

HIBRIDNE SOL-GEL PREVLEKE NA OSNOVI
RAZLIČNIH AKRILATNIH DERIVATOV ZA
ZAŠČITO ALUMINIJEVE ZLITINE IN JEKLA
PROTI KOROZIJI IN OBRAŠČANJU

Damir Hamulić

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentorica: prof. dr. Ingrid Milošev, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija
Somentor: doc. dr. Peter Rodič, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Stojan Stavber, predsednik, Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana in
Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija

prof. dr. Romana Cerc Korošec, članica, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
Univerza v Ljubljani, Ljubljana, Slovenija

doc. dr. Ivo Jerman, član, Kemijski inštitut, Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Damir Hamulić

HIBRIDNE SOL-GEL PREVLEKE NA OSNOVI
RAZLIČNIH AKRILATNIH DERIVATOV ZA ZAŠČITO
ALUMINIJEVE ZLITINE IN JEKLA PROTI KOROZIJI
IN OBRAŠČANJU
Doktorska disertacija

HYBRID SOL-GEL COATINGS BASED ON DIFFERENT
ACRYLATE DERIVATIVES FOR PROTECTION OF
ALUMINIUM ALLOY AND STEEL AGAINST
CORROSION AND BIOFOULING
Doctoral Dissertation

Mentorica: prof. dr. Ingrid Milošev

Somentor: doc. dr. Peter Rodič

Ljubljana, Slovenija, oktober 2023

. . . mojima najdražjima, mami in tatiju . . .

Zahvala

Rad bi se zahvalil mentorici prof. dr. Ingrid Milošev in somentorju doc. dr. Petru Rodiču za ideje, nasvete, motivacijo, pomoč pri načrtovanju in pisanju doktorske disertacije.

Zahvalil bi se sodelavcem na Odseku za organsko in fizikalno kemijo K3: dr. Gavrilu Šekularcu, Barbari Kapun, Ani Kraš, dr. Ivanu Spajiću, dr. Dževadu Kozlici in dr. Maticu Poberžniku za pomoč pri eksperimentalnem delu in razpravi. Prav tako bi se rad zahvalil študentoma Gregorju Medošu ter Davidu Ribarju za pomoč pri eksperimentalnem delu. Zahvalil bi se tudi ostalim odsekom in zaposlenim na IJS, ki so mi pomagali pri eksperimentalnem delu ter mi omogočili uporabo opreme za karakterizacijo, zlasti dr. Petru Panjanu, Jožku Fišerju, prof. dr. Janezu Kovaču in prof. dr. Barbari Malič.

Za možnost uporabe vrhunske znanstvene opreme se zahvaljujem Centru odličnosti v nanoznanosti in nanotehnologiji Nanocenter, Centru odličnosti za integrirane pristope v kemiji in biologiji proteinov CIPKeBiP in Centru odličnosti NAMASTE na IJS ter Nacionalnemu centru za NMR spektroskopijo visoke ločljivosti na Kemijskem inštitutu. Zahvaljujem se tudi prof. dr. Romani Cerc Korošec, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, za termično analizo vzorcev ter prof. dr. Doroti Korte, Laboratorij za vede o okolju in življenju, Univerza v Novi Gorici, za meritve optotermične spektroskopije z odklonom laserskega žarka.

Zahvalil bi se tudi francoski vladi in francoskemu veleposlaništvu v Sloveniji za štipendijo (925787K), ki mi je omogočila študijsko izmenjavo na Institut de Recherche de Chimie v Parizu, ARRS projektu (BI-FR/18–19-002) ter vsem zaposlenim CNRS v Parizu, Francija. Prav tako bi se rad zahvalil Andreju Pučku (Luka Koper d.d.) za pomoč pri izvedbi testiranj vzorcev v morju v Luki Koper in Matevžu Malešiču za izvedbo testa ob reki Ižanki. Hvala tudi programu Pioneers into Practice (Climate-KIC) za štipendijo za obisk Latvian Institute of Aquatic Ecology v Rigi, Latvija, ter sodelavcem instituta za plodno sodelovanje.

Doktorsko delo je bilo financirano s strani Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije, številka programa P1-0134 in številka financiranja mladega raziskovalca PR-08990.

Povzetek

Predmet doktorske disertacije je razvoj prevlek z izboljšano protikorozijsko zaščito kovin in zaščito proti obraščanju na konstrukcijskem jeklu S355 in aluminijevi zlitini AA7075. S355 se pogosto uporablja v gradbeništvu, medtem ko se AA7075 največ uporablja v transportni industriji. Kljub dobrim mehanskim lastnostim sta obe kovini dovzetni za korozijo, predvsem v agresivnih okoljih, ki na primer vsebuje kloridne ione, in tudi za bioobraščanje v prisotnosti bakterij in mikroorganizmov. Glavni namen disertacije je nadgradnja hibridne sol-gel prevleke siloksan-polimetilmetakrilat (siloksan-PMMA) v bolj učinkovito protikorozijsko prevleko z manjšo omočljivostjo. Takšna prevleka bo onemogočala difuzijo korozivnega medija do površine kovine in tudi zmanjševala oprijemljivost mikroorganizmov. Tema disertacije je torej osredotočena v (a) nadgradnjo sinteze siloksan-PMMA prevleke z monomeri, ki imajo različno dolge alkilne verige (C_n , $n=1-12$), (b) razumevanje mehanizma sinteze, (c) optimizacijo sušenja in nanosa prevleke (temperatura, nanos, debelina), (d) testiranje vzorcev v realnem okolju in spremljanje bioobraščanja ter analiza toksičnosti prevlek. Z namenom optimizacije delovanja je veljalo še preizkusiti možnost kombinacije hibridne sol-gel prevleke s konverzijsko prevleko na osnovi cirkonija in kroma.

Metodologija za karakterizacijo solov in končnih prevlek je bila raznovrstna. Za karakterizacijo solov se je uporabljala FTIR spektroskopija in termogravimetrična analiza, za karakterizacijo prevlek pa NMR, XPS, ToF-SIMS, GD-OES, SEM-EDS in PBDS. Prevlekam je bila izmerjena omočljivost. Korozijske lastnosti so bile ovrednotene z elektrokemijskimi meritvami v raztopini NaCl in v slani komori. Mikrobiološki testi analize toksičnosti prevlek so bili izvedeni z algami (*Desmodesmus subspicatus*) in vodnimi bolhami (*Daphnia magna Straus*) ter s testiranjem v realnem okolju s spremljanjem zmanjšanja biološkega obraščanja.

Izhodišče razvoja inovativnih prevlek je temeljilo na siloksan-PMMA prevleki, pri čemer smo nadomestili monomer MMA (metil metakrilat) z monomerom, ki vsebuje daljšo alkilno verigo, in sicer: EMA (etil metakrilat), BMA (butil metakrilat), HMA (heksil metakrilat), OMA (oktil metakrilat) in DMA (dodecil metakrilat). Prevleke so bile sintetizirane pri enakih pogojih, z enakim množinskim razmerjem reagentov, in so bile primerljive debeline. Ugotovljeno je bilo, da se omočljivost zmanjšuje z dolžino alkilne verige do prevleke z butilno verigo, nato pa se ponovno povečuje. Prevleke z daljšimi verigami monomerov imajo tudi bolj porozno strukturo. Rezultati elektrokemijskih meritev in rezultati testov v slani komori so potrdili, da imata prevleki, ki vsebujeta monomer z etilno in butilno skupino, najboljše protikorozijske lastnosti, nekoliko slabše pa prevleka z metilno skupino. Prevleke z daljšimi alkilnimi verigami (C_n , $n>4$) so izkazovale zelo slabe protikorozijske lastnosti, saj njihova struktura ni homogena. Vzrok za takšne lastnosti so sterične ovire daljših verig in manj učinkovita sinteza zaradi razlik v polarnosti reagentov.

Za nadaljnjo študijo optimalnega sistema za protikorozijsko zaščito je bila izbrana siloksanska prevleka z BMA monomerom, ki je imela najvišji kot omočljivosti. Optimizirani sta bili minimalna temperatura sušenja (150 °C) in debelina (4 μm) za doseganje

dolgotrajne protikorozijske zaščite. Zmanjšanje delaminacije prevleke in podaljšana korozijska zaščita sta bili doseženi s predhodnim nanosom Zr/Cr konverzijske prevleke.

Prevleke, ki vsebujejo monomere s krajšimi verigami (C_n , $n \leq 4$), so bile ovrednotene glede na toksičnost. Rezultati so potrdili, da siloksanski prevleki z etilnim in butilnim monomerom izkazujeta manjšo toksičnost kot doslej poznane siloksan-PMMA.

Rezultati v tej disertaciji so pokazali, da je mogoče nadgraditi siloksan-PMMA prevleko z uporabo akrilatnih monomerov z alkilnimi verigami do dolžine butila in posledično izboljšati protikorozijske lastnosti, povečati kot omočljivosti in zmanjšati toksičnost.

Abstract

The subject of the doctoral dissertation is the development of coatings with improved protection of metals against corrosion and antifouling protection on structural steel S355 and aluminum alloy AA7075. S355 is a widely used metal in the construction, while AA7075 is mostly used in the transportation industry. Although they exhibit suitable mechanical properties, both metals are susceptible to corrosion, especially in an environment containing chloride ions, and also to biofouling in the presence of bacteria and microorganisms. The main purpose of the dissertation is to upgrade the well-researched hybrid sol-gel siloxane-polymethylmethacrylate (siloxane-PMMA) coating into a more effective anti-corrosion coating with lower wettability. Such coating should prevent the penetration of the corrosive species to the surface of the metal and reduce the adhesion of microorganisms to the surface of the coating. The topic of the dissertation is therefore focused on (a) upgrading the synthesis of the siloxane-PMMA coating with different monomers, which have a different length of alkyl chains (C_n , $n=1-12$), (b) understanding the mechanism of synthesis, (c) optimizing the curing and application of the coating (temperature, application, thickness), (d) testing samples in a real environment and monitoring fouling and toxicity of coatings, and (e) combination of sol-gel coating with conversion coating based on zirconium and chromium.

The methodology for the characterization of sols as final coatings was diverse. FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis were used to characterize the sols, and the following techniques were used to characterize the coatings: NMR, XPS, ToF-SIMS, GD-OES, SEM-EDS, PBDS. The wettability of the coatings was also measured. Corrosion properties were evaluated by electrochemical measurements in NaCl solution and in a salt chamber. Monitoring the toxicity of the coatings with microbiological tests was performed with algae (*Desmodesmus subspicatus*) and water fleas (*Daphnia magna Straus*), and by testing in a real environment by monitoring the reduction of biofouling.

The starting point for the development of innovative coatings was based on the siloxane-PMMA coating, where the monomer MMA (methyl methacrylate) was replaced with a monomer containing a longer alkyl chain, namely: EMA (ethyl methacrylate), BMA (butyl methacrylate), HMA (hexyl methacrylate), OMA (octyl methacrylate) and DMA (dodecyl methacrylate). The coatings were synthesized under the same synthesis conditions, with the same molar ratio of reagents, resulting in coatings of comparable thickness. Wettability was found to decrease with longer alkyl length until butyl group and then increase again. Coatings with longer monomer length (C_n , $n>4$) had a more porous structure. The results of the electrochemical measurements and the results of the tests in the salt chamber confirmed that the coatings containing the monomer with ethyl and butyl groups had the best anti-corrosion properties, while the coating with the methyl group was slightly worse. Coatings with longer alkyl chains showed relatively poor anti-corrosion properties, as their structure is not homogeneous. The reason for such properties is the steric effect of longer chains and less efficient synthesis due to differences in the polarity of the reagents.

A siloxane coating with BMA monomer, which had the lowest wettability, was chosen for further study of the optimal system for anti-corrosion protection. The minimum curing temperature (150 °C) and thickness (4 μm) were optimized for long-term corrosion protection. Reduction of coating delamination from metal surface was achieved by primer application of the Zr/Cr conversion coating.

Coatings containing shorter chain monomers (C_n , $n \leq 4$) were evaluated for toxicity when used in a real environment. The results confirmed that siloxane coatings with ethyl and butyl monomers exhibit lower toxicity than hitherto known siloxane-PMMA.

The results in this dissertation showed that it is possible to upgrade the siloxane-PMMA coating by using acrylate monomers with the length of alkyl chain up to butyl and at the same time improve corrosion protection properties, increase wettability and minimise toxicity.

Kazalo

Slike	xxvii
Tabele	xxiii
Kratice	xxv
Simboli	xxvii
1 Uvod	1
1.1 Korozija in korozijski procesi	1
1.2 Biološko obraščanje in biokorozija	5
1.3 Jekla in aluminijeve zlitine	6
1.3.1 Vrste jekel	6
1.3.2 Korozija jekla	7
1.3.3 Vrste aluminijevih zlitin	8
1.3.4 Korozija aluminijevih zlitin	9
1.4 Protikorozijska zaščita	9
1.5 Organske prevleke	12
1.5.1 Hibridne sol-gel prevleke	12
1.5.2 Radikalska polimerizacija	13
1.5.3 Sinteza sol-gela	15
1.6 Literaturni pregled	16
1.7 Namen doktorske disertacije	20
1.8 Cilji doktorske disertacije	20
1.9 Hipoteze doktorske disertacije	20
2 Eksperimentalni del	21
2.1 Material kovinskih podlag	22
2.2 Priprava prevlek	22
2.2.1 Kemikalije in materiali	22
2.2.2 Sinteza sola	23
2.2.3 Nanos in sušenje prevleke	24
2.2.4 Termična analiza	26
2.3 Karakterizacija solov in prevlek	25
2.3.1 Kemijska sestava	25
2.3.2 Jedrska magnetna resonanca solov in monolitov	25
2.3.3 Topografija površine in debelina prevleke	26
2.3.4 Analiza strukture površine z vrstičnim elektronskim mikroskopom z energijsko-disperzivno spektroskopijo	27
2.3.5 Analiza strukture površine in prevleke z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo, masno spektrometrijo sekundarnih ionov z analizatorjem na čas preleta in razelektritveno optično emisijsko spektroskopijo	27

2.3.6	Optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka	28
2.3.7	Elektrokemijske meritve.....	29
2.3.8	Test v slani komori	29
2.3.9	Meritve omočljivosti površine	29
2.4	Sinteza in nanos konverzijske ter sol-gel prevleke	30
2.5	Priprava podlage in prevleke za testiranje v realnem okolju in za test izluževanja	31
2.5.1	Testiranje v realnem okolju	31
2.5.2	Pospešeni test izluževanja toksičnih zvrsti.....	34
2.5.2.1	Ekotoksikološki test z <i>Daphnia magna</i> Straus, 1820	34
2.5.2.2	Test rasti alg.....	35
3	Rezultati in diskusija	37
3.1	Sinteza in vpliv dolžine alkilne verige siloksan-poliakrilatnih prevlek na kemijsko strukturo, omočljivost in zaščito konstrukcijskega jekla S355 pred korozijo	37
3.1.1	Sinteza solov Si-PxMA in karakterizacija stopnje sinteze s FTIR spektroskopijo v realnem času.....	37
3.1.1.1	Kopolimerizacija med akrilatnimi skupinami različnih monomerov in MAPTMS.....	38
3.1.1.2	Kombinacija kopolimeriziranih akrilatov in hidroliziranega/kondenziranega TEOSa.....	42
3.1.2	Kemijska sestava sintetiziranih solov, monolitov in prevlek	43
3.1.2.1	Kemijska karakterizacija solov in prevlek z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo.....	43
3.1.2.2	Kemijska karakterizacija monolitov z jedrsko magnetno resonanco	44
3.1.2.3	Mehanizem in pregled strukture (MAS-NMR).....	50
3.1.3	Karakterizacija prevlek	50
3.1.3.1	Omočljivost in površinska energija	50
3.1.3.2	Hrapavost površine prevlek.....	52
3.1.3.3	Elektrokemijske meritve.....	54
3.1.3.4	Testiranje v slani komori	58
3.1.4	Zaključek.....	58
3.2	Vpliv temperature sušenja in debeline siloksan-polibutil metakrilatne prevleke na termične lastnosti, poroznost, hrapavost in protikorozijsko zaščito konstrukcijskega jekla S355	61
3.2.1	Vpliv temperature sušenja na strukturo in odpornost proti koroziji.....	62
3.2.1.1	Termična analiza.....	62
3.2.1.2	Kemijska karakterizacija sola in prevleke z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo.....	63
3.2.1.3	Debelina in poroznost	64
3.2.1.4	Vpliv sušenja na odpornost proti koroziji	65
3.2.2	Vpliv debeline prevleke na odpornost proti koroziji.....	67
3.2.2.1	Odvisnost debeline in topografije od hitrosti izvleka s postopkom potapljanja.....	67
3.2.2.2	Vpliv debeline sol-gel prevleke na učinkovitost protikorozijske zaščite	70
3.2.3	Zaključek.....	70
3.3	Vpliv dolžine alkilne verige siloksan-poliakrilatnih prevlek na kemijsko sestavo, termično prevodnost, poroznost in zaščito aluminijeve zlitine 7075-T6 pred korozijo.....	72

3.3.1	Termične lastnosti in poroznost Si-PxMA prevlek	72
3.3.2	Testiranje Si-PxMA prevlek v slani komori.....	75
3.3.3	Elektrokemijska karakterizacija prevlek Si-PxMA v raztopini NaCl.....	76
3.3.4	Kemijska karakterizacija Si-PzMA prevlek pred potopitvijo v NaCl	78
3.3.4.1	Kemijska sestava površine prevlek z XPS	78
3.3.4.2	Kemijska sestava površine prevleke s ToF-SIMS	79
3.3.4.3	Kemijska sestava prevlek skozi globino z GD-OES	81
3.3.5	Kemijska karakterizacija Si-PzMA prevlek po izpostavi v NaCl.....	81
3.3.6	Zaključek	83
3.4	Nanos Zr/Cr konverzijske prevleke med siloksan-polibutil metakrilatno prevleko in aluminijevo zlitino 7075-T6 za izboljšanje protikorozijske zaščite ter oprijemljivosti	84
3.4.1	Površinska analiza vzorcev	84
3.4.2	Kemijska sestava površine konverzijske prevleke z XPS	85
3.4.3	Elektrokemijske meritve	88
3.4.4	Testiranje v slani komori.....	89
3.4.5	Zaključek	90
3.5	Terensko testiranje in ekotoksičnost siloksanskih poliakrilatnih prevlek na konstrukcijskem jeklu S355 v celinski in morski vodi	90
3.5.1	Testiranje v realnem okolju.....	90
3.5.1.1	Potopitev vzorcev v morju	90
3.5.1.2	Potopitev v reki Ižica	94
3.5.2	Ekotoksikološki test.....	94
3.5.2.1	Test z vodnimi bolhami <i>Daphnia magna</i>	94
3.5.2.2	Test rasti mikroalg <i>Desmodesmus subspicatus</i>	96
3.5.3	Zaključek	98
4	Doseženi cilji in potrditev hipotez	99
4.1	Prihodnji razvoj hibridnih sol-gel prevlek	101
	Literatura	103
	Bibliografija	121
	Biografija	125

Slike

Slika 1.1: Shematski prikaz korozijske celice za korozijo železa [5], [9].	2
Slika 1.2: Galvanske serije izbranih kovin v morski vodi pri sobni temperaturi [11].	3
Slika 1.3: Razdelitev pogostih vrst korozije.	3
Slika 1.4: Klasifikacija jekla glede na masni delež legirnih elementov. Nadaljnja klasifikacija temelji na količini ogljika in drugih legirnih elementov, prisotnih v jeklu.	6
Slika 1.5: Shema jamičaste korozije na površini aluminijeve zlitine [30].	4
Slika 1.6: Shematski prikaz več-plastnega sistema prevleke za zaščito pred korozijo.	12
Slika 1.7: Inicijacija pri polimerizaciji MMA z napadom prostega radikala na dvojno vez.	14
Slika 1.8: Razpad radikalskega iniciatorja, kjer nastanejo radikali za iniciacijo.	14
Slika 1.9: Verižna reakcija oziroma rast verige.	14
Slika 1.10: Terminacija je rezultat reakcije dveh radikalov, R' je lahko kateri koli prosti radikal.	15
Slika 1.11: Kislinska (A) in bazna (B) kataliza silicijevega tetraalkoksida [138], [139].	15
Slika 1.12: Primer kislinsko katalizirane kondenzacije [138], [141].	16
Slika 2.1: Shematski prikaz sinteze Si-P α MA solov.	23
Slika 2.2: ^1H NMR spekter sintetiziranega oktilmetakrilata v DMSO ($\delta=2,50$ ppm). Vrh pri $\delta=3,33$ ppm je voda v DMSO.	24
Slika 2.3: Shema korakov predobdelave in tvorbe konverzijske prevleke na zlitini AA7075-T6.	31
Slika 2.4: Okvir z nameščenimi vzorci po 2 mesecih (levo) in 3 mesecih (desno) potopitve v Jadranskem morju. Velikost vzorca je 4,0 cm \times 8,0 cm.	32
Slika 2.5: Lokacija mesta potopitve vzorcev v Jadranskem morju (pristanišče Koper) (vir: Google Earth).	32
Slika 2.6: Povprečna dnevna temperatura morja od začetka do konca potopitve (vir: Ministrstvo za okolje in prostor: Agencija RS za okolje (ARSO)).	32
Slika 2.7: <i>Bryozoa</i> (mahovnjaki) (a) in <i>Polychaeta</i> (mnogoščetinci) (b), ki v večini prekrivajo vzorce, potopljene v morju.	33
Slika 2.8: Lokacija mesta potopitve vzorcev v reki Ižica (vir Google Earth).	33
Slika 2.9: Povprečna dnevna temperatura in pretok reke od začetka do konca potopitve (vir: Ministrstvo za okolje in prostor: Agencija RS za okolje (ARSO)).	34
Slika 2.10: Shematski prikaz pospešenega 4-tedenskega poskusa izluževanja toksičnih vrst za vzorce jekla, prekrita s prevleko M1, E2 in B4 ter z referenčno komercialno barvo (CP, SeaJet 034 Emperor). Vzorci so bili potopljeni v destilirano vodo.	34
Slika 2.11: Mikroskopski pogled vodne bolhe <i>Daphnia magna</i> (a) in mikroalge <i>Desmodesmus subspicatus</i> (b), ki sta bili uporabljeni za test ekotoksičnosti.	35
Slika 3.1: a) 3D FTIR spektri, posneti v realnem času, med kopolimerizacijo akrilatov MMA + MAPTMS (prva stopnja sinteze) v prisotnosti THF in BPO 4 ure pri 66 °C. b) in c) predstavljata intenzivnost karakterističnih vrhov za $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\nu(\text{C}=\text{C})$ med kopolimerizacijo. Relativni čas predstavlja trajanje kopolimerizacije od začetka do 4 ur.	38

Slika 3.2: 2D FTIR spektri karakterističnih vrhov $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\nu(\text{C}-\text{O})$ med kopolimerizacijo akrilatov a) MMA+MAPTMS (PMMA), b) EMA+MAPTMS (PEMA), c) BMA+MAPTMS (PBMA), d) HMA+MAPTMS (PHMA), e) OMA+MAPTMS (POMA) in f) DMA+MAPTMS (PDMA) v prisotnosti THF in BPO pred in po različnih časih kopolimerizacije v razponu od 1 do 4 ur pri 66 °C. 2D spektri za vse akrilate so prikazani na **sliki 3.3**. 40

Slika 3.3: FTIR spektri v realnem času procesa kopolimerizacije a) MMA+MAPTMS, b) EMA+MAPTMS, c) BMA+MAPTMS, d) HMA+MAPTMS, e) OMA+MAPTMS in f) DMA+MAPTMS v prisotnosti THF in BPO med postopkom kopolimerizacije akrilata (prva stopnja sinteze) in v prvih 4 urah pri 66 °C. 41

Slika 3.4: Profil kinetike normaliziranega območja vrha za C=C pri 1638 cm^{-1} med kopolimerizacijo akrilatov: MMA, EMA, BMA, HMA, OMA in DMA z MAPTMS v prisotnosti THF in BPO med kopolimerizacijo do 4 ure pri 66 °C. 42

Slika 3.5: 3D FTIR spektri, posneti v realnem času, med hidrolizo/kondenzacijo MMA+MAPTMS (sol 1) po dodatku hidroliziranega TEOS (sol 2) za sintezo končnega sola. 43

Slika 3.6: a) FTIR (v realnem času) spektri posnetih končnih solov siloksan-PMMA, siloksan-PEMA, siloksan-PBMA, siloksan-PHMA, siloksan-POMA in siloksan-PDMA, b) FTIR spektri v območju 1100–1020 cm^{-1} , kjer se nahajajo vrhovi za siloksane. 43

Slika 3.7: ATR FTIR spektri pripravljenih solov M1, E2, B4, H6, O8 in D12 (pred sušenjem) (a) in prevlek po sušenju pri 180 °C (b). Prepustnost je podana v A.U. V grafu so spektri postavljeni eden nad drugim. 44

Slika 3.8: ^{13}C MAS NMR spektri monolitov (trdno stanje), pripravljenih iz TEOS, MAPTMS in iz akrilatov z različnimi dolžinami alkilne verige (M1, E2, B4, H6, O8, D12). Spektri so posneti za termično obdelane sole za 1 uro pri 180 °C (monoliti). Spektri so normalizirani glede na intenzivnost C=O vrha. 45

Slika 3.9: ^{29}Si CP MAS NMR spektri (kvalitativna metoda) siloksan-hibridnih monolitov, pripravljenih iz TEOS, MAPTMS in različnih akrilatnih monomerov, ki vsebujejo različne dolžine alkilne verige. Spektri so bili izmerjeni za monolite, sušene 1 uro pri 180 °C. 46

Slika 3.10: ^{29}Si MAS NMR spektri (kvantitativne meritve) siloksan-akrilnih hibridnih monolitov, pripravljenih iz TEOS, MAPTMS in različnih akrilatnih monomerov z različnimi dolžinami alkilne verige (M1, E2, B4, H6, O8, D12). Spektri so posneti za monolite, sušene 1 uro pri 180 °C. Eksperimentalni spektri so predstavljeni z modro črto, prilagojene krivulje z rdečimi črtami, komponentni vrhovi T^i in Q^j , uporabljeni za metodo s prilagajanjem podatkov, pa so obarvani z različnimi barvami. 47

Slika 3.11: (a, b) Delež T^i in Q^j zvrsti v odvisnosti od dolžine alkilne verige na derivatu metakrilata. (c) Skupna stopnja kondenzacije (C_a) in stopnja kondenzacije zvrsti T^i in Q^j v odvisnosti od dolžine alkilne verige na derivatu metakrilata. 49

Slika 3.12: Predpostavljen mehanizem reakcij polimerizacije, hidrolize in polikondenzacije pri tvorbi siloksan-PMMA sola. Različne zvrsti T in Q so v organoalkoksisilanu (MAPTMS) obkrožene z dvema (T^1), eno (T^2) ali nobeno (T^3) silanolno (Si-OH) skupino, v anorganoalkoksisilanu (TEOS) pa s tremi (Q^1), dvema (Q^2), eno (Q^3) ali nobeno (Q^4) silanolno skupino. (a) Sol 1: polimerizacija; (b) sol 2: hidroliza; (c) sol 1 + sol 2: tvorba mrežne strukture. 50

Slika 3.13: (a) Kontaktni koti kapljic vode, dijodometana (DIM) in etilenglikola (EG); (b) površinska energija, izračunana z uporabo enačbe (19) za hibridne prevleke z različnimi dolžinami alkilne verige na akrilatnem derivatu (M1, E2, B4, H6, O8, D12). Vrednosti kontaktnih kotov z izračunano vrednostjo površinske energije so prikazane v **tabeli 3.4**.

Slika 3.14: 3D topografija območij 0,4 mm × 0,4 mm za prevleke M1, E2, B4, H6, O8 in D12. Slikam so dodane vrednosti povprečne hrapavosti površine (S_a). Barvna vrstica označuje lestvico hrapavosti (0 do 1,0 μm).....	52
Slika 3.15: (a-c) SEM slike za prevleke H6, O8 in D12, posnete pri povečavi 1000 ×. (d-i) SEM slike za prevleke M1, E2, B4, H6, O8 in D12, posnete pri povečavi 200.000 ×. Prevleke so bile nanese na strukturno jeklo S355. Napetost elektronskega curka je bila 5 kV. Analiza EDS, opravljena na različnih mestih, je prikazana na sliki 3.16	54
Slika 3.16: SEM slika prevleke D12 z EDS analizo, ki je bila izvedena na oštevilčenih območjih: spekter (1) predstavlja domeno, bogato s silicijem in kisikom; spekter (4) pa predstavlja mrežno strukturo prevleke. Spektra (2) in (3) sta podobna spektru (4).	54
Slika 3.17: Bodejevi diagrami impedance in faznega kota konstrukcijskega jekla, prekrita z M1, E2 in B4 v 3,5 ut. % NaCl do 6 mesecev. Simboli ustrezajo eksperimentalnim podatkom, črte pa fitanim krivuljam. Električno ekvivalentno vezje, ki se uporablja za prilagajanje eksperimentalnih podatkov, je prikazano na sliki 3.20 ; fitani parametri pa so predstavljeni v tabeli 3.5 . Krivulji za neprekrto jeklo sta podani v (a) in (d).....	55
Slika 3.18: Bodejevi diagrami impedance in faznega kota konstrukcijskega jekla, zaščitenega s prevleko H6, O8 in D12 v 3,5 ut. % NaCl do 1 tedna.....	56
Slika 3.19: Časovna odvisnost vrednosti impedance $ Z $ pri 5 mHz za prevleke M1, E2, B4, H6, O8 in D12, nanese na konstrukcijsko jeklo.	56
Slika 3.20: Električno ekvivalentno vezje, ki se uporablja za metodo s prilagajanjem podatkov krivulj EIS za prevleke M1, E2 in B4 v 3,5 ut. % raztopini NaCl.	57
Slika 3.21: Slike prekritih vzorcev jekla po testiranju v slani komori do 15 dni. Vzorci so bili izpostavljeni 5 ut. % NaCl pri 35 °C. Pred testiranjem smo vzorce razili z diamantnim rezilom. Velikost vzorca je 2,5 × 4,0 cm.....	58
Slika 3.22: Mehanizem difuzije elektrolita v prevleke M1, E2 in B4.....	60
Slika 3.23: (a) Krivulji TG in DTG vzorca siloksan-PBMA v zračni atmosferi s hitrostjo pretoka 50 ml/min in hitrostjo segrevanja 10 °C/min; (b) MS analize izhlapelih spojin z dodano TG krivuljo kot referenco; in (c) HP DSC krivulje siloksan-PBMA posušenega sola v zračni atmosferi. Začetni tlak v celici HP DSC je bil 50 barov.	63
Slika 3.24: a) ATR FTIR spektri sola in prevlek, nanesenih na kovinsko podlago in sušenih pri različnih temperaturah (25 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C). Hitrost izvleka je bila 2,3 mm/s. Sliki b in c prikazujeta območje karakterističnih vrhov absorpcijskih trakov za C=C in C=O. 64	
Slika 3.25: Debelina siloksan-PBMA prevleke na konstrukcijskem jeklu v odvisnosti od temperature sušenja. 65	
Slika 3.26: Skupna in odprta poroznost sintetiziranih prevlek pri različnih temperaturah sušenja. 65	
Slika 3.27: Časovna odvisnost impedance $ Z _{5\text{ mHz}}$ v 3,5 ut. % NaCl za prevleke, nanese na konstrukcijsko jeklo pri različnih temperaturah sušenja. Hitrost izvleka je bila 2,3 mm/s. 66	
Slika 3.28: Slike površine vzorcev jekla, prekritih s siloksan-PBMA in sušenih pri različnih temperaturah sušenja, po 0, 5, 11, 32, 75, 172, 274, 383 in 488 urah izpostavitve v slani komori (ASTM B117-07A).	67
Slika 3.29: Graf odvisnosti debeline in hrapavosti (izražene kot S_a) pri različnih hitrostih izvleka pri potopitvi v sol. Točka za izračunano debelino pri 48 mm/s na grafu ni prikazana. Prevleke so bile nanese na konstrukcijsko jeklo in sušene pri 180 °C.....	68
Slika 3.30: 3D topografija površine prevleke v območju 0,5 mm × 0,5 mm pri različnih hitrostih izvleka: a) 1,2 mm/s, b) 2,3 mm/s, c) 4,5 mm/s, d) 7,0 mm/s, e) 9,3 mm/s, f) 11,7 mm/s, g) 17,4 mm/s, h) 23,3 mm/s in i) 48,3 mm/s. Prevleke so bile nanese na konstrukcijsko jeklo in sušene pri 180 °C.....	69

Slika 3.31: Graf, ki prikazuje odvisnost impedance, posnete pri 5 mHz za prevleke različnih debelin (1–4 μm), nanese na konstrukcijsko jeklo, od časa potopitve v 3,5 ut. % NaCl. Prevleke smo nanegli na konstrukcijsko jeklo in sušili pri 180 °C.	70
Slika 3.32: (a) Termična prevodnost in difuznost in (b) poroznost v odvisnosti od dolžine alkilne verige na siloksan-P α MA prevlekah, nanesenih na aluminijevo zlitino AA7075-T6.	73
Slika 3.33: Odvisnost termične prevodnosti od poroznosti za prevleke z različno dolžino alkilne verige na akrilatnem monomeru.	75
Slika 3.34: Vzorci AA7075-T6, prekriti s prevleko Si-P α MA, po izpostavi 21 dni v slani komori. Vzorce smo pred izpostavitvijo razili z diamantnim rezilom, da smo spremljali proces delaminacije.	76
Slika 3.35: Bodejevi diagrami vrednosti impedance za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2) in -PBMA (B4) prevleke, izmerjene med potopitvijo v 5 ut. % NaCl do 18 mesecev. Simboli ustrezajo eksperimentalnim podatkom. Rezultat za podlago AA7075-T6 po 1 dnevu potopitve je podan v grafu za B4.	76
Slika 3.36: Bodejevi diagrami faznega kota za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2) in -PBMA (B4) prevleke, izmerjene med potopitvijo v 5 ut. % NaCl do 18 mesecev. Simboli ustrezajo eksperimentalnim podatkom. Rezultat za podlago AA7075-T6 po 1 dnevu potopitve je podan v grafu za B4.	77
Slika 3.37: Povprečna vrednost impedance za M1, E2 in B4 pri 5 mHz v času 18-mesečne izpostavljenosti v 5 ut. % NaCl.	77
Slika 3.38: XPS C 1s, Si 2p in O 1s spektri, posneti na površini prevlek Si-P α MA, nanesenih na AA7075-T6. Spektri so normalizirani glede na energijo vezave ogljika pri 285 eV, vendar niso normalizirani glede na intenziteto.	78
Slika 3.39: ToF-SIMS masni spektri za izbrane a) pozitivne in b) negativne fragmente, posneti na površini Si-PBMA.	79
Slika 3.40: Primerjava intenzivnosti značilnih fragmentov, posnetih s ToF-SIMS, na površini prevlek Si-PMMA, Si-PEMA in Si-PBMA.	80
Slika 3.41: ToF-SIMS globinski profili za prevleke Si-PMMA, Si-PEMA in Si-PBMA, nanese na aluminijevo zlitino AA7075-T6, pred izpostavo in po 3 tednih izpostavitve v 5 ut. % NaCl.	81
Slika 3.42: GD-OES globinski profili prevlek (Si-PMMA, Si-PEMA in Si-PBMA), nanesenih na AA7075-T6, pred potopitvijo in po 1 in 3 tednih izpostave v 5 ut. % NaCl.	83
Slika 3.43: SEM slike in EDS analize a) površine AA7075 in prevlek na AA7075, b) CC (MAVOMcoat 1300 konverzijska prevleka na osnovi Cr in Zr), c) CC + SG (siloksan-PBMA) in d) SG. Območje, kjer je bila posneta analiza površine z EDS, je označeno s pravokotniki. Črtnasta črta označuje mejo med prevlekami.	85
Slika 3.44: XPS O 1s, F 1s, Al 2p, Cr 2p in Zr 3d spektri, posneti za prevleko MAVOMcoat 1300, nanese na AA7075-T6.	86
Slika 3.45: Globinski XPS profil MAVOMcoat 1300 prevleke na AA7075.	86
Slika 3.46: Bodejevi diagrami impedance, merjeni za vzorce AA7075, prekrte s konverzijsko prevleko MAVOMcoat 1300 (CC), siloksan-PBMA (SG) ter kombinacijo obeh (CC+SG) do 1 tedna potopitve v 3,5 ut. % NaCl. Meritve za neprekrten vzorec so podane za primerjavo.	88
Slika 3.47: Slike neprekrte zlitine AA7075 in prekrte s konverzijsko prevleko, siloksan-PBMA sol-gelom in kombinacijo obeh po 0, 8, 11, 20 in 27 dneh izpostavljenosti preizkusu v slani komori.	89
Slika 3.48: Vzorci AA7075, prekriti s konverzijsko prevleko (CC), siloksan-PBMA (SG) in kombinacijo obeh po izpostavi 28 dni v slani komori. Vzorce smo razili z diamantnim rezilom, da smo spremljali učinek delaminacije.	90

Slika 3.49: Reprezentativne slike vzorcev pred in po potopitvi v Jadranskem morju za označena obdobja. Velikost vzorca 4,0 cm × 8,0 cm.	93
Slika 3.50: Reprezentativne slike vzorcev, pred in po potopitvi v reko Ižico za označena obdobja. Velikost vzorca 4,0 cm × 8,0 cm.	96
Slika 3.51: Imobilizacija vodnih bolh <i>Daphnia magna</i> po 24 h in 48 h, določena v izluženih tekočinah za jeklo z in brez prevlek E2 in B4 in jeklo, prevlečeno s komercialno barvo Seajet 034 Emperor (CP). Standardni odkloni so označeni znotraj stolpcev.	96
Slika 3.52: Rast mikroalg <i>Desmodesmus subspicatus</i> po 72-urni potopitvi za jeklo z in brez prevlek M1, E2 in B4 ter s komercialno barvo Seajet 034 Emperor (CP). Standardni odkloni so označeni znotraj stolpcev.	97

Tabele

Tabela 1.1: Tabela standardnih elektrodnih potencialov za izbrane kovine pri 25 °C in tlaku 1 bara glede na standardno vodikovo elektrodo [10].	2
Tabela 1.2: Kemijska sestava (v ut. %) najpogostejših elementov v nerjavnem jeklu S316L ter konstrukcijskem jeklu S355. Preostala masa je železo.	6
Tabela 1.3: Prikaz serij iz gnetenih aluminijevih zlitin z glavnim legirnim elementom ter področjem uporabe [66].	8
Tabela 1.4: Seznam člankov na temo siloksan-PMMA, razvrščenih po letu objave, glede na namen, debelino in vrsto podlage.	17
Tabela 2.1: Kemijska sestava konstrukcijskega jekla S355 (podana v certifikatu dobavitelja Kovintrade). Preostali element je železo.	22
Tabela 2.2: Kemijska sestava aluminijeve zlitine AA7075-T6 (podana v certifikatu dobavitelja Kaiser Aluminium). Preostali element je aluminij.	22
Tabela 2.3: Polno ime in okrajšave, uporabljene za sintetizirane sole in prevleke v poglavjih.	24
Tabela 2.4: Vrednosti površinske napetosti za vodo, etilenglikol in dijodometan.	30
Tabela 3.1: Delež vrst T^j in Q^j [%], stopnje kondenzacije [%] zvrsti T^j in Q^j : $D_c(T)$ in $D_c(Q)$ in skupna stopnja kondenzacije C_d [%], pridobljena iz ^{29}Si MAS NMR spektrov monolitov, posnetih za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2), -PBMA (B4), -PHMA (H6), -POMA (O8) in -PDMA (D12).	47
Tabela 3.2: Delež vrst T^j in Q^j [%], stopnje kondenzacije [%] vrst T^j in Q^j : $D_c(T)$ in $D_c(Q)$ in skupna stopnja kondenzacije C_d [%], pridobljena iz ^{29}Si CP/MAS NMR spektrov monolitov, posnetih za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2), -PBMA (B4), -PHMA (H6), -POMA (O8) in -PDMA (D12).	48
Tabela 3.3: Primerjava stopnje polikondenzacije (C_d), izračunane iz ^{29}Si NMR spektrov, zbranih glede na kvantitativno tehniko MAS NMR (tabela 3.1) in kvalitativno tehniko CP/MAS NMR (tabela 3.2).	49
Tabela 3.4: Izmerjeni kontaktni koti med prevleko in vodo (θ_w), etilenglikolom (θ_{EG}) in dijodometanom (θ_{DM}), skupaj z izračunano površinsko prosto energijo (γ_s) in kvadratnimi koreni njihovih treh komponent (rezultati reševanja linearne sistema enačb).	52
Tabela 3.5: Parametri prileganja za meritve impedance, izrisani na sliki 3.17 (M1, E2, B4), z uporabo električnega ekvivalentnega vezja (slika 3.20). V oklepajih je podana napaka.	57
Tabela 3.6: Povzetek najpomembnejših lastnosti hibridnih sol-gel prevlek M1-D12.	60
Tabela 3.7: Vrednosti velikosti impedance, izmerjene pri 5 mHz po 24 urah, 2, 7, 12 in 18 mesecih izpostave v 5 ut. % NaCl. Podane so povprečne vrednosti in standardni odmiki.	77
Tabela 3.8: Površinska sestava Si-PzMA prevlek, podanih v atomskih %.	78
Tabela 3.9: Sestava konverzijske prevleke, podana v atomskih %, izračunana na podlagi XPS analize površine.	86

Tabela 3.10: Povprečna obraščenaost v odstotkih neprekritega jekla in prekritega s hibridno sol-gel prevleko po potopitvi v Jadranskem morju. Povprečna obraščenaost je bila določena v skladu s standardom ASTM D6990-05 [224].	92
Tabela 3.11: Toksičnost tetrahidrofurana (THF), metil metakrilata (MMA), etil metakrilata (EMA) in butil metakrilata (BMA) za vodne bolhe <i>Daphnia magna</i> (EC ₅₀) in mikroalge <i>Selenastrum capricornutum</i> (IC ₅₀) [231]–[233].	97

Kratice

AA	. . . aluminijeva zlitina (angl. Aluminium alloy)
AF	. . . proti obraščanju (angl. Anti Fouling)
AISI	. . . Ameriški inštitut za železo in jeklo (angl. American Iron and Steel Institute)
ATR-FTIR	. . . Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija z oslavljenim popolnim odbojem
BMA	. . . butil metakrilat
BPO	. . . benzoil peroksid
CA	. . . kontaktni kot (angl. Contact Angle)
CC	. . . konverzijska prevleka (angl. Conversion Coating)
CCC	. . . kromatna konverzijska prevleka (angl. Chromium Conversion Coating)
CP	. . . komercialna barva (angl. Commercial Paint)
CP MAS	. . . navzkrižna polarizacija magičnega kota vrtenja (angl. Cross Polarization Magic Angle Spinning)
Cps	. . . število točk na sekundo (angl. Counts per second)
DI	. . . deionizirana voda
DIM	. . . dijodometan
DMA	. . . dodecil metakrilat
EDS	. . . energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija
EG	. . . etilenglikol
EIS	. . . elektrokemijska impedančna spektroskopija
EMA	. . . etil metakrilat
FIB	. . . tehnika fokusiranega ionskega curka
FTIR	. . . Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija
GD-OES	. . . razelektritvena optična emisijska spektroskopija
HF	. . . visoka frekvenca
HMA	. . . heksil metakrilat
HP DSC	. . . visokotlačna diferenčna dinamična kalorimetrija (angl. High Pressure Differential Scanning Calorimetry)
HX MAS	. . . visokoločljivostni magični kot vrtenja
IMP	. . . intermetalni delci
LF	. . . nizka frekvenca
LP	. . . linearna polarizacija
MAA	. . . metakrilna kislina
MMA	. . . metil metakrilat
MAPTMS	. . . 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat
NMR	. . . jedrska magnetna resonanca (angl. Nuclear Magnetic Resonance)

OCP	... potencial odprtega kroga
OMA	... oktil metakrilat
PD	... potenciodinamska polarizacija
PBDS	... optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka (angl. Photothermal Beam Deflection Spectroscopy)
SCE	... nasičena kalomelska elektroda
SEM	... vrstični elektronski mikroskop (angl. Scanning Electron Microscopy)
SEM-EDS	... vrstični elektronski mikroskop z energijsko-disperzivno spektroskopijo
TCP	... konverzijska prevleka na osnovi trivalentnega kroma (angl. Trivalent Chromium Process)
TEOS	... tetraetil ortosilikat
THF	... tetrahidrofuran
ToF-SIMS	... masna spektrometrija sekundarnih ionov z analizatorjem na čas preleta
UHV	... ultra visok vakuum
UV	... ultravijolično valovanje
XPS	... rentgenska fotoelektronska spektroskopija
ZrCC	... cirkonijeva konverzijska prevleka (angl. Zirconium Conversion Coating)

Simboli

$ Z _{5\text{ mHz}}$... vrednost impedance pri frekvenci 5 mHz
A	... absorbanca
C_d	... stopnja kondenzacije
CPE	... element s konstantno fazo
E	... potencial
E_{oc}	... potencial odprtega kroga
f	... frekvenca
g	... gravitacijska konstanta
$I_{\mu i}$... inhibicija rasti
κ	... termična difuznost
k	... termična prevodnost
m/z	... razmerje med maso in nabojem
P	... poroznost
R	... električna upornost
R_{sol}	... upornost med delovno in referenčno elektrodo
R_{po}	... upornost prevleke
R_2	... upornost na meji med kovino in prevleko
S_a	... hrapavost površine
T^i	... kondenzacija organskega reagenta
μ	... specifična stopnja rasti
U_0	... hitrost izvleka
ν	... valovna dolžina
Q_x	... psevdo kapacitivnost
Q^j	... kondenzacija anorganskega reagenta
ut. %	... masni delež
η	... viskoznost tekočine
$ Z $... dolžina vektorja impedance
Φ	... fazni kot
δ (NMR)	... kemijski premik
θ	... kontaktni kot
ρ	... gostota
γ	... površinska napetost tekočine

Poglavje 1

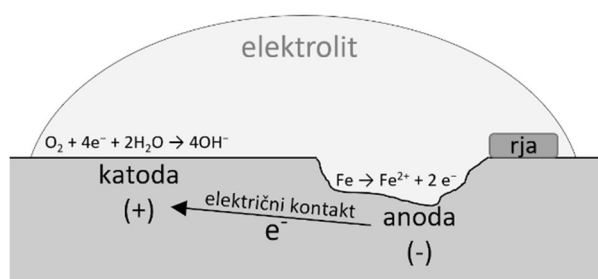
Uvod

1.1 Korozija in korozijski procesi

Korozija je spontani proces, pri katerem se kovina zaradi zunanjih vplivov (vlaga, kisik, kloridni ioni) s časom raztaplja in s tem spremeni sestavo in videz površine. Korozija kovin predstavlja znatno težavo, saj povzroča tudi poškodbe na najrazličnejših kovinskih delih v industriji (stroji), pri transportu (vozila, ladje, letala) in v gradbeništvu (zgradbe, konstrukcije, mostovi). Posledično je nadzor nad korozijo zelo pomemben, da zmanjšamo stroške, ki jih korozija povzroča letno po celem svetu [1]. Ocenjeno je, da je letni strošek korozije približno 2,5 bilijona (10^{12}) € oziroma 3,4 % svetovnega bruto domačega proizvoda (2017) [2]–[4]. Tukaj so všteti nabava materiala, stroški zaščite, vzdrževanja in amortizacija. Na podlagi nekaterih izračunov se predvideva, da bi z uporabo primernih načinov zaščite in nadzora korozijskih procesov svetovno gospodarstvo prihranilo med 15 % in 30 % stroškov, ki so posledica korozije [3].

Naravna težnja večine kovin je povrnitev v termodinamično najbolj stabilno stanje. Kovine se pri tem oksidirajo in tvorijo okside, kloride, sulfide ali ostale anorganske spojine. Večina komercialno uporabljenih kovin (železo, jeklo, aluminij) je podvrženih koroziji. Pri izpostavitvi atmosferskim pogojem železo ali jeklo reagirata s kisikom in vodo (vlaga), pri čemer se na površini tvorijo železovi oksidi (t. i. rja), ki so po kemijski sestavi podobni nekaterim železovim rudam [5]. Podobno obnašanje lahko zasledimo tudi pri koroziji aluminija, kjer so produkti oksidacije aluminijevi hidroksidi oziroma oksid hidroksidi, ki so glavna sestavina aluminijeve rude boksita [6].

Potek korozije je odvisen od vzpostavitve lokalnih korozijskih celic na površini kovine. Zaradi nehomogenosti površine nastanejo na površini mesta z različnim elektrokemijskim potencialom, ki predstavljajo anodna in katodna območja (**tabela 1.1**) [7]. Shema korozijske celice je prikazana na **sliki 1.1**. Anoda in katoda sta v stiku preko elektrolita in preko električnega kontakta (električni tok). Pri elektrokemijski reakciji pride do prenosa enosmernega toka elektronov v korozijski celici med elektrodama oziroma med območjema z različnim elektrokemijskim potencialom [8].



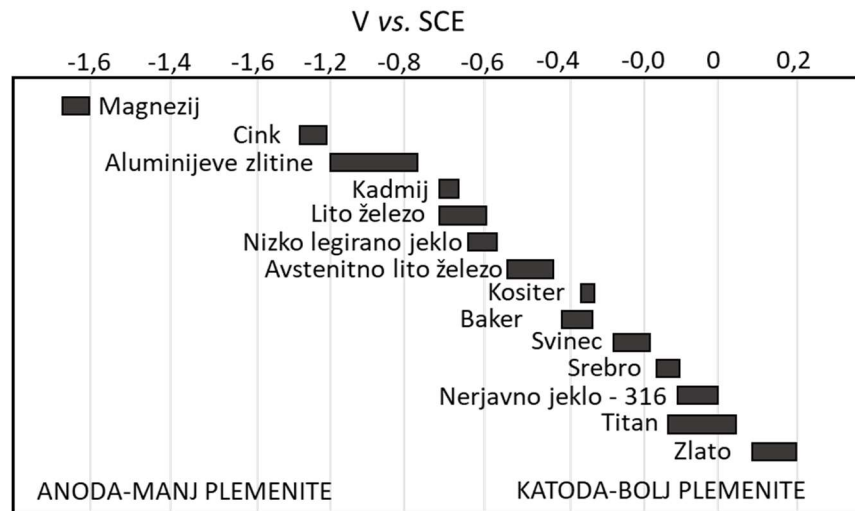
Slika 1.1: Shematski prikaz korozijske celice za korozijo železa [5], [9].

Anoda je kovina oziroma območje na kovini, kjer pride do oksidacije (oddajanje elektronov) in ima bolj negativen potencial glede na katodo (**tabela 1.1**). Elektroni, ki se sprostijo pri reakciji oksidacije, nato potujejo na katodno območje, kjer poteka reakcija redukcije. V raztopinah z nevtralnim pH to pomeni redukcijo molekul, kot je na primer raztopljen kisik v vodi. V bolj kislih raztopinah pa poteka redukcija kationov, kot je na primer H_3O^+ (v nadaljevanju je skozi disertacijo uporabljen H^+ kot poenostavitev za oksonijev ion (H_3O^+)). S pravilno izbiro materiala, prevlek (organske, anorganske) ali inhibitorjev korozije lahko bolje nadzorujemo proces korozije [5]. Več o vrstah zaščite kovin je opisano v poglavju 1.4.

Poleg standardnih elektrodnih potencialov za izbrane kovine (**tabela 1.1**) lahko korozijsko odpornost kovine ali zlitine ponazorimo tudi preko galvanske serije (**slika 1.2**), ki določa plemenitost kovin, polkovin in zlitin v morskem okolju. Ko sta dve kovini potopljeni v določen elektrolit in v stiku, bo manj plemenita kovina začela korodirati (se raztapljati), medtem ko bo bolj plemenita kovina ostala nespremenjena.

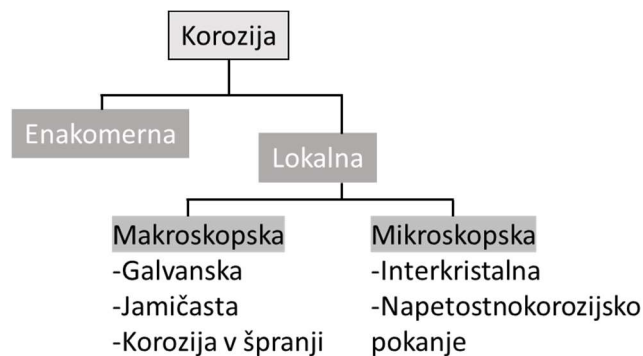
Tabela 1.1: Tabela standardnih elektrodnih potencialov za izbrane kovine pri 25 °C in tlaku 1 bara glede na standardno vodikovo elektrodo [10].

Elektrodna reakcija	Standardni potencial E° [V]
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	1,498
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	0,987
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	0,800
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,521
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000 (Referenca)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,762
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,185
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zr}$	-1,45
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,630
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,372



Slika 1.2: Galvanske serije izbranih kovin v morski vodi pri sobni temperaturi [11].

Na **sliki 1.3** so prikazane najbolj pogoste vrste korozije, razdeljene na enakomerno in lokalno korozijo, ki se nadalje deli na makroskopsko in mikroskopsko. V primeru slednje lahko pride do večje škode, saj jo je težje odkriti [5]. Ker sta na jeklu in aluminiju najpogostejši vrsti korozije enakomerna in jamičasta, sta le-ti v nadaljevanju opisani bolj podrobno.

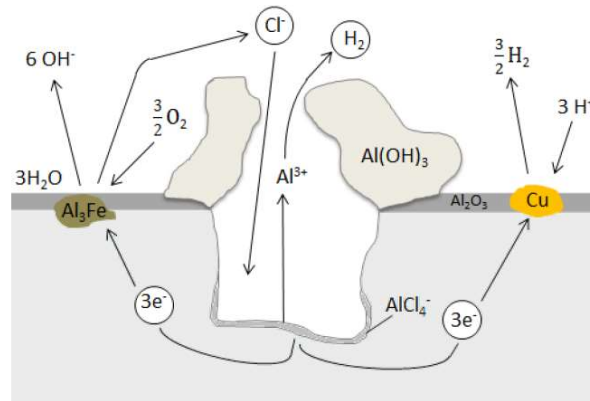


Slika 1.3: Razdelitev pogostih vrst korozije.

Enakomerna korozija je najpogostejša vrsta korozije in se pojavlja v različnih korozivnih okoljih. Poteka po celotni površini kovine, zato znatno prispeva k njeni degradaciji [5], [9], [12], [13]. V primeru korozije železa lahko le-ta oksidira v železove ione (Fe^{2+} ali Fe^{3+}), ki nato reagirajo s hidroksilnimi anioni, in tvori rjo, ki je mešanica Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$ in $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Produkti korozije lahko delno upočasnijo nadaljnjo korozijo, saj predstavljajo bariero med kovinsko površino ter korozivnim medijem [9]. Za korozijske produkte železa je značilno, da se ne oprimejo nekorodirane podlage spodaj, zato se pričnejo luščiti, korozija pa se nadaljuje.

Kovini, kot sta nerjavno jeklo in aluminij (poglavje 1.3), ki se pasivirata, sta dovzetni za jamičasto korozijo [4], [5], [9], [14]. Adsorpcija ali vključitev Cl^- ionov v pasivni film je odgovorna za preboj pasivnega filma, ki je sicer stabilen v elektrolitu brez Cl^- ionov. Inicijacija jamice (**slika 1.4**) je dinamičen proces, pri katerem se tvorijo jamice, sledi ji repasivacija. Pogostost nastajanja jamic je odvisna od stabilnosti pasivnega filma, koncentracije Cl^- ionov in drugih okoljskih dejavnikov. Proces poteka, tako da se na intermetalnih delcih (katodna reakcija) začne redukcija, kar povzroči raztapljanje aluminija

(anodna reakcija) in rast jamice. Reakcija redukcije zunaj jamice povzroči povišanje pH, pri čemer hidroksidni ioni reagirajo z Al^{3+} , pri čemer se izloči (ali se obori slabo topni) $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sočasno Cl^- ioni migrirajo v jamico, da bi kompenzirali pozitivni naboj, ki ga povzroči presežek Al^{3+} , pri čemer se na dnu jamice tvorijo produkti korozije AlCl_4^- [6]. Presežek H^+ povzroči znižanje pH na dnu jamice, kar dodatno pospeši raztapljanje aluminija ter s tem nadaljnjo rast jame – avtokatalitičen proces [15].



Slika 1.4: Shema jamičaste korozije na površini aluminijeve zlitine [30].

1.2 Biološko obraščanje in biokorozija

Biološko obraščanje je plast mikro oziroma makro organizmov, ki nastanejo na umetnih ali naravnih površinah ob potopitvi ali izpostavljenosti direktno v vodnem okolju. V morskih okoljih je obraščanje najbolj izrazito na ladjah in pomorski infrastrukturi, kot so pomoli, boje, ploščadi itd. Proces biološkega obraščanja se začne že v nekaj minutah po potopitvi zaradi interakcij med površino in primarno rastjo (proteini); začetni film pa je izhodišče za nadaljnjo pritrditev bakterij, ki ji sledi pritrditev in rast mikro- in makroorganizmov [16]–[18].

Biološko obraščanje je lahko odvisno od več dejavnikov, kot so temperatura, pH, raven hranil, hitrosti pretoka, sončno obsevanje in pa slanost [16], [19], [20]. Ti pogoji se lahko razlikujejo glede na morsko globino, letni čas, itd. Slanost še posebej vpliva na obraščanje, saj je ta proces bolj izražen v morskih kot v sladkovodnih habitatih [21]. Hkrati je morsko okolje, ki vsebuje kloridne ione, bolj agresivno do kovin in lahko povzroči poškodbe zaščitnih prevlek, zaradi česar pride do korozije kovinske podlage [22]–[25].

Nastajanje biološkega obraščanja ima pomemben vpliv na gospodarstvo in okolje. To je še posebej pomembno pri pomorskem prometu, saj debela površina nezaželenega obraščanja poveča težo ladje in vpliva na obliko trupa ladje in posledično poveča hidrodinamični upor ladje [26]. Večji upor prispeva k večji porabi goriva, s tem pa se povečajo stroški prevoza in emisije CO₂ v okolje [16], [27]. Poleg tega biološko obraščanje vpliva tudi na videz ladij ter povzroča biokorozijo [28].

Biokorozija oziroma mikrobiološka korozija poškoduje kovinsko površino s presnovno aktivnostjo mikroorganizmov. Mehanizem je razdeljen v tri stopnje: nastanek biofilma, sprememba okolja na kovinski površini ter degradacija kovine. Pogoste bakterije, ki so povezane z mikrobiološko korozijo, so bakterije, ki reducirajo sulfat, bakterije, ki proizvajajo kislino, in bakterije, ki reducirajo železo. Metaboliti teh bakterij so sestavljeni iz različnih organskih kislin, med katerimi so najbolj prisotne mravljična, citronska, izocitrična, akonitna in oksoglutarina kislina. Učinek korozije se zmanjšuje z večjo molekularno maso kisline. Najpogostejše oblike korozije, na katere vpliva biokorozija, so jamičasta korozija, korozija v špranji in napetostno korozijsko pokanje [29], [30].

