

Razvoj funkcionalnog vodorazrijedivog premaza za zaštitu od korozije primjenom novih vrsta disperzanata i emulzija voska

Šoić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:969232>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Šoić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Šoić

**Razvoj funkcionalnog vodorazrjedivog premaza za zaštitu od
korozije primjenom novih vrsta disperzanata i emulzija voska**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Sanja Martinez, prof. dr. sc.

Marijana Kraljić Roković, doc. dr. sc.

Šime Ukić, doc. dr. sc.

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je razvoj vodene disperzije s nanočesticama TiO_2 , koja uz dodatak različitih aditiva, može služiti kao funkcionalni premaz protiv korozije nehrđajućeg čelika. Na putu razvoja takvog funkcionalnog premaza stoje razni izazovi poput: izbjegavanja aglomeracije nanočestica, postizanja jednolikog sloja na površini metala i potiskivanja osjetljivosti površine ispitivanog nehrđajućeg čelika na lokaliziranu koroziju.

Disperzijama su dodavani komercijalni disperzant ili NaNO_3 čija je uloga bila sprječavanje aglomeracije čestica i komercijalni vosak koji mijenja viskoznost disperzije, a time i njezina svojstva pri nanošenju. Dobivene otopine okarakterizirane su apsorpcijskom spektrometrijom pri $\lambda = 430 \text{ nm}$ i mjerenjem pH, dok se funkcionalnost premaza ispitivala elektrokemijskim mjerenjima. Nakon ispitivanja, površina metala se pregledavala pod svjetlosnim i elektronskim mikroskopom.

Ispitivano je nanošenje uranjanjem sa sušenjem premazane plohe u okomitom i vodoravnom položaju, te nanošenje kapanjem i sušenjem u vodoravnom položaju.

Najboljom su se pokazale vodene otopine nitratne kiseline pH 2 s 1 g l^{-1} TiO_2 nanočestica bez i sa dodatkom komercijalnog disperzanta nanese kapanjem koje su, osim stabilnosti, pokazale umanjenu struju u pasivnom području, povišen potencijal jamičaste korozije, prošireno pasivno područje te izraženi efekt fotogenerirane katodne zaštite pod UV osvjetljenjem.

Ključne riječi: TiO_2 nanočestice, premazi, korozija, djelotvornost

SUMMARY

Purpose of this paper was development of water dispersion with TiO₂ nanoparticles, which, when supplied with different additives, can serve as a functional coating against stainless steel corrosion. There are multiple challenges and obstacles in developing that kind of functional coating like: avoiding nanoparticle agglomeration, achieving uniform layer on metal surface and suppressing surface sensitivity of subjected stainless steel on localized corrosion.

Commercial dispersant was added to dispersions, or NaNO₃, whose purpose was to prevent particle agglomeration and commercial wax which changes viscosity of dispersion, with that its properties during application. Prepared solutions are characterized with absorption spectrometry on $\lambda = 430$ nm and measuring pH, while coating functionality was tested using electrochemical measurements. After testing, metal surface was observed through light and electron microscope.

Application by dip-coating with drying of coated surface in vertical and horizontal position was tested, so as dripping and drying in horizontal position.

Water solutions of nitrate acid pH 2 with 1 gL⁻¹ TiO₂ nanoparticles with and without commercial dispersant applied by dripping have shown best results. Other than stability, reduced current in passive area, enhanced potential of pitting corrosion, enlarged passive area and conspicuous effect of photogenerated cathodic protection under UV lighting was observed.

Keywords: TiO₂ nanoparticles, coating, corrosion, effectiveness

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Fizikalno - kemijske značajke TiO_2	2
2.2. Sastav i priprema premaza.....	5
2.3. Nedostaci premaza s nanočesticama.....	7
2.4. Jamičasta korozija nehrđajućeg čelika.....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Priprema disperzija	11
3.2. UV-VIS spektroskopija i mjerenje pH disperzija.....	12
3.3. Priprema elektroda za elektrokemijska mjerenja	13
3.4. Elektrokemijska mjerenja	14
3.5. Pregled uzoraka svjetlosnim mikroskopom	14
3.6. Pregled uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom	14
4. REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1. Rezultati pH mjerenja.....	15
4.2. Rezultati mjerenja apsorbancije	15
4.3. Rezultati elektrokemijskih mjerenja.....	18
4.4. Slike uzoraka pod svjetlosnim mikroskopom	25
4.5. Rezultati SEM analize	28
5. ZAKLJUČAK.....	31
6. LITERATURA.....	32
ŽIVOTOPIS	36

1. UVOD

Obrada i priprema površina metala poznata je dugi niz godina i korištena od antičkih vremena, uvijek s ciljem poboljšanja specifičnih svojstava materijala koji reagira u interakciji sa okolišem [1]. Koncept funkcionalnog premaza uživao je vrlo dugačku evoluciju i danas su dostupni različiti pravci sa svrhom površinske funkcionalizacije. Podrijetlo funkcionalnih premaza ugrađeno je u baštinu čovječanstva i poznati primjeri su zaštita prvih metalnih alata i predmeta (željezo, mjed, srebro) pomoću životinjskih masti, pčelinjeg voska, želatina i raznih biljnih ulja i glina. Neke od drevnih modifikacija površina, nakon odgovarajućih izmjena, koriste se i danas zbog svojih izvanrednih svojstava. Međutim, napredak u površinskom inženjerstvu, nanotehnologiji i nanomaterijalima omogućuje manipulaciju materijalom do molekulskih veličina, utirući put za nove "Hi-Tech" funkcionalne materijale. U današnje vrijeme, funkcionalni premazi imaju mnoge primjene koje su dio svakodnevnog života. Prisutni su svuda - od namještaja, automobila, laptopa, mobilnih uređaja i solarnih ploča do naprednijih primjena kao što su medicinski uređaji i ortopedski implantati, nevidljive boje, radari ili sateliti.

Premazi stvoreni za zaštitu od korozije metalnih podloga od najveće su važnosti da se osigura pouzdanost i dugoročni učinak premazanih dijelova, kao i vrijednost takvih materijala [1]. Pored barijernog učinka, premaz može imati i sposobnost usporavanja procesa korozije u slučaju da dođe do proboja barijere. Upravo zbog toga, premazima se dodaju antikorozivni pigmenti ili inhibitori korozije koji štite osnovni metal. Debljina premaza i broj slojeva ovisi o konačnoj primjeni šticećenog materijala i može varirati od nekoliko do par stotina mikrometara. Općenito, svaki sloj je namijenjen za određene funkcije koje uključuju adheziju na goli metal ili adheziju između slojeva, inhibiciju korozije, hidrofobnost, sprječavanje prljanja površine i otpornost na trošenje.

Premazi koji sadržavaju krom već se desetljećima uspješno koriste za zaštitu željeza od korozije, no zbog visoke toksičnosti kroma (IV) mnoge su zemlje ograničile njegovu upotrebu te se javila potreba za nalaženjem jednako djelotvornih, a manje toksičnih materijala [2]. Jedan od smjerova istraživanja je dodatak nanomaterijala premazima čime se poboljšavaju svojstva konvencionalnih premaza i stvaraju novi, multifunkcionalni premazi [3] .

Kao jedna od najučinkovitijih metoda zaštite od korozije, pokazala se upotreba premaza sa zaštitnim keramičkim spojevima kao što su prijelazni metalni oksidi, nitridi, karbidi ili silicidi. Među tim premazima, funkcionalni premaz pripremljen sol-gel postupkom s nanočesticama TiO_2 , često je istraživana za zaštitu nehrđajućeg čelika od korozije [2].

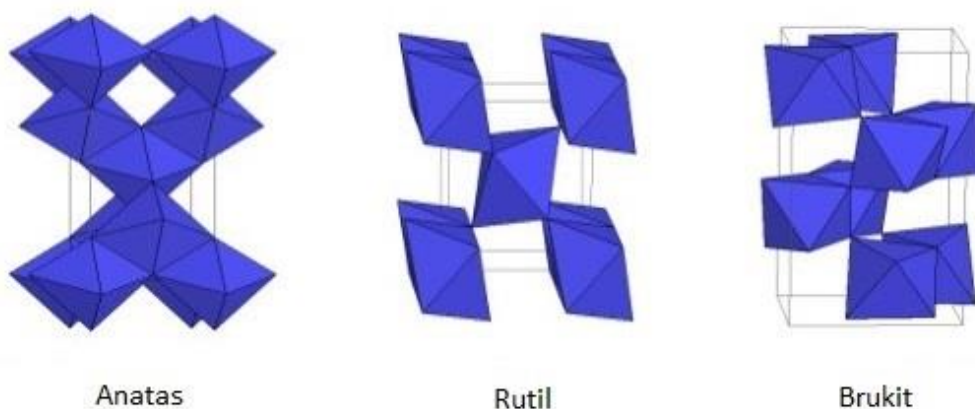
U ovom radu istraživana je mogućnost primjene disperzija s TiO_2 nanočesticama kao funkcionalnih premaza za zaštitu od korozije, čiji primarni učinak nije barijerni, već se zasniva na efektu fotogenerirane katodne zaštite.

2. OPĆI DIO

2.1. Fizikalno - kemijske značajke TiO_2

TiO_2 ima široku primjenu kao fotokatalizator, biomaterijal za solarne ćelije i memorijske uređaje zahvaljujući svojim optičkim i električnim svojstvima, visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti, kemijskoj stabilnosti i netoksičnosti, antibakterijskim svojstvima i zaštiti od UV zračenja. Kada se čestice TiO_2 reduciraju na nanometarsku skalu, fotokatalitička aktivnost raste kao rezultat proširenja energetske barijere kvantne točke i zbog poboljšanja efektivne površine [4, 5].

Titan dioksid smatra se gotovo idealnim poluvodičem za fotokatalizu zbog svoje visoke stabilnosti, niske cijene i sigurnosti za čovjeka i njegovu okolinu. TiO_2 pripada porodici prijelaznih metalnih oksida. Postoje četiri poznata polimorfa TiO_2 - anatas, brukit, rutil i $\text{TiO}_2(\text{B})$ [6], a u prirodi se nalazi u prve tri modifikacije prikazane na slici 1 [7]. Zbog svojih svojstava, u industriji premaza najzastupljeniji su anatas i rutil. Prvi ima tetragonalnu strukturu i pokazuje veću stabilnost pri 0 K nego rutil, iako su im razlike između energija male. Povećana fotoreaktivnost anatasa događa se zbog blago povišenog Fermijevog nivoa, nižeg kapaciteta adsorpcije kisika i višeg stupnja hidroksilacije u anatas fazi. Rutil TiO_2 također ima tetragonalnu strukturu i sadrži šest atoma po jediničnoj ćeliji, te je stabilan pri većini temperatura i tlaku do 60 kbara. [6]

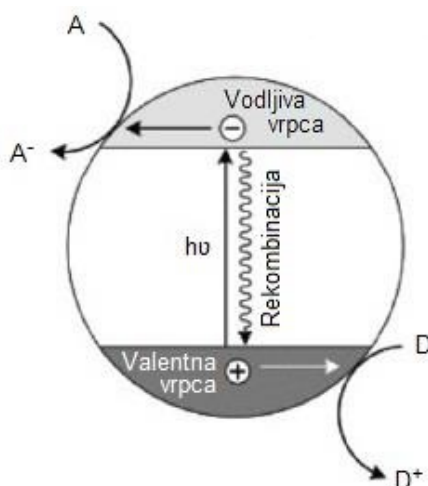


Slika 1. Strukture TiO_2 polimorfa [8].

TiO_2 je poluvodič sa energetsom barijerom između valentne i vodljive vrpce od 3.2 eV za anatas i 3.02 eV za rutil, što odgovara valnoj duljini apsorpcije svjetlosti < 385 nm za anatas i < 415 nm za rutil [6, 7]. Valentna vrpca TiO_2 sastavljena je od 2p orbitala kisika hibridiziranih sa 3d orbitalama titana, dok je vodljiva vrpca sastavljena samo od titanovih 3d orbitala. Kada se TiO_2 izloži UV svjetlosti, elektroni u valentnoj vrpici se pobuđuju i prelaze u vodljivu vrpcu ostavljajući za sobom šupljine (+), kao što je prikazano na slici 2. Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici tada su u čistom 3d stanju i zbog različitog pariteta smanjuje se mogućnost prijelaza elektrona u valentnu vrpcu, a samim time i mogućnost rekombinacije parova elektron/šupljina [6]. Elektron i istovremeno stvorena elektronska šupljina mogu putovati na površinu krutine gdje sudjeluju u redoks reakcijama [7].

