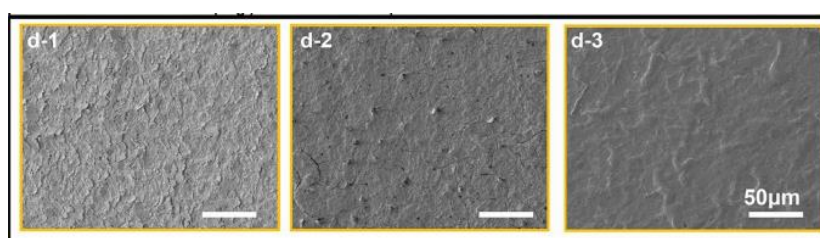
za sintezu prevlaka s fotokatalitičkim djelovanjem, u nanočestice anatasa ugrađen sol i premazi TiO<sub>2</sub>-PTFE termički su obrađeni na 100 ° C. [17,18]



**Slika 11.** Proces sinteze TiO<sub>2</sub>-PTFE antikoroziivnih premaza [17]

Difrakcijski uzorak čiste TiO<sub>2</sub> otopine nije pokazivao jasne vrhove koji ukazuju da prevlaka nema ugrađen anatas TiO<sub>2</sub>. Dok su difrakcijski uzorci premaza TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-PTFE pokazali jasne vrhove koji odgovaraju anatasu TiO<sub>2</sub>, što potvrđuje njegovu prisutnost u prevlakama. [17]

Morfologija površina presvučenih TiO<sub>2</sub>-PTFE prevlakama je istražena pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM-a). Izgled prevlaka prikazan je na slici 12. Pokazalo se da premazi na golim čeličnim podlogama imaju pukotine koje su rezultat skupljanja tijekom termalnog postupka. Dok je nakon premazivanja PDA podslojem, ujednačenost premaza značajno poboljšana. Razlog tomu je poboljšana hidrofilnost površine podloge koja pojačava tendenciju filma da se odupre puknuću i da smanjuje brzinu širenja pukotine. [17]



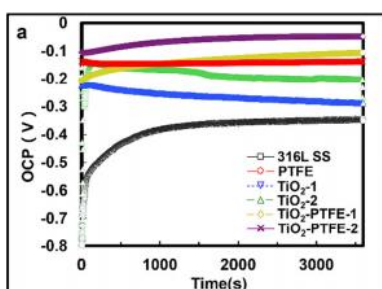
**Slika 12.** SEM slike tipičnih TiO<sub>2</sub>-PTFE nanokompozitnih prevlaka na netretiranim 316L SS, polirane površine s premazom i PDA [17]

Hidrofilnost površine podloge karakterizirano je mjerenjem kuta kontakta s vodom. Nakon poliranja i PDA premaza, vrijednosti kuta smanjile su se sa  $68,8 \pm 0,4^\circ$  (netretirani 316L SS) do  $44,5 \pm 1,6^\circ$ . Glavni sastojci  $\text{TiO}_2$ -PTFE premaza su C, O, F, Ti, Cr i Fe. Fe i Cr dolaze iz 316L SS podloge. EDX tehnikom utvrđena je ravnomjerna raspodjela čestica  $\text{TiO}_2$  i PTFE u cijelom premazu. XPS rezultati tipičnog  $\text{TiO}_2$ -PTFE premaza i spektar jasno su pokazali skupine C-C, C-F,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  u PTFE-u, kojima se potvrđuje da su čestice PTFE uspješno ugrađene u premaze. [17]

Mikroskopijom atomske sile (AFM) primijenjenom na  $\text{TiO}_2$ , PTFE i  $\text{TiO}_2$ -PTFE premaze određene su vrijednosti hrapavosti površine za PTFE premaze ( $141,3 \pm 6,9$  nm), one su bile više od  $\text{TiO}_2$  ( $79,4 \pm 9,0$  nm) i  $\text{TiO}_2$ -PTFE ( $129,8 \pm 7,7$  nm) premaza što se pripisuje velikim dimenzijama čestice PTFE. [17]

Utvrđeno je da koncentracije čestica  $\text{TiO}_2$  i PTFE u premazu značajno utječu na vrijednosti kuta moćenja površine i površinsku energiju premaza. Premazi s koncentracijom PTFE od 2,0 g / L u kadi značajno su povećali vrijednost kontaktnog kuta i smanjili komponente površinske energije ( $\gamma^{\text{LW}}$ ,  $\gamma^-$  i  $\gamma^{\text{TOT}}$ ) zbog svojih hidrofobnih i niskoenergetskih značajki. Nasuprot tome, povećanje koncentracije  $\text{TiO}_2$  u kupki za oblaganje pokazalo je suprotan učinak. Prethodne studije su pokazale da se kut kontakta s vodom na  $\text{TiO}_2$ - obložene površine znatno smanjio nakon UV zračenja zato što ta elektromagnetska pobuda dovodi do stvaranja parova elektronskih rupa koji se nakupljaju na površini  $\text{TiO}_2$ . [17]

Otpornost premaza na koroziju se može utvrditi mjerenjem potencijala otvorenog kruga. Kao što je prikazano na slici 13, nakon premazivanja uzoraka sve vrijednosti potencijala otvorenog kruga (OCP) pomaknute su pozitivno. Pomak vrijednosti OCP-a u pozitivnom smjeru sugerira nastanak pasivnog filma koji djeluje kao prepreka za otapanje metala i smanjuje brzinu korozije. Premaz  $\text{TiO}_2$ -PTFE-2 ima najvišu vrijednost OCP što ukazuje na najbolju termodinamičku stabilnost. [17]