Zaradi biološkega obraščanja je treba ladje nenehno vzdrževati, vključno z mehanskim čiščenjem biološkega obraščanja in zagotavljanjem zaščite s ponovnim barvanjem. To zahteva pristajanje in vzdrževanje ladje v pristaniščih, kar predstavlja znaten finančen zalogaj [31]. Poleg tega je postopek nanosa barve tudi škodljiv za zdravje saj barve lahko vsebujejo strupene spojine, kot so bakrove ali cinkove spojine. Strupene spojine, ki so v zaščitnih barvah in so topne v vodi, dodatno onesnažujejo morje s širjenjem v okolje in predvsem v usedline [32]. Dodatno tveganje za onesnaženje okolja pa predstavljajo tudi ladje, ki prihajajo iz oddaljenih krajev z različnim biološkim sistemom. Zato ladje zaradi biološkega obraščanja [16], [23], [33] lahko prenašajo različne invazivne vrste.

Obstaja več strategij proti biološkemu obraščanju (AF), ki preprečujejo tvorbe obrasti na površini ladij in na drugi morski infrastrukturi, in sicer z uporabo biocidnih (organske molekule, kovine (Cu)) in nebiocidnih barv. Prva omenjena strategija je razdeljena v dve skupini, ki vsebujeta topno in netopno komponento. Obe imata to lastnost, da postopoma sproščata biocide, pri čemer je edina razlika v tem, da morajo biocidi v netopni komponenti difundirati skozi debelejši sloj in se njihovo sproščanje s časom zmanjšuje [17], [34]. Najbolj uporabljen biocid v preteklem stoletju je bil tributilkositer (TBT), čigar uporaba je od leta 2009 prepovedana zaradi visoke toksičnosti [35], saj škoduje različnim morskim organizmom, še posebej mehkužcem in ostrigam.

Druga strategija za preprečevanje obraščanja je uporaba nebiocidnih barv, ki preprečujejo nastajanje bioobrasti ali omogočajo lažje odstranjevanje le-te. Uporabljajo se

barve z nizko površinsko energijo, kot so poli(dimetilsiloksan) ali perfluoro molekule [36], [37].

Ob upoštevanju nedavnih študij o strupenosti bakra [38], ki ga vsebuje večina barv, je vedno večja potreba po uvedbi okolju bolj sprejemljivih barv, ki bi lahko dosegale učinkovitost biocidnih barv.

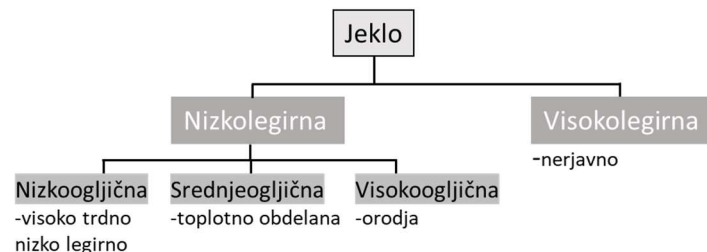
1.3 Jekla in aluminijeve zlitine

Jeklo in aluminijeve zlitine (AA) sta dve vrsti zlitin, ki se uporabljata za različne aplikacije. Kljub dobrim mehanskim lastnostim pa sta obe zlitini dovzetni za korozijo, predvsem v okolju, kjer so prisotni kloridni ioni in druge korozivne zvrsti.

1.3.1 Vrste jekel

Jeklo je železova zlitina, v kateri je ogljik najpomembnejši dodani element. Mikrostruktura jekla je najbolj odvisna od hitrosti ohlajevanja, saj čas ohlajevanja vpliva na difuzijo ogljika med zrni v strukturi [39], [40]. Vsa ogljikova jekla vsebujejo poleg ogljika tudi mangan in silicij. Dodatek mangana v železovi rudi preprečuje oksidacijo ter v manjših količinah (<1 %) poveča trdoto in trdnost končnega jekla, večja vsebnost (> 1,5 %) mangana pa zmanjša duktilnost in kaljivost [41]–[43]. Podobno vlogo ima tudi silicij, ki je med najpogostejšimi legirnimi elementi v jeklu [44].

Ogljična jekla so nizkolegirna jekla (**slika 1.4**) in jih delimo glede na AISI klasifikacijo na nizkoogljična jekla, ki se uporabljajo za avtomobilske karoserije, naprave, pločevinke in v gradbeništvu ($C < 0,25 \%$), srednjeogljična ($0,25 \% < C < 0,5 \%$) ter na viskoogljična jekla ($0,5 \% < C < 2 \%$), ki se uporabljajo za orodja, saj zahtevajo višjo trdnost [45].



Slika 1.5: Klasifikacija jekla glede na masni delež legirnih elementov. Nadaljnja klasifikacija temelji na količini ogljika in drugih legirnih elementov, prisotnih v jeklu.

Nerjavna jekla sodijo med visokolegirna jekla (**slika 1.4**). Že od začetka 19. stoletja so številni znanstveniki testirali železo ter ga kombinirali z elementi, kot so krom, nikelj in ogljik. Izkazalo se je, da imajo zlitine z višjo vsebnostjo kroma boljšo odpornost proti koroziji v številnih okoljih. Leta 1900 so bile raziskane prve zlitine, ki so vsebovale krom in ogljik [46], in nato so v naslednjih desetletjih številne raziskave optimizirale vsebnost kroma v železu, da bi se dosegla najboljša protikorozijska zaščita. Po evropskem standardu EN10088 mora namreč nerjavno jeklo vsebovati najmanj 10,5 ut. % kroma. Nerjavna jekla, ki se uporabljajo v pomorski infrastrukturi (S316L, **tabela 1.2**), pa morajo vsebovati vsaj (16–18 %) kroma, da lahko ščitijo jeklo pred korozijo. Pri nerjavnih jeklih se na površini tvori nekaj nanometrov debela plast kromovega oksida, ki ga ščiti pred korozijo [47].

Tabela 1.2: Kemijska sestava (v ut. %) najpogostejših elementov v nerjavnem jeklu S316L ter konstrukcijskem jeklu S355. Preostala masa je železo.

Element	C	Cr	Si	Mn	P	S	Mo	Ni
S316L	0.03	18.00	0.75	2.00	0.045	0.030	3.00	14.00
S355	0.18	0.25	0.55	1.60	0.025	0.010	0.08	0.30

Konstruktivno jeklo je najbolj uporabljena vrsta kovinskega gradbenega materiala na svetu [48]. Uporaba konstrukcijskih jekel, kot je razred S355 (**tabela 1.2**), postaja vse bolj razširjena, zlasti za pomorsko infrastrukturo (pristaniški žerjavi, ladje in mostovi) [48]–[51]. Primarni namen te vrste jekla je tvorba skeleta, ki drži skupaj celotno konstrukcijo ter prenaša vso težo. Konstrukcijsko jeklo lahko tudi uporabimo v kombinaciji z betonom kot ojačitveni material za preprečevanje nizke natezne trdnosti (490-630 N/mm²) in duktilnosti betona [41], [52].

Konstruktivno jeklo, uporabljeno kot podlaga v tej doktorski disertaciji, je S355 (**tabela 1.2**). Konstrukcijsko jeklo S355 je visokotrdno nizkoogljeno-manganovo jeklo (vsebnost C < 0,25 ut. %) srednje natezne trdnosti, z zadovoljivo duktilnostjo in z dobro odpornostjo na udarce (tudi pri temperaturah pod 0 °C). Za S355 velja, da je to vroče valjano konstrukcijsko jeklo posebne kakovosti, ki se dobavlja v obliki ploščatih in dolgih izdelkov. Tovrstna jekla se uporabljajo predvsem v močno obremenjenih delih varjenih konstrukcij, kot so mostovi, rezervoarji itd.

1.3.2 Korozija jekla

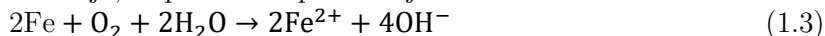
Jeklo je zelo občutljivo na korozijo zaradi visoke vsebnosti železa, ki ima negativni standardni elektrodni potencial ($E^\circ = -0,44$ V) glede na standardno vodikovo elektrodo (**tabela 1.1**) [53]. Zaradi nepravilnosti v kristalni strukturi, različne orientacije zrn in kovinskih vključkov so v zlitini mesta z različnimi elektrokemijskimi potenciali. Zaradi razlik v potencialu se na površini jekla tvorijo anodna in katodna področja. Oksidacijo železa lahko prikažemo kot [1], [54], [55]:



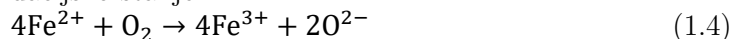
Elektroni, ki se sprostijo med oksidacijsko reakcijo, sodelujejo v katodni reakciji redukcije kisika, pri čemer se tvorijo hidroksilni anioni.



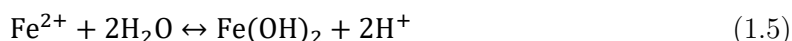
Sumarna elektrokemijska reakcija, ki poteka na površini jekla:



Železo lahko oksidira v višje oksidacijsko stanje:

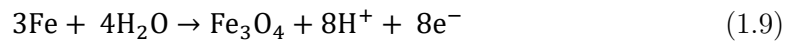
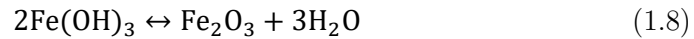


Ob prisotnosti vode se tvorijo Fe oksidi ali hidroksidi [55]:



Železo lahko obstaja v več oksidacijskih stanjih in posledično lahko nastanejo tri stabilne vrste oksidov: FeO, Fe₃O₄ in Fe₂O₃. Tvorba oksidov je predvsem odvisna od prisotnosti kisika in vplivov okolja (voda) [1], [55].





1.3.3 Vrste aluminijevih zlitin

Aluminij je najbolj pogosta kovina na zemlji in tretji najbolj pogost element v zgornji zemeljski skorji takoj za kisikom in silicijem [56]. Aluminij odlikuje nizka gostota in dobra električna prevodnost [57]. Z letno proizvodnjo 68 milijonov ton (2022) [58] je to tudi druga najbolj uporabljena kovina na svetu, takoj za železom. Proizvodnja aluminija se je od leta 2009 (37,7 milijonov ton) skoraj podvojila in trend nakazuje na skoraj eksponentno rast letne proizvodnje v prihodnosti [59], [60]. Podobno kot železo se tudi aluminij lahko reciklira [61], in sicer je ocenjeno, da je približno $\frac{3}{4}$ vsega proizvedenega aluminija še vedno v uporabi [61].

Za izdelavo najrazličnejših vrst vozil v svetovnem merilu se porabi četrtnina celotne letne proizvodnje aluminija. V obliki končnega produkta pa se ga dodatno še največ porabi v gradbeništvu (25 %), za industrijsko opremo (20 %), pakiranje (15 %) in ostalo [59]. Najbolj pogosta ruda za pridobivanje aluminija je boksit. Boksit je namreč heterogena zmes, sestavljena iz enega ali več mineralov aluminijevega hidroksida skupaj z različnimi mešanici silicijevega dioksida, železovega oksida, titanovega dioksida, alumosilikatov in ostalih nečistot v sledovih [62], [63]. Proizvaja se z elektrolizo iz staljene soli aluminijevega oksida v kriolitu pri približno 1000 °C (Hall-Héroultov proces), kjer se aluminijev hidroksid predhodno pridobi iz boksitne rude po Bayerjevem procesu [6], [64].

Aluminijeve zlitine poleg aluminija vsebujejo tudi druge elemente, kot so baker (Cu), magnezij (Mg), mangan (Mn), silicij (Si) in cink (Zn), v obliki interkovinskih delcev (IMP). Zlitine so glede na proizvodni proces razdeljene v dve kategoriji: gnetne in livne zlitine. Glede na prisoten element in njihov delež v zlitini je združenje za aluminij v ZDA vpeljalo nomenklaturu, pri čemer se za lite zlitine uporablja tromestni sistem, medtem ko se za gnetne zlitine uporablja štirimestni sistem. Gnetene aluminijeve zlitine lahko delimo na 8 serij (**tabela 1.4**), ki se med seboj ločijo glede na najbolj zastopan legirni element ali elementa. Serija zlitin 7xxx je bila v tem doktorskem delu tudi izbrana kot podlaga za nanos sol-gel prevlek, saj ima odlično mehansko odpornost in veliko trdnost. Zaradi teh lastnosti se zlitina največ uporablja za izdelavo trupa aviona in letalskih kril [30], [65].

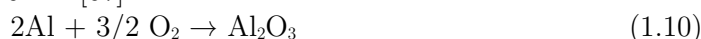
Tabela 1.3: Prikaz serij iz gnetenih aluminijevih zlitin z glavnim legirnim elementom ter področjem uporabe [66].

Serija	Glavni legirni element	Opis/aplikacija
1xxx	/	Nelegirana sestava, ki vsebuje velik delež aluminija (aluminij > 99 %) in se uporablja v kemijski in elektro industriji.
2xxx	Cu	Zlitine, v kateri je baker glavni legirni element, imajo najmanj elektro negativen potencial med vsemi aluminijevimi zlitinami. Zlitine se največ uporabljajo v letalski industriji zaradi visoke trdnosti in termične stabilnosti.
3xxx	Mn	Zlitine, v kateri je glavni legirni element mangan, se uporabljajo za splošne namene, kot je gradbeništvu, in za različne izdelke.
4xxx	Si	Zlitine z največjo vsebnostjo silicija kot legirnega elementa se uporabljajo za varilne palice in kot pločevina za spajkanje.

5xxx	Mg	Zlitine, v katerih je magnezij glavni legirni element, se največ uporabljajo v pomorski infrastrukturi pri izdelavi trupov čolnov in drugih izdelkov, ki so izpostavljeni morju.
6xxx	Mg, Si	Zlitine, ki vsebujejo dva glavna legirna elementa (magnezij in silicij), se največ uporabljajo v avtomobilski industriji.
7xxx	Zn, Mg	Zlitine, v katerih je cink glavni legirni element, se uporabljajo v letalski industriji (letalska krila in trup) zaradi visoke trdnosti in mehanske odpornosti.
8xxx	Sn, Fe, Li	Serijske, ki so legirane z elementi, ki jih druge serije ne zajemajo (kositer, železo ali litij).

1.3.4 Korozija aluminijevih zlitin

Aluminij je termodinamično zelo reaktivna kovina z visoko težnjo po oksidaciji, kot je razvidno iz položaja na tabeli standardnih elektrodnih potencialov (**tabela 1.1**). Kljub temu pa je aluminij zelo odporen na vpliv atmosfere oziroma na večino kemikalij. Razlog za inertnost kovine je posledica pasivacije oziroma tvorbe tanke plasti aluminijevega oksida (Al_2O_3), (**enačba 1.10**), na površini (**slika 1.5**). Debelina pasivnega filma, ki se spontano tvori na zraku, je ocenjena na 2–10 nm [67].



Oksidacijo aluminija prikažemo kot:

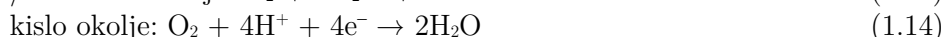
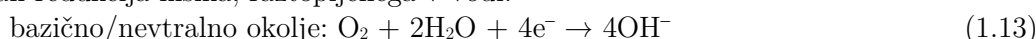


Reakciji, ki sta v ravnotežju z reakcijo oksidacije in sprejmeta oddane elektrone:

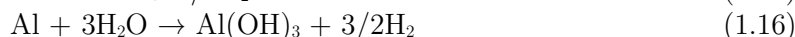
- redukcija oksonijevih kationov (njihova prisotnost je posledica avtoprotolize vodnih molekul ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$))



- ali redukcija kisika, raztopljenega v vodi:



Korozija aluminija v vodnih raztopinah je torej vsota dveh elektrokemijskih reakcij, oksidacije in redukcije:



Aluminijeve zlitine so bolj dovzetne za korozijo v primerjavi z aluminijem, saj so podvržene lokalnim galvanskim procesom, ki potekajo med različnimi IMP in aluminijevo osnovo [65], [68]. IMP imajo namreč v primerjavi z aluminijevo osnovo različne elektrokemijske potenciale in ta razlika vodi do vzpostavitve lokalnih korozijskih celic, kar povzroči lokalni korozijski proces [4]–[6], [9] in galvansko korozijo [65]. Medtem ko konstrukcijsko jeklo korodira enakomerno, je za aluminijeve zlitine značilna predvsem jamičasta in galvanska korozija.

1.4 Protikorozijska zaščita

Ker večina pomorske infrastrukture temelji na jeklu, je bilo ocenjeno, da letni stroški v pomorski industriji zaradi korozije po vsem svetu znašajo 45–70 milijard € [51]. Skoraj

polovico (40 %) od celotnih neposrednih stroškov za ponovno zaščito kovin predstavlja industrija prevlek oziroma barv, pri čemer organske prevleke predstavljajo največji delež (88 %) [51]. Osnovni cilj organskih prevlek je, da delujejo kot bariera za prehod korozivnih vrst (vlaga, kisik, kloridni ioni) skozi prevleko do podlage, s čimer se prepreči korozija podlage. Obstajajo različne vrste protikorozijske zaščite pomorske infrastrukture, ki jih bomo v nadaljevanju na kratko predstavili. Organske prevleke so podrobneje opisane v naslednjem poglavju.

Katodna zaščita in žrtvene anode

Katodna zaščita je metoda za preprečevanje korozije, ki se uporablja za konstrukcije, ki so stalno izpostavljene stiku z vodo (elektrolitom). To velja predvsem za trupe ladij in dele kovin, ki so potopljeni v vodi (piloti, podzemni cevovodi), zakopani v zemlji ali vgrajeni v betonu. Katodna zaščita deluje, tako da kovina postane katoda s pomočjo vsiljenega enosmernega (DC) toka (katodni tok).

Alternativna metoda, ki ima podoben učinek, je, da se kovina, ki potrebuje zaščito, postavi v galvanski stik z manj plemenito kovino (bolj negativen elektroden potencial). Slednja se raztaplja (»žrtvuje«) in ji zato pravimo žrtvena anoda. Primeri kovin kot žrtvenih anod so cink, magnezij ali pa aluminij. Najučinkovitejša metoda je zaščita jekel s tanko plastjo cinka, ki se jo nanese s postopkom vročega cinkanja ali pa z elektrodepozicijo [1], [66].

Anorganske prevleke

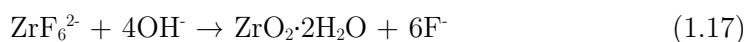
Anodizacija oziroma eloksacija je postopek oksidacije oziroma pasivacije na kovinski površini v elektrolitu, pri čemer nastane debela oksidna plast. Kovina se potopi v kopel s kislim elektrolitom, skozi katerega teče električni tok. Anodizacija se najpogosteje izvaja za zaščito aluminija in aluminijevih zlitin, lahko pa se uporabi tudi na drugih kovinah, kot so magnezij [69] ali titan [1], [70]. Za anodne prevleke na aluminiju oziroma na aluminijevi zlitini je značilno, da imajo notranji del, ki je bližje kovinski površini, zelo dobro oprijemljivost in delujejo kot barierna zaščita. Sledi dosti debelejši zunanji sloj (5–25 μm), ki je bolj porozen [5], [9], [65], [71].

Konverzijske prevleke se tvorijo z obarjanjem topnih soli v delno topne ali netopne okside/hidrokside na površini kovine s kemijsko ali elektrokemijsko reakcijo. V industriji se uporabljajo za zaščito površine, izboljšanje oprijemljivosti za nadaljnje prevleke in dekoracijo [72]–[74]. Za nastanek idealne konverzijske prevleke je treba predhodno zagotoviti primerno predpripravo površine in optimalne pogoje konverzijske kopeli. Obdelavo površin delimo na dva dela, in sicer na mehansko in kemijsko predobdelavo. Mehanski način se v večini uporablja za odstranjevanje korozijskih produktov z brušenjem, poliranjem ali peskanjem, medtem ko način kemijske predobdelave lahko obsega alkalno ali kislinsko čiščenje ali oboje. Primerno pripravljeno kovinsko podlago je treba takoj potopiti v konverzijsko kopel z anorganskimi solmi. Za optimalen nanos in kakovost končne prevleke mora biti kopel prilagojena vrsti kovine. Na nanos vpliva tudi temperatura, koncentracija soli, mešanje in pH. Nadaljnje so za izboljšanje tvorbe prevleke prisotni še regulatorji pH, aktivatorji, pospeševalci in razni aditivi [73], [75], [76].

Kromatne konverzijske prevleke (CCC, ang. chromate conversion coating) so vrsta konverzijskih prevlek, ki se že skoraj stoletje uporabljajo za pasivacijo kovin, kot so jeklo, aluminij, cink itd. [72], [74], [77]. CCC se tvori s kemijsko reakcijo v raztopini, ki vsebuje šestvalentni krom. Le-ta se reducira in tvori plast, ki vsebuje trivalentni krom. Na posameznih delih plasti pa ostanejo t. i. »otočki« šestvalentega kroma, ki se lahko po potrebi ponovno reducira in tako prispeva k aktivni samozaščitni prevleki [78], [79]. Kljub temu da je šestvalentni krom zelo dober inhibitor korozije, pa je njegova toksičnost in

rakotvornost glavni razlog, da je prepovedan za uporabo v industriji, z izjemo letalske industrije, dokler ne razvijejo alternative. To je privedlo do optimizacije postopka, ki vsebuje samo trivalentni krom. Omenjena alternativa nima sposobnosti samozaščite tako kot Cr(VI), vendar so izhodne spojine dosti manj toksične [80].

Cirkonijeve konverzijske prevleke (ZrCC) so bolj sodobne kot kromatne [72], [74] in so bile razvite v 90-tih letih 20. stoletja predvsem kot okolju sprejemljiva alternativa CCC [81]. Najbolj primerne kopeli za pretvorbo cirkonija so sestavljene iz H_2ZrF_6 in različnih dodatkov. Proces poteka pri sobni ali povišani temperaturi. Po potopitvi kovine v raztopino H_2ZrF_6 se najprej v prisotnosti fluoridnih ionov v kislem mediju raztopi oksidna plast, čemur sledi depozicija prevleke z obarjanjem Zr(IV)hidroksida ($\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Slednji proces je odvisen od pH. Obarjanje se najprej prične na mestih, kjer je pH dovolj visok, in sicer na lokalnih katodnih mestih, kjer se potem razširi na celotno površino [74], [82], [83]. Proces lahko zapišemo kot:



Fosfatne konverzijske prevleke oziroma fosfatiranje je najpogosteje uporabljen postopek predobdelave kovin, predvsem železa, jekla in aluminija, in sicer zaradi nizke cene, enostavne masovne proizvodnje, dobre odpornosti proti koroziji ter dobre oprijemljivosti z barvo. Zaradi svoje ekonomičnosti, hitrosti delovanja in zaščite proti koroziji ima pomembno vlogo v avtomobilski in ostalih industrijah [84].

Fosfatne prevleke nastanejo s potapljanjem površine kovine v vodno raztopino fosforjeve kisline in primarnih kovinskih fosfatov, med katerimi se najbolj uporablja cinkov fosfat. Fosfatne prevleke so sestavljene iz tankih kristalnih plasti fosfatnih spojin, ki se držijo površine kovinske podlage. Kristali fosfata so porozni in lahko kristalizirajo iz raztopin cinkovega, manganovega ali železovega fosfata. Vsaka od treh omenjenih vrst zagotavlja fosfatno prevleko z nekoliko drugačnimi lastnostmi zaradi različne kristaliničnosti in debeline prevleke [85], [86].

Kovinske prevleke

Elektrodepozicija ali galvanizacija je metoda za nanos ene plasti kovine na drugo kovino z namenom zaščite proti koroziji. V primerjavi z drugimi metodami lahko z elektrodepozicijo zelo natančno nadzorujemo debelino in enakomernost prevlek. To nam omogoča nanašanje plemenitejših kovin (nikelj, kositer, krom) v tanki plasti na kovine (jeklo) [1]. Plemenitejše kovine imajo višji elektrodni potencial glede na železo in v tem primeru delujejo samo kot bariera za preprečevanje korozije. Poleg nadzora debeline je metoda elektrodepozicije tudi enostavnejša in ne potrebuje sofisticirane opreme, kot so vakuumski sistemi, visokonapetostni napajalniki, sistemi za nadzor pretoka plina itd. [87], [88]. Elektrodepozicija se lahko izvaja pri normalnih pogojih temperature in tlaka [22]. Debelino prevleke, ki nastane v vodnih raztopinah, je mogoče nadzorovati s parametri potenciala in časa ter s prilagajanjem dodatnih parametrov, kot so aditivi v raztopinah, s katerimi vplivamo na lastnosti in morfologijo filma [89].

Vročje cinkanje je ena od oblik galvanizacije in je postopek nanašanja cinkove prevleke na jeklo ali na železo. Glede na strukturo, debelino, videz ter druge značilnosti je končna prevleka posledica številnih dejavnikov. Namreč predpogoj za uspešno cinkanje je popolno omočenje materiala s talino cinka. Zato so deli, ki so namenjeni pocinkanju, kemijsko predobdelani z namenom doseganja čiste kovinske površine (razmaščevanje in potopitev v kislno kopel). S potopitvijo v kislno kopel odstranimo vse okside in preostale korozijske produkte ter morebitne druge netopne nečistoče s površine. Pred potopitvijo v talino cinka

pa je treba na material nanesti kemijski agent, npr. amonijev klorid, ki preprečuje oksidacijo jekla na zraku [1], [90], [91].

Med reakcijo vročega cinkanja nastane bariera, sestavljena iz železo-cinkove prevleke, ki raste na podlagi in ki loči jeklo od korozivnega okolja. Glavni namen nanosa cinka je predvsem učinkovita dolgotrajna protikorozijska zaščita. Način, kako cink ščiti jeklo pred korozijo, je posledica njegovih fizikalnih in kemijskih lastnosti. V korozivnem okolju ima namreč cink manjši elektrodni potencial kot železo (**tabela 1.1**) in ob prisotnosti elektrolita cink deluje kot žrtvena anoda [90].

1.5 Organske prevleke

Organske prevleke so največkrat del večplastnega sistema za protikorozijsko zaščito z različnimi lastnostmi in funkcijami. Večplastni sistem obsega predobdelavo, temeljno prevleko, organsko prevleko in zaključno prevleko (**slika 1.6**) [92]–[94]. Predobdelava je lahko mehanska ali kemijska. Temeljna prevleka je primarni nanos in se nanese neposredno na kovinsko podlago z namenom zaščite proti koroziji in za zagotavljanje dobrega stika med kovino in z naslednjimi prevlekami [95]. Za dodatno povečanje učinkovitosti temeljne prevleke so lahko v prevleko dodani še pigmenti na osnovi cinka, ki delujejo kot aktivna zaščita [95]–[97]. Za dodatno izboljšanje oprijema in korozijske zaščite je lahko kovina tudi še dodatno zaščitenjena z nanosom konverzijske prevleke. Primarna naloga organske prevleke v večplastnem sistemu je barierna zaščita kovinske podlage pred korozivnim okoljem. Zato je tudi najdebelejša (100–200 μm) [98]. Zaključna prevleka (angl. top-coat) oziroma končni sloj je običajno prozoren in deluje kot dodatna protikorozijska zaščita in zaščita pred UV žarki [99]. Zaključne prevleke imajo lahko tudi dodatne funkcionalne lastnosti, kot so samočiščenje, preprečitev bioobraščanja, tvorbe ledu na površini itd. [23], [100]–[103].



Slika 1.6: Shematski prikaz več-plastnega sistema prevleke za zaščito pred korozijo.

1.5.1 Hibridne sol-gel prevleke

Hibridne prevleke, pripravljene z metodo sol-gel, so generacija večnamenskih materialov s širokim spektrom lastnosti in raznolikostjo uporabe ter kot take predstavljajo velik potencial za zaščito proti koroziji. Izraz »hibridne« označuje prisotnost organskega in anorganskega dela znotraj skupne mrežne strukture. Sinteza hibridnih prevlek vključuje anorganske alkoksidge $M(\text{OR})_y$ in organske alkoksidge $(\text{RO})_{4-n}\text{MR}_n$, kjer M predstavlja kovino, ki tvori mrežo (Si, Ti, Zr, Al, Ce), R predstavlja alkilno skupino ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$) in R_n predstavlja verigo ogljikov, ki vsebujejo funkcionalno skupino, kot je na primer epoksi, akrilat, amino itd. Začetni reagenti za sintezo sola se pretvorijo v gel s kemijsko reakcijo, kar vključuje hidrolizo kovinskega alkoksidge, kopolimerizacijo organske mreže in polikondenzacijo. Temu sledi nanos gela v obliki prevleke ter končno sušenje. Hibridne sol-gel prevleke postajajo alternativa tradicionalnim organskim prevlekam, kot je epoksi, zaradi relativno preproste sinteze, poceni proizvodnje, goste strukture, odlične homogenosti in dobrega oprijema na podlago [104], [105].

Glavna prednost hibridnih sol-gel prevlek je možnost spreminjanja njihovih lastnosti, kot so sestava, struktura in debelina [106]–[108]. Sintezo je mogoče namreč prilagoditi z uporabo različnih reagentov in sinteznih pogojev, kot so čas kopolimerizacije, prisotnost kisika ter koncentracija in razmerja reagentov [109]–[111]. S sinteznim postopkom želimo pridobiti homogeno in gosto strukturo, ki bo delovala kot bariera za preprečevanje difuzije korozivnih zvrsti skozi prevleko do podlage [72], [72], [109]–[115]. Za nadgradnjo lastnosti, kot je recimo samozaščita ob mehanskih poškodbah ali koroziji, lahko prevleki dodamo zaviralec korozije, ki zaščiti poškodovano mesto. Eden od takih reagentov so cerijeve spojine, ki imajo dvojno vlogo: pospešujejo proces hidrolize in polikondenzacije, kar tvori bolj gosto prevleko, in s tvorbo cerijevega hidroksida delujejo kot katodni inhibitorji [109], [112], [116]–[118]. Mehanizem aktivne samozaščite lahko vključuje tudi vgradnjo nanokapsul, ki sproščajo aktivne snovi na mestu poškodbe in preprečujejo korozivnim zvrstem nadaljnjo širitev [88], [119]–[122].

Preostale strategije za barierno zaščito so hidrofobne ali super-hidrofobne prevleke [100], [102], [123]. Eden od načinov za sintezo super-hidrofobne površine je vključitev nanodelcev, kot so SiO_2 , ZnO ali TiO_2 , v sol-gel strukturo [100], [102], [124], [125], [125]. Drugi način je uporaba perfluoriranih monomerov, ki zmanjšajo površinsko energijo in posledično povečajo hidrofobnost ali oleofobnost [126], [127].

Hibridne sol-gel prevleke lahko delimo v dve večji skupini glede na kemijsko strukturo in delovanje medsebojnih sil v sistemu: razred I in II [128], [129]. V razred I spadajo tiste prevleke, kjer so organske in anorganske komponente med seboj povezane preko interakcije z vezmi, kot so vodikove, Van der Waalove ali ionske. Razred II pa vključuje prevleke, kjer sta anorganska in organska komponenta povezani med sabo s kovalentnimi vezmi. Struktura je v tem primeru tvorjena s kondenzacijo reagentov. Preostali del molekule mora zato vsebovati vezi, ki so dovolj stabilne med hidrolizo. Razred II torej temelji na Si-O-Si funkcionalnih skupinah in Si-C sp^3 vezi (kovalentna), ki je zelo stabilna proti nukleofilnemu napadu (hidrolizi) [24], [94], [107], [130].

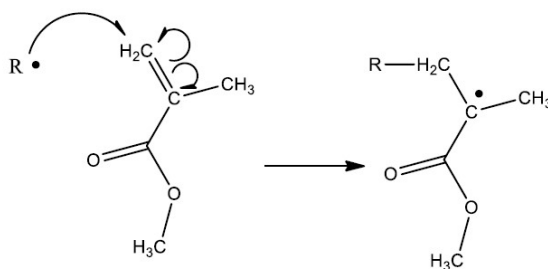
1.5.2 Radikalna polimerizacija

Radikalna polimerizacija je ena najbolj pomembnih polimerizacijskih metod v industriji in se uporablja za sintezo večine produktov. Proces sestavljajo tri stopnje: iniciacija, propagacija in terminacija. Glavni razlog za večjo uporabo tega procesa v industriji je prednost, da polimerizacija ne zahteva zahtevnih pogojev, kot so tlak, zelo visoke temperature itd. Poleg tega pri večjih molekulskih masah polimerov za radikalno sintezo ne potrebujemo predhodne odstranitve stabilizatorja monomerov ali izvajanja v atmosferi brez kisika [131], [132].

Proces polimerizacije:

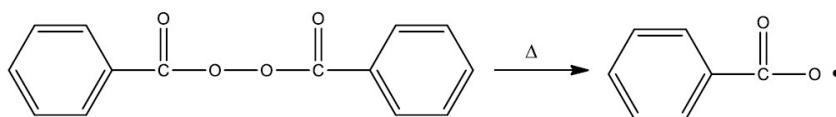
Iniciacija

Iniciacija je prva stopnja v procesu radikalne polimerizacije, kjer pride do prekinitve dvojne vezi in nastanka radikala (**slika 1.7**). Nastali radikal lahko nato napade naslednjo dvojno vez in ponovno tvori radikal. Vinilne skupine (metil metakrilat) so zelo dovzetne za napad prostega radikala, kar povzroči prekinitve π -vezi in nastanek nove σ -vezi. S tem se tudi začne polimerizacija verige. Napad na dvojne vezi je zelo selektiven in se največkrat zgodi na bolj izpostavljeni dvojni vezi [131]–[133].



Slika 1.7: Inicijacija pri polimerizaciji MMA z napadom prostega radikala na dvojno vez.

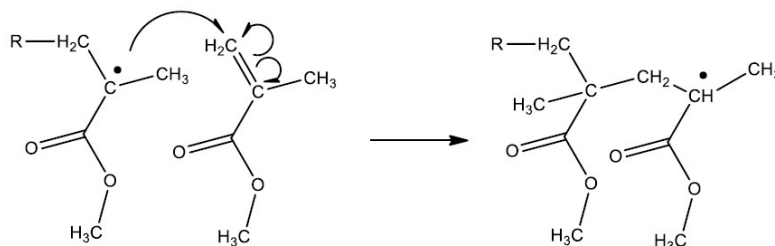
Polimerizacijo lahko sprožimo s toploto ali z iniciatorjem. Inicijatorji so po navadi peroksidi (benzoiil peroksid) ali azo spojine, ki jih lahko aktiviramo s povišanjem temperature ali s fotolizo (**slika 1.7**). Inicijator napade monomer in ga s tem aktivira. Poleg tega sami iniciatorji zmanjšajo čas ali znižajo temperaturo, potrebno za polimerizacijo [131], [134].



Slika 1.8: Razpad radikalskega iniciatorja, kjer nastanejo radikali za iniciacijo.

Propagacija

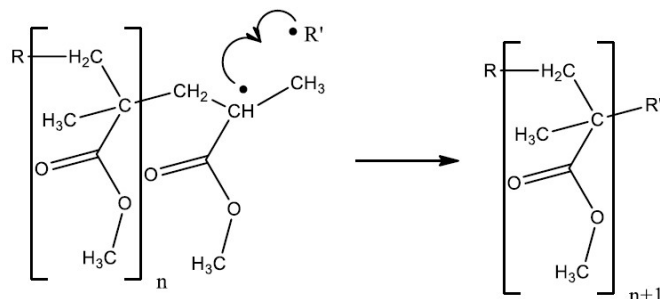
Novonastali radikal je prav tako zmožen napasti ostale dvojne vezi na enak način (adicija) in sam proces se nato nadaljuje z napadom ostalih monomerov. Proces ponavljanja reakcij imenujemo verižna propagacija (**slika 1.8**). Pri polimerizaciji monomerov z dvojnimi vezmi pride do nastanka novih $-\text{CH}_2-$ vezi med monomeri, ki se periodično ponavljajo. Propagacija se izvaja toliko časa, dokler se ne porabijo vsi monomeri ali pa ko pride do terminacije (**slika 1.9**) [131].



Slika 1.9: Verižna reakcija oziroma rast verige.

Terminacija

Prenehanje rasti verige se lahko pojavi kadar koli in terminacija ni neposredno odvisna od dolžine verige, ampak od koncentracije prostih radikalov v sistemu. Ta korak, ki predstavlja prenehanje reakcije, se lahko zgodi preprosto z dvema radikaloma, med katerima nastane kovalentna vez (**slika 1.10**). S tem korakom se polimerizacija konča [131].



Slika 1.10: Terminacija je rezultat reakcije dveh radikalov, R' je lahko kateri koli prosti radikal.

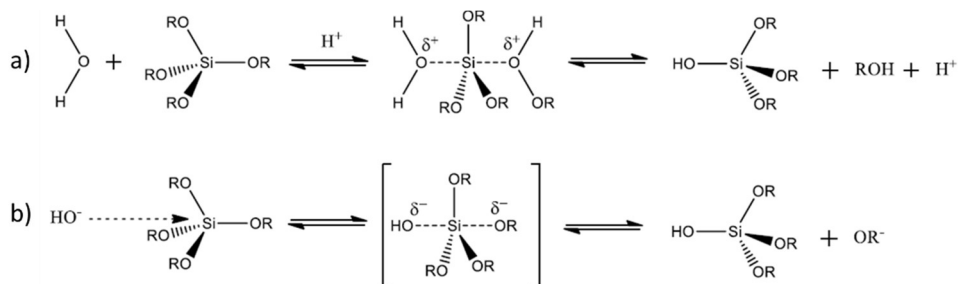
1.5.3 Sinteza sol-gela

Sinteza sol-gela je kemijsko podobna organskim reakcijam polikondenzacije, kjer manjše molekule tvorijo polimerne mrežne strukture, t. i. 3D mreže. Prednost uporabe majhnih molekul kot reagentov za tvorjenje mreže je večja kontrola sestave končnega materiala. V prvi stopnji manjše molekule (oligomeri, polimeri) tvorijo koloidne delce, ki definirajo sol. Nato pa pri določenih pogojih v naslednjem koraku delci tvorijo mrežno strukturo, ki ji pravimo gel [135].

Sol-gel kemija temelji na hidrolizi in kondenzaciji alkoksidov ($M(OR)_z$), kjer M predstavlja kovino, R pa alkilno skupino (R=Me, Et ...). Najbolj zastopani med njimi so silicijevi alkoksidi, kot je na primer tetraetil ortosilikat (TEOS), ki hidrolizirajo v prisotnosti kisline ali baze. Na samo kinetiko reakcije tako hidrolize kot kondenzacije pa vplivajo množinsko razmerje voda/Si, katalizator, temperatura, topilo, struktura silicijevih reagentov itd. [136].

Hidroliza

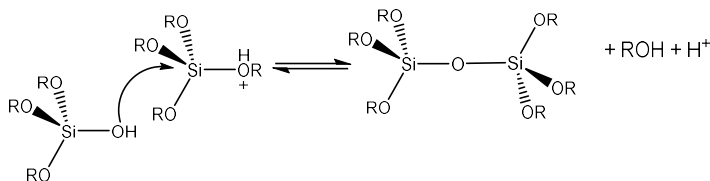
V stopnji hidrolize pride do zamenjave alkoksidne skupine ($-OR$) s hidroksilno skupino ($-OH$). Hidroliza je reakcija reagenta z vodo (nukleofilna substitucija) [107], pri čemer nastane alkohol (R-OH) kot stranski produkt. Reakcijo lahko pospešimo z raztopino kisline ali baze (**slika 1.11**) [136], [137].



Slika 1.11: Kislinska (A) in bazna (B) kataliza silicijevega tetraalkoksida [138], [139].

Kondenzacija

Hidrolizi sledi kondenzacija (**slika 1.12**). Kondenzacija dveh $M-OH$ skupin vodi preko oksolacije do tvorbe oksidnega mostu $M-O-M$. Kondenzacija se lahko začne tudi pred dokončno hidrolizo. V tem primeru poleg dveh $M-OH$ skupin lahko reagirata tudi $M-OH$ in $M-OR$ skupini, poteče alkoksolacija (izloči se molekula alkohola), zopet pa pride do nastanka kisikovega mostu [137], [140]. Po kondenzaciji dveh ali več kovinskih alkoksidov se produkti nadalje povezujejo z ostalimi alkoksidi (od katerih so nekateri vsaj delno hidrolizirali) preko oksidnega mostu (mreža), pri čemer se tvori gel [135], [137], [138].



Slika 1.12: Primer kislinso katalizirane kondenzacije [138], [141].

1.6 Literaturni pregled

Hibridne prevleke, sintetizirane s sol-gel postopkom in z uporabo različnih reagentov, omogočajo učinkovito zaščito pred korozijo in morda tudi pred biološkim obraščanjem. Reagenti, ki so večinoma organske spojine, lahko vsebujejo različne funkcionalne skupine. Vsaka od teh raznolikih skupin ima namreč lahko svoje lastnosti in neposredno vpliva na obnašanje prevleke. Površina prevleke, nastale s kondenzacijo specij, ki vsebujejo nepolarne skupine (dolge alkilne in perfluoroalkilne verige), izkazuje manjšo površinsko energijo oziroma bolj hidrofobno površino.

Prevleke, ki so osnovane na siloksan-poli(metil metakrilatu) (siloksan-PMMA), so se izkazale za zelo učinkovite na področju zaščite kovin pred korozijo (**tabela 1.4**) [118], [142]–[144]. Prevleke na osnovi poli(metil metakrilata (PMMA) so se pojavile pred dobrimi 10 leti [118], [142], [145]–[147], večina nadaljnjih študij pa je bila usmerjena v optimizacijo razmerij reagentov ter nadgradnjo prevleke z različnimi inhibitorji. Večina študij je bila izvedena na aluminijevih in jeklenih površinah, zaščiteneh s siloksani na osnovi tetraetoksi ortosilikata (TEOS), (3-glicidiloksiopropil) trimetoksisilana (GPTMS) ali 3-(trimetoksisilil)propil metakrilata (MAPTMS) [145]. Pri sintezi med MAPTMS in metil metakrilata (MMA) pride do tvorbe polimerne mreže, ki jo sestavljajo PMMA kot organska komponenta, in mreže na osnovi siloksana, ki izvira iz TEOS-a [142], [143], [145], [146]. Po nanosu siloksan-PMMA na podlago in nadaljnji termični obdelavi polimerizirana mreža tvori gosto strukturo, ki nadalje zagotavlja odlično oprijemljivost in protikorozijske lastnosti za s kositrom zaščiteno jeklo [146], nerjavno jeklo [145] in ogljično jeklo [142], [143], [145].

Optimizacija sinteze siloksan-PMMA prevleke je bila izvedena z uporabo reagentov v različnih razmerjih. Kombinacije anorganskih (TEOS) in organskih (MAPTMS in MMA) reagentov so bile optimizirane [142], [143], [145], [146] glede na množinska razmerja med reagenti. Ugotovljeno je bilo, da je optimalno razmerje za TEOS : MAPTMS = 2 [145], MMA : MAPTMS = 8 [142] in za etanol : H₂O = 2 [143]. Tovrstne prevleke so izkazovale visoke vrednosti impedance (10 GΩ · cm², *f*=10 mHz) po šestih mesecih v 3,5 % NaCl [143]. S povečanjem množinskega razmerja med iniciatorjem benzoil peroksidom (BPO) in MMA pa je mogoče tudi izboljšati učinkovitost polimerizacije [144].

Za nadaljnje izboljšave prevleke so bili uporabljeni tudi različni dodatki za samozaščito [109], [118], [147] in za povečanje mehanske trdnosti [148]–[150]. Tako so nekateri soli bili pripravljani ob dodatku cerijeve soli; cerij namreč poveča stopnjo zamreženosti same strukture, deluje pa tudi kot korozijski inhibitor in izboljša termično stabilnost [109], [112], [117], [118], [147]–[149], [151].

Prevleka siloksan-PMMA ima kontaktni kot vodne kapljice manj kot 90° [149], kar jo uvršča med hidrofilne v skladu s splošno sprejeto definicijo za klasifikacijo omočljivosti (hidrofilno 10° < θ < 90° in hidrofobno 90° < θ < 150°) [100], [102]. Manjša omočljivost površine pomeni večji odboj tekočine in posledično boljšo protikorozijsko zaščito, obenem pa zavira rast mikroorganizmov.

Tabela 1.4: Seznam člankov na temo siloksan-PMMA, razvrščenih po letu objave, glede na namen, debelino in vrsto podlage.

Leto	Naslov	Ključne besede	Debelina prevleke [μm]	Podlaga
2010	Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process [145]	Vpliv razmerja med TEOS/MAPTMS	0,5	Nerjavno jeklo
2010	Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping [118]	Dopiranje s cerijevo soljo ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)	1,9–2,5	Nerjavno jeklo
2010	Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel [147]	Dopiranje s cerijevo soljo ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)	/	Jeklo, zaščiteno s kositrom
2012	Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings [142]	Vpliv razmerja med MMA /MAPTMS	1,5–3	Ogljično jeklo
2012	Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution [146]	Vpliv razmerja med TEOS/MAPTMS, MAPMTS/MMA in TEOS/MAPTMS/MMA	0,15–0,20	Jeklo, zaščiteno s kositrom
2013	Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance [152]	Dopiranje z ogljikovimi nanodelci	1,5–2	Ogljično jeklo
2015	On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings [143]	Vpliv razmerja med H_2O /etanolom	1,5–2	Ogljično jeklo
2015	Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin [149]	Dopiranje z ligninom	2,5	Ogljično jeklo
2015	Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance [117]	Dopiranje s cerijevo soljo ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)	1–2	Ogljično jeklo
2016	A Comparative Study on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Reinforcement of PMMA-Siloxane-Silica Anticorrosive Coatings [148]	Dopiranje sola z grafenovim oksidom, ogljikovimi nanocevkami	3–6,5	Ogljično jeklo

2016	Active corrosion inhibition of mild steel by environmentally-friendly Ce-doped organic-inorganic sol-gel coatings [151]	Dopiranje s cerijevo soljo ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)	3–23	Ogljično jeklo
2019	Dual Role of Lithium on the Structure and Self-Healing Ability of PMMA-Silica Coatings on AA7075 Alloy [150]	Dopiranje z litijevo soljo (Li_2CO_3)	4,0–6,3	AA7075
2019	Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings [153]	Dopiranje s cerijevo soljo ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)	10	Ogljično jeklo
2020	Barrier properties of high performance PMMA-silica anticorrosion coatings [144]	EIS, 19-mesečna potopitev, Young model	3–10	Ogljično jeklo
2020	Acrylate-Based Hybrid Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of AA7075-T6 in Aircraft Applications: The Effect of Copolymerization Time [111]	Vpliv časa kopolimerizacije	0,8–2,6	AA7075
2020	The Effect of the Methyl and Ethyl Group of the Acrylate Precursor in Hybrid Silane Coatings Used for Corrosion Protection of Aluminium Alloy 7075-T6 [24]	Metil in etil metakrilat	5–6,7	AA7075
2020	A comparative study on PMMA-TiO ₂ and PMMA-ZrO ₂ protective coatings [154]	TiO ₂ , ZrO ₂ , hidroksietil metakrilat	0,6–3	Ogljično jeklo
2020	PMMA-silica nanocomposite coating: Effective corrosion protection and biocompatibility for a Ti6Al4V alloy [155]	Bioaktivnost prevleke	5	Ti6Al4V
2021	The influence of length of alkyl chain on the chemical structure and corrosion resistance of silica-polyacrylic hybrid coatings on structural steel [25]	Metil, etil, butil, heksil, oktil in dodecil – metakrilat	4	Ogljično jeklo
2021	Effect of Ce(III) and Ce(IV) ions on the structure and active protection of PMMA-silica coatings on AA7075 alloy [156]	Dopiranje s cerijevo soljo ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)	2,5–4	AA7075
2021	Protective PMMA-silica coatings for aluminum alloys: Nanostructural control of elevated thermal stability and anticorrosive performance [157]	Vpliv razmerij MMA/MAPTMS, TEOS/MAPTMS,	4–5	AA2024

2021	Unveiling the Self-Healing Effect of Cerium Ions in PMMA Silica Coatings on AA7075: A Comparative Study of Ce(III) and Ce(IV) [158]	Dopiranje s cerijevo soljo ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)	/	AA7075
2021	Smart PMMA-cerium oxide anticorrosive coatings: Effect of ceria content on structure and electrochemical properties [159]	Dopiranje s cerijevo soljo ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), LiOH	20	Ogljično jeklo
2022	Siloxane polyacrylic sol-gel coatings with alkyl and perfluoroalkyl chains: Synthesis, composition, thermal properties and long-term corrosion protection [160]	Metil, etil, butil, trifluoroetil – metakrilat, 18-mesečna potopitev	5–7,5	AA7075
2022	Green-High-Performance PMMA–Silica–Li Barrier Coatings [161]	Dopiranje z litijevo soljo (Li_2CO_3)	10	AA7075
2022	Nanostructured Poly(methyl Methacrylate)–Silica Coatings for Corrosion Protection of Reinforcing Steel [162]	Zaščita jekla	15	jeklo
2023	Poly(methyl methacrylate)-silica-calcium phosphate coatings for the protection of Ti6Al4V alloy [163]	Modifikacija s kalcijevim fosfatom	15	Ti6Al4V

1.7 Namen doktorske disertacije

Namen doktorske disertacije je proučiti, kako različne dolžine alkilne verige na estrskem delu metakrilata vplivajo na končne kemijske in strukturne značilnosti hibridnih sol-gel prevlek ter stopnjo njihove zaščite pred korozijo in biološkim obraščanjem. Končni cilj je pridobiti učinkovito siloksansko prevleko na osnovi akrilata (obstojno in hidrofobno), ki bi delovala kot bariera za difuzijo korozivnih zvrsti do kovinske podlage, in sicer konstrukcijskega jekla in aluminijeve zlitine, ter ki bi vzporedno preprečila rast mikroorganizmov na površini. Poleg tega je cilj končne prevleke njena nadgradnja iz enoslojnega sistema na večslojni sistem z vključitvijo temeljne komercialne konverzijske prevleke na osnovi cirkonija in kroma(III). Namen konverzijske prevleke je izboljšanje oprijemljivosti.

1.8 Cilji doktorske disertacije

Specifični cilji doktorske disertacije so naslednji:

- razvoj in sinteza sol-gel prevlek z različnimi dolžinami alkilne verige (metil, etil, butil, heksil, oktil, dodecil) na estrskem delu akrilatnega monomera, ki je pri sintezi dodan siloksanu.
- Optimizacija parametrov sinteze – temperature sušenja, debeline in izvlečne hitrosti – z namenom pridobiti najboljšo protikorozijsko zaščito. Preučitev mehanizma nastanka sol-gel strukture z različnimi dolžinami alkilne verige akrilatnega derivata.
- Doseganje dodatne protikorozijske zaščite in oprijemljivosti z uvedbo temeljne prevleke na osnovi cirkonija in kroma(III).
- Študija obstojnosti sol-gel prevlek proti biološkemu obraščanju in njihove ekotoksičnosti v primerjavi s komercialno dostopnimi prevlekami.

1.9 Hipoteze doktorske disertacije

Doktorska disertacija temelji na naslednjih hipotezah:

- Prevleke z daljšo alkilno verigo akrilatnega monomera zagotavljajo višjo stopnjo protikorozijske zaščite v primerjavi z doslej raziskano siloksan-PMMA prevleko.
- Prevleke z daljšo alkilno verigo akrilatnega monomera zagotavljajo večjo hidrofobnost v primerjavi z doslej raziskano siloksan-PMMA prevleko.
- Nanos konverzijske prevleke na osnovi cirkonija in kroma(III) med kovino in sol-gel prevleko izboljša protikorozijske lastnosti in oprijemljivost.
- Prevleke z daljšo alkilno verigo akrilatnega monomera zagotavljajo višjo stopnjo zaščite pred biološkim obraščanjem v morju v primerjavi z doslej raziskano siloksan-PMMA prevleko.

Poglavje 2

Eksperimentalni del

V doktorski disertaciji so predstavljeni rezultati naslednjih metod:

- metoda za karakterizacijo raztopine sola in nastajočega gela: *in-situ* Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija z oslabljenim popolnim odbojem (ATR-FTIR).
- Metode za površinsko analizo prevlek: vrstični elektronski mikroskop z energijsko-disperzivno spektroskopijo (SEM-EDS), tehnika fokusiranega ionskega curka (FIB), rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS), masna spektrometrija sekundarnih ionov z analizatorjem na čas preleta (ToF-SIMS), kontaktni profilometer, optična mikroskopija in razelektritvena optična emisijska spektroskopija (GD-OES).
- Metode za karakterizacijo prevleke in monolita: optična mikroskopija, fotografiranje z digitalnim mikroskopom, test oprijemljivosti s preskusom razenja, meritve kontaktnega kota, ATR-FTIR, ^{13}C jedrska magnetna resonanca (^{13}C NMR), ^{29}Si jedrska magnetna resonanca (^{29}Si NMR), optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka (PBDS) in visokotlačna diferenčna dinamična kalorimetrija (HP DSC).
- Metode za elektrokemijsko karakterizacijo: odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa, linearna polarizacija (LP), potenciodinamska polarizacija (PD), elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS).
- Metoda za pospešeno testiranje korozije: slana komora (ASTM B117).
- Terensko testiranje: potopitev v reki Ljubljanica (Ljubljana) in v Jadranskem morju (pristanišče Luka Koper).
- Metodi za karakterizacijo toksičnosti bioobrasti: ekotoksikološki test z *Daphnia magna* Straus, 1820 in test rasti alg (zelene alge, *Desmodesmus subspicatus*).

2.1 Material kovinskih podlag

Kot podlagi za nanos sol-gel prevlek sta bili uporabljeni naslednji zlitini:

- Konstruktivsko jeklo S355
Primarna zlitina je nizkoogljično konstruktivsko jeklo S355 J2+N (EN 1.0577), kjer oznaka J2 označuje udarno preskušanje jekla pri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter oznaka N normalizirano valjano jeklo. Kemijska sestava jekla je podana v **tabeli 2.1**. Zlitina ustreza evropskemu standardu (Euronorm) EN10025-2. Vzorci, uporabljeni za eksperimente, so bili pravokotne oblike z dimenzijo $4,0\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ ter debelino 3 mm.

Tabela 2.1: Kemijska sestava konstruktivskega jekla S355 (podana v certifikatu dobavitelja Kovintrade). Preostali element je železo.

Nominalna sestava [ut. %]	C	Mn	Si	S	P
S355 J2 + N	0,17	1,47	0,015	0,025	0,011

- Aluminijska zlitina 7075-T6
Kemijska sestava aluminijske zlitine AA7075-T6 (ISO-AlZn5,5MgCu; UNS-A97075) proizvajalca Kaiser Aluminum je podana v **tabeli 2.2**. Vzorci, uporabljeni za eksperimente, so bili pravokotne oblike z dimenzijo $4,0\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ ter debelino 1 mm.

Tabela 2.2: Kemijska sestava aluminijske zlitine AA7075-T6 (podana v certifikatu dobavitelja Kaiser Aluminium). Preostali element je aluminij.

Nominalna sestava [ut. %]	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Cr	Ostalo
AA7075-T6	0,08	0,21	1,6	2,55	5,81	0,19	0,08

Površine vzorcev so bile brušene s SiC brusnim papirjem (Struers, Ballerup, Danska) v več korakih do granulacije 4000. Po brušenju so bili vzorci sprani z deionizirano vodo in nato posušeni z dušikom.

2.2 Priprava prevlek

2.2.1 Kemikalije in materiali

Kemikalije, uporabljene za sintezo, so bile komercialno dostopne: 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat (MAPTMS, 98 %, Aldrich), metil metakrilat (MMA, 99 %, Aldrich), etil metakrilat (EMA, 98 %, Alfa Aesar), butil metakrilat (BMA, 99 %, Aldrich), heksil metakrilat (HMA, 98 %, TCI), oktil metakrilat (OMA, 98 %, Aldrich), dodecil metakrilat (DMA, 97 %, Acros Organics), tetrahidrofuran (THF, 99,9 %, Sigma Aldrich), benzoil peroksid (BPO, 97 %, Alfa Aesar), tetraetil ortosilikat (TEOS, 99 %, Aldrich), dušikova kislina (HNO_3 , 70 %, Sigma-Aldrich) in etanol (EtOH , $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich).

Za sintezo oktil metakrilata so bile uporabljene naslednje kemikalije: metakrilna kislina MAA (99 %, Aldrich), žveplova(IV) kislina (96 %, Carlo Erba), n-heksan (99 %, VWR) in 1-oktanol (99 %, Fluka AG).

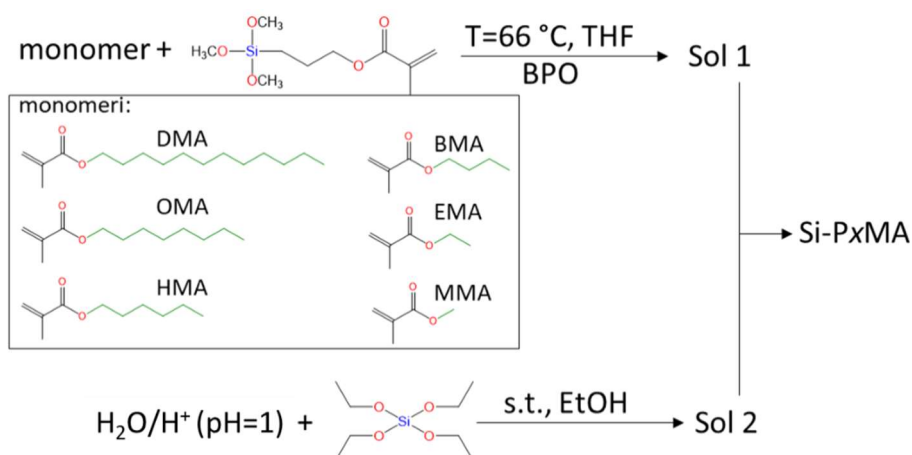
Za meritve omočljivosti so bili uporabljeni: dijodometan (DIM, 99 %, Merck), etilenglikol (EG, 99,5 %, Merck) in deionizirana Milli-Q Direct voda z upornostjo $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Millipore, Billerica, MA).

Elektrokemijske meritve so bile opravljene v raztopini 3,5 ut. % ali 5 ut. % NaCl (pH=5,7), pripravljene iz analitsko čistega NaCl (Sigma Aldrich, 98 %) in vode Milli-Q Direct z upornostjo $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Millipore, Billerica, MA).

2.2.2 Sinteza sola

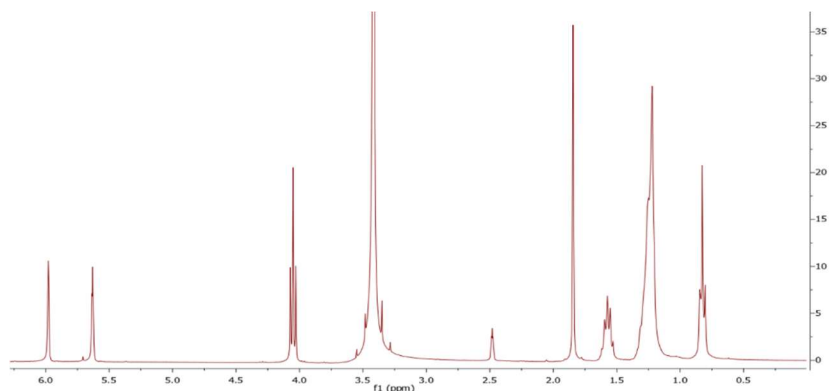
Sinteza solov je potekala z mešanjem dveh ločeno pripravljenih raztopin, sol 1 in sol 2 (slika 2.1). Končni sol je bil pripravljen iz kemikalij v naslednjem množinskem razmerju MAPTMS : TEOS : akrilat : H_2O : BPO : EtOH = 1 : 2 : 8 : 10,5 : 0,08 : 5; kjer akrilat predstavlja enega od sledečih monomerov: MMA, EMA, BMA, HMA, OMA in DMA.

