

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Maret Tamme

**Roostevaba terase kaitsmine korrosiooni tõkestavate värvi- ja
õhukeste nanokomposiitsete kaitsekatetega**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: prof. Väino Sammelselg

Tartu 2018

Roostevaba terase kaitsmine korrosiooni tõkestavate värvi- ja õhukeste nanokomposiitsete kaitsekatetega

Töö eesmärk oli laialt kasutatava roostevaba terase AISI304 (Ameerika raua ja terase intituut, ing k. *American Iron and Steel Institute*) korrosioonikindluse tõstmine lihtsate meetoditega. Korrosioonivastaste katetena kasutati värvikatteid ning õhukesi nanokomposiitkatteid. Värvikatted moodustati segades sellesse grafeenipulbrit ning võrdluseks kasutati redutseeritud grafeenoksiidi (rGO) pulbrit. Valmistati 0,3 ja 1% grafeenipulbri ning 0,3% rGO sisaldusega värvikatted veepõhisest, polüuretaan ja epoksüüdvärvist. Nanokomposiitkatete jaoks moodustati stabiilne grafeeni vesilahus ning kasutati elektroforeessadestamise (EPD, ing k. *Electrophoretic deposition*) tehnikat, et metalli pinnale sadestada õhuke süsinikukiht. Sellele õhukesele kihile kasvatati peale aatomkihtsadestamise (ALD, ing k. *Atomic Layer Deposition*) meetodil õhuke laminaatkate, mis koosnes vaheldumisi Al_2O_3 ja TiO_2 kihtidest, kokku kuus kihti. Nanokomposiitsete katete korrosioonikindlust võrreldi tavalise puhastuse läbinud objektidel ning happega passiveerimise läbinud objektidel.

Valmistatud pinnakatete korrosioonikindlust testiti immersioontestiga raudkloriidi lahuses ning neutraalse soolaudu korrosioonitestiga spetsiaalses kliimakambris. Korrosioonile vastupidavust kontrolliti visuaalse vaatlusega ning objektide kaalu muutuse määramisega. Objekte karakteriseeriti skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), optilise mikroskoobiga ja röntgenfluorestsentspektroskoobiga (XRF - ing k. *X-ray Fluorescence Spectroscopy*)

Korrosioonitesti tulemusest oli näha, et lisanditega värvikatted pidasid paremini vastu kui ilma lisandita värvikate ning ka juba 0,3% lisandikogus aitab värvikatte vastupidavust parandada. Värvidest pidas immersioontestis kõige paremini vastu veepõhine värv, kõige halvemini aga epoksüüdvärv.

EPD ja ALD komposiitkatte korral andsid happega töödeldud objektid märgatavalt parema tulemuse kui ilma töötluseta objektid. Ning EPD-ga sadestatud kate üksinda ei andnud head korrosioonikindlust kuid koos ALD kattega oli õhukeste katete vastupidavus väga hea.

Märksõnad: Korrosioon, Roostevaba teras, Korrosioonikaitse katted, Värvkatted, Nanostruktuursed komposiitkatted, Skaneeriv elektronmikroskoopa, Röntgenfluorestsentspektroskoopia, Ramanspektroskoopia, Immersioontest, Soolaudu pihustustest.

CERCS koodid ja seletus: **T150** – Materjalitehnoloogia, **T152** – Komposiitmaterjalid, **T155** – Pinded ja pinnatehnoloogia, **P352** – Pinna ja piirpindade keemia, **P401** – Elektrokeemia

Stainless steel corrosion protection with organic and thin nanocomposite corrosion resistive coatings

The aim of this work was to increase corrosion resistivity of stainless steel AISI304 with easily applicable methods. Organic paint coatings and thin nanocomposite coatings were used. Paint coatings were made by mixing graphene and reduced graphene oxide (rGO) powder fillers with mass percent of 0,3% for graphene and rGO and 1% for the graphene powder into a water-based, polyurethane and epoxy paint. For the nanocomposite coatings, a stable graphene water dispersion was created for electrophoretic deposition (EPD) to deposit a thin film of carbon on the metal substrates. A laminate made by atomic layer deposition (ALD) with Al_2O_3 and TiO_2 ultrathin films deposited alternately and repeated 3 times covered the EPD thin film creating a thin nanostructured composite coating. The nanocomposite coating corrosion resistivity was compared on regular and chemically passivated stainless steel.

The coatings resistivity to corrosion was tested with immersion tests in FeCl_3 solution and with a cyclic salt spray corrosion test. Test samples were characterised with scanning electron microscopy, optical microscopy and X-ray fluorescence spectroscopy.

Corrosion tests showed, that the paint coatings with added fillers were more durable than a regular paint coating and even a 0,3% addition of a filler will give significant protection enhancement. The best coating according to the immersion tests was the water-based coating and the worst one the epoxy coating.

For the nanocomposite coatings, the samples that were chemically passivated were more resistant to corrosion in all cases. EPD coating was effective for corrosion resistance in combination with the ALD thin film. Further improvement of the coating efficiency was achieved by additional chemical pre-treatment of the steel substrate.

Keywords: Corrosion, Stainless steel, Corrosion protection coatings, Paint (organic) coatings, Nanostructured composite coatings, SEM, XRF, Raman spectroscopy, Immersion test, Salt spray test.

CERCS codes: **T150** – Materials technology, **T152** – Composite materials, **T155** – Coatings and surface treatment, **P352** – Surface and boundary layer chemistry, **P401** – Electrochemistry

Sisukord

Lühendid	7
1. Sissejuhatus.....	8
2. Kirjanduse ülevaade	10
2.1 Roostevaba teras	10
2.2 Roostevaba teraste korrosioon ja klassikalised kaitsekatted	12
2.2.1 Roostevaba teraste korrosioon	12
2.2.2 Orgaanilised katted	13
2.3 Õhukesed kaitsekatted.....	14
2.3.1 Nanografeenil põhinevad katted	14
2.3.1.1 Nanografeen, grafeenoksiid ja BSA-ga funktsionaliseeritud nanografeen	14
2.3.1.2 Elektroforeessadestamine	15
2.3.2 Aatomkihtsadestamine.....	16
2.3.2.1 Aatomkihtsadestamise teel valmistatud korrosiooni kaitsekatted	17
2.4 Katete karakteriseerimise ja testimise meetodid	18
2.4.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	18
2.4.1.1 Fokuseeritud ionikiire töötlus.....	19
2.4.2 Röntgenfluorestsentspektroskoopia	19
2.4.3 Soolaudu pihustustest.....	20
3. Materjalid ja meetodid	21
3.1 Katseobjektide prepareerimine	21
3.1.1 Katseobjektide mehaaniline töötlemine ja puhastamine	21
3.1.2 Katseobjektide pinna passiveerimine happega	22
3.1.3 Grafeeni suspensiooni valmistamine.....	23
3.1.4 Elektroforeessadestamine.....	23
3.1.5 Aatomkihtsadestamine	24
3.1.6 Värvidega katmine	25
3.2 Objektide karakteriseerimine ja testimine.....	26
3.2.1 Füüsilised karakteriseerimise meetodid	26
3.2.2 Elektrokeemilised testid	26
3.2.2.1 Immersioontestid FeCl ₃ lahuses	26
3.2.2.2 Neutraalne soolaudu pihustustest.....	26
4. Tulemused ja analüüs	28
4.1 Pindade karakteriseerimised	28

4.1.1 Elektroforeesi katted	28
4.1.2 ALD laminaatkatted.....	31
4.2 Immersioontestid FeCl ₃ lahuses	34
4.2.1 Värvkatete testid	34
4.2.2 EPD-, laminaat- ja komposiitkatete testid.....	36
4.2.2.1 Tavalise puhastuse läbinud objektid	39
4.2.2.2 Keemiliselt töödeldud objektid.....	39
4.3 Soolaudu pihustustest.....	40
4.4 Adhesioonitest.....	41
5. Kokkuvõte.....	43
Kasutatud kirjandus.....	44
Lisad	49
Lisa 1. Pildid immersioontesti läbinud objektidest.....	49
Lisa 2. Pildid soolaudu pihustustesti läbinud objektidest	56