**Slika 13.** a) Krivulje potencijala otvorenog kruga u Hankovoj otopini [17]



## **5. Antikorozivni nano premazi za zrakoplovne legure**

Korozija razgrađuje površinu aluminijskih legura koje se koriste u zrakoplovstvu. Kako bi se smanjila njezina brzina, legure se štite zaštitnim premazima i pasiviraju. Nedavno su se počele razvijati metode zaštite koje su povezane s nanotehnologijom. One uključuju površinsku obradu, nanokompozitne tankoslojne prevlake, slojevite premaze, sol-gel premaze i premaze od nano legura.[19]

U usporedbi sa konvencionalnim materijalima za premaze, premazi povezani s nanotehnologijom značajno povećavaju zaštitu od korozije aluminijskih legura. Većina obloga aviona izrađena je prvenstveno od aluminijskih legura, koje su lagane i vrlo su dobri vodiči električne energije te imaju veliku čvrstoću u usporedbi s drugim materijalima. Aluminijske legure, primarni metali koji se koriste u industriji, duguju svoju izvrsnu otpornost na koroziju oksidnom filmu (20–200 nm) koji je čvrsto vezan za njihovu površinu. Kad su te legure oštećene, oksidni film se može brzo regenerirati. Kao rezultat razgradnje metalnih površina, materijali mogu izgubiti mehanička, fizikalna, kemijska i fizikalno-kemijska svojstva. [19]

### **5.1. Zrakoplovne legure**

U legurama na bazi aluminijske, aluminij je najzastupljeniji metal u sustavu zajedno s legirajućim elementima kao što su bakar, cink, mangan, silicij i magnezij. Legure na bazi aluminijske se dijele na lijevane i kovane legure, te se one još dijele na toplinski otporne i neotporne kategorije. [19]

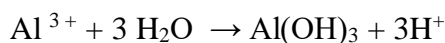
Više od 80% aluminijskih legura se proizvodi kovanjem, pri čemu nastaju valjani limovi i folije koje odlikuje velika čvrstoća. U zrakoplovima, helikopterima i svemirskim letjelicama koriste se sljedeće legure: 7075, 6061, 6063, 2024 i 5052. U zrakoplovnoj industriji najpoželjnija je aluminijska legura 7075, a nju čini 5,1–6,1% cinka, 2,1–2,9% magnezija, 1,2–2,0% bakra i manje od 0,5% silicija, željeza, mangana, titana, kroma i drugih metala u tragovima. [19]

Aluminijske legure koriste se u trupovima zrakoplova i drugim inženjerskim konstrukcijama i spojevima u kojima su poželjne male težine i velika otpornost na koroziju. Nehrđajući čelik, titan, nikal, bakar i njihove legure su glavne komponente zrakoplovnih legura koje se koriste za blokove motora. [19]

Pri visokoj vlazi i temperaturi te galvanskoj, jamičastoj i interkristalnoj koroziji, može doći do vodikove krhosti i selektivnog ispiranja. To se događa na površini aluminijske legure ako postoji dovoljna električna vodljivost između okoline i metalne površine. Galvanska korozija se javlja kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt u korozivnom elektrolitu. Tijekom proizvodnje zrakoplova, obično su legure aluminijske i magnezijске u kontaktu s nehrđajući čelikom ili ugljikom koji je otporan na koroziju. Tu dolazi do stvaranja galvanskog djelovanja koje ubrzava nastanak korozije na legurama aluminijske ili magnezijске. Zakovana područja su vrlo osjetljiva na galvansku koroziju, posebno ako su zakovice i legure od različitih materijala. [19]

Galvanska korozija se može spriječiti brojnim postupcima poput: prskanja zaštitne prevlake između različitih metala, uravnoteženja anodnih i katodnih područja, redukcije elektrolita i elektrolitskih kontakata, uklanjanja mikroorganizama i nakupljene prašine, mijenjanja mikrostrukture (smanjenje veličine zrna), tvorbom pasivnog oksidnog sloja, neutraliziranja pH vrijednosti otopine i smanjenja sadržaja vlage, temperature, UV svjetla i kisika. [19]

Jamičasta korozija je lokalizirana korozija kojom nastaju male šupljine ili jame na površini metala. Površinski slojevi oksida i drugi proizvodi korozije često prekrivaju površine jama i čine ih potpuno nevidljivima. Kada se jama počne stvarati anodnom reakcijom, dolazi do smanjenja pH unutar jame i to prema reakciji:



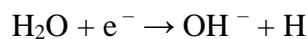
Tijekom reakcija redukcije, može se dogoditi lokalna alkalizacija oko katodnih čestica. Budući da slojevi oksida aluminijske obično nisu stabilni, aluminij se otapa oko katodnih čestica stvarajući tako alkalne jamice na površini. [19]

Interkristalna korozija je vrsta lokalizirane korozije, pri čemu dolazi do selektivnog otapanja kristala metala i stvaranja vidljivih graničnih crta. Kristali metala čine istaloženi i odvojeni dio metala, što ih čini fizički i kemijski različitima od preostalog dijela metala. Glavni metal obično ne napada korozija, ali ako dođe do njezinog stvaranja dubina korozije je često plitka. Aluminijske legure su vrlo bogate elementima koji su otporni na koroziju kao što su titan, krom, bakar i nikel. Ti se elementi za legiranje mogu iscrpljivati u granicama kristalnog zrna. [19]