Pri sintezi prvega sola (sol 1) je bil najprej zatehtan BPO v bučko in dodano topilo THF. Derivat akrilatnega estra (akrilat) in MAPTMS sta bila nato dodana v bučko in raztopina se je segrevala pri $66 \text{ }^\circ\text{C}$ pri refluxu 4 ure. Po 4 urah se je reakcijska zmes nato ohladila na sobno temperaturo. Med hlajenjem sola 1 je bil v ločeni bučki pripravljen drugi sol (sol 2) iz TEOS, etanola in kisle raztopine ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, pH=1) [24], [142]. Drugi sol je bil nato dodan po kapljicah v prvi sol (sol 1 + sol 2), nato pa se je raztopina dodatno mešala še 1 uro. Okrajšave sintetiziranih solov so podane v tabeli 2.3.



Slika 2.1: Shematski prikaz sinteze Si-PxMA solov.

Oktil metakrilat je bil sintetiziran po Fischerjevem postopku iz 1-oktanola, metakrilne kisline in žveplove(IV) kisline v raztopini *n*-heksana. Ekvimolarno razmerje (8 mmol) reagentov, 1-oktanola in metakrilne kisline je bilo dodano v bučko skupaj s 30 ml *n*-heksana in 0,8 mmol žveplove(IV) kisline. Reakcija je potekala pri temperaturi refluxa 3 dni [164]. Pridobljena zmes je bila ločena s kolonsko kromatografijo (DCM : *n*-heksan = 2 : 1) in okarakterizirana z NMR (slika 2.2).



Slika 2.2: ^1H NMR spekter sintetiziranega oktilmetakrilata v DMSO ($\delta=2,50$ ppm). Vrh pri $\delta=3,33$ ppm je voda v DMSO.

Odvisno od uporabljenega derivata akrilatnega estra so soli in prevleke v doktorski disertaciji označeni, kot je prikazano v **tabeli 2.3**. Kot akronim je uporabljena okrajšava alkilne verige in število C atomov na alkilni verigi. Pri okrajšavi siloksan-P x MA x predstavlja alkilno verigo na derivatu akrilatnega monomera (M metil, E etil, B butil, H heksil, O oktil in D dodecil).

Tabela 2.3: Polno ime in okrajšave, uporabljene za sintetizirane sole in prevleke v poglavjih.

Polno ime	Okrajšava	Okrajšava 1	Okrajšava 2
siloksan-poli (metil metakrilat- <i>ko</i> -3-(trimetoksisilil) propil metakrilat)	M1	siloksan-PMMA	Si-PMMA
siloksan-poli (etil metakrilat- <i>ko</i> -3-(trimetoksisilil) propil metakrilat)	E2	siloksan-PEMA	Si-PEMA
siloksan-poli (butil metakrilat- <i>ko</i> -3-(trimetoksisilil) propil metakrilat)	B4	siloksan-PBMA	Si-PBMA
siloksan-poli (heksil metakrilat- <i>ko</i> -3-(trimetoksisilil) propil metakrilat)	H6	siloksan-PHMA	Si-PHMA
siloksan-poli (oktil metakrilat- <i>ko</i> -3-(trimetoksisilil) propil metakrilat)	O8	siloksan-POMA	Si-POMA
siloksan-poli (dodecil metakrilat- <i>ko</i> -3-(trimetoksisilil) propil metakrilat)	D12	siloksan-PDMA	Si-PDMA

2.2.3 Nanos in sušenje prevleke

Po sintezi (poglavje 2.2.2) je bil sol nanesen na jeklo oziroma aluminijevo zlitino z metodo potapljanja (*angl.* dip-coating, Bungard, RDC15). Prevleka je bila nanesena enoslojno s potopitvijo 10 s v solu in pri hitrosti izvleka 14 cm min^{-1} ($2,3 \text{ mm min}^{-1}$), razen če ni

podano drugače. Vpliv hitrosti izvleka na debelino in topografijo prevleke je bil raziskan v območju med 7 cm min^{-1} ($1,2 \text{ mm/s}$) in 290 cm min^{-1} ($48,3 \text{ mm/s}$).

Če ni drugače navedeno, so bili vzorci po nanosu termično utrjeni eno uro pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$, s čimer povečamo stopnjo ko-polimerizacije. Vpliv termične obdelave na korozijske lastnosti je bil raziskan še pri $180, 150, 120, 90$ in $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 Karakterizacija solov in prevlek

2.3.1 Kemijska sestava

Končni soli ter prevleke so bili posneti s Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo (FTIR) z oslajbljenim popolnim odbojem (ATR) z instrumentom PerkinElmer Spectrum 100. Spektri so bili posneti od 4000 do 600 cm^{-1} z ločljivostjo 4 cm^{-1} ter s povprečjem štirih meritev. Spektri so predstavljeni kot prepustnost (%) in v območjih, znotraj katerih se pojavljajo najbolj intenzivni in karakteristični vrhovi.

Kemijske spremembe med sintezo solov v zaprtem 50 mL reaktorju so bile spremljane s FTIR v realnem času v območju od 1800 do 600 cm^{-1} . Spektri so bili posneti z instrumentom ReactIR™ 45 pri ločljivosti 4 cm^{-1} ter v povprečju 256 meritev. Za nadzor reakcijskih pogojev (mešanje raztopine v reaktorju in temperatura plašča reaktorja) med reakcijo je bil uporabljen sistem EasyMax 102. Instrument je bil krmiljen s programsko opremo iControl EasyMax 6.1 in iC IR 7.1 SP 1. Intenzivnosti spektra so podane v enotah absorbance (A.U.). Izvedeno je bilo dvotočkovno prileganje osnovne črte med 1680 cm^{-1} in 1630 cm^{-1} , s čimer je bila določena intenzivnost območja vezi $\text{C}=\text{C}$. Najvišja intenziteta vrha je bila normalizirana na 1 z namenom spremljanja kinetike procesa kopolimerizacije različnih akrilatov z MAPTMS.

2.3.2 Jedrska magnetna resonanca solov in monolitov

Spektri jedrske magnetne resonance (NMR) so bili posneti na spektrometru NMR (Nacionalni center za NMR spektroskopijo visoke ločljivosti, Kemijski inštitut) sistema Agilent Technologies 600 MHz , opremljenem s $3,2 \text{ mm NB}$ z dvojno resonanco, visoke ločljivosti magičnega kota vrtenja (HX MAS) in $1,6 \text{ mm Fast MAS}$ sondami. Larmorjeve frekvence ogljikovih, protonskih in silicijevih jeder so bile $150,74, 599,41$ in $119,07 \text{ MHz}$. Spektra $^1\text{H MAS}$ in ^{13}C navzkrižno polarizacijskega magičnega kota vrtenja (CP-MAS NMR) sta bila umerjena z uporabo adamantana ($\delta=1,85 \text{ ppm}$ v ^1H in $\delta=38,3 \text{ ppm}$ v spektru ^{13}C). Impulzno zaporedje, uporabljeno za pridobivanje ^{13}C NMR spektrov, je bilo standardno navzkrižno polarizacijsko impulzno zaporedje MAS z ločevanjem protonov velike moči. Zakasnitev ponovitve je bila 2 s , število snemanj pa med $48\,000$ in $50\,000$. Spektri ^{29}Si so bili posneti z dvema metodama: CP MAS (kvantitativno) in HX MAS NMR (kvalitativno). Spektri so bili umerjeni z uporabo natrijevega trimetilsilil propansulfonata (DSS) ($\delta=1,53 \text{ ppm}$). Impulzno zaporedje, uporabljeno za pridobivanje ^{29}Si NMR spektrov, je bilo standardno eno impulzno zaporedje z ločevanjem protonov velike moči. Zakasnitev ponovitve je bila 60 s , število snemanj pa med $4\,000$ in $5\,000$. Vsi vzorci so bili zavrti pod magičnim kotom pri 20 kHz .

Za samo analizo je bil pripravljen sol, kot je opisano v poglavju 2.2.2, ter nato termično obdelan, kot je opisano v poglavju 2.2.3. Termično obdelani soli (monoliti) so bili nato zmleti v prah, da se poveča homogenost vzorcev, kar je pogoj za analizo MAS NMR.

Eksperimentalni ^{29}Si CP-MAS NMR in HX MAS NMR spektri so bili prilagojeni z uporabo metode nelinearnih najmanjših kvadratov, kjer je bila vsaka komponenta vrhov T in Q predstavljena s psevdo-Voigtovo funkcijo, opredeljeno kot:

$$V_p(x, f) = \eta \times L(x, f) + (1 - \eta) \times G(x, f) \quad (2.1)$$

kjer je η med 0 in 1, x je položaj vrha in f je pol-maksimum polne širine.

Približni položaji vrhov in ustrezne intenzivnosti vrhov so bili uporabljeni kot vhodni podatki za metodo s prilagajanjem podatkov. Končne vrednosti vseh parametrov so bile pridobljene iz samega prileganja, pri čemer je bila edina omejitev, da je polna širina-pol-maksimum enaka za tri komponente določenega vrha. Nato je bilo določeno razmerje med površino vsake posamezne komponente in celotno površino. Za oceno napake, ki je nastala pri prilagajanju, je bila površina pod nameščenim vrhom primerjana s površino eksperimentalno izmerjenega vrha. Največja razlika v tako določenih površinah je znašala približno 0,3 %, povprečna razlika v površinah pa približno 0,1 %. Na ta način je bila ocenjena napaka 1 % pri določanju deleža vsake sestavine.

^1H NMR spekter monomera OMA je bil posnet na spektrometru NMR (Nacionalni center za NMR spektroskopijo visoke ločljivosti, Kemijski inštitut) sistema Agilent Technologies 300 MHz. Vzorec je bil pred meritvijo razredčen z DMSO- d_6 . Spekter je bil obdelan s programsko opremo MestreNova.

2.3.3 Topografija površine in debelina prevleke

3-D topografija površine je bila izmerjena na površinah prekritih podlag s kontaktnim profilometrom Bruker DektakXT. Ločljivost snemanja je bila 0,167 μm /na točko. Povprečna hrapavost površine (S_a) je bila določena s programsko opremo TalyMap Gold 6.2. Podana vrednost je povprečje najmanj treh ponovljivih meritev. Kontaktni profilometer je bil uporabljen tudi za merjenje debeline prevleke. Raza skozi prevleko je bila narejena s konico diamantnega rezila 2 cm od roba prevleke. Na mestu, kjer je bila prevleka odstranjena, je bila izdelana 3D topografija površine in v tem območju določena stopnica predstavlja debelino prevleke. Znotraj raze je hrapavost primerljiva hrapavosti podlage kovine ($S_a=0,056 \mu\text{m}$), zato lahko trdimo, da je površina pod plastjo kovina. Postopek je bil ponovljen najmanj petkrat na različnih mestih.

2.3.4 Termična analiza

Termogravimetrično (TG) analizo vzorca B4 smo izvedli simultano z analizo sproščenih plinskih zvrsti, ki smo jih detektirali z masnim spektrometrom (MS). TG-MS meritev je bila narejena na instrumentu Mettler Toledo TGA/DSC1, priključenem na masni spektrometer Pfeiffer Vacuum ThermoStar na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. Približno 4,5 mg vzorca smo natehtali v 150 μL platinasti lonček in ga segrevali s hitrostjo 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ od 25 do 700 $^\circ\text{C}$. Meritev je potekala v pretoku zraka (50 mL/min). Za referenco smo uporabili prazen Pt lonček. Produkta termičnega razpada smo vodili preko 75 cm dolge ogrevane kapilare v masni spektrometer.

Isti vzorec (B4) smo analizirali tudi z visokotlačno diferenčno dinamično kalorimetrijo (HP DSC). Meritev je bila narejena na instrumentu Mettler Toledo DSC 827 v 40 μL standardnih aluminijastih lončkih med 30 in 250 $^\circ\text{C}$ s hitrostjo segrevanja 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ v statični atmosferi zraka. Začetni tlak je bil 50 barov. Za referenco smo uporabili prazen aluminijast lonček; masa suhega vzorca za analizo pa je bila 2,35 mg.

2.3.5 Analiza strukture površine z vrstičnim elektronskim mikroskopom z energijsko-disperzivno spektroskopijo

Površinska karakterizacija je bila izvedena z vrstičnim elektronskim mikroskopom z energijsko-disperzivno spektroskopijo (SEM/EDS) (JEOL JSM-7600 F, sistem Oxford Instruments INCA). Pred analizo so bili vzorci naprašeni s tanko plastjo ogljika. SEM analiza površine je bila izvedena pri napetosti elektronskega curka 5 kV, EDS analiza pa pri 15 kV. Slike so bile posnete z uporabo sekundarnih elektronov.

Dodatna karakterizacija je bila narejena z vrstičnim mikroskopom FEI Helios Nanolab NL650 (2012), EDS spektri pa s sistemom Oxford Instruments AZtec z detektorjem X-max SDD. Površina analiziranega območja je bila pri napetosti 5 kV velika približno $0,01 \text{ cm}^2$. Analize so bile opravljene v Centru odličnosti Nanocenter na IJS.

2.3.6 Analiza strukture površine in prevleke z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo, masno spektrometrijo sekundarnih ionov z analizatorjem na čas preleta in razelektritveno optično emisijsko spektroskopijo

Karakterizacija elementne sestave površine in kemijskega stanja elementov je bila izvedena z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) s spektrometrom Thermo Electron ESCALAB 250, z monokromatskim virom rentgenskih žarkov Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Tlak v analitski komori je bil vzdrževan pri 10^{-9} mbar. Spektrometer je bil kalibriran z Au 4f $_{7/2}$ pri 84,1 eV. Izsevani kot analiziranih fotoelektronov je bil 90° . Analizirano območje je bil disk s premerom 500 μm . Spektri so bili posneti z energijo prehoda 100 eV pri velikosti koraka 1 eV, spektri visoke ločljivosti območij ravni jedra C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p in F 1s pa so bili posneti z energijo prehoda 20 eV pri velikosti koraka 0,1 eV. Metoda s prilagajanjem podatkov za krivulje spektrov je bila izvedena s programsko opremo Thermo Electron Advantage z iterativnim odštevanjem ozadja Shirleyjevega tipa. Vsi spektri so bili vezani na vrh C 1s za ogljik, vključen v vezi C–C in C–H, ki se nahaja pri 285 eV. Vrednosti fotoionizacijskih presekov (σ_x) pri 1486,6 eV so bile izračunane, kot je podal Scofield [165], neelastične srednje proste poti (λ_x^Y) pa so bile izračunane po formuli TPP2M [166].

Karakterizacija površine prevleke in globinska analiza prevleke je bila izvedena s pomočjo masne spektrometrije sekundarnih ionov z analizatorjem na čas preleta (ToF-SIMS). Vzorci so bili analizirani pod UHV (tlak, nižji od 5×10^{-9} mbar) v glavni komori spektrometra ToF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Münster, Nemčija). Površinski masni spektri SIMS so bili izmerjeni z žarkom ionov Bi $^+$ 300 sekund na območju $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, tok žarka pa je bil 1,2 pA. Za poglobljeno profiliranje je bil uporabljen impulzni primarni ionski vir Bi $^+$, ki oddaja ciljni tok 1,2 pA (masna ločljivost) na analiziranem območju $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, z 2 keV brizgalno Cs $^+$ ionsko pištolo, ki daje 100 nA tok na območju $700 \times 700 \mu\text{m}^2$. Ti pogoji so bili uporabljeni za vse vzorce, kar je omogočilo neposredno primerjavo relativne intenzivnosti sekundarnih ionov in časa razprševanja. Za kompenzacijo učinka nabitja, ki je bil posledica neprevodne prevleke, je bil uporabljen Floodgun. Za analizo organskih fragmentov je bila uporabljena pozitivna polarnost, razen za fragmente, ki so vsebovali kisik; v tem primeru je bila za boljšo občutljivost uporabljena negativna polarnost. Fragmenti, ki so prihajali iz kovine (ali kovinskih oksidov), so bili analizirani tudi v negativni polarnosti v obliki M $_2^-$ (na primer Al $_2^-$).

Razelektritvena optična emisijska spektroskopija (GD-OES) GD-PROFILER2, HORIBA Scientific je bila uporabljena kot analitska tehnika za globinsko profiliranje, saj podaja elementno sestavo prevlek. Tehnika omogoča hitro profiliranje prevleke, zato je primernejša za pridobivanje globinskih profilov tudi nekaj mikrometrskih prevlek v

primerjavi s ToF-SIMS ali XPS. Pogoji delovanja so bili: premer anode 4 mm, tlak argona 850 Pa in uporabljena radiofrekvenčna (RF) moč 35 W.

Vse naštetje analize za karakterizacijo prevlek so bile izvedene na Chimie-ParisTech, Pariz, Francija.

XPS analiza konverzijskih prevlek je bila izvedena na Odseku za tehnologijo površin, Institut »Jožef Stefan«, in sicer s spektrometrom PHI-TFA XPS proizvajalca Physical Electronic Inc., Feldkirchen, Nemčija. Vakuum med analizo je bil v območju 10^{-9} mbar. Analizirano območje je bilo premera 0,4 mm in površinska občutljivost je bila okoli 3–5 nm. Površina vzorca je bila vzbujena z rentgenskim sevanjem iz monokromatskega izvora Al pri energiji fotona 1486,6 eV. Energijski spektri v širokem območju so bili posneti z energijo prehoda analizatorja 187 eV, spektri visoke energijske ločljivosti pa so bili pridobljeni pri ločljivosti približno 0,6 eV in energiji prehoda 29 eV. Spektri XPS so bili analizirani s programsko opremo Multipak, različica 8.1 (Physical Electronic Inc.). Med obdelavo podatkov so spektri bili poravnani z nastavitvijo vrha C 1s pri 284,8 eV, kar je značilno za C–C/C–H vezi. Ogljik kot naključni element ni bil upoštevan za izračun elementarne sestave površine.

Globinska analiza je bila izvedena ob jedkanju z ionskim virom Ar^+ in energije 3 keV ter sprotnim snemanjem spektrov na določenih globinah. Debelina plasti je bila določena glede na referenčni vzorec znane debeline (3 nm/min).

2.3.7 Optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka

Za raziskovanje termičnih lastnosti in poroznosti organskih prevlek je bila uporabljena optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka (PBDS) na Fakulteti za znanosti o okolju, Univerza v Novi Gorici. Sestavljena je iz polprevodniškega vzbujevalnega laserja (532 nm, 30 mW, BWI-532–10-E/66966), elektro-optičnega amplitudnega modulatorja (New Focus, model 4102-M), laserskega žarka (He-Ne laser, 632,8 nm, 3 mW, Uniphase, model 1103P), fotodiode (RBM–R. Braumann GmbH, model C30846E) in ojačevalnika (raziskovalni instrumenti Stanford, model SR830 DSP) [167], [168].

V tej študiji je bila določena termična difuznost in prevodnost ter odprta in skupna (vsota odprte in zaprte) poroznost prevlek. Vsi parametri so bili določeni s postopkom najmanjših kvadratov prilagajanja eksperimentalnih podatkov (odvisnost amplitude in faze od frekvence modulacije (f) vzbujevalnega sevanja) [167], [168] na teoretični model, ki opisuje njihovo medsebojno povezavo z naslednjo enačbo [169]:

$$\kappa_s = k_m \left[\frac{4-9p}{10} + \sqrt{\left(\frac{4-9p}{10}\right)^2 + \frac{1-p}{5}} \right] (1 - p_0 + p)^{50} [c_p \rho_p p_0 + c_0 \rho_0 (1 - p)(1 - p_0 + p)]^{-1} \quad (2.2)$$

$$k_s = k_m \left[\frac{4-9p}{10} + \sqrt{\left(\frac{4-9p}{10}\right)^2 + \frac{1-p}{5}} \right] \quad (2.3)$$

kjer je p_0 skupna poroznost, p je odprta poroznost, $(p_0 - p)$ je zaprta poroznost, κ_m je termična difuznost, k_m je termična prevodnost, c_0 je specifična toplota in ρ_0 je gostota nasipne prevleke (ki ne vsebuje por), medtem ko sta c_p in ρ_p specifični toploti gostot prevlek s porami.

V postopku metode s prilagajanjem podatkov so bile z uporabo enačb 2.2 in 2.3 dobljene poskusne vrednosti κ_m , k_m , c_0 , ρ_0 , c_p , ρ_p , p_0 in p , kar omogoča oceno termičnih lastnosti prevlek (ki vsebujejo pore): κ_s , k_s . Odprta poroznost določa prevodnost toplote v materialu (vpliv na vrednost k_s), medtem ko je zaprta poroznost povezana z izmenjavo toplote z okolico (določa predvsem κ_s).

2.3.8 Elektrokemijske meritve

Elektrokemijske lastnosti prevlek so bile raziskane z uporabo elektrokemijske impedančne spektroskopije (EIS). Meritve so bile izvedene v prilagojeni korozijski celici s tremi elektrodami (volumen 200 mL) pri sobni temperaturi. Delovna elektroda je bila podlaga z in brez prevleke s površino 1,0 cm², izpostavljena korozivnemu mediju. Kot protielektroda je bila uporabljena grafitna elektroda, referenčna elektroda pa je bila nasičena Ag/AgCl ($E = 0,197$ V glede na standardno vodikovo elektrodo). V študiji se vsi potenciali nanašajo na elektrodo Ag/AgCl.

Meritve so bile izvedene s potenciostatom/galvanostatom Autolab PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, programska oprema Nova 2.1.3®, Utrecht, Nizozemska) v frekvenčnem območju od 100kHz do 5 mHz pri amplitudi sinusne napetosti 10 mV. EIS spektri so bili spremljani med potopitvijo vzorca v 3,5 ut. % ali 5 ut. % NaCl pri pogojih potenciala odprtega kroga. Eksperimentalni podatki so bili prilagojeni teoretičnim krivuljam, ki so bile izračunane na podlagi predpostavljenega električnega ekvivalentnega vezja (angl. electrical equivalent circuit EEC) s programsko opremo Nova 2.1.3® (Utrecht, Nizozemska). Za vsak vzorec so bile meritve izvedene v najmanj treh ponovitvah. Za predstavitev v grafih je bila izbrana reprezentativna meritev. V tabelah so rezultati podani kot srednja vrednost najmanj treh reprezentativnih meritev.

2.3.9 Test v slani komori

Test pospešene korozije je bil izveden v slani-vlačni komori s prostornino 170 L (model ASCOTT, Staffs, Velika Britanija). Testiranje je potekalo v skladu s standardom ASTM B117-07a [170]. Korozijski medij za pršenje je bila 5 ut. % raztopina NaCl. Test je bil izveden pri 35 ± 2 °C. Vzorci so bili postavljeni v komori pod kotom 30° in zaščiteni z vodoodpornim trakom Scotch® (Vinyl Plastic Tape MMM190RD) okoli robov za preprečevanje korozije ob robovih. Pri nekaterih eksperimentih smo vzorce razili z diamantnim rezilom za spremljanje delaminacije prevleke.

Vzorci so bili pregledani vsakih 24 ur, sprani z destilirano vodo, posušeni z dušikom in fotografirani z digitalnim fotoaparatom. Trajanje testa je bilo različno, zato je končni čas opisan v vsakem poglavju posebej.

2.3.10 Meritve omočljivosti površine

Kontaktne koti kapljic, θ , (6-8 μ L) deionizirane vode, etilenglikola (EG) in dijodometana (DIM) so bili izmerjeni na prekritih in neprekritih vzorcih z uporabo instrumenta Krüss EasyDrop DSA 20E, opremljenega s programsko opremo DropShape. Ločljivost instrumenta je bila 0,1°. Meja kapljice s površino je bila izvedena ročno, izračun kontaktnega kota pa je bil izveden s programom DropShape. Meritve so bile izvedene na vsaj 10 različnih mestih z namenom pridobitve reprezentativne vrednosti, rezultati pa so predstavljeni kot povprečje \pm standardni odmik. Meritve so bile opravljene na Odseku za elektronsko keramiko na IJS.

Za izračun površinske proste energije je bil uporabljen pristop van Oss–Good–Chaudhury (vOGC) [171]. Površinska energija materiala i je razdeljena na Lifshitz-van der Waalsovo komponento (γ_i^{LW}) in Lewisovo kislinsko-bazno komponento (γ_i^{AB}) kot:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (2.4)$$

γ_i^{AB} se nadalje loči na Lewisovo kislino (γ_i^+) in bazno (γ_i^-) komponento:

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+} \quad (2.5)$$

Medfazna energija med obema spojinama je lahko izražena kot [171]:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{\text{LW}} \gamma_j^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \quad (2.6)$$

S kombiniranjem Youngove enačbe z enačbo (2.6) za vmesnik trdno-tekočina dobimo naslednji izraz:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_1 = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+} \right) \quad (2.7)$$

kjer je θ izmerjeni kontaktni kot med trdno snovjo in tekočino, γ_1 površinska napetost tekočine, γ_1^{LW} , γ_1^+ , in γ_1^- pa so njene Lifshitz-van der Waalove, kislinke in bazne komponente. Tako lahko z merjenjem kontaktnega kota z vsaj tremi različnimi tekočinami, katerih γ_1^{LW} , γ_1^+ , in γ_1^- so znani, dobimo ustrezne tri komponente trdne snovi (γ_s^{LW} , γ_s^+ in γ_s^-) z reševanjem linearnega sistema enačb. Površinsko prosto energijo trdne snovi (γ_s) nato izračunamo s kombiniranjem enačb 2.6 in 2.7. Vendar ta pristop ni popoln, ker lahko različni nizi raztopin povzročijo različne komponente površinske energije za določeno trdno snov [172], [173], kar pa je mogoče zmanjšati z ustrezno izbiro različnih tekočin z različno površinsko napetostjo [174]. Glede na to so bile izbrane raztopine vode (W), etilenglikola (EG) in dijodometana (DIM), ki so bili že uspešno uporabljeni v prejšnjih študijah [171], [173]. Vrednosti površinske energije, kot so predlagali v članku [171], so bile uporabljene za tekočine, prikazane v **Tabeli 2.4**. Vse vrednosti so v mJ/m².

Tabela 2.4: Vrednosti površinske napetosti za vodo, etilenglikol in dijodometan.

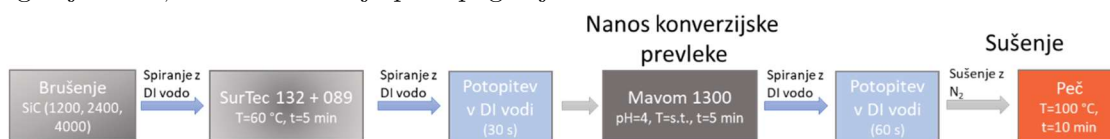
Tekočina	γ_1	γ_1^{LW}	γ_1^+	γ_1^-
Voda	72,8	21,8	25,5	25,5
Etilenglikol	48	29	1,92	57,4
Dijodometan	50,8	50,8	0,01	0

2.4 Sinteza in nanos konverzijske ter sol-gel prevleke

Podlaga v tej študiji je bila aluminijeva zlitina AA7075-T6 (**tabela 2.2**), ki je bila brušena s SiC brusnim papirjem do granulacije 4000. Za pripravo konverzijske prevleke so bile uporabljene naslednje kemikalije: SurTec® 132 in SurTec® 089 za kemijsko čiščenje površine in MAVOMcoat 1300 za tvorbo konverzijske prevleke. MAVOMcoat 1300 vsebuje krom (III) in cirkonijev heksafluorid. Shema korakov za pripravo konverzijske prevleke je prikazana na **sliki 2.3**. Raztopina SurTec® 132 + 089 je bila pripravljena iz 50 mL SurTec® 132 ter 6 mL SurTec® 089 in razredčena z DI vodo do volumna 1 L. Pripravljena raztopina je bila segreti na 60 °C. Vzorci so bili potopljeni v raztopino za 5 minut, pri čemer se je raztopina enakomerno mešala (≈ 400 rpm). Po končani predobdelavi so bili vzorci sprani z DI vodo in nato potopljeni v DI vodo za 30 sekund.

V naslednjem koraku so bili vzorci potopljeni v raztopino za tvorbo konverzijske prevleke, pri čemer smo sledili pogojem za pripravo prevleke po priporočilu proizvajalca. Produkt MAVOM 1300 (proizvajalec Mavom Chemie, Nizozemska) vsebuje kromovo(III) sol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cirkonijev heksafluorid, H_2ZrF_6 in K_2ZrF_6 . Uporabljen je bil naslednji postopek: 30 mL produkta smo redčili v 1 L bučki z DI vodo, pri čemer je bil pH raztopine uravnavan na pH=4 z razredčeno raztopino amonijaka. Vzorci so bili potopljeni v raztopino za 5 minut pri sobni temperaturi, pri čemer se je raztopina enakomerno mešala (≈ 400 rpm). Po končani reakciji so bili vzorci sprani z DI vodo in potopljeni v DI vodo za 60 sekund. V zadnjem koraku so bili vzorci posušeni s kompresiranim dušikom in sušeni pri 100 °C 10 minut.

Nadalje so bili vzorci s konverzijsko prevleko dodatno prekriti z nanosom siloksan-PBMA prevleke. Kemikalije in sintezni postopek za siloksan-PBMA prevleko so opisani v poglavju 2.2.2, nanos in sušenje pa v poglavju 2.2.3.



Slika 2.3: Shema korakov predobdelave in tvorbe konverzijske prevleke na zlitini AA7075-T6.

2.5 Priprava podlage in prevleke za testiranje v realnem okolju in za test izluževanja

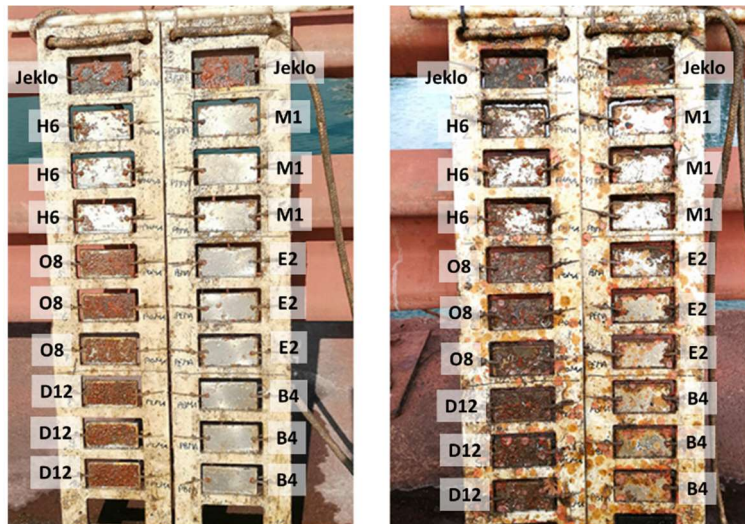
Podlaga je bila konstrukcijsko jeklo S355 (**tabela 2.1**). Podlaga je bila velikosti 4,0 cm × 8,0 cm in debeline 2 mm. Sinteza in nanos sol-gel prevlek sta opisana v poglavjih 2.2.2 in 2.2.3.

Neprekruto jeklo je služilo kot referenčna kontrola za vzorce, prekrute s prevleko. Dve komercialni barvi (CP), nanaseni na enako jekleno podlago, sta bili uporabljeni kot referenčni kontroli za izpostavo v realnem okolju in ekotoksične teste. Prva referenca je bila enokomponentna barva proti obraščanju Silic One (Hempel, črna barva). Barva je brez biocidov in se posuši pri sobni temperaturi, nanasena je bila s čopičem in ščiti površino proti obraščanju. Druga referenčna barva, ki je služila za ekotoksikološko oceno izlužkov, je bila barva SeaJet 034 Emperor. Barva deluje na principu samopoliranja in na podlagi tehničnega lista razberemo, da vsebuje biocidne snovi, kot so cinkov piriton, bakrov tiocianat in cinkov oksid (SeaJet 034 Emperor). Obe referenčni barvi sta bili veliko debelejši ≈1000 μm v primerjavi s sintetizirano sol-gel prevleko (≈7 μm). Primerjava med prevlekami je zamišljena kot primerjava med učinki proti obraščanju oziroma ekotoksičnosti neodvisno od debeline.

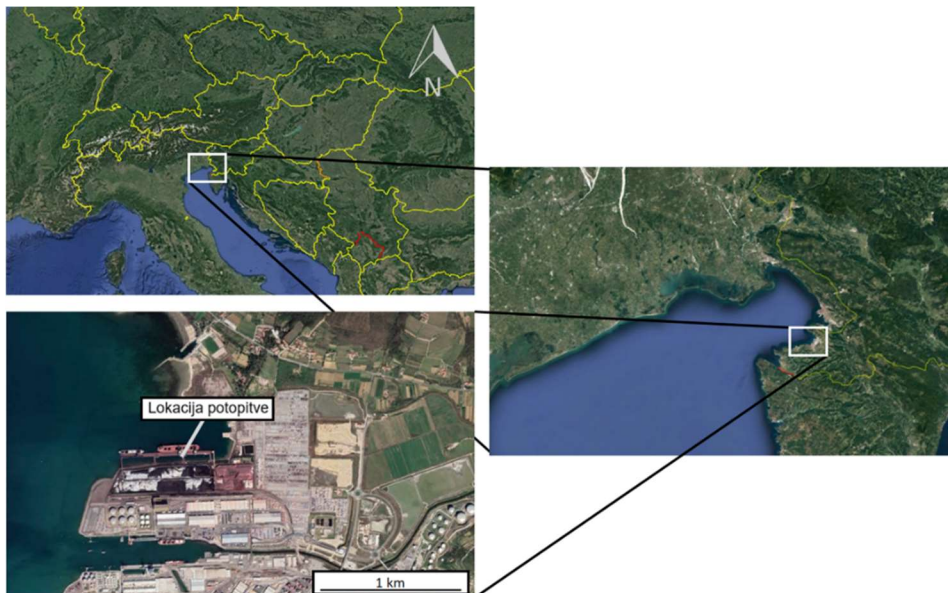
2.5.1 Testiranje v realnem okolju

Neprekruti vzorci in vzorci s prevleko velikosti 4,0 cm × 8,0 cm so bili nameščeni na okvirje (**slika 2.4**). Za vsako vrsto prevleke so bili uporabljeni trije vzorci s prevleko na obeh straneh (skupno šest površin za vsako prevleko). Testi v realnem okolju v morju in reki so bili izvedeni glede na standard ASTM D6990-05, ki spremlja rast obraščanja in njegovo karakterizacijo glede na vrsto obraščajočih organizmov in odstotek obraščene površine. Vzorci so bili spremljani mesečno in mikroorganizmi ovrednoteni na podlagi opazovanja sprememb [175]. Po končani izpostavitvi so bili vzorci ultrazvočno obdelani v ultrazvočni kopeli v destilirani vodi toliko časa, da je z vzorcev odstopila plast mikroorganizmov.

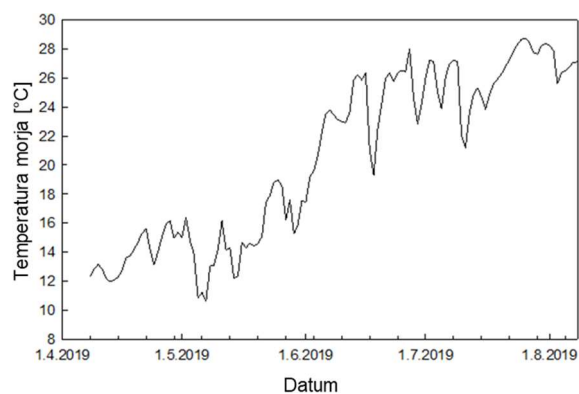
Vzorci, testirani v morju, so bili potopljeni v pristanišču Koper, Slovenija (Bazen 3, Luka Koper, Jadransko morje, koordinate: 45°33'52"N, 13°44'32"E) (**slika 2.5**). Okvir z vzorci (**slika 2.4**) je bil potopljen en meter pod morsk gladino, 20 metrov od obale. Študija je trajala od aprila 2019 (T≈12 °C) do avgusta 2019 (T≈24 °C) (**slika 2.6**) s povprečno slanostjo ~3,8 %. Mikroorganizmi, ki so obraščali vzorce, so bili predvsem *Bryozoa* in *Polychaeta* (**slika 2.7**).



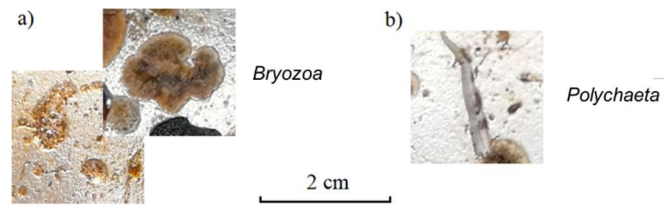
Slika 2.4: Okvir z nameščenimi vzorci po 2 mesecih (levo) in 3 mesecih (desno) potopitve v Jadranskem morju. Velikost vzorca je 4,0 cm × 8,0 cm.



Slika 2.5: Lokacija mesta potopitve vzorcev v Jadranskem morju (pristanišče Koper) (vir: Google Earth).

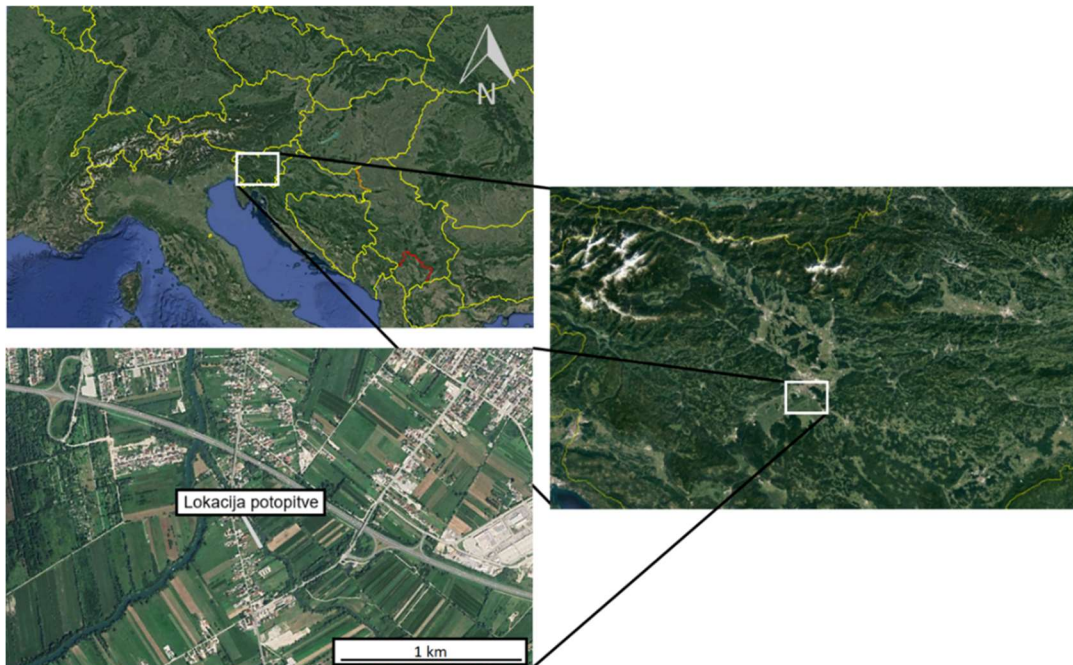


Slika 2.6: Povprečna dnevna temperature morja od začetka do konca potopitve (vir: Ministrstvo za okolje in prostor: Agencija RS za okolje (ARSO)).

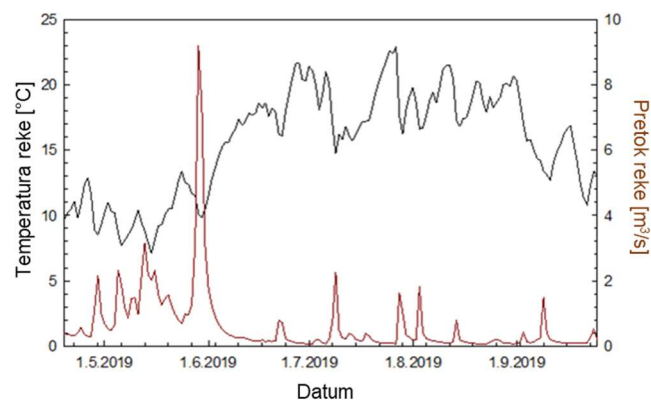


Slika 2.7: *Bryozoa* (mahovnjaki) (a) in *Polychaeta* (mnogoščetinci) (b), ki v večini prekrivajo vzorce, potopljene v morju.

Vzorci, testirani v celinski vodi, so bili potopljene v reko Ižico (širina 10 m), Ljubljana, Slovenija (koordinate: 46°01'07''N, 14°30'45''E) (slika 2.8). Okvirji z vzorci so bili potopljene na globino enega metra pod gladino površine štiri metre od obale. Študija je trajala od aprila 2019 (pretok reke 1,5 m³/s, T≈11 °C) do septembra 2019 (pretok reke 0,8 m³/s, T≈13 °C) (slika 2.9).



Slika 2.8: Lokacija mesta potopitve vzorcev v reki Ižica (vir Google Earth).

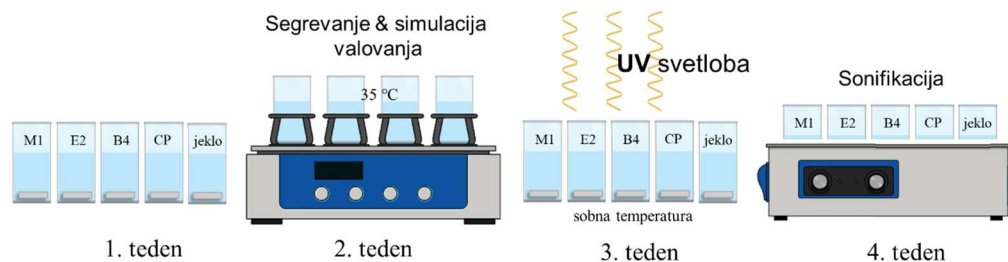


Slika 2.9: Povprečna dnevna temperatura in pretok reke od začetka do konca potopitve (vir: Ministrstvo za okolje in prostor: Agencija RS za okolje (ARSO)).

2.5.2 Pospešeni test izluževanja toksičnih zvrsti

Poleg spremljanja prevlek proti obraščanju v realnem okolju so bile prevleke dodatno raziskane glede toksičnih učinkov. Da bi se izognili koroziji, ki bi lahko nastala na jeklu v korozivnem mediju (raztopina NaCl), je bil poskus zasnovan, tako da so bili vzorci potopljeni v destilirano vodo. Izpostavljena površina vsakega vzorca, ki je bil predmet pospešenega testa izluževanja, je bila 64 cm². Vsak vzorec je bil postavljen v ločeno 1 L čašo, napolnjeno z 0,4 L destilirane vode in pokrit s Parafilmom®, da se je preprečila morebitna kontaminacija in izhlapevanje. Za simulacijo resničnega okolja, ki bi mu lahko bile prevleke potencialno izpostavljene, so bili v 4-tedenski študiji (slika 2.10) vzorci izpostavljeni agresivnejšim razmeram z vsakim tednom potopitve. Prvi teden so bili vzorci potopljeni pri sobni temperaturi brez kakršnih koli zunanjih dejavnikov. V drugem tednu so bili vzorci v čašah postavljeni v vodno kopel (WSB Shaking water kopel 18/30/45 litrov) za en teden pri 35 °C, da bi se posnemala simulacija valovanja. Nekoliko višja temperatura glede na najvišjo povprečno vrednost morja v tropih (32 °C) je bila izbrana za še večjo pospešitev morebitnega izluževanja iz hibridne prevleke. V tretjem tednu so bili vzorci izpostavljeni UV svetlobi, ki lahko agresivno deluje na organske prevleke in tako povzroči izluževanje. Vzorci so bili v tem primeru izpostavljeni UV žarkom le na eni strani (32 cm²) po osem ur na dan. V četrtem tednu so bili vzorci izpostavljeni ultrazvočnemu valovanju (ultrazvočna kopel SONOREX SUPER RK 100 H) po šest ur v petdnevem obdobju in obenem tudi povišanim temperaturam (do 50 °C) zaradi segrevanja pri delovanju naprave (ultrazvok).

Po vsakem tednu pospešenega testa izluževanja se je zbirala enaka količina raztopine (100 mL). Vzorci zbrane tekočine so bili nato uporabljeni za ekotoksikološko testiranje z *Daphnia magna* in testom inhibicije rasti alg.



Slika 2.10: Shematski prikaz pospešenega 4-tedenskega poskusa izluževanja toksičnih vrst za vzorce jekla, prekrita s prevleko M1, E2 in B4 ter z referenčno komercialno barvo (CP, SeaJet 034 Emperor). Vzorci so bili potopljeni v destilirano vodo.

2.5.2.1 Ekotoksikološki test z *Daphnia magna* Straus, 1820

Daphnia magna Straus, 1820 (v nadaljevanju *Daphnia magna*) (slika 2.11) je zelo široko uporabljena vrsta (vodna bolha) za določanje toksičnosti snovi, saj so vodne bolhe zelo občutljive na kemijske spremembe v okolju (celinske vode) [176]. Za testiranje ekotoksičnosti izlužkov je bil uporabljen standard ISO 6341 [177]. Kolonija samic *Daphnia magna*, uporabljenih za test, je bila pridobljena od MicroBioTest Inc. *Daphnia magna* je bila gojena v mediju ADaM (umetno pripravljena raztopina za gojenje zooplanktona) [178] v termostatski komori s konstantno količino svetlobe (umetna dnevna svetloba), temperaturo 20 ± 2 °C dan/noč in hranjena z enoceličnimi kulturami zelenih mikroalg (<

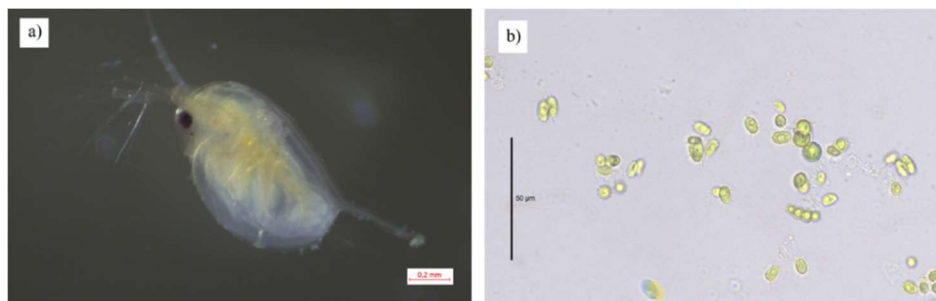
104 celic/mL). *Daphnia magna* prve stopnje (maksimalno 24 ur stare) je bila uporabljena za test ekotoksičnosti. Testi ekotoksičnosti so bili izvedeni na ploščah celične kulture s petimi ponovitvami s 14 mL vsakega vzorca, pridobljenega med študijo izluževanja. Pred dodajanjem *Daphnia magna* je bila testna raztopina obogatena s hranili (CaCl_2 , NaHCO_3 , SeO_2), da je bila dosežena pravilna koncentracija mikrohranil v medijih ADaM (angl. artificial freshwater for the culture of zooplankton). V vsako testno raztopino je bilo dano sedem *Daphnia magna*. Plošče s celično kulturo, ki so vsebovale testne serije, so bile nato hranjene v termostatski komori pri konstantni temperaturi 20 ± 2 °C. Ekotoksičnost je bila določena po 24 urah in 48 urah z izračunom umrljivosti (imobilizacije) *Daphnia magna*. Rezultati so predstavljeni kot povprečje petih ponovitev. Za kontrolo je bil za test uporabljen samo medij ADaM, kot je določeno s standardom ISO. Meritve so bile opravljene na Latvian Institute of Aquatic Ecology, Riga, Latvija.

2.5.2.2 Test rasti alg

Ekotoksičnost izluženih snovi je bila dodatno določena s testom inhibicije rasti zelenih alg *Desmodesmus subspicatus* (slika 2.11) (pridobljene iz Kulturne zbirke Univerze Goettingen, SAG 86.81). Alge so bile v fazi eksponentne rasti izpostavljene izluženim snovem sol-gel prevlek, podlage in komercialno dostopnih barv proti obraščanju. Testi so bili izvedeni v mikroploščah s 96 vdolbinicami, tako da je bilo vsakemu vzorcu na začetku inkubacije dodano 10 μL koncentriranega ravnega medija (x10 BG–11) in 5 μL kulture alg (104 celice). Izlužki vsake prevleke in kontrolne serije alg so bili inkubirani pri kontroliranih svetlobnih in temperaturnih pogojih 72 ur [179]. Gostota celic je bila izmerjena posredno kot absorpcija klorofila (680 nm) vsakih 24 ur s Spark Multimode Microplate Reader. Po 72 urah je bila inhibicija ($I_{\mu i}$) izračunana z enačbo 2.8 na podlagi stopnje rasti kontrolne serije in preskusne serije za vsako prevleko v skladu z ISO 8692:2012 [179]:

$$I_{\mu i} = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c} \times 100 \quad (2.8)$$

kjer je μ_i specifična stopnja rasti preskusne serije, μ_c pa je specifična stopnja rasti kontrolne serije, ki je vsebovala samo alge in rastni medij ter je bila brez izlužkov. Pozitivni $I_{\mu i}$ pomeni zmanjšanje stopnje rasti alg, negativni $I_{\mu i}$ pa njeno stimulacijo. Meritve so bile opravljene na Latvian Institute of Aquatic Ecology, Riga, Latvija.



Slika 2.11: Mikroskopski pogled vodne bolhe *Daphnia magna* (a) in mikroalge *Desmodesmus subspicatus* (b), ki sta bili uporabljeni za test ekotoksičnosti.

Poglavje 3

Rezultati in diskusija

3.1 Sinteza in vpliv dolžine alkilne verige siloksan-poliakrilatnih prevlek na kemijsko strukturo, omočljivost in zaščito konstrukcijskega jekla S355 pred korozijo

Hibridne sol-gel prevleke, ki se lahko uporabljajo kot zaključne prevleke, imajo dobre lastnosti za protikorozijsko zaščito [72]. Prevleka, kot je siloksan-PMMA, se je na tem področju izkazala za zelo učinkovito kot bariera pred difuzijo korozivnih vrst [118], [142]–[144].

Namen študije je raziskati vpliv dolžine alkilne verige metakrilatnega monomera na lastnosti prevleke z uporabo enakih pogojev (reakcijski čas, množinsko razmerje, temperatura sušenja) za sintezo sol-gel prevlek z različnimi derivati metakrilata (**slika 2.1**). V nasprotju s prejšnjo študijo [24], kjer smo preučevali prevleki z metilno in etilno skupino, je bila dolžina verige v tej študiji podaljšana na 12 ogljikovih atomov, s hipotezo povečanja hidrofobnosti prevlek brez uporabe potencialno nevarnih fluoro-spojnin [180]. Hkrati pa naj bi zaradi manjše omočljivosti lahko dosegli tudi boljše protikorozijske lastnosti. Podobno študijo so z uporabo različnih dolžin alkilnih verig izvedli v skupini Metroka et al., kjer so preučevali lastnosti prevlek kot funkcijo vsebnosti organske komponente in dolžine alkilne verige [181].

V tem poglavju je predstavljena študija sinteze šestih sol-gel prevlek, ki vsebujejo MAPTMS in TEOS, ter šest različnih monomerov z različnimi alkilnimi verigami. Sinteza je potekala po tristopenjskem postopku. Uporabljena je bila vsestranska metodologija za preučevanje kemijske sestave, omočljivosti in topografije z namenom boljšega razumevanja učinka dolžine alkilne verige na lastnosti prevleke. Da bi izključili vpliv debeline iz interpretacije učinka dolžine verige, zlasti za meritve EIS, so bile debeline prevlek $4,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

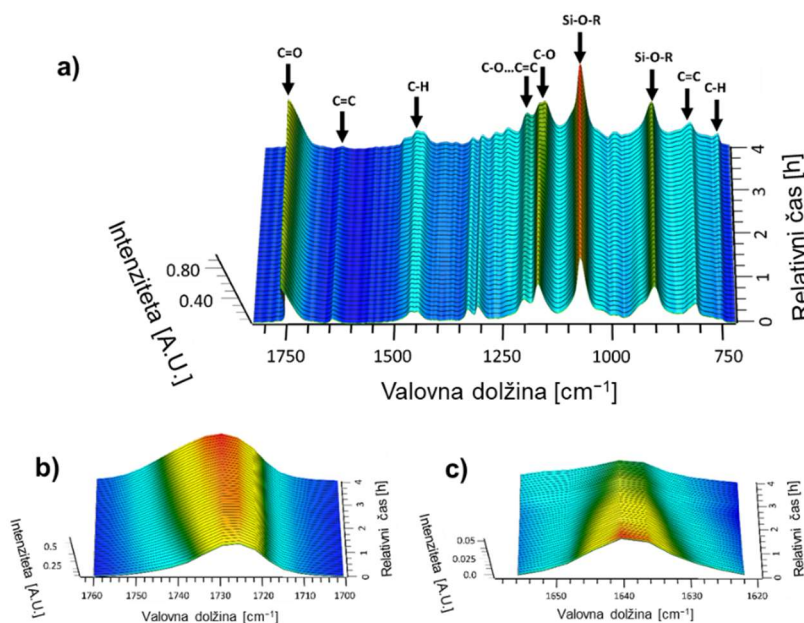
3.1.1 Sinteza solov Si-PxMA in karakterizacija stopnje sinteze s FTIR spektroskopijo v realnem času

Sinteza šestih solov je temeljila na tristopenjskem postopku (**slika 2.1**): (i) kopolimerizacija med akrilatoma različnih monomerov (MMA, EMA, BMA, HEMA, OMA in DMA) in MAPTMS v prisotnosti THF kot topila in BPO kot iniciator polimerizacije (sol 1); (ii) reakcija hidrolize/kondenzacije alkoksidnih/silanolnih skupin v TEOS (sol 2) in (iii) reakcije hidrolize/kondenzacije med alkoksidnimi/silanolnimi skupinami MAPTMS in

TEOS (sol 1 + sol 2), da dobimo končni sol. V **tabeli 2.3** so podane okrajšave za končne sole, ki so bili naneseni na podlago jekla S355. Za spremljanje kemijskih sprememb solov med korakoma (i) in (iii) je bila uporabljena tehnika FTIR v realnem času. Analiza stopnje (i) in (ii) s FTIR tehniko je opisana v referenci [111].

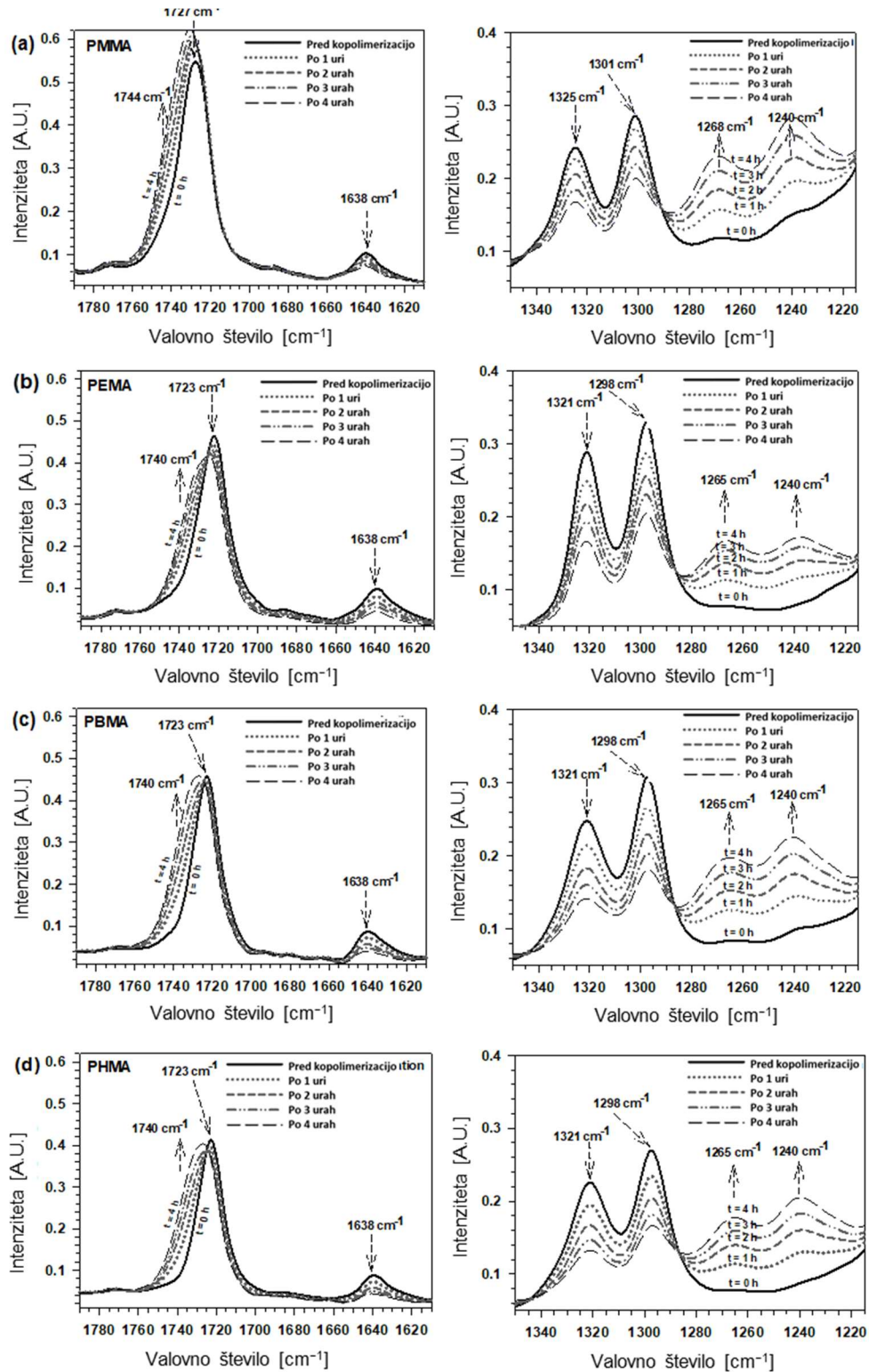
3.1.1.1 Kopolimerizacija med akrilatnimi skupinami različnih monomerov in MAPTMS

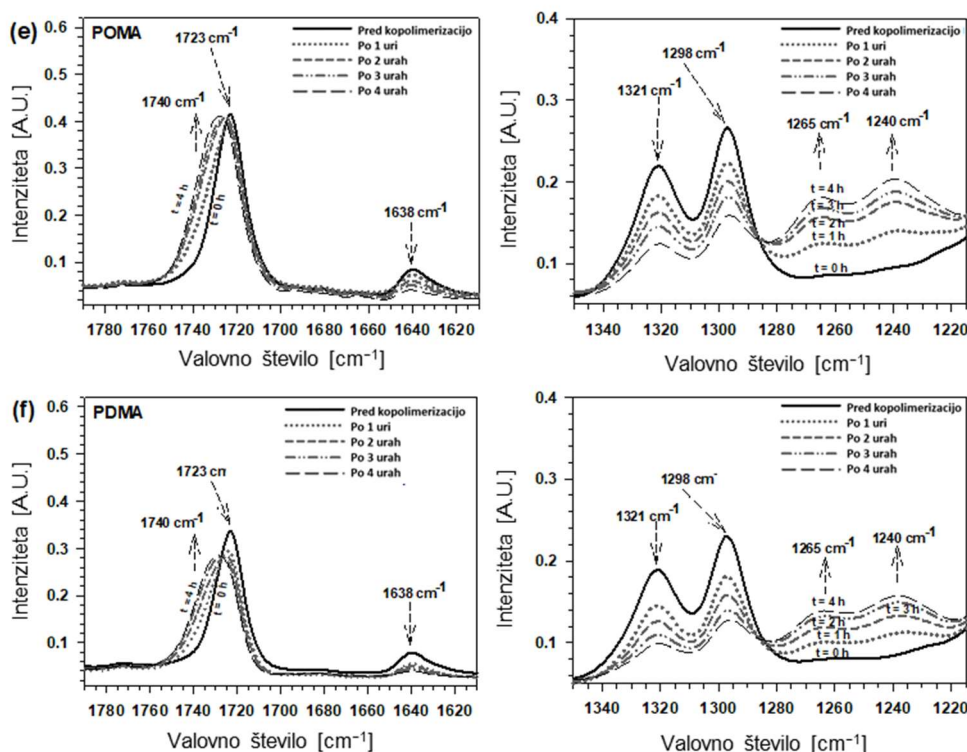
Za sintezo sola 1 sta bila monomer in MAPTMS v ustreznih množinskih razmerjih akrilatnih skupin zmešana s THF in BPO v bučki ter segrevana pri vrelišču THF (66 °C). Segrevanje je pomembno za razpad BPO na proste radikale, kar sproži nadaljnjo polimerizacijo dvojnih vezi v MAPTMS in akrilatu [111], [133]. FTIR spektri so podani na **slikah 3.1**, **3.2**, in **3.3**. Na **sliki 3.1a** je prikazan reprezentativni FTIR spekter, posnet v realnem času pred kopolimerizacijo in po različnih časih kopolimerizacije do 4 ur sinteze med MMA in MAPTMS. FTIR spektri kopolimerizacijskega procesa med MMA, EMA, BMA, HMA, OMA in DMA v izbranih intervalih (pred kopolimerizacijo) in do 4 ure kopolimerizacije so prikazani na **sliki 3.3**. Spekter pred kopolimerizacijo kaže na prisotnost značilnih vrhov za MMA, MAPTMS in THF [25], [110], [111], [113]. Med kopolimerizacijo so intenzivni vrhovi pri 1170 in 910 cm^{-1} , ki pripadajo Si-O-R, ostali nespremenjeni. Zaradi prostih radikalov, ki nastanejo pri razpadu BPO, le-ti sprožijo verižno reakcijo polimerizacije dvojne -CH=CH₂ vezi med MMA in MAPTMS, kar povzroči kopolimerizacijo [111], [182]. Po daljšem času kopolimerizacije so najpomembnejše spremembe vidne v značilnih območjih C=C vrhov (pri 1638 in 816 cm^{-1}) in CH₂ vrhov (pri 1453 in 753 cm^{-1}) (**sliki 3.1c** in **3.3**). Intenziteta vrhov C=C se je počasi zmanjševala z daljšim časom kopolimerizacije, kar potrjuje časovno odvisen proces. Zaradi konjugacije dvojnih vezi C=C s C=O so bile opažene spremembe za vrh C=O, ki se nahaja pri 1727 cm^{-1} (**sliki 3.1b** in **3.3**) in ki ima rahlo zamaknjeno pozicijo vrha absorpcijskega traku. Spremembe v kopolimerizirani strukturi so vplivale tudi na položaj C-O vrha med 1350 in 1220 cm^{-1} .