Lühendid

AISI	Ameerika raua ja terase instituut (ing k. <i>American Iron and Steel Institute</i>)
ALD	Aatomkihtsadestamine (ing k. <i>Atomic Layer Deposition</i>)
BSA	Veise seerumi albumiin (ing. k. <i>bovine serum albumin</i>)
EPD	Elektroforeessadestamine (ing k. <i>Electrophoretic deposition</i>)
FIB	Fokuseeritud ioonkiir (ing k. <i>Focused Ion Beam</i>)
GO	Grafeenoksiid (ing. k <i>graphene oxide</i>)
rGO	Redutseeritud grafeenoksiid (ing. k <i>Reduced graphene oxide</i>)
ISO	Rahvusvaheline Standardimisorganisatsioon (ing k. <i>International Organization for Standardization</i>)
OM	Optiline mikroskoop (ing k. <i>Optical microscope</i>)
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoop (ing. k. <i>Scanning electron microscope</i>)
TMA	Trimetüülalumiinium (ing. k <i>Trimethylaluminium</i>)
XRF	Röntgenfluorestsentspektroskoopia (ing k. <i>X-ray Fluorescence Spectroscopy</i>)

1. Sissejuhatus

Korrosioonil on suur globaalne mõju majandusele ja tehnoloogiale. Globaalselt lähevad igal aastal korrosiooni poolt tekitatud probleemid maksma 2,5 triljonit dollarit [1]. Selle mõju vähendamiseks on jätkuvalt olemas pidev vajadus leida odavaid ja efektiivseid meetodeid korrosiooni kaitseks. Korrosiooni pole võimalikult täielikult ära hoida, seega korrosioonivastaste katete eesmärk on korrosiooni tekke võimalikult pikemaks ajaks edasilükkamine ja korrosiooniprotsesside kiiruse võimalikult suurem alandamine.

Kuigi roostevabad terased on suhteliselt vastupidavad korrosioonile, siis agressiivsetes keskkondades ja pika kasutamisaaja korral esineb ka neil korrosioon, peamiselt lokaalne punktcorrosioon. Seega on üha enam vaja leida meetodeid millega on võimalik lihtsalt ja odavalt kaitsta roostevaba terast korrosiooni eest.

Roostevaba teras AISI304 on kõige enam kasutatav roostevaba teras, kuna see on hästi töödeldav ning roostevaba teraste hulgast on sellel kõige parem hinna-kvaliteedi suhe. Selle tõttu leiab see kasutust näiteks masinaehituses, keemiatööstuses, arhitektuuris aga ka olmes – köögitarvikute ja -seadmete, valamute jne valmistamisel [2].

Korrosiooni kaitseks on valmistatud palju erinevaid katteid. Näiteks õhukesi grafeenikihte [3], aatomkihtsadestatud keraamilisi katteid [4], värvikatted [5] jm.

Üks lihtsamaid meetod pinna kaitsmiseks on pinna katmine värvikihiga. Igal värvikihil on aga olemas teatud eluiga, mille järel on vaja pinda seda uuesti värskendada, sageli enne seda ka vana värv eemaldada. Selle kulu ja töö ja materjalikulujõu vähendamiseks on vaja leida mooduseid värvikihi eluea pikendamiseks. Lihtne ja äraproovitud meetod värvikatte omaduste parandamiseks on sellele täiteaine lisamine. Viimastena on kasutatud erinevaid materjale nagu alumiiniumpulbrit [6], tsinkfosfaati [7], grafeeni [8] ning erinevaid nanoosakesi [9,10].

Elektroforeessadestamine on lihtne, odav ja mitmekülgne meetod pindadele õhukese materjalikihi saamiseks. EPD on lihtsalt suurtele objektidele skaleeritav ning ühtlaseid kilesid on võimalik sadestada ka mitte-siledatele pindadele. Sadestamiseks saab kasutada materjale, mille osakestel on elektrilaeng ja need osakesed moodustavad stabiilse lahuse. Elektroforeessadestamise meetodil on valmistatud kilesid on kasutatud näiteks energeetika valdkondades [11] ja korrosioonikaitseks [12].

Aatomkihtsadestamine on meetod objektidele õhukese pinnakihi sadestamiseks, mida on võimalik rakendada ka eri kujuga ning suurtele objektidele. ALD kiled katavad ühtlaselt kogu pinna, defektivabad, kilede paksust on võimalik lihtsalt kontrollida ning erinevaid materjale sadestades on võimalik saada valiku omadustega kilesid, mistõttu leiavad need kasutust paljudes erinevates valdkondades [13]. ALD-ga sadestatud kilesid on oma omaduste tõttu laialdaselt kasutatud ka korrosioonikaitseks.

On ilmne, et eriti tähtis on korrosiooni ennetamine tööstuses, ehituses jt majandusharudes, kus metalle kasutatakse suurtes kogustes, ja kus neist sageli valmistatakse kriitiliselt tähtsaid kande- ja konstruktsioonielemente. Seetõttu on korrosiooniuuringud vaja läbi viia korrektselt ja võimalikult usaldusväärselt. Antud töös kasutati selleks kindla päritoluga ja omadustega terast ja katseobjektid valmistati suhteliselt suured, pinnamõõtudega $40 \times 110 \text{ mm}^2$, ning objektide pinnad kaeti suhteliselt lihtsate meetodite abil, mis on skaleeritavad ka suurtele objektidele ja kasutatavad tööstuses.

Töös arendati ja testiti kahte meetodit roostevaba terase korrosioonikindluse tõstmiseks: esiteks uuriti grafeenipulbri, kui lisandi mõju erinevatele värvikatetele. Sealjuures kasutati grafeeni vesilahuse saamiseks proteiini BSA ja ultraheli ning grafeenikihi valmistamiseks elektroforeessadestamist. Samuti valmistati EPD ja ALD abil nanokomposiitseid grafeen-keramika katted. Lisaks uuriti terase pinna happega eeltöötamise mõju nende korrosioonikaitse katete nakkuvuse ja kvaliteedi parandamisele.

Katete korrosioonikindlust uuriti raudkloriidilahuses ning korrosioonikambris soolapihustustestiga. Objekte karakteriseeriti ning uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga, optilise mikroskoobiga ja röntgenfluorestsentspektroskoobiga.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Roostevaba teras

Roostevabad terased on rauapõhised sulamid, mis sisaldavad minimaalselt 10,5% kroomi ja kuni 1,2% süsinikku [14]. Süsiniku ja ka muude elementide lisandite varieerimine võimaldab varieerida terase struktuuri ning aitab muuta rauasulami mehaanilisi omadusi, seda käsitletakse allpool. Kroomi lisand tagab aga kaitsva, kroomirikka oksiidikihi tekke terase pinnale ning vähemalt 12% Cr sisaldus on vajalik pideva kaitsva kihi tekkeks [14]. Selleks, et vastu pidada erinevates keskkondades, valmistatakse erinevat tüüpi roostevaba teraseid, neile lisatakse peale kroomi ka muid elemente nagu niklit, molübdeeni, vaske, titaani, alumiiniumi, räni jt [14,15].

Üks olulisemaid omadusi roostevabal terasel on selle vastupidavus korrosioonile reaktiivsetes keskkondades. Korrosioonikindlus pole materjalide loomulik omadus, vaid tuleneb materjali pinna ja ümbritseva keskkonna omavahelisest interaktsioonist. Roostevaba terase korrosioonikindlus tuleneb passiivsest pinnakihi barjäärist, mis on ise keemiliselt vastupidav ja käitub reaktiivsete ionide, radikaalide ja molekulide difusioonibarjäärina sulami ja ümbritseva keskkonna vahel. See barjäärikiht on poorideta ja katkematu, mis mitte liiga reaktiivsetes tingimustes on purunemise korral iseparanev.

Ilma kroomita roostevaba terase pinnal passiivne kiht ei moodustu. Kaitsva kihi efektiivsus tõuseb koos kroomi sisalduse tõusuga, seepärast on enamikul terastel kroomi sisaldus märgatavalt suurem ülaltoodud minimaalsest väärtusest. Teised elemendid võivad mõjutada kroomi kihi tekkimise ja säilitamise efektiivsust, kuid ükski teine element ei suuda ise tekitada roostevaba terasele karakterset kaitsvat kihti.