Anatas polimorf TiO_2 se smatra aktivnom komponentom kod fotokatalize na temelju dinamike prijenosa naboja, kemijskih svojstava i fotokatalitičke razgradnje organskih spojeva. Wang i suradnici [6] istraživali su odnos između faze transformacije iz anatasu u rutil i fotokatalitičke aktivnosti praha anatasu nanometarske veličine čestica, te su otkrili da najveću fotokatalitičku aktivnost za razgradnju organske kiseline pod zračenjem vidljive svjetlosti ima TiO_2 kada se rutilna faza počinje pojavljivati. TiO_2 koji se sastoji od anatas i rutil faze ima poboljšani efekt apsorpiranja vidljive svjetlosti od bilo koje samostalne faze. Nakon što je rutilna faza formirana odvojeno, fotokatalitička aktivnost se počinje ubrzano smanjivati. Ohtani i suradnici [6] predlažu postizanje TiO_2 sa visokom fotokatalitičkom aktivnosti uz dva uvjeta – velikom površinom apsorpcije supstrata, te visokim stupnjem kristalizacije kako bi se reducirao stupanj rekombinacije svjetlosno pobuđenih parova elektron/šupljina. Mnoga istraživanja utvrdila su da je TiO_2 mnogo učinkovitiji kao fotokatalizator u

obliku nanočestica nego u obliku većih čestica. Kada dijametar čestica kristala padne ispod kritičnog radijusa od 10 nm, svaki nosač naboja ponaša se kvantno – mehanički, poput jednostavne samostalne čestice, što vodi do rasta energijske barijere i pomicanja rubova vrpca kako bi se dobio viši redoks potencijal [6]. TiO_2 je također široko poznat kao n-tip poluvodiča za fotokatalizu i hidrofobna tvar osjetljiva na UV zračenje.



Slika 2. Mehanizam TiO_2 apsorpcije svjetlosti [6].

Kada se nehrđajući čelik presvuče tankim slojem sol-gel premaza s TiO_2 nanočesticama i izloži UV svjetlosti, u premazu se pojavljuju parovi elektron/šupljina što čini osnovu svjetlošću izazvane ili tzv. fotogenerirane katodne zaštite. Fotogenerirani elektroni prelaze na metal pa potencijal metalne elektrode postaje negativniji od korozijskog potencijala. Titan se ne troši i ne reagira u reakciji jer anodna reakcija nije dekompozicija samog TiO_2 , već oksidacija vode i/ili organskog spoja adsorbiranog na površini. S druge strane, veliki problemi kod korištenja sol-gel premaza koji sadrži isključivo TiO_2 nanočestice očituju se u sljedećim pojavama:

- Kod najmanjeg defekta na premazu zaštitno djelovanje prestaje zbog velike osjetljivosti nehrđajućeg čelika na lokaliziranu koroziju
- Djelotvornost fotoelektrične konverzije na prirodnom svjetlu relativno je niska
- Rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina je brza
- Efekt svjetlošću izazvane katodne zaštite nestaje u uvjetima izloženosti mraku.

Kako bi se izbjegli ovi problemi, potrebno je modificirati TiO_2 premaze. Vrlo učinkoviti pokazali su se dodaci dušika, sumpora i klorida dodatkom koncentriranih disperzija HNO_3 , H_2SO_4 i HCl [2, 9].

TiO₂ se općenito proizvodi u obliku praha, kristala, tankih filmova, nanocjevčica i nanošipki. TiO₂ pripremljen kao disperzija u tekućoj fazi jedan je od najčešće korištenih u kemijskim sintezama [6].

2.2. Sastav i priprema premaza

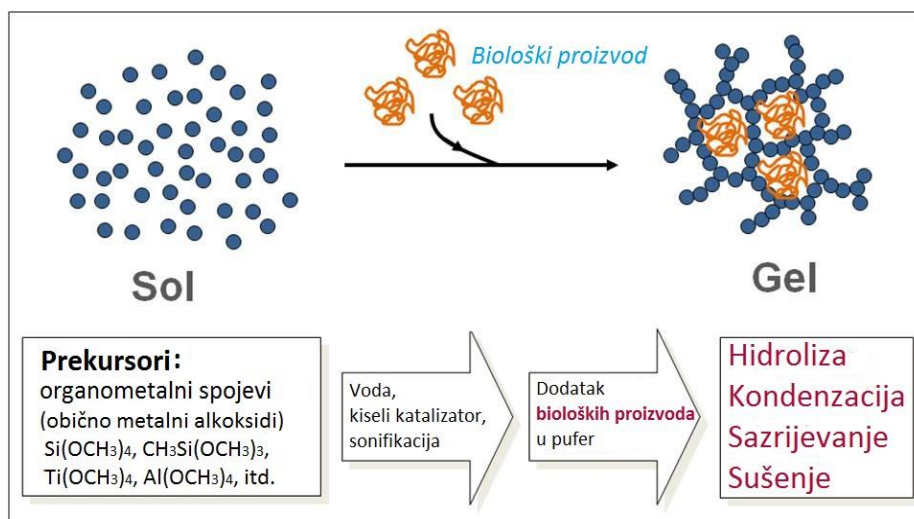
Sastav organskog premaza može biti jednostavan (jedna kemikalija), ili može biti kompleksna formulacija više materijala od koji svaki ima specifičnu funkciju. Općenito, formulacije imaju tri komponente koje trebaju biti stabilne i izvršavat svoju zadaću u suhom premazu. Te stabilne komponente su pigmenti, nosači i aditivi. Pigmenti obično služe za obojenje, no mogu imati i funkcionalnu ulogu. Nosači se nazivaju još i vezivima koja vežu čestice pigmenta međusobno ili za površinu. Naposljetku, aditivi su kemikalije koje mijenjaju svojstva premaza u tekućem ili krutom stanju. Organski premazi su u suštini pigmenti dispergirani u otopini vezivnog medija. Sredstvo za vezivanje ili smola odlučuje o osnovnim fizikalnim i kemijskim svojstvima premaza koja će biti modificirana prirodom i proporcijama prisutnog pigmenta [3].

Kako bi se poboljšala korozivna otpornost metala razvijane su razne tehnike površinske zaštite. Jedna od najučinkovitijih metoda je nanošenje zaštitnog keramičkog premaza na metalnu površinu, primjerice nitrida, karbida, silicida ili prijelaznih metalnih oksida. Takvi premazi u industriji se široko koriste i ne samo da imaju antikorozivni učinak, već posjeduju dobra toplinska i električna svojstva, te su otporniji na oksidaciju, eroziju i trošenje od metala u visoko temperaturnim okolinama [10, 11]. U literaturi se nalaze istraživanja zaštitnih premaza vrlo niske električne vodljivosti kao što su premazi s SiO₂, TiO₂, nevodljivih premaze s Al₂O₃ ili miješanih premaza s TiO₂, SiO₂ i Al₂O₃. Postoje dvije vrste metoda nanošenja keramičkih premaza na metalne površine – iz plinske faze (PVD i CVD metode) i iz tekuće faze (sol-gel postupak i elektrodepozicija). Sve ove metode imaju određena ograničenja kao što su: slaba jakost veza u premazu, transformacija faza u premaznom materijalu ili visoka cijena opreme. Od nekonvencionalnih tehnika nanošenja takvih premaza izravno iz plina, najvažnija je metalo-organska kemijsko-plinska depozicijska metoda, dok je iz tekuće faze najznačajnija sol-gel metoda. Jedna od najvažnijih prednosti sol-gel metode je mogućnost korištenja jednostavnih postupaka npr. uranjanje metala u otopinu nakon čega slijedi sušenje. Sol-gel postupak nanošenja zahtijeva relativno niže temperature i manje opreme u odnosu na kemijsko-plinsku depoziciju i

samim time je cijenom prihvatljiviji. Najvažnija prednost sol-gel metode, nedostupna konvencionalnim metodama, je mogućnost kontrole mikrostrukture sloja premaza [12]. Kao prekursor u sol-gel procesu često se koristi titan (IV) izopropoksid. Reaktivnost prema vodi najprije se modificira pomoću octene kiseline, a 2-metoksi etanol se dodaje da podesi viskoznost i molarnu koncentraciju otopine. Ovaj alkohol ne djeluje samo kao otapalo već i reagira sa neizreagiranom octenom kiselinom stvarajući izopropilni acetat i vodu. Ovako pripremljena sol-gel disperzija sa molarnom koncentracijom titana od približno 0.47 M snažno se miješa 10 h pri uvjetima sobne temperature da se osigura dovoljan stupanj hidrolize i polikondenzacije. Karakteristika sol-gel metode je tzv. "zapečenost" sloja premaza na metalu prethodno uronjenim u sol-gel otopinu i sušenom na zraku. Utjecaj pH ima ključnu ulogu na prinos TiO_2 nanočestica. Miješanjem titan (IV) izopropoksida sa vodom, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se trenutno taloži i u ovoj fazi se TiO_2 čestice ne formiraju ni pri kojoj pH vrijednosti. Nakon 24 h sazrijevanja na 100°C , $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel prelazi u TiO_2 . Pri pH vrijednosti ispod 8, iskoristivost $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gela je 100% i smanjuje se sa povišenjem pH. Kod pH vrijednosti 11.6, prinos nakon sazrijevanja od 24 h na 100°C je 0%, dok nakon drugog sazrijevanja od 72h na 140°C prinos TiO_2 doseže 95%. Ti rezultati sugeriraju da je nukleacija TiO_2 inhibirana povećanjem pH zbog smanjenja koncentracije kompleksa prekursora na TiO_2 i adsorpcije OH skupine na TiO_2 u nastanku.

Većina keramičkih premaza pripremljena je sol-gel postupkom jer: (i) priprema i nanošenje zahtijevaju znatno manje opreme od ostalih postupaka, (ii) premazi su primjenjivi na bilo kakvim predmetima uključujući one velikih i složenih oblika i (iii) mogu se koristiti na podlogama koje ne mogu izdržati visoku temperaturu. Međutim, premazi proizvedeni pomoću sol-gel postupka susreću se s problemom postojanja pora i pukotina u premazu koje proizlaze od aglomeracije pri visokoj temperaturi, te ona može postati ključni faktor koji će dovesti do raslojavanja i korozije na granici između premaza i podloge [11].

Postupak pripreme sol-gel premaza prikazan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz sol-gel metode [13].

2.3. Nedostaci premaza s nanočesticama

Nanočestice su u današnje vrijeme već postale nezamjenjivi materijali u industriji zbog svojstava jedinstvenih njihovoj veličini kao što su električna, magnetska, mehanička, optička i kemijska svojstva koja se u mnogočemu razlikuju od svojstava većih čestica. S obzirom da nanočestice imaju drukčiju strukturu površine i površinskih interakcija, posjeduju iznimno visoku tendenciju adheziji, agregaciji i aglomeraciji [14].

Kako bi postigli ujednačeni premaz, potrebno je stupanj aglomeracije svesti na minimum. Elektrostatičke i steričke sile mogu se suprotstaviti aglomeraciji i one se postižu stvaranjem naboja na površini čestica ili adsorpcijom tankog sloja polimera. Korisnom za disperziju nanočestica i eliminaciju aglomeracije pokazala se tzv. ultrasonifikacija. Ultrazvučni udarni valovi uzrokuju sudare između čestica, prilikom čega se aglomerati razaraju i razdvajaju [15].

Ultrasonifikacija se obično provodi u otapalu. Uređaj za prijenos energije kao što je ultrazvučni rog, oscilira u tekućini uzrokujući nukleaciju i kolaps mjehurića otapala. Pokretanje mjehurića i njihovo pucanje na čvrstim površinama može biti vrlo učinkovito u lomljenju krute tvari. Lom aglomerata kontroliran je pretežito ulazom specifične energije kao što je snaga, vrijeme i volumen disperzije.

Kako bi stvorili stabilne disperzije, nije dovoljno razbiti aglomerirane nanočestice, jer se stanje razdvojenosti čestica mora zadržati što duže. Deiss [16], Heijman [16], Widegren [16] i suradnici razmatrali su tri načina stabilizacije koloidnih disperzija

nekoliko komercijalnih i sintetiziranih metalnih oksida nanoprahova. Osnova postizanja stabilizacije bile su:

- Elektrostatičke interakcije
- Steričke interakcije
- Elektro-steričke interakcije

Ukoliko se ne koristi neka od ovih metoda, postoji mogućnost međusobnog pridržavanja nanočestica, što uzrokuje formiranje skupova čestica čija struktura ovisi o otapalu, temperaturi i materijalu. U elektrostatički stabiliziranoj disperziji, naboj generiran na površini čestice može spriječiti ili kontrolirati ponovnu aglomeraciju. Sterička stabilizacija se odvija kada se velike molekule adsorbiraju na površinu čestica, time stvarajući fizičke barijere između njih. Kombinacija elektrostatičkog i steričkog mehanizma čini elektrosteričku stabilizaciju. Sve tri metode sprječavaju aglomeraciju nanočestica.