Slika 3.1: a) 3D FTIR spektri, posneti v realnem času, med kopolimerizacijo akrilatov MMA + MAPTMS (prva stopnja sinteze) v prisotnosti THF in BPO 4 ure pri 66 °C. b)

in c) predstavljata intenzivnost karakterističnih vrhov za $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\nu(\text{C}=\text{C})$ med kopolimerizacijo. Relativni čas predstavlja trajanje kopolimerizacije od začetka do 4 ur.

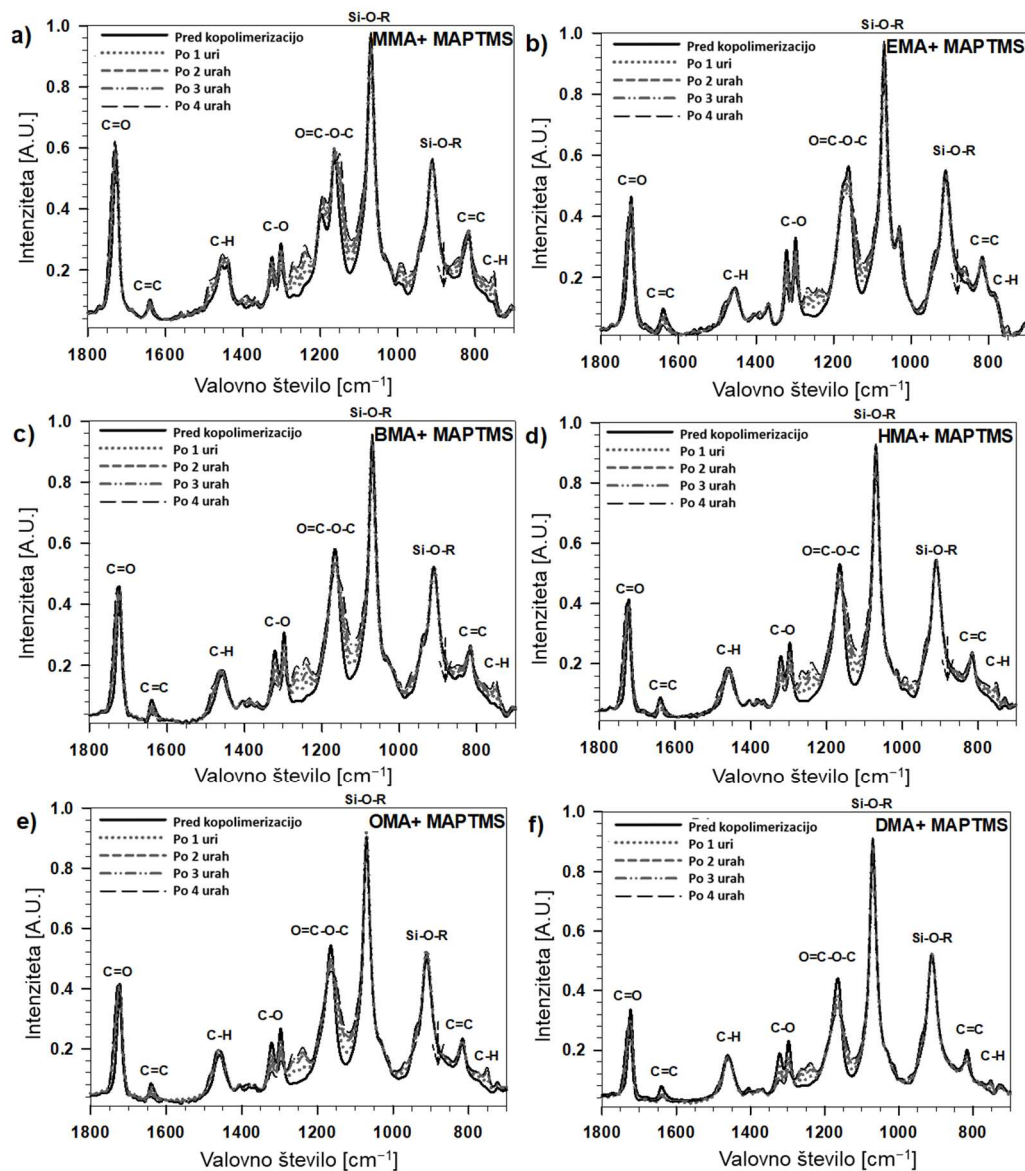




Slika 3.2: 2D FTIR spektri karakterističnih vrhov $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\nu(\text{C}-\text{O})$ med kopolimerizacijo akrilatov a) MMA+MAPTMS (PMMA), b) EMA+MAPTMS (PEMA), c) BMA+MAPTMS (PBMA), d) HMA+MAPTMS (PHMA), e) OMA+MAPTMS (POMA) in f) DMA+MAPTMS (PDMA) v prisotnosti THF in BPO pred in po različnih časih kopolimerizacije v razponu od 1 do 4 ur pri 66 °C. 2D spektri za vse akrilate so prikazani na **sliki 3.3**.

Intenzivnosti in položaji najbolj značilnih vrhov, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ in $\text{C}-\text{O}$, so bili nadalje podrobno raziskani za razlago sprememb, ki se pojavijo med kopolimerizacijo. Primeri so navedeni na **sliki 3.2** za MMA, EMA, BMA, HMA, OMA in DMA. Opazno je bilo hitro padanje intenzitete vrha $\text{C}=\text{C}$ za vsako uro in povečanje intenzivnosti $\text{C}=\text{O}$ vrha pri 1742 cm^{-1} v raztopini MMA+MAPTMS (**slika 3.2a**). Hkrati se je zmanjšala intenziteta vrhov pri 1325 in 1301 cm^{-1} , medtem ko se je povečevala intenziteta vrhov pri 1268 in 1240 cm^{-1} . Spremembe v intenziteti teh vrhov so bile povezane s procesom kopolimerizacije akrilatnih skupin, ki je vplival na obnašanje drugih skupin in njihovih interakcij v solu.

Podobno obnašanje značilnih vrhov za MMA je bilo opaženo tudi za akrilatne monomere z daljšimi alkilnimi verigami in MAPTMS (**slike 3.1, 3.2, in 3.3**). Spektri pred kopolimerizacijo se za akrilate nekoliko razlikujejo le po intenzivnosti vrha $\text{C}=\text{O}$, ki je prisoten pri nižjih valovnih številkah (1723 cm^{-1}). Mehanizem za kopolimerizacijo vseh akrilatov je podoben, vendar v primerjavi z MMA daljše alkilne verige, kot sta na primer EMA in BMA, izboljšajo kinetiko kopolimerizacije, kar se odraža v bolj izrazitem zmanjšanju intenzitete $\text{C}=\text{C}$ vrha pri 1638 cm^{-1} in $\text{C}=\text{O}$ pri 1740 cm^{-1} (**slika 3.2**). Pri najdaljšem monomeru, DMA, se intenziteta najbolj zmanjša. Učinek kopolimerizacije se je v tem primeru enako odražal pri vrhovih za $\text{C}-\text{O}$ med 1340 in 1220 cm^{-1} (**slika 3.2**).

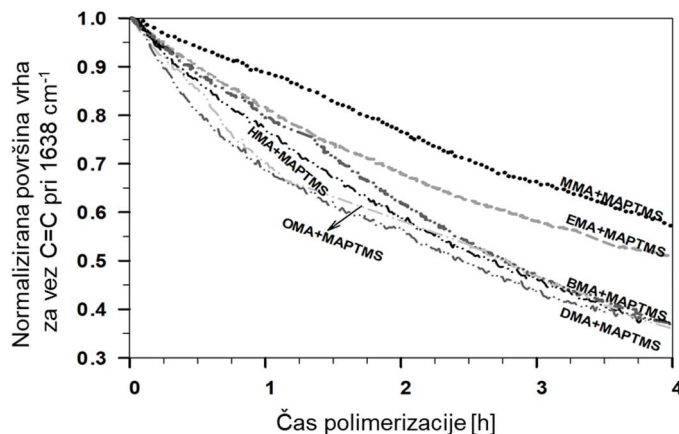


Slika 3.3: FTIR spektri v realnem času procesa kopolimerizacije a) MMA+MAPTMS, b) EMA+MAPTMS, c) BMA+MAPTMS, d) HMA+MAPTMS, e) OMA+MAPTMS in f) DMA+MAPTMS v prisotnosti THF in BPO med postopkom kopolimerizacije akrilata (prva stopnja sinteze) in v prvih 4 urah pri 66 °C.

Kinetika kopolimerizacije je bila dodatno ovrednotena iz intenzivnosti vrha za C=C (slika 3.4). Zmanjševanje intenzitete vrha v odvisnosti od časa kopolimerizacije je bilo skoraj linearno do 3 ur za akrilatni monomer s kratko alkilno verigo (MMA+MAPTMS). Po 4 urah postopek kopolimerizacije namreč ni bil popolnoma končan, pri čemer je bilo za PMMA kopolimerizirano le 40 % začetnega C=C. Po drugi strani pa je bila kinetika kopolimerizacije za EMA+MAPTMS in BMA+MAPTMS veliko hitrejša v primerjavi z MMA+MAPTMS. Po 4 urah je bilo kopolimeriziranih približno 50 % (EMA+MAPTMS) in 60 % (BMA+MAPTMS) dvojnih vezi. Soli, ki so vsebovali daljše monomere, so dosegli podobno stopnjo polimerizacije kot sol, ki vsebuje BMA, kar kaže na to, da daljši monomeri niso dodatno vplivali na povečanje stopnje polimerizacije.

Intenzivnost karakterističnih vrhov, povezanih z akrilatnimi skupinami vseh začetnih akrilatnih monomerov in MAPTMS, se je spreminjala med postopkom kopolimerizacije.

Na kinetiko vplivata tako dolžina kot vrsta verige, ki je vezana na akrilat [160]. Pomembna je ugotovitev, da se kopolimerizacija po 4 urah mešanja ni zaključila pri nobeni mešanici. Kopolimerizacija se je po ohlaiditvi reaktorja na sobno temperaturo upočasnila, vendar pa zaradi prisotnosti benzoičnih radikalov v solu proces kopolimerizacije lahko še vedno poteka.



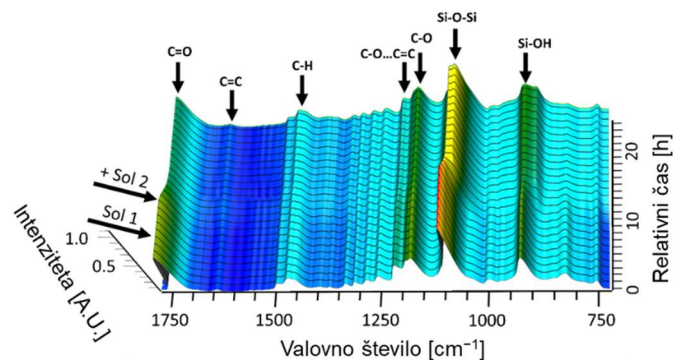
Slika 3.4: Profil kinetike normaliziranega območja vrha za C=C pri 1638 cm⁻¹ med kopolimerizacijo akrilatov: MMA, EMA, BMA, HMA, OMA in DMA z MAPTMS v prisotnosti THF in BPO med kopolimerizacijo do 4 ure pri 66 °C.

3.1.1.2 Kombinacija kopolimeriziranih akrilatov in hidroliziranega/kondenziranega TEOSa

FTIR spektri v realnem času so bili posneti med dodajanjem po kapljicah hidroliziranega/kondenziranega TEOS (sol 2) h kopolimerizirani raztopini akrilatov (sol 1) za sintezo končnega sola (slika 2.1). Hidroliza etanolne raztopine TEOS (sol 2) je bila izvedena v kisli raztopini (H₂O/H⁺, pH=1) [111].

Za študijo je bila uporabljena sinteza za siloksan-PMMA (slika 3.5), kjer so glavne spremembe vidne v območju med 700 in 1300 cm⁻¹. Po dodatku sola 2 se je intenziteta karakterističnih vrhov za MAPTMS pri 1070, 910 in 815 cm⁻¹ zmanjšala. Razlog je v hidrolizi alkoksi skupin (MeO-Si) v MAPTMS in nastanek silanolne skupine (HO-Si). Hkrati je prišlo do polikondenzacije med dvema silanolnima skupinama in nastajale so siloksanske (Si-O-Si) skupine, ki tvorijo končni sol. Zato so se vrhovi, povezani s siloksanom, pojavili v območju med 850 in 1100 cm⁻¹ ter so postali glavni vrhovi v spektru.

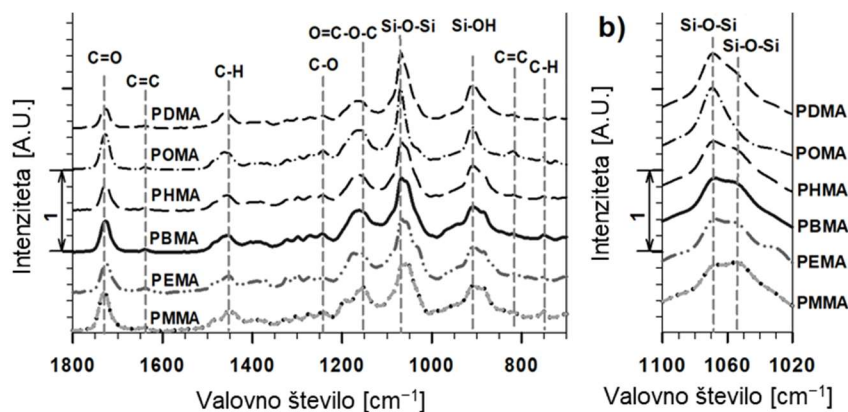
Po nekaj minutah je intenzivnost vrhov ostala nespremenjena, kar potrjuje nastanek stabilnega sol-gela siloksan-PMMA. Prisotnost Si-OH vrha (pri 910 cm⁻¹) po 30 minutah mešanja potrjuje vzpostavljeno ravnotežje, saj reakcije hidrolize oziroma kondenzacije niso popolnoma zaključene. Pri vrhovih, višjih od 1250 cm⁻¹, ni bilo opaziti bistvenih razlik.



Slika 3.5: 3D FTIR spektri, posneti v realnem času, med hidrolizo/kondenzacijo MMA+MAPTMS (sol 1) po dodatku hidroliziranega TEOS (sol 2) za sintezo končnega sola.

Slika 3.6 prikazuje primerjavo vseh FTIR spektrov pripravljenih solov po eni uri. Vsi prikazani soli, pripravljene iz alkil akrilatov (MMA, EMA, BMA, HMA, OMA in DMA), imajo podobne FTIR spektre (**slika 3.6a**). Vseeno obstaja nekaj manjših razlik v območju, značilnem za C=C vrhove in interakcije C=C...C=O (vrh pri 1728, 1638, 1301, 1325, 1270 in 1240 cm^{-1}), ki so povezane s procesom kopolimerizacije med pripravo sola 1 v koraku kopolimerizacije. Vrhovi okoli 910 cm^{-1} v vseh spektrih pripadajo Si-OH, ki so ostale nezreagirane pri polikondenzaciji med MAPTMS in TEOS. Največje razlike so prisotne v območju vrhov Si-O-Si, povezanih z reakcijami hidrolize/kondenzacije, in predstavljajo siloksanjsko mrežo. Intenzivni vrhovi pri 1068 cm^{-1} in 1052 cm^{-1} ustrežajo raztezanju Si-O-Si vezi, ki se nanaša na tridimenzionalno siloksanjsko mrežo (**slika 3.6b**). Primerjava MMA-DMA prikazuje razliko v intenziteti vrhov pri 1052 cm^{-1} . Razlika v drugačni razporeditvi silicijevih atomov v siloksanjski mreži je posledica različne kopolimerizacije akrilatov.

Rezultati so potrdili, da ima kinetika kopolimerizacije sola 1 ključni vpliv na tvorbo končne hibridne raztopine sol-gel. FTIR spektri nanosenih prevlek z različnimi dolžinami alkilne verige na akrilatnem monomeru, do dodecila, so opisani v **poglavju 3.1.2.1** in so v skladu s predstavljenimi rezultati za raztopine v tej študiji.



Slika 3.6: a) FTIR (v realnem času) spektri posnetih končnih solov siloksan-PMMA, siloksan-PEMA, siloksan-PBMA, siloksan-PHMA, siloksan-POMA in siloksan-PDMA, b) FTIR spektri v območju 1100–1020 cm^{-1} , kjer se nahajajo vrhovi za siloksane.

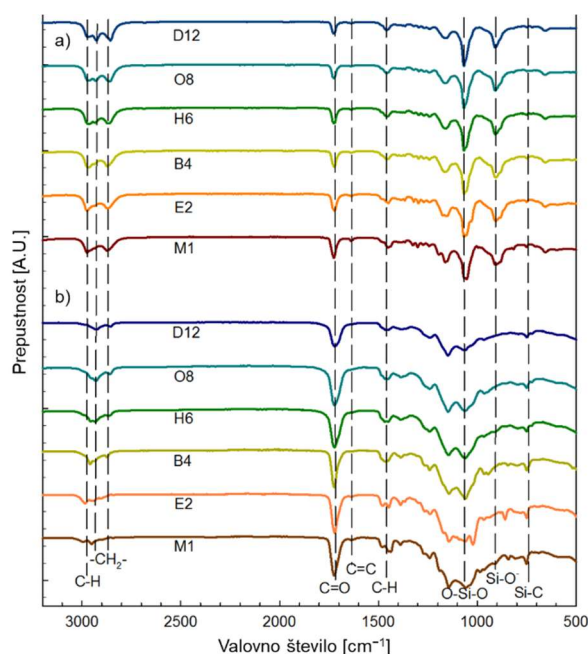
3.1.2 Kemijska sestava sintetiziranih solov, monolitov in prevlek

3.1.2.1 Kemijska karakterizacija solov in prevlek z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo

FTIR spektri enakih solov z drugačnim načinom snemanja kot v **poglavju 3.1.1.2** so bili posneti za primerjavo vrhov solov z različnimi dolžinami alkilne verige v akrilatnem derivatu (**slika 3.7a**) ter za določitev kemijskih vezi znotraj sol-gel mreže. FTIR spektri so predstavljeni v območju od 3200 do 800 cm^{-1} , kjer se nahaja več vrhov, značilnih za metil/metilenske skupine v alkilnih verigah, estrske vezi in pa za siloksan/silanske vezi. Večja razlika, ki je povezana z dolžino alkilnih verig, je očitna v območju valovnih števil med 2800 in 3000 cm^{-1} . To območje je značilno za C-H vezi, kjer vrh pri 2970 cm^{-1} ustreza raztezanju sp^3 C-H in dvema vrhovoma pri 2920 cm^{-1} in 2875 cm^{-1} , ki pripadata metilenski skupini ($-\text{CH}_2-$) [183], [184]. Vrh za C-H pri 1470 cm^{-1} je značilen za vse alkilne skupine

v solu. Z daljšanjem alkilnih verig (od metilne do dodecilne) postajajo vrhovi, značilni za metilen, intenzivnejši (H6, O8, D12) zaradi večje prisotnosti metilenskih skupin v solu.

Pri valovnih številih pod 1800 cm^{-1} imajo spektri različnih solov vrhove pri istem valovnem številu in s podobno intenzivnostjo. Vrh pri 1725 cm^{-1} ustreza karbonilni skupini ($\text{C}=\text{O}$), ki izhaja iz reagentov, kot je MAPTMS, in iz derivatov akrilatov [114], [185]. Ker je množinsko razmerje pri vseh sintetiziranih solih enako, imajo vsi vrhovi za karbonil podobno intenziteto. Med 4-urno polimerizacijo sola 1 je bila večina dvojnih vezi polimerizirana, čeprav postopek še ni bil končan (**poglavje 3.1.1.1**). Nadaljnji vrh pri 1065 cm^{-1} ustreza vrhu za siloksanske vezi $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [24], [114]. Vrh pri 910 cm^{-1} je povezan s $\text{Si}-\text{O}^-$, ki izkazuje, da vezi $\text{Si}-\text{O}^-$ niso kondenzirale. Položaj za $\text{Si}-\text{C}$ je pri 750 cm^{-1} [186].



Slika 3.7: ATR FTIR spektri pripravljenih solov M1, E2, B4, H6, O8 in D12 (pred sušenjem) (a) in prevlek po sušenju pri 180 °C (b). Prepustnost je podana v A.U. V grafu so spektri postavljeni eden nad drugim.

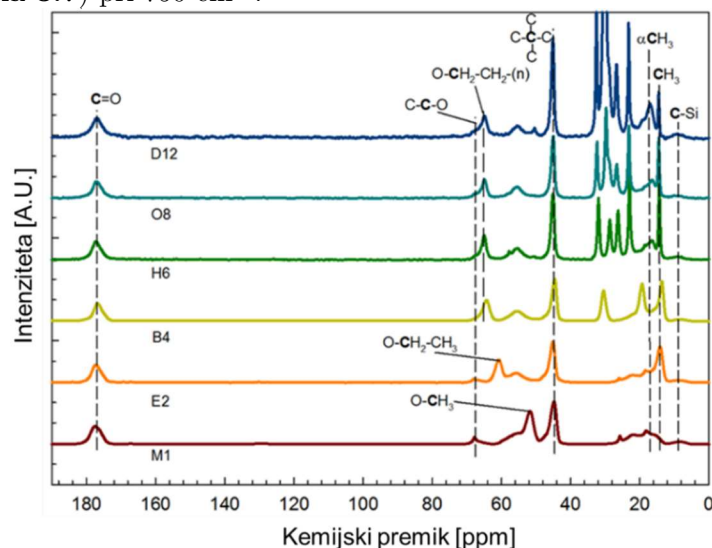
Na **sliki 3.7b** so predstavljeni tudi spektri FTIR prevlek, nanesenih na konstrukcijsko jeklo in sušenih pri 180 °C , s čimer primerjamo kemijsko sestavo prevlek s solom. V območju valovnih števil med $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ imajo vrhovi $\text{C}-\text{H}$ v prevlekih manjšo intenziteto in manjši premik v primerjavi s solom. V primerjavi s spektri sola kažejo prevleke intenzivnejši vrh pri 1725 cm^{-1} za karbonilno skupino. Po sušenju vrh, značilen za dvojno vez, pri 1640 cm^{-1} ni več zaznan, kar potrjuje visoko stopnjo polimerizacije $\text{C}=\text{C}$ vezi v prevleki, kot je dodatno potrjeno z MAS NMR v naslednjem poglavju. Območje med 1200 in 1000 cm^{-1} , ki je značilno za $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ vezi, prikazuje bolj izražene vrhove pri 1060 in 1140 cm^{-1} , kar potrjuje učinkovito kondenzacijo siloksanskih vezi po sušenju.

3.1.2.2 Kemijska karakterizacija monolitov z jedrsko magnetno resonanco

^{13}C MAS NMR spektri monolitov so bili posneti z namenom identifikacije kemijske hibridne strukture ter spremljanja stopnje polimerizacije ($\text{C}=\text{C}$) organskih skupin med MAPTMS in enim od derivatov akrilata. Spektri ^{13}C (**slika 3.8**) monolitov vsebujejo značilen vrh karbonilne skupine pri 177 ppm . Spektri različnih monolitov so bili normalizirani glede na karbonilno skupino, ki je prisotna v vseh monolitih v enaki količini (MAPTMS in alki akrilat). Odsotnost vrhov med 120 in 140 ppm kaže na popolno polimerizacijo ogljikovih

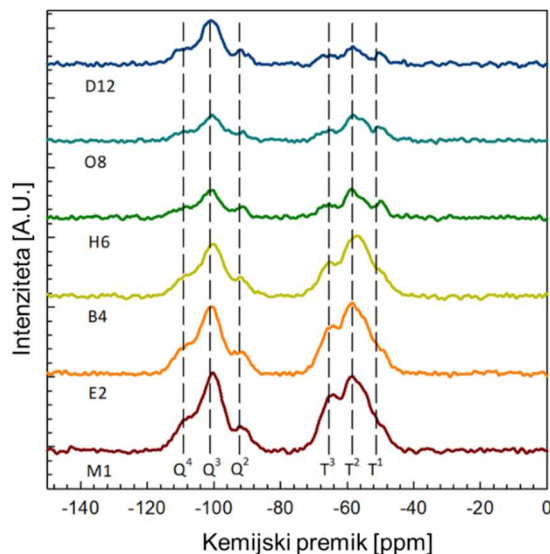
atomov (C=C) in tvorbo kopolimera med MAPTMS-akrilatom ali med molekulami akrilatnega monomera, saj so dodani v višjem množinskem razmerju [24], [142]. Manjši vrh pri 68 ppm ustreza skupini $-C-C-O-$, ki je del reagenta MAPTMS. Enaka skupina, $-C-C-O-$, je ponovno prisotna pri 65 ppm z višjim vrhom in je povezana z atomom ogljika poleg kisika na daljši alkilni verigi (B4-D12). Vrhovi etoksi skupine (E2) pri 61 ppm in metoksi (M1) pri 52 ppm so za ogljik poleg kisika premaknjeni nižje zaradi manjše konjugacije.

Dodatna potrditev za polimerizacijo je prisotnost kvartarnih ogljikovih atomov pri 45 ppm, ki nastanejo kot del polimerizacije dvojnih vezi. Ta vrh postane veliko bolj izrazit pri daljših alkilnih verigah. Območje od 34 do 12 ppm je značilno za alifatske $-CH_2-$ skupine kot del dolge alkilne verige, pri čemer vrh pri 17 ppm ustreza $-CH_3$ poleg dvojne vezi in vrh pri 14 ppm ustreza $-CH_3$ poleg metilena (E2-D12). V tem območju postanejo vrhovi iz H6 zaradi visoke vsebnosti skupin $-CH_2-$ spet bolj izraziti. Majhen vrh pri 9 ppm je povezan z vezjo C-Si, ki je prisotna v MAPTMS in ki je tudi opazna kot majhen vrh na obeh FTIR spektrih (slika 3.7) pri 750 cm^{-1} .



Slika 3.8: ^{13}C MAS NMR spektri monolitov (trdno stanje), pripravljenih iz TEOS, MAPTMS in iz akrilatov z različnimi dolžinami alkilne verige (M1, E2, B4, H6, O8, D12). Spektri so posneti za termično obdelane sole za 1 uro pri $180\text{ }^\circ\text{C}$ (monoliti). Spektri so normalizirani glede na intenzivnost C=O vrha.

^{29}Si CP MAS NMR spektri monolitov siloksanov-PMMA, -PEMA, -PBMA, -PHMA, -POMA in -PDMA so prikazani na sliki 3.9. Vidnih je šest vrhov, pri čemer so trije vrhovi v območju T (kondenzacija organskega reagenta MAPTMS) pri -51 ppm (T^1), -58 ppm (T^2) in -65 ppm (T^3) in trije v območju Q (kondenzacija anorganskega reagenta TEOS) pri -92 ppm (Q^2), -101 ppm (Q^3) in -109 ppm (Q^4). Okrajšave predstavljajo: T^1 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})(\text{OR})_2$, $R=\text{H}$ ali CH_3), T^2 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})$), T^3 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})_3$), Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})_2$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OR})$) in Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). Podobne vrednosti vseh 6 kemijskih premikov so bile že predstavljene za siloksan-PMMA (M1) [118], [142], [187] in -PEMA (E2) [24]. Odsotnost vrha pri 85 ppm (Q^1) kaže na to, da Q^1 ($\text{Si}(\text{OSi})(\text{OR})_3$) ni prisoten v monolitih zaradi hidrolize in kondenzacije TEOS v kislih pogojih.



Slika 3.9: ^{29}Si CP MAS NMR spektri (kvalitativna metoda) siloksan-hibridnih monolitov, pripravljenih iz TEOS, MAPTMS in različnih akrilatnih monomerov, ki vsebujejo različne dolžine alkilne verige. Spektri so bili izmerjeni za monolite, sušene 1 uro pri $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Za kvantitativno oceno so primernejši NMR spektri, posneti v načinu MAS (angl. *magic angle spinning*). Eksperimentalni MAS NMR spektri so predstavljeni na **sliki 3.10**. Na podlagi površine komponentnih vrhov, dobljenih z dekonvolucijo z uporabo Pseudo-Voigtovih vrhov, je bil določen delež (odstotek) zvrsti T^i in Q^j v monolitu [24]. Deleži vseh zvrsti in relativni deleži zvrsti T^i in Q^j (**slika 3.12**), dobljeni s spektralno dekonvolucijo, so podani v **tabeli 3.1**.

Stopnja kondenzacije posameznih vrst in skupna stopnja kondenzacije (C_d) je bila izračunana po enačbi [188], [189]:

$$C_d = \left[\frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3} + \frac{Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4}{4} \right] \times 100 = [D_c(T) + D_c(Q)] \times 100 \quad (3.1)$$

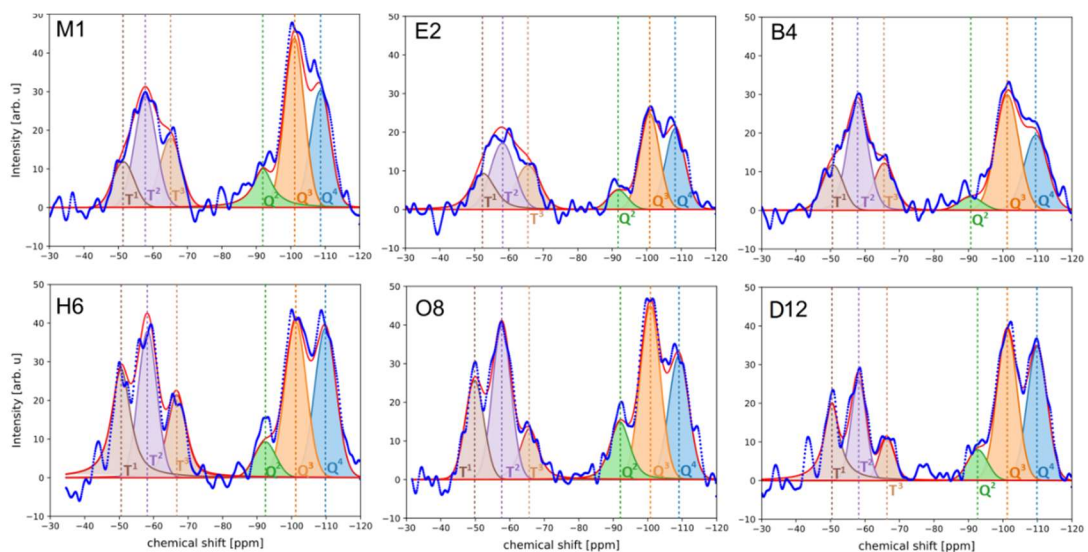
pri čemer je $D_c(T)$ stopnja kondenzacije T^i organske zvrsti, $D_c(Q)$ stopnja kondenzacije, Q^j anorganske zvrsti ter C_d skupna stopnja kondenzacije tako anorganskega kot organskega dela [189]. Rezultati so predstavljeni v **tabeli 3.1**. Vrste T^i in Q^j lahko obravnavamo ločeno kot funkcijo akrilatnega derivata. Za M1 do B4 prevladujejo frakcije zvrsti T^2 in T^3 nad T^1 , kar dokazuje, da je večina organske zvrsti hetero-kondenzirana z anorgansko zvrstjo (**sliki 3.10** in **11**, **tabela 3.1**). Med deležema T^2 in T^3 pa prevladuje T^2 . Kljub vsemu pa se delež zvrsti T^1 spreminja s podaljšanjem akrilatnega monomera. Za H6 do D12 se delež T^1 poveča za 15 %, delež T^2 in T^3 pa se nenehno zmanjšuje. Za D12 postane delež T^1 prevladujoča enota v strukturi. To dokazuje, da se z naraščanjem alkilne verige v akrilatnem derivatu stopnja heterokondenzacije (zamreženost silicijevega dioksida) med MAPTMS in TEOS znižuje (zmanjšanje razmerja T^3/T^2). Glede na stopnjo kondenzacije organske vrste je vrednost $D_c(T)$ za M1 28 % in se poveča na približno 31 % za E2 do H6, nato pa se začne zmanjševati od H6 do D12, pri čemer je $D_c(T)$ le 22 % (**slika 3.11**, **tabela 3.1**). Ti rezultati potrjujejo, da se stopnja kondenzacije organskega deleža zmanjšuje s podaljšanjem akrilatnega monomera, ki ima več kot šest atomov C v alkilni verigi.

V anorganskem delu Q^3 in Q^4 prevladujeta nad Q^2 za vse monolite (**slika 3.10** in **11**, **tabela 3.1**), kar kaže na visoko stopnjo polikondenzacije anorganske komponente v sol-gel strukturi z visokim deležem Si—O—Si vezi. Pri Q^j je težko opaziti poseben trend glede na

podaljšanje alkilne verige akrilatnega derivata, vendar se zdi, da razmerje Q^4/Q^3 kaže naraščajoči trend, kar pomeni, da se v prisotnosti organskega deleža z daljšimi alkilnimi verigami stimulira homo kondenzacija anorganske zvrsti (TEOS). Če pogledamo stopnjo kondenzacije anorganskih zvrsti, je $D_c(Q)$ največji za M1 pri 49 %, nato pa se zmanjša na 42 % za E2 do O8, nato pa spet poveča na 51 % za D12. Iz tega sledi, da od E2 do O8 vrednosti $D_c(Q)$ ostanejo bolj ali manj konstantne kljub padajočim vrednostim $D_c(T)$. Za D12 se $D_c(Q)$ znatno poveča, kar kaže, da se prednostno pojavlja homo kondenzacija silicijevega dioksida.

Iz povzetka za $D_c(T)$ in $D_c(Q)$ sledi, da podaljšanje alkilne verige akrilatnega monomera vpliva predvsem na hetero kondenzacijo med MAPTMS in TEOS. Pri vseh sintezah je veljalo konstantno razmerje za $TEOS/MAPTMS=2$ in vzporedno konstantno razmerje akrilatne polimerne komponente $MAPTMS/PxMA=8$, iz česar sledi, da podaljšanje alkilne verige vpliva na kopolimeriziran delež hibridne strukture. Tako monomeri z daljšimi verigami postanejo sterična ovira v procesu kondenzacije anorganskega dela pri TEOS in MAPTMS.

Vrednost skupne stopnje kondenzacije (**tabela 3.1, slika 3.11**) se linearno znižuje z naraščanjem dolžine alkilne verige, in sicer od 76,5 % za M1 do 70,9 % za O8. V primerjavi z drugimi študijami na prevlekeh siloksan-PMMA je bila stopnja kondenzacije za M1 (76,5 %) za približno 5 % nižja, kot je bilo objavljeno v literaturi: 81,5 % [144], 85 % [145], 83,0 % [143], 82,8 % [149] in 80,9 % [142]. Zmanjšanje vrednosti C_d je lahko, z izjemo D12, posledica nižje stopnje kondenzacije pri daljših alkilnih verigah. V slednjem primeru lahko višjo vrednost C_d pripišemo nepopolni homogenizaciji, kjer se anorganski del zaradi večje razlike v polarnosti bolj loči od organskega.



Slika 3.10: ^{29}Si MAS NMR spektri (kvantitativne meritve) siloksan-akrilnih hibridnih monolitov, pripravljenih iz TEOS, MAPTMS in različnih akrilatnih monomerov z različnimi dolžinami alkilne verige (M1, E2, B4, H6, O8, D12). Spektri so posneti za monolite, sušene 1 uro pri 180 °C. Eksperimentalni spektri so predstavljeni z modro črto, prilagojene krivulje z rdečimi črtami, komponentni vrhovi T^j in Q^j , uporabljeni za metodo s prilagajanjem podatkov, pa so obarvani z različnimi barvami.

Tabela 3.1: Delež vrst T^j in Q^j [%], stopnje kondenzacije [%] zvrsti T^j in Q^j : $D_c(T)$ in $D_c(Q)$ in skupna stopnja kondenzacije C_d [%], pridobljena iz ^{29}Si MAS NMR spektrov monolitov, posnetih za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2), -PBMA (B4), -PHMA (H6), -POMA (O8) in -PDMA (D12).

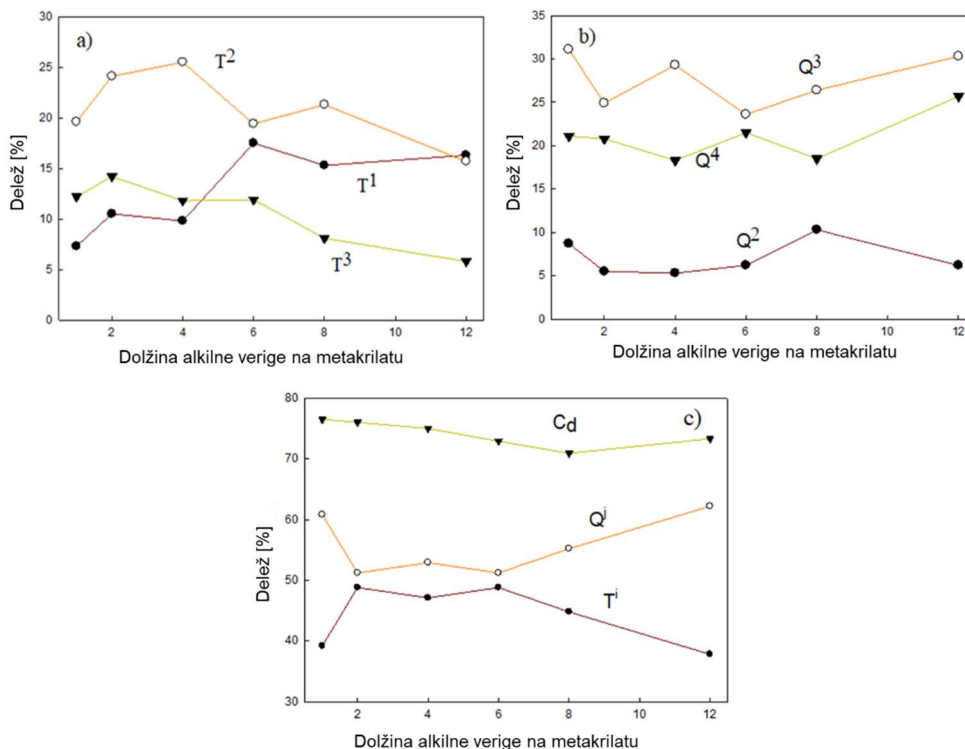
Vzor ec	Delež [%]						D _c (T) [%]	D _c (Q) [%]	Delež [%]		C _d [%]
	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴			T ⁱ	Q ^j	
M1	7.3	19.6	12.2	8.7	31.1	21.1	27.8	48.7	39.2	60.8	76.5
E2	10.5	24.1	14.2	5.5	24.9	20.8	33.8	42.2	48.8	51.2	76.0
B4	9.8	25.5	11.8	5.3	29.3	18.3	32.1	42.9	47.1	52.9	75.0
H6	17.5	19.4	11.9	6.2	23.6	21.5	30.6	42.3	48.8	51.2	72.9
O8	15.3	21.3	8.1	10.3	26.4	18.5	27.5	43.5	44.8	55.2	70.9
D12	16.3	15.7	5.8	6.2	30.3	25.7	21.7	51.5	37.8	62.2	73.3

*napaka ± 0.3

Tabela 3.2: Delež vrst Tⁱ in Q^j [%], stopnje kondenzacije [%] vrst Tⁱ in Q^j: D_c(T) in D_c(Q) in skupna stopnja kondenzacije C_d [%], pridobljena iz ²⁹Si CP/MAS NMR spektrov monolitov, posnetih za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2), -PBMA (B4), -PHMA (H6), -POMA (O8) in -PDMA (D12).

Vzor ec	Razmerje [%]						D _c (T) [%]	D _c (Q) [%]	Razmerje [%]		C _d [%]
	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴			T ^j	Q ^j	
M1	11.4	24.6	17.9	7.4	27.5	11.2	38.1	35.5	53.9	46.1	73.6
E2	11.7	26.2	16.9	8.0	26.8	10.4	38.2	34.5	54.8	45.2	72.8
B4	11.3	29.7	16.3	8.2	25.0	9.6	39.9	32.4	57.3	42.7	72.3
H6	14.0	24.5	13.0	9.5	28.7	10.4	34.0	36.6	51.5	48.5	70.6
O8	15.2	28.0	12.2	9.2	26.1	9.4	35.9	33.5	55.4	44.6	69.4
D12	10.7	13.1	7.5	10.9	42.5	15.4	19.8	52.7	31.2	68.8	72.5

*napaka ± 0.3



Slika 3.11: (a, b) Delež Tⁱ in Q^j zvrsti v odvisnosti od dolžine alkilne verige na derivatu metakrilata. (c) Skupna stopnja kondenzacije (C_d) in stopnja kondenzacije zvrsti Tⁱ in Q^j v odvisnosti od dolžine alkilne verige na derivatu metakrilata.

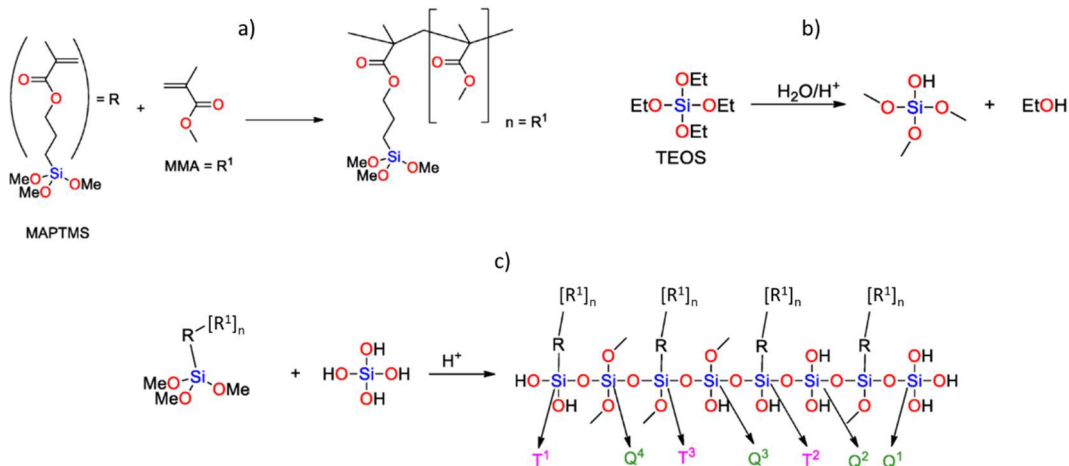
Stopnje polikondenzacije, pridobljene iz eksperimentalnih ²⁹Si NMR spektrov, smo primerjali glede na vrsto NMR tehnike, uporabljene za analizo. Za kvalitativno analizo je bolj primerna CP/MAS NMR (tabela 3.2), za kvantitativno analizo pa MAS NMR (tabela 3.1). Primerjava je predstavljena v tabeli 3.3. Vrednosti C_d iz MAS NMR so bile nekoliko višje (3 %) od vrednosti iz CP/MAS NMR. Vendar pa je pri vseh prevlekah opazen podoben trend, kar lahko pomeni, da bi lahko kvalitativne spektre uporabili kot prvo oceno za primerjavo med različnimi prevlekami.

Tabela 3.3: Primerjava stopnje polikondenzacije (C_d), izračunane iz ²⁹Si NMR spektrov, zbranih glede na kvantitativno tehniko MAS NMR (tabela 3.1) in kvalitativno tehniko CP/MAS NMR (tabela 3.2).

Vzor ec	CP/MAS NMR	MAS NMR	MAS NMR / CP MAS NMR
	C _d [%]	C _d [%]	
M1	73.6	76.5	1.039
E2	72.8	76.0	1.045
B4	72.3	75.0	1.038
H6	70.6	72.9	1.033
O8	69.4	70.9	1.022
D12	72.5	73.3	1.011

3.1.2.3 Mehanizem in pregled strukture (MAS-NMR)

Mehanizem tvorbe in struktura hibridnega sola sta za primer siloksan-PMMA prikazana na **sliki 3.12**, kar je v skladu z literaturo [24], [142]. Pri prvem koraku sinteze (sol 1), to je med mešanjem MAPTMS in MMA 4 ure pri 66 °C, poteka polimerizacija dvojne vezi (C=C) metakrilne skupine (R) postopoma (**slika 3.12a**). V tej stopnji polimerizacija še ni končana. V drugi stopnji (sol 2) se z dodatkom kisle raztopine sproži hidroliza TEOS, kar vodi do zamenjave etoksi skupin s hidroksilnimi skupinami (**slika 3.12b**). Število hidroksilnih skupin se lahko spreminja glede na stopnjo hidrolize, ki je izražena s parametri Q^2 – Q^4 (**tabela 3.1 in 3.2**). V tem delu se tudi začne proces polikondenzacije TEOSa. V tretji stopnji (sol 1 + sol 2), torej po dodatku nakisanega TEOS sola v delno polimerizirano mešanico MAPTMS in MMA, pa pride dodatno še do hidrolize MAPTMS in zamenjave metoksi skupine s hidroksilnimi skupinami (**slika 3.12c**). Začne se proces kondenzacije med hidroliziranim MAPTMS in TEOS, kar ima za posledico tvorbo vezi Si–O–Si in zmanjšanje števila hidroksilnih skupin v organskem (T^1 vrste) in anorganskem delu (Q^i vrste) mreže. Stopnji kondenzacije anorganskega dela (TEOS) in organskega dela (MAPTMS) sta podobni (**tabela 3.1**), pri čemer so T^2 , T^3 in Q^3 najpogostejše zvrsti. Hkrati pa poteka tudi nadaljnja polimerizacija C=C dvojne vezi metakrilne skupine v organskem delu. Ta proces je stimuliran s termično obdelavo.



Slika 3.12: Predpostavljen mehanizem reakcij polimerizacije, hidrolize in polikondenzacije pri tvorbi siloksan-PMMA sola. Različne zvrsti T in Q so v organoalkoksisilanu (MAPTMS) obkrožene z dvema (T^1), eno (T^2) ali nobeno (T^3) silanolno (Si-OH) skupino, v anorganoalkoksisilanu (TEOS) pa s tremi (Q^1), dvema (Q^2), eno (Q^3) ali nobeno (Q^4) silanolno skupino. (a) Sol 1: polimerizacija; (b) sol 2: hidroliza; (c) sol 1 + sol 2: tvorba mrežne strukture.

3.1.3 Karakterizacija prevlek

3.1.3.1 Omočljivost in površinska energija

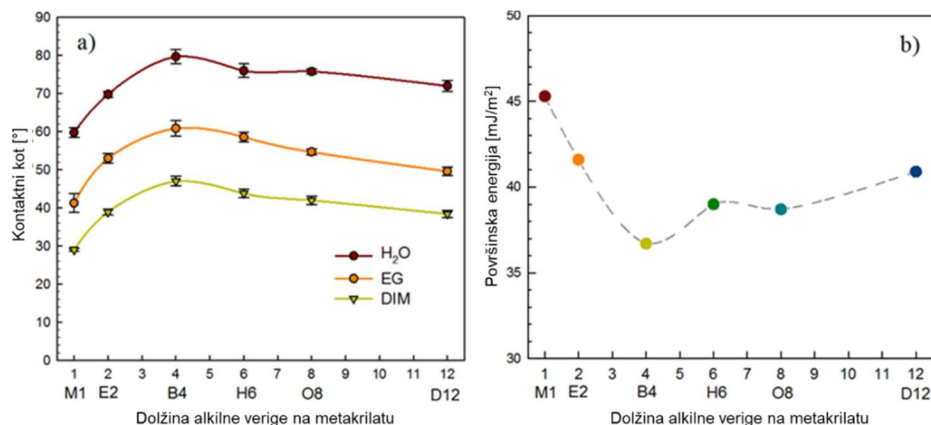
Glavni cilj te študije je bil ovrednotiti učinek daljše alkilne verige na zmanjšanje površinske omočljivosti in posledično povečanje korozijske obstojnosti. Bolj hidrofobna površina z večjim kontaktnim kotom vodne kapljice pomeni učinkovitejšo odbojnost vode in posledično manjšo dovzetnost za mokro korozijo. Kontaktni koti kapljice vode (WCA), dijodometana (DIM) in etilenglikola (EG) so bili izmerjeni na prevlekah, da bi ocenili

omočljivost prevlek v odvisnosti od dolžine alkilnih verig. Izmerjeni kontaktni koti so prikazani na **sliki 3.13**, skupaj s pripadajočimi vrednostmi v **tabeli 3.4**.

Sveže brušeno konstrukcijsko jeklo je v celoti omočeno (vodni kot kapljice, WCA, $\approx 0^\circ$), medtem ko se je WCA jekla, ki je bil prekrit s siloksan-PMMA, povečal na 60° . Večje WCA so opazili tudi pri drugih študijah, in sicer pri nanosu na aluminijevo zlitino 7075-T6, kjer je bil WCA 70° [24], medtem ko so v nekaterih drugih študijah poročali o WCA 80° pri nanosu na aluminijevo zlitino 2024-T3 in ogljično jeklo [149], [181].

Pri uporabi prevleke z etilno skupino namesto metila se je kontaktni kot vode povečal za 10° , kar je večja razlika, kot je bila opažena v raziskavi z uporabo metilne ali etilne skupine na aluminijevi zlitini [24]. Kontaktni kot za E2 prevleko je dosegel 70° , kar je enako kot pri prevleki z metilno skupino na aluminijevi zlitini [24]. Nadalje pa se je z uporabo butilne skupine (B4) WCA povečal na 80° . S **slike 3.13** je razvidno, da se je WCA za prevleke M1, E2 in B4 povečeval skoraj linearno do 80° , in sicer z vsakim dodanim atomom ogljika na alkilni verigi. Pričakovali bi nadaljnjo rast kontaktnega kota pri prevlekah z daljšimi verigami, ki imajo bolj izrazit nepolarni del, vendar je bil pri daljših verigah nato dosežen plato. Kontaktni koti za prevleke H6, O8 in D12 so bili približno 80° , kar je še vedno v hidrofobnem območju. Zato naša hipoteza, da s podaljšanjem dolžine alkilne verige vplivamo na povečanje hidrofobnosti hibridnih sol-gel prevlek, velja le za prevleke s krajšimi verigami do štirih atomov ogljika (B4). Razlog za vzpostavitev platoja za WCA pri daljših verigah je posledica same sinteze, saj mešanje sola 1, ki vsebuje daljše alkilne verige (nepolarno), s solom 2 (polarna zmes) povzroči zelo nehomogeno zmes, kar dokazuje topografija prevlek (**poglavje 3.1.3.2**). O podobnem povečanju WCA za daljše verige so poročali tudi v drugih člankih [181], kjer se je WCA povečeval linearno z dolžino alkilne verige, to je od $74,9^\circ$ na $84,6^\circ$ za verige, ki vsebujejo tri atome ogljika, in z $89,5^\circ$ na $97,9^\circ$ za verige do osem atomov ogljika, kar pa je že v območju hidrofobnosti. Treba je poudariti, da so v omenjeni študiji [181] avtorji uporabili TEOS, MAPTMS in pa različne alkil modificirane silane. Pri študiji očitno niso naleteli na težave z nehomogenim mešanjem, saj so uporabili enostopenjsko sintezo (en sol) in tehniko nanosa s sprejem.

V **tabeli 3.4** so prikazane izmerjene vrednosti kontaktnih kotov treh topil (voda, etilenglikol in dijodometan), ki so dodatno grafično prikazane na **sliki 3.13**. Na podlagi podatkov za kontaktni kot smo izračunali podatke za površinsko energijo (γ_s) (enačba **2.7**), ki so predstavljeni na **sliki 3.13b** in v **tabeli 3.4**, z namenom primerjave z znanimi vrednostmi za običajne polimere [190]: polimetil metakrilat (PMMA $41,1 \text{ mJ/m}^2$), polietil metakrilat (PEMA $37,0 \text{ mJ/m}^2$) in polibutil metakrilat (PBMA $31,2 \text{ mJ/m}^2$), pri čemer vrednosti γ_s padajo z naraščajočo dolžino alkilne verige. Eksperimentalni podatki v tej študiji so pokazali podobno obnašanje z nekoliko višjimi vrednostmi γ_s (za 4–6 mJ/m^2). Rezultati so usklajeni s teoretičnimi podatki samo do H6; saj eksperimentalni podatki, pridobljeni s H6, niso bili ustrezni, saj prevleka ni nehomogena.



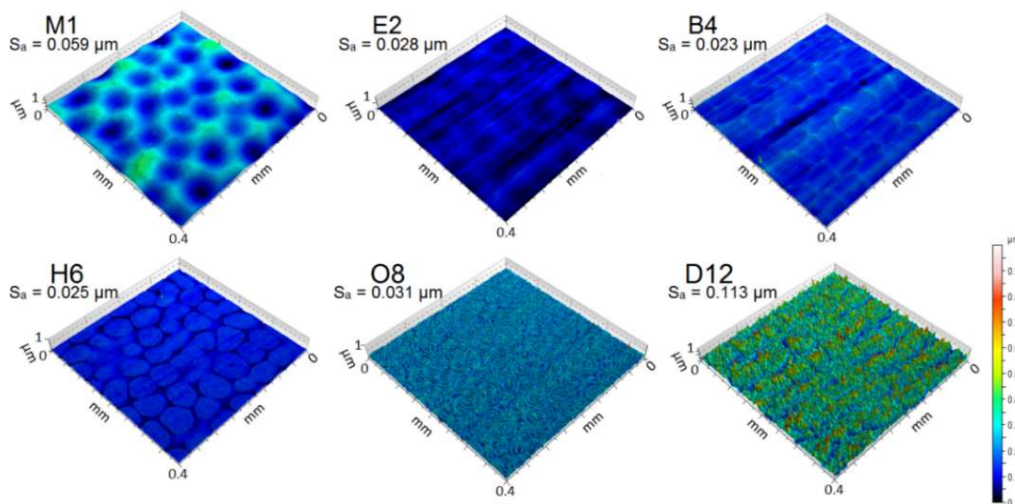
Slika 3.13: (a) Kontaktni koti kapljic vode, dijodometana (DIM) in etilenglikola (EG); (b) površinska energija, izračunana z uporabo enačbe (19) za hibridne prevleke z različnimi dolžinami alkilne verige na akrilatnem derivatu (M1, E2, B4, H6, O8, D12). Vrednosti kontaktnih kotov z izračunano vrednostjo površinske energije so prikazane v **tabeli 3.4**.

Tabela 3.4: Izmerjeni kontaktni koti med prevleko in vodo (θ_w), etilenglikolom (θ_{EG}) in dijodometanom (θ_{DIM}), skupaj z izračunano površinsko prsto energijo (γ_s) in kvadratnimi koreni njihovih treh komponent (rezultati reševanja linearnega sistema enačb).

Prevleka	θ_w	θ_{EG}	θ_{DIM}	$\sqrt{\gamma_s^{LW}}$	$\sqrt{\gamma_s^+}$	$\sqrt{\gamma_s^-}$	γ_s
	[°]			[(mJ/m ²) ^{1/2}]			[mJ/m ²]
M1	59,8	41,3	29,0	6,68	-0,07	4,73	45,3
E2	69,8	53,0	38,9	6,34	-0,18	4,02	41,6
B4	79,7	60,9	47,0	5,99	-0,13	3,08	36,7
H6	76,0	58,6	43,8	6,14	-0,20	3,48	39,0
O8	75,8	54,7	42,0	6,21	-0,01	3,24	38,7
D12	72,0	49,6	38,4	6,36	0,07	3,49	40,9
CP	82,0						

3.1.3.2 Hrapavost površine prevlek

Hrapavost površine prevlek, nanesenih na konstrukcijsko jeklo, je bila določena s kontaktnim profilometrom (**slika 3.14**) na površini 0,16 mm². Povprečna površinska hrapavost (S_a) jekla brez prevleke je bila 0,016 μm . Po nanosu prevleke se je S_a povečal na 0,059 μm za M1, kjer so bila za omenjeno prevleko vidna okrogla območja, široka približno 150 μm . Površinska hrapavost se je nato skoraj razpolovila za prevleke od E2 do H8 ter dosegla vrednost 0,031 μm za O8. Pri prevleki D12 je bil S_a podvojen v primerjavi s tistim za M1.