Tõstes kroomi sisaldust 10,5-lt 18%-le, mis on tüüpiline kogus austeniitses roostevabas terases, tõuseb ka korrosioonikindlus (kasvab passiivse pinnakihi stabiilsus). Korrosioonikindlust ja muid, näiteks mehaanilisi- ja töötlemisomadusi, saab edasi parandada, kui legeerida terast nii kroomi kui nikliga. Legeerides terast kroomi ja molübdeeni, hõlbustab viimane kaitsva barjääri tekkimist, isegi kui lisatav Mo kogus on ainult mõni protsent. Lisaks on Mo ja Cr kombinatsioon väga efektiivne barjääri stabiliseerimiseks haliidide lahuste (nt klooriiooni) juuresolekul ning suurendab

vastupidavust punk- ja pilukorrosioonile nii neutraalses kui ka happelises kloriidi lahuses [16].

Roostevabad terased jagunevad metallurgiliste faaside sisalduse ja sellest tulevate omaduste järgi nelja rühma: austeniitsed, austeniit-ferriitsed (dupleksteras), ferriitsed ja martensiitsed terased. Austeniitne roostevaba teras koosneb 16 – 28% kroomist ja kuni 35% niklist ning ülejäänud osas rauast; Ni võib siin asendada ka mõne teise lisandelemendiga, nagu Mn või Cu. Samas lisandid mõjutavad ka terase struktuuri. Nii loetakse austeniitse struktuuri stabiliseerijateks N, C, Ni, Co, Cu ja Mn lisandeid ning ferriitse struktuuri stabiliseerijateks W, Si, Mo, Cr, V ja Al lisandeid. Toodud lisandite mõju roostevaba terase mikrostruktuurile iseloomustavad austeniidi moodustumise e. Ni-ekvivalent ja ferriidi moodustamise e. Cr-ekvivalent. Korrosioonikindluse suurendamiseks lisatakse mõnikord terastesse ka molübdeeni või lämmastikku, vastavalt ferriitse ja austeniitse terase sortidele.

Austeniitseid teraseid on lihtne töödelda/vormida ning nad ei muutu madalatel temperatuuridel hapraks. Austeniit-ferriitsed terased ühendavad austeniitsete ja ferriitsete teraste omadusi, kuna sisaldavad mõlemaid faase. Sulam moodustatakse nii, et sulami mikrostruktuur koosneb umbes 50% austeniidi ja 50% ferriidi faasist [16]. Faaside tasakaalust tulenevadki paljud selle sulami head omadused nagu hea keevitatus ja suur vastupidavus korrodeerivates keskkondades. Ferriitsed roostevabad terased koosnevad põhiliselt rauast ja kroomist, viimase sisaldus on tavaliselt 12,5 – 17,5%. Selle rühma terastes ongi ka minimaalse Cr sisaldusega sulamid. Ferriitsed roostevabad terased ei sisalda niklit ning on seega vähem korrosioonikindlad kui ülejäänud roostevabad terased. Sellest olenemata, sobivad ferriitsed roostevabad terased kasutamiseks paljudes rakendustes ning nende korrosioonikindlust saab tõsta lisanditega. Maternsiitsed terased koosnevad põhiliselt rauast, kroomist ja süsinikust. Süsiniku sisalduse tõttu on võimalik maternsiitseid teraseid kuumtöötuse abil tugevdada. Seda sulamit kasutatakse juhul, kui peale korrosioonikindluse on vaja saavutada ka suurem kulumiskindlus [14,16].

AISI304 on austeniitne teras ning on üks mitmekülgsemaid ja enim kasutatavaid roostevaba teraseid. Selle terase koostis, mehaanilised omadused, hea keevitatus ja korrosioonikindlus tagavad parima hinna ja kvaliteedi suhte, mille tõttu on see materjal

leidnud kasutust paljudes erinevates valdkondades nagu masinaehituses, nafta tööstuses toiduainetööstuses, ehituses ja arhitektuuris jm [2]. AISI304 koostis on toodud tabelis 1.

Tabel 1. AISI304 elemendiline koostis [14]

Element	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
Sisaldus, mass%*	≤0,08	≤2,0	≤1,0	18,0–20,0	8,0–10,5	≤0,045	≤0,03

* Ülejäänud: Fe.

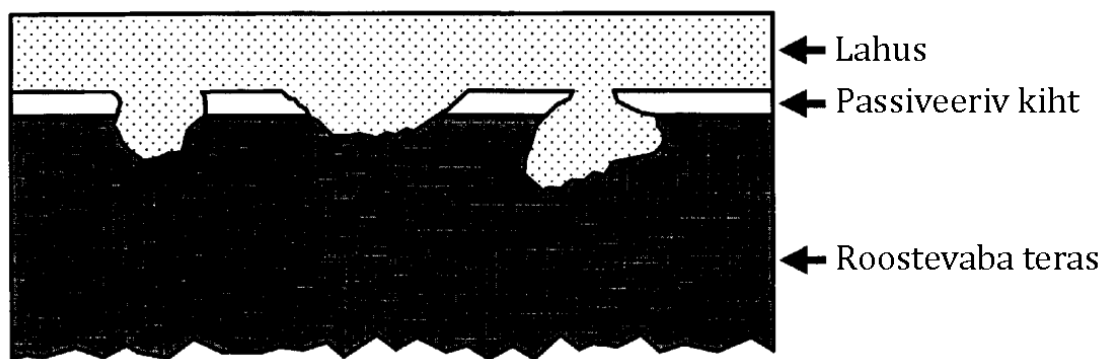
2.2 Roostevaba teraste korrosioon ja klassikalised kaitsekatted

2.2.1 Roostevaba teraste korrosioon

Kõikidel metallides on ühine omadus aja jooksul korrodeeruda. Metallide korrosioon on elektrokeemiline reaktsioon metalli pinna ja ümbritseva keskkonna vahel.

Roostevaba teras on oma omaduste järgi vastupidav korrosioonile tänu oma passiivsele kroomirikka kaitsekihtile, kuid ka sellel esineb teatud keskkondades korrosiooni. Põhilised korrosiooniliigid mida roostevabal terasel tekib on punkt- ja pilukorrosioon, kuid väiksemal määral võib esineda ka mõranemise korrosiooni ning teatud keskkondades ka üldist pinnakorrosiooni [17].

Punktkorrosioon on lokaalne passiivse kihi lagunemine mis tekib kloriidi- või sulfiidirikkas keskkonnas. Kui kaitsevasse kihti tekib auk ning metalli pinnal ei toimu repassiveerimist, siis tekib sinna korrosioon. Punktkorrosioon võib tekkida kui kaitsevas kihis on tekkinud katkekoht, metallis olevate lisandite või defektide tõttu ning metalli pinna peal oleva mustuse olemasolul. Punktkorrosiooni poolt tekkinud augud varieeruvad suuruse ja kuju poolest (Joonis 1). Mõned tekkinud augud on väga laiad ning ei lähe sügavale metalli sisse, teised augud on aga sügavale metalli sisse tunginud ning augud võivad ka metalli kaitseva kihi alla levida [2,17].



Joonis 1. Punktkorrosiooni erinevad kujud [2].

Pilukorrosioon tekib korrodeeriva metalli ja sellega kontaktis oleva tavaliselt mittejuhtiva materjali piirpinnal, näiteks lüli- ja keevituskohtadesse. Pilukorrosioon tekib enamasti kloriidioonide tõttu kuid kõrged temperatuurid, hapniku või kergelt redutseeritavate ionide olemasolu ja madalad pH väärtused võivad pilukorrosiooni tekitada [2].

Roostevaba terase korrosioonikaitse tõstmiseks on välja töötatud erinevaid katsekatteid nagu värvikatted, metallkatted, õhukesed grafeeni katted ning aatomkihtsadeostatud kiled.

2.2.2 Orgaanilised katted

Orgaanilisi katteid kasutatakse laialdaselt korrosioonivastaste katetena metallide pindadel. Tänapäeval on reeglina tegu kuivamisprotsessi käigus polümeriseeruvate orgaaniliste ainetega. Need katted tekitavad füüsilise barjääri metalli pinna ja korrosiivse keskkonna vahel.