U jednom radu, Dunphy Guzman i suradnici [5] istraživali su agregaciju različitih polimorfa TiO_2 nanočestica kao funkciju pH. Rezultati njihovih istraživanja pokazali su vrlo stabilne, dispergirane suspenzije čestica pri pH 1 i pH 12 zbog prisutnosti električnog dvosloja i udaljenosti pH vrijednosti od točke nultog naboja, pH_{pzc} za TiO_2 . Kada je pH podešen tako da se približava pH_{pzc} istraživane faze, odbojne se sile između nanočestica smanjuju što uzrokuje agregaciju TiO_2 nanočestica. Dunphy Guzman i suradnici također nalaze da su vodene suspenzije nanočestica stabilnije kod ekstremno kiselih vrijednosti pH nego kod ekstremno bazičnih vrijednosti pH, što su interpretirali kao dokaz da su TiO_2 čestice manje sposobne zadržavati negativni naboj površine. Na temelju ovakvih razmatranja, utjecaj pH u kontroliranju stabilnosti suspenzije TiO_2 utječe i na površinsku adsorpciju i reaktivnost nanočestica.

2.4. Jamičasta korozija nehrđajućeg čelika

Jamičasta korozija, kao oblik lokalne korozije, široko je proučavana za različite vrste legura, poput nehrđajućeg čelika. Kloridi, elektrokemijski potencijal, sastav legure, kao i temperatura, značajni su faktori koji utječu na osjetljivost metala na koroziju u vodenim disperzijama [17].

Nehrđajući čelik jedan je od najvažnijih inženjerskih materijala u industrijskoj primjeni zahvaljujući svojoj izvrsnoj otpornosti prema koroziji. Međutim, kada je u kontaktu sa kloridima ili vlažnom okolinom nastupa lokalizirana korozija i pojavljuje se hrđa, koja

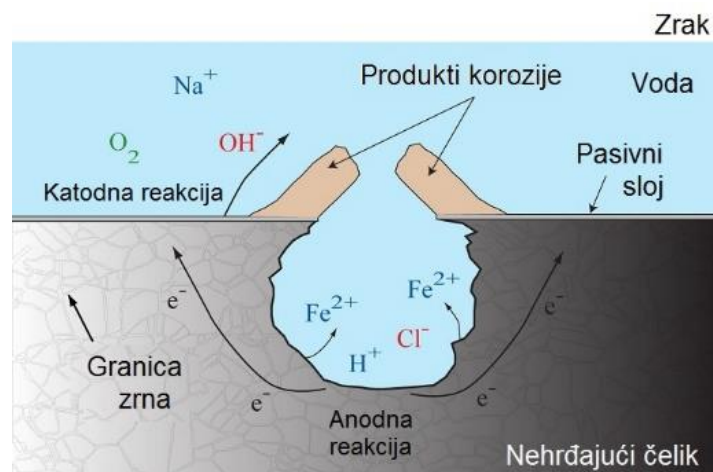
uzrokuje mnoge probleme na različitim konstrukcijama, posebice onima pod tlakom (spremnici i cijevi), i to obično na najnesavršenijim dijelovima metala kao što su zavari, prilikom čega dolazi do ogromnih industrijskih gubitaka popraćenih trošenjem prirodnih resursa i ugrožavanjem sigurnosti ljudi i okoliša. Različiti postupci obrade površine i premazi razvijani su kako bi se poboljšala korozivna otpornost nehrđajućeg čelika [18].

Mehanizam jamičaste korozije podijeljen je u tri uzastopna koraka:

- Inicijacija jamice
- Metastabilna propagacija jamice
- Stabilna propagacija jamice

Inicijacija je lokalni proboj pasivnog sloja u prisutnosti agresivnih aniona iz okoliša gdje je brzina korozije ubrzana činjenicom da korozijom okolina metala postaje još agresivnija. Međutim, u ranijim fazama propagacije, kada su jamice još male, može doći do spontane repasivacije i taj stadij se očituje kao metastabilna propagacija. Stupanj stabilne propagacije je postignut kada spontana repasivacija površine metala više nije moguća [19].

Kada su dva različita dijela metalne površine izložene neistovjetnim uvjetima okoliša, ili se razlikuju u sastavu ili strukturi površine, javlja se razlika električnog potencijala [3]. Kada elektrodni potencijal premašuje tzv. potencijal jamičaste korozije, jamice se intenzivno stvaraju na površini elektrode i brzo rastu u metastabilnoj fazi. Potvrđeno je da postoji kritična temperatura korozije, iznad koje jamice kontinuirano nastaju i rastu pri prirodnom potencijalu nehrđajućeg čelika u danom okolišu [20]. Korozija je općenito, a tako i u slučaju jamičaste korozije prikazane na slici 4., elektrokemijski proces u kojem je električni članak sastavljen od anode (dio metala koji korodira), elektrolita (korozivni medij) i katode (dio metala koji sudjeluje u korozivnom procesu ali ne korodira).



Slika 4. Mehanizam jamičaste korozije [21]

Poznato je da teorije jamičaste korozije, ovisno o modelu pasivnosti, mogu biti u grubo podijeljene u dvije široke skupine. Jedna pretpostavlja da su jamice rezultat kompetitivne adsorpcije kisika i halogenih aniona, a druga da je nužno postojanje pasivnog sloja na kojem do jamičaste korozije dolazi zbog lokalnog proboja [22]. Međutim, sama otpornost na koroziju potječe od zaštitnog filma oksida koji se spontano stvara na površini i djeluje kao barijera koja štiti od difuzije agresivnih molekula iz okoliša do površine metala [23]. Pasivni sloj na nehrđajućem čeliku koji je izložen vodenoj otopini, čini smjesa željezovih i kromovih oksida i hidroksida, te je njegova otpornost određena uvjetima okoliša kojima je nehrđajući čelik izložen i njegovim sastavom. Poznato je da pod djelovanjem agresivnih iona, najčešće kloridnih aniona, dolazi do lokalnog proboja pasivnog sloja, uglavnom na mjestima heterogenosti sloja, koji dovode do lokalizirane metastabilne jamičaste korozije koja dalje vodi do dugotrajne korozije [19]. Ovi poremećaji se odnose na ogrebotine, razne nedostatke, željeznu prašinu i uključke [23].

U morskom okolišu, kada padne noć, pada i temperatura zraka, dok relativna vlažnost raste. Vлага u zraku može se kondenzirati i formirati kapljice ili tanki sloj na metalnoj površini koji sadrži kloridne ione. Suprotni proces, proces isparavanja koji se događa tokom dana zbog rasta temperatura i smanjenja relativne vlažnosti, uzrokuje porast koncentracije iona klorida u kapljicama. Tsutsumi i suradnici [24] odredili su kritičnu koncentraciju klorida i relativne vlažnosti prilikom koje nakon 6 sati izlaganja kapljici otopine nastupa jamičasta korozija na nehrđajućem čeliku tipa 304. Do jamičaste korozije došlo je pri koncentraciji kloridnih iona u kapljici od približno 6 M

koja se postiže pri 65% RH. Praćenje korozije ove vrste čelika provedeno je i u stvarnim, morskim uvjetima gdje su površine metala zahrđale zbog jamičaste korozije kod relativne vlažnosti manje od 65%, a ostaju pasivne kod relativne vlažnosti veće od 65%.

Osim opisanih okolišnih čimbenika, za početak korozije važna su i svojstva metala [24]. Nađeno je da se jamičasta korozija češće stvara na defektima površine, gdje čelik trpi zbog preferiranog otapanja. Stoga se daje naslutiti da postoje razlike u elektrokemijskim aktivnostima između defekata površine i okolnog područja, što rezultira stvaranjem lokalnih jamica [25].

Općenito, zaštitni organski premazi se primjenjuju na metalnim površinama kako bi se izbjeglo štetno djelovanje korozije. Antikorozivno djelovanje premaza ovisi o više parametara koji uključuju adheziju na metal, debljinu, permeabilnost i različita druga svojstva premaza. U većini slučajeva, adhezija na metal je uglavnom odgovorna za zaštitu metalnih površina i adheziju na ostale slojeve premaza. Ovako gledajući, priprema površine je od esencijalne važnosti kako bi se osiguralo dobro prianjanje premaza na metalnu površinu [3].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema disperzija

Za pripremu uzoraka korištene su TiO_2 nanočestice marke "Evonik" čiji je promjer čestica između 14 i 21 nm. Čestice su dispergirane u 100 mL redestilirane vode ili otopini nitratne kiseline pH 2 uz dodatke aditiva u različitim kombinacijama. Disperzije premaza zatim su ultrazvučno miješanje 15 min pomoću uređaja marke *Bandelin Sonopuls UW 2200* (slika 5), snagom od 60 kW prilikom čega se postigla temperatura od 77°C.



Slika 5. Uređaj za ultrazvučno miješanje.

Nekim je disperzijama dodan komercijalni disperzant namijenjen steričkoj stabilizaciji disperzije. Tako pripremljene disperzije ultrazvučno su miješane 15 min nakon čega je dodan komercijalni vosak namijenjen poboljšanju reoloških svojstava disperzije. Kod formulacija sa dodanim voskom, disperzija se nastavila miješati na magnetskoj miješalici tijekom 24 h pri 600 okretaja/min. Sastav disperzija prikazan je u Tablici 1.

Tablica 1. Sastavi disperzija.

DISPERZIJA	Osnovna otopina	Masa TiO_2 / g	NaNO_3 / g	Volumen disperzanta / ml	Volumen voska / ml	Način nanošenja i sušenja
AD01	redestilirana voda	0,1	-	0,0094	10	uranjanje, okomito sušenje
AD1		1	-	0,094	10	
AD10		10	-	0,943	10	
ADNO3H2O		0,1	0,01	0,0094	10	uranjanje, vodoravno sušenje
NO3pH2	HNO_3 pH2	0,1	0,01	-	-	kapanje, vodoravno sušenje
NO3pH2K	HNO_3 pH2	0,1	0,01	-	-	
PH2D	HNO_3 pH2	0,1	-	0,0094	-	

3.2. UV-VIS spektroskopija i mjerenje pH disperzija

Mjerenjem apsorbancije vodenih disperzija pri 430 nm tijekom perioda od četiri tjedna od njihove pripreme na uređaju *Jenway 6300 Spectrophotometer*, određena je vremenska stabilnost disperzija.

Apsorbancija svih disperzija mjerena je zajedno sa pH, 24 h nakon pripreme, 48 h, 1 tjedan, 2 tjedna, 3 tjedna i 4 tjedna nakon pripreme. Volumen uzoraka je bio 3.5 mL, a put svjetlosti kroz kivetu 1 cm. Uzorci disperzija su fotografirani kako bi se mogla i vizualno pratiti stabilnost disperzije.

pH je mjeran uređajem Schott Lab 850 s pomoću pH-elektrode BlueLine 22 pH.

3.3. Priprema elektroda za elektrokemijska mjerenja

Elektrode od nehrđajućeg čelika tipa 304 pripremane su na način da su pločice brušene brusnim papirom gradacije 600, 800 i 1200, zatim isprane, uronjene u etanol i ultrazvučno čišćene 5 min. Pločice su nakon toga ispirane redestiliranom vodom i brisane papirom, te obložene ljepljivom izolirajućom trakom tako da je krug promjera 1 cm ostavljen neprekriven, te je on u eksperimentima predstavljao elektrodu (slika 6). Da bi se izbjegao utjecaj korozije u procijepu, rub elektrode je prekriven slojem emajla.

Za sve uzorke premaza ispitane su po dvije elektrode. Jedna je tijekom mjerenja izlagana UV svjetlosti, a drugo mjerenje izvedeno je pri sobnom osvjetljenju za koje je prethodno utvrđeno da ne uzrokuje nikakav efekt u odnosu na izloženost mraku. Pripremljene su elektrode i bez premaza kako bi se mogle utvrditi zaštitna djelotvornost i funkcionalnost premaza.

a)



b)



Slika 6. Elektrode s kapanim premazom na površini.

Metode nanošenja bile su uranjanje i kapanje. Na prethodno pripremljene elektrode nanesen je premaz uranjanjem u otopinu i okomitim sušenjem. Nakon nanošenja prvog sloja premaza, elektroda je ostavljena 20 min da se prosuši, a zatim su

postupak uranjanja i sušenja ponovljeni, s time da je drugo sušenje trajalo minimalno 24 sata. Neke elektrode su pripremane uranjanjem u otopinu i vodoravnim sušenjem jednog sloja najmanje 24 sata. Korištena je i priprema kapanjem kapi od 300 μ l na površinu metala gdje je elektroda sušena također vodoravno tijekom 24 sata.

3.4. Elektrokemijska mjerenja

Provođena su elektrokemijska mjerenja pomoću troelektrodnog sustava, uređaja *PalmSens 3* sa softverom *PSTrace* na kojemu se određivao korozijski potencijal i impedancija, te potencijostata PAR 273A i računala sa softverom *SoftCorr III* na kojemu se mjerila polarizacija. Troelektrodni sustav se sastojao od ispitivane elektrode kao radne, grafitnog štapića kao protuelektrode i zasićene kalomel elektrode kao referentne elektrode uronjenih u 3.5 %-tnu otopinu NaCl-a koja je oponašala uvjete u morskom okruženju. Svi potencijali u radu prikazani su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.

Prilikom provođenja mjerenja korozijskog potencijala, uređaj je bilježio podatke svaku sekundu, a ukupno mjerenje je trajalo 3600 s.