Slika 3.14: 3D topografija območij 0,4 mm \times 0,4 mm za prevleke M1, E2, B4, H6, O8 in D12. Slikam so dodane vrednosti povprečne hrapavosti površine (S_a). Barvna vrstica označuje lestvico hrapavosti (0 do 1,0 μm).

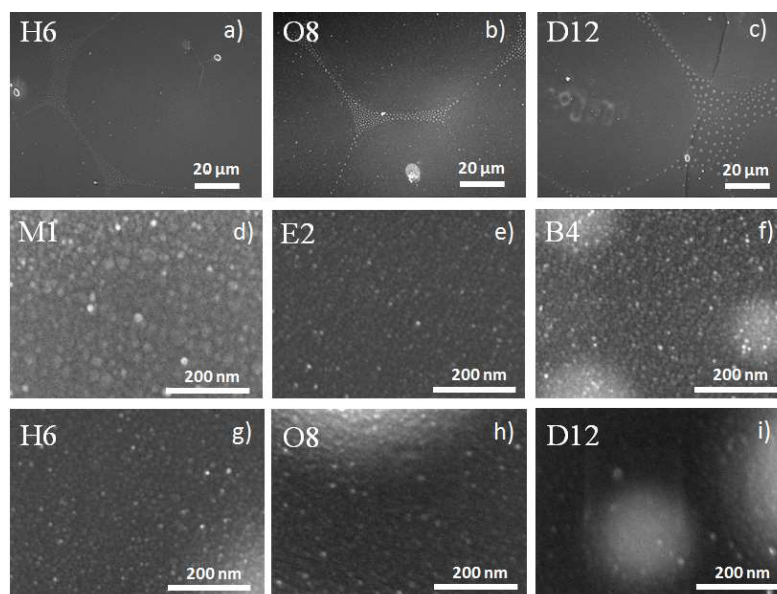
Homogenost sola je bistvena za doseganje najboljše možne odpornosti proti koroziji. Sam sol in nanos morata zagotavljati končno gosto in homogeno prevleko z majhnim številom napak ali por, skozi katere lahko korozivne zvrsti prodrejo in dosežejo kovino. Da

bi dosegli idealno formulacijo sola, ki bi dala homogeno zmes, morajo imeti reagenti v vsakem solu podobne lastnosti, pri čemer je ena bolj pomembnih polarnost. Sol 1 vsebuje polarni del na MAPTMS (siloksanski del in ester), medtem ko so vsi reagenti za sol 2 polarni, kot tudi sam polikondenziran TEOS. Tako pri mešanju TEOS in MAPTMS, kopolimeriziranega z akrilatnimi monomeri, ki vsebujejo kratke alkilne verige (M1, E2 in B4), dobimo homogeno zmes. Namreč kratke nepolarne alkilne verige na estrskem delu ne vplivajo značilno na homogeno mešanje obeh solov. Nasprotno pa je opaziti pri akrilatih z daljšimi verigami (H6, O8 in D12), kjer je nepolarni del (alkilna veriga) tako izrazit, da dejansko vpliva na homogeno mešanje solov, ki ga še dodatno ovirajo velike sterične ovire dolgih molekul. Tako so v primerih H6, O8 in D12 vidna območja, ki so tudi jasno vidna na 3D topografiji površine (**slika 3.14**). Mehanizem za nastanek teh območjih je bil dodatno raziskan z analizo SEM/EDS.

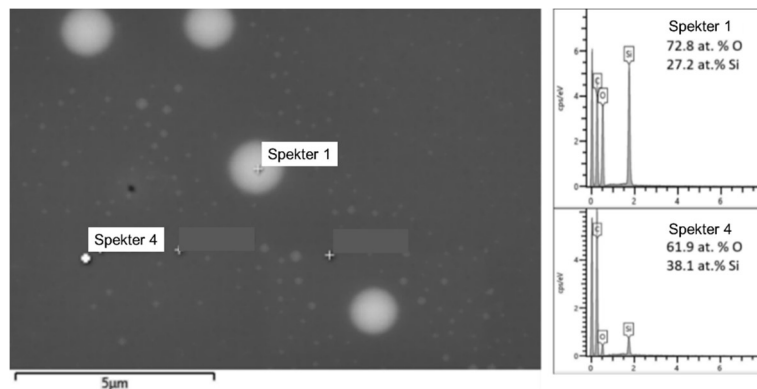
SEM slike, posnete pri manjši povečavi ($1000\times$) (**slika 3.15a-c**), pokažejo značilna območja za prevleke z daljšimi alkilnimi verigami, kot so tudi vidna s profilometrom (**slika 3.14**). Temnejši del na sliki je sestavljen predvsem iz organskih komponent, ki nastanejo s polimerizacijo med MAPTMS in akrilatom (sol 1). Svetlejša območja (okrogle domene) pa sestavljajo mikro- in submikro delci, ki nastanejo zaradi polikondenzacije TEOSa.

Slike pri večji povečavi $100.000\times$ (**slika 3.15d-i**), posnete na temnejšem območju slik z majhno povečavo (**slika 3.15a-c**), razkrivajo, da je površina za vse prevleke homogena, sestavljena iz enakomerno razporejenih vozlišč s povprečno velikostjo približno 10–20 nm.

Prevleka siloksan-PDMA (D12) je bila vzeta kot reprezentativni vzorec za preučevanje razlik v sestavi med temnejšimi in svetlejšimi domenami, ki so posledica neučinkovitega mešanja dveh različno polarnih solov. EDS analiza je bila izvedena na različnih mestih prevleke (**slika 3.16**), pri čemer smo se osredotočili na silicij (Si) in kisik (O). Razmerje Si/O se je na različnih območjih razlikovalo, pri čemer je bila vsebnost kisika večja na svetlih točkah (spekter 1); povprečna sestava je bila 72,8 at. % O in 27,2 at. % Si v svetlih območjih ter 61,9 at.% O in 38,1 at.% Si v temnih območjih (analiza je bila narejena na vsaj petih mestih za pridobitev povprečne sestave). Močno povečana vsebnost kisika v svetlih območjih kaže na nastanek regij, bogatih s SiO_2 , velikih nekaj mikrometrov (**slika 3.15 in 16**). Vse tri prevleke z daljšimi verigami (H6, O8 in D12) so pokazale podobna območja, pri čemer D12 kaže bolj razširjeno regijo okoli domen, bogatih s silicijem (anorganski del).



Slika 3.15: (a-c) SEM slike za prevleke H6, O8 in D12, posnete pri povečavi 1000 \times . (d-i) SEM slike za prevleke M1, E2, B4, H6, O8 in D12, posnete pri povečavi 200.000 \times . Prevleke so bile nanosene na strukturno jeklo S355. Napetost elektronskega curka je bila 5 kV. Analiza EDS, opravljena na različnih mestih, je prikazana na **sliki 3.16**.



Slika 3.16: SEM slika prevleke D12 z EDS analizo, ki je bila izvedena na oštevilčenih območjih: spekter (1) predstavlja domeno, bogato s silicijem in kisikom; spekter (4) pa predstavlja mrežno strukturo prevleke. Spektra (2) in (3) sta podobna spektru (4).

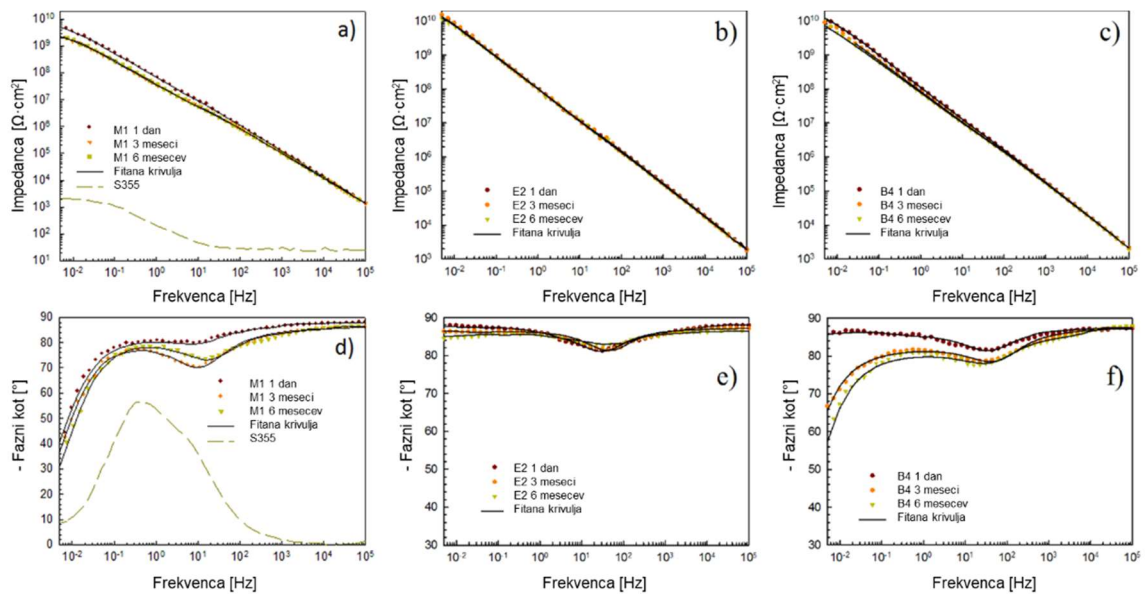
3.1.3.3 Elektrokemijske meritve

Elektrokemijska impedančna spektroskopija je bila uporabljena za spremljanje barierne učinkovitosti hibridnih sol-gel prevlek na osnovi monomerov z različnimi dolžinami alkilne verige v 3,5 ut. % NaCl izpostavitvi do 6 mesecev. Vse prevleke so bile nanosene z debelino $4,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$, da bi izključili učinek debeline prevleke na rezultate meritev. Cilj je bil raziskati barierne lastnosti prevlek in morebitno difuzijo korozivnih zvrsti skozi prevleko, kar bi lahko povzročilo poslabšanje korozijske zaščite.

Na **sliki 3.17** in **18** sta prikazana Bodejeva diagrama za velikost impedance $|Z|$ glede na frekvenco f in Bodejeva diagrama faznega kota Φ glede na f v frekvenčnem območju od 10^5 do $5 \cdot 10^{-3}$ Hz za konstrukcijsko jeklo S355, prekrito s hibridnimi prevlekami. Na **sliki 3.17** so prikazani Bodejevi diagrami za prvo triado prekritih prevlek (M1, E2, B4) po 1 dnevu, 3 mesecih in po 6 mesecih izpostavljenosti, medtem ko so na **sliki 3.18** prikazani Bodejevi diagrami za H6, O8 in D12 samo do 1 tedna izpostavljenosti v raztopini NaCl. Glede na splošno sprejeto interpretacijo, ki se uporablja za prekrivane kovine [191], lahko časovno konstanto v območju visokih frekvenc (HF) pripišemo lastnostim hibridne prevleke na meji med prevleko in elektrolitom. Srednje frekvence so povezane s samo prevleko, medtem ko so frekvence v nizkofrekvenčnem območju (LF) povezane z lastnostmi v notranjem delu prevleke in ustrezajo faradejevi (korozijski) reakciji, ki lahko poteka na meji med kovino in prevleko.

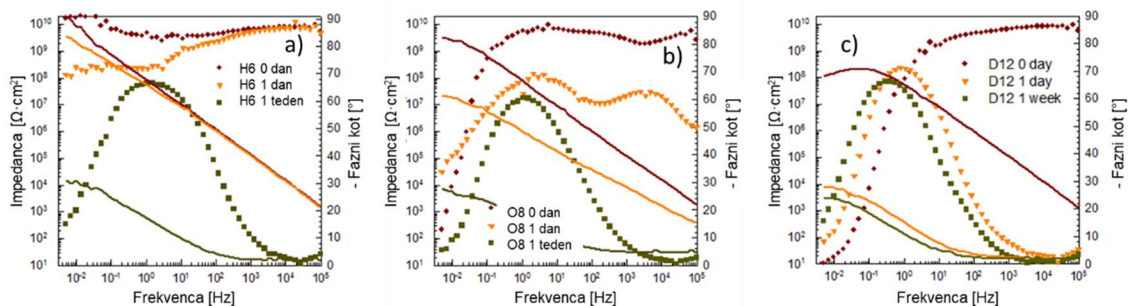
Prva triada prevlek kaže podoben odziv EIS po 1 dnevu potopitve, kjer so se vrednosti $|Z|$ linearno povečevale od območja visokih do nizkih frekvenc in dosegle zelo visoke vrednosti ($10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$) v območju LF pri 5 mHz (**slika 3.17a-c**). V primerjavi z neprekrivanim jeklom (**slika 3.17a**) so imele vse prevleke za skoraj sedem redov velikosti višjo vrednost impedance. Z daljšimi časom izpostavljenosti se je $|Z|$ za prevleko M1 (**slika 3.17a**) zmanjšal za pol dekade in nato ostal nespremenjen pri vrednosti $2 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ (pri 5 mHz) do 6 mesecev. Ta vrednost je tudi podobna tistim v preostalih študijah s siloksan-PMMA prevleko primerljive debeline, testiranih v slanem okolju [144]. Po drugi strani pa sta prevleki E2 in B4 (**slika 3.17b,c**) med izpostavljenostjo ostali nespremenjeni skozi celoten čas potopitve in izkazali visoko barierno zaščito.

Medtem ko so Bodejevi diagrami $|Z|$ v odvisnosti od f zelo podobni za M1, E2 in B4, Bodejevi diagrami Φ v odvisnosti od f kažejo več razlik med prevlekami. Prva triada (M1-B4) je po prvem dnevu potopitve pokazala skoraj popoln kapacitiven značaj v območju od 10^5 do 10^3 Hz, s faznim kotom skoraj -90° (slika 3.17d-f). Ob približevanju nižjim frekvencam pa se je fazni kot za M1 (slika 3.17d) začel počasi zmanjševati na -80° pri 0,5 Hz, čemur je sledil večji padec v LF območju do -40° . Pri daljšem času izpostavitve so se vrednosti Φ zmanjšale za približno 10° v srednjem frekvenčnem območju, ki je povezano s samo prevleko. Fazni kot v LF območju se je zmanjšal za približno 10° v 6 mesecih in dosegel -30° , kar kaže na možen korozijski proces na meji med prevleko in jeklom. Medtem sta prevleki z etilno in butilno skupino (slika 3.17e,f) delovali kot popolni kondenzator, z vrednostmi Φ približno -90° v celotnem frekvenčnem območju skozi celoten čas potopitve.



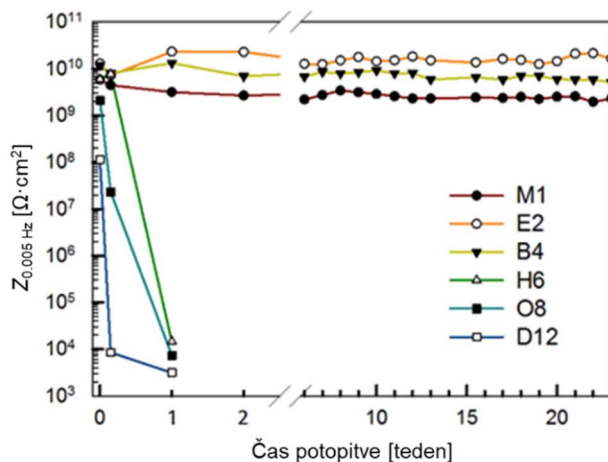
Slika 3.17: Bodejevi diagrami impedance in faznega kota konstrukcijskega jekla, prekritega z M1, E2 in B4 v 3,5 ut. % NaCl do 6 mesecev. Simboli ustrezajo eksperimentalnim podatkom, črte pa fitanim krivuljam. Električno ekvivalentno vezje, ki se uporablja za prilagajanje eksperimentalnih podatkov, je prikazano na sliki 3.20; fitani parametri pa so predstavljeni v tabeli 3.5. Krivulji za neprekruto jeklo sta podani v (a) in (d).

Nadalje so bile izvedene meritve EIS na drugi triadi prevlek (H6, O8 in D12). Zaradi hitre degradacije vseh treh prevlek sta oba Bodejeva diagrama predstavljena v enem grafu (slika 3.18). Kot je že bilo omenjeno za topografijo (poglavje 3.1.3.2), prevleke z daljšimi alkilnimi verigami tvorijo domene kot posledica nehomogenega mešanja dveh solov, ki imata večjo razliko v polarnosti. Posledice nepopolne strukture prevleke so najbolj očitne pri korozijski analizi, kar ima za posledico hitrejšo difuzijo korozivnih vrst skozi prevleko. Tako so vse tri prevleke neučinkovite za zaščito pred korozijo. S podaljšanjem dolžine alkilne verige s H6 na D12 se torej zaščita pred korozijo še dodatno zmanjšuje. Medtem ko je prevleka H6 po prvem dnevu pokazala visoko vrednost impedance pri nizkih frekvencah in je primerljiva s prevleko M1, sta prevleki O8 in D12 začeli korodirati že po 24 urah. Enako se je zgodilo tudi pri H6 po enem tednu, ko sta tako kot preostali prevleki v celoti razpadli (slika 3.18a-c). Njihovi impedančni odzivi so postali podobni odzivu korodiranega nezaščitene jekla (slika 3.18 a).



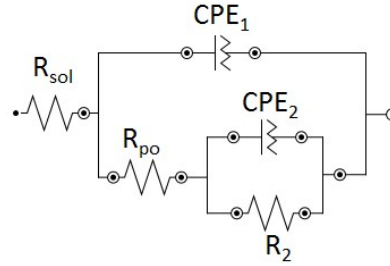
Slika 3.18: Bodejevi diagrami impedance in faznega kota konstrukcijskega jekla, zaščitenega s prevleko H6, O8 in D12 v 3,5 ut. % NaCl do 1 tedna.

Vrednost impedance v območju LF pri 5 mHz, ki ustreza meji med kovino in prevleko, je za vse izmerjene prevleke prikazana na **sliki 3.19**. Vrednosti impedance za M1, E2 in B4 so izjemno visoke in so okoli $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$. Predstavljeni rezultati kažejo razlike med prevlekami bolj pregledno, pri čemer ima E2 najvišjo vrednost $|Z|$, sledita B4 in nato M1. Te vrednosti so ostale stabilne v času izpostavljenosti 6 mesecev. Vrednosti za drugo triado pa so se v enem tednu znižale, kar dokazuje, da je korozijska odpornost prevlek H6, O8 in D12 omejena in manjša kot pri tistih s krajšo dolžino verige. Po enem tednu so H6, O8 in D12 izkazovale enake vrednosti, kot so bile za neprekrto jeklo.



Slika 3.19: Časovna odvisnost vrednosti impedance $|Z|$ pri 5 mHz za prevleke M1, E2, B4, H6, O8 in D12, nanese na konstrukcijsko jeklo.

Eksperimentalni EIS spektri so prilagojeni teoretičnim krivuljam, ki so bile izračunane z uporabo električnega ekvivalentnega vezja (**slika 3.20**) za kvantitativni opis impedančnih odzivov prevlek M1, E2 in B4. Uporabljena je bila dvojna časovna konstanta, ki vsebuje element s konstantno fazo (CPE) in upornosti (R) ter upornost med delovno elektrodo (R_{sol}) in referenčno elektrodo. V območju HF, ki ustreza meji med prevleko in elektrolitom, sta CPE_1 in R_{po} povezana z odpornostjo prevleke proti difuziji elektrolita na zunanji plasti, ki je posledica tvorbe ionsko prevodnih poti skozi prevleko (imenovana tudi odpornost por). V območju LF, CPE_2 in R_2 ustrejata meji med kovino in prevleko [149]. Prilagojeni parametri, vključno s Q kot psevdo kapacitivnostjo CPE, R kot uporom in n kot CPE močjo, so predstavljeni v **tabeli 3.5**.



Slika 3.20: Električno ekvivalentno vezje, ki se uporablja za metodo s prilagajanjem podatkov krivulj EIS za prevleke M1, E2 in B4 v 3,5 ut. % raztopini NaCl.

Glede na **tabelo 3.5** si vrednosti R_{po} po enem dnevu potopitve sledijo v naslednjem vrstnem redu: M1 ($26 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) > E2 ($22 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) > B4 ($20 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$); najvišja upornost por ob potopitvi je bila tako ugotovljena za prevleko M1. Nato pa M1 kaže največji padec R_{po} v naslednjih šestih mesecih od potopitve z razliko okoli $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ (od $26 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ na $8 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$), sledi prevleka B4 s padcem približno $4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. Prevleka z etilno skupino (E2) se ne razlikuje od prvega dne do 6 mesecev potopitve in ostane vrednost R_{po} stabilna, z visokimi vrednostmi R_{po} $22 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$.

Če pogledamo vrednosti za vse tri prevleke v celotnem obdobju potopitve, je R_{po} veliko manjši (razpon $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$) kot R_2 (razpon $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$), kar kaže na visoko kapacitivno lastnost prevleke. Glede na rezultate se pričakuje, da bodo tovrstne prevleke neprepustne za difuzijo ionov, prisotnih v elektrolitu.

Vrednost Q_1 začne naraščati z daljšim časom potopitve za vse tri prevleke, in sicer počasneje za najbolj odporni prevleki (E2, B4 $\approx 15 \%$) in več za najmanj odporno prevleko M1 (55 %). Razlog za povečanje vrednosti Q_1 je vezava vode po daljši potopitvi, ki spremeni dielektrično konstanto prevleke [192]. Medtem vrednosti n_1 ne kažejo bistvenih sprememb v celotnem času eksperimenta in ostanejo blizu 1, kar kaže na visoko kapacitivno značajnost prevlek.

Trend, podoben tistemu v HF območju, je opažen tudi v nižji frekvenčni regiji. To območje je najpomembnejše za oceno dolgoročne učinkovitosti prevlek, saj kaže na začetek korozije ali morebitno delaminacijo [193]. Kot je že bilo omenjeno, je R_2 za nekaj redov velikosti večji od R_{po} . Vrednost R_2 se najbolj spremeni za prevleko M1, sledita pa ji B4 in E2. Vrednost n_2 je manjša od vrednosti n_1 in znaša 0,8–0,9 skozi celotno potopitev. Vrednost Q_2 postane manjša od vrednosti Q_1 ob potopitvi, Q_1 pa se poveča pri M1 in B4 predvsem zaradi privzema elektrolitov. Za E2 in B4 je vrednost ostala konstantna.

Tabela 3.5: Parametri prilaganja za meritve impedance, izrisani na **sliki 3.17** (M1, E2, B4), z uporabo električnega ekvivalentnega vezja (**slika 3.20**). V oklepajih je podana napaka.

Vzorec	M1			E2			B4		
	1	3	6	1	3	6	1	3	6
	dan	meseci	mesecev	dan	meseci	mesecev	dan	meseci	mesecev
χ^2	0,246	0,101	0,109	0,0358	0,0404	0,0079	0,0194	0,0139	0,0604
R_{sol} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	11 (1,8)	9 (1,2)	11 (2,4)	10 (1,0)	10 (1,9)	11 (3,2)	10 (2,2)	9 (1,1)	10 (1,5)
Q_1 [$n\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$]	1,80 (6,0)	2,80 (3,8)	2,84 (3,7)	1,32 (4,0)	1,35 (3,7)	1,51 (4,3)	1,21 (2,6)	1,24 (6,3)	1,42 (6,9)
n_1	0,96 (0,6)	0,93 (0,4)	0,94 (0,3)	0,96 (0,4)	0,97 (0,4)	0,96 (0,5)	0,96 (0,3)	0,96 (0,4)	0,96 (0,8)

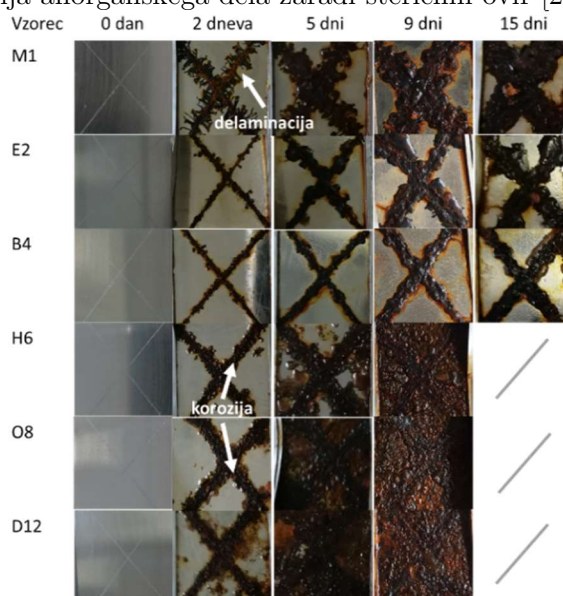
R_{po}	25,7	10,3	7,69	22,0	17,3	22,0	20,1	19,4	15,9
$[M \Omega \cdot cm^2]$	(22,3)	(12,8)	(15,1)	(24,2)	(23,6)	(28,7)	(19,8)	(23,4)	(24,5)
Q_2	1,05	2,93	2,41	0,358	0,368	0,293	0,358	0,496	0,586
$[n\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} s^n]$	(10,5)	(4,1)	(5,0)	(16,9)	(14,6)	(18,7)	(10,1)	(14,3)	(8,1)
n_2	0,80	0,84	0,84	0,93	0,94	0,85	0,90	0,86	0,85
	(3,1)	(1,3)	(1,5)	(3,1)	(2,6)	(3,0)	(1,9)	(1,8)	(4,4)
$R_2 [G \Omega \cdot cm^2]$	7,92	3,24	2,78	1100	713	1050	1100	1100	1050
	(8,4)	(4,8)	(4,4)	(44,0)	(39,8)	(41,7)	(41,1)	(42,3)	(45,3)

() = Napaka [%]

3.1.3.4 Testiranje v slani komori

Slike vzorcev po izpostavljenosti v slani komori so predstavljene na **sliki 3.21**. Vzorec za neprekrto jeklo ni podan na sliki, saj je korodiral v prvi uri izpostave v slani komori. Test je trajal do 15 dni. Že po dveh dneh se je na prevlekah M1, D6, O8 in D12 začela korozija okoli raze. Pri M1 je korozija s časom napredovala nekoliko počasneje kot pri H6, O8 in D12, ki so bile popolnoma korodirane po petih oziroma devetih dneh. Nasprotno pa sta E2 in B4 pokazala manjše napredovanje korozije, zlasti B4.

Rezultati v slani komori so potrdili elektrokemijske meritve v 3 ut. % NaCl pri sobni temperaturi (**poglavje 3.1.3.3**) [25], in pokazali, da imata E2 in B4 prevleki boljše protikorozijsko zaščito kot M1 in prevleke z daljšimi alkilnimi verigami (H6-D12). Razlog je nepopolna kondenzacija anorganskega dela zaradi steričnih ovir [25].



Slika 3.21: Slike prekritih vzorcev jekla po testiranju v slani komori do 15 dni. Vzorce so bili izpostavljeni 5 ut. % NaCl pri 35 °C. Pred testiranjem smo vzorce razili z diamantnim rezilom. Velikost vzorca je 2,5 × 4,0 cm.

3.1.4 Zaključek

V tem poglavju so prikazane lastnosti hibridnih prevlek, sintetiziranih z mešanjem dveh solov, in sicer sola s poli-kondenzacijo hidroliziranega TEOS in sola, pridobljenega s kopolimerizacijo med MAPTMS in akrilatnimi monomeri z različnimi dolžinami alkilne verige. Sintetiziranih je bilo 6 prevlek, ki jih lahko razdelimo v dve triadi: prevleke s kratkimi alkilnimi verigami (M1, E2 in B4) z največ štirimi ogljikovimi atomi ter prevleke z daljšimi alkilnimi verigami (H6, O8 in D12) z do dvanajstimi ogljikovimi atomi (**tabela**

3.6). Kontaktni koti vodne kapljice so se skoraj linearno povečali od prevleke z metilno skupino (60°) do najvišje vrednosti pri prevleki z butilno skupino (80°). Za dolžine verig z več kot štirimi ogljikovimi atomi so kontaktni koti vodne kapljice ostali nespremenjeni. Prevleke M1, E2 in B4 so pokazale gladko topografijo, medtem ko so prevleke druge triade pokazale nehomogeno površino z območji, bogatimi s SiO_2 . Slednji so posledica nehomogenega mešanja obeh solov zaradi večjih razlik med polarnimi in nepolarnimi deli. To vodi do znatno zmanjšane stopnje heterokondenzacije in prednostne tvorbe silicijevega dioksida. Zaradi nehomogene strukture in sestave prevleke so prevleke druge triade pokazale slabe protikorozijske lastnosti.

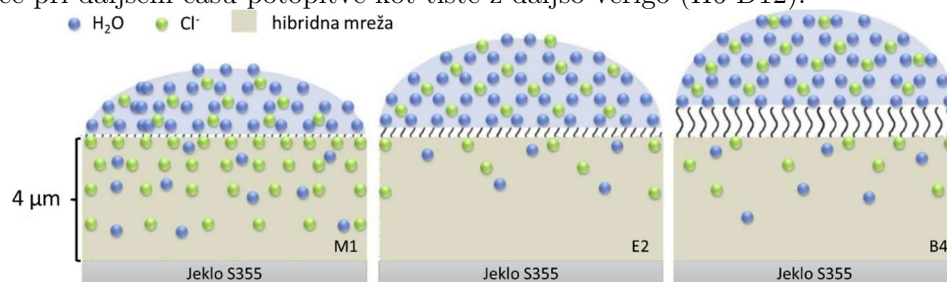
Tabela 3.6: Povzetek najpomembnejših lastnosti hibridnih sol-gel prevlek M1-D12.

Vzorec	Debelina [μm]	Kontaktni kot kapljice vode [$^\circ$]	Stopnja kondenzacije C_d [%]	Hrapavost [μm]	Impedanca $ Z _{5 \text{ mHz}}$ [$\text{G}\Omega \text{ cm}^2$] 1 dan	Impedanca $ Z _{5 \text{ mHz}}$ [$\text{G}\Omega \text{ cm}^2$] 6 mesecev
M1	$4,0 \pm 0,1$	60 ± 1	76,5	0,059	4,5	2,2
E2	$4,0 \pm 0,1$	70 ± 1	76,0	0,028	15,4	11,5
B4	$4,0 \pm 0,1$	80 ± 2	75,0	0,023	10,1	7,0
H6	$4,0 \pm 0,1$	75 ± 2	72,9	0,025	12,2	$14,5 \cdot 10^{-6*}$
O8	$4,0 \pm 0,1$	76 ± 1	70,9	0,031	3,1	$7,4 \cdot 10^{-6*}$
D12	$4,0 \pm 0,1$	72 ± 1	73,3	0,113	1,1	$3,1 \cdot 10^{-6*}$

*1 teden

Prevleke druge triade (H6, O8 in D12) so popolnoma razpadle po enotedenski izpostavljenosti v 3,5 ut. % NaCl. V prvi triadi prevlek s kratkimi alkilnimi verigami je imela 6-mesečna potopitev v slanem okolju najmanj vpliva na prevleko z etilnimi in butilnimi skupinami, ki so ostale nespremenjene z visokimi vrednostmi impedance v območju $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ in nespremenjenimi vrednostmi faznega kota -85° . Na podlagi meritev EIS je prevleka M1, ki je v literaturi bolj poznana kot siloksan-PMMA [72], [118], [142], [143], [149], [150], v tem času potopitve pokazala najmanjšo odpornost izmed prevlek iz prve triade. Vrednosti impedance in faznega kota so v prvih treh mesecih padle na polovico njihove vrednosti, nato pa ostale nespremenjene naslednje tri mesece. Odlična korozijska odpornost siloksan-PEMA (E2) in -PBMA (B4) prevlek je bila razložena z izjemno visokimi vrednostmi R_{po} , ki so bile v območju $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ po 6 mesecih v 3,5 ut. % NaCl.

Podrobna študija z uporabo tehnike ^{29}Si MAS NMR je pokazala, da sta se celotna stopnja kondenzacije in stopnja kondenzacije organskega dela (T vrste) zmanjšali pri monomerih, ki imajo daljše alkilne verige v strukturi, kar je posledica steričnega učinka. Najvišjo vrednost skupne stopnje kondenzacije vrst T smo opazili pri prevlekah E2 in B4. Na podlagi podatkov ^{29}Si NMR lahko trdimo, da polimer, ki vsebuje dolgo alkilno verigo, postane ovira (sterični učinek, polarni-nepolarni del) za kondenzacijo med kopolimeriziranim MAPTMS in TEOS, kar vodi do manjše stopnje kondenzacije in višje poroznosti. **Slika 3.22** prikazuje predlagani mehanizem protikorozijske zaščite prevlek s kratkimi verigami (do štirih ogljikovih atomov). Te prevleke imajo namreč višje vrednosti impedance pri daljšem času potopitve kot tiste z daljšo verigo (H6-D12).



Slika 3.22: Mehanizem difuzije elektrolita v prevleke M1, E2 in B4.

Študija dokazuje, da je prevleko siloksan-PMMA (M1) možno dodatno nadgraditi z različnimi daljšimi akrilati z namenom dodatne izboljšave njene protikorozijske učinkovitosti (E2, B4). Obe slednji prevleki imata visoko vrednost impedance po pol leta potopitve v 3,5 ut. % NaCl. Medtem ko ima prevleka E2 višjo impedanco po pol leta potopitve v korozivnem mediju, ima prevleka B4 za kar 10° višjo vrednost kontaktnega kota. Ker je cilj doktorske disertacije zmanjšanje omočljivosti prevleke, je bila prevleka B4, ki ima največji kontaktni kot vodne kapljice, izbrana kot referenca za nadaljnjo optimizacijo debeline in temperature sušenja.

3.2 Vpliv temperature sušenja in debeline siloksan-polibutil metakrilatne prevleke na termične lastnosti, poroznost, hrapavost in protikorozijsko zaščito konstrukcijskega jekla S355

Temperatura sušenja pomembno vpliva na končne lastnosti prevleke. Običajno se pri komercialno dostopnih prevlekah, kot so epoksidne smole, sušenje zaključí v prisotnosti katalizatorja že pri sobni temperaturi [194]. Prevleke na osnovi akrilata zahtevajo višjo temperaturo sušenja, ki sproži polimerizacijo med monomeri, v nasprotju z epoksidno skupino, ki zahteva manj energije za odpiranje obroča in tvorbo radikala [195]. Zato so v večini študij za prevleke siloksan-PMMA raziskovalci uporabljali višjo temperaturo sušenja za dokončanje procesa polimerizacije dvojnih vezi. Temperatura se je glede na objavljene podatke gibala med 150 °C [152], 160 °C [142], [143], [145], [148], [156] in 180 °C [24], [25], [160].

Hibridne prevleke na osnovi akrilata zahtevajo dodatno sušenje za popolno kopolimerizacijo. V območju od 25 °C do 180 °C so bile testirane izbrane temperature sušenja končne prevleke. Prevleka siloksan-PBMA je bila izbrana kot modelna prevleka za optimizacijo, saj se je pokazalo, da izkazuje najboljše protikorozijske lastnosti skupaj s prevleko E2 ter ima najvišjo hidrofobnost med testiranimi prevlekami prikazano v **poglavju 3.1**.

Raziskali smo tudi termične lastnosti prevleke siloksan-PBMA. Termična stabilnost in optimalna temperatura sušenja podobne prevleke (siloksan-PMMA) je bila sicer že raziskana [111], [142], [145], [154, p. 2], [157], [185], vendar za siloksan-PBMA še ni podatkov v literaturi.

Debelina prevleke je pomemben parameter za zagotavljanje barierne zaščite pred korozijo. Obstaja več načinov za vplivanje na debelino prevleke pri hibridni sol-gel sintezi. Manjša količina topila naredi končni sol bolj viskozen, zato je količina zadržanega sola večja, kar prispeva k večji debelini prevleke. Drugi način je nanos prevleke z večkratno potopitvijo v sol, s čimer dobimo debelejšo prevleko, kot je to primer pri siloksan-PMMA s trikratnim nanosom [117], [142]–[144]. Tretja možnost je nadzor hitrosti izvleka med potopitvijo vzorca v sol. V večini člankov na temo hibridnih sol-gelov na osnovi akrilata so raziskovalci uporabljali konstantno hitrost izvleka za nanos prevlek s potapljanjem, pri čemer so uporabili hitrost izvleka 14 cm/min [24], [25], [142]–[145], [147], [148], [152], [160], ter v eni študiji 30 cm/min [154]. Glede na znano literaturo ni bila nikjer omenjena korelacija med hitrostjo izvleka, debelino in topografijo končne prevleke hibridnih sol-gelov, zato smo slednje parametre raziskali v tem poglavju.

Z namenom spremljanja učinka temperature sušenja na različne lastnosti končnih prevlek smo uporabili metode, kot so termična analiza, FTIR in optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka (PBDS). Poleg testiranja v slani komori je bila

uporabljena tudi elektrokemijska impedančna spektroskopija za preučevanje korozijskih lastnosti prevlek v odvisnosti od temperature sušenja in debeline prevleke [196].

3.2.1 Vpliv temperature sušenja na strukturo in odpornost proti koroziji

3.2.1.1 Termična analiza

Postopek sušenja in termična stabilnost sola siloksan-PBMA smo preučevali z uporabo sklopljene termoanalitske metode termogravimetrija/masna spektrometrija (TG/MS) (**slika 3.23**), polikondenzacijo pa z visokotlačno diferenčno dinamično kalorimetrijo (HP DSC). TG/MS meritev je bila izvedena od sobne temperature do 700 °C v zračni atmosferi. Termično obdelavo hibridnih sol-gel prevlek izvajamo do temperature 200 °C, zato so predstavljeni rezultati osredotočeni predvsem na procese, ki potekajo pri nižjih temperaturah.

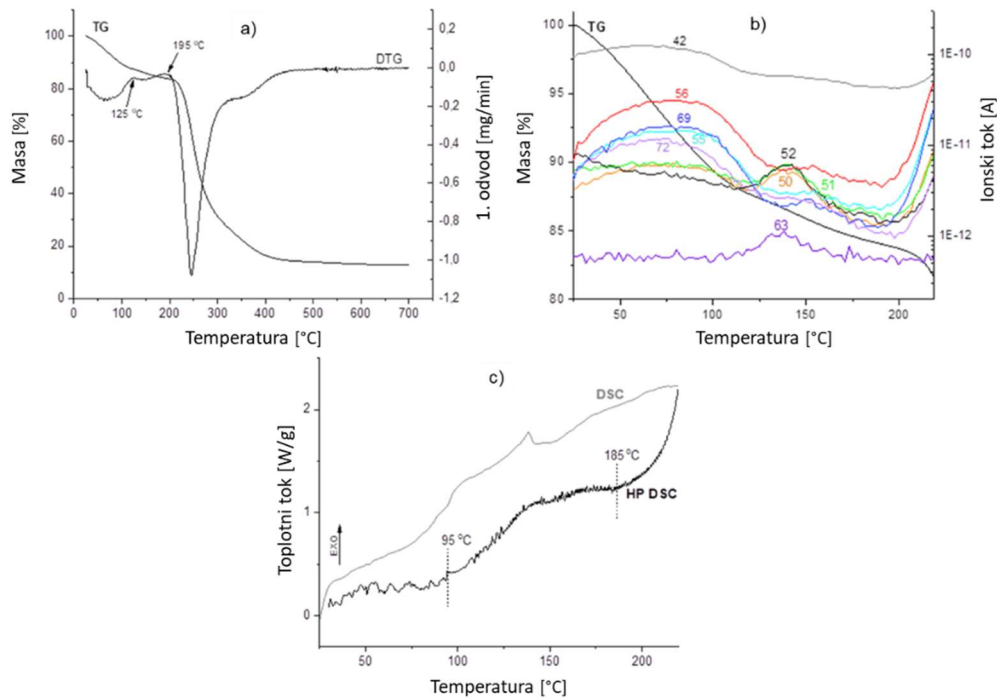
Med segrevanjem vzorca na TG krivulji opazimo več stopenj izgube mase pri različnih temperaturnih območjih (**slika 3.23a**). Natančneje, termogravimetrična krivulja odraža naslednje procese: i) odparevanje topila in preostalih reagentov, ii) kopolimerizacijo med akrilatnimi skupinami BMA in MAPTMS ter kondenzacijo (dehidracijo) med silanolnimi (Si-OH) skupinami, ki tvorijo kovalentne vezi mreže siloksan-silicijev dioksid (Si-O-Si), iii) termično razgradnjo organskega dela sola in iv) tvorbo anorganskega silicijevega dioksida (SiO₂).

V primeru zaporednih reakcij, ki se delno prekrivajo, prvi odvod TG krivulje, DTG (**slika 3.23a**), pomaga določiti temperaturno območje, kjer prvenstveno poteka ena reakcija. V prva stopnji izgube mase, od sobne temperature do 125 °C, v kateri je izguba mase 12,6 %, pride do izparevanja topil, uporabljenih pri pripravi sola (THF, etanol, H₂O), stranskih produktov hidrolize (etanol iz TEOS in metanol iz MAPTMS) in kondenzacijskih reakcij (H₂O). Izparevanje topil smo potrdili s sklopljeno TG/MS meritvijo (**slika 3.23b**). Najbolj intenzivni signali v masnem spektrometru so izvirali iz prekurzorjev, uporabljenih za sintezo siloksan-PBMA, nezreagirane BMA (69 in 87 m/z) in topila THF (42 in 72 m/z) [197] (**slika 3.23b**). Signal, opažen pri 45 m/z, je karakterističen za fragment molekule etanola. Signala za vodo (18 in 17 m/z) sta bila slabo izražena zaradi visokega ozadja v masnem spektrometru, zato na sliki nista prikazana.

Drugi stopnja izgube mase (3,50 %) je potekala v temperaturnem območju od 125 do 195 °C. Dogajanje v tem območju je bistvenega pomena za razumevanje temperature sušenja, ki je potrebna za oblikovanje goste in bolj zamrežene prevleke, kar najlepše razložimo s HP DSC krivuljo (**slika 3.23c**). Natančnejša temperaturno območje polikondenzacijske reakcije je bilo določeno z metodo visokotlačne DSC (HP DSC). Ta metoda daje podrobnejše informacije o eksotermnih reakcijah zamreževanja (nastanku Si-O-Si med reakcijami polikondenzacije), ki jih z običajno DSC ponavadi ne moremo izmeriti, saj endotermni proces izparevanja nastalih produktov kondenzacije (vode in alkohola) zakrije eksotermni proces nastanka novih vezi. Na HP DSC krivulji (**slika 3.23c**) opazimo eksotermni vrh v temperaturnem območju med 95 in 185 °C z vrhom pri 145 °C. (**slika 3.23c**). Ponovno se optimalna temperatura sušenja razlikuje od drugih prevlek siloksan-PMMA (najvišja običajno pri 166 °C) zaradi razlik v monomerih MMA ali BMA v solu, kar vpliva na reakcije kopolimerizacije in kondenzacije. V MS spektru se v tem temperaturnem območju (maksimumu 140 °C) pojavi signal 63 m/z z nizko intenziteto, ki bi bil lahko posledica izhlapevanja TEOS zaradi nizkega vrelišča (168 °C). Rezultati kažejo, da dodatek BMA namesto MMA v hibridni mreži sola vpliva na proces sušenja (sušenje je bilo zaključeno pri 195 °C z uporabo BMA namesto pri 235 °C z uporabo MMA [111], [142]

Tretji korak je povezan z razpadom organskega dela v hibridnem solu nad 200 °C. Z dodatkom BMA namesto MMA so bile reakcije depolimerizacije premaknjene k nižjim temperaturam [111].

Zadnji korak se začne pri 320 °C in se zaključi blizu 480 °C, ter je povezan s tvorbo SiO₂ iz delno kondenziranih silanolnih vrst (SiO_x(OH)_y). Celokupna izguba mase v temperaturnem območju med 25 in 700 °C je bila 87,2 %.



Slika 3.23: (a) Krivulji TG in DTG vzorca siloksan-PBMA v zračni atmosferi s hitrostjo pretoka 50 ml/min in hitrostjo segrevanja 10 °C/min; (b) TG/MS analiza hlapnih zvrsti; in (c) HP DSC krivulje siloksan-PBMA posušenega sola v zračni atmosferi. Začetni tlak v celici HP DSC je bil 50 barov.

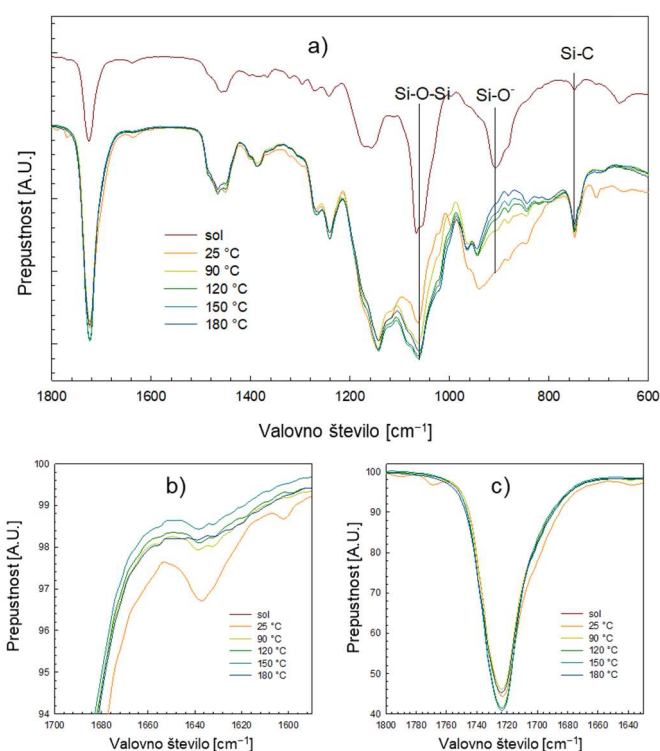
3.2.1.2 Kemijska karakterizacija sola in prevleke z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo

Vpliv temperature sušenja pri izbranih temperaturah (25, 90, 120, 150 in 180 °C) na strukturo prevleke je bil dodatno ovrednoten s FTIR spektroskopijo. Za primerjavo je na grafu dodan tudi spekter sola (slika 3.24a).

Spektri za prevleke, sušene pri izbranih temperaturah, so pokazali enake položaje vrhov za prevleke med 1800 in 600 cm⁻¹. Vendar je bila opažena pomembna razlika v intenzivnosti vrhov, značilnih za siloksan-PMBA vrhove in akrilatne skupine, ki se spreminjajo v odvisnosti od temperature (slika 3.24a). Najbolj izrazite spremembe so opazne pri intenzitetah vrhov pri 940 in 1060 cm⁻¹, ki ustrezajo kondenzaciji vezi siloksan-silicijev dioksid. V območju med 1000 in 800 cm⁻¹, ki je značilno za vezi Si-O⁻, je bila intenzivnost vrhov pri prevleki, sušeni pri 25 °C, veliko večja kot pri sušeni pri višjih temperaturah. Nasprotni trend je bil opažen med 1100 in 1000 cm⁻¹, kjer imajo prevleke, sušene pri višjih temperaturah, večjo intenzivnost vrhov. Vrhovi v tem območju so značilni za vezi Si-O-Si, sušenje pri višjih temperaturah pa izboljša polikondenzacijo in posledično je delež nezreaganega Si-O⁻ v prevlekah manjši kot pri nižjih temperaturah [113], [114], [198].

S povišanjem temperature se intenzivnost vrhov pri 1060 cm^{-1} povečuje, vrha pri 945 in 844 cm^{-1} se zmanjšujeta, kar potrjuje večjo stopnjo polikondenzacije. Druge intenzivnosti vrhov v spektru, kot je vrh za Si-C pri 750 cm^{-1} , ostanejo konstantne za prevleke kljub sušenju pri različnih temperaturah. To nakazuje, da se sestava prevleke ne spreminja z naraščajočo temperaturo sušenja.

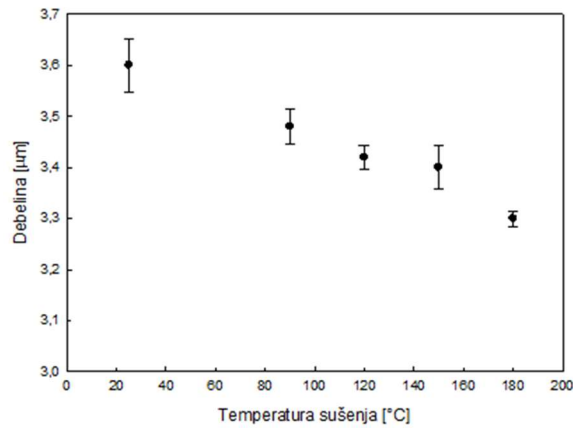
Območje dvojnih vezi C=C pri 1640 cm^{-1} (slika 3.24b) kaže, da se je intenzivnost vrha zmanjšala v odvisnosti od temperature sušenja. Prevleka pri 25 °C torej ni popolnoma polimerizirana. To nakazuje, da je treba kopolimerizacijo v prisotnosti BPO dodatno termično aktivirati. Benzoil peroksid se lahko popolnoma aktivira šele pri približno 100 °C [134], [199], [200]. Aktivacija BPO je sicer bila inicirana že pred sušenjem med sintezo (66 °C). Glavna razlika v intenzivnosti vrhov je bila opažena med 25 in 90 °C , kjer je stopnja kopolimerizacije največja. Podobno obnašanje je bilo opazno tudi pri karbonilni vezi (C=O, 1720 cm^{-1} , slika 3.24c), kjer se je položaj vrha premaknil in intenziteta spremenila.



Slika 3.24: a) ATR FTIR spektri sola in prevlek, nanesenih na kovinsko podlago in sušenih pri različnih temperaturah (25 °C , 90 °C , 120 °C , 150 °C , 180 °C). Hitrost izvleka je bila $2,3\text{ mm/s}$. Sliki b in c prikazujeta območje karakterističnih vrhov absorpcijskih trakov za C=C in C=O.

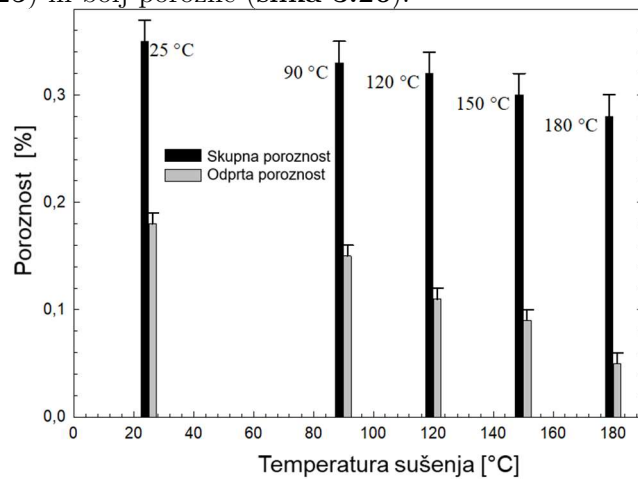
3.2.1.3 Debelina in poroznost

Slika 3.25 prikazuje vpliv različnih temperatur sušenja na debelino prevleke. Vse prevleke so bile pripravljene iz istega sola in nanesene pri hitrosti izvleka $2,3\text{ mm/s}$. Dobljene debeline prevlek so bile med $3,3$ in $3,6\text{ }\mu\text{m}$. Debelina prevleke, sušene pri 25 °C , je bila za 9% debelejša kot pri 180 °C , kar je lahko posledica počasnejšega izhlapevanja topila in s tem se prepreči zgoščevanje prevleke (slika 3.25).



Slika 3.25: Debelina siloksan-PBMA prevleke na konstrukcijskem jeklu v odvisnosti od temperature sušenja.

Rezultati na sliki 3.26 prikazujejo, da je bila najmanjša poroznost končne prevleke dosežena pri najvišji temperaturi sušenja (180 °C). Skupna poroznost se skoraj linearno povečuje z znižanjem temperature sušenja. Skupna poroznost je definirana kot vsota odprte in zaprte poroznosti v strukturi prevleke (odprta poroznost: volumen vmesnih prostorov v prevleki, kjer so pore medsebojno povezane; zaprta poroznost: volumen vmesnih prostorov v prevleki, kjer so pore izolirane in niso medsebojno povezane; skupna poroznost: vsota volumnov odprte in zaprte poroznosti). Poleg tega je znano, da nanos sola na površino, ki ji sledi sušenje pri povišani temperaturi, povzroči intenzivnejše zgoščevanje in posledično bolj kompaktno strukturo [140], [201]. Prevleke, sušene pri nižjih temperaturah, so zato debelejše (slika 3.25) in bolj porozne (slika 3.26).

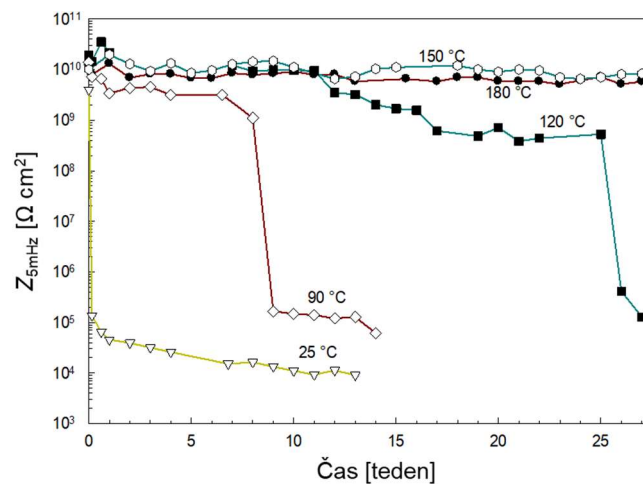


Slika 3.26: Skupna in odprta poroznost sintetiziranih prevlek pri različnih temperaturah sušenja.

3.2.1.4 Vpliv sušenja na odpornost proti koroziji

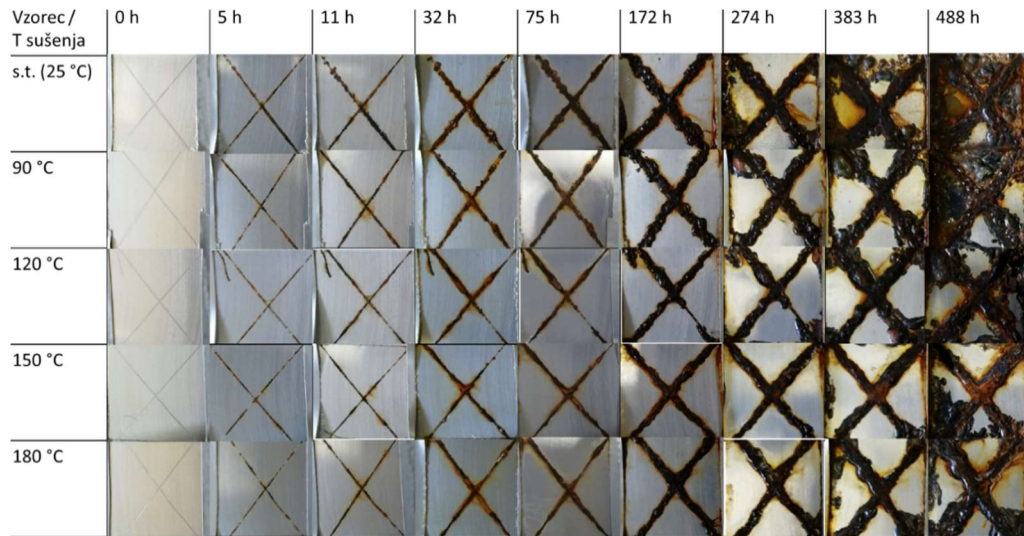
V tem podpoglavju je opisano, ali ima manjša temperatura sušenja vpliv na korozijske lastnosti. Po sušenju pri različnih temperaturah so bile prevleke siloksan-PBMA, nanesene na konstrukcijsko jeklo, potopljene v 3,5 ut. % NaCl in na njih izvedene meritve EIS v daljšem časovnem obdobju. Kot kvantitativno merilo odpornosti prevleke proti koroziji je bila vzeta impedanca pri 5 mHz ($|Z|_{5 \text{ mHz}}$). Impedanca pri nizki frekvenci namreč odraža korozijski proces na meji med kovino in prevleko [24], [25], [111], [160].

Znižanje temperature sušenja za 30 °C (od 180 do 150 °C) ni povzročilo pomembne spremembe v protikorozijski zaščiti, ki je izražena kot parameter $|Z|_{5\text{ mHz}}$ (slika 3.27). Prvi znak nezadostne temperature sušenja je bil opažen šele pri 120 °C, kjer je imela prevleka 3 mesece enake protikorozijske lastnosti kot tista, sušena pri visokih temperaturah, nato pa je $|Z|_{5\text{ mHz}}$ začel počasi zmanjševati. Sušenje pri 90 °C je dalo še slabše rezultate, kar kaže, da je prevleka zagotavljala le 2 meseca zaščite, preden je začela razpadati. Najslabši rezultat je bil dosežen s prevleko, sušeno pri sobni temperaturi, saj je ta vzorec začel korodirati že po 1 dnevu potopitve. Predstavljeni rezultati dokazujejo, da je višja temperatura sušenja bistveni korak za zagotavljanje optimalne protikorozijske zaščite. To se ujema z rezultati o skupni poroznosti, ki skoraj linearno narašča z nižanjem temperature sušenja (slika 3.26). Podobno opažanje nižje odpornosti proti koroziji bo opisano tudi v naslednjem poglavju, kjer so imele prevleke z daljšimi alkilnimi verigami na metakrilatu večjo poroznost, kar je povzročilo slabšo protikorozijsko zaščito [25].



Slika 3.27: Časovna odvisnost impedance $|Z|_{5\text{ mHz}}$ v 3,5 ut. % NaCl za prevleke, nanesene na konstrukcijsko jeklo pri različnih temperaturah sušenja. Hitrost izvleka je bila 2,3 mm/s.

Slike vzorcev jekla, zaščiteneh s prevleko siloksan-PBMA in sušenih pri različnih temperaturah, so predstavljene po izpostavljenosti korozivnemu testiranju v slani komori (slika 3.28). Slika ne vključuje neprekrivane jeklene podlage, saj le-ta korodira že po eni uri v slani komori. Test je trajal do 20 dni (488 ur). Po nekaj urah so vsi vzorci pokazali prve znake korozije na mestu poškodbe, kjer je bilo neprekrivano jeklo izpostavljeno agresivnemu okolju. Korozija se je na teh delih začela širiti navzven, sprva enakomerno za vse vzorce. Po 3 dneh so se med prevlekami pojavile prve opazne spremembe. Za vzorec, posušen pri sobni temperaturi, se je korozija širila veliko hitreje kot pri drugih vzorcih. Po 11 dneh (274 h) je ta razlika postajala še bolj očitna. Prvi znaki korozije so bili opaženi tudi pri prevleki, sušeni pri 90 °C. Z daljšo izpostavljenostjo agresivnemu okolju (16 dni) so postajale razlike v prevlekah, sušenih pri nižjih temperaturah, bolj izrazite, spremljala jih je tudi delaminacija prevleke. Na koncu testa (20 dni) je površina vzorca, prekrita s prevleko, sušeno pri sobni temperaturi, v celoti korodirala. Znaki korozije so bili vidni tudi pri vzorcu, sušenem pri 90 °C, in nekoliko manj pri vzorcu, sušenem pri 120 °C. Vzorca, sušena pri 150 in 180 °C, sta izkazovala najboljše protikorozijske lastnosti in potrdila, da je temperatura sušenja zelo pomembna za doseganje končnih lastnosti prevleke.