Granica kristalnog zrna određuje se kao granica između dva područja iste faze, ali različite orijentacije kristala. Ona je područje diskontinuiteta ili nesređenosti, koje karakterizira povećana energija. Težnja za smanjenjem energije je “pokretačka sila”, koja nastoji smanjiti područje granice kristalnog zrna. [19]

Osiromašene zone na granicama kristalnog zrna su elektrokemijski aktivne, i ta se aktivnost temelji na sastavu legura i termo-mehaničkoj obradi. Te zone također mogu pokazivati lokalno galvansko spajanje, što rezultira galvanskom korozijom aluminijskih legura. Obično su legure na bazi aluminijske osjetljive na interkristalnu koroziju i s vremenom mogu biti njome oslabljene. Uvođenje atoma vodika u metale i legure može dovesti do smanjenja duktilnosti materijala, što rezultira lomovima pri naprezanju. U tom se procesu atomi vodika otapaju u metalima te dolazi do eksponencijalnog povećanja tvrdoće. [19]

Izvori vodika potječu iz: okoliša koji je zagađen vodikom, elektrolize, nusproizvoda od opće reakcije korozije i drugih katodnih reakcija. Atomski vodik se dobiva sljedećom reakcijom:



Površina metala na kojoj se nalaze atomi vodika predstavlja agresivno okruženje za legure aluminijske. Atomi vodika koji ulaze u metal uzrokuju nedostatke rešetke (npr. slobodna mjesta, dislokacije i granice kristalnog zrna) i izobličenja na aluminijskim legurama i čine ih izuzetno lomljivim. [19]

## 5.2. Pristupi povezani s nanotehnologijom

Premazi povezani s nanotehnologijom uključuju nanokonverzijske premaze, nanokeramičke premaze, sol-gel premaze, nanokompozitne premaze, termo barijerne premaze, i sloj-po-sloj (LBL) premaze. Ovi premazi imaju mnoge primjene u komercijalnim i vojnim zrakoplovima u svrhu poboljšavanja svojstava površine koja je otporna na koroziju. Konverzijski premazi uključuju (ali nisu ograničeni na) molibden, cirkonij, krom, aluminij, vanadij, slojeve bogate fosfatom, kalijem, cerijem, niklom i cinkom u svrhu povećanja polarizacijskog otpora površine. Oni na taj način smanjuju struju i potencijal brzine korozije. Novi istraživački programi usredotočili su se na molibden, cirkonij i fosfatne prevlake, budući da su ekološki prihvatljiviji za zrakoplovnu industriju. [19]

### **5.2.1. Sol-gel premazi**

Sol - gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol-) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Tijekom ovog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti. Postupak također osigurava mnoge mogućnosti za industrijsku primjenu kao jedna od metoda za formiranje tankih filmova na različitim materijalima podloge. [19]

Perkusori za sintezu koloidnih solova sastoje se od organometalnih spojeva koji su okruženi reaktivnim funkcionalnim skupinama. Metalni alkoksidi, poput alkoksisilana (tetrametoksisilan i tetraetoksisilan), aluminata, titanata, cirkonata i borata se najviše koriste u sol-gel postupku. Sol-gelovi mogu biti u obliku filmova, čestica, vlakana i aerogelova. [19]

Proizvodi dobiveni sol-gel postupkom se primjenjuju u zrakoplovnoj industriji. Razlog tomu je velika čvrstoća, gustoća i kemijska inertnost. Jedna od najvećih primjena u zrakoplovstvu je tankoslojna prevlaka na raznim legirnim površinama koja se može proizvesti prevlačenjem, nanošenjem raspršivanjem, lijevanjem u valjku, elektroforezom i potapanjem. Sol-gel premazi se koriste kako bi zamijenili otrovne konverzijske preamze kroma na aluminijskim legurama. Općenito, obrada površine sol-gel postupkom poboljšava otpornost prema koroziji i to zbog formiranja oksidnog sloja na površini legure. Taj zaštitni film djeluje kao prepreka difuziji kisika u površinu metala. [19]

### **5.2.2 Polimerni nanokompozitni premazi**

Nanokompozitni premazi nastaju miješanjem dvaju ili više različitih materijala kako bi se poboljšala fizikalna, kemijska i fizikalno-kemijska svojstva novih materijala. Svojstva nanokompozitnih premaza ovise o: pojedinačnim komponentama, disperziji, morfologiji i tehnikama obrade. Takvi premazi se primjenjuju u: zrakoplovnoj industriji, elektronici, biomedicinskim implantatima, automobilskoj i brodskoj industriji, sensorima, baterijama i biokeramici. [19]