Kod impedancijske spektroskopije, amplituda je bila 10 mV, dok se frekvencija kretala od 1 mHz do 50 kHz.

Elektroda je za eksperimente pod UV osvjetljenjem osvjetljivana lampom BLACKLIGHT 368 proizvođača SYLVANIA koja emitira ultraljubičastu svjetlost valne duljine 368 nm.

3.5. Pregled uzoraka svjetlosnim mikroskopom

Svjetlosni mikroskop *Dino-Lite AM4113ZT* je korišten kako bi pobliže mogli ocijeniti štetu nastalu na površini nehrđajućeg čelika nakon elektrokemijskih mjerenja. Fotografije su snimane pod povećanjem od 60 $\times$ i 225 $\times$.

3.6. Pregled uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) korištena je kako bi se ispitala morfologija jamica i sloja premaza na uzorcima nakon elektrokemijskih mjerenja. SEM analiza provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom *Tescan Vega III* pri naponu ubrzanja od 10 kV.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati pH mjerenja

U tablici 2. prikazane su pH vrijednosti disperzija kroz četiri tjedna od pripreme. Obzirom da povećanje apsorbancije nije uočeno za disperzije AD1 i AD10, pH i apsorbancije za te otopine nisu dalje mjerene.

Tablica 2. Vrijednosti pH disperzija kroz 4 tjedna od pripreme.

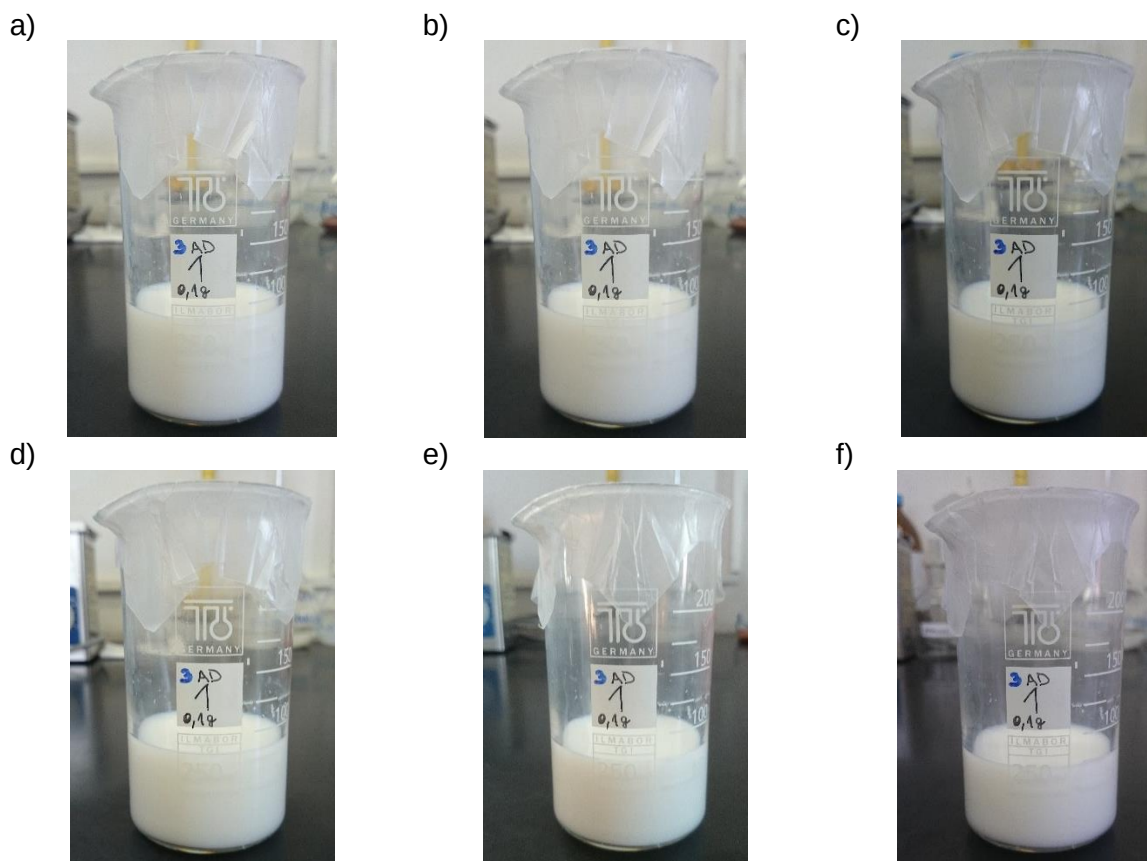
Sustav	24h	48h	1 tjedan	2 tjedna	3 tjedna	4 tjedna
AD01	6.130	5.924	5.857	5.828	5.578	5.834
ADNO3H2O	6.02	6.04	5.588	5.790	6.09	5.696
NO3pH2	1.873	1.866	1.869	1.856	1.895	1.927
pH2D	2.197	2.194	1.894	1.859	1.861	1.903

Uočava se blagi pad pH vrijednosti za disperzije pripremljene u dvostruko destiliranoj vodi dok one pripremljene u nitratnoj kiselini ne pokazuju značajnu i pravilnu promjenu pH vrijednosti s vremenom.

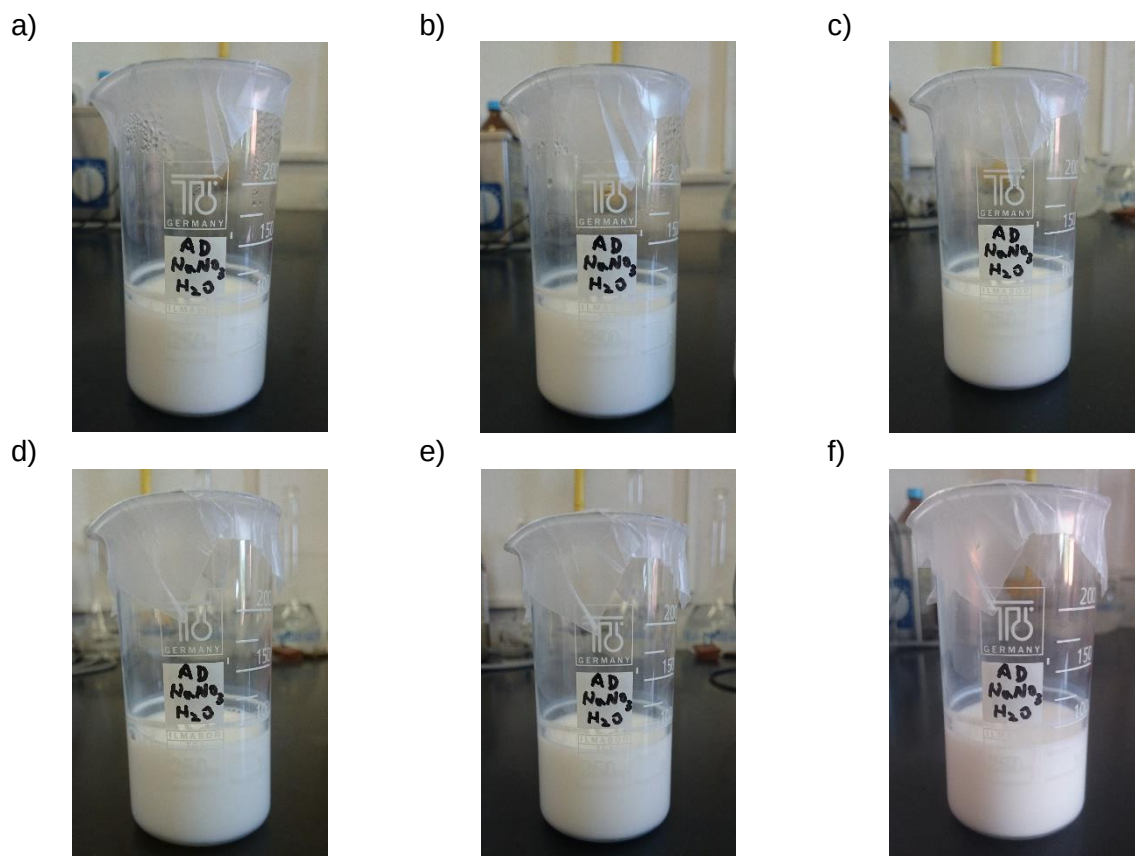
4.2. Rezultati mjerenja apsorbancije

Apsorpcijska spektroskopija je kvantitativna metoda određivanja koncentracije disperzija gdje je stupanj apsorbancije proporcionalan količini čestica po jedinici volumena tako da može pratiti stabilnost disperzije čestica u vodenoj otopini [26]. Visoka apsorbancija dobro stabilizirane suspenzije pripisana je malom stupnju agregacije i sedimentacije čestica.

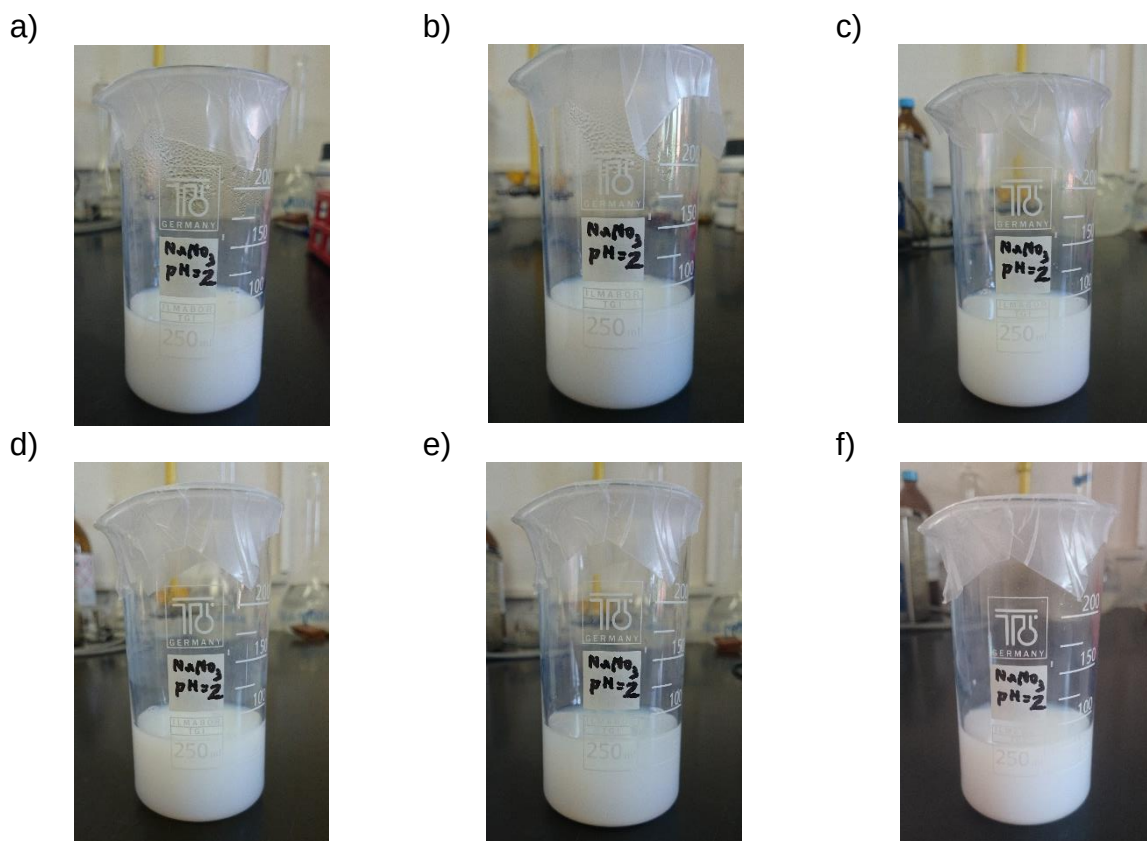
Na slikama 7 do 10 prikazane su disperzije tijekom četiri tjedna od pripreme. Vizualnom usporedbom disperzija kroz četiri tjedna ne vidimo razlike u dispergiranosti čestica niti u jednom sustavu.