Kõik orgaanilised katted aga lasevad teatud määral läbi korrosiivsete ainete osakesi nagu õhus leiduvate hapniku ja vee molekulid, hapniku aatomid või vees dissotseerunud kloori jt ainete ionid. Seega võivad need osakesed jõuda metalli pinnani, tekitades seal lokaalse korrosiooni, mille tulemusel väheneb adhesioon pinna ja pinnakatte vahel ning lõpuks võidakse lõhkuda kaitsekiht ja seega veelgi kiirendada korrosiooni metalli pinnal. Seega ei paku orgaanilised katted pikaajalist kaitset korrosiooni eest. Korrosioonikaitse suurendamiseks on katetele lisatud juurde erinevaid täiteaineid nagu näiteks tsinkoksiidi, alumiiniumpulbrit [6], tsinkkormaati ja -fosfaati [7], grafeenoksiidi [8] ning

erinevaid nanoosakesi [9,10]. Grafeeni kasutamine täiteainena, et moodustada multifunktsionaalseid materjale on üks perspektiivikamaid vahendeid, mida on püütud kasutada lennundus-, auto- ja kaitsetööstuses [18]. Grafeeni on kasutatud täiteainena näiteks epoksüüd- [19], polüuretaan- [20] ja veepõhistes orgaanilistes katetes [21]. Reeglina on värvikate mitmekihiline ja selle paksus võib ulatuda millimeetri murdosadest mitme millimeetrini.

2.3 Õhukesed kaitsekatted

2.3.1 Nanografeenil põhinevad katted

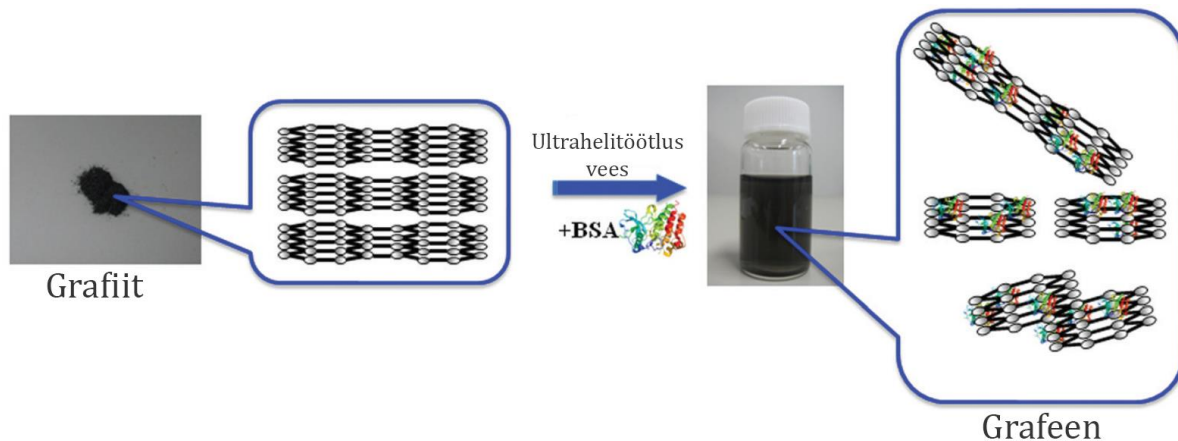
2.3.1.1 Nanografeen, grafeenoksiid ja BSA-ga funktsionaliseeritud nanografeen

Grafeen koosneb sp^2 hübridiseeritud süsiniku aatomitest mis moodustavad ühe aatomi paksuse kahedimensionaalse heksagonaalse struktuuri. Grafeen avastati 2004. aastal ning tänu selle unikaalsetele elektroonilistele, mehaanilistele, keemilistele ja optilistele omadustele, on see leidnud kasutust erinevates valdkondades nagu näiteks biomeditsiinis [22], korrosioonikaitse [23], energeetikas, näit. päikesepaneelides [24] ja patareides-akudes [25]. Grafeen on keemiliselt suhteliselt inertne ning ka hüdrofoobne.

Grafeenoksiidil (GO) on sarnane planaarne struktuur nagu grafeenil, kuid GO defektidele on kinnitunud hapnikku sisaldavad radikaalid, mis muudavad GO hüdrofiilseks. GO-l on kaks tähtsat omadust: seda on võimalik lihtsat ja odavalt valmistada looduslikust grafiidist ning see moodustab vees stabiilse suspensiooni. Grafeenoksiidi on võimalik redutseerida, eemaldades hapnikku sisaldavaid radikaale, mille tagajärjel moodustub redutseeritud grafeenoksiid, mis on grafeenilaadne materjal ning reaalselt on vähendatud radikaalide arvuga, olenevalt redutseerimise astmest [26].

Kuigi grafeenil on palju häid omadusi, ei ole võimalik defektivaba suurepinnalist grafeeni seni valmistada, ja seda enam suurtes kogustes, mida oleks vaja selle materjali kasutuselevõtmiseks tööstuslikes rakendustes. Lisaks ei moodusta grafeeni lehekeseid vees stabiilset kolloidlahust kuna nad on hüdrofoobsed ja grafeeniosakesed agregeeruvad pikaajalisel vesikeskkonnas seismisel van der Waalsi jõudude tõttu, moodustades grafiidi. Vesilahuses stabiilse grafeeni saamiseks on aga välja töötatud

erinevaid meetodeid, millest üks on grafeeni saamine grafiidi erinevates lahustites lõhestamisel/kihiti koorimisel (ing. k. *liquid exfoliation*) [27,28] või vesikeskkonnas, kasutades erinevaid proteiine nagu veise seerumi albumiini (ing. k. *bovine serum albumin*, BSA) [22] ja lüsosüüme [29]. Sellisel meetodil on grafeeni saamiseks kasutatud nii ultrahelivanni [22,28] kui ka tavalises köögiblenderis turbulentsi ja nihkejõu esilekutsumist [29], ning tulemusena on saadud kõrge kvaliteediga grafeeniliblesid, millel on minimaalselt oksiididefekte.



Joonis 2. Grafeeni saamine kasutades BSA vesilahust [22].

2.3.1.2 Elektroforeessadestamine

Elektroforeessadestamine on protsess kus suspensioonis olevad laetud osakesed liiguvad elektrivälja mõjul vastaslaenguga elektroodi poole ja moodustavad elektroodi pinnale kile. See on mitmekülgne tehnika, mida saab kasutada iga pulbrilise tahkisega millel on laeng ja mis moodustab stabiilse lahuse. Sadestamiseks kasutatavate osakeste suurus võib olla mikromeetritest nanomeetrini. Elektroforeessadestamisega on võimalik lihtsate ja odavate vahenditega saada ühtlaseid ja homogeenseid kilesid, reguleerida sadestatava kile paksust ning on lihtne katta ka väga suuri objekte [30,31]. EPD-d on võimalik rakendada väga suuremahulisel tootmisel kilede sadestamiseks erineva morfoloogiaga alustel. EPD-ga on võimalik sadestada kilesid 3D struktuuridele, poorsetele materjalidele, fiibrile ja ka painduvatele objektidele. Samuti saab elektroforesitud kile kombineerida näiteks metalloksiidsete kiledega, et moodustada komposiite [30].

EPD suspensiooni valmistamiseks on vaja sobilikku lahust, et osakesed oleks ühtlaselt disperseeritud. Tihti kasutatakse orgaanilisi lahusteid nagu alkohole või ketoonid, kuna nendel esineb suur tihedus, hea keemiline stabiilsus ja väike elektrijuhtivus. Nende nõrgad küljed on mürgisus, kõrge hind ja tuleohtlikkus. Vesisuspensioon on majandusliku ja keskkonnanahoiu seisukohalt eelistatum ning sellega on võimalik sadestada ka tundlikke biomaterjale. Vesisuspensiooni puudus on see, et pinge suurendamisel elektrootide vahel, võib hakata toimuma vee elektrolüüs, kuid seda saab vältida kui vähendada veeioonjuhtivust või kasutada vahelduvvoolu [30].

EPD meetodil sadestatud kilede omadused sõltuvad erinevatest parameetritest. Kilede kvaliteeti mõjutab suspensiooni stabiilsus, osakeste kontsentratsioon ja suurus. Sadestatava kile paksust on võimalik varieerida muutes sadestamise aega, elektrivälja tugevust ja lahuse kontsentratsiooni [32].

EPD-ga sadestatud kilesid on kasutatud paljudes erinevates valdkondades nagu näiteks päikesepaneelid, superkondensaatorid [11], bio- ja elektrokeemilised sensorid ja korrosioonivastased katted [12].

2.3.2 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamine on keemilise aurufaassadestamise meetod, mis põhineb vähemalt kahe lähteaine iseküllastuval gaas-tahkise pöördumatutel pinnareaktsioonidel ning millega on võimalik katta erineva pinnareljeefiga aluseid ühtlase õhukese tahkisekilega. Viimane on võimalik tänu lähteainete molekulide adsorptsioon-limiteeritud kinnitumisele kaetava aluse pinnal.