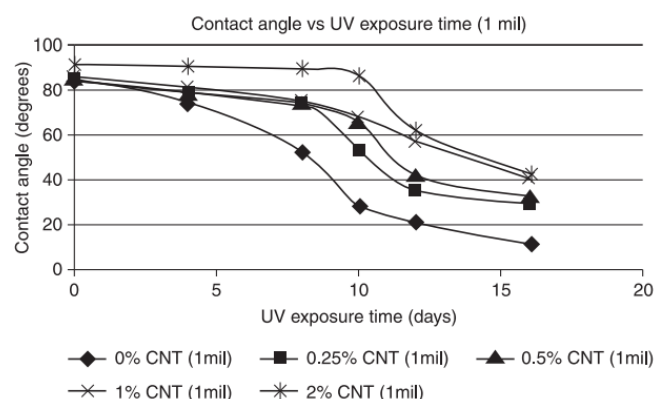
Kontaktni kut je ravnotežni kut gdje je faza tekućina-para u kontaktu s čvrstom površinom. Ilustrira se malom kapljicom tekućine koja se nalazi na sloju na vodoravnoj čvrstoj površini. Ona može identificirati površinsku hidrofobnost (tendencija odbijanja vode) i površinsku hidrofilnost (jak afinitet za vodu) materijala. Pri nižim vrijednostima kontaktnog kuta premazi mogu apsorbirati više molekula vode i povećati koroziju i stupanj razgradnje

materijala. Metoda kontaktnog kuta često se koristi za karakterizaciju površinskih svojstva nanokompozitnih materijala. [19]

U proizvodnji nanokompozita, polimeri i nanočestice se sintetiziraju pomoću otopine, interakcijom taline i / ili in situ polimerizacijom. Najnovije istraživanje vezano za zaštitu od korozije provedeno je na zaštiti slitine aluminijskog korištenjem ugljične nanocijevi (CNT) i nanokompozitnog premaza na bazi grafena. Nanokompozitni premazi pripremljeni su raspršivanjem višeslojnih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) i trombocita grafena u epoksidni temeljni premaz. Inkluzijski spojevi su pomiješani sa reduktorom otapala i obrađeni ultrazvukom 30 minuta kako bi se osigurala dobra disperzija. [19]

Epoksidni temeljni premaz promućkan je na pneumatskom uređaju za miješanje boje i zatim prebačen na prijenosno kuhalo. Smjesa inkluzija / otapalo polako je dodavana na epoksidni temeljni premaz i rezultirajuća otopina miješala se na prijenosnom kuhalu 24 sata na sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata smjesi se dodalo sredstvo za očvršćavanje i miješalo se 15 minuta kako bi se dobio neosušeni nanokompozitni premaz. Mješavine su napravljene sa različiti udjelima MWCNT-a ili grafena (0,25%, 0,5%, 1% i 2%) dok su ispitni uzorci obojeni u različitim debljinama. SEM-om je pokazano da su MWCNT-ovi dobro raspršeni u epoksidnom premazu. [19]

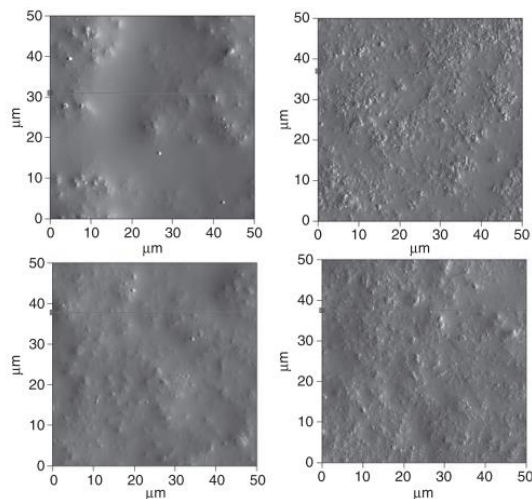
Nanokompozitni premazi na podlogama od legure aluminijskog bili su izloženi i UV komori u različitim uvjetima ispitivanja. Na slici 14 su prikazane vrijednosti kontaktnog kuta premaza debljine 1-milimetar na aluminijskim podlogama s raznim udjelima CNT pod različitim vremenima izloženosti UV zračenju. [19]



**Slika 14.** Promjena vrijednosti kontaktnog kuta s vremenom izlaganja UV zračenju za premaze debljine 1 milimetar pri različitim postocima MWCNT [19]

Kao što se može vidjeti, za 0 dana izlaganja UV zračenju, prosječne vrijednosti kontaktnog kuta od 0%, 0,25%, 0,5%, 1% i 2% CNT nanokompozitnih premaza su bile između 84 ° i 91 °. Međutim, nakon 16 dana izlaganja UV zrakama, vrijednosti kontaktnog kuta su se postupno smanjivale na 11 °, 30 °, 33 °, 40 ° i 43 °. Podaci također ukazuju da su se dodavanjem ugljičnih nanocijevi poboljšala površinska hidrofobna svojstva premaza. Naime, ugljične nanocijevi su povećale otpornost premaza na UV svjetlost. [19]

Kako bi se odredile razine razgradnje premaza na nanoskali, korištena je tehnika mikroskopije atomske sile (AFM) na presvučenim uzorcima. Na slici 15 prikazane su AFM slike površine 1-milimetarskog nanokompozitnog premaza koji su bili izloženi UV-u 0 i 16 dana. Ove slike jasno dokazuju da se morfologija površine presvučenih uzoraka u potpunosti mijenja nakon izlaganja UV zračenju. Nakon 0 dana izlaganja UV-u, površina izgleda glatko i sjajno, pri čemu je postignut veći kontaktni kut, dok su se nakon 16 dana UV izlaganja glatkoća površine i sjaj smanjili ili potpuno nestali. Time je postignut niži kontaktni kut i nastala je hidrofilna površina. Naime, radikalizirani polimerni lanci pod UV svjetlom stupaju u interakciju s kisikom i hidroksilnom vrstom, što rezultira grubljim i hidrofilnim površinama. To je rezultat slabih zaštitnih premaza / boja na površini aluminijske legure. Na taj način se ubrzava proces starenja i nastajanje pukotina od umora, te smanjuje ukupna mehanička svojstva zrakoplova. [19]