Slika 3.28: Slike površine vzorcev jekla, prekritih s siloksan-PBMA in sušenih pri različnih temperaturah sušenja, po 0, 5, 11, 32, 75, 172, 274, 383 in 488 urah izpostavitve v slani komori (ASTM B117-07A).

3.2.2 Vpliv debeline prevleke na odpornost proti koroziji

3.2.2.1 Odvisnost debeline in topografije od hitrosti izvleka s postopkom potapljanja

V tem delu študije je bil raziskan vpliv hitrosti izvleka na debelino in hrapavost prevlek. V vseh prejšnjih študijah [117], [142]–[144] je bila hitrost izvleka za hibridne sol-gele 2,3 mm/s. **Slika 3.29** prikazuje odvisnost debeline prevleke od hitrosti izvleka za siloksan-PBMA sol v območju od 1 do 50 mm/s. Debelina prevlek je bila izmerjena, kot je opisano v **poglavju 2.3.3**.

Debelina se je linearno povečevala s hitrostjo izvleka do 8 mm/s (0,93 μm za vsak 1 mm/s) in se nato stabilizirala (0,039 μm za vsak 1 mm/s). Nadaljnje povečanje hitrosti izvleka ni vplivalo na debelino prevlek.

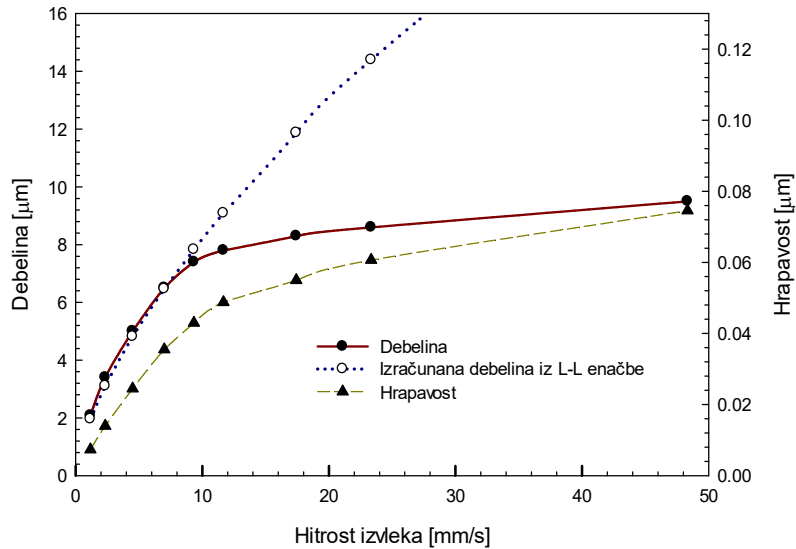
Hrapavost prevleke, izmerjena na območju 0,5 mm \times 0,5 mm, je sledila trendu z debelino in se je povečala od $S_a = 0,007 \mu\text{m}$ pri nizki hitrosti izvleka (1,2 mm/s) na 10-kratno večjo hrapavo površino s hitrostjo izvleka pri 48 mm/s (**slika 3.29**). Povečanje hrapavosti je bilo povezano s spremembo topografije (**slika 3.30**) od zelo gladke pri nizki hitrosti $\approx 2,3$ mm/s do pojava prvih domen pri 4,5 mm/s. Te domene so postale bolj izrazite in so se pri višjih hitrostih izvleka iz okrogle oblike spremenile v pravokotne. V središču domen, ki so bile okrogle oblike, je hrapavost ostala nizka (npr. modro obarvana na **sliki 3.30i**), vendar pa se je povprečna hrapavost celotnega izmerjenega območja povečala zaradi spremembe topografije. Površina je bila zato najbolj hrapava (0,064 μm) pri najvišji izvlečni hitrosti (48,3 mm/s).

Za natančnejšo razlago vpliva hitrosti izvleka na debelino prevleke je bila rast modelirana po Landau-Levich modelu (L-L model) (enačba **3.2**), ki se običajno uporablja za hitrost v območju 1–10 mm/s in z nizko viskoznostjo tekočine (sol) [202], [203]. Model L-L velja torej v območju s hitrostmi izvleka, višjimi od 1 mm/s, kjer je treba upoštevati učinek površinske napetosti. Na **sliki 3.29** je s črtkano modro črto prikazan grobi približek vrednosti modela L-L s približnimi vrednostmi za sol ($\nu = 0,0025 \text{ N/m}$, $\rho = 930 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Model sledi eksperimentalnim podatkom debeline do hitrosti izvleka 8 mm/s. Po 8 mm/s se model L-L še vedno povečuje v konkavni obliki, pri čemer pri višjih hitrostih izvleka model ne sledi več eksperimentalnim podatkom. Razlaga odstopanja od modela pri

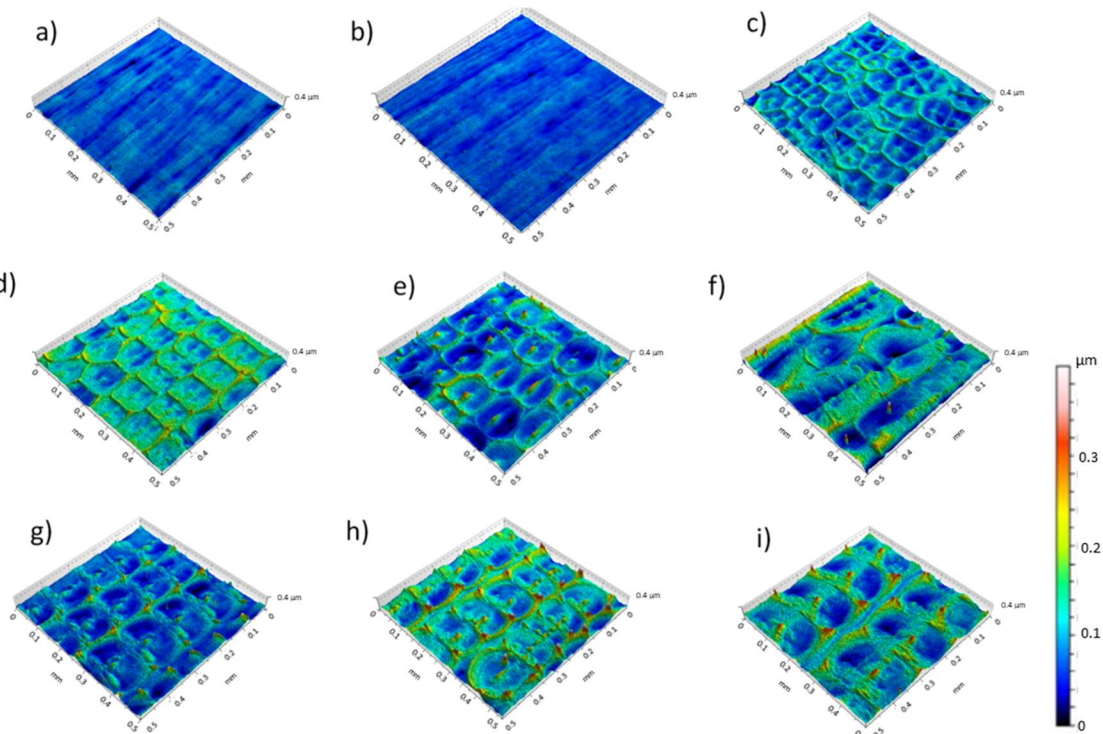
višjih hitrostih izvleka je najverjetneje povezana s tvorbo predebelega nanosa prevleke, kjer se viskoznost težje izravna z oprijemljivostjo na podlago [204].

$$h_0 = c \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{6}{5}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

h_0 je debelina, c je konstanta [0.94], γ je površinska napetost [N/m], ρ je gostota [kg/m³], η je viskoznost tekočine [Pa s], U_0 je hitrost izvleka [m/s] in g je gravitacijska konstanta [9.81 m/s²].



Slika 3.29: Graf odvisnosti debeline in hrapavosti (izražene kot S_a) pri različnih hitrostih izvleka pri potopitvi v sol. Točka za izračunano debelino pri 48 mm/s na grafu ni prikazana. Prevleke so bile nanese na konstrukcijsko jeklo in sušene pri 180 °C.

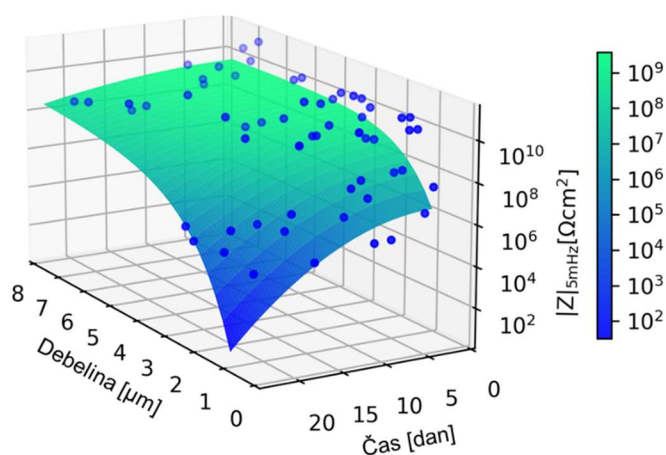


Slika 3.30: 3D topografija površine prevleke v območju $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ pri različnih hitrostih izvleka: a) 1,2 mm/s, b) 2,3 mm/s, c) 4,5 mm/s, d) 7,0 mm/s, e) 9,3 mm/s, f) 11,7 mm/s, g) 17,4 mm/s, h) 23,3 mm/s in i) 48,3 mm/s. Prevleke so bile nanesene na konstrukcijsko jeklo in sušene pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2.2 Vpliv debeline sol-gel prevleke na učinkovitost protikorozijske zaščite

Debelina prevleke je eden od bistvenih parametrov za optimalno zaščito prevleke pred agresivnim okoljem. Na splošno omogoča debelejša prevleka boljšo odpornost proti koroziji zaradi daljše difuzijske poti korozijskih vrst do podlage [93]. Po drugi strani pa je treba doseči optimalno debelino zaščitnih prevlek, saj veliko debelejša prevleka ne pomeni nujno boljše zaščite [204], [205]. Veliko debelejša prevleka lahko namreč povzroči defekte in razpoke, ki nastanejo zaradi obremenitve ali zaradi zgoščevanja pri sušenju prevleke. Debelejše prevleke imajo lahko tudi ekonomski učinek, saj je za doseg želeno debeline potrebno več barve, kar posledično zviša stroške proizvodnje [206].

Slika 3.31 predstavlja protikorozijsko vedenje siloksan-PBMA prevlek različnih debelin od 1 do 8 μm v štirih tednih potopitve v 3,5 ut. % NaCl. Vrednost impedance je prvi dan počasi padala za 3 dekade z 1 G Ω na 1 M Ω za prevleko z debelino $\approx 1 \mu\text{m}$. Pri prevleki z debelino 4 μm je v istem času ostala impedanca nespremenjena. Pri daljši izpostavljenosti agresivnemu okolju je stopnja propada prevleke debeline 1 μm bolj izrazita, po enem mesecu pa je skoraj popolnoma korodirana, pri čemer je $|Z|_{5\text{mHz}}$ padel na $10^4 \Omega$. Tako tanka prevleka ne bi bila primerna za zaščito proti koroziji, zato je treba minimalno debelino prevleke na osnovi BMA povečati na najmanj 4 μm , da omogočimo dolgotrajno zaščito. Pri kateri koli debelini, manjši od 4 μm , bi torej podlaga pod prevleko sčasoma propadla. Nekoliko debelejša prevleka ($\approx 6\text{--}7 \mu\text{m}$) nudijo dolgotrajno zaščito, saj je vrednost $|Z|_{5\text{mHz}}$ ostala nespremenjena več kot 18 mesecev v 5 ut. % NaCl [160].



Slika 3.31: Graf, ki prikazuje odvisnost impedance, posnete pri 5 mHz za prevleke različnih debelin (1–4 μm), nanese na konstrukcijsko jeklo, od časa potopitve v 3,5 ut. % NaCl. Prevleke smo nanegli na konstrukcijsko jeklo in sušili pri 180 °C.

3.2.3 Zaključek

Z namenom doseganja optimalne zaščite siloksan-PBMA prevleke pred korozijo je bil raziskan vpliv sušenja in hitrosti izvleka na debelino prevleke. Optimizacija sušenja je bila izvedena v smeri nižje temperature v primerjavi z literaturnimi podatki, ki je običajno 180 °C. Izkazalo se je, da temperatura sušenja, nižja od 150 °C, zmanjša proces polikondenzacije (tvorbe siloksanskih vezi) in posledično tudi samo polimerizacijo. Hkrati pride pri nižjih temperaturah tudi do manjšega zgoščevanja prevleke oziroma večje poroznosti. Vse omenjene lastnosti posledično vplivajo na korozijske lastnosti, kar pomeni, da imajo prevleke, sušene pri nižji temperaturi, slabšo protikorozijsko zaščito. Glede na rezultate EIS in HP DSC je 150 °C najnižja temperatura sušenja za siloksan-PBMA sol-gel.

Poleg učinka sušenja je bila v tej študiji optimizirana minimalna debelina prevleke. Ugotovljeno je bilo, da je minimalna debelina prevleke, ki še vedno zagotavlja dolgotrajno protikorozijsko zaščito, 4 μm .

3.3 Vpliv dolžine alkilne verige siloksan-poliakrilatnih prevlek na kemijsko sestavo, termično prevodnost, poroznost in zaščito aluminijeve zlitine 7075-T6 pred korozijo

Ena od možnosti spreminjanja sestave hibridnih sol-gel prevlek je priprava hidrofobne ali superhidrofobne površine, ki preprečuje vdor korozivnega medija [100], [102], [123]. S sol-gel postopkom je namreč mogoče pridobiti superhidrofobno površino s povečanjem hrapavosti površine z dodatkom nanodelcev, kot so SiO_2 , ZnO ali TiO_2 , v sol-gel strukturo [102], [124], [125], [125] ali z uporabo spojin, ki vsebujejo nepolarne skupine (alkilne verige, fluor). Uporaba takšnih spojin zmanjša površinsko energijo in s tem poveča hidrofobnost [126], [127].

Na podlagi elektrokemijskih rezultatov iz **poglavja 3.1** je bila slaba korozijska učinkovitost z uporabo daljših alkilnih verig pripisana večji poroznosti prevleke, čeprav slednja ni bila neposredno izmerjena. Dejanska poroznost sol-gel prevleke na osnovi akrilatov ni bila pogosto direktno obravnavana v literaturi, saj se je o poroznosti običajno sklepalo na podlagi gostote korozijskega toka ali kapacitivnosti in upora, dobljenih s potenciodinamskimi meritvami oziroma EIS [207]. Vrednosti, izračunane iz elektrokemijskih podatkov, lahko posredno opisujejo poroznost, vendar so odvisne tudi od korozijskega medija in korozijske odpornosti podlage.

Drug pristop bi bil merjenje poroznosti prevleke na podlagi termičnih lastnosti. Polimeri in polimerni kompoziti se uporabljajo v številnih industrijskih in vsakodnevnih aplikacijah zaradi njihove raznolike funkcionalnosti, kot so lahka teža, nizki stroški in odlična kemijska stabilnost. Poli(metil metakrilat), znan tudi kot akrilno steklo ali pleksi steklo, je prozoren in tog termoplastični material, ki se pogosto uporablja v številnih aplikacijah. Ker prevleke v tej študiji temeljijo na akrilatni mreži, se bomo posvetili vprašanju možnega vpliva dodatka siloksana na termično prevodnost PMMA. V ta namen je bila uporabljena optotermična spektroskopija z odklonom laserskega žarka (PBDS). Ta tehnika izkorišča fototermične pojave za določitev difuznosti in prevodnosti prevleke, ki sta tudi osnova za vrednotenje poroznosti prevleke.

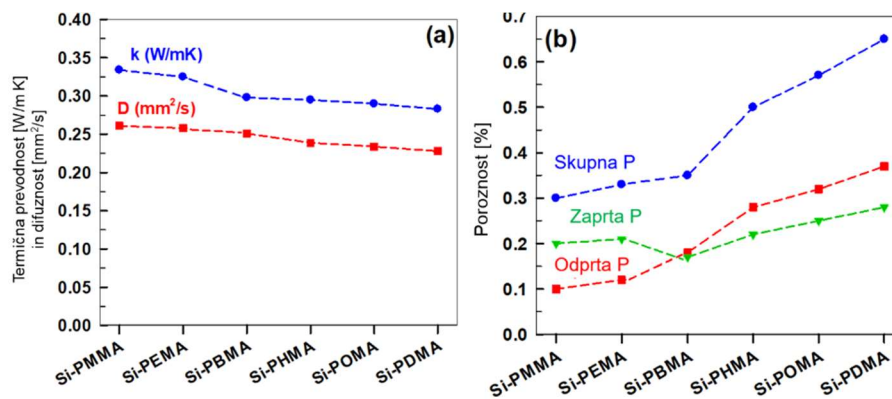
Na podlagi predstavljenih literaturnih podatkov in predhodnih študij [24], [25] je bilo obravnavanih več vprašanj, ki so opisana v tem poglavju: termična prevodnost, kemijska karakterizacija površine in prevleke ter mehanizem degradacije zaradi difuzije korozivnih zvrsti skozi prevleko. Na aluminijevo zlitino AA7075-T6 je bilo nanesenih šest Si-PxMA ($x = 1-12$) prevlek z različnimi alkilnimi verigami (M, E, B, H, O, D). Korozijska zaščita prevlek Si-PxMA je bila raziskovana z EIS med 18-mesečno potopitvijo v 3,5 % ut. % NaCl in s testom v slani komori. Dodatno je bila kemijska sestava prevlek raziskana z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS), masno spektrometrijo sekundarnih ionov s časom preleta (ToF-SIMS) in razelektritveno optično emisijsko spektroskopijo (GD-OES).

3.3.1 Termične lastnosti in poroznost Si-PxMA prevlek

Za preučevanje termičnih lastnosti siloksan-poliakrilatnih prevlek je bila uporabljena PBDS, ki omogoča oceno njihove poroznosti. Termična prevodnost PMMA, ki ima amorfno strukturo, je približno 0,2 W/m K pri 25 °C [208]; za kompaktni PMMA ki je skoraj brez por, pa so poročane vrednosti termične prevodnosti 0,26 W/mK in termične difuznosti 0,15 mm²/s [209]. Te vrednosti lahko uporabimo kot referenčne vrednosti za vrednotenje vpliva vsebnosti siloksana na termične lastnosti kopolimerizirane metakrilatne mreže.

Termične lastnosti, kot sta termična prevodnost (k , sposobnost materiala, da prevaja toploto) in termična difuznost (κ , sposobnost materiala, da izmenjuje toploto z okolico), so predstavljene na **sliki 3.32a** kot funkcija dolžine alkilne verige akrilatnega monomera. Območja k so med $0,334 \pm 0,001$ W/mK in $0,283 \pm 0,002$ W/mK in se zmanjšujejo v prevlekeh z daljšo alkilno verigo. V primerjavi s PMMA se termična prevodnost Si-P x MA prevlek izboljša z dodatkom siloksanske komponente. To izhaja iz odlične termične prevodnosti SiO₂ (kremena), ki znaša 1,3–1,5 W/mK [209]. Posledično dodatek siloksana Si–O–Si metakrilatni mreži izboljša termično prevodnost za približno 30 %. Trend za difuznosti je podoben kot za prevodnost. Giblje se med $0,261 \pm 0,001$ mm²/s in $0,228 \pm 0,002$ mm²/s in se poveča v primerjavi z referenčno vrednostjo PMMA (0,15 mm²/s) [209].

Glede na literaturne podatke [208], [210]–[212] se termična prevodnost polimerov poveča z dodatkom termično prevodnih snovi, vključno z borovim nitridom (BN), grafenom in ogljikovimi nanocevkami, keramičnimi ali kovinskimi delci. Vendar pa so za doseganje ustreznega nivoja termične prevodnosti kompozitov običajno potrebni visoki volumski deleži (>30 vol. %); poleg tega pa tudi sama sinteza predstavlja velik izziv [210], [211]. Kompozit PMMA z delci BN, prekritimi z dodatki SiO₂, ima visoko termično prevodnost, in sicer 5,583 W/mK pri 40 vol. % [212]. Dobro razpršeni in porazdeljeni nanodelci pri nizki koncentraciji ne vplivajo bistveno na termično prevodnost polimernih kompozitov [210]. Hibridna sol-gel prevleka PMMA na osnovi cirkonijskega(IV) propoksida (ZTP) in MAPTMS pa ima podoben k kot PMMA [209], [213]. Rezultati, prikazani v tem poglavju, povzemajo, da hibridne sol-gel prevleke na osnovi akrilatov dosegajo relativno visoko termično prevodnost v primerjavi s polimerno akrilno prevleko.

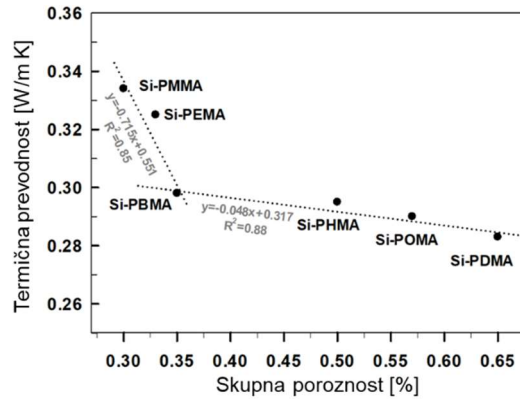


Slika 3.32: (a) Termična prevodnost in difuznost in (b) poroznost v odvisnosti od dolžine alkilne verige na siloksan-P x MA prevlekeh, nanesenih na aluminijevo zlitino AA7075-T6.

Poroznost prevlek v odvisnosti od dolžine alkilne verige akrilnega monomera je prikazana na **sliki 3.32b**. Odrpta poroznost (odrpta P) odraža prehod zvrsti skozi prevleko; v korozivnih medijih so to lahko agresivni ioni (klorid) ali kisik, ki difundirajo skozi prevleko in nato dosežejo kovinsko podlago, kjer lahko pride do korozije in delaminacije [214]. Skupna poroznost za prevleke Si-P x MA je v območju med $0,31 \pm 0,01$ % do $0,36 \pm 0,01$ %, odrpta poroznost pa v območju med $0,11 \pm 0,01$ % do $0,18 \pm 0,01$ % (**slika 3.32b**). Vrednosti poroznosti so na splošno precej nizke, pri čemer je rezultat za Si-PBMA ($\approx 0,35$ %) primerljiv s poroznostjo za isto prevleko ($\approx 0,28$ %), naneseno na jeklo (**slika 3.26**). Vrednost poroznosti počasi narašča z daljšanjem dolžine alkilne verige, sprva zelo počasi v območju med metilom in butilom, nato pa dosti bolj izrazito od heksilne skupine naprej, kar je najbolj opazno za odrpno poroznost.

Termična prevodnost je močno odvisna od poroznosti. Ko se je poroznost povečala s 47,9 % na 80,2 %, se je termična prevodnost poroznih silicijevih prevlek, modificiranih s

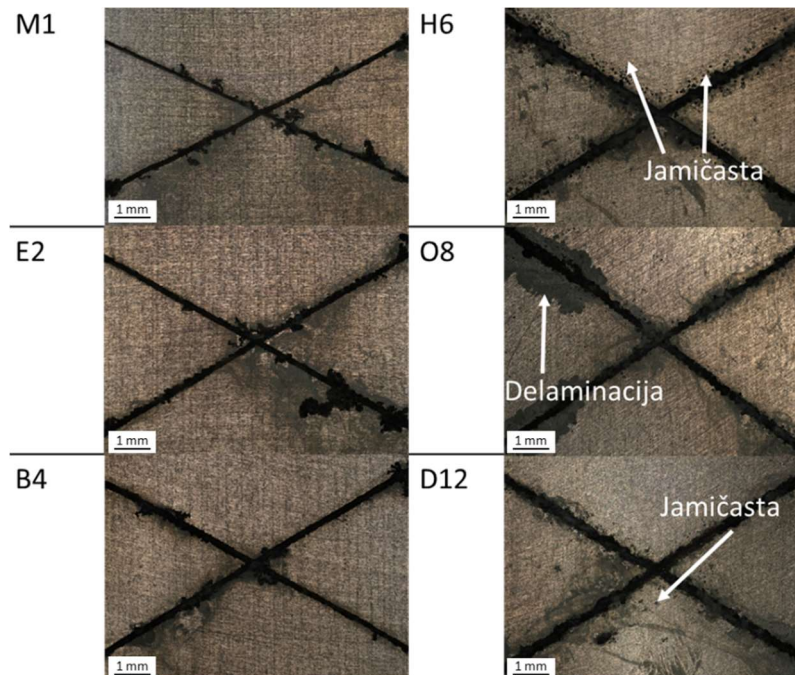
polidimetilsiloksanom in polietilenglikolom, zmanjšala z 0,262 na 0,0513 W/mK [215]. Podobni rezultati so bili pridobljeni tudi v tej študiji, in sicer se je z večanjem poroznosti prevleke zmanjševala termična prevodnost (**slika 3.33**). Poleg tega obstaja tudi linearna povezava med termično prevodnostjo in poroznostjo. V primeru prevlek, ki vsebujejo krajšo alkilno verigo akrilatnega monomera (PMMA, PEMA, PBMA), je funkcijska enačba $y = -0,72x + 0,55$ ($R^2 = 0,85$), medtem ko ima za prevleke z daljšimi verigami (PBMA, PHMA, POMA, PDMA) sprememba poroznosti manjši vpliv na prevodnost, za te prevleke velja enačba $y = -0,05x + 0,32$ ($R^2 = 0,88$).



Slika 3.33: Odvisnost termične prevodnosti od poroznosti za prevleke z različno dolžino alkilne verige na akrilatnem monomeru.

3.3.2 Testiranje Si-PxMA prevlek v slani komori

Slike prekritih vzorcev AA7075-T6, ki smo jih razili z diamantnim rezilom, so po 500 urah v slani komori prikazane na **sliki 3.34**. Nezaščiteni podlaga AA7075-T6 je korodirala že po 24 urah [24]. Nasprotno pa so prevleke zagotavljale dolgotrajno zaščito na nevrezani površini. Znotraj vreza je prišlo do korozije, kar je povzročilo delaminacijo prevleke. Na podlagi spodaj prikazanih slik je težko razbrati, katera od prevlek je najboljša. Pri nanosu na konstrukcijsko jeklo je bila razlika med kratkimi verigami (M, E, B) in dolgimi verigami (H, O, D) prevlek izrazita, pri čemer je bila prva triada boljše [103], kot je to prikazano v **poglavju 3.1**. V primeru nanosa na podlago AA7075-T6 pa je ta učinek manj očitni in je zato težje razbrati razlike. Na podlagi rezultatov PBDS spektroskopije, ki je pokazala, da imajo prevleke s krajšimi verigami manjšo poroznost, ter ob upoštevanju ostalih rezultatov iz **poglavja 3.1** je bil drugi del študije osredotočen samo na prevleke s krajšimi verigami. Te prevleke so bile dodatno okarakterizirane z elektrokemijskimi (EIS) in površinsko-analitskimi metodami (XPS, TOF-SIMS in GD-OES).

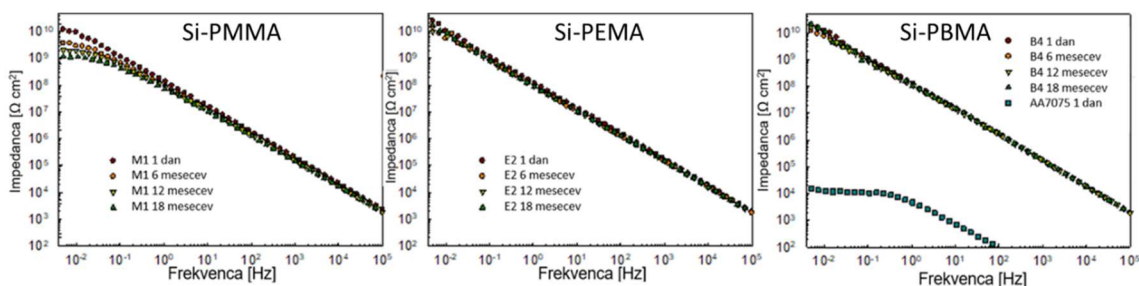


Slika 3.34: Vzorci AA7075-T6, prekriti s prevleko Si-P x MA, po izpostavi 21 dni v slani komori. Vzorce smo pred izpostavitvijo razili z diamantnim rezilom, da smo spremljali proces delaminacije.

3.3.3 Elektrokemijska karakterizacija prevlek Si-P x MA v raztopini NaCl

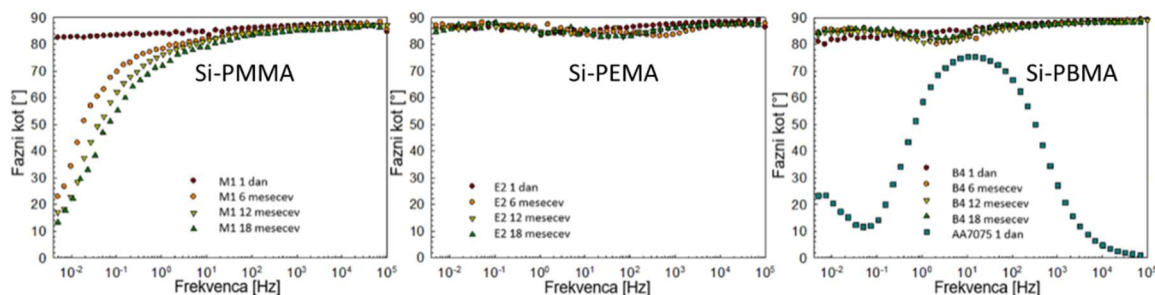
Elektrokemijski impedančni spektri so bili merjeni med potopitvijo prekritih vzorcev do 18 mesecev v 5 ut. % NaCl. Namen je bil raziskati lastnosti prevleke Si-P x MA ($x = 1-4$) v daljšem časovnem obdobju in morebitno difuzijo korozivnih zvrsti, kar bi povzročilo degradacijo prevleke.

Rezultati EIS v obliki Bodejevih grafov velikosti impedance $|Z|$ v odvisnosti od frekvence f (slika 3.35) in Bodejevih grafov faznega kota Φ v odvisnosti od f (slika 3.36) so predstavljeni v frekvenčnem območju od 10^5 do $5 \cdot 10^{-3}$ Hz. Bodejevi grafi prikazujejo rezultate po 1 dnevu, 6 mesecih, 12 mesecih in 18 mesecih potopitve v 5 ut. % NaCl. Prevleki Si-PEMA in Si-PBMA kažeta izjemno korozijsko odpornost z impedanco, ki se linearno povečuje od visokih do nizkih frekvenc in dosega vrednosti v območju približno $G\Omega \text{ cm}^2$ (slika 3.35). Hkrati pa tudi vrednosti faznega kota ostajajo pri visokih vrednostih skoraj -90° (slika 3.36).



Slika 3.35: Bodejevi diagrami vrednosti impedance za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2) in -PBMA (B4) prevleke, izmerjene med potopitvijo v 5 ut. % NaCl do 18 mesecev. Simboli ustrezajo eksperimentalnim podatkom. Rezultat za podlago AA7075-T6 po 1 dnevu potopitve je podan v grafu za B4.

Prevleki Si-PEMA in Si-PBMA kažeta izjemno visoke vrednosti impedance, saj nobene bistvene spremembe niso bile opažene skozi celoten čas potopitve, pri čemer je $|Z|$ ostal v območju $10 G\Omega \text{ cm}^2$ pri najnižji frekvenci 5 mHz. Nasprotno pa prevleka z najkrajšo alkilno verigo, Si-PMMA, kaže nižje vrednosti impedance skozi čas potopitve. V nizkofrekvenčnem območju se je tukaj impedanca postopoma zmanjševala (slika 3.35), čeprav je še vedno bila v območju $G\Omega \text{ cm}^2$. Obenem je fazni kot močno upadal pri daljši izpostavi v slanici in po 18 mesecih padel na -10° pri 5 mHz (slika 3.36).

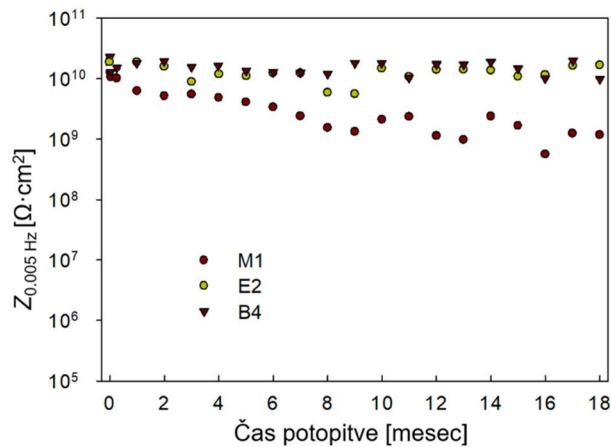


Slika 3.36: Bodejevi diagrami faznega kota za siloksan-PMMA (M1), -PEMA (E2) in -PBMA (B4) prevleke, izmerjene med potopitvijo v 5 ut. % NaCl do 18 mesecev. Simboli ustrezajo eksperimentalnim podatkom. Rezultat za podlago AA7075-T6 po 1 dnevu potopitve je podan v grafu za B4.

Tabela 3.7 povzema impedanco v območju LF pri 5 mHz, $|Z|_{5\text{ mHz}}$, ki odraža faradejevo reakcijo na meji med kovino in prevleko. Vrednosti so podane za pet izbranih časov potopitve v 5 ut. % NaCl: 24 h ter 2, 7, 12 in 18 mesecev. Celoten niz rezultatov za vrednost impedance pri 5 mHz, izmerjenih med potopitvijo v raztopini NaCl, je podan na **sliki 3.37**. Vrednosti za Si-PEMA in Si-PBMA sta izjemno visoki, blizu ali nad $10\text{ G}\Omega\text{ cm}^2$, medtem ko siloksan-PMMA kaže za en red velikosti manjše vrednosti impedance. Zato se med prevlekami z alkilnimi verigami v akrilatnem monomeru bistveno bolje obnesejo tisti z etilnimi in butilnimi verigami kot tisti z metilnimi verigami. Rezultati sovpadajo z rezultati, ki so dobljeni na konstrukcijskem jeklu (**poglavji 3.1 in 3.2**).

Tabela 3.7: Vrednosti velikosti impedance, izmerjene pri 5 mHz po 24 urah, 2, 7, 12 in 18 mesecih izpostave v 5 ut. % NaCl. Podane so povprečne vrednosti in standardni odmiki.

Prevleka	$ Z _{5\text{ mHz}} [\Omega\text{ cm}^2]$				
	24 h (4 vzorci)	2 meseca (4–5 vzorcev)	7 mesecev (4 vzorci)	12 mesecev (2–3 vzorci)	18 mesecev (1–2 vzorca)
Si-PMMA	$1,06 \cdot 10^{10} \pm 2,49 \cdot 10^9$	$5,14 \cdot 10^9 \pm 1,32 \cdot 10^9$	$2,40 \cdot 10^9 \pm 2,36 \cdot 10^8$	$1,05 \cdot 10^9 \pm 1,47 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^9$
Si-PEMA	$1,78 \cdot 10^{10} \pm 4,63 \cdot 10^9$	$1,58 \cdot 10^{10} \pm 4,39 \cdot 10^9$	$1,26 \cdot 10^{10} \pm 8,20 \cdot 10^9$	$1,40 \cdot 10^{10} \pm 1,28 \cdot 10^{10}$	$1,67 \cdot 10^{10} \pm 4,06 \cdot 10^9$
Si-PBMA	$1,34 \cdot 10^{10} \pm 1,07 \cdot 10^{10}$	$1,84 \cdot 10^{10} \pm 5,42 \cdot 10^9$	$1,32 \cdot 10^{10} \pm 1,21 \cdot 10^{10}$	$1,73 \cdot 10^{10} \pm 2,54 \cdot 10^9$	$9,79 \cdot 10^9$



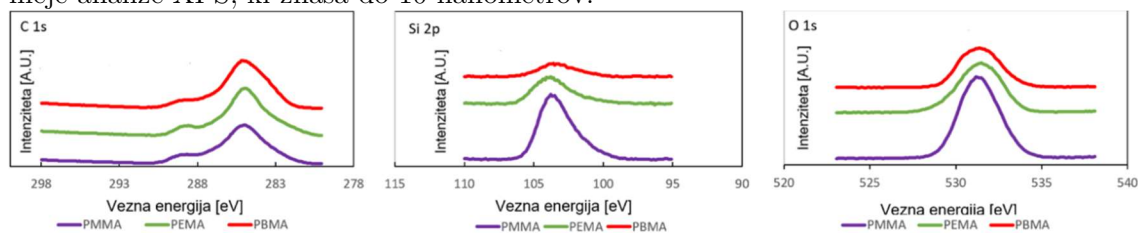
Slika 3.37: Povprečna vrednost impedance za M1, E2 in B4 pri 5 mHz v času 18-mesečne izpostavljenosti v 5 ut. % NaCl.

3.3.4 Kemijska karakterizacija Si-P x MA prevlek pred potopitvijo v NaCl

3.3.4.1 Kemijska sestava površine prevlek z XPS

Na površini prevlek Si-P x MA so bili posneti spektri XPS visoke ločljivosti C 1s, Si 2p in O 1s (slika 3.38). Sredina glavnega vrha v spektrih C 1s se za vse tri prevleke nahaja pri 285,0 eV in je povezana z vezmi C–C/C–H. Drugi vrh pri 289,3 eV, ki je po intenzivnosti precej manjši v primerjavi z glavnim vrhom, ustreza oksidiranim vrstam ogljika, predvsem O–C=O tipa vezi. Dekonvolucija spektrov C 1s kaže, da je glavni prispevek ogljika prisoten v obliki C–C/C–H vezi (tabela 3.8).

Najvišji maksimum vrha Si 2p se nahaja med 102,5 in 104,5 eV (slika 3.38). Eksperimentalni spektri Si 2p se obravnavajo kot neločeni dubletni vrhovi zaradi majhnega kemijskega premika (0,63 eV) med vrhovi komponent 2p_{3/2} in 2p_{1/2}. S tem je v eksperimentalnih spektrih mogoče prezreti cepitev vrhov 2p in spektre Si prikazati z uporabo enega vrha, povezanega s silicijem, ki je vezan na ogljik in/ali kisik (C–Si–O, O–Si–O). Intenzivnost vrha silicija se z naraščajočo dolžino akrilatne verige zmanjšuje (tabela 3.8). Podoben trend je opazen tudi pri vrhu za kisik. Središče vrha O 1s je pri približno 531,5 eV. Na površini ni bil zaznan aluminijev signal, saj so prevleke veliko debelejše od meje analize XPS, ki znaša do 10 nanometrov.



Slika 3.38: XPS C 1s, Si 2p in O 1s spektri, posneti na površini prevlek Si-P x MA, nanesenih na AA7075-T6. Spektri so normalizirani glede na energijo vezave ogljika pri 285 eV, vendar niso normalizirani glede na intenziteto.

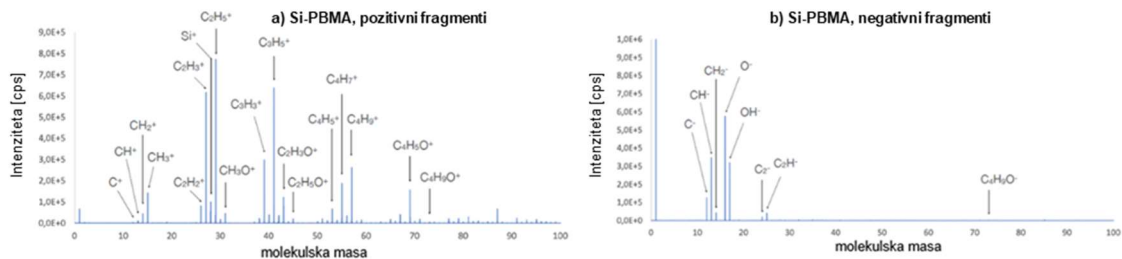
Sestava prevlek Si-P x MA, izračunana na podlagi intenzitete (cps) vrhov C 1s, Si 2p in O 1s, je predstavljena v tabeli 3.8. Prevleke so sestavljene predvsem iz organskega deleža, saj vsebnost ogljika presega 50 at. % za vse tri prevleke; in sicer se povečuje od Si-PMMA do Si-PBMA. Hkrati se vsebnost Si zmanjša z 11 at. % na 3 at. %. Vsebnost kisika sledi enakemu trendu kot silicij. To nakazuje, da se z naraščajočo dolžino akrilatnega monomera organski delež poveča in anorganski delež zmanjša.

Tabela 3.8: Površinska sestava Si-P x MA prevlek, podanih v atomskih %.

Prevleka	C			Skupno C	O	Si
	C-C/C-H	C-O	C-F			
Si-PMMA	44,7	6,2	/	50,9	38,0	11,1
Si-PEMA	60,3	5,9	/	66,2	28,4	5,4
Si-PBMA	64,8	8,6	/	73,4	23,5	3,1

3.3.4.2 Kemijska sestava površine prevleke s ToF-SIMS

XPS tehnika lahko ponudi le omejene informacije o kemijski sestavi organskih zvrsti. Nasprotno pa je ToF-SIMS še posebej primerna tehnika za preučevanje tovrstnih prevlek in omogoča visoko občutljivost in masno ločljivost organskih fragmentov [216], [217]. Površinska analiza ToF-SIMS z izbranimi fragmenti, posnetimi za siloksan-PMMA, -PEMA in -PBMA, je predstavljena na **sliki 3.39** in **3.40**.



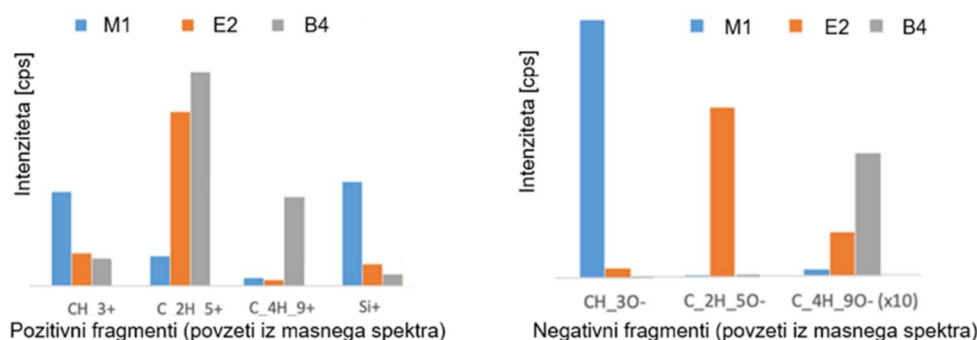
Slika 3.39: ToF-SIMS masni spektri za izbrane a) pozitivne in b) negativne fragmente, posneti na površini Si-PBMA.

Značilni izbrani pozitivni in negativni fragmenti so predstavljeni na primeru Si-PBMA prevleke (**slika 3.39**). Med pozitivnimi fragmenti na Si-PBMA je veliko fragmentov povezanih z alkilno verigo, kot so C⁺, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, C₂H₂⁺ itd., med katerimi je za Si-PBMA najbolj intenziven C₂H₅⁺. Med različnimi negativnimi fragmenti (C⁻, CH⁻, CH₂⁻, O⁻ itd.) so bili zaznani predvsem fragmenti, vezani na kisik. Čeprav vrhovi pri negativni polariteti niso intenzivni, so tudi značilni za prevleke. Pri Si-PBMA je bil zaznan C₄H₉O⁻, vendar z nizko intenziteto (**slika 3.39**).

Primerjava najbolj intenzivnih pozitivnih in negativnih fragmentov za različne Si-P x MA je prikazana na **sliki 3.40**. Primerjani so bili naslednji značilni pozitivni fragmenti: CH₃⁺, C₂H₅⁺ in C₄H₉⁺, ki so povezani z metilno, etilno in butilno verigo. Metilni (CH₃⁺) vrh pri nizki masi (m/z) 15,02 je zelo izrazit v prevleki siloksan-PMMA in je povezan s fragmenti, ki izvirajo iz metilne skupine v MMA in MAPTMS ter metoksi skupine na MAPTMS. Iste fragmente lahko najdemo tudi v Si-PEMA in -PBMA, vendar z manjšo intenzivnostjo, kar je posledica možne fragmentacije daljših verig (metil in metoksi oziroma butil in butoksi) med interakcijo primarnih ionov s površino. Vrh pri m/z 29,04 je povezan s fragmenti C₂H₅⁺, ki izvirajo iz etilne skupine in etoksi skupin v EMA (**slika 3.39**). Intenzivnost etilnih fragmentov je visoka za Si-PEMA, vendar je še večja pri Si-PBMA (40). To je ponovno posledica verjetne fragmentacije butilnih in butoksi skupin med interakcijo primarnih ionov s površino Si-PBMA, pri čemer je fragmentacija še bolj izrazita pri daljših verigah, kot so butilne ali butoksi. Vrh pri m/z 57,02 je povezan s fragmenti C₄H₉⁺, ki izvirajo iz butilnih in butoksi skupin v BMA (**slika 3.39**). Intenzivnost butilnega C₄H₉⁺ fragmenta je največja za Si-PBMA (**slika 3.40**). Poleg tega so na **sliki 3.40** prikazani fragmenti Si⁺, povezani s silicijem, ki je prisoten v prevleki. Intenzivnost vrha Si⁺ pri m/z 27,98 se zmanjšuje od Si-PMMA do Si-PBMA, kar je povezano z verjetnostjo, da so atomi Si manj prisotni na površini glede na večjo gostoto organskega dela daljših verig; poleg tega pa se vsebnost anorganskih snovi v prevleki zmanjša pri daljših akrilnih verigah, kot je to že zaznano z XPS (**tabela 3.8**). Glede na nanometrsko globino analize tako XPS kot ToF-SIMS tehniki analizirata predvsem vrhnjo plast prevleke.

Slika 3.40 prikazuje izbrane negativne fragmente za vse tri prevleke. Med negativnimi fragmenti so bili izbrani tisti, ki so vezani na kisik v metoksi, etoksi in butoksi skupinah, kot so CH₃O⁻, C₂H₅O⁻ in C₄H₉O⁻. Vrh pri m/z 31,02 (CH₃O⁻) iz metoksi dela na siloksanu-PMMA je zelo intenziven v primerjavi z ostalimi tremi prevlekami, saj le Si-PMMA vsebuje

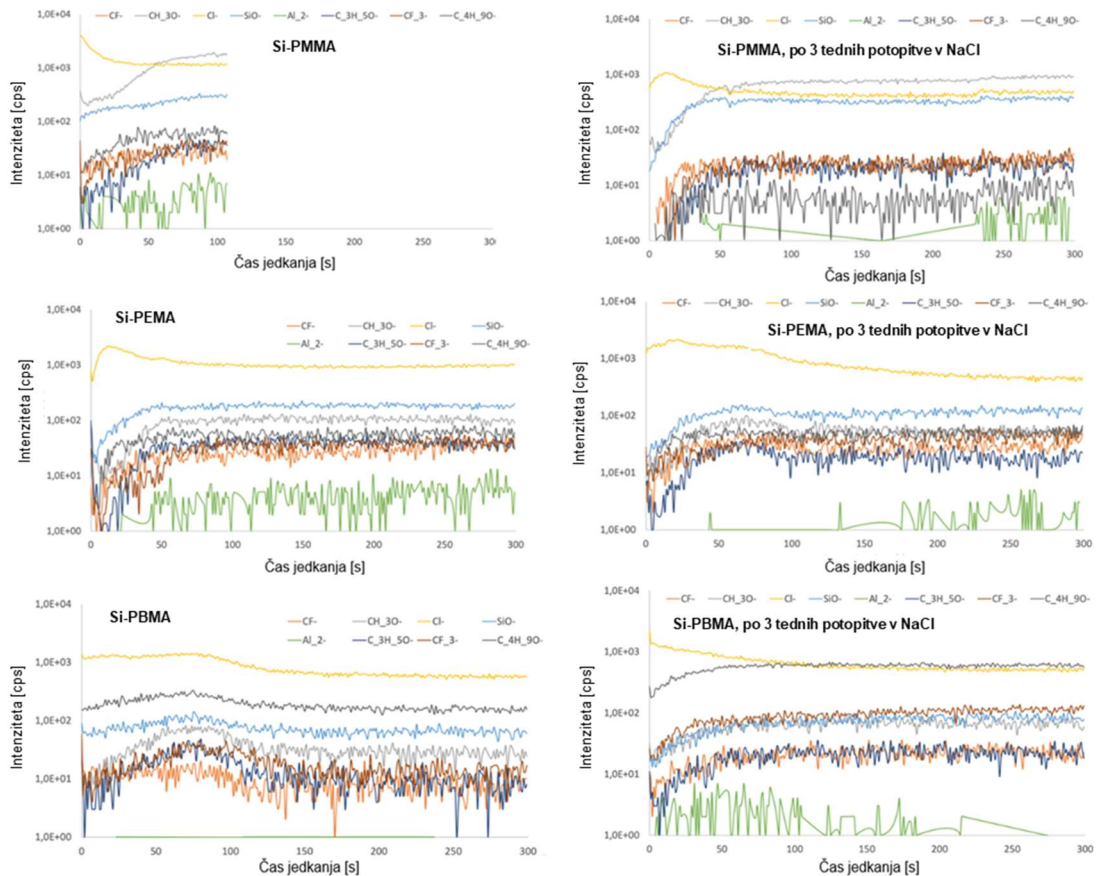
te fragmente. Podobno imajo fragmenti $C_2H_5O^-$ pri m/z 45,04 najmočnejšo intenzivnost za siloksan-PEMA, saj je edina etoksi skupina na estrskem delu metakrilata. Podobno je fragment $C_4H_9O^-$ pri m/z 73,06 del butoksi skupine na siloksanu-PBMA.



Slika 3.40: Primerjava intenzivnosti značilnih fragmentov, posnetih s ToF-SIMS, na površini prevlek Si-PMMA, Si-PEMA in Si-PBMA.

ToF-SIMS globinski profili pripravljenih prevlek z ustreznimi negativnimi fragmenti so predstavljeni na **sliki 3.41** za Si-PBMA, Si-PMMA in Si-PEMA. Uporabljena je negativna polarizacija, ker imajo vrste Cl^- pri tej polarizaciji bistveno večji ionizacijski donos. Predstavljeni so naslednji fragmenti: CH_3O^- , $C_2H_5O^-$, $C_4H_9O^-$, SiO^- , Cl^- in Al_2^- . Metoksi, etoksi in butoksi fragmenti so značilni za alkilne verige različnih dolžin. SiO^- fragmenti so prisotni v sami prevleki in se začnejo pojavljati, ko se začne jedkanje v površino. Ti fragmenti so povezani s siloksanomsko polikondenzirano mrežo hidroliziranih TEOS in MAPTMS. Globinski profili za vse prevleke potrjujejo, da je podpovršinska regija prevleke, raziskana s ToF-SIMS (in GD-OES, kot je prikazano spodaj), homogena (**slika 3.41**). Fragmenti Al_2^- izvirajo iz podlage iz aluminijeve zlitine; njihova prisotnost je znak, da je bila dosežena meja med prevleko in podlago [218]. Med samo našo analizo pa ni bilo zaznani nobeni fragmenti Al_2^- , kar potrjuje odsotnost aluminija v prevleki.

Za vse tri prevleke so prikazani fragmenti Cl^- . Razlog za predstavitev kloridnih fragmentov temelji na enem od ciljev te raziskave, in sicer za detekcijo možne difuzije kloridnih ionov skozi sol-gel prevleko ob potopitvi v raztopini NaCl z uporabo ToF-SIMS. Rezultati so pokazali, da so bili kloridni fragmenti prisotni že v pripravljene prevleki. Ionizacijski donos za Cl^- pri negativni polarizaciji je zelo visok in posledično so ti fragmenti običajno zaznani na ravni sledov. Njihova meja nasičenosti je glede na uporabljene pogoje okoli 10^5 cps. Intenzivnost zaznanega fragmenta je veliko manjša, kar kaže na to, da je klorid prisoten kot kontaminacija (zaradi kemikalij, uporabljenih za sintezo, najverjetneje dušikove kisline). Pri XPS ni bilo zaznani kloridnih ionov, saj je občutljivost te metode veliko nižja od občutljivosti ToF-SIMS.



Slika 3.41: ToF-SIMS globinski profili za prevleke Si-PMMA, Si-PEMA in Si-PBMA, nanese na aluminijevo zlitino AA7075-T6, pred izpostavo in po 3 tednih izpostavitve v 5 ut. % NaCl.

3.3.4.3 Kemijska sestava prevlek skozi globino z GD-OES

Razelektritvena optična emisijska spektroskopija (GD-OES) je bila uporabljena za globinsko profiliranje. Ta tehnika omogoča postopno odstranjevanje prevleke z razelektrivjo in analizira fragmente z optično emisijsko spektroskopijo. Najprej smo izvedli globinski profil za vzorce pred potopitvijo: spektri za vse tri prevleke so predstavljeni s črnimi krivuljami na **sliki 3.42**. Vse tri prevleke so imele podobne profile glede na intenzivnost elementov, in sicer je prevleka sestavljena iz ogljika, silicija in kisika. Skozi profil prevleke je sestava homogena.

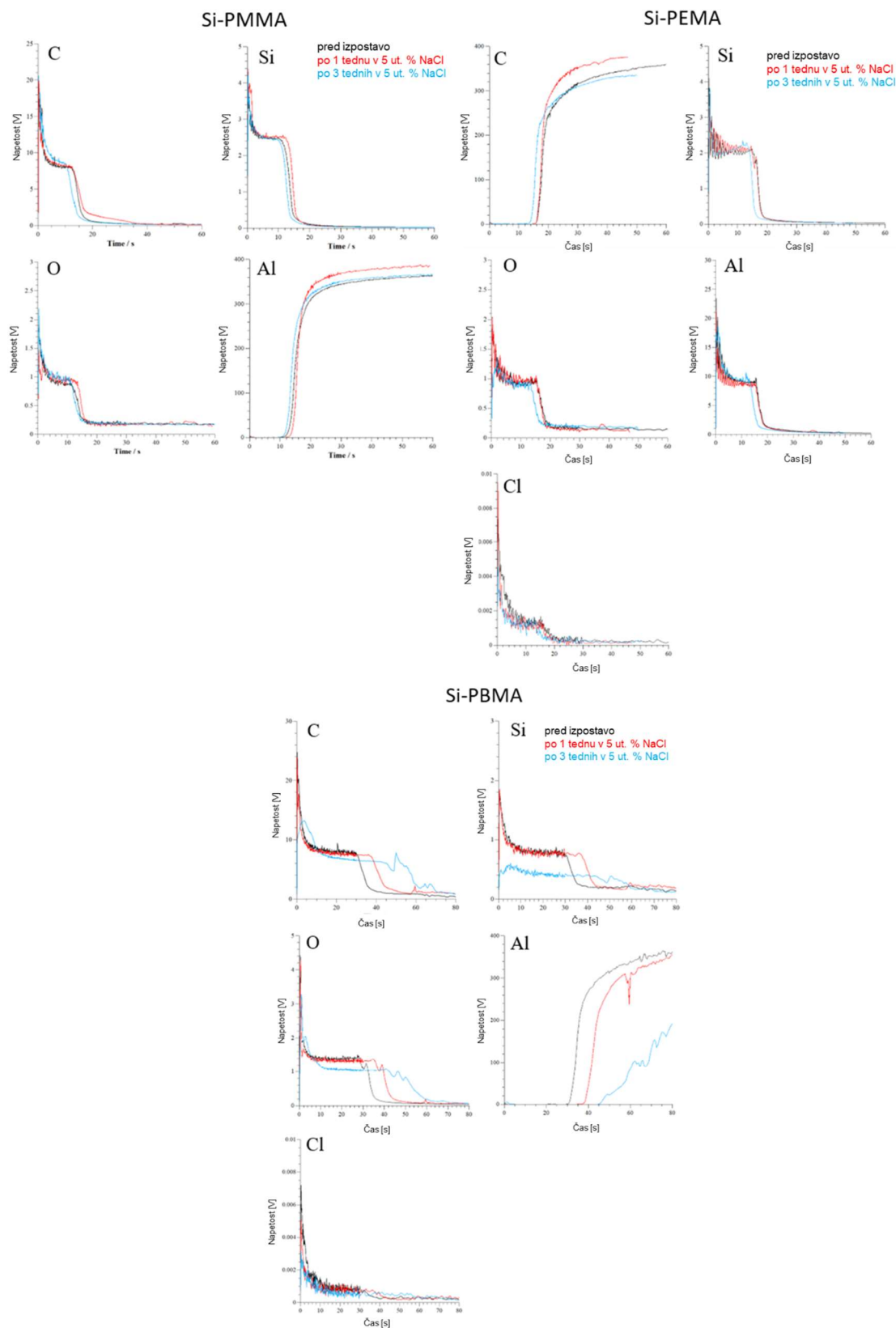
Mejo med prevleko in podlago AA7075-T6 prikazuje močno zmanjšanje signalov ogljika, kisika in silicija ter povečan signal za Al. Podobno kot pri rezultatu za ToF-SIMS (**slika 3.41**) je bil signal klora prav tako zaznan in zelo nizek (**slika 3.42**).

3.3.5 Kemijska karakterizacija Si-PxMA prevlek po izpostavi v NaCl

Globinski profili s ToF-SIMS tehniko po treh tednih potopitve v 5 ut. % NaCl so predstavljeni na desni strani **slike 3.41** za Si-PBMA, Si-PMMA in Si-PEMA. Po potopitvi ni bilo opaznih bistvenih sprememb. Poleg tega se prav tako intenzivnost fragmentov Cl⁻ ni spremenila. Ti profili torej potrjujejo, da prevleke niso bile podvržene degradaciji, tudi v tako agresivnem mediju, kot je 5 ut. % NaCl.

Rezultati ToF-SIMS so bili nadalje potrjeni z rezultati GD-OES. Globinski profili GD-OES, posneti po enem (rdeče krivulje) in treh tednih (modre krivulje) potopitve v 5 ut. % NaCl, so predstavljeni na **sliki 3.42**. V profilih, vključno s Cl⁻, ni bilo mogoče opaziti

bistvene razlike v primerjavi s spektri pred potopitvijo. To pomeni, da ni prišlo do difuzije kloridnih ionov skozi prevleko in posledično do korozije podlage.



Slika 3.42: GD-OES globinski profili prevlek (Si-PMMA, Si-PEMA in Si-PBMA), nanesenih na AA7075-T6, pred potopitvijo in po 1 in 3 tednih izpostave v 5 ut. % NaCl.

3.3.6 Zaključek

Siloksan-poliakrilatne sol-gel prevleke, ki se razlikujejo po dolžini alkilnih verig, vezanih na akrilatno skupino, so bile sintetizirane in nanesene na aluminijevo zlitino 7075-T6.

Površinska in globinska kemijska sestava sta bili raziskani s tehnikami XPS, ToF-SIMS in GD-OES. Prevleke so sestavljene pretežno iz organskega deleža ter anorganskega deleža s siloksanskimi vezmi, ki je pomemben za doseganje dobre oprijemljivosti s podlago. S ToF-SIMS smo identificirali pozitivne in negativne fragmente, značilne za alkilne verige pri akrilatnih derivatih, njihova intenzivnost pa je predvsem odvisna od vrste derivata. Globinski profili z GD-OES so potrdili homogeno sestavo prevlek skozi globino in oster prehod med prevleko in podlago.