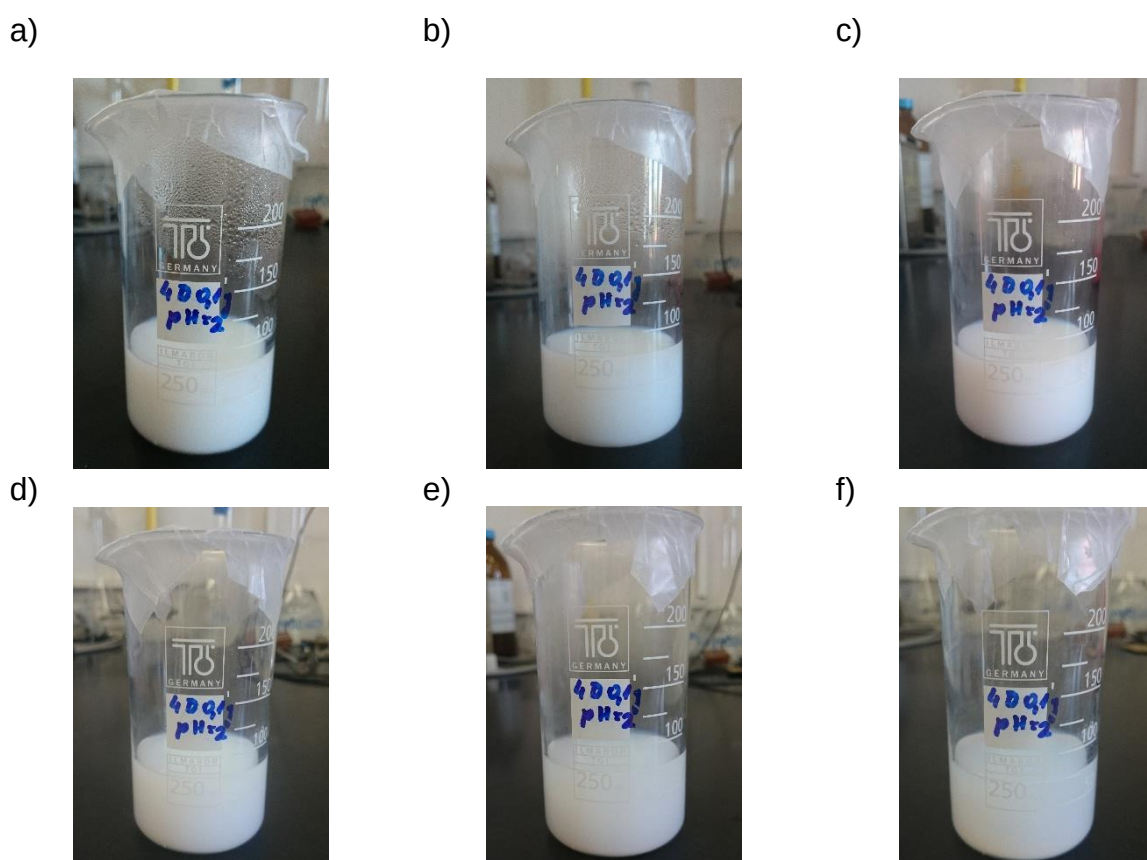
Slika 7. Disperzija AD01 a) 24 h, b) 48 h, c) 1 tjedan, d) 2 tjedna, e) 3 tjedna i f) 4 tjedna nakon pripreme.



Slika 8. Disperzija ADNO₃H₂O a) 24 h, b) 48 h, c) 1 tjedan, d) 2 tjedna, e) 3 tjedna i f) 4 tjedna nakon pripreme.

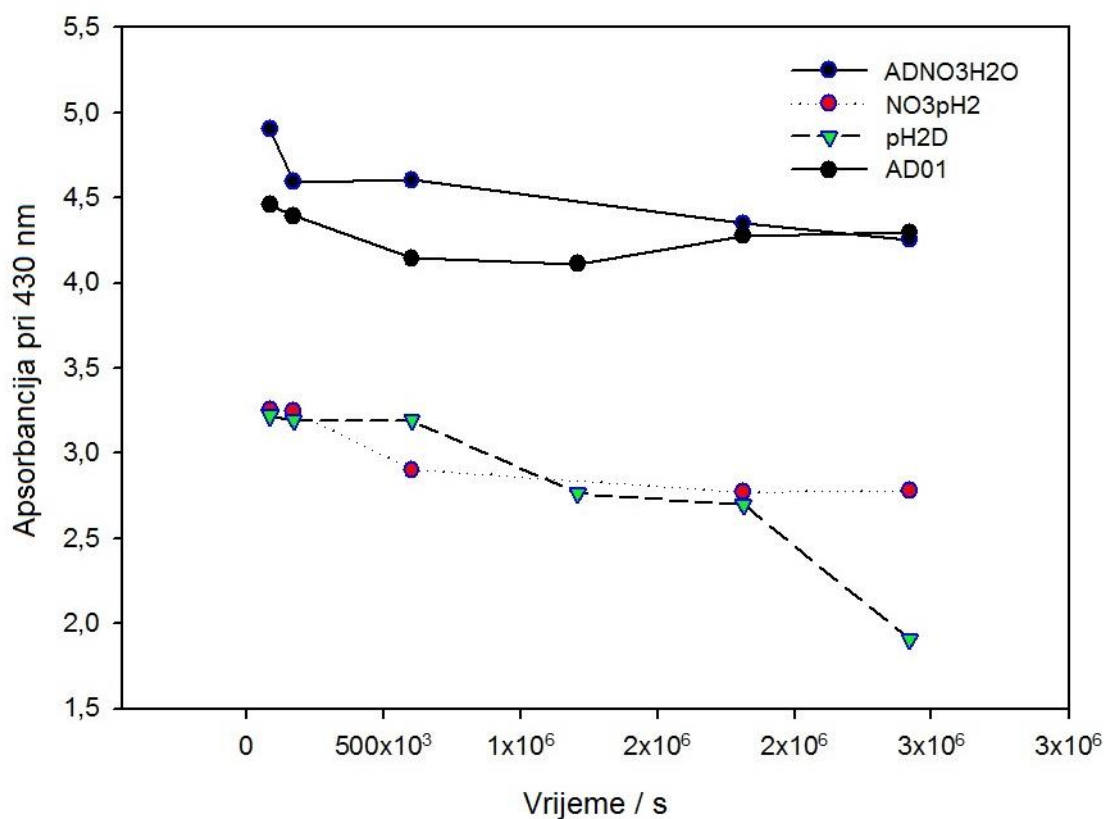


Slika 9. Disperzija $\text{NO}_3\text{pH}2$ a) 24 h, b) 48 h, c) 1 tjedan, d) 2 tjedna, e) 3 tjedna i f) 4 tjedna nakon pripreme.



Slika 10. Disperzija $\text{pH}2\text{D}$ a) 24 h, b) 48 h, c) 1 tjedan, d) 2 tjedna, e) 3 tjedna i f) 4 tjedna nakon pripreme.

Na slici 11. prikazane su apsorbancije za ispitivane disperzije u ovisnosti o vremenu.



Slika 11. Ovisnost apsorbancije o vremenu.

Kod otopina sa niskim pH vrijednosti primjećujemo i nižu apsorbanciju, pogotovo kod otopine koja sadrži i disperzant gdje primjećujemo pad vrijednosti apsorbancije odnosno manju vremensku stabilnost u odnosu na druge disperzije. Otopine koje su pripremane sa redestiliranom vodom pokazuju više vrijednosti apsorbancije. Općenito možemo reći, usporedbom sa vizualnim opažanjima, da su pripremljene disperzije stabilne kroz dulje vremensko razdoblje.

4.3. Rezultati elektrokemijskih mjerenja

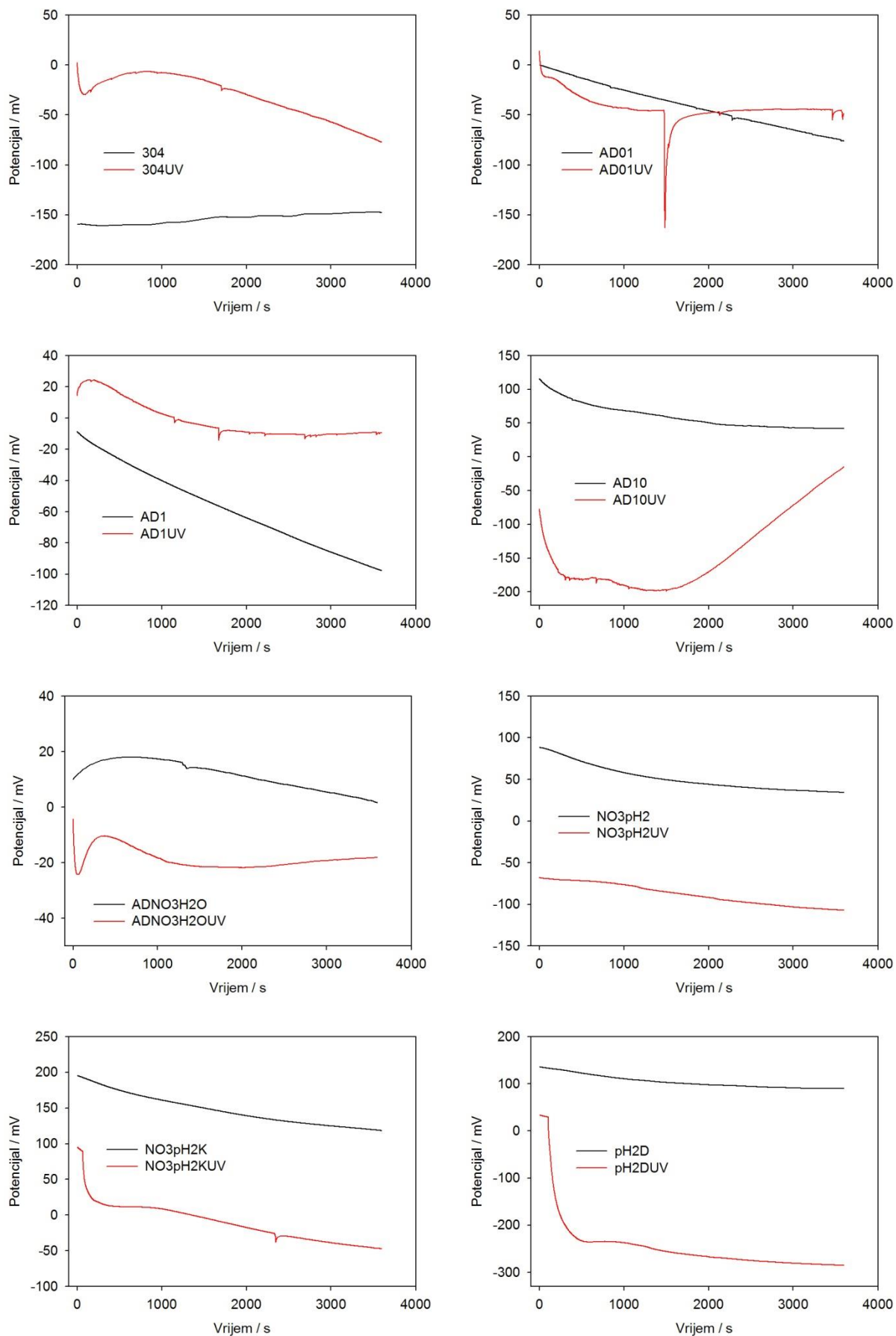
Tablica 3. prikazuje potencijale otvorenog kruga mjerenih sustava u uvjetima sobnog osvjetljenja i pod UV osvjetljenjem. Tablica također prikazuje razlike potencijala sustava s premazom u odnosu na sustave bez premaza i sustava osvjetljenih UV lampom u odnosu na sustave pri sobnom osvjetljenju .

Tablica 3. Potencijala otvorenog kruga nakon 1 h stabilizacije i razlike potencijala za ispitivane sustave.

Sustav	E_{OCP} / mV	$E_{OCP} - E_{OCP304}$ / mV	E_{OCPUV} / mV	$E_{OCPUV} - E_{OCP}$ / mV
304	-147,6	0,0	-77,2	70,4
AD01	-76,0	71,6	-48,5	27,5
AD1	-97,7	49,9	-9,3	88,4
AD10	41,8	189,4	-14,7	-56,5
ADNO3H2O	1,5	149,1	-18,1	-19,6
NO3pH2	34,2	181,8	-107,3	-141,5
NO3pH2K	118,4	266,0	-47,1	-165,5
pH2D	89,7	237,3	-285,1	-374,8