**Slika 15.** AFM površinske slike prevlaka s ugljikovim nanocijevima prije (lijevo) i nakon 16 dana UV izloženosti (desno) [19]

Novi sustavi premaza s većim vrijednostima kontaktnog kuta i većom UV otpornosti omogućuju produženje vijeka trajanja zrakoplova. Poliuretanski gornji premazi povoljni su materijali za premaze. Karakterizira ih kemijska, toplinska, hidrolitička i oksidacijska stabilnost. Navedena svojstva mogu biti korisna za sprečavanje korozije legura zrakoplova. Iako su neki materijali za oblaganje (epoksidne i akrilne baze) jeftini i lako dostupni na tržištu, njihove mogućnosti zaštite su ograničene na uvjete okoliša. Iz tog razloga uretanske gornje prevlake su poželjne za zaštitu od korozije, ne samo početnih organskih slojeva (ili nanokompozitnih slojeva) ali i površine materijala. [19]

Fluorirani poliuretani razvijeni su kako bi smanjili propusnost filmova protiv korozivnih iona i molekula, vlage, temperature i UV zračenja. Taj međuslojni premaz i tehnike površinske obrade (kemijsko nagrizanje) značajno poboljšavaju prijanjanje zaštitnih slojeva i prema tome, povećavaju otpornost na koroziju. Nanokompozitne uretanske gornje prevlake također mogu biti raspršene na nanostrukturirane površine čime se povećava čvrstoća premaza koji se koriste u zrakoplovnoj industriji. [19]

### **5.2.3. Nanopremazi sloj-po-sloj**

Nanopremazi sloj-po-sloj (LBL) se mogu izraditi na staklu, metalima i legurama, keramici, polimerima i njihovim spojevima i to tehnikom potapanja kako bi zaštili površinu materijala od utjecaja okoliša. LBL nanopremazi se lako nanose na čiste površine. Na primjer, negativno nabijena podloga koji se umoči u otopinu koja sadrži kationske polielektrolite (npr. poli (dialildimetilamonijev klorid) -PDDA), koje privlači anionska površina, samostalno stvara jedan sloj molekula. [19]

Fizikalna, kemijska i fizikalno-kemijska svojstva ukazuju na to da je molekularni red takvih pojedinačnih dvosloja gotovo savršen, na približno isti način kao što se električni naboj na površini ravnomjerno raspoređuje po površini kako bi se smanjila ukupna energija sustava. Naknadno se anionski (npr. polistiren-119) i kationski monoslojevi dodaju u dvoslojne parove, naizmjenično potapanjem podloge u pozitivno i negativno nabijene otopine, kako bi se proizveo višeslojni nanostrukturirani premaz. LBL premaz predstavlja jednostavnu barijeru protiv korozije isto kao i konvencionalni organski premaz. [19]

Antikorozivno ponašanje LBL premaza temelji se na sljedećem mehanizmu:

- a) pH pufer formiran od polibaznog i polikiselinskog kompleksa suzbija promjene pH tijekom korozije
- b) premaz regenerira i eliminira nedostatke polimernog lanca u „nabrekloj“ mreži
- c) slojevi polielektrolita tvore nosač za inhibitor
- d) polielektrolitni sustav predstavlja barijeru između površine i okoline koja je otporna na koroziju

Iako su LBL filmovi izuzetno lagani i vrlo učinkoviti u zaštiti od korozije, podložni su vanjskim silama. Čim filmovi puknu, više ne štite površinu zrakoplova. Modificiranjem površina ili odabirom prikladnih polielektrolita, koji moraju biti superhidrofobni (kontaktni kut  $\theta > 150^\circ$ ) i superhidrofilni ( $\theta < 5^\circ$  u manje manje od 0,5 sek) može se stvoriti premaz. U prirodi postoji mnogo superhidrofobnih površina, kao što su sveti lotosov list, taro list i list trave. Superhidrofobnost ovih materijala uglavnom je povezana s hijerarhijskom hrapavošću, šupljinama, kanalima i hidrofobnom strukturom površine. Superhidrofobne površine mogu se koristiti za samočišćenje na površini aluminijske legure, čime se smanjuje stopa korozije. [19]

#### **5.2.4. Nanokeramičke prevlake**

Keramičke prevlake mogu dati oksidne slojeve visokih performansi na metalima i legurama kako bi se riješio problem korozije, trošenja, topline, izolacije i trenja. Debljina keramičkih filmova može se kretati od 50 nm do nekoliko mikrona, ovisno o primjeni i postupcima premazivanja. Keramičke prevlake imaju razne prednosti: povećavaju vijek trajanja dijelova, sprječavaju koroziju, smanjuju toplinu na visokotemperaturnim komponentama, smanjuju trenje, zaustavljaju toplinsku i kiselu koroziju i poboljšavaju izgled površina. Neki od njihovih nedostataka su: izuzetno su lomljivi i teško ih je popraviti; na pukotinama se lako stvara korozija; teže su od organskih prevlaka; a premaz uključuje dodatnu opremu, zalihe i radnu snagu. [19]