Üks ALD tsükkel koosneb neljast osast: esimesena juhitakse lähteaine aurud inertse kandegaasiga reaktsioonikambrisse, kus need gaas-tahkise reaktsiooni tulemusel adsorbeeruvad pinnale, sealjuures on vajalik, et kõik võimalikud kemisorptsiooni tsentrid saaks täidetud, st tekiks kemisorptsiooniline küllastus. Teine samm on puhastuspulss kandegaasiga, mille jooksul eemaldatakse pinnale füsiosorbeerunud lähteaine osakesed ja selle kohal olevad gaasilised reaktsioonijäägid. Järgmisena juhitakse teise lähteaine aurud reaktsioonikambrisse, kus need reageerivad juba alusele kemisorbeerunud esimese lähteaine kihiga ja moodustub soovitud materjali kiht, mis

tavaliselt moodustab vaid osa molekulaarkihist, tänu adsorbeeruvate molekulide steerilisele efektile. Viimasena toimub teine puhastuspulss aluse puhastamiseks kõrvalproduktidest ja mittereageerinud lähteainetest. Ainekogus mida ühes tsükli sadestatakse sõltub lähteainetest, temperatuurist ja alusest ning selle massi saab jälgida kvartskristalli mikrokaaluga. Et saada soovitud paksusega kattekiht, tuleb ALD sadestustsükleid korrata vajalik arv kordi [33].

ALD-s kasutatavatel lähteainetel on mitmeid nõudeid. Nad peavad olema gaasilised või aurustatavad temperatuuril, mis on madalam kui ALD sadestustemperatuur; peavad reageerima kiiresti ja pöördumatult kasvupinnaga, mitte lahustuma sadestatavas kiles, olema ohutud ja lihtsasti kasutatavad ehk mittemürgine ja mittekorrodeeruv ning ained peaksid olema puhtad [33].

ALD-ga on võimalik sadestada erinevaid õhukesti kilesid nagu nt oksiide, nitriide, sulfiide ja metalle.

2.3.2.1 Aatomkihtsadestamise teel valmistatud korrosiooni kaitsekatted

ALD-ga sadestatud kilesid on laialdaselt kasutatud korrosioonivastaste katetena [4,34-36]. ALD-ga kasvatatud kiled on head korrosioonikaitseks, kuna need on suurel pinnalal ühtlase paksusega, omavad head adhesiooni pinnaga, on tihedad ja neis puuduvad mikroskoopilised defektid [37]. Kõige enam on kasutatud ALD-ga valmistatud Al_2O_3 ja TiO_2 õhukesti kilesid [34-37].

Al_2O_3 kiled on laialt kasutatud kuna selle kile kasvatamine on suhteliselt kerge: saab kasutada laia temperatuuride vahemikku (33-500°C), kiled on amorfsed $\leq 800^\circ\text{C}$, kasvatatud kiled sisaldavad vähe lisandeid ja lähteained on suhteliselt odavad [38]. Al_2O_3 sadestamiseks kasutatakse enamjaolt trimetüülalumiiniumi $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA) ja vett [39], kuid on kasutatud ka TMA-d koos O_3 -ga [40].

TiO_2 kiled on kõrgematel sadestamise temperatuuridel polükristallilised, kuid korrosiooni kaitseks on paremad madalamatel temperatuuridel ($\leq 160^\circ\text{C}$) sadestatud kiled, mis on amorfsed ja ei sisalda kristalliitide piirpindu, mis võivad soodustada korrosiooni teket. TiO_2 kilede sadestamiseks kasutatakse tavaliselt titaan tetrakloriidi (TiCl_4) või titaan(IV)isopropoksiidi ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) ja vett [34].

Lisaks Al_2O_3 ja TiO_2 kiledele on korrosioonikaitseks ALD-ga sadestatud veel näiteks Ta_2O_5 [37], SiO_2 [41], ZrO_2 , ZnO ja HfO_2 [42] kilesid.

2.4 Katete karakteriseerimise ja testimise meetodid

2.4.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoop on elektronmikroskoop, mis annab pinnast kujutise elektronkiirega üle proovi pinna skaneerides. SEM-iga, millel on lisavarustusena röntgenspektromeeter, on võimalik karakteriseerida ja analüüsida peale pinna topograafia/morfoloogia ka objekti elemendilist koostist. Peale materjalide karakteriseerimise on SEM-is võimalik läbi viia erinevaid *in situ* tehnikaid nagu nanomanipulatsioone, elektronkiire nanolitograafiat ja ionkiire allika olemasolul teha objekti pinnalähedasest alast ka lokaalseid ristlõikeid või läbivalgustava elektronmikroskoobi uuringuteks lamelle [43].

SEM-i kasutatakse paljudes erinevates tööstus- ja teadusvaldkondades nagu masina-, tööriista- ning elektroonikatööstuses, materjaliuuringutes, geoloogias, bioloogias, meditsiinis, krimilaborites jm [44].

Selleks, et objekti saaks SEM-is uurida, peab see olema kõigepealt vaakumpuhas ja elektrit juhtiv. Metallobjekte saab uurida ilma eelneva ettevalmistuseta, kuid mittejuhtivaid objekte peab enne SEM uuringuid katma juhtiva õhukese kilega, näiteks kulla, plaatina, süsiniku jms kihiga, et pind juhtivaks muuta ja primaarkiire laeng objektilt ära juhtida. Objekt kinnitatakse objektihoidja alusele näiteks süsinikteibi, hõbepasta või eraldi valmistatud objekti hoidjaga.

SEM-i põhilised komponendid on elektroni allikas, kiirendav anood, elektromagnetläätsed elektronkiire formeerimiseks, vaakumkamber objektilauaga, erinevaid signaale püüdvad detektorid ja signaali töötlus-, esitus- ja salvestussüsteem.

2.4.1.1 Fokuseeritudioonkiire töötlus

Fokuseeritudioonkiire (FIB, ingl. k. Focused Ion Beam) kolonnis tekitatakse ja formeeritakse kiirendatudioonide kiir, mille läbimõõtu, voolu ja osakeste energiat saab etteantud parameetritega muuta. Fokuseeridesioonkiire objekti pinnale saab sellega nii pinda söövitada kui ka teha sellest pilti, viimasel juhul kasutatakse võimalikult väikestioonkiire voolu. Ioonide suur mass ja energia võimaldab neil lihtsalt pinna-aatomeid ioniseerida ja pinnast eemaldada ning tulemusena tekib sekundaarelektronide voog, mida saab SEM-i sekundaarelektronide detektoritega detekteerida. FIB-i abil objektist väljapihustatud materjal lubab lokaalselt teha ristlõikeid, mida elektronkiirega uurides saadakse infot katete ja alusmaterjalide struktuuri ning koostise kohta. Lisaks on võimalik FIB-iga sadestada pinnale selle kohale juhitud gaasilistest lähteainetest lokaalseid kaitsvaid katteid või funktsionaalseid struktuure. Enamus FIB-i süsteeme kasutab galliumi ioone, aga uuemates seadmetes on kasutusel ka argooni jt elementideioonallikad [45].

2.4.2 Röntgenfluorestsentspektroskoopia

Röntgenfluorestsentspektroskoopia on analüüsimeetod, millega uuritakse materjalide elemendilist koostist. Materjalis esinevad elemendid määratakse registreerides nende karakteristiklikku röntgenkiirgust röntgenspektromeetri abil. Objektile suunatakse suure energiaga ja intensiivsusega primaarne röntgenkiir, mis pinnaga interakteerudes lööb ühelt aatomi sisekatte orbitaalilt välja elektroni, jättes asemele elektroni defitsiidi, ehk augu ning ebastabiilse elektronkonfiguratsiooniga aatomi. Tasakaalu taastamiseks kukub välimiselt orbitaalilt kõrgema energiaga elektron eelmise madalama energiaga väljalöödud elektroni asemele ning ülejäänud energia võib eralduda röntgenkvandina. Et protsessis osalenud elektronide energiatega vahe on karakteristiklik igale elemendile, saab seda energiat mõõtes tuvastada millistest elementidest proov koosneb [46,47].