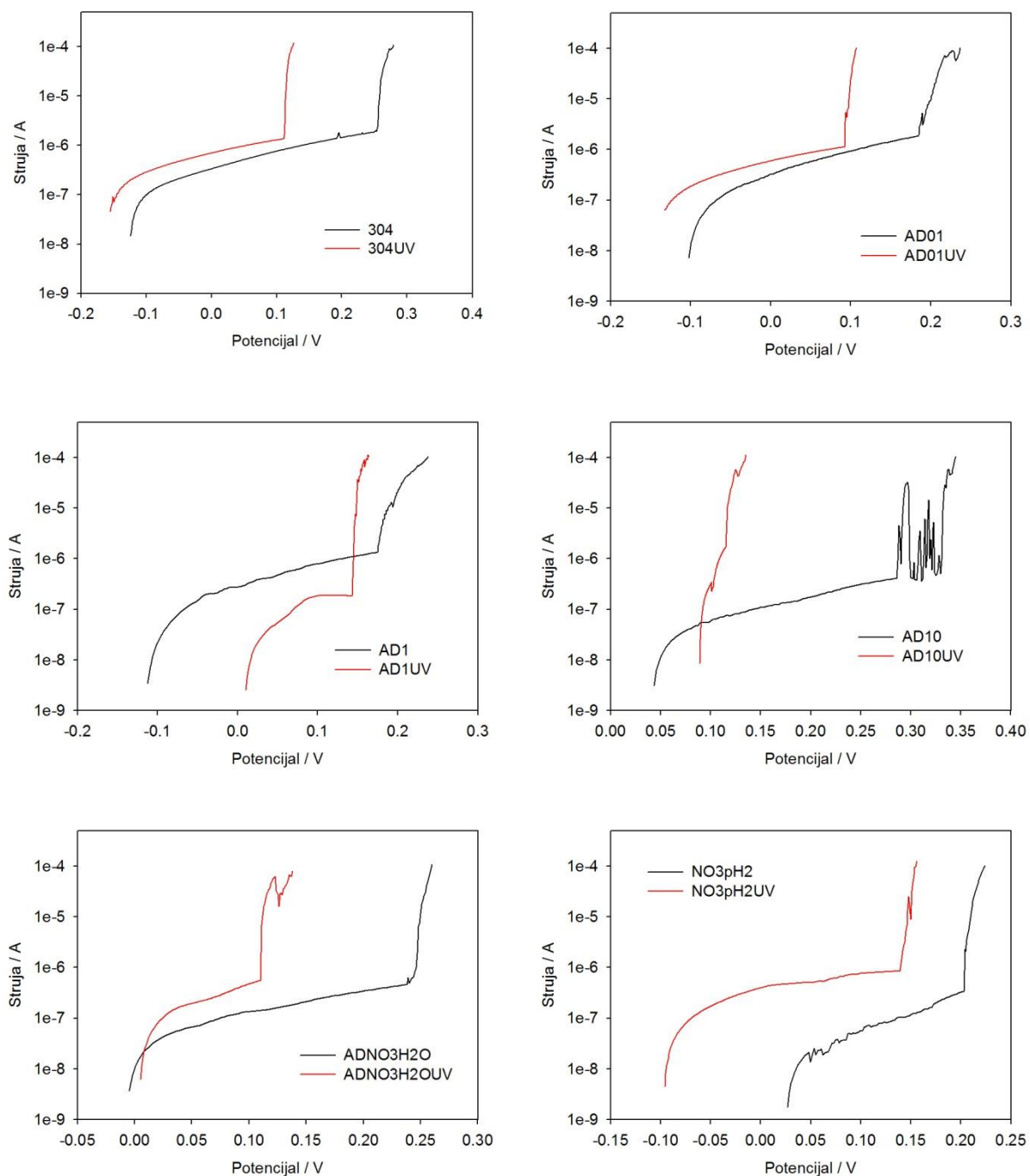
Tablični rezultati pokazuju da najniži potencijal otvorenog kruga bez osvjetljenja UV lampom ima čelik tipa 304 bez premaza, a samim time i najveću tendenciju prema koroziji. Potencijali čelika s premazima u odnosu na čelik bez premaza uvijek jesu pozitivniji, što ukazuje na efekt zaštite premaza. Potencijal otvorenog kruga nakon 1 h stabilizacije pod UV osvjetljenjem odražava: (i) utjecaj prekrivenosti površne premazom koji izaziva prethodno spomenuti pozitivan pomak potencijala, (ii) utjecaj povišenja temperature otopine (pomak je vidljiv na nepremazanom uzorku, također je pozitivan i iznosi 70,4 mV) i (iii) negativan pomak potencijala zbog fotogenerirane katodne zaštite. Dok sustavi AD01 i AD1 pokazuju prevladavanje pozitivnih doprinosa potencijalu otvorenog kruga zbog pozitivnog, ukupnog pomaka potencijala od 27, 5 i 88,4 mV, ostali ispitivani sustavi pokazuju ukupan negativni pomak koji je najznačajniji za sustav pH2D.

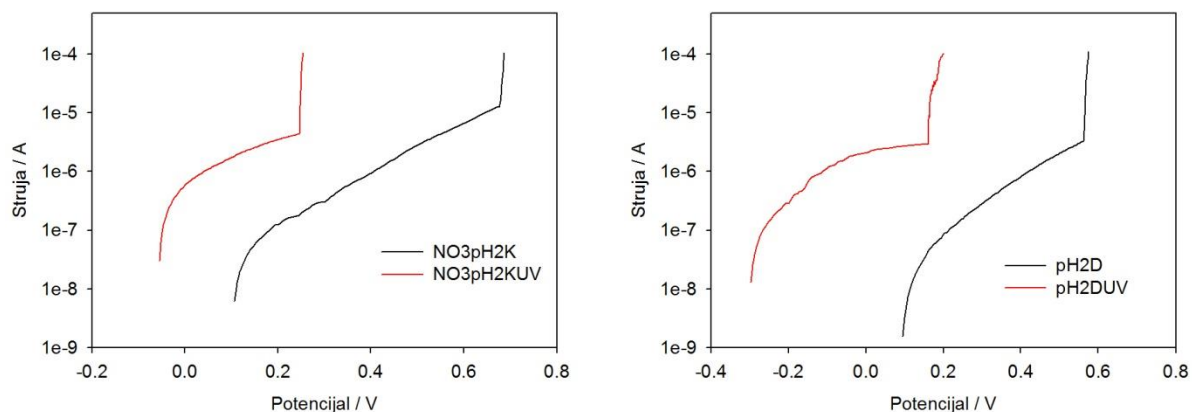
Na slici 12. možemo vidjeti promjenu potencijala otvorenog kruga za različite sustave tijekom 1 h izlaganja elektrolitu.



Slika 12. Grafički prikazi ovisnosti potencijala o vremenu za ispitivane sustave.

Slika 13. prikazuje polarizacijska mjerenja za ispitivane sustave. Tablica 4. prikazuje rezultate polarizacijskih mjerenja i razliku između korozijskog potencijala i potencijala pri kojem dolazi do proboja pasivnog sloja na površini metala. Valja naglasiti da se za neke sustave korozijski potencijal razlikuje značajno od potencijala otvorenog kruga vjerojatno zato što je polarizacijsko mjerenje rađeno nakon mjerenja impedancije, odnosno nakon približno 1,5 h.





Slika 13. Polarizacijske krivulje ispitivanih sustava.

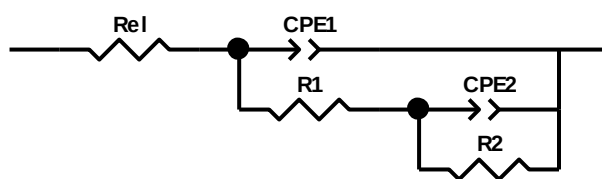
Tablica 4. Parametri pasivnosti određeni iz polarizacijskih mjerenja.

Sustav	E_{kor} / mV	E_{pit} / mV	$E_{pit} - E_{kor}$ / mV	$E_{kor} - E_{kor(UV)}$ / mV
304	-123,7	248,2	372,0	-
304UV	-155,0	106,3	261,3	-31,3
AD01	-102,1	181,1	283,2	-
AD01UV	-132,4	88,0	220,4	63
AD1	-112,1	175,0	287,1	-
AD1UV	10,3	143,0	132,7	101,7
AD10	43,4	330,0	286,6	-
AD10UV	89,3	114,3	25,0	45,9
ADNO3H2O	-4,6	245,0	249,6	-
ADNO3H2OUV	5,1	108,9	103,8	9,7
NO3pH2	26,8	203,0	176,2	-
NO3pH2UV	-95,8	139,0	234,8	-122,6
NO3pH2K	106,8	671,2	564,4	-
NO3pH2KUV	-55,0	247,0	302,0	-161,8
pH2D	94,0	562,7	468,7	-
pH2DUV	-296,4	293,4	589,8	-390,4

Iz grafičkih prikaza vidimo da za većinu uzoraka izlaganje UV svjetlosti izaziva povišenje struje u pasivnom području i povećava osjetljivost uzorka na jamičastu koroziju jer se proboj pasivnog sloja događa pri nižim strujama i potencijalima.

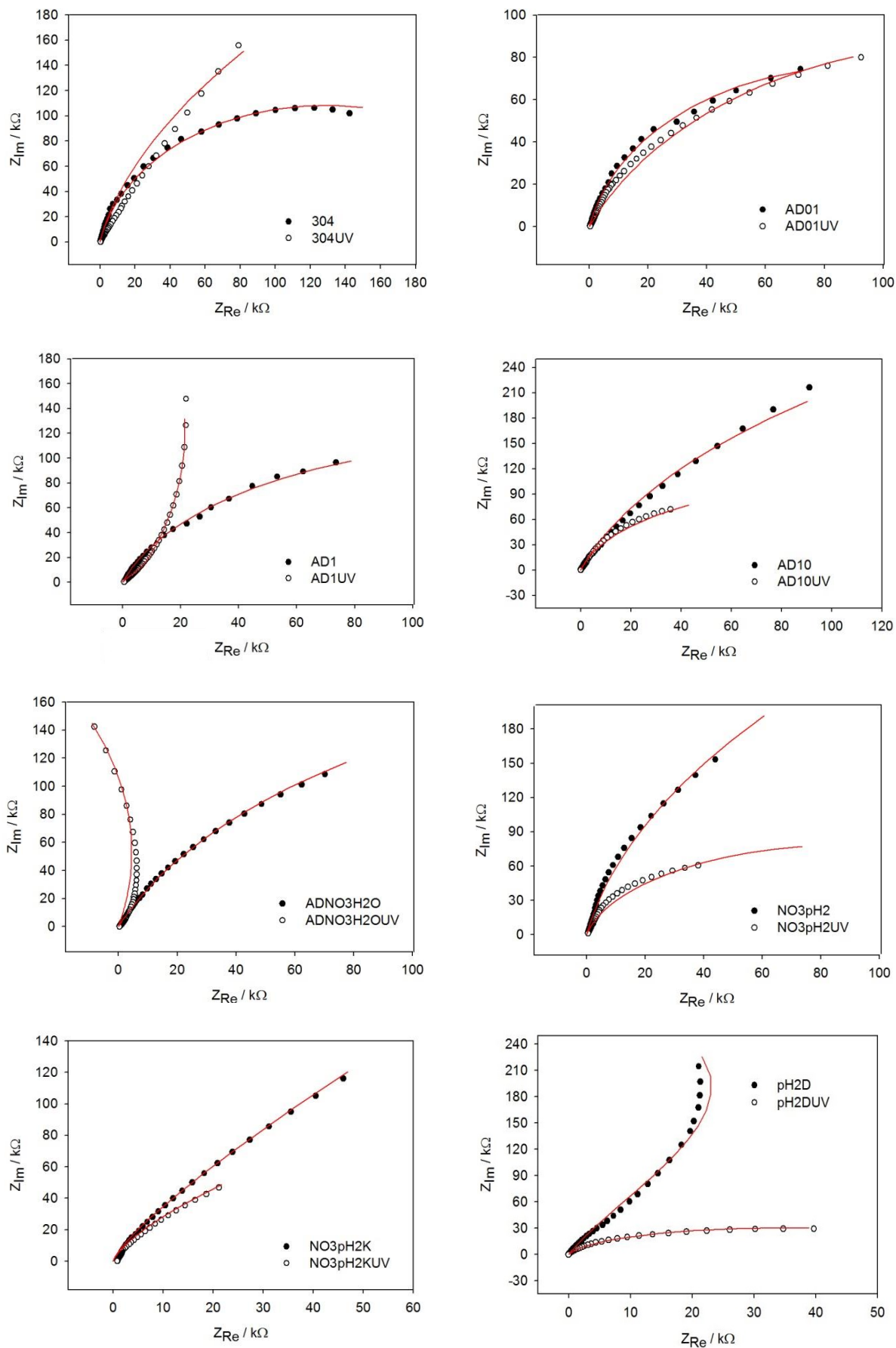
Premaz AD1 pokazuje, za razliku od ostalih sustava, smanjenje struje u pasivnom stanju pod UV osvjetljenjem, ali je i potencijal proboja pasivnog sloja nizak. Sustav AD10 uopće nema područje pasivnosti premaza pri izlaganju UV svjetlosti, već odmah prelazi u aktivno stanje. U tablici vidimo da do izrazitog pomaka potencijala u negativnom smjeru pod utjecajem UV osvjetljenja, te do značajnog proširenja pasivnog područja i neosvjetljenog i osvjetljenog uzorka dolazi kod posljednja dva ispitivana sustava NO3pH2K i pH2D koji pružaju najdjelotvorniju zaštitu metalnoj podlozi.

Na slici 14. prikazan je predloženi ekvivalentni krug za korodirajući metal prekriven poroznim poluvodičkim filmom premaza dok slika 15. pokazuje Nyquistove grafičke prikaze impedancijskih mjerenja. U tablici 5. vidljive su izračunate vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga dobivenih impedancijskom spektroskopijom te iz njih možemo zaključivati o učinku premaza.



Slika 14. Prikaz električnog ekvivalentnog kruga za ispitivane sustave.