#### **5.2.5. Nanoprevlake s toplinskom barijerom**

Termičke pregradne prevlake (TBC) su visokotemperaturni sustavi za oblaganje metalne površine poput plinskih turbina, elektrana, transportnih vozila i dijelova zrakoplovnih motora koji rade na povišenim temperaturama. Ovi premazi služe za zaštitu dijelova koji su izloženi visokim temperaturama, istovremeno ograničavajući toplinsku izloženost strukturnih komponenti, čime se produžuje vijek trajanja dijelova i smanjuje oksidacija, vruća korozija i erozija te toplinski zamor. [19]



TBC se sastoji od dva sloja: presvlake od metalne veze (ili prevlake MCrAlY, gdje je M = Co, Ni ili Co / Ni) i oksidno-keramičke prevlake. Prvi sloj se koristi zbog vezanja oksida na površinu materijala, dok se drugi sloj (Yttria-stabilizirani cirkonij) koristi za zaštitu površine materijala od vrućih okolišnih uvjeta. U usporedbi s konvencionalno korištenim TBC-ima, uporabom premaza toplinske barijere kao gornjeg sloja (ili međuslojnog sloja), korozija i otpornost na eroziju (velika tvrdoća površine i otpornost na habanje) površine materijala se može znatno poboljšati. Također je pronađeno da nanoporoznost nastala na premaznim materijalima može dovesti do povećane otpornosti korozije odvođenjem suvišne topline. [19]

## **6. Aktivne antimikrobne korozijske prevlake s kontroliranim oslobađanjem s Ag / SiO<sub>2</sub> jezgra-ljuska nanočesticama**

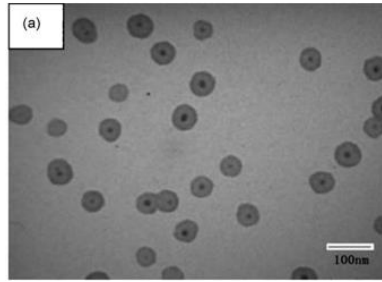
Mikrobiološka korozija odgovorna je za znatna oštećenja svih plovila u moru i to dovodi do ozbiljnih ekonomskih problema u pomorskim djelatnostima. Premazivanje je najprikladnija metoda za sprečavanje korozije čeličnih površina, spremnika, dna brodova. Bakar i njegovi oksidi uobičajeni su biocidi (sredstva za uništavanje živih bića) koji se koriste protiv obraštanja. Komercijalno dostupni premazi protiv obraštanja kao primarni biocid imaju bakar oksid (Cu<sub>2</sub>O) koji sadržava 20-76% bakra. [20]

Osim bakra, drugi metali poput cinka i srebra pokazuju protugljivična i antibakterijska svojstva koja su široko korištena u naprednim tehnologijama premazivanja. Poznato je da srebro ima snažne inhibitorne i baktericidne učinke kao i širok spektar antimikrobnih aktivnosti. Srebro ima izrazito nisku toksičnost u usporedbi s drugim ionima teških metala što ga čini ekološki prihvatljivijim dodatkom antimikrobnim premazima. [20]

Važna funkcija boja koje sadrže biocide ili inhibitore je postizanje optimalne brzine otpuštanja stvarne aktivne tvari u more. Ispiranje biocida ne smije biti previše brzo jer može doći do brzog iscrpljenja antivegetativnog djelovanja (antifouling). Provedeno je istraživanje u kojemu se uspoređivalo koji će premaz (Ag/SiO<sub>2</sub> ili Cu<sub>2</sub>O) pokazati bolja svojstva i bolje zaštititi uzorak od korozije. [20]

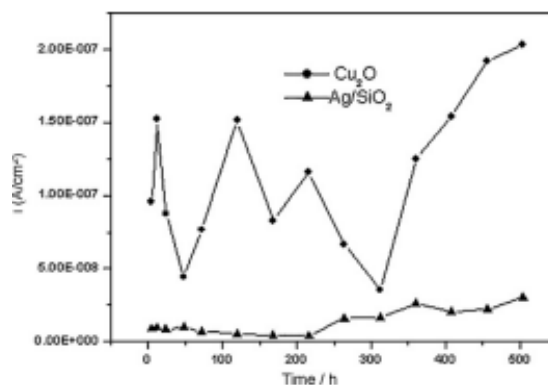
Ag / SiO<sub>2</sub> jezgra – ljuska nanočestice koriste se: kao aktivni sastojci antimikrobnih boja koji mogu kontrolirati oslobađanje inkapsuliranog Ag kroz poroznu silika ljusku i pojačavaju dugotrajnu antimikrobnu zaštitu te kao potencijalni inhibitori za antimikrobne korozijske prevlake. Nanočestice Ag / SiO<sub>2</sub> dobro su raspršive u otapalima i lako se ugrađuju u akrilni lak.

Slika 16 prikazuje morfologiju i svojstva kristala čestica Ag / SiO<sub>2</sub> gdje se vidi da su čestice jednolike veličine . [20]