Rezultati optotermične spektroskopije z odklonom laserskega žarka so pokazali, da imajo prevleke z alkilnimi verigami med heksilom in dodecilom večjo poroznost v primerjavi s tistimi, ki imajo krajše verige. Prevleki Si-PEMA in Si-PBMA izkazujeta odlično odpornost proti koroziji v 5 ut. % raztopini NaCl do 18 mesecev. Ti rezultati sovpadajo z rezultati, ki so dobljeni na konstrukcijskem jeklu (**poglavji 3.1 in 3.2**), in kažejo, da sinteza in nanos prevleke nista odvisna od podlage.

Naslednji pomemben rezultat se nanaša na termično prevodnost in difuznost obeh prevlek. Odlične termične lastnosti v kombinaciji z dobro protikorozijsko zaščito v raztopini klorida so osnova za različne aplikacije siloksan-poliakrilatnih prevlek.

3.4 Nanos Zr/Cr konverzijske prevleke med siloksan-polibutil metakrilatno prevleko in aluminijevo zlitino 7075-T6 za izboljšanje protikorozijske zaščite ter oprijemljivosti

Si-*P*xMA sol-gel prevleke zagotavljajo učinkovito protikorozijsko zaščito [93], [219]. V praksi pa je na kovino nanosenih več prevlek, ki se razlikujejo v debelini in funkciji (**slika 1.5**). Sol-gel prevleka lahko v tem primeru deluje kot temeljna prevleka ali pa tudi kot zaključna prevleka [219]. Lastnosti sol-gel prevlek, kot so obstojnost proti delaminaciji ter dobra oprijemljivost, so pomembni dejavniki za zagotavljanje učinkovite protikorozijske zaščite.

Predvidevali smo, da bi lahko dodatno izboljšanje dosegli z nanosom konverzijske prevleke (CC) kot vmesne plasti med podlago in sol-gel prevleko [72]–[74]. Namen tovrstne prevleke je dodatno izboljšanje protikorozijske zaščite ali oprijemljivosti organske prevleke ali, v idealnem primeru, oboje [220].

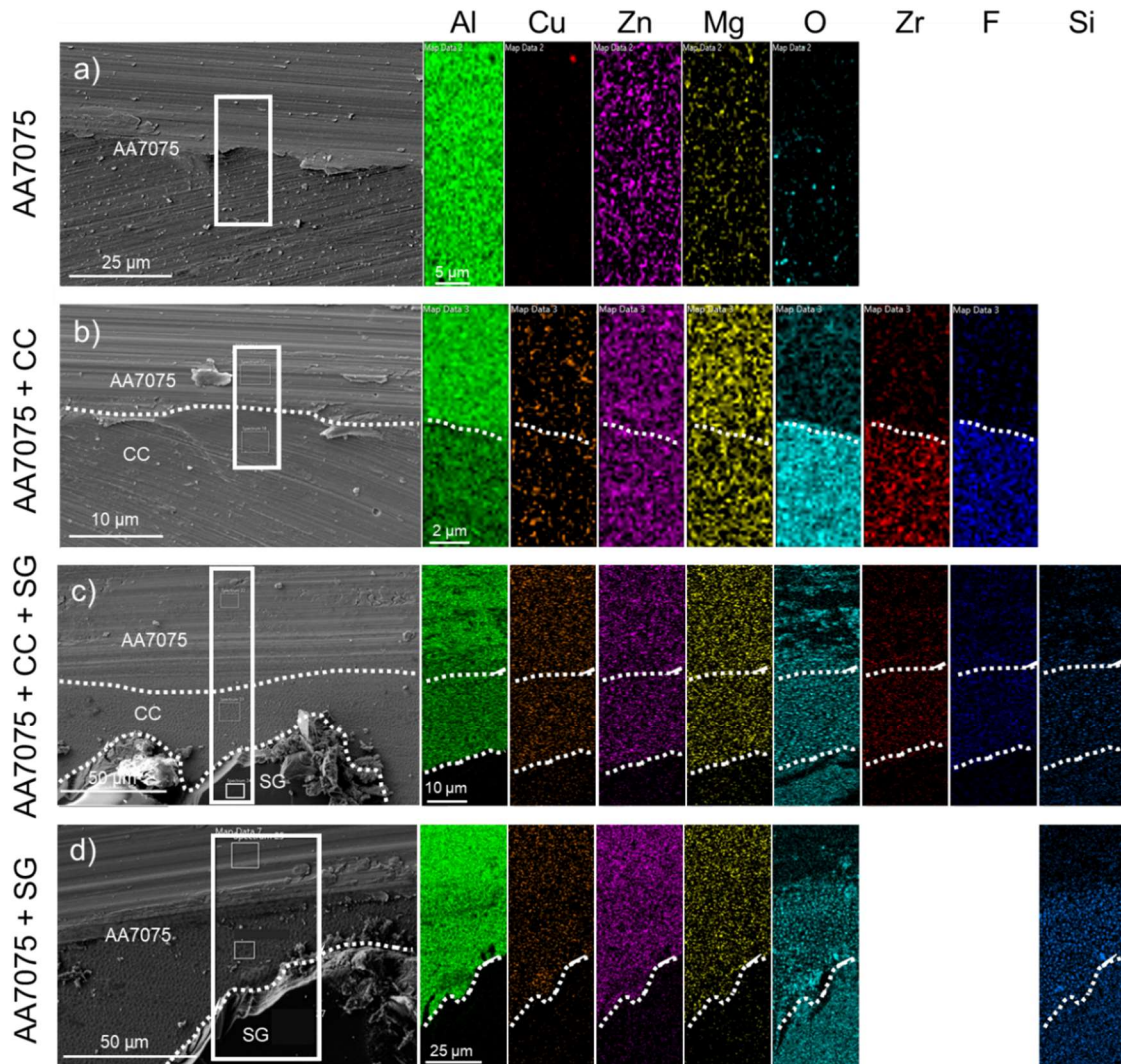
V tem poglavju je predstavljen sistem sol-gel siloksan-PBMA in konverzijske prevleke na osnovi cirkonija in kroma(III) (MAVOMcoat 1300) na AA7075. Glede na znano literaturo takšna kombinacija prevlek še ni bila uporabljena (konverzijska prevleka in hibridni sol-gel na osnovi akrilata). Za analizo konverzijske prevleke na površini aluminijeve zlitine sta bili uporabljeni tehniki SEM-EDS in XPS. Vpliv konverzijske prevleke na oprijemljivost in protikorozijsko zaščito je bil testiran med štiri-tedensko izpostavljenostjo v slani komori in enotedenskim testom z EIS v 3,5 ut. % NaCl.

3.4.1 Površinska analiza vzorcev

SEM slike in EDS analiza površine AA7075 ter površine AA7075, zaščitene s konverzijsko prevleko MAVOMcoat 1300 na osnovi soli trivalentnega kroma in H_2ZrF_6 , siloksan-PBMA sol-gela ter kombinacija obeh prevlek so prikazane na **sliki 3.43**. SEM slike in EDS analize vseh 4 vzorcev so bile posnete na območju raze (analiza površine vzorca in ne preseka). Namen razenja prevleke je analiziranje prevleke znotraj raze in tako potrditev prisotnosti konverzijske prevleke. **Slika 3.43a** prikazuje aluminijevo zlitino 7075, katere kemijska sestava je prikazana v **tabeli 2.2**. Poleg aluminija, ki predstavlja skoraj 90 % celotne sestave zlitine, sta naslednja najbolj zastopana elementa v zlitini cink (Zn) in magnezij (Mg).

Slika 3.43b prikazuje konverzijsko prevleko na površini AA7075, ki je vidna v spodnji polovici slike. Prav tako je konverzijska prevleka vidna na **sliki 3.43c**, kjer so bili zaznani enaki elementi. Zaradi nanosa konverzijske prevleke MAVOMcoat 1300 na osnovi Cr(III) in Zr(IV), ki vsebuje H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 in $Cr(NO_3)_3 \times 9H_2O$ kot glavne komponente, se je intenziteta signala aluminija zmanjšala, medtem ko zaznamo signal Zr. Krom ni bil zaznan, ker je bila EDS analiza izvedena pri nizki napetosti, pri čemer se njegova L linija prekriva s K linijo kisika. Fluor v prevleki (**slika 3.43**) izhaja iz MAVOMcoat 1300.

Sliki 3.43c in **d** podajata analizo siloksan-PBMA sol-gel prevleke ob razi. Na področju hibridne prevleke ne detektiramo kovinskih elementov iz podlage (Al, Cu, Zn, Mg, Zn), saj je debelina sol-gel prevleke večja od globine, ki jo zajema EDS analiza. Kisik poleg silicija in ogljika tudi tvori siloksan-PBMA prevleko (**slika 3.43**).

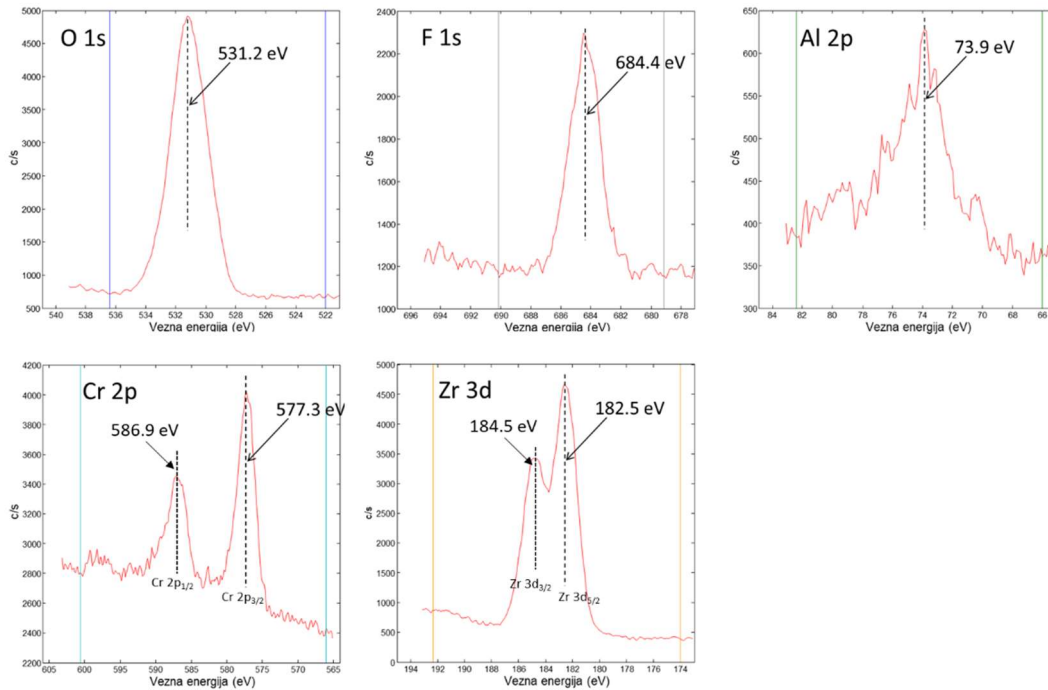


Slika 3.43: SEM slike in EDS analize a) površine AA7075 in prevlek na AA7075, b) CC (MAVOMcoat 1300 konverzijska prevleka na osnovi Cr in Zr), c) CC + SG (siloksan-PBMA) in d) SG. Območje, kjer je bila posneta analiza površine z EDS, je označeno s pravokotniki. Črtkasta črta označuje mejo med prevlekami.

3.4.2 Kemijska sestava površine konverzijske prevleke z XPS

XPS spektri so bili posneti na površini konverzijske prevleke z namenom pridobitve dodatnih informacij o njeni kemijski sestavi in predvsem dokazu o prisotnosti kroma, ki ga nismo mogli detektirati s SEM-EDS. Elementna sestava prevleke, razbrane iz spektrov XPS, je predstavljena v **tabeli 3.9**. Prevleka vsebuje ogljik, kisik, fluor, aluminij, krom in cirkonij. Kisik je najbolj zastopan element, sledi mu ogljik, ki je vedno prisoten pri XPS analizi, in nato v podobnih deležih še fluor, aluminij, krom in cirkonij. Relativno visoka koncentracija kisika na površini je posledica tvorbe oksidov s Cr, Zr in tudi Al. Aluminij izvira iz podlage (AA7075), saj je debelina konverzijske prevleke zelo tanka. XPS spektri O 1s, F 1s, Al 2p, Cr 2p in Zr 3d so z visoko energijsko ločljivostjo predstavljeni na **sliki 3.44**. Spekter za Cr 2p vsebuje dva vrhova, in sicer Cr 2p_{3/2} in 2p_{1/2} s središčema vrha pri 577,3 in 586,9 eV. Položaj teh dveh vrhov potrjuje prisotnost Cr(III)oksida, in sicer Cr₂O₃ [221]. Spekter za Zr 3d prav tako vsebuje dva vrhova, in sicer Zr 3d_{5/2} in 3d_{3/2} s središčema vrha pri 182,5 in 184,5 eV, kar nakazuje na prisotnost ZrO₂ v prevleki [221]. Glede na

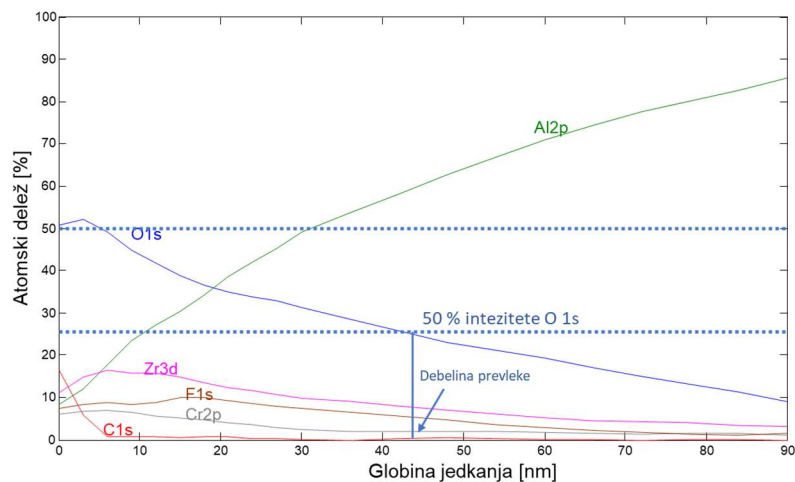
prisotnost fluora v spektru predpostavimo, da so v prevleki poleg Cr_2O_3 in ZrO_2 prisotne tudi druge oblike spojin, in sicer AlO_xF , ZrF_4 , ZrF_xO_y in CrF_3 [82], [222]. Debelina prevleke je ocenjena na približno 43 nm, kar nakazuje polovico intenzitete vrha 1s O (slika 3.45). Debelina je bila izračunana glede na hitrost jedkanja referenčnega vzorca.



Slika 3.44: XPS O 1s, F 1s, Al 2p, Cr 2p in Zr 3d spektri, posneti za prevleko MAVOMcoat 1300, naneseo na AA7075-T6.

Tabela 3.9: Sestava konverzijske prevleke, podana v atomskih %, izračunana na podlagi XPS analize površine.

Prevleka	C	O	F	Al	Cr	Zr
Konverzijska prevleka	22,0	49,7	6,9	7,0	5,2	9,3



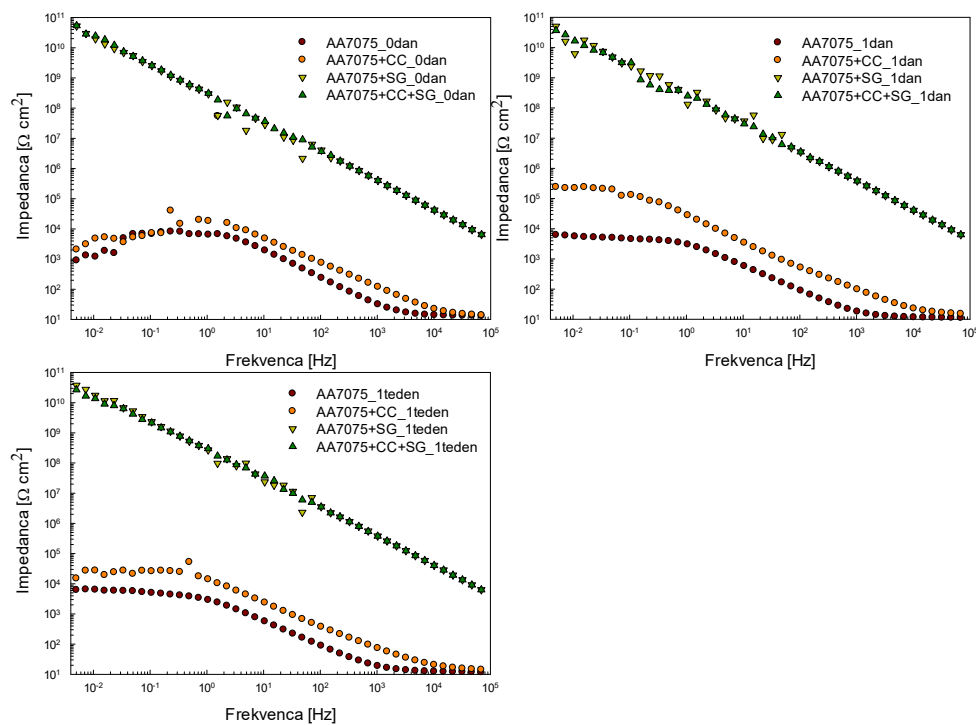
Slika 3.45: Globinski XPS profil MAVOMcoat 1300 prevleke na AA7075.

3.4.3 Elektrokemijske meritve

Elektrokemijski impedančni spektri so bili merjeni med potopitvijo vzorcev zlitine AA7075 ter zlitine, prekrite s konverzijsko prevleko, siloksan-PBMA prevleko ter kombinacijo obeh. Čas potopitve v 3,5 ut. % NaCl je bil do enega tedna. Rezultati EIS v obliki Bodejevih diagramov velikosti impedance $|Z|$ v odvisnosti od frekvence f (slika 3.46) so predstavljeni v frekvenčnem območju od 10^5 do $5 \cdot 10^{-3}$ Hz. Bodejevi diagrami prikazujejo rezultate takoj po izpostavljenosti, po 1 dnevu in po 1 tednu.

Rezultati za neprekruto zlitino kažejo nizko korozijsko odpornost, saj je impedanca pri 5 mHz približno $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ takoj po potopitvi. Ta vrednost nato naraste po 1 dnevu na $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, kar je posledica pasivacije aluminija oziroma tvorbe aluminijevega oksida. Nespremenjena vrednost impedance ostane tudi po enem tednu potopitve. Podobno obnašanje je opaziti tudi za aluminijevo zlitino, prekrto s konverzijsko prevleko MAVOM 1300 (AA7075+CC). Impedanca pri 5 mHz pokaže enako vrednost kot za neprekruto zlitino, pri čemer se vrednost po enem dnevu poveča na dosti višje vrednosti, in sicer na $200 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, kar je posledica prisotnosti prevleke, ki vsebuje Zr- in Cr-oksidi in dodatno ščiti površino. Po enem tednu se impedanca ponovno zmanjša na vrednost, ki je le nekoliko večja od tiste za zlitino.

Vzporedno s konverzijsko prevleko sta bila testirana tudi vzorca s sol-gel prevleko ter prevleko v kombinaciji s konverzijsko prevleko. Vrednosti impedance sta za obe prevleki skozi celoten čas potopitve ostali nespremenjeni v območju reda velikost $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$.

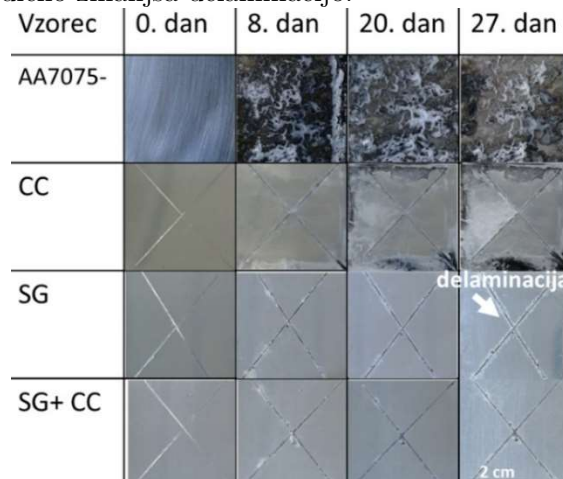


Slika 3.46: Bodejevi diagrami impedance, merjeni za vzorce AA7075, prekrte s konverzijsko prevleko MAVOMcoat 1300 (CC), siloksan-PBMA (SG) ter kombinacijo obeh (CC+SG) do 1 tedna potopitve v 3,5 ut. % NaCl. Meritve za neprekrut vzorec so podane za primerjavo.

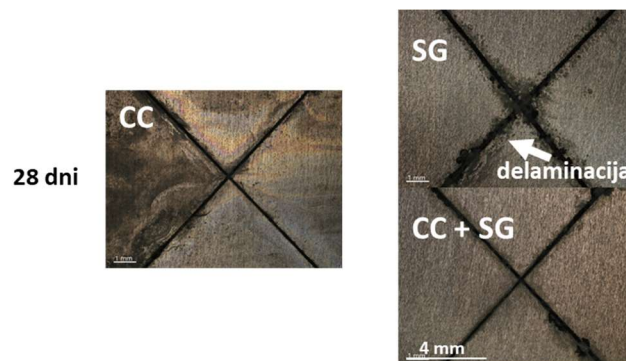
3.4.4 Testiranje v slani komori

Slike neprekritih in prekritih vzorcev na AA7075, ki smo jih razili z diamantnim rezilom, so po 27 dnevih v slani komori prikazane na **sliki 3.47**. Neprekrit AA7075 je korodiral po enem dnevu. Nasprotno pa so tako sol-gel prevleka kot konverzijska prevleka ter njuna kombinacija zagotavljale dolgotrajno zaščito na nevrezani površini. Konverzijska prevleka je tako ostala v večini nedotaknjena skoraj celoten čas preizkusa v slani komori, vendar je na nekaterih mestih prišlo do korozije, kar nakazuje, da CC prevleka ne zagotavlja dolgotrajno učinkovite zaščite.

Glavni namen študije, in sicer hipoteza, da konverzijska zaščita poleg korozijske zaščite zagotavlja boljšo oprijemljivost in posledično preprečuje delaminacijo, je bila preverjena s sekundarnim nanosom, in sicer sol-gel prevleko (siloksan-PBMA). Sol-gel prevleka je bila nanesena v različnih kombinacijah, in sicer na aluminijevo podlago, ter na vzorec, ki je že imel CC. Rezultati, prikazani na **sliki 3.47**, so po 20 dnevih pokazali, da pri AA7075+SG prihaja do delaminacije prevleke (**slika 3.48**), medtem ko je bila na vzorcu, ki je vseboval tudi CC (AA7075+CC+SG), korozija prisotna samo v razi. Večja razlika se je pokazala teden kasneje, ko je bila delaminacija izrazitejša. V tem času so bili vzorci tudi slikani s konfokalnim mikroskopom (**slika 3.48**), kjer je bolj vidno širjenje korozije pod prevleko oziroma delaminacija. Omenjeni rezultati dokazujejo, da nanos konverzijske prevleke med podlago in sol-gel prevleko zagotavlja poleg izboljšane barierne zaščite tudi izboljšano oprijemljivost in posledično zmanjša delaminacijo.



Slika 3.47: Slike neprekrute zlitine AA7075 in prekrute s konverzijsko prevleko, siloksan-PBMA sol-gelom in kombinacijo obeh po 0, 8, 11, 20 in 27 dneh izpostavljenosti preizkusu v slani komori.



Slika 3.48: Vzorci AA7075, prekriti s konverzijsko prevleko (CC), siloksan-PBMA (SG) in kombinacijo obeh po izpostavi 28 dni v slani komori. Vzorce smo razili z diamantnim rezilom, da smo spremljali učinek delaminacije.

3.4.5 Zaključek

Pripravljene so bile tri kombinacije prevlek, in sicer konverzijska prevleka na osnovi Zr/Cr, siloksan-PBMA ter kombinacija obeh prevlek. Prisotnost konverzijske prevleke je bila potrjena z XPS in EIS. Za spremljanje lastnosti delaminacije so bili vzorci razeni z diamantnim rezilom. Rezultati v slani komori so pokazali, da se pri sol-gel prevleki po 20 dnevih izpostavitve začne pojavljati delaminacija. Kombinacija obeh prevlek pa je pokazala boljše protikorozijske lastnosti, saj so na vzorcu po štirih tednih vidne manjše spremembe. Na ta način je bila potrjena hipoteza, da konverzijska prevleka poleg protikorozijske zaščite izboljša tudi oprijemljivost s sol-gel prevleko, kar preprečuje širjenje korozije.

3.5 Terensko testiranje in ekotoksičnost siloksanskih poliakrilatnih prevlek na konstrukcijskem jeklu S355 v celinski in morski vodi

Obstaja več strategij za preprečevanje nastajanja biološkega obraščanja na površini ladij in drugi morski infrastrukturi: prevleke na osnovi sproščanja biocidov in prevleke brez biocidov. Glede na toksičnost biocidov (npr. baker [38]) obstaja vse večja potreba po uvedbi okolju prijaznejših barv, ki bi lahko dosegle učinkovitost barv, ki vsebujejo biocide. Takšne prevleke morajo biti netoksične in ne smejo vsebovati težkih kovin. V tem poglavju je prikaz testiranja 6 hibridnih sol-gel prevlek, v laboratoriju in v realnem okolju morskih in celinskih voda. V literaturi nismo zasledili podatkov o testiranju prevlek na osnovi akrilata v realnem okolju glede korozijske obstojnosti oziroma obraščanja (**tabela 1.5**) oziroma tudi nobene študije, ki bi spremljala morebitno izluževanje toksičnih snovi in posledično njihovo ekotoksičnost.

3.5.1 Testiranje v realnem okolju

3.5.1.1 Potopitev vzorcev v morju

Sposobnost zaščite prevlek M1-D12 z različnimi dolžinami alkilne verige proti obraščanju je bila spremljana med štirimesečno potopitvijo v morju. **Slika 3.49** prikazuje slike prekritih vzorcev jekla in jekla, prekrita s prevleko Silic One (komercialna prevleka), v različnih fazah potopitve v Jadransko morje.

Že v prvih dneh potopitve je neprekrto jeklo začelo korodirati in se je na njem tvorila rja ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ in $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) na skoraj celotni izpostavljeni površini. Po štirih dneh na prevlekah ni bilo videti vidnih znakov korozije ali obraščanja. Po pol meseca pa so prevleke s krajšimi alkilnimi verigami (M1-H6) pokazale prve manjše znake obraščanja (**slika 3.49**). Povprečna količina obraščanja je prikazana v **tabeli 3.10**. Skupna površina, prekrita s kakršno koli obraščenostjo, je bila za vse prevleke v povprečju 2 %. Največje število mikroorganizmov je bilo vidno na prevleki M1. Prevleki E2 in H6 sta pokazali manjše območje obraščanja in tudi manj korozijskih produktov. Na prevleki B4 po dveh tednih potopitve še ni bilo nobenih izrazitih znakov obraščanja. Podobno se je izkazalo tudi pri prevlekah z daljšimi alkilnimi skupinami (O8 in D12), kjer je prišlo do korozije površine kovine zaradi slabe korozijske zaščite. Površina neprekrtega jekla je popolnoma korodirala

po pol meseca potopitve (**slika 3.49**). Komercialna prevleka (Silic One) ni pokazala sledi obraščanja.

Po dveh mesecih potopitve v morsko vodo so bili pri prevlekah s kratkimi alkilnimi verigami (M1, E2, B4) opaženi izrazitejši znaki obraščanja. Obraščanje je posledica mahovnjakov, velikimi nekaj mm, kot sta *Bryozoa* in *Polychaeta*, prikazani na **sliki 2.7**. Med prvim tripletom prevlek je imel M1 najvišji odstotek pokritosti obraščanja 12 %, sledila sta mu E2 z 9 % in B4 z najmanjšo pokritostjo 4 % (**tabela 3.10**). Ta rezultat lahko pomeni, da lahko nekoliko nižja omočljivost zmanjša oprijemljivost biološkega obraščanja. Prevleka s heksilno verigo je pokazala podobno obnašanje kot prevleke z daljšimi alkilnimi verigami, ki so po enem mesecu začele kazati prve znake korozije in delaminacije. Po dveh mesecih je bila obraščenost za prevleki M1 in H6 podobna, medtem ko sta prevleki O8 in D12 popolnoma razpadli. Komercialna kontrola Silic One je bila v tem času le rahlo prekrita s tankim transparentnim obraščanjem, medtem ko je nezaščiten jeklo popolnoma korodiralo in se je na njegovi površini začelo biološko obraščanje.

Po treh mesecih je prišlo do največjih sprememb (**slika 3.49**), kar sovpada z junijskim dvigom temperature morja (**slika 2.6**), ki je spodbudil razvoj morskih mikroorganizmov. *Bryozoa* so pokrivali prevleko M1 do 25 % površine in več kot 50 % površine na E2 in B4. Glavni razlog v primerjavi z drugim mesecem je bil ta, da *Bryozoa* niso enakomerno pokrili nosilca vzorcev. Količina *Bryozoa* (**slika 2.7**) se je namreč povečevala z globino potopitve od približno 20 % na vrhu okvirja do 90 % pokritosti le pol metra nižje na mestu, kjer so bile izpostavljene prevleke B4 (**slika 3.49**). Podobno kot pri M1 se je tudi pri prevlekah H6 v primerjavi s prejšnjim mesecem podvojila pokritost obraščanja z nekoliko bolj razširjeno korozijo in z nekoliko večjim obraščanjem (20 %) na nekorodiranih mestih. Prva triada (M1, E2, B4) prevlek je pokazala le nekaj znakov *Polychaeta* v beli barvi, medtem ko sta vzorca O8 in D12 popolnoma razpadla. Površini vzorca sta bili prekriti z *Bryozoa* (rožnata barva) in z nekaj *Polychaeta* (**slika 2.7**). Na komercialni prevleki so se pojavile le manjše spremembe.

Po štirih mesecih potopitve so bile prevleke (M1, E2, B4) skoraj popolnoma prekrите z *Bryozoa* in zato je bil eksperiment končan. Komercialna prevleka je ostala skoraj nespremenjena brez vidne korozije kovinske podlage in biološkega obraščanja, medtem ko je bila neprekrита podlaga jekla v celoti korodirana in prekrita z biološkim obraščanjem (**slika 3.49**). Na podlagi vizualnega pregleda je bilo težko oceniti, katera prevleka iz prve triade je pokazala boljše korozijsko učinkovitost in zaščito proti obraščanju. Trdimo, da so se prevleke M1 – B4 izkazale boljše kot prevleke H6 – D12, vendar vseeno slabše od komercialne barve Silic One glede na pokritost bioloških obraščanj (**slika 3.49**).

Po koncu testa so bili vzorci očiščeni v ultrazvočni kopeli z namenom odstranitve pritrjenih mikroorganizmov. To je omogočilo opazovanje znakov biokorozije in približno oceno oprijemljivosti mikroorganizmov. Izkazalo se je, da so se po minuti ultrazvočnega čiščenja vsi pritrjeni mikroorganizmi, vključno na korodiranih območjih, zlahka odstranili s površine (**slika 3.49**).

Enostavno odstranjevanje obraščanja za prevleke M1, E2 in B4 ponuja obetavne rezultate, ki nakazujejo, da bi se lahko biološko obraščanje odstranilo že z gibanjem ladje. Podobne rezultate lahko zasledimo pri komercialnih barvah [223]. Po odstranitvi obraščenosti z ultrazvočnim čiščenjem so vzorci M1, E2 in B4 razkrili sijočo površino kovine na nekorodiranih območjih, ki je primerljiva videzu pred preizkusom potopitve. To je eden od dokazov, da je kljub rasti mikroorganizmov prevleka na teh mestih učinkovito ščitila površino pred korozijo. Rjavi korodirani predeli na prevleki M1 so v prid študiji opravljeni v laboratoriju [25] in v slani komori (**slika 3.21**). Območja korozije, ki so nastala na prevlekah E2 in B4, so se razširila predvsem z robov vzorca, kar je posledica manj enakomerne zaščite vzorcev in kasnejše delaminacije.

Na podlagi rezultatov predvidevamo, da bo mehanizem proti obraščanju za pripravljene sol-gel prevleke (zlasti E2 in B4) temeljil na nebiocidnem principu z enostavnim odstranjevanjem biološkega obrasta.

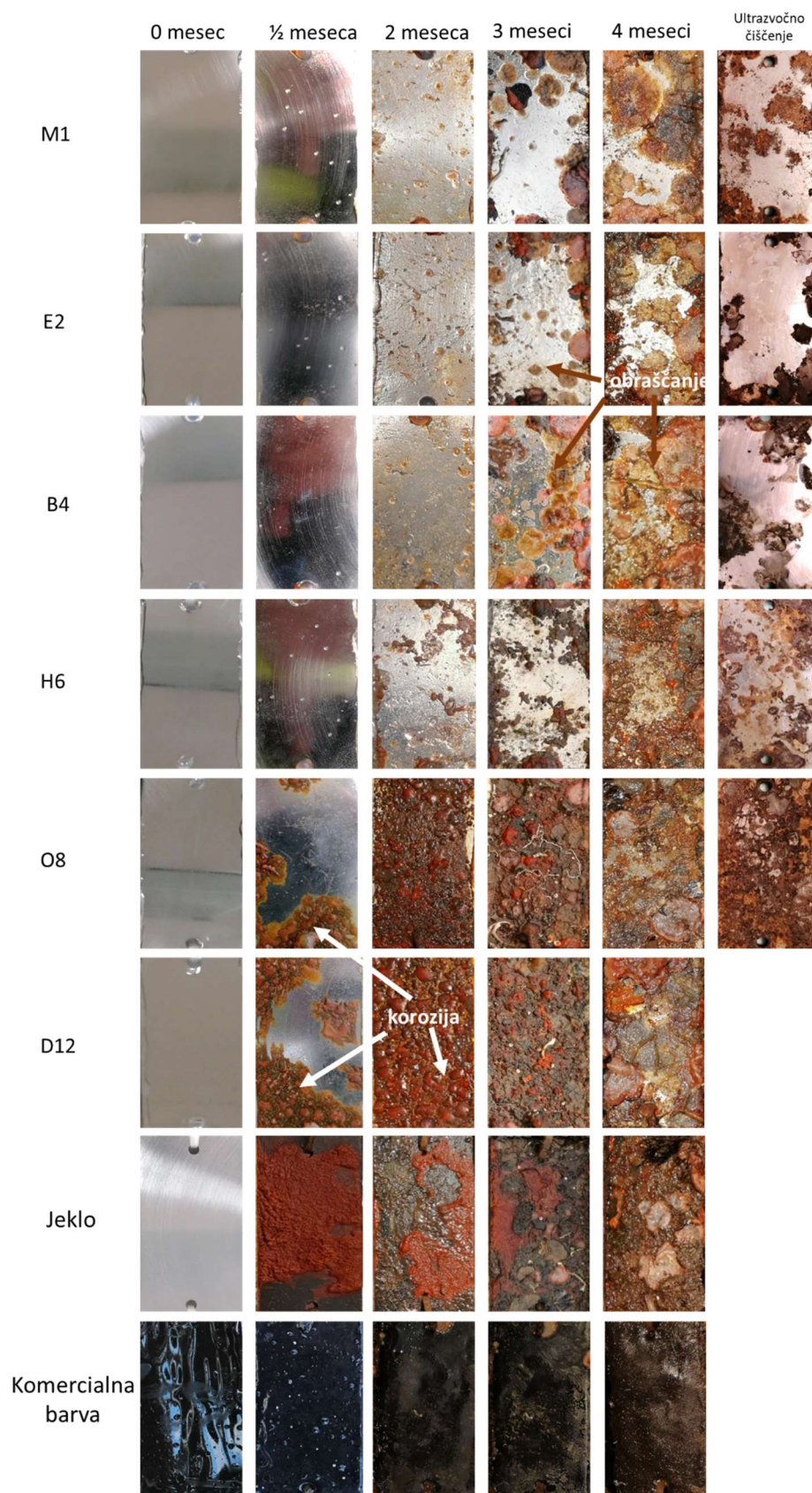
Tabela 3.10: Povprečna obraščenost v odstotkih neprekritega jekla in prekritega s hibridno sol-gel prevleko po potopitvi v Jadranskem morju. Povprečna obraščenost je bila določena v skladu s standardom ASTM D6990-05 [224].

	[%]				
	4 dni	½ meseca	2 meseca	3 meseci	4 meseci
Jeklo	0	0	10	43	84
M1	0	2	12	25	77
E2	0	1	9	55	91
B4	0	1	4	67	93
H6*	0	3	11	20	85
O8**	0	2	/	/	/
D12**	0	1	/	/	/
K.P.***	0	0	0	3	15

*Količina obraščenosti na prevleki H6 je bila izračunana na nekorodiranem območju

**Vzorca O8 in D12 sta popolnoma korodirala po 2 mesecih potopitve

***Komericalna prevleka: Silic One



Slika 3.49: Reprezentativne slike vzorcev pred in po potopitvi v Jadranskem morju za označena obdobja. Velikost vzorca 4,0 cm × 8,0 cm.

3.5.1.2 Potopitev v reki Ižica

Lastnost hibridnih sol-gel prevlek proti obraščanju je bila dodatno testirana v celinski (sladkovodni) vodi, in sicer v reki Ižici. Sladkovodne vode so korozijsko manj agresivne v primerjavi s slano, toplejšo morskovo vodo, polno morskih organizmov.

Slika 3.50 prikazuje slike vzorcev pred potopitvijo in po različnih obdobjih potopitve (en, dva in pet mesecev). V primerjavi s potopitvijo v morju (**slika 3.49**) vzorec jekla ni bistveno spremenil barve zaradi korozije. Površina neprekritega jekla se je spremenila iz bleščeče v mat sivo barvo in ostala nespremenjena do konca testa. Poleg tega ni bilo opaziti nobenih znakov obraščanja. Podobni rezultati so bili opaženi pri vzorcih, zaščiteneh z E2, B4 in H6. Vse tri prevleke so namreč ostale navidezno nespremenjene. Rjava barva površine prevlek (**slika 3.50**) je posledica kalne vode ob močnejših padavinah. M1, O8 in D12 vzorci so po dveh mesecih pokazali manjše znake korozije, ki se je v naslednjih treh mesecih počasi širila po površini. Prav tako tudi zadnji trije vzorci niso pokazali znakov obraščanja.

3.5.2 Ekotoksikološki test

Vzorci tekočine, ki so bili zbrani med 4-tedenskim pospešenim testom izluževanja prevlek M1, E2 in B4 (**poglavje 2.5.2**), so služili kot vhodni vzorci za testiranje ekotoksičnosti, saj domnevamo, da lahko vsebujejo izlužene snovi. Drugi triplet prevlek, uporabljenih pri potopitvi (H6, O8 in D12), ni bil uporabljen za ekotoksikološki test, ker vzorci med potopitvijo v morju niso pokazali zadostne odpornosti proti koroziji. Toksičnost prvega tripleta hibridnih prevlek je bila testirana z imobilizacijo vodnih bolh *Daphnia magna* in s spremljanjem inhibicije rasti zelenih alg *Desmodesmus subspicatus*. Rezultati, prikazani na **sliki 3.51** in **52**, so bili izvedeni v skladu s standardoma ISO 6341:2012 [177] in ISO 8692:2012 [179].

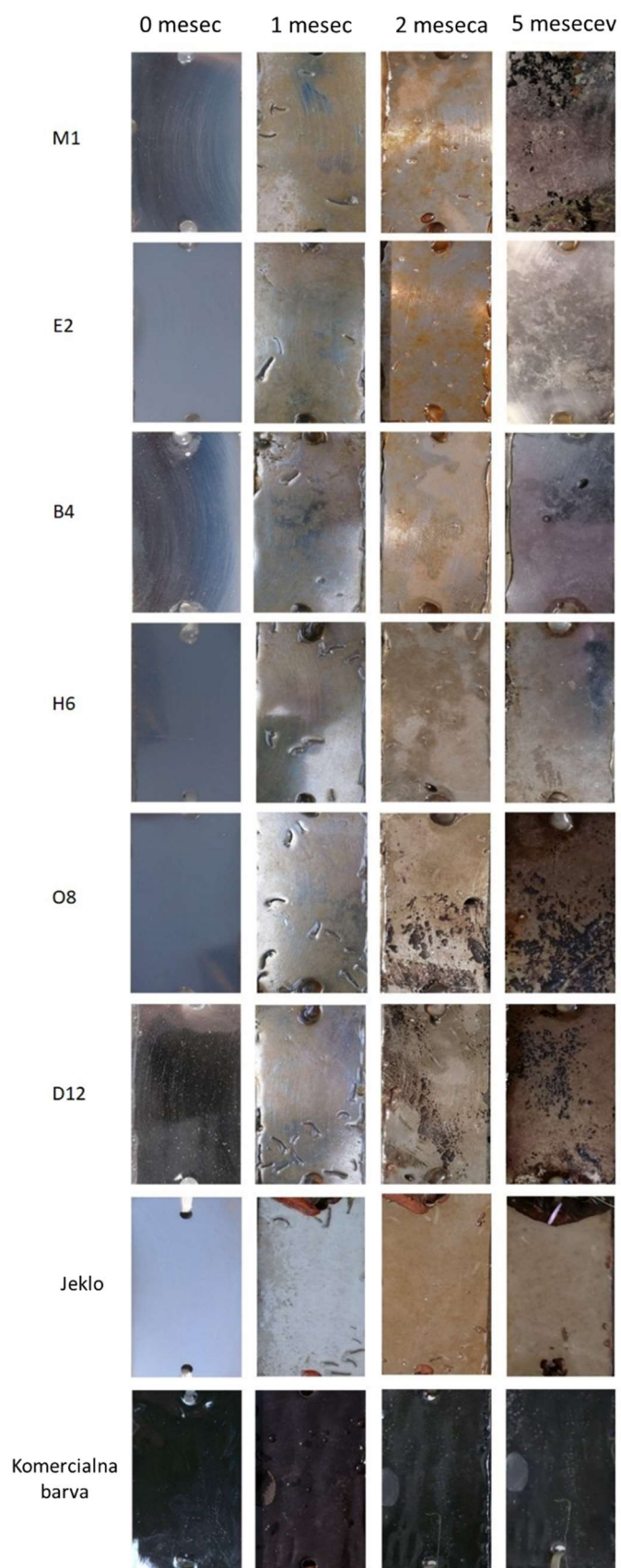
3.5.2.1 Test z vodnimi bolhami *Daphnia magna*

Hibridne prevleke M1-D12 oziroma vzorci tekočin, zbranih med 4-tedenskim testom, so bili testirani na morebitno ekotoksičnost z vodnimi bolhami *Daphnia magna*. Rezultati so predstavljeni na **sliki 3.51**. Odstotek imobilizacije je bil določen na podlagi štetja umrljivosti *Daphnia magna* po 24 in 48 urah. Višji odstotek imobilizacije odraža večjo smrtnost in posledično večjo ekotoksičnost prevleke.

Rezultati testa ekotoksičnosti po 24 urah izpostavljenosti *Daphnia magna* v izluženih tekočinah od 1 do 4 tednov so pokazali rahlo toksičnost za M1 (1. in 2. teden) in za CP Seajet 034 Emperor (2. in 3. teden) (**slika 3.51**). Po 48-urni izpostavljenosti so vse tri prevleke (M1, E2 in B4) pokazale rahlo ekotoksičnost (imobilizirana je bila približno ena tretjina *Daphnia magna*). E2 je pokazal najvišjo imobilizacijo *Daphnia magna* (28 %), medtem ko je bila stopnja imobilizacije za M1 in B4 okoli 10 %. Vrednost CP je bila podobna vrednosti E2, medtem ko ni bilo imobilizacije *Daphnia magna* v vzorcu, ki je bil izpostavljen samo jeklu.

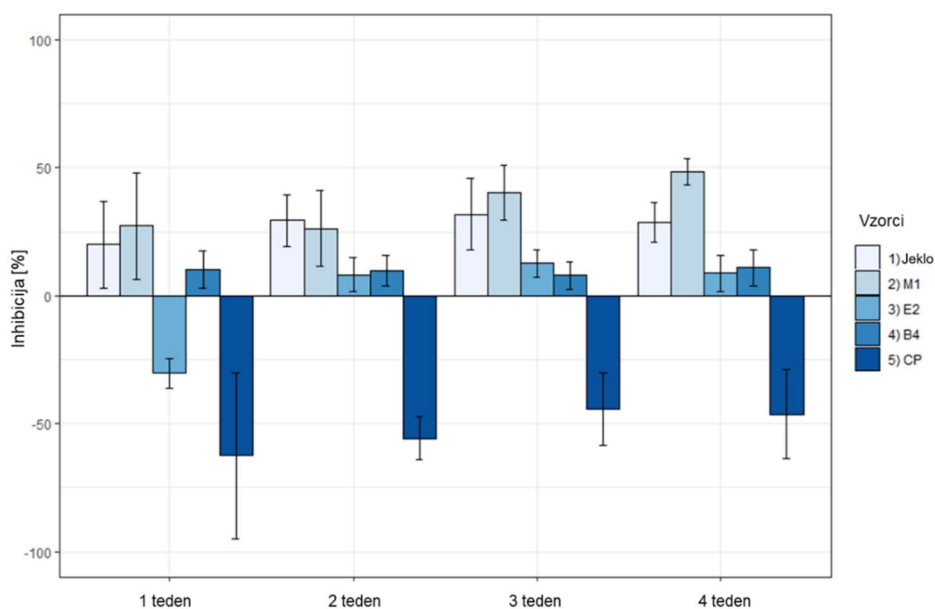
Rezultati drugega tedna (test s pospešenim faktorjem izluževanja – toplota in imitacija valov) so pokazali rahlo povečanje stopnje imobilizacije *Daphnia magna* za M1 in E2 (oba 17 %). Raven za B4 je bila nižja (7 %) v primerjavi z rezultati iz prvega tedna. Medtem ko izlužene snovi za jeklo še niso imele toksičnega učinka, je bila smrtnost *Daphnia magna* v izluženih tekočinah iz CP višja za 10 % v primerjavi s prvim tednom.

V tretjem tednu, ko so bili vzorci izpostavljeni UV svetlobi, je bila stopnja imobilizacije za vse tri prevleke nižja v primerjavi z rezultati iz drugega tedna testa ekotoksičnosti, pri čemer je imobilizacija za M1 po 48 urah dosegla le 8 %. Hkrati so rezultati izluženih snovi iz CP iz tretjega tedna pokazali še večjo toksičnost v primerjavi s tistimi iz drugega tedna, ki so povzročili 100 % imobilizacijo *Daphnia magna* po 48 urah.



Slika 3.50: Reprezentativne slike vzorcev, pred in po potopitvi v reko Ižico za označena obdobja. Velikost vzorca 4,0 cm × 8,0 cm.

V četrtem tednu je test pospešenega izluževanja vseboval najbolj ekstremne pogoje – visoko temperaturo in ultrazvočno kopel – ki bi lahko pospešili izluževanje toksičnih snovi iz same prevleke. Kljub omenjenim pogojem pa so testi ekotoksičnosti z vzorci tekočin pokazali najnižjo imobilizacijo *Daphnia magna* za vse prevleke po 48-urni izpostavljenosti v primerjavi z vzorci tekočin iz prvega, drugega in tretjega tedna. Kljub temu da je bila raztopina uporabljena za test ves čas enaka, se je stopnja imobilizacije zmanjšala, kar je lahko pojasnjeno na način, da so se vse možne toksične snovi v prvih treh tednih izlužile in začele razgrajevati (**tabela 3.11**) oziroma so izhlapele. Medtem so izlužene snovi iz CP povzročile znatno imobilizacijo *Daphnia magna* za 80 %, kar kaže na njene toksične lastnosti. Na podlagi tega lahko zaključimo, da sol-gel prevleke kažejo relativno nizko toksičnost za *Daphnia magna* v primerjavi s komercialnimi barvami, uporabljenimi v tej študiji. Dodatno so literaturne vrednosti za toksičnost metakrilatnih derivatov EC₅₀ in IC₅₀ za *Daphnia magna* in alge za vodno okolje prikazane v **tabeli 3.11**.



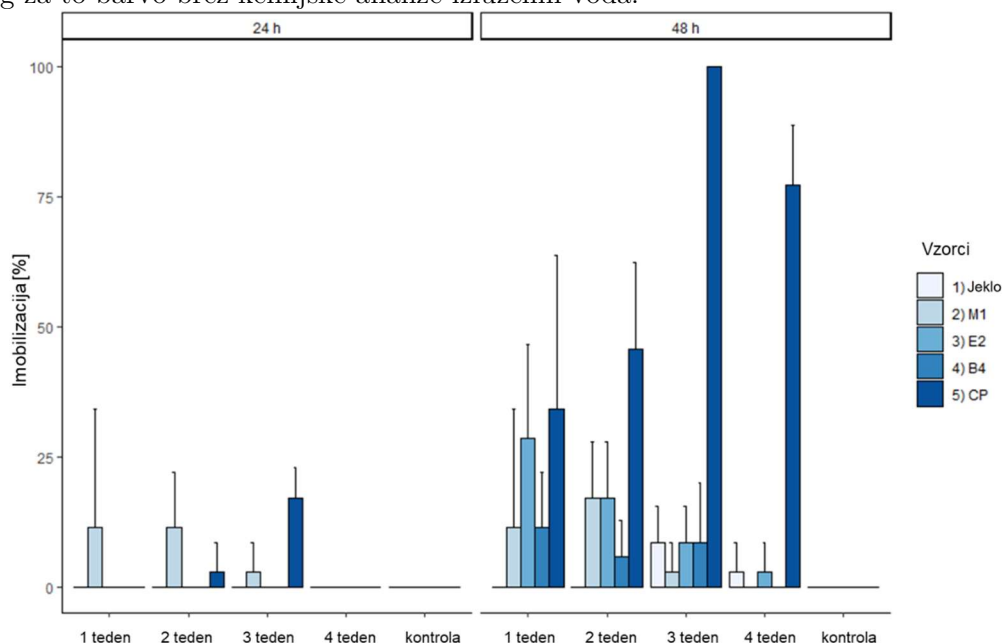
Slika 3.51: Imobilizacija vodnih bolh *Daphnia magna* po 24 h in 48 h, določena v izluženih tekočinah za jeklo z in brez prevlek E2 in B4 in jeklo, prevlečeno s komercialno barvo Seajet 034 Emperor (CP). Standardni odkloni so označeni znotraj stolpcev.

3.5.2.2 Test rasti mikroalg *Desmodesmus subspicatus*

Rezultati testov ekotoksičnosti vzorcev z zelenimi mikroalgami *Desmodesmus subspicatus* so predstavljeni na podlagi izračunane inhibicije rasti za vsak vzorec, enačba (22). Vzorca E2 in B4 sta po štirih tednih pokazala stabilno inhibicijo pod 13 % oziroma 11 % (**slika 3.52**). To kaže, da je testirana koncentracija obeh izluženih snovi povzročila največ 13 % ali 11 % zmanjšanje stopnje rasti alg v primerjavi s kontrolo po 72-urni izpostavljenosti. Vzorca M1 in jeklo sta pokazala zmerno inhibicijo rasti alg, ki se je povečevala po pospešenem izluževanju po štirih tednih testiranja (20–48 %). Naraščajoče zaviranje rasti kaže na ekotoksične učinke delcev, ki tvorijo korozijske produkte (rja) na jeklu S355 (Fe₂O₃ × nH₂O in FeO(OH), Fe(OH)₃). To ugotovitev podpira tudi študija, ki je odkrila ekotoksičnost nanodelcev na osnovi železa in jo je pripisala oksidativnemu stresu in vdoru v celice alg [225]. Ta učinek ni bil opazen v študiji z *Daphnia magna* (**slika 3.51**), kar kaže,

da ti mikroorganizmi različno reagirajo s produkti korozije. Poleg tega najvišja ekotoksičnost M1 med vsemi testiranimi izluženimi vodami kaže na kombinacijo učinkov prevleke in korozije. Glede na literaturne podatke za IC₅₀ (polovična inhibitorna koncentracija oziroma koncentracija, ki povzroči inhibicijo 50 % poskusnih živali) (tabela 3.11) sta si obe vrednosti podobni med sabo (>110 mg/L). Lahko bi pričakovali, da bo inhibicija izoliranih učinkov metakrilatnih derivatov, in sicer brez učinka rje, ki nastane na M1, podobna kot pri drugih dveh prevlekah; E2 in B4. Da bi izključili ta učinek, bi bilo v naslednji študiji priporočljivo opraviti preskus na prevlekah, nanesenih na steklene podlage.

Rezultati izluženih tekočin v prvem tednu za vzorec E2 ter za CP v vseh štirih tednih kažejo na stimulacijo rasti alg in ne na toksičnost, saj izračuni inhibicije povzročijo negativno vrednost. Barva, uporabljena v tej študiji, vsebuje cinkov pirition, biocid, za katerega je poročano, da vpliva na celične membrane in se veže z drugimi kovinami ter beljakovinami [226]. Študije kažejo, da so mikroalge manj občutljive na cinkov pirition kot drugi vodni organizmi in da je EC₅₀ za sladkovodne vrste *Selenastrum capricornutum* v območju 15 µg/L [226] – 28 µg/L [226], [227]. Na splošno imajo mikroalge iz taksonov klorofitov različno občutljivost na kovine in nizka koncentracija Zn²⁺ v rastnem mediju lahko celo spodbudi rast nekaterih vrst mikroalg [228]. Poleg tega lahko *Desmodesmus subspicatus* odstrani Zn²⁺ v koncentracijskem območju 0,25–4,0 mg/L [229], komponente rastnega medija, kot sta Na₂EDTA in Cu²⁺, pa medsebojno delujejo s cinkovim piritionom, da tvorijo transkelate [230]. Glede na možne interakcije izluženega biocida, medija BG–11 in drugih komponent v barvi proti obraščanju je težko identificirati spojine, ki spodbujajo rast alg za to barvo brez kemijske analize izluženih voda.



Slika 3.52: Rast mikroalg *Desmodesmus subspicatus* po 72-urni potopitvi za jeklo z in brez prevlek M1, E2 in B4 ter s komercialno barvo Seajet 034 Emperor (CP). Standardni odkloni so označeni znotraj stolpcev.

Tabela 3.11: Toksičnost tetrahidrofurana (THF), metil metakrilata (MMA), etil metakrilata (EMA) in butil metakrilata (BMA) za vodne bolhe *Daphnia magna* (EC₅₀) in mikroalge *Selenastrum capricornutum* (IC₅₀) [231]–[233].

THF	MMA	EMA	BMA
-----	-----	-----	-----

EC ₅₀ vrednosti za mikro rake <i>Daphnia magna</i>	3485 mg/L (24 h)	69 mg/L (48 h)	66 mg/L (48 h)	32 mg/L (48 h)
IC ₅₀ vrednosti za alge <i>Selenastrum capricornutum</i>	3700 mg/L (192 h)	>110 mg/L (96 h)	>110 mg/L (72 h)	57 mg/L (96 h)

3.5.3 Zaključek

Šest hibridnih siloksan-PzMA prevlek, nanesenih na konstrukcijsko jeklo, je bilo testiranih v laboratoriju in ustreznem okolju za zaščito pred korozijo in obraščanjem.

Rezultati štirimesečnega terenskega testiranja v morju kažejo, da sta E2 in B4 zagotovili najbolj zadovoljivo zaščito konstrukcijskega jekla pred korozijo in obraščanjem. Obraščanje je bilo vidno na površini, vendar ga je bilo mogoče odstraniti v ultrazvočni kopeli. Komerzialno barva na osnovi silikona, ki je bila veliko debelejša od sintetiziranih prevlek, ni izkazovala izrazitejšega obraščanja, temveč so bili na površini le organizmi, ki so bili s prostim očesom komaj vidni. V celinski vodi reke Ižice korozija in obraščanje nista bila tako očitna, sintetizirane prevleke pa so delovale primerljivo učinkovito kot komercialno dostopne barve.

Rezultati testa ekotoksičnosti vodnih bolh *Daphnia magna* in mikroalg *Desmodesmus subspicatus* kažejo, da imata najbolj obetavni hibridni prevleki E2 in B4 najmanjši ekotoksični učinek. Izlužki iz prevlek so bili rahlo toksični glede imobilizacije *Daphnia magna*, vendar še precej manj toksični v primerjavi s komercialno barvo, ki vsebuje biocid. Podobni rezultati so bili dobljeni s testom mikroalg, vendar je bil tukaj večji vpliv rje na končne rezultate. Rezultati za inhibicijo alg M1 so bili namreč kombinacija izlužkov in rje kot posledica nagnjenosti prevleke M1 h koroziji. Učinek rje pri testu z *Daphnia magna* ni bil opazen, saj gre za dve različni vrsti organizmov z različno občutljivostjo na prisotnost železa na rast.

V primerjavi s komercialnimi barvami so vzorci tekočin, zbranih pri 4-tedenskem pospešenem testu izluževanja prevlek, izkazovali nizko toksičnost za mikroalge *Desmodesmus subspicatus*. Čezmerno stimulacijo rasti, ki jo pospešujejo komponente v prevleki proti obraščanju, pa je treba prav tako obravnavati kot škodljiv učinek, saj lahko dolgotrajna izpostavljenost potencialno povzroči evtrofikacijo, kar pomeni povečanje količine biomase v vodi.

Na splošno so preučevane hibridne prevleke v tej študiji pokazale obetavne rezultate testiranja v realnem okolju, kar predstavlja dobro osnovo za nadaljnji razvoj znotraj večplastnih sistemov, in sicer kot nebiocidne prevleke, ki jih je možno enostavno odstraniti.

Poglavje 4

Doseženi cilji in potrditev hipotez

V vsakem poglavju so podani sproti zaključki, spodaj pa so povzeti doseženi cilji in potrjene hipoteze.

- **Razvoj in sinteza sol-gel prevlek z različnimi dolžinami alkilne verige (metil, etil, butil, heksil, oktil, dodecil) na estrskem delu akrilatnega monomera, ki je pri sintezi dodan siloksanu.**

Glede na rezultate je bilo uspešno sintetiziranih 6 prevlek z uporabo akrilatnih monomerov z različnimi dolžinami alkilnih verig (metil, etil, butil, heksil, oktil in dodecil). Kljub uspešni sintezi je bil nanos prevleke uspešen samo za sole, ki so vsebovali krajše alkilne verige (metil, etil, butil). Prevleke, ki so vsebovale daljše alkilne verige (heksil, oktil in dodecil), so bile nehomogene in porozne, kar se je odražalo v neučinkoviti korozijski zaščiti.

- **Optimizacija parametrov sinteze: temperatura sušenja, vpliv debeline in izvlečne hitrosti za izboljšanje protikorozijske zaščite.**

Glede na rezultate, prikazane v **poglavju 3.2**, je bil za optimizacijo sinteznih parametrov uporabljen akrilat z butilno verigo. Ugotovljeno je bilo, da je minimalna debelina prevleke za zagotavljanje dolgotrajne korozijske zaščite 4 μm . Debelina prevleke se spreminja s hitrostjo izvleka vzorca pri nanašanju z metodo potapljanja. Nižja temperatura sušenja od 150 $^{\circ}\text{C}$ vpliva na reakcije tvorbe prevleke, kar se odraža v večji poroznosti in manjši korozijski odpornosti.