2.4.3 Soolaudu pihustustest

Lisades terasele erinevaid elemente, on võimalik valmistada laia valikut roostevaba terase marke millel on erinevad füüsikalised ja keemilised omadused. Toote metalli valikul on tähtis võtta arvesse erinevaid parameetreid, millest üks on korrosioonikindlus. Selle tõttu tehakse roostevaba teraste karakteriseerimiseks kiirendatud korrosiooniteste. Korrosioonikeskkond valitakse lähedane reaalingimustele, kuid veidi karmim, et kiirendada protsessi ja lühema ajaga simuleerida metalli eluiga. Üks sellistest kiirendatud korrosioonitestidest on soolaudu pihustustest (ing. k. Salt spray test).

Soolaudu pihustustest on kiirendatud korrosioonitest mis leiutati 20. sajandi alguses. Test toimub spetsiaalses korrosioonikambris kontrollitavas keskkonnas ning tulemusena saab infot testitavate objektide korrosioonikindluse kohta. Teste sooritatakse erinevate standardite järgi millest klassikaline soolaudu pihustustest sooritatakse vastavalt ISO 9227 standardile [48].

Soolaudu pihustustesti käigus muudetakse soola lahus kambris peenikeseks soolauduks. Soolalahusena kasutatakse 5% NaCl lahust, mille pH on vahemikus 6,5-7,7. Kambri temperatuur terve testi käigus on ISO 9227 standardi järgi 35°C ning katseobjektid paigutatakse mittemetallilisele hoidjale 20 kraadise nurga alla horisontaalsest tasandist. Test on kvaasipidev terve testi aja jooksul, objektid võetakse testi käigus mitmel korral kambrist välja ja fotografeeritakse, ning testi aeg valitakse vastavalt vajadusele ning võib ulatuda ka üle 1000 tunni [49].

Soolaudu pihustustest on üks vanimaid korrosiooniteste ning laialdaselt kasutatud, kuna sellel on mitmeid eeliseid teiste testide ees. Üks peamisi eeliseid on võimalus testida erinevaid materjale ja katteid, võimalik on testida puhast metalli ning ka metalli mille pind on kaetud värvi või muu pinnakattega. Soolaudu pihustustesti käigus luuakse väga korrosiivne keskkond mis on lihtsalt korratav ning seda kasutatakse tootmise ja kvaliteedi kontrolliks [48].

3. Materjalid ja meetodid

3.1 Katseobjektide prepareerimine

3.1.1 Katseobjektide mehaaniline töötlemine ja puhastamine

Töös kasutatud objektid olid AISI304 roostevaba terasest (Goodfellow Cambridge Ltd.), mis olid lõigatud väikesteks ja suurteks katseobjektideks suurusega, vastavalt 20×20 ja 40×110 mm². Katseobjektide pinnalt freesiti maha 0,1 mm paksune kiht, misjärel objekti pind poleeriti käsipuuri (Velleman VTHD05) abil karukeelest valmistatud kettaga, et pinnalt eemaldada töötlemisel tekkinud poollahtised osakesed.

Kõiki objekte puhastati enne katete sadestamist või võrdlusteste ultraheli vannis järgneval meetodil:

1. Pesemine 15 min tolueenis (Sigma-Aldrich, ≥99,7%);
2. Pesemine 15 min atsetoonis (Sigma-Aldrich, ≥99,5%);
3. Pesemine 15 min isopropanoolis (Sigma-Aldrich, ≥99,8%);
4. Loputamine deioniseeritud (DI) veega;
5. Kuivatamine lämmastiku voos.

Lisaks kaeti suuremate objektide servad ja tagaküljed enne immersioon- ja soolaudu pihustustesti lakiga (SOLTOWAX Finish Coat, Schlötter), et pärssida seal korrosiooni teket.

Katseobjektide elemendiline koostis määrati XRF-iga (Tabel 2).

Tabel 2. Töös kasutatud AISI304 elemendiline koostis

Element	Sisaldus (mass%)	Mõõtmislävi (mass%)
Fe	69,8	0,04
Cr	18,3	0,11
Ni	8,10	0,02
Mn	1,60	0,03
C	1,01	0,15
Cu	0,35	0,02
Mo	0,34	0,01
Si	0,32	0,01
Co	0,18	0,03

3.1.2 Katseobjektide pinna passiveerimine happega

Selleks, et võrrelda pinnatöötamise mõju roostevaba terase korrosioonikindlusele koos komposiitkatetega valmistati osa katseobjekte ette ASTM A967 standardi järgi [50]. See standard kirjeldab erinevaid meetodeid roostevaba terase pinna keemiliseks passiveerimiseks.

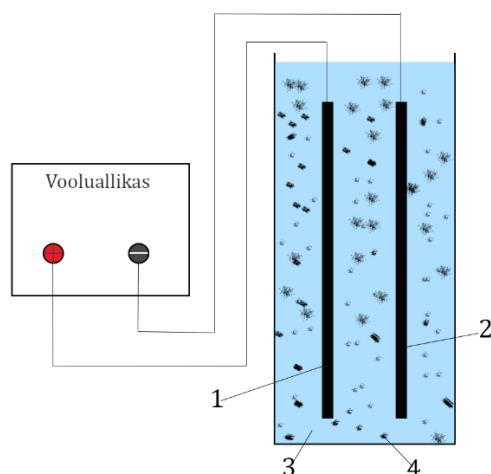
Töötamiseks võeti punktis 3.1 kirjeldatud puhastatud objektid ning esimesena viidi läbi lisapuhastus aluselises keskkonnas. Selleks hoiti objekte 30 minutit toatemperatuuril 25% NaOH (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) lahuses, millele järgnes loputamine DI veejoaga. See protsess eemaldab objekti pinnalt kõik rasvad, mis võisid esimese puhastamise käigus alles jääda. Sellele järgnes töötus happega, kus objekte hoiti üks tund 30% lämmastikhappe (Sigma-Aldrich, $\geq 65\%$) lahuses, toatemperatuuril, millele järgnes loputamine DI veejoaga. See protsess eemaldab metalli pinnalt muu mustuse ja lisandid, mida eelnev töötus ei eemaldanud. Lõpuks pandi objektid 30 minutiks 2% NaOH lahusesse, temperatuuriga 75°C, peale mida objekt loputati DI veejoaga ja puhuti kuivaks N₂ voos. Viimane töötusetapp aitab kaasa ühtlase passiveeriva oksiidikihi formeerumisele.

3.1.3 Grafeeni suspensiooni valmistamine

Õhukese grafeenikihi sadestamise jaoks valmistati nanografeeni vesisuspensioon ultraheli töötuse ja BSA lisandi abil. Selleks võeti 9,6 grammi pulbrilist mitmekihilist grafeeni (Nanographite Ltd.) ning lisati see 500 ml DI vette. Sellele lisati 1,5 g BSA-d, mis oli lahustatud 100 ml DI-vees ning tulemusena saadi 16 mg/ml grafeeni vesisuspensioon. Saadud suspensiooni töödeldi ultrahelivannis 10 tundi, hoides samal ajal ultrahelivannis vee temperatuuri alla 25°C, kuna BSA kaotab oma struktuuri kõrgematel temperatuuridel [51]. Ultraheli töötuse käigus vähenes lähtegrafeeni kihtide arv (Joonis 8 allpool) ning BSA-ga reageerides neutraalsed nanografeeni helbed laadusid negatiivselt, muutes materjali hüdrofiilseks. Pikaajaline ultraheli töötus tagas stabiilse mõnekihilise nanografeeni vesisuspensiooni saamise. Peale töötlust lasti lahusel 16 tundi seista, et suuremad grafeen osakesed nõu põhja sadeneks, mis seejärel eraldati, kuivatati ja kaaluti, nii saadi teada suspensioonis olev nanografeeni mass. Lõpptulemusena saadi stabiilne 2 mg/ml grafeeni vesisuspensioon, mille osakestel on elektroforeessadestamise jaoks vajalik negatiivne elektrilaeng, tänu grafeeniosakestega seotud BSA-molekulide negatiivsele laengule [52].