**Slika 16.** Morfologija i svojstva kristala čestica Ag / SiO<sub>2</sub>: (a) TEM slika [20]

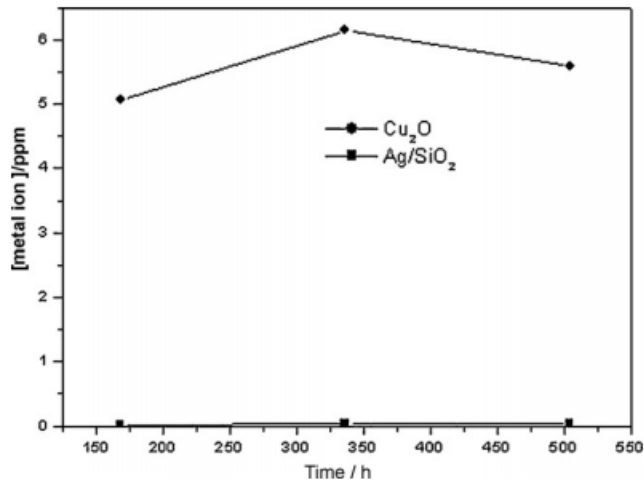
Glavna ideja uvođenja nanočestica Ag / SiO<sub>2</sub> u zaštitne premaze je u svrhu bolje zaštite od korozije. Analiza elektrokemijskog šuma je jedna od najintenzivnije korištene i najsnažnije tehnike za istraživanje zaštite od korozije zbog svoje nenametljive prirode, brzine prikupljanja podataka i jednostavnosti tumačenja. Strujni šumovi premaza Cu<sub>2</sub>O i Ag / SiO<sub>2</sub> koji pokazuju korozijsku aktivnost podloge prikazani su na slici 17. [20]



**Slika 17.** Ovisnost strujne buke o vremenu potapanja premaza u morskoj vodi [20]

Kada je napon konstantan, manji strujni šum znači manju aktivnost korozije. Vidljivo je da je tijekom razdoblja potapanja vrijednost šuma premaza Cu<sub>2</sub>O uvijek veća od šuma premaza Ag / SiO<sub>2</sub>. Pri kraju perioda uranjanja, Cu<sub>2</sub>O premaz pokazuje drastičan porast intenziteta šuma. Za premaz Ag / SiO<sub>2</sub>, tijekom razdoblja potapanja, vrijednost strujnog šuma polako se povećavala bez ikakvih kolebanja i zadržavala na gotovo stabiliziranoj vrijednosti. [20]

Ovi rezultati ukazuju da je reakcija korozije slabija na uzorcima obloženima premazom Ag / SiO<sub>2</sub>. Reakcija korozije bila je učinkovito inhibirana dodatkom nanočestica Ag / SiO<sub>2</sub> u akrilni lak. Veća zaštita u slučaju premaza Ag / SiO<sub>2</sub> može se objasniti ne samo antibakterijskim svojstvima Ag nego također i važnošću silikonske ljuske. Ag je učinkovit inhibitor za mikrobiološku koroziju. [20]



**Slika 18.** Količina srebra i bakra oslobođenih iz akrilne smole [20]

Induktivno povezana plazmooptička emisijska spektrometrija je korištena za procjenu ispiranja Ag iona i Cu iona iz premaza. Slika 18 prikazuje koliko se bakra i srebra oslobodilo iz akrilne smole. Iz navedene slike vidimo da se Ag u manjoj količini otpušta iz akrilne smole za razliku od Cu. Jezgre srebra polako oslobađaju ione srebra kroz vanjsku poroznu strukturu silikatne ljuske, te se ispiranje srebra može učinkovitije kontrolirati. Tako bi mala količina Ag / SiO<sub>2</sub> mogla dati izvrsne antimikrobne učinke korozije. Kod bakra zbog velike količine Cu<sub>2</sub>O, dolazi do većeg ispiranja bakrovih iona. [20]

## 7. Zaključak:

Masovna primjena nanočestica u zaštitnim premazima tek je na svome početku. Premazi s nanočesticama imaju razne prednosti: sprječavaju koroziju, smanjuju toplinu na visokotemperaturnim komponentama, smanjuju trenje, poboljšavaju izgled površina, a neki od njih imaju mogućnost pružanja informacija o samoj debljini premaza i njihovim nedostacima. Nedostaci premaza s nanočesticama su da su neke vrste nanopremaza izuzetno lomljive i teško ih je popraviti, teži su od organskih prevlaka te primjena premaza može uključivati dodatnu opremu, zalihe i radnu snagu. Također zbog svoje cijene svi nanopremazi nisu pristupačni. Još se istražuju koji spojevi daju najbolja svojstva i pružaju najbolju zaštitu od korozije a ne zahtjevaju velike troškove.

Višenamjenski sustavi premaza imaju široku primjenu u brojnim industrijama a jedna od njih je i zrakoplovna. Oni služe za zaštitu od korozije te smanjuju mehanička oštećenja aluminijskih legura. Ti premazi postižu optimalno prijanjanje koristeći ekološki prihvatljive materijale, detektiraju promjenu boja i poboljšavaju otpornost naspram zamora legura zrakoplova. Napredak nanotehnologije će učiniti legure zrakoplova učinkovitijima, ekonomičnijima i sigurnijima te će produžiti vijek trajanja zrakoplova.

U istraživanjima vezanim za metalne implantate, dokazano je da PTFE prevlake s nanočesticama  $\text{TiO}_2$  imaju izvrsnu otpornost na koroziju u Hankovoj otopini i pokazuju poboljšanu biokompatibilnost u usporedbi s nehrđajućim čelikom. Rezultati su pokazali da je kombinacija  $\text{TiO}_2$  i PTFE u premazima rezultirala boljom otpornošću na koroziju u odnosu na čiste  $\text{TiO}_2$  ili PTFE premaze.

Rezultati istraživanja vezanih uz protuobraštajne i antimikrobne premaze pokazuju da bolju otpornost na koroziju pokazuje premaz s nanočesticama  $\text{Ag/SiO}_2$  u odnosu na  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Velika aktivna površina i struktura ljuske jezgre  $\text{Ag / SiO}_2$  nanočestice omogućuju bolju kontrolu ispiranja. Taj materijal ima potencijalnu široku primjenu za razvoj antibakterijskih premaza, kao i za dugotrajnu zaštitu od korozije i ekološke premaze u pomorskoj industriji.