- **Mehanizem tvorbe sol-gel strukture z različnimi dolžinami alkilne verige akrilatnega derivata.**

Mehanizem tvorbe sol-gel strukture je opisan v **poglavjih 3.1** in **3.3**. Mehanizem je bil določen na podlagi rezultatov, pridobljenih s kombinacijo različnih tehnik, pri čemer je bila z metodo *in-situ* FTIR spremljana kinetika reakcije (**poglavje 3.1**). Nadalje smo preučili polimerizacijo in polikondenzacijo. Slednji proces ima namreč velik vpliv na strukturo sol-gela, saj odraža tvorbo siloksanskih vezi, ki so najbolj pomembne za lastnosti prevleke. Rezultat skupne stopnje kondenzacije C_d je potrdil, da imajo soli s krajšimi alkilnimi verigami večjo stopnjo C_d z izjemo metilne skupine.

- **Doseganje protikorozijske zaščite z uvedbo temeljne (konverzijske) prevleke na osnovi kroma (III) in cirkonija.**

Za nadgradnjo sol-gel prevleke je bila uporabljena dodatna površinska zaščita s konverzijsko prevleko. V **poglavju 3.4** je bilo dokazano, da nanos CC pred nanosom sol-

gela zagotovi dodatno protikorozijsko zaščito, saj ob morebitni poškodbi prepreči delaminacijo prevleke (boljša oprijemljivost) in s tem nadaljnje širjenje korozije.

- **Študija lastnosti proti biološkemu obraščanju sol-gel prevlek in njihove ekotoksičnosti v primerjavi s komercialno dostopnimi barvami.**

Rezultati izpostavitve prevlek v morju (**poglavje 3.5**) so po štirih mesecih pokazali, da sta prevleki na osnovi etila in butila zagotovili najboljšo zaščito proti koroziji in obraščanju. Medtem ko je bila obraščenost prevlek po štirih mesecih okoli 85 %, pa je bil odstotek na referenčni kontroli (komercialna barva) samo 15 %. Razlog za nizek rezultat je, da referenčna prevleka vsebuje biocide in tako preprečuje tvorbo obrasti. Nadalje so bile prevleke testirane s pospešenim izluževanjem morebitnih toksičnih snovi iz prevleke. Rezultati testa ekotoksičnosti tako vodnih bolh *Daphnia magna* kot mikroalg *Desmodesmus subspicatus* so pokazali, da sta najmanj toksični prevleki E2 in B4.

Hipoteze te disertacije, opisane v prvem poglavju (**poglavje 1.8**), je mogoče potrditi ali ovreči na naslednji način:

- **Prevleke z daljšo alkilno verigo akrilatnega monomera bi zagotovile višjo stopnjo protikorozijske zaščite v primerjavi z doslej raziskano siloksan-PMMA (metil metakrilat) prevleko.**

Glede na rezultate, pridobljene v **poglavjih 3.1 in 3.3**, je bila ta hipoteza delno pravilna. Le nekoliko daljša alkilna veriga (etil in butil) v prevleki izboljša protikorozijske lastnosti v daljšem časovnem obdobju pri izpostavljenosti korozivnemu okolju. Prevleke z alkilno verigo, daljšo od štirih ogljikovih atomov, ne zagotavljajo dolgotrajnejše zaščite.

- **Prevleke z daljšo alkilno verigo akrilatnega monomera bi zagotovile večjo hidrofobnost v primerjavi z doslej raziskano siloksan-PMMA (metil metakrilat) prevleko.**

Glede na rezultate, pridobljene v **poglavjih 3.1 in 3.3**, je bila ta hipoteza delno pravilna. Z uporabo butil metakrilata se kontaktni kot vode poveča za skoraj 20° v primerjavi z metil metakrilatom. Prevleke z alkilno verigo na monomeru, daljšo od štirih ogljikovih atomov, ne zagotavljajo večje hidrofobnosti.

- **Nanos konverzijske prevleke na osnovi cirkonija in kroma med sol-gel prevleko in podlago izboljša protikorozijske lastnosti in oprijemljivost.**

Glede na rezultate, pridobljene v **poglavju 3.4**, je bila ta hipoteza potrjena. Nanos CC na podlago pred nanosom sol-gela izboljša protikorozijsko zaščito in preprečuje nadaljnjo delaminacijo.

- **Prevleke z daljšo alkilno verigo akrilatnega monomera bi zagotovile bolj učinkovito zaščito pred biološkim obraščanjem v morju v primerjavi z doslej raziskano siloksan-PMMA (metil metakrilat) prevleko.**

Glede na rezultate, pridobljene v **poglavju 3.5**, so razlike obraščanja med prevlekami s krajšimi verigami zanemarljive, tako da je ta hipoteza ovržena.

4.1 Prihodnji razvoj hibridnih sol-gel prevlek

Rezultati v tej doktorski disertaciji so potrdili, da je siloksan-PMMA sol-gel prevleko, ki je bila v literaturi obravnavana v zadnjih 10 letih (**tabela 1.5**), možno nadgraditi, saj uporaba akrilatov z daljšimi alkilnimi verigami izboljša dolgotrajno protikorozijsko zaščito. Dodatne raziskave bodo lahko usmerjene v različne kombinacije akrilatnih monomerov z različnimi dolžinami alkilnih verig, s katerimi se bo tvorila kompaktna in homogena prevleka, sočasno pa bodo daljše alkilne verige imele večji hidrofobni učinek. Kot zelo učinkovita se je izkazala kombinacija konverzijske in sol-gel prevleke, kar predstavlja dobro osnovo za nadaljnjo optimizacijo in nadgradnjo.

Literatura

- [1] D. Talbot and J. Talbot, *Corrosion science and technology*. in CRC series in materials science and technology. Florida, USA: CRC Press LLC, 1998.
- [2] B. Hou *et al.*, “The cost of corrosion in China,” *NPJ Mater. Degrad.*, vol. 1, no. 1, p. 4, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41529-017-0005-2.
- [3] G. Koch, “Cost of corrosion,” in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Elsevier, 2017, pp. 3–30. doi: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00001-2.
- [4] V. S. Sastri, E. Ghali, and M. Elboudjaini, *Corrosion Prevention and Protection*, John Wiley&Sons Ltd. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2007.
- [5] J. R. Davis, Ed., *Corrosion: understanding the basics*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000.
- [6] R. Lumley, *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications*. Cambridhe, UK: Woodhead Publishing, 2010.
- [7] T. Kosec and I. Milošev, “Korozijski procesi, vrste korozije in njihove zaščite,” *Vakumist*, p. 13, 2004.
- [8] E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*. Ohio, USA: ASM International, 2000.
- [9] G. Vachtsevanos, K. A. Natarajan, R. Rajamani, and P. Sandborn, Eds., *Corrosion Processes: Sensing, Monitoring, Data Analytics, Prevention/Protection, Diagnosis/Prognosis and Maintenance Strategies*, vol. 13. in Structural Integrity, vol. 13. Switzerland: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-32831-3.
- [10] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. Florida, USA: Taylor & Francis Group, 2016.
- [11] K. Sootodeh, “Galvanic corrosion,” in *Case Studies of Material Corrosion Prevention for Oil and Gas Valves*, Gulf Professional Publishing, 2022, pp. 271–286.
- [12] T. Chaturvedi, “An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys),” *Indian J. Dent. Res.*, vol. 20, no. 1, p. 91, 2009, doi: 10.4103/0970-9290.49068.
- [13] C. P. Dillon, *Forms of Corrosion: Recognition and prevention*, vol. 1. Texas, US: National Association of Corrosion Engineers, 1982.
- [14] P. Marcus and F. Mansfeld, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. Florida, USA: Taylor & Francis Group, 2006.
- [15] G. S. Frankel, “Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, Jun. 1998, doi: 10.1149/1.1838615.

- [16] H. Claire and Y. Diego, *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, 1st Edition. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2009.
- [17] A. G. Nurioglu, A. C. C. Esteves, and G. de With, “Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 32, pp. 6547–6570, 2015, doi: 10.1039/C5TB00232J.
- [18] A. J. Martín-Rodríguez *et al.*, “From Broad-Spectrum Biocides to Quorum Sensing Disruptors and Mussel Repellents: Antifouling Profile of Alkyl Triphenylphosphonium Salts,” *Plos one*, vol. 10, no. 4, Apr. 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0123652.
- [19] T. W. Kim and F. Micheli, “Decreased solar radiation and increased temperature combine to facilitate fouling by marine non-indigenous species,” *Biofouling*, vol. 29, no. 5, pp. 501–512, May 2013, doi: 10.1080/08927014.2013.784964.
- [20] N. M. Farhat, J. S. Vrouwenvelder, M. C. M. Van Loosdrecht, Sz. S. Bucs, and M. Staal, “Effect of water temperature on biofouling development in reverse osmosis membrane systems,” *Water Res.*, vol. 103, pp. 149–159, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.07.015.
- [21] D. Jang, Y. Hwang, H. Shin, and W. Lee, “Effects of salinity on the characteristics of biomass and membrane fouling in membrane bioreactors,” *Bioresour. Technol.*, vol. 141, pp. 50–56, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.02.062.
- [22] D. Hamulić, I. Milošev, and D. Lützenkirchen-Hecht, “The effect of the deposition conditions on the structure, composition and morphology of electrodeposited cobalt materials,” *Thin Solid Films*, vol. 667, pp. 11–20, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.10.007.
- [23] D. M. Yebra, S. Kiil, and K. Dam-Johansen, “Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 50, no. 2, pp. 75–104, 2004, doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.06.001.
- [24] D. Hamulić, P. Rodič, M. Poberžnik, M. Jereb, J. Kovač, and I. Milošev, “The Effect of the Methyl and Ethyl Group of the Acrylate Precursor in Hybrid Silane Coatings Used for Corrosion Protection of Aluminium Alloy 7075-T6,” *Coatings*, vol. 10, no. 2, p. 172, Feb. 2020, doi: 10.3390/coatings10020172.
- [25] D. Hamulić, P. Rodič, and I. Milošev, “The influence of length of alkyl chain on the chemical structure and corrosion resistance of silica-polyacrylic hybrid coatings on structural steel,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 150, p. 105982, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105982.
- [26] A. Lindholdt, K. Dam-Johansen, S. M. Olsen, D. M. Yebra, and S. Kiil, “Effects of biofouling development on drag forces of hull coatings for ocean-going ships: a review,” *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 415–444, May 2015, doi: 10.1007/s11998-014-9651-2.
- [27] A. I. Railkin, *Marine Biofouling: Colonization Processes and Defenses*. Florida, USA: CRC Press, 2003.
- [28] Y. Li and C. Ning, “Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling,” *Bioact. Mater.*, vol. 4, pp. 189–195, May 2019, doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.04.003.

- [29] A. S. H. Makhoul and M. A. Botello, "Failure of the metallic structures due to microbiologically induced corrosion and the techniques for protection," in *Handbook of Materials Failure Analysis*, Elsevier Ltd, 2018, pp. 1–18.
- [30] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, 2004.
- [31] R. L. Townsin, "The Ship Hull Fouling Penalty," *Biofouling*, vol. 19, pp. 9–15, Jan. 2003, doi: 10.1080/0892701031000088535.
- [32] B. P. L. Goh and L. M. Chou, "Heavy Metal Levels in Marine Sediments of Singapore," *Environ Monit Assess*, vol. 44, no. 1, pp. 67–80, Feb. 1997, doi: 10.1023/A:1005763918958.
- [33] R. F. Piola, K. A. Dafforn, and E. L. Johnston, "The influence of antifouling practices on marine invasions," *Biofouling*, vol. 25, no. 7, pp. 633–644, May 2009, doi: 10.1080/08927010903063065.
- [34] L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh, and R. J. K. Wood, "Modern approaches to marine antifouling coatings," *Surf. Coat*, vol. 201, no. 6, pp. 3642–3652, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.129.
- [35] I. Amara, W. Miled, R. B. Slama, and N. Ladhari, "Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review," *Environ. Toxicol. Pharmacol*, vol. 57, pp. 115–130, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.etap.2017.12.001.
- [36] J. C. Yarbrough, J. P. Rolland, J. M. DeSimone, M. E. Callow, J. A. Finlay, and J. A. Callow, "Contact Angle Analysis, Surface Dynamics, and Biofouling Characteristics of Cross-Linkable, Random Perfluoropolyether-Based Graft Terpolymers," *Macromolecules*, vol. 39, no. 7, pp. 2521–2528, Apr. 2006, doi: 10.1021/ma0524777.
- [37] J. Gao, D. Yan, H. Ni, L. Wang, Y. Yang, and X. Wang, "Protein-resistance performance enhanced by formation of highly-ordered perfluorinated alkyls on fluorinated polymer surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 393, pp. 361–368, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.034.
- [38] P. Rossini, L. Napolano, and G. Matteucci, "Biototoxicity and life cycle assessment of two commercial antifouling coatings in marine systems," *Chemosphere*, vol. 237, p. 124475, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124475.
- [39] I. Dey, S. K. Ghosh, and R. Saha, "Effects of cooling rate and strain rate on phase transformation, microstructure and mechanical behaviour of thermomechanically processed pearlitic steel," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 2685–2698, May 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.04.006.
- [40] H. Wang, L. Cao, Y. Li, M. Schneider, E. Detemple, and G. Eggeler, "Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of a low-carbon low-alloyed steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 18, pp. 11098–11113, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-05974-3.
- [41] J. W. Martin, *Materials for Engineering*, Third edition. Woodhead Publishing, 2006. doi: 10.1533/9781845691608.frontmatter.
- [42] J. Wright, "The Properties and Effects of Manganese as an Alloying Element," *AZoM.com*, Oct. 07, 2016. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13027>
- [43] R. Singh, *Applied Welding Engineering: Processes, Codes and Standards*. Oxford: Elsevier, 2012.

- [44] W. F. Hosford, *Iron and steel*. New York: Cambridge University Press, 2012.
- [45] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 10th ed. John Wiley & Sons, 2018.
- [46] L. Gardner, “The use of stainless steel in structures,” *Prog. Struct. Engng Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 45–55, Apr. 2005, doi: 10.1002/pse.190.
- [47] A. Fahim, A. E. Dean, M. D. A. Thomas, and E. G. Moffatt, “Corrosion resistance of chromium-steel and stainless steel reinforcement in concrete,” *Corros. Mater.*, vol. 70, no. 2, pp. 328–344, Feb. 2019, doi: 10.1002/maco.201709942.
- [48] A. M. P. de Jesus, R. Matos, B. F. C. Fontoura, C. Rebelo, L. Simões da Silva, and M. Veljkovic, “A comparison of the fatigue behavior between S355 and S690 steel grades,” *J. Constr. Steel. Res.*, vol. 79, pp. 140–150, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.jcsr.2012.07.021.
- [49] C. L. Walters, R. C. Dragt, and E. Romejin, “Use of Current S355 and S690 Steels for Arctic Applications,” in *International Ocean and Polar Engineering Conference*, Busan, Korea, 2014, pp. 286–290.
- [50] C. Haixiang and K. Dejun, “Microstructures and immersion corrosion performances of arc sprayed amorphous Al-Ti-Ni coating on S355 structural steel,” *Anti-Corros. Method M.*, vol. 65, no. 3, pp. 271–280, May 2018, doi: 10.1108/ACMM-09-2017-1847.
- [51] “Maritime News,” *NACE International*, vol. 1, no. Spring, pp. 1–16, 2018.
- [52] R. E. Melchers, “Corrosion wastage in aged structures,” in *Condition Assessment of Aged Structures*, Woodhead Publishing, 2008, pp. 77–106. doi: 10.1533/9781845695217.2.77.
- [53] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th edition. New York: W H Freeman & Co, 1997.
- [54] S. S. Pathak and A. S. Khanna, “Sol-gel nanocoatings for corrosion protection,” in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, Elsevier, 2012, pp. 304–329. doi: 10.1533/9780857095800.2.304.
- [55] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [56] A. A. Yaroshevsky, “Abundances of chemical elements in the Earth’s crust,” *Geochem. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 48–55, Jan. 2006, doi: 10.1134/S001670290601006X.
- [57] L. Kirkpatrick, *Aluminium electrical conductor Handbook*, 3rd ed. D.C., USA: Aluminium Association, 1989.
- [58] “Primary Aluminium Production,” *International aluminium institute*, 2023. <https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>
- [59] J. M. Cullen and J. M. Allwood, “Mapping the Global Flow of Aluminum: From Liquid Aluminum to End-Use Goods,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 3057–3064, Apr. 2013, doi: 10.1021/es304256s.
- [60] V. K. Soo, J. Peeters, D. Paraskevas, P. Compston, M. Doolan, and J. R. Duflou, “Sustainable aluminium recycling of end-of-life products: A joining techniques perspective,” *J. Clean. Prod.*, vol. 178, pp. 119–132, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.235.

- [61] C. Schmitz, *Handbook of Aluminium Recycling*, 2nd ed. Essen, Germany: Vulkan-Verlag GmbH, 2014.
- [62] N. N. Gow and G. P. Lozej, “Bauxite,” *Geosci. Can.*, vol. 20, pp. 9–16, 1993.
- [63] P. A. Plunkert, “Bauxite and alumina-Minerals Yearbook,” Washington, USA, 2005, p. 1069.
- [64] G. E. Totten and D. S. MacKenzie, *Handbook of aluminium, Alloy production and materials manufacturing*, vol. 1. New York, USA: Marcel Dekker, 2003.
- [65] J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM International, 1999.
- [66] J. R. Davis, *Alloying: Understanding the Basics*, 1st ed. Ohio, USA: ASM International, 2001.
- [67] R. W. Revie and H. H. Uhlig, “Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering,” p. 514, 2008.
- [68] R. G. Buchheit, “A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 11, p. 3994, 1995, doi: 10.1149/1.2048447.
- [69] G.-L. Song and Z. Shi, “Anodization and corrosion of magnesium (Mg) alloys,” in *Corrosion of Magnesium Alloys*, Elsevier, 2011, pp. 565–614. doi: 10.1533/9780857091413.4.565.
- [70] M. İzmir and B. Ercan, “Anodization of titanium alloys for orthopedic applications,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 28–45, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11705-018-1759-y.
- [71] M. S. Ilango, A. Mutalikdesai, and S. K. Ramasesha, “Anodization of Aluminium using a fast two-step process,” *J. Chem. Sci.*, vol. 128, no. 1, pp. 153–158, Jan. 2016, doi: 10.1007/s12039-015-1006-8.
- [72] I. Milošev, “Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials,” *ACSi*, vol. 66, no. 3, pp. 511–533, Sep. 2019, doi: 10.17344/acsi.2019.5162.
- [73] A. E. Hughes, “Conversion Coatings,” in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018, pp. 108–114. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13441-9.
- [74] I. Milošev and G. S. Frankel, “Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 3, pp. C127–C144, 2018, doi: 10.1149/2.0371803jes.
- [75] L. Fedrizzi, A. Bianchi, F. Deflorian, S. Rossi, and P. L. Bonora, “Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2159–2168, May 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00092-0.
- [76] U. Tiringer, J. Kovač, and I. Milošev, “Effects of mechanical and chemical pre-treatments on the morphology and composition of surfaces of aluminium alloys 7075-T6 and 2024-T3,” *Corros. Sci.*, vol. 119, pp. 46–59, May 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.02.018.
- [77] J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R. L. McCreery, and G. S. Frankel, “Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-

- T3,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, no. 1, pp. 51–57, May 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01003-9.
- [78] P. Zarras and J. D. Stenger-Smith, “Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys,” in *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 2015, pp. 59–91. doi: 10.1016/B978-0-12-411467-8.00003-9.
- [79] P. L. Hagans and C. M. Haas, “Chromate Conversion Coatings,” in *ASM Handbook: Surface Engineering*, ASM International, 1994, pp. 405–411.
- [80] O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis, “Chromate replacement: what does the future hold?,” *NPJ Mater. Degrad.*, vol. 2, no. 1, p. 12, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0034-5.
- [81] G. Šekularac, J. Kovač, and I. Milošev, “Prolonged protection, by zirconium conversion coatings, of AlSi7Mg0.3 aluminium alloy in chloride solution,” *Corros. Sci.*, vol. 169, p. 108615, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108615.
- [82] G. Šekularac, J. Kovač, and I. Milošev, “Comparison of the Electrochemical Behaviour and Self-sealing of Zirconium Conversion Coatings Applied on Aluminium Alloys of series 1xxx to 7xxx,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 11, p. 111506, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/aba875.
- [83] G. Šekularac and I. Milošev, “Electrochemical Behavior and Self-Sealing Ability of Zirconium Conversion Coating Applied on Aluminum Alloy 3005 in 0.5 M NaCl Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 2, p. 021509, Feb. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6b0d.
- [84] B. Liu, X. Zhang, G. Xiao, and Y. Lu, “Phosphate chemical conversion coatings on metallic substrates for biomedical application: A review,” *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 47, pp. 97–104, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2014.11.038.
- [85] K. H. J. Buschow, Ed., *Encyclopedia of materials: science and technology*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 2001.
- [86] M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, J. Tedim, and K. A. Yasakau, “Self-healing nanocoatings for corrosion control,” in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, Elsevier, 2012, pp. 213–263. doi: 10.1533/9780857095800.2.213.
- [87] G. Zangari, “Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology,” *Coatings*, vol. 5, no. 2, pp. 195–218, Jun. 2015, doi: 10.3390/coatings5020195.
- [88] E. Garcia, V. Lins, and T. Matencio, “Metallic and Oxide Electrodeposition,” in *Modern Surface Engineering Treatments*, InTech, 2013, pp. 102–122. doi: 10.5772/55684.
- [89] N. D. Nikolić, D. Dj. Vaštag, P. M. Živković, B. Jokić, and G. Branković, “Influence of the complex formation on the morphology of lead powder particles produced by the electrodeposition processes,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 674–682, May 2013, doi: 10.1016/j.appt.2012.12.008.
- [90] V. Kuklík, *Hot-dip galvanizing of steel structures*. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [91] E. P. Najafabadi, A. Heidarpour, and S. Raina, “Hot-dip galvanizing of high and ultra-high strength thin-walled CHS steel tubes: Mechanical performance and

- coating characteristics,” *Thin-Walled Struct.*, vol. 164, p. 107744, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.tws.2021.107744.
- [92] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, and C. E. Weinell, “Anticorrosive coatings: a review,” *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 135–176, Jun. 2009, doi: 10.1007/s11998-008-9144-2.
- [93] S. Zheng and J. Li, “Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, no. 2, pp. 174–187, May 2010, doi: 10.1007/s10971-010-2173-1.
- [94] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, “Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress,” *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–35, Jan. 2015, doi: 10.1007/s11998-014-9595-6.
- [95] A. M. Atta, M. I. Abdou, A.-A. A. Elsayed, and M. E. Ragab, “New bisphenol novolac epoxy resins for marine primer steel coating applications,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 63, no. 4, pp. 372–376, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.06.013.
- [96] D. P. Schmidt, B. A. Shaw, E. Sikora, W. W. Shaw, and L. H. Laliberte, “Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 57, no. 4, pp. 352–364, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.09.021.
- [97] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, and S. Touzain, “Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 17–18, pp. 2945–2954, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.053.
- [98] S. Sathiyarayanan, R. Jeyaram, S. Muthukrishnan, and G. Venkatachari, “Corrosion Protection Mechanism of Polyaniline Blended Organic Coating on Steel,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 4, pp. C127–C134, 2009, doi: 10.1149/1.3073874.
- [99] M. Echeverría, C. M. Abreu, K. Lau, and C. A. Echeverría, “Viability of epoxy–siloxane hybrid coatings for preventing steel corrosion,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 92, pp. 29–43, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.005.
- [100] S. S. Latthe *et al.*, “Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 128, pp. 52–58, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.008.
- [101] F. Wang, C. Liang, and X. Zhang, “Research of anti-frosting technology in refrigeration and air conditioning fields: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 707–722, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.046.
- [102] A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi, and G. Alabedi, “Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A review,” *Colloids Surf.*, vol. 520, pp. 378–390, May 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.057.
- [103] D. Hamulić, I. Putna-Nimane, I. Liepina-Leimane, I. Dimante- Deimantovica, P. Rodič, and I. Milošev, “Antifouling, ecotoxicity and corrosion tests of acrylate-based sol-gel coatings in fresh and seawater,” *J. Coat. Technol.*, vol. 20, pp. 687–701, 2023, doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00701-2>.
- [104] L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, 2nd ed. Springer International Publishing, 2018. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9783319320991>

- [105] R. Suleiman, A. Khalil, M. Khaled, and B. El Ali, "Marine anticorrosion and antifouling assessment of multifunctionalized hybrid sol-gel coatings," in *NACE International*, Houston, Texas, USA, May 2018. Accessed: Mar. 06, 2020. [Online]. Available: <https://store.nace.org/marine-anticorrosion-and-antifouling-assessment-of-multifunctionalized-hybrid-sol-gel-coatings-2>
- [106] J. Zha and H. Roggendorf, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, vol. 3. Boston, 1991. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.19910031025>
- [107] M. A. Aegerter and M. Mennig, Eds., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer US, 2004. doi: 10.1007/978-0-387-88953-5.
- [108] D. Balgude and A. Sabnis, "Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 124–134, Oct. 2012, doi: 10.1007/s10971-012-2838-z.
- [109] P. Rodič *et al.*, "The Effect of Cerium Ions on the Structure, Porosity and Electrochemical Properties of Si/Zr-Based Hybrid Sol-Gel Coatings Deposited on Aluminum," *Metals*, vol. 8, no. 4, p. 248, Apr. 2018, doi: 10.3390/met8040248.
- [110] P. Rodič, I. Milošev, M. Lekka, F. Andreatta, and L. Fedrizzi, "Corrosion behaviour and chemical stability of transparent hybrid sol-gel coatings deposited on aluminium in acidic and alkaline solutions," *Prog. Org. Coat.*, vol. 124, pp. 286–295, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.025.
- [111] P. Rodič, R. C. Korošec, B. Kapun, A. Mertelj, and I. Milošev, "Acrylate-Based Hybrid Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of AA7075-T6 in Aircraft Applications: The Effect of Copolymerization Time," *Polymers*, vol. 12, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2020, doi: 10.3390/polym12040948.
- [112] U. Tiringler, A. Durán, Y. Castro, and I. Milošev, "Self-Healing Effect of Hybrid Sol-Gel Coatings Based on GPTMS, TEOS, SiO₂ Nanoparticles and Ce(NO₃)₂ Applied on Aluminum Alloy 7075-T6," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 5, pp. C213–C225, 2018, doi: 10.1149/2.0211805jes.
- [113] P. Rodič, J. Iskra, and I. Milošev, "Study of a sol-gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and ¹H NMR methods," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 396–397, pp. 25–35, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2014.04.013.
- [114] P. Rodič, J. Iskra, and I. Milošev, "A hybrid organic-inorganic sol-gel coating for protecting aluminium alloy 7075-T6 against corrosion in Harrison's solution," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 90–103, Apr. 2014, doi: 10.1007/s10971-014-3278-8.
- [115] I. Milošev, B. Kapun, P. Rodič, and J. Iskra, "Hybrid sol-gel coating agents based on zirconium(IV) propoxide and epoxysilane," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 447–459, May 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3620-9.
- [116] U. Tiringler, B. Mušič, D. Zimerl, G. Šekularac, S. Stavber, and I. Milošev, "The effects of cerium ions on the curing, polymerisation and condensation of hybrid sol-gel coatings," *J Non Cryst Solids.*, vol. 510, pp. 93–100, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2018.12.021.

- [117] S. V. Harb, F. C. dos Santos, B. L. Caetano, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and P. Hammer, "Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 20, pp. 15414–15424, 2015, doi: 10.1039/C4RA15974H.
- [118] P. Hammer, M. G. Schiavetto, F. C. dos Santos, A. V. Benedetti, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli, "Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping," *J. Non-Cryst. Solids.*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2606–2612, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.013.
- [119] D. Grigoriev, E. Shchukina, and D. G. Shchukin, "Nanocontainers for Self-Healing Coatings," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, p. 1600318, Jan. 2017, doi: 10.1002/admi.201600318.
- [120] M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikari, S. M. Kasiriha, and A. Ashrafi, "A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules," *Prog. Org. Coat.*, vol. 68, no. 3, pp. 159–164, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.01.006.
- [121] M. Huang, H. Zhang, and J. Yang, "Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings," *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 561–566, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.08.020.
- [122] T. Matsuda, K. B. Kashi, K. Fushimi, and V. J. Gelling, "Corrosion protection of epoxy coating with pH sensitive microcapsules encapsulating cerium nitrate," *Corros Sci.*, vol. 148, pp. 188–197, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.12.012.
- [123] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, and X. Li, "Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions," *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 11–29, Jan. 2016, doi: 10.1007/s11998-015-9744-6.
- [124] A. V. Rao, S. S. Latthe, S. A. Mahadik, and C. Kappenstein, "Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 13, pp. 5772–5776, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.099.
- [125] Y. Qing, C. Yang, C. Hu, Y. Zheng, and C. Liu, "A facile method to prepare superhydrophobic fluorinated polysiloxane/ZnO nanocomposite coatings with corrosion resistance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, pp. 48–54, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.100.
- [126] P. Rodič, B. Kapun, M. Panjan, and I. Milošev, "Easy and Fast Fabrication of Self-Cleaning and Anti-Icing Perfluoroalkyl Silane Film on Aluminium," *Coatings*, vol. 10, no. 3, p. 234, Mar. 2020, doi: 10.3390/coatings10030234.
- [127] P. Rodič and I. Milošev, "One-step ultrasound fabrication of corrosion resistant, self-cleaning and anti-icing coatings on aluminium," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 369, pp. 175–185, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.082.
- [128] A. B. Wojcik and L. C. Klein, "Transparent Organic/Inorganic Hybrid Gels: A Classification Scheme," *Appl. Organometal. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 129–135, Feb. 1997, doi: 10.1002/(SICI)1099-0739(199702)11:2<129::AID-AOC559>3.0.CO;2-0.
- [129] B. Kurc, M. Pięłowska, Ł. Rymaniak, and P. Fuć, "Modern Nanocomposites and Hybrids as Electrode Materials Used in Energy Carriers," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, p. 538, Feb. 2021, doi: 10.3390/nano11020538.

- [130] R. B. Figueira, “Hybrid Sol–gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review,” *Polymers*, vol. 12, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030689.
- [131] G. Moad and D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd ed. Elsevier, 2005.
- [132] M. Mishra and Y. Yagci, *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*. CRC Press, 1998.
- [133] A. Ravve, “Free-Radical Chain-Growth Polymerization,” in *Principles of Polymer Chemistry*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 69–150. doi: 10.1007/978-1-4614-2212-9_3.
- [134] I. D. Sideridou, D. S. Achilias, and O. Karava, “Reactivity of Benzoyl Peroxide/Amine System as an Initiator for the Free Radical Polymerization of Dental and Orthopaedic Dimethacrylate Monomers: Effect of the Amine and Monomer Chemical Structure,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 6, pp. 2072–2080, Mar. 2006, doi: 10.1021/ma0521351.
- [135] U. Schubert, N. Huesing, and A. Lorenz, “Hybrid Inorganic–Organic Materials by Sol–Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides,” *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 2010–2027, Nov. 1995, doi: 10.1021/cm00059a007.
- [136] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. Germany: Wiley-VCH, 2007.
- [137] C. Barry Carter and M. Grant Norton, *Ceramic Materials - Science and Engineering*, 2nd ed. Springer New York, 2013.
- [138] J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1 edition. Boston: Academic Press, 1990.
- [139] S. Pandey and S. B. Mishra, “Sol–gel derived organic–inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications,” *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 59, no. 1, pp. 73–94, 2011, doi: 10.1007/s10971-011-2465-0.
- [140] C. J. Brinker, G. W. Scherer, and E. P. Roth, “Sol → gel → glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 72, no. 2–3, pp. 345–368, Jul. 1985, doi: 10.1016/0022-3093(85)90189-9.
- [141] M. Vallet-Regí, F. Schüth, D. Lozano, M. Colilla, and M. Manzano, “Engineering mesoporous silica nanoparticles for drug delivery: where are we after two decades?,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 51, no. 13, pp. 5365–5451, 2022, doi: 10.1039/D1CS00659B.
- [142] P. Hammer, F. C. dos Santos, B. M. Cerrutti, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli, “Highly corrosion resistant siloxane–polymethyl methacrylate hybrid coatings,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 266–274, Aug. 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2672-8.
- [143] F. C. dos Santos *et al.*, “On the structure of high performance anticorrosive PMMA–siloxane–silica hybrid coatings,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 129, pp. 106754–106763, 2015, doi: 10.1039/C5RA20885H.
- [144] A. Trentin *et al.*, “Barrier properties of high performance PMMA–silica anticorrosion coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 138, p. 105398, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105398.

- [145] V. H. V. Sarmiento *et al.*, “Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2689–2701, May 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.022.
- [146] R. T. Sakai, M. da Cruz, H. G. de Melo, A. V. Benedetti, C. V. Santilli, and P. H. Suegama, “Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 74, no. 2, pp. 288–301, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.01.001.
- [147] P. H. Suegama *et al.*, “Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 18, pp. 5100–5109, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.04.002.
- [148] S. V. Harb, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. M. Knowles, and P. Hammer, “A Comparative Study on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Reinforcement of PMMA-Siloxane-Silica Anticorrosive Coatings,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 25, pp. 16339–16350, Jun. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04780.
- [149] S. V. Harb, B. M. Cerrutti, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and P. Hammer, “Siloxane–PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 275, pp. 9–16, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.002.
- [150] A. Trentin *et al.*, “Dual Role of Lithium on the Structure and Self-Healing Ability of PMMA-Silica Coatings on AA7075 Alloy,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 43, pp. 40629–40641, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b13839.
- [151] J. Mosa, N. C. Rosero-Navarro, and M. Aparicio, “Active corrosion inhibition of mild steel by environmentally-friendly Ce-doped organic–inorganic sol–gel coatings,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 46, pp. 39577–39586, 2016, doi: 10.1039/C5RA26094A.
- [152] P. Hammer, F. C. dos Santos, B. M. Cerrutti, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli, “Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, no. 4, pp. 601–608, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.11.015.
- [153] S. V. Harb *et al.*, “Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings,” *J. Chem. Eng.*, vol. 383, p. 123219, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123219.
- [154] S. V. Harb *et al.*, “A comparative study on PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ protective coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 140, p. 105477, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105477.
- [155] S. V. Harb *et al.*, “PMMA-silica nanocomposite coating: Effective corrosion protection and biocompatibility for a Ti6Al4V alloy,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 110, p. 110713, May 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.110713.
- [156] A. Trentin *et al.*, “Effect of Ce(III) and Ce(IV) ions on the structure and active protection of PMMA-silica coatings on AA7075 alloy,” *Corros. Science*, vol. 189, p. 109581, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109581.
- [157] F. C. dos Santos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and P. Hammer, “Protective PMMA-silica coatings for aluminum alloys: Nanostructural control of elevated thermal stability and anticorrosive performance,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 152, p. 106129, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106129.

- [158] A. Trentin, S. V. Harb, M. C. Uvida, and P. Hammer, “Unveiling the Self-Healing Effect of Cerium Ions in PMMA-Silica Coatings on AA7075: A Comparative Study of Ce(III) and Ce(IV),” *Mater. Proc.*, vol. 6, no. 1, p. 7, May 2021, doi: 10.3390/CMDWC2021-10049.
- [159] S. V. Harb *et al.*, “Smart PMMA-cerium oxide anticorrosive coatings: Effect of ceria content on structure and electrochemical properties,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 161, p. 106548, 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106548.
- [160] I. Milošev *et al.*, “Siloxane polyacrylic sol-gel coatings with alkyl and perfluoroalkyl chains: Synthesis, composition, thermal properties and long-term corrosion protection,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 574, p. 151578, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151578.
- [161] A. Trentin, V. H. Chagas, M. C. Uvida, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and P. Hammer, “Green-High-Performance PMMA–Silica–Li Barrier Coatings,” *Corros. Mater. Degrad.*, vol. 3, no. 3, pp. 303–319, Jun. 2022, doi: 10.3390/cmd3030018.
- [162] M. C. Uvida, A. Trentin, S. V. Harb, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and P. Hammer, “Nanostructured Poly(methyl Methacrylate)–Silica Coatings for Corrosion Protection of Reinforcing Steel,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 2603–2615, 2022, doi: 10.1021/acsanm.1c04281.
- [163] M. C. Uvida, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and P. Hammer, “Poly(methyl methacrylate)-silica-calcium phosphate coatings for the protection of Ti6Al4V alloy,” *J. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 12, 2023, doi: 10.1007/s10971-023-06111-z.
- [164] J. W. C. Crawford, “The contraction on polymerization of n- and sec.-alkyl methacrylates,” *J. Appl. Chem.*, vol. 4, no. 12, pp. 658–661, 1954, doi: 10.1002/jetb.5010041204.
- [165] J. H. Scofield, “Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, Jan. 1976, doi: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [166] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, no. 13, pp. 911–926, 1991, doi: 10.1002/sia.740171304.
- [167] D. Korte and M. Franko, “Application of complex geometrical optics to determination of thermal, transport, and optical parameters of thin films by the photothermal beam deflection technique,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 32, no. 1, p. 61, Jan. 2015, doi: 10.1364/JOSAA.32.000061.
- [168] M. Pawlak, S. Pal, A. Ludwig, and A. D. Wieck, “On the infrared absorption coefficient measurement of thick heavily Zn doped GaAs using spectrally resolved modulated photothermal infrared radiometry,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 13, p. 135109, Oct. 2017, doi: 10.1063/1.4989448.
- [169] F. Cernuschi, P. Bianchi, M. Leoni, and P. Scardi, “Thermal Diffusivity/Microstructure Relationship in Y-PSZ Thermal Barrier Coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 102–109, Mar. 1999, doi: 10.1361/105996399770350629.
- [170] *ASTM B117-19 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. Pennsylvania, USA, 2019.

- [171] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, “Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles,” *Langmuir*, vol. 4, no. 4, pp. 884–891, Jul. 1988, doi: 10.1021/la00082a018.
- [172] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, “Contact angle measurement and contact angle interpretation,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 81, no. 3, pp. 167–249, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
- [173] A. Terzis, E. Sauer, G. Yang, J. Groß, and B. Weigand, “Characterisation of acid–base surface free energy components of urea–water solutions,” *Colloids Surf.*, vol. 538, pp. 774–780, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.11.068.
- [174] C. D. Volpe and S. Siboni, “Acid–base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good–van Oss–Chaudhury theory,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 235–272, Jan. 2000, doi: 10.1163/156856100742546.
- [175] L. Lipej *et al.*, *Biodiverziteteta biogenih formacij*. Piran: Nacionalni inštitut za biologijo, Morska biološka postaja, 2016.
- [176] R. R. Stephenson and S. A. Watts, “Chronic toxicity tests with *Daphnia magna*: the effects of different food and temperature regimes on survival, reproduction and growth,” *Environ. Pollut.*, vol. 36, no. 2, pp. 95–107, Jan. 1984, doi: 10.1016/0143-1471(84)90092-8.
- [177] “ISO 6341:2012 Water quality. Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). Acute toxicity test,” Geneva, Switzerland, 2012. doi: 10.3403/30213505.
- [178] B. Klüttgen, U. Dülmer, M. Engels, and H. T. Ratte, “ADaM, an artificial freshwater for the culture of zooplankton,” *Water Res.*, vol. 28, no. 3, pp. 743–746, Mar. 1994, doi: 10.1016/0043-1354(94)90157-0.
- [179] “ISO 8692:2012 Water quality — Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae,” BSI British Standards, Geneva, Switzerland, 2012. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/54150.html>
- [180] X. C. Hu *et al.*, “Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants,” *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 344–350, Oct. 2016, doi: 10.1021/acs.estlett.6b00260.
- [181] T. L. Metroke, J. S. Gandhi, and A. Apblett, “Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 50, pp. 231–246, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.03.001>.
- [182] P. Rodič, M. Lekka, F. Andreatta, L. Fedrizzi, and I. Milošev, “The effect of copolymerisation on the performance of acrylate-based hybrid sol-gel coating for corrosion protection of AA2024-T3,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 147, p. 105701, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105701.
- [183] A. Aamouche and E. Goormaghtigh, “FTIR-ATR biosensor based on self-assembled phospholipids surface: Haemophilia factor VIII diagnosis,” *Spectroscopy*, vol. 22, no. 4, pp. 223–234, 2008, doi: 10.1155/2008/690574.
- [184] Z. Li and W.-T. Jiang, “Interlayer Conformations of Intercalated Dodecyltrimethylammonium in Rectorite as Determined by FTIR, XRD, and TG

- Analyses,” *Clays Clay Miner.*, vol. 57, no. 2, pp. 194–204, Apr. 2009, doi: 10.1346/CCMN.2009.0570206.
- [185] M. Criado, I. Sobrados, and J. Sanz, “Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 4, pp. 880–891, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.
- [186] Y. Li, C. Chen, J.-T. Li, Y. Yang, and Z.-M. Lin, “Surface charges and optical characteristic of colloidal cubic SiC nanocrystals,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, no. 1, p. 454, Dec. 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-454.
- [187] Y.-H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, and K. M. Knowles, “UV curing of organic–inorganic hybrid coating materials,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 43, no. 1, pp. 111–123, Jun. 2007, doi: 10.1007/s10971-007-1544-8.
- [188] A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, and P. Lasch, “Minimising contributions from scattering in infrared spectra by means of an integrating sphere,” *Analyst*, vol. 138, no. 14, pp. 4191–4201, 2013, doi: 10.1039/c3an00381g.
- [189] S. A. Pellice *et al.*, “Solutions of hybrid silica microgels as precursors of sol–gel coatings,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 32, pp. 3318–3325, 2006, doi: 10.1039/B605693H.
- [190] S. Wu, “Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene,” *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 632–638, Feb. 1970, doi: 10.1021/j100698a026.
- [191] F. Mansfeld, “Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, no. 3, pp. 187–202, Mar. 1995, doi: 10.1007/BF00262955.
- [192] A. S. Nguyen *et al.*, “Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 112, pp. 93–100, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.07.004.
- [193] R. Hausbrand, M. Stratmann, and M. Rohwerder, “The Physical Meaning of Electrode Potentials at Metal Surfaces and Polymer/Metal Interfaces: Consequences for Delamination,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 7, pp. C369–C379, Jul. 2008, doi: 10.1149/1.2926589.
- [194] Y. Xu *et al.*, “Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent,” *Mat. Chem. Phys.*, vol. 203, pp. 293–301, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.004.
- [195] R. E. Parker and N. S. Isaacs, “Mechanisms Of Epoxide Reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 59, no. 4, pp. 737–799, Aug. 1959, doi: 10.1021/cr50028a006.
- [196] D. Hamulić, G. Medoš, D. Korte, P. Rodič, and I. Milošev, “The Effect of Curing Temperature and Thickness of Polybutyl Methacrylate Siloxane Coatings on the Corrosion Protection of Structural Steel S355,” *Coatings*, vol. 13, no. 4, p. 675, Mar. 2023, doi: 10.3390/coatings13040675.
- [197] “NIST Chemistry WebBook, SRD 69,” *Search for Species Data by Chemical Formula*. <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> (accessed Jan. 12, 2022).

- [198] F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS)," *Spectroscopy Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 199–219, Jan. 1998, doi: 10.1080/00387019808006772.
- [199] S.-H. Liu, H.-Y. Hou, and C.-M. Shu, "Thermal hazard evaluation of the autocatalytic reaction of benzoyl peroxide using DSC and TAM III," *Thermochim. Acta*, vol. 605, pp. 68–76, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.tca.2015.02.008.
- [200] D.-X. Sun, X. Miao, C.-X. Xie, J. Gu, and R. Li, "Study on thermal properties and kinetics of benzoyl peroxide by ARC and C80 methods," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, no. 3, pp. 943–948, Mar. 2012, doi: 10.1007/s10973-011-1536-3.
- [201] V. Verganelakis, P. D. Nicolaou, C. Trapalis, and G. Kordas, "Evaluation of the critical processing parameters of ormosil coatings on the increase of the strength of glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 265, no. 3, pp. 265–275, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00004-1.
- [202] L. Landau and B. Levich, "Dragging of a Liquid by a Moving Plate," *Acta Physicochimica URSS*, vol. 17, no. 1–2, pp. 141–153, 1988, doi: 10.1016/B978-0-08-092523-3.50016-2.
- [203] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [204] Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, and A. Durán, "Corrosion behaviour of silica hybrid coatings produced from basic catalysed particulate sols by dipping and EPD," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 228–235, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.03.001.
- [205] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, and S. Hirano, "Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 147–153, Mar. 2004, doi: 10.1023/B:JSST.0000023849.33761.86.
- [206] L. S. Birnbaum, "Preservation coatings for ships in service," *Bureau of Ships Journal*, vol. 6, no. 1, May 1957.
- [207] P. Rodič and I. Milošev, "Corrosion Properties of UV Cured Hybrid Sol-Gel Coatings on AA7075-T6 Determined under Simulated Aircraft Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 9, pp. C412–C420, 2014, doi: 10.1149/2.1091409jes.
- [208] H. Ebadi-Dehaghani and M. Nazempour, "Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers," in *Smart Nanoparticles Technology*, A. Hashim, Ed., InTech, 2012. doi: 10.5772/33842.
- [209] M. Rohde, "Intercomparison of thermal diffusivity measurements on CuCrZr and PMMA," *High Temperatures-High Pressures*, vol. 42, 2014.
- [210] I. A. Tsekmes, R. Kochetov, P. H. F. Morshuis, and J. J. Smit, "Thermal conductivity of polymeric composites: A review," in *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, Bologna, Italy: IEEE, Jun. 2013, pp. 678–681. doi: 10.1109/ICSD.2013.6619698.
- [211] An Li, Cong Zhang, and Yang-Fei Zhang, "Thermal Conductivity of Graphene-Polymer Composites: Mechanisms, Properties, and Applications," *Polymers*, vol. 9, no. 12, p. 437, Sep. 2017, doi: 10.3390/polym9090437.

- [212] Y. Tang, C. Xiao, J. Ding, K. Hu, K. Zheng, and X. Tian, "Synergetic enhancement of thermal conductivity in the silica-coated boron nitride (SiO₂@BN)/polymethyl methacrylate (PMMA) composites," *Colloid. Polym. Sci.*, vol. 298, no. 4–5, pp. 385–393, May 2020, doi: 10.1007/s00396-020-04617-4.
- [213] T. Wang *et al.*, "Effect of zirconium(IV) propoxide concentration on the thermophysical properties of hybrid organic-inorganic films," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 1, p. 013528, Jul. 2008, doi: 10.1063/1.2951961.
- [214] J. S. Mondragón-Ochoa, A. Altin, J. Rechmann, and A. Erbe, "Delamination Kinetics of Thin Film Poly(acrylate) Model Coatings Prepared by Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Iron," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. C991–C998, Jan. 2018, doi: 10.1149/2.0241816jes.
- [215] D. Dong, W. Xue, X. Liu, W. He, and W. Hu, "Thermal conductivity of porous silica films using modified polydimethylsiloxane and polyethyleneglycol as templates by sol-gel process," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 143, no. 1, pp. 54–59, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.02.006.
- [216] D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, C. Carrière, A. Seyeux, P. Marcus, and A. Singh, "Electrochemical, ToF-SIMS and computational studies of 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a novel corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl," *J. Mol. Liq.*, vol. 289, p. 111113, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111113.
- [217] I. Milošev *et al.*, "The Effect of Anchor Group and Alkyl Backbone Chain on Performance of Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Aluminum Investigated Using an Integrative Experimental-Modeling Approach," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 6, p. 061509, Apr. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab829d.
- [218] P. Cornette, S. Zanna, A. Seyeux, D. Costa, and P. Marcus, "The native oxide film on a model aluminium-copper alloy studied by XPS and ToF-SIMS," *Corros. Sci.*, vol. 174, p. 108837, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108837.
- [219] R. Figueira, I. Fontinha, C. Silva, and E. Pereira, "Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation," *Coatings*, vol. 6, no. 1, p. 12, Mar. 2016, doi: 10.3390/coatings6010012.
- [220] A. De Nicolò *et al.*, "Cerium conversion coating and sol-gel multilayer system for corrosion protection of AA6060," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 287, pp. 33–43, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.059.
- [221] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-RAY Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer, 1979.
- [222] Kim Mujdrlica M., Kapun B., Tiringir U., Šekularac G., and Milošev I., "Protection of Aluminum Alloy 3003 in Sodium Chloride and Simulated Acid Rain Solutions by Commercial Conversion Coatings Containing Zr and Cr," *Coatings*, vol. 9, no. 9, p. 563, Sep. 2019, doi: 10.3390/coatings9090563.
- [223] S. J. Stafslieen *et al.*, "Comparison of laboratory and field testing performance evaluations of siloxane-polyurethane fouling-release marine coatings," *Biofouling*, vol. 32, no. 8, pp. 949–968, Sep. 2016, doi: 10.1080/08927014.2016.1211269.
- [224] "ASTM D6990-05 Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems," ASTM International, West

- Conshohocken, 2005. [Online]. Available: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6990>
- [225] C. Lei, L. Zhang, K. Yang, L. Zhu, and D. Lin, "Toxicity of iron-based nanoparticles to green algae: Effects of particle size, crystal phase, oxidation state and environmental aging," *Environ. Pollut.*, vol. 218, pp. 505–512, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.030.
- [226] I. Dahllof, K. Grunnet, R. Haller, M. Hjorth, K. Maraldo, and D. Groth Petersen, *Analysis, fate and toxicity of zinc- and copper pyriithione in the marine environment*. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 2005.
- [227] T. Madsen, L. Samsøe-Petersen, K. Gustavson, and D. Rasmussen, "Ecotoxicological Assessment of Antifouling Biocides and Nonbiocidal Antifouling Paints," Danish Environmental Protection Agency, Hørsholm, Denmark, Environmental Project No. 531, 2000.
- [228] K. S. Dinesh *et al.*, "Effect of different dosages of zinc on the growth and biomass in five marine microalgae," *Int. J. Fish. Aquat.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2014, doi: 10.5897/IJFA2013.0393.
- [229] Z. Guclu and O. O. Ertan, "Toxicity and Removal of Zinc in the Three Species (*Acutodesmus obliquus*, *Desmodesmus subspicatus* and *Desmodesmus armatus*) Belonging to the Family, Scenedesmaceae (Chlorophyta)," *Turk. J. Fish. Aquat. Sci.*, vol. 12, no. 2, 2012, doi: 10.4194/1303-2712-v12_2_16.
- [230] V. Dupraz *et al.*, "Combined effects of antifouling biocides on the growth of three marine microalgal species," *Chemosphere*, vol. 209, pp. 801–814, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.139.
- [231] C. A. Staples, C. Farr, E. K. Hunt, J. E. McLaughlin, H. Müllerschön, and M. A. Pemberton, "Using Quantitative Structure–Activity Relationships to Support the Assessment of the Environmental Fate and Aquatic Toxicity of a Series of Methacrylic Acid Esters," *Hum. Ecol. Risk Assess.*, vol. 15, no. 3, pp. 503–525, Jun. 2009, doi: 10.1080/10807030902892497.
- [232] E. Bingham and B. Cohrssen, *Patty's Toxicology - Esters of Mono- and Alkenyl Carboxylic Acids and Mono- and Polyalcohols*, 6 vols. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2012.
- [233] J. Fowles *et al.*, "A review of the toxicological and environmental hazards and risks of tetrahydrofuran," *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 43, no. 10, pp. 811–828, Nov. 2013, doi: 10.3109/10408444.2013.836155.

Bibliografija

Objave v povezavi z delom

Članki v revijah

D. Hamulić, P. Rodič, M. Poberžnik, M. Jereb, J. Kovač, and I. Milošev, "The Effect of the Methyl and Ethyl Group of the Acrylate Precursor in Hybrid Silane Coatings Used for Corrosion Protection of Aluminium Alloy 7075-T6," *Coatings*, vol. 10, no. 2, p. 172, Feb. 2020, doi: 10.3390/coatings10020172.

D. Hamulić, P. Rodič, and I. Milošev, "The influence of length of alkyl chain on the chemical structure and corrosion resistance of silica-polyacrylic hybrid coatings on structural steel," *Prog. Org. Coat.*, vol. 150, p. 105982, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105982.

I. Milošev, D. Hamulić, P. Rodič, C. Carrière, S. Zanna, H. Budasheva, D. Korte, M. Franko, D. Mercier, A. Seyeux, P. Marcus, "Siloxane polyacrylic sol-gel coatings with alkyl and perfluoroalkyl chains: Synthesis, composition, thermal properties and long-term protection," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 574, p. 151578, Feb. 2023, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151578>.

D. Hamulić, I. Putna-Nimane, I. Liepina-Leimane, I. Dimante- Deimantovica, P. Rodič, and I. Milošev, "Field testing and ecotoxicity of acrylate-based sol-gel coatings in fresh and seawater," *J. Coat. Technol.*, vol. 20, p. 687-701, Dec. 2023, doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00701-2>.

D. Hamulić, G. Medoš, D. Korte, P. Rodič, and I. Milošev, "The Effect of Curing Temperature and Thickness of Polybutyl Methacrylate Siloxane Coatings on the Corrosion Protection of Structural Steel S355," *Coatings*, vol. 13, no. 4, p. 675, Mar. 2023, doi: 10.3390/coatings13040675.

Prispevek na konferenci

D. Hamulić, P. Rodič, and I. Milošev, "Electrochemical characterization of hybrid acrylate coatings on aluminium and aluminium alloys," *Book of abstracts. 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry*, p 10, May 25th, 2018, Zagreb, Croatia.

I. Milošev, B. Kapun, U. Tiringner, D. Hamulić, D. Zimerl, G. Šekularac, P. Rodič, S. Zanna, A. Seyeux, P. Marcus, "Field testing of different sol-gel coatings on aluminium alloys suitable for marine applications, " *EUROCORR 2018, The Annual Congress of the European Federation of Corrosion*, September 9–13, 2018, Kraków, Poland.

D. Hamulić ,and I. Milošev, "Hybrid silane acrylate coating for corrosion protection," *10th Jožef Stefan International Postgraduate School Students' Conference and 12th Young Researchers'*, p. 44, May 2018, Piran, Slovenia.

A. Kokalj, M. Lozinšek, B. Kapun, D. Gustinčič, M. Poberžnik, D. Hamulić, S. Stavber, M. Van Midden, E. Zupančič, and I. Milošev, "Molecular modelling of corrosion inhibitors and a search for physically sound corrosion inhibition descriptors," *CorrTalk - Workshop on Integrative Approaches to Corrosion Research*, p. 7–10, June 11–13, 2018, Ljubljana, Slovenia.

D. Hamulić, and I. Milošev, "Effect of alkyl chain with methyl-, ethyl- and butyl-methacrylate on corrosion and hydrophobic properties of hybrid sol-gel," *11th Jožef Stefan International Postgraduate School Students Conference*, p. 62, 2019, Planica, Slovenia.

D. Hamulić, and I. Milošev, "The influence of length of alkyl chain on chemical structure and corrosion resistance of hybrid acrylic sol-gel coatings," *EUROCORR 2019: new times, new materials, new corrosion challenges. The Annual Event of the European Federation of Corrosion*, September, 9–13, 2019, Seville, Spain.

D. Hamulić, "Animal diversity and quality of environment," invited talk, University of Latvia, Faculty of Biology, 24 Sep. 2019, Riga, Latvia.

Druge objave

Članki v revijah

D. Hamulić, I. Milošev and, D. Lützenkirchen-Hecht, "The effect of the deposition conditions on the structure, composition and morphology of electrodeposited cobalt materials," *Thin solid films*, vol. 667, p. 11-20, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.10.007.

D. Lützenkirchen-Hecht, D. Hamulić, I. Milošev and, R. Wagner, "EXAFS investigations of cobalt electrodeposition", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 175., 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.12.033.

M. A. Gonzalez-Cardenete, D. Hamulić, F. J. Miquel-Leal, F. J. Gonzalez-Zapata, N. Jimenez-Jarava, O. J. Brand, Y. M. Restrepo-mendez, L. C. Martinez-Gutierrez, M. Betancur-Galvis, and L. A. Marin, "Antiviral Profiling of C-18- or C-19-Functionalized Semisynthetic Abietane Diterpenoids," *Journal of natural products*, vol. 85, no. 84, p. 2044-2051, 2022, doi: 10.1021/acs.jnatprod.2c00464.

D. Hamulić, M. Stadler, S. Hering, S. Padron, J. M. Bassett, R. Rivas, F. Loza-Mejia, M. A. Dea-Ayuela, M. Auxiliadora, and M. A. Gonzalez-Cardenete, "Synthesis and biological studies of (+)-Liquiditerpenoic acid A (Abietopinoic acid) and representative analogues : SAR studies," *Journal of natural products*, vol. 82, no. 4, p. 823-831, 2019, doi: 10.1021/acs.jnatprod.8b00884.

Prispevki na konferenci

D. Lützenkirchen-Hecht, D. Hamulić, R. Wagner, and I. Milošev, “EXAFS investigations of cobalt electrodeposition,” *17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, XAFS2018*, vol. 175, p. 108113–1–108113-4, 2018, Kraków, Poland, Polish Synchrotron Radiation Society. 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.12.033.

D. Hamulić, and D. Lützenkirchen-Hecht, “Ex-situ EXAFS characterization of Co-electrodeposition,” *11th DELTA User Meeting & Annual Report 2015*, p. 83-86, 25. November 2015, Dortmund, Germany. 2015.

D. Hamulić, and D. Lützenkirchen-Hecht, “In-situ EXAFS experiments during Co-electrodeposition,” *12th DELTA User Meeting & Annual Report 2016*, p. 85-86, 30. November 2016, Dortmund, Germany, 2016.

Nagrada

D. Hamulić, P. Rodič, D. Zimerl, and I. Milošev, “KATRI: Anti-fouling and corrosion protection top-coat,” *Najboljša inovacija s komercialnim potencialom, 11. mednarodna konferenca o prenosu tehnologij (ITTC)*, Ljubljana, 2018.

Biografija

Damir Hamulić se je rodil 10. septembra 1991 v Ljubljani, Slovenija. Po končanem šolanju na Gimnaziji Ljubljana Šiška se je leta 2010 vpisal na Fakulteto za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani. Po štirih letih je končal diplomski študij kemije na Katedri za organsko kemijo in nadaljeval z magistrskim programom na isti fakulteti, ki ga je končal leta 2017. Magistrsko delo je opravil na Institutu »Jožef Stefan«, in sicer na Odseku za organsko in fizikalno kemijo pod vodstvom prof. dr. Ingrid Milošev in fakultetnim mentorstvom prof. dr. Marjana Jereba.

V času magistrskega študija se je udeležil dveh strokovnih praks (Erasmus) v tujini, in sicer na Bergische Universität Wuppertal v Nemčiji in na Institute de Tecnología Química v Valenciji, Španija.

Oktobra leta 2017 se je vpisal na doktorski študij Nanoznanosti in nanotehnologije na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana pod mentorstvom prof. dr. Ingrid Milošev in se zaposlil na Institutu »Jožef Stefan« na Odseku za fizikalno in organsko kemijo. V septembru 2018 je bil izbran za mladega raziskovalca pod mentorstvom dr. Petra Rodiča in nadaljeval doktorsko usposabljanje s financiranjem s strani Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS). V času doktorata se je udeležil tudi dveh krajših raziskovalnih izpopolnjevanj na Institut de Recherche de Chimie Paris, Pariz, Francija, in na Latvian Institute of Aquatic Ecology, Riga, Latvija.

Je avtor devetih znanstvenih člankov (pet jih je povezanih z doktorsko disertacijo). Njegovi znanstveni interesi so predvsem organska kemija, organske prevleke, elektrokemija in korozija.

Fokus njegove doktorske disertacije je bil usmerjen v sintezo novih organskih prevlek z namenom izboljšati protikorozijske lastnosti na kovinskih podlagah.