3.1.4 Elektroforeessadestamine

Elektroforeessadestamise katse jaoks moodustati kaheelektroodne katsesüsteem (Joonis 3). Vooluallikana kasutati EA-PS 8360-10 DT, ELEKTRO-AUTOMATIK. Katsed teostati 600 ml laboratoorses keeduklaasis, millesse valati 550 ml nanografeeni suspensiooni kõikide objektide jaoks. Vahetult enne katset töödeldi grafeeni vesisuspensiooni veel 30 minutit ultrahelivannis, mille temperatuur jäi alla 25°C, mis tagas, et lahuse osakesed oleksid suspensioonis võimalikult ühtlaselt jaotunud. Sadestamise ajal olid nii katseobjekt kui ka vastaselektrood üleni suspensiooni sukeldatud. Katse ajal ühendati vooluallika pluss-elektrood kaetava objektiga ning miinus-elektrood samade mõõtmetega roostevaba terasest vastaselektroodiga. Katsete jaoks kasutati pingeid 2, 4 ja 6 V; vooluallika maksimaalne vool piirati sadestamise käigus 1 A-le, ohutuse eesmärgil. Katte sadestamise aeg ühele objektile oli 15 minutit. Peale sadestamist loputati objektid DI veejoaga ning puhuti kuivaks N₂ joas. Seejärel asetati objektid vähemalt 12-ks tunniks ahju kuivama temperatuuril 60°C.



Joonis 3. Elektroforeessadestamise süsteemi skeem: 1) kaetav objekt (anood-elektrood), 2) katood-, e. vastaselektrood, 3) grafeeni vesisuspensioon, 4) grafeeniosake.

3.1.5 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamisega kiled sadestati läbivoolu tüüpi ALD reaktoris R200 (Picosun Ltd.) puhta lämmastiku (99,99%) voos, mis saadi lämmastikugeneraatorist UHP Zero Nitrogen Generator UHPZN2-3000 (Parker Domnic Hunter). Objektidele sadestati laminaatkate, mis koosnes üksteisepeal asuvatest Al_2O_3 ja TiO_2 õhukestest kiledest: $3 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$. Sadestamisel kasutati temperatuuri 125°C , kuna sel temperatuuril on TiO_2 kile veel amorfne. Objektid kaeti esmalt 200 tsükli jooksul Al_2O_3 -ga, mille lähteaineks oli TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (Volatec OY, 98%) ning veeaur, pulsiaegadega 0,3-4-0,3-6 s, vastavalt metalli lähteainele, reaktori läbipuhumisele, hapniku lähteainele ja reaktori läbipuhumisele. Järgmisena sadestati Al_2O_3 -kile peale 200 tsükli jooksul TiO_2 -kile, mille lähteaineteks olid TiCl_4 (Aldric Chemical, 99,9%;) ja veeaur ning kasutati samu pulsiaegu. Protsessi korrati kolm korda kuni moodustus kuuest kihist koosnev laminaatkate. Lisaks metallobjektidele sadestati kile ka puhastatud ränitükkidele.

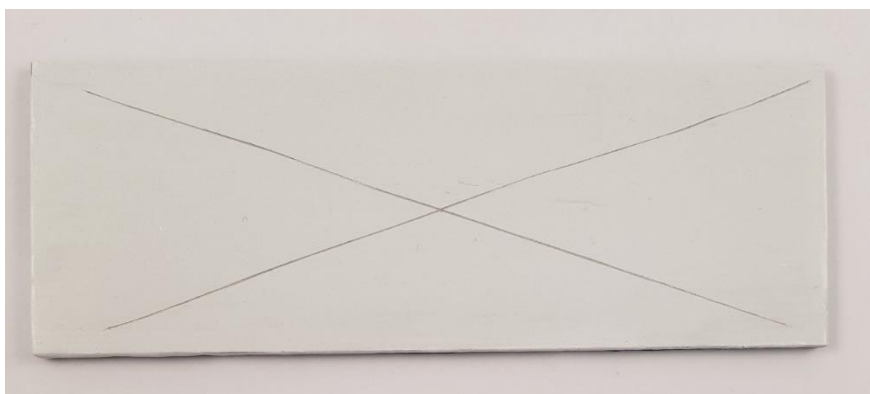
3.1.6 Värvidega katmine

Roostevaba terase pinnale kantud orgaaniline värvkate valmistati kolmest erinevast värvist. Nendeks olid veepõhine värv Pannsari Akva ja lahustipõhised epoksüüdvärv Temacoat RM 40 ja polüuretaanvärv Temadur 50, kõik firmalt Tikkurila. Lisandiga värvisegude saamiseks võeti igast värvist väike osa, millele lisati juurde kas grafeenipulbrit (Nano Graphene Inc.) või redutseeritud grafeenoksiidi pulbrit (Graphitene Ltd.), et moodustuks 0,3% ja 1% lisandi sisaldusega segud, mis enne kasutamist segati hoolikalt.

Saadud värvisegudega kaeti puhastatud terasobjektide pinnad. Värvkatte saamiseks kaeti iga objekti pinnale pintsliga kaks kihti värvi, nii et silmaga vaadates tundusid värvikihi paksused ühtlased, kihtide pealekandmise vahel lasti värvil kuivada umbes 30 minutit.

Värvkatete paksused mõõdeti täppis-mikromeetriga: keskmiselt saadi veepõhiste katete paksuseks 120, polüuretaanvärvidel 160 ja epoksüüdvärvidel 180 μm , täpsusega $\pm 10 \mu\text{m}$.

Peale värvi kuivamist ning enne katsete algust tehti skalpelliga värvikattele metalli pinnani ulatuv X-kujuline kraabe (Joonis 4).



Joonis 4. Värvitud metallipind koos X-kujuline kraapega.

3.2 Objektide karakteriseerimine ja testimine

3.2.1 Füüsikalised karakteriseerimise meetodid

SEM uuringud viidi läbi kasutades kahekiirelist skaneerivat elektronmikroskoopi SEM-FIB Helios NanoLab 600 (FEI). XRF mõõtmised viis läbi töö autor insener Peeter Ritslaiu juhendamisel lainedispersiivse röntgenfluorestsents-spektromeetriga ZSX 400 (Rigaku); mõõtmistel kasutati 10 mm läbimõõduga ava.

Ramanspektroskoopia uuringud teostas töö autor dr. Ahti Niiliski juhendamisel spektroskoop-mikroskoobil inVia (Renishaw), lainepikkusel 514 nm, laseri 10%-lise võimsusega.

3.2.2 Elektrokeemilised testid

3.2.2.1 Immersioontestid FeCl₃ lahuses

Korrosioonitestid raudkloriidi lahuses teostati ASTM G48-11 standardi järgi [53], mis on mõeldud punkt- ja pilukorrosiooni uurimiseks roostevabal terasel. Selleks valmistati 6% FeCl₃ lahus, ning hoiti seda 50°C juures terve katse käigus. Objektid eemaldati lahusest vaatluseks 2 h möödudes ning seejärel iga 24 h tagant kuni katse lõpuni. Enne igit vaatlust ja peale katse lõppu loputati objekte DI veega ning puhuti kuivaks N₂ voos. Objekte kaaluti kaaluga ABS 220-4 (KERN), mille väikseim massiühik d=0,1 mg, ja pildistati digikaameraga enne ja pärast testkatse läbiviimist.

3.2.2.2 Neutraalne soolaudu pihustustest

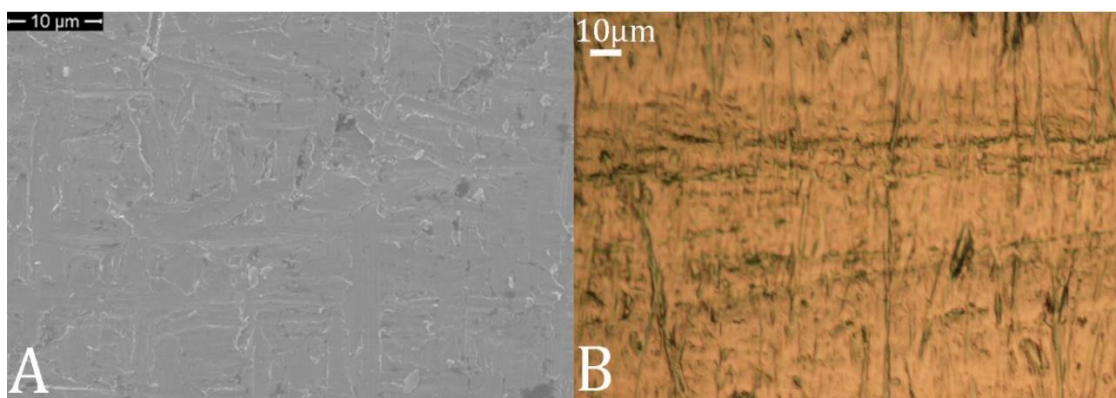
Värvikattega objektide vastupidavust uuriti korrosioonikambris ClimaCORR CC 400-FL AKES (VLM). Test sooritati ISO11997 standardi järgi [54]. Testi eesmärk on simuleerida reaalseid tingimusi, kuid lühema ajaga, milles värvikatted peavad vastu pidama. Testi üks tsükkel kestis 8 h ning koosnes kolmest osast. Esimene osa oli 2 h kestev soolaudu pihustustest, kus soolalahusest pihusti abil tekitatud soolaudu pihustati objektidele 50 °C juures. Lahuse kontsentratsioon oli 5% NaCl ning lahuse pH jäi 6.0 ja 7.0 vahele. Sellele

järgnes 4 h objektide kuivatamist 60°C ja 20% suhtelise niiskuse juures. Ning viimaseks sammuks oli objektide hoidmine 2 h 50°C temperatuuri ja 95% suhtelise niiskuse juures. Peale seda mindi tagasi tsükli esimese osa juurde ning tsükli korrati 78 korda. Kogu test kestis 624 tundi. Objektid olid korrosioonikambris alusel 20° nurga all, värvikiht ülespoole.