Navedena istraživanja pokazala su da i  $\text{TiO}_2$ -PTFE i  $\text{Ag/SiO}_2$  prevlake imaju jako dobre predispozicije za buduću praktičnu primjenu .

## 8. Popis simbola:

UV – ultraljubičasto zračenje

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – željezov (III) oksid

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - željezov(II, III) oksid

FeO - željezov(II) oksid

Fe - željezo

TiO<sub>2</sub> – titanijev dioksid

PTFE - politetrafluoretilen

TiO<sub>2</sub>-PTFE – Titanijev dioksid-politetrafluoretilen

PDA – polidopamin

Ti – titanij

OCP – potencijal otvorenog kruga

SCE – zasićena kalomel elektroda

SEM - skenirajući elektronski mikroskop

316 LSS – nehrđajući čelik

C – ugljik

O – kisik

F – fluor

Cr – krom

EDX - Energetski disperzivna rentgenska spektroskopija

XPS - Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

AFM - Mikroskopija atomske sile

Al<sup>3+</sup> - aluminijevi ioni

H<sub>2</sub>O – voda

$\text{Al(OH)}_3$  – aluminijev hidoroksid

$\text{H}^+$  - vodkivi ioni

HCl – klorovodik

LBL – sloj po sloj

CNT – ogljične nanocijevi

MWCNT – višeslojne ogljične nanocijevi

PDDA - poli (dialildimetilamonijev klorid) –PDDA

TBC - termičke pregradne prevlake

Co – kobalt

Ni – nikal

Ag/SiO<sub>2</sub> – srebro/ silicijev dioksid

Cu<sub>2</sub>O – bakrov (I) oksid

Ag – srebro

Cu – bakar

XRD - kristalografija X zraka

## 9.Literatura:

- [1] Syed Shabudeen P.S: Engineering Chemistry; poglavlje Protective coatings; str. 3.1.,2008.
- [2] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nanotehnologija> (dostupno: 20.6.2021)
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (dostupno: 20.6.2021)
- [4] <https://www.britannica.com/science/nanoparticle/Nanoparticle-applications-in-materials> (dostupno : 20.6.2021)
- [5] [https://www.ibs.re.kr/cop/bbs/BBSMSTR\\_00000000738/selectBoardArticle.do?nttlId=18295](https://www.ibs.re.kr/cop/bbs/BBSMSTR_00000000738/selectBoardArticle.do?nttlId=18295) (dostupno: 20.6.2021)
- [6] H. Otmačić Ćurković; Predavanje: Uvod u korozijsko inženjerstvo, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [7] Ivan Juraga; Vinko Šimunović; Ivan Stojanović i Vesna Alar: Mehanizmi zaštite od korozije; Autorizirana predavanja; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje; str. 4. i 10.
- [8] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija> (dostupno:20.6.2021)
- [9] S. Martinez; Predavanje: TU3 – Protection against corrosion by coatings; Bureau Veritas
- [10] <https://docplayer.gr/44580255-Izbor-materijala-3-3-izbor-materijala-s-obzirom-na-otpornost-koroziji.html> (dostupno: 20.6.2021)
- [11] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrokemijska\\_korozija](https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrokemijska_korozija) (dostupno:20.6.2021)
- [12] Jana Markova i Karel Jung:Reliability Assessment of Quick Closing Valves in Hydroelectric Power Plant; str.122; December 2016
- [13] Horvat M., Samardžić I., Kondić V.: Napetosa korozija; str. 108; Veleučilište u Varaždinu, Varaždin i Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod
- [14] Matija Bašnec: Protupožarni premazi, Završni rad; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje. Zagreb, 2016.
- [15] M. Aliofkhaezai: Smart nanocoatings for corrosion detection and control; str. 1-3; Tarbiat Modares University , Iran 2014.
- [16] Helena Otmačić Ćurković i Katarina Marušić: Interna skripta za vježbe: Korozija i okoliš;str. 6 – 10; 2012
- [17] Shuai Zhanga , Xinjin Liangb , Geoffrey Michael Gaddb , Qi Zhaoa: Advanced titanium dioxide-polytetrafluorethylene (TiO<sub>2</sub>-PTFE) nanocomposite coatings on stainless steel surfaces with antibacterial and anti-corrosion properties; 2019
- [18] Ana Miškić: Avulzija zuba, Diplomski rad; str. 22; Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet; 2015.
- [19] R. Asmatulu: Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys; Wichita State University, USA;2012.
- [20] Yuan Le Pengtao Hou, Jiexin Wang, Jian-Feng Chen: Controlled release active antimicrobial corrosion coatings with Ag/SiO<sub>2</sub> core–shell nanoparticles;2010.

## 10. Životopis:

████████████████████ Pohađala sam Osnovnu školu „Dore Pejačević“ i Srednju školu „Isidora Kršnjavog“ u Našicama. Maturirala sam 2016. godine. Iste godine upisala sam preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Članica sam Studentske sekcije HDKI-ja te sudjelujem u različitim projektima. Naša sekcija dobila je Rektorovu nagradu za društveno koristan rad za projekt „Boje inženjerstva“. Aktivno se služim engleskim jezikom u govoru i pismu.