Vjerojatno je da elementi CPE1 i R1 predstavljaju utjecaj reakcija koje se odvijaju na površini nanočestica i površini izloženog metala. Otpor i kapacitet, ovisit će o stvarnoj površini nanočestica i metala izloženih elektrolitu, te o njihovim polarizacijskim otporima, pa je iz modeliranih podataka nemoguće zaključiti o korozijskoj otpornosti uzorka. Dodatno, premazi AD1UV, NO3H2OUV i pH2D pokazuju negativnu impedanciju pri niskim frekvencijama što se može interpretirati kao utjecaj pasivacije površine pri pozitivnoj polarizaciji [27, 28]. Sustav NO3pH2K pokazuje pri niskim frekvencijama čisto kapacitivno ponašanje što ukazuje na djelotvornu zaštitu metalne podloge ovim premazom.



Slika 15. Nyquistovi prikazi impedancije za ispitivane sustave.

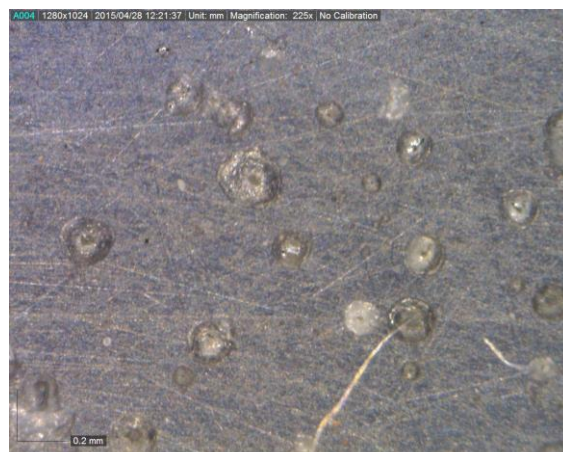
Tablica 5. Vrijednosti mjerenih sustava dobivene impedancijskom spektroskopijom.

Sustav	Rel / Ω	CPE1 / $\mu\text{S s}^{-n}$	C1 / μF	n1	R1 / $\text{k}\Omega$	CPE2 / $\mu\text{S s}^{-n}$	C2 / μF	n2	R2 / $\text{k}\Omega$
304	8,92	85,27	124,89	0,89	257,18	--	--	--	--
304UV	7,24	56,13	84,02	0,89	465,80	--	--	--	--
AD01	9,07	85,19	123,77	0,88	181,67	--	--	--	--
AD01UV	8,21	34,80	65,64	0,76	214,33	--	--	--	--
AD1	11,25	71,26	115,79	0,86	276,84	--	--	--	--
AD1UV	8,04	26,11	24,12	0,82	26,67	17,84	31,42	0,83	-888.12
AD10	7,87	48,83	81,75	0,88	896,74	--	--	--	--
AD10UV	6,78	83,22	112,16	0,91	245,68	--	--	--	--
ADNO3H2O	10,29	57,86	117,28	0,82	431,91	--	--	--	--
ADNO3H2OUV	9,75	21,66	12,89	0,83	3,66	30,33	58,47	0,76	-263.52
NO3pH2	9,68	62,46	85,45	0,93	1029,20	--	--	--	--
NO3pH2UV	6,87	83,03	112,52	0,90	185,67	--	--	--	--
NO3pH2K	9,67	66,95	71,60	0,94	42,79	17,33	--	0,56	∞
NO3pH2KUV	7,82	126,80	129,41	0,94	10,85	21,74	--	0,40	∞
pH2D	8,81	45,82	56,07	0,93	318,78	18,45	--	0,34	-58.80
pH2DUV	7,75	115,09	141,52	0,91	70,25	--	--	--	--

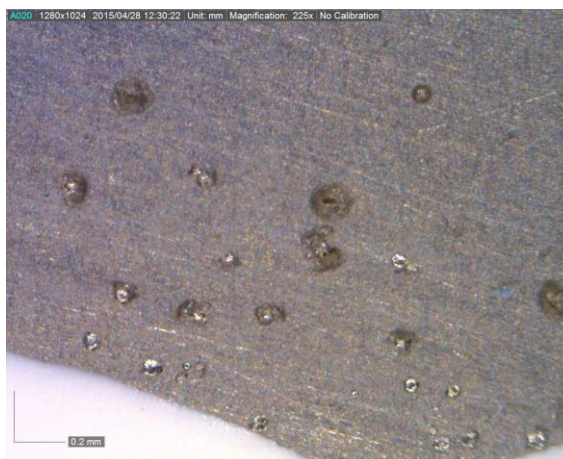
4.4. Slike uzoraka pod svjetlosnim mikroskopom

Slike 16-18 prikazuju jamičastu koroziju nastalu nakon polarizacije elektroda i snimljene su pri povećanjima od 60 $\times$ i 225 $\times$. Prikazana su tipična oštećenja nastala na okomito i vodoravno sušenim uzorcima i na kapanom uzorku. Kao primjer uzeti su uzorci AD1, ADNO3H2O i NO3pH2K.

a)

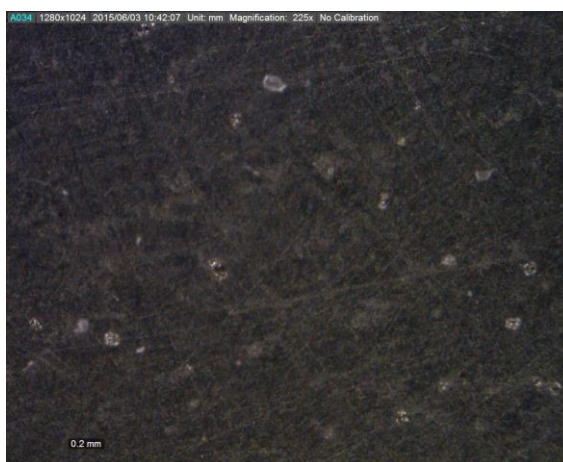
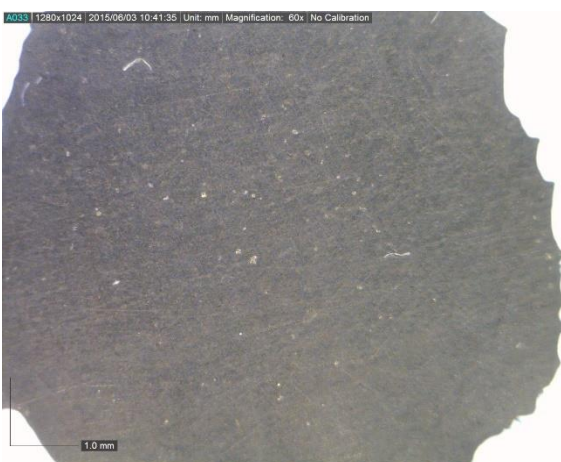


b)

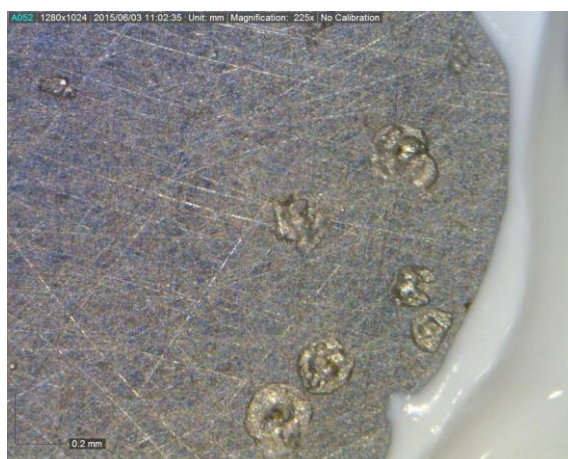


Slika 16. Jamičasta korozija na premazu AD1 pri a) sobnom i b) UV osvjetljenju.

a)



b)

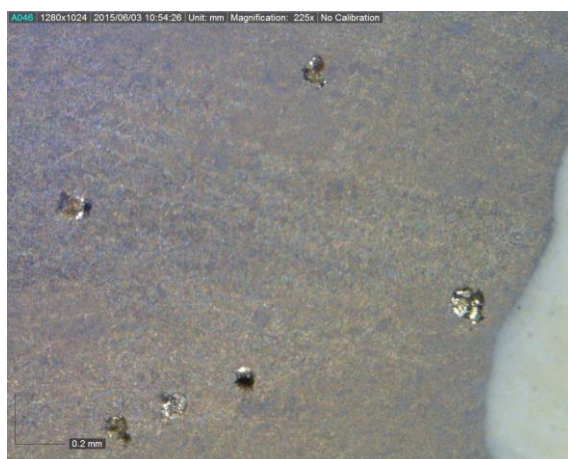


Slika 17. Jamičasta korozija na premazu ADNO3H2O pri a) sobnom i b) UV osvjetljenju.

a)



b)



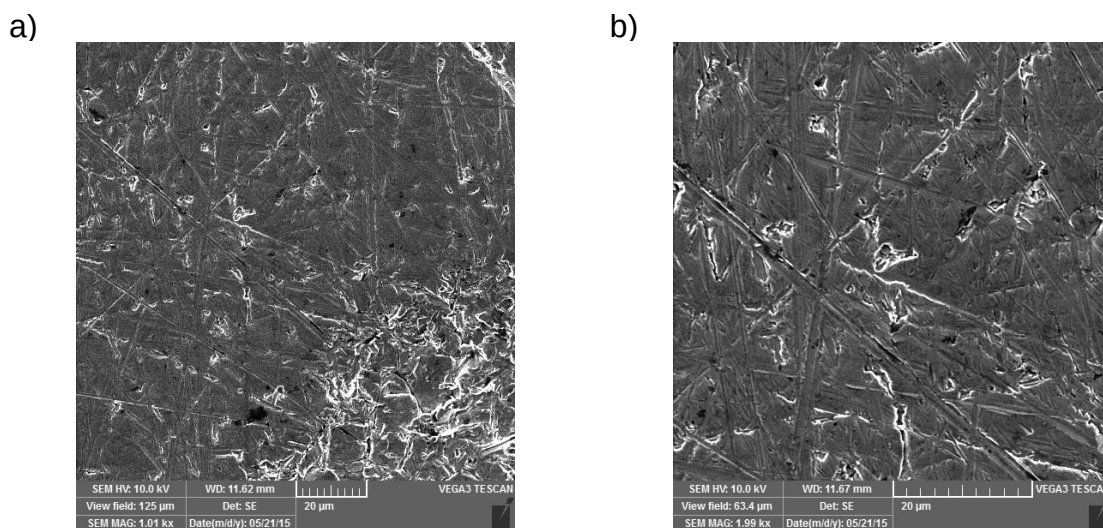
Slika 18. Jamičasta korozija na premazu NO3pH2K pri a) sobnom i b) UV osvjetljenju.

Na slici 16. vidimo da je kod okomito sušenog uzorka jamičasta korozija izražena na područje debljeg sloja premaza pri dnu elektrode. Na slici 17. koja prikazuje

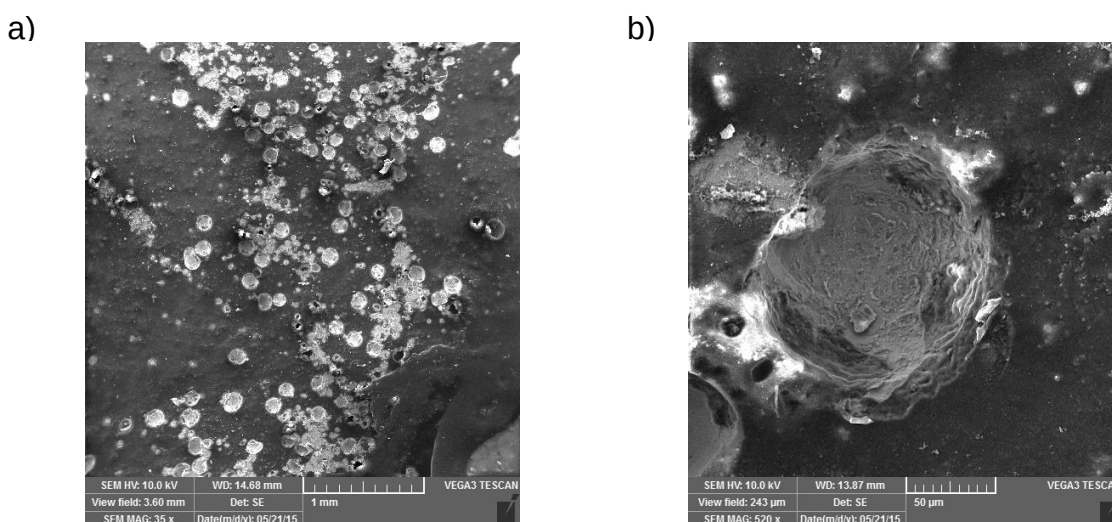
vodoravno sušeni uzorak također vidimo područje veće gustoće korozijskih oštećenja na otprilike $\frac{1}{2}$ površine uzorka, što također može biti posljedica nejednolike debljine sloja premaza. Na slici 18. na kojoj je prikazan elektroda na koju je premaz nanesen kapanjem, nalazimo jednoliko raspoređenu jamičastu koroziju sa dubokim jamicama.

4.5. Rezultati SEM analize

Na slikama 19 – 22 prikazane su površine bez premaza te površine pločica izgleda tipičnog za pojedinu tehniku nanošenja, koje su prikazane u prethodnom poglavlju.

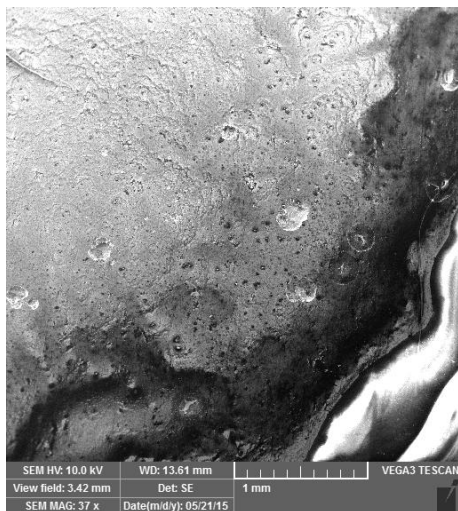


Slika 19. Pločica nehrđajućeg čelika tipa 304 bez premaza nakon elektrokemijskih mjerenja pod UV osvjetljenjem pri povećanju od a) 1000× i b) 2000×.

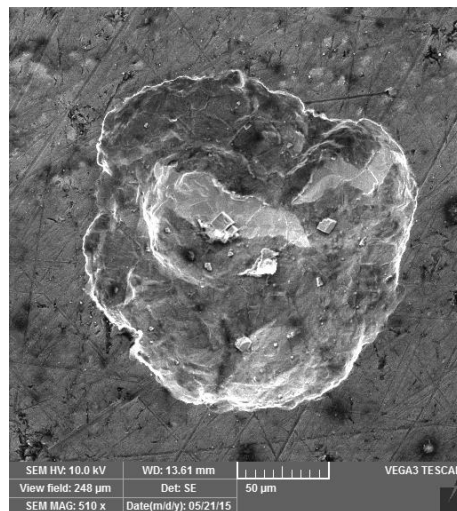


Slika 20. Pločica nehrđajućeg čelika tipa 304 s premazom AD1 nakon elektrokemijskih mjerenja pod UV osvjetljenjem pri povećanju od a) 34× i b) 500×.

a)

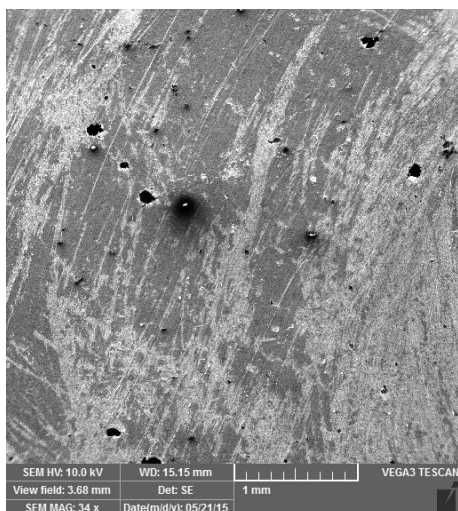


b)

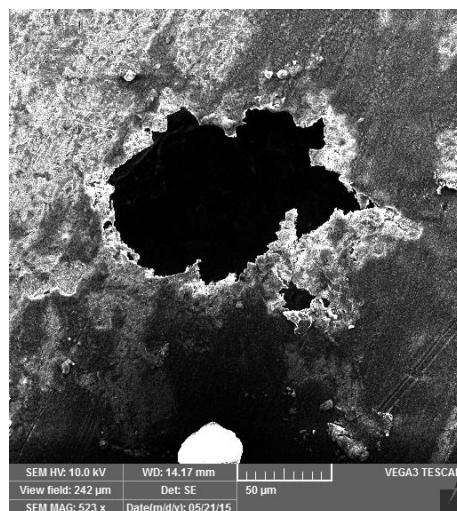


Slika 21. Pločica nehrđajućeg čelika tipa 304 sa premazom ADNO₃H₂O nakon elektrokemijskih mjerenja pod sobnim osvjetljenjem pri povećanju od a) 34× i b) 500×.

a)



b)



Slika 22. Pločica nehrđajućeg čelika tipa 304 sa premazom NO₃pH₂K nakon elektrokemijskih mjerenja pod UV osvjetljenjem pri povećanju od a) 34× i b) 500×.

Morfologija površine pločica nakon polarizacije koju vidimo na slikama 19 do 22 pokazuje da su na pločici bez premaza oštećenja brojna ali vrlo male površine i

dubine, te vidljivo inicirana na granicama zrna metala. Na ovim su pločicama jasno vidljivi tragovi mehaničke pripreme elektrode brušenjem brusnim papirom. Na pločicama na koje je premaz nanesen uranjanjem, tragovi brušenja slabo su vidljivi te se uočava da je jamičasta korozija izrazito pravilnog oblika unutrašnje površine polukugle. Na pločici s kapanim premazom vidi se jasno sloj nanočestica, a jamice su izuzetno duboke, nepravilne i protežu se ispod površine. Sve izrazitija pojava jamičaste korozije, gledajući od slike 19, prema slici 22, vjerojatno je posljedica poboljšanja svojstava pasivnog sloja na nehrđajućem čeliku i posljedično nastanka izrazitijih jamica pri višim elektrodnim potencijalima i višim strujama.

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu pripremljene su različite vodene disperzije TiO_2 nanočestica sa dodacima voska, disperzanta i nitrata pri različitim pH vrijednostima kako bi ocijenili njihovu djelotvornost protiv korozije nanoseći ih na površinu nehrđajućeg čelika. Stabilnost disperzija određivana je UV-Vis spektrofotometrijom i praćenjem pH, dok je djelotvornost premaza ispitivana elektrokemijskim mjerenjima – određivanjem korozijskog potencijala, impedancijskom spektroskopijom i polarizacijom. Korozijski produkti proučavani su pomoću svjetlosnog i elektronskog mikroskopa.

Na temelju istraživanja može se zaključiti da su disperzije pripremljene u nitratnoj kiselini pH 2 stabilnije od onih pripremljenih u dvostruko destiliranoj vodi, te da vodene disperzije sa dodatkom disperzanta imaju više vrijednosti apsorbancije od kiselih.

Najveći efekt fotogenerirane katodne zaštite pod UV osvjetljenjem pokazuje sustav pH2D, a nešto manji sustav NO₃pH2K. Polarizacijska mjerenja pokazuju da zbog najšireg područja pasivnosti i najvišeg potencijala jamičaste korozije, sustavi NO₃pH2K i pH2D pružaju najdjelotvorniju zaštitu metalnoj podlozi. Impedancijskom spektroskopijom se sustav NO₃pH2K izdvaja izrazitim kapacitivnim ponašanjem pri niskim frekvencijama što potvrđuje njegovu djelotvornost.

Na temelju mikroskopskih analiza vidi se da nanošenje premaza na elektrodu kapanjem daje najjednolikiji sloj nanočestica i iskazuje najbolja zaštitna svojstva.

6. LITERATURA

[1] M.F. Montemor; Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances; Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

[2] Hong Yun, Jing Li, Hong-Bo Chen, Chang-Jian Lin; A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel; State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

[3] A. Mathiazhagan and Rani Joseph; Nanotechnology – A New Prospective in Organic Coating Review; International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2, No. 4, August 2011

[4] Jie Zhao, Maria Milanova, Marijn M.C.G. Warmoeskeren, Victoria Dutschk; Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents; Engineering of Fibrous Smart Materials (EFSM), Faculty of Engineering Technology (CTW), University of Twente, P.O. Box 217, 7500AE Enschede, The Netherlands, Faculty of Chemistry, University of Sofia, 1, J. Bourchier Blvd., Sofia 1164, Bulgaria

[5] John M. Pettibone, David M. Cwiertny, Michelle Scherer, Vicki H. Grassian; Adsorption of Organic Acids on TiO₂ Nanoparticles: Effects of pH Nanoparticle Size, and Nanoparticle Aggregation; Department of Chemical and Biochemical Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, and Department of Chemistry, University of Iowa City, Iowa 52242

[6] Gupta Shipra Mital, Tripathi Manoj; A review of TiO₂ nanoparticles; University School of Basic and Applied Sciences, Guru Gobind Singh Indraprastha University, Sector 16C Dwarka, Delhi 110075, India

[7] Aeroxide, Aerodisp and Aeroperl, Titanium Dioxide as Photocatalyst; Technical Information 1243

[8]<http://www.slideshare.net/mobile/SarmadSabih/characterization-of-different-dopants-in-tio2-structure-by-pulsed-laser-deposition> (preuzeto 28.08.2015.)

[9] Jing Li, Chang-Jian Lin, Jun-Tao Li, Ze-Quan Lin; A photoelectrochemical study of CdS modified TiO₂ nanotube arrays as photoanodes for cathodic protection of stainless steel; State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, and College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

[10] G.X. Shen, Y.C. Chen, C.J. Lin; Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method; State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, PR China

[11] G.X. Shen, Y.C. Chena, L. Lina, C.J. Lin, D. Scantlebury; Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for protection of metals; State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China, Corrosion and Protection Center, UMIST, P.O. Box 88, Manchester M601OD, UK

[12] A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari; Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol–gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid; Department of Analytical Chemistry, University of Madras, Guindy Campus, Chennai-600025, India

[13] <http://biomaterials.kaist.ac.kr/research/research.htm> (preuzeto 29.08.2015.)

[14] Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya; Surface Modification for Improving the Stability of Nanoparticles in Liquid Media; Institute of Symbiotic Science and Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

[15] Siti Hajar Othman, Suraya Abdul Rashid, Tinia Idaty Mohd Ghazi, Norhafizah Abdullah; Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications; Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Department of Process and Food Engineering, Faculty of Engineering, Advanced Materials and Nanotechnology Laboratory, Institute of Advanced Technology, Universiti Putra Malaysia, 43400 Serdang, Selangor, Malaysia

[16] N. Mandzy, E. Grulke, T. Druffel; Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions; Optical Dynamics Corporation,

10100 Bluegrass Pkwy, Louisville, KY 40299, United States, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Kentucky, Lexington, KY 40506, United States

[17] Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh; Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol; School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0245, USA

[18] Ze-Quan Lin, Yue-Kun Lai, Rong-Gang Hu, Jing Li, Rong-Gui Du, Chang-Jian Lin; A highly efficient ZnS/CdS TiO₂ photoelectrode for photogenerated cathodic protection of metals; State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, and College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, People's Republic of China

[19] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina; Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions; Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain, Corrosion and protection Centre, School of Materials, The University of Manchester, P.O. Box 88, Sackville Street, Manchester M60 1QD, United Kingdom

[20] Z.Y. Liua, X.G. Li, Y.F. Chenga; Electrochemical state conversion model for occurrence of pitting corrosion on a cathodically polarized carbon steel in a near-neutral pH solution; Department of Mechanical & Manufacturing Engineering, University of Calgary, Calgary, AB, Canada T2N 1N4, Corrosion & Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, School of Material Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China

[21] <http://www.comsol.com/blogs/strategy-designing-corrosion-resistant-materials/>
(preuzeto 29.08.2015.)

[22] Igor A. Chaves, Robert E. Melchers; Pitting corrosion in pipeline steel weld zones; Centre for Infrastructure Performance and Reliability, The University of Newcastle, Australia

[23] P.E. Klages, Z. Bai, M. Lobban, M.K. Rotermund, H.H. Rotermund; Enhancing resistance to pitting corrosion in mechanically polished stainless steel 316 LVM by water treatment; Dalhousie University, Department of Physics, Halifax, Nova Scotia, B3H 4R2, Canada, Boston Scientific, St. Paul, 4100 Hamline Avenue North, St. Paul, MN 55112-5798, United States

[24] Sri Hastuty, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru; Pitting corrosion of Type 430 stainless steel under chloride solution droplet; Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550, Japan

[25] Z.Y. Liua, X.G. Li, Y.F. Chenga; Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization; Department of Mechanical & Manufacturing Engineering, University of Calgary, Calgary AB T2N 1N4, Canada, Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

[26] Y. Safaei-Naeini, M. Aminzare, F. Golestani-Fard, F. Khorasanizadeh, E. Salahi; Suspension stability of titania nanoparticles studied by UV-VIS spectroscopy method; Department of Material, Majlesi Branch, Islamic Azad University, Majlesi, Iran, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran, Ceramic Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran; 2012.

[27] Kim, J.J., Young, Y.M., Study on the Passive Film of Type 316 Stainless Steel, Int. J. Electrochem. Sci. **8** (2013) 11847 – 11859.

[28] Arab, S.T., Emran, K.M., Al-Turaif, H.A., Passivity characteristics on Ni(Cr)(Fe)SiB glassy alloys in phosphate solution, Journal of Saudi Chemical Society **18** (2012) 169–182.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 31.srpnja 1991. godine u Zagrebu gdje sam 2006. završila Osnovnu školu "Stenjevec". Sa odličnim uspjehom upisujem se u Srednju veterinarsku školu koju sa istim uspjehom završavam 2010. godine. Iste godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva u Zagrebu, smjer Primjenjena kemija. Stručnu praksu odradila sam u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije u Rijeci tokom srpnja i kolovoza 2015. godine.