4. Tulemused ja analüüs

4.1 Pindade karakteriseerimised

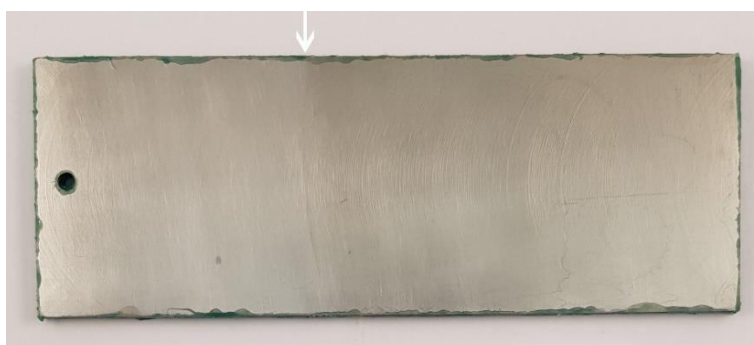
Joonisel 5 on toodud roostevaba terasest katseobjektide pindade SEM ja OM pildid peale pinnakihi mehaanilist eemaldamist, karukeelega pinna lihvimist ja lahustes puhastamist. Mõlemal pildil näeme üksikuid tumedamaid laike, mis võivad olla seotud pinnale adsorbeerunud mustuse jääkidega.



Joonis 5. A) SEM-i ja B) OM-i pilt puhtast katmata roostevaba terase pinnast.

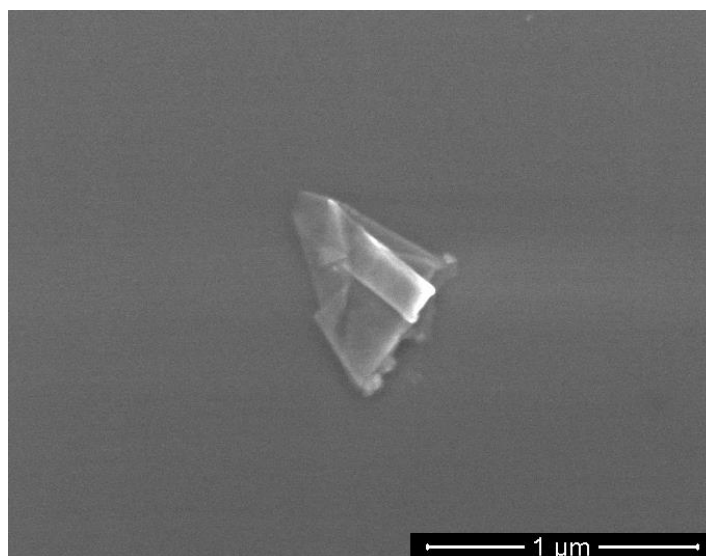
4.1.1 Elektroforeesi katted

Elektroforeesi abil valmistatud kate oli peale sadestamist silmaga vaatlusel ühtlane ja katkematu. Kuna katted on õhukesed ja kui nad katavad ühtlaselt kogu pinna, siis on selle tekkimist raske tuvastada. Seepärast sadestati kile ühele objektile pooles ulatuses (Joonis 6). Pildilt on selgelt näha sadestatud kile piirpind.



Joonis 6. Objekti parempoolsele osale sadestatud õhuke nanografeeni kile; noolega on näidatud kile piirjoone asukoht.

Lahuses olevaid grafeeniliblesid uuriti SEM-iga, selleks lahjendati elektroforeessadestamisel kasutatud lahust tugevasti, et visualiseerida üksikut nanografeeni osakest (Joonis 7). Pildilt on näha grafeenihelvest, mis on veetilga kuivamisel kokku volditud.

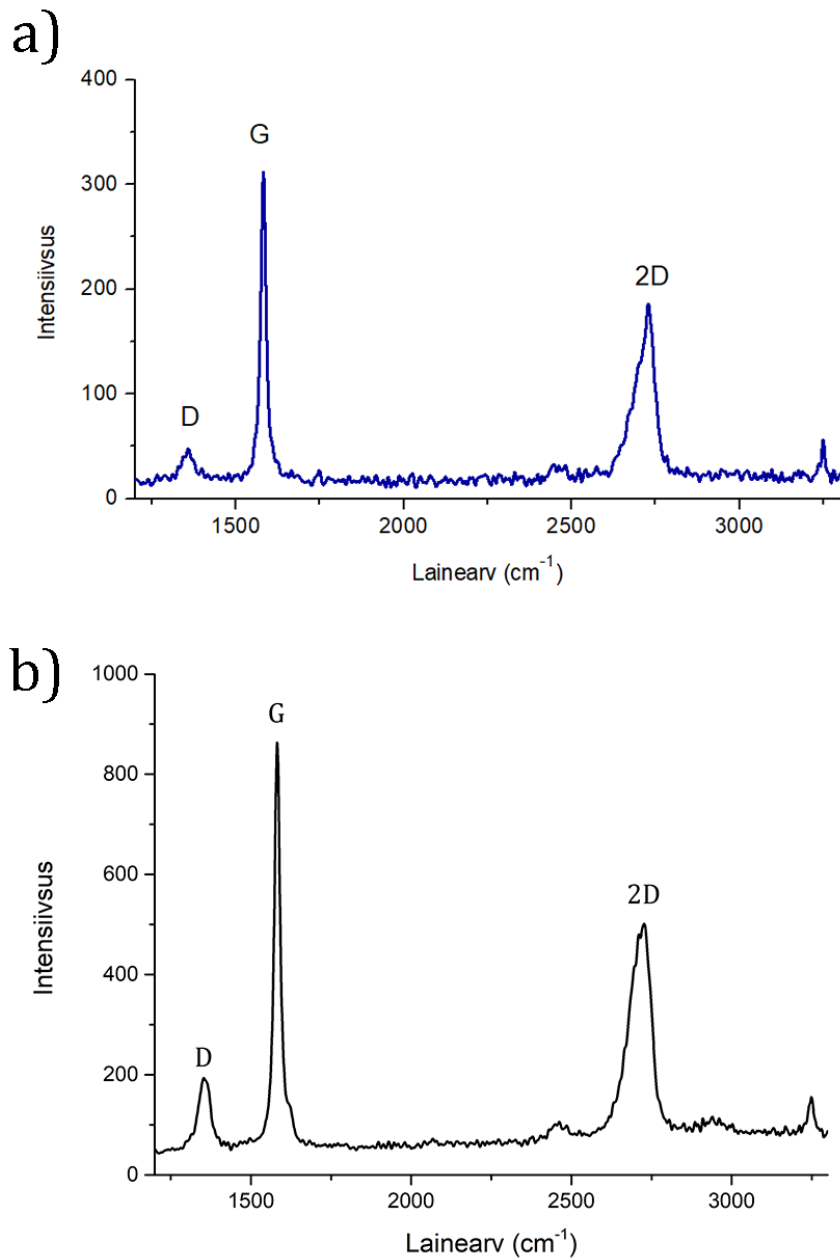


Joonis 7. BSA-ga funktsionaliseeritud grafeenilible ränialusel.

Grafeeni koostist uuriti XRF meetodil (Tabel 3) ning ramanhajumise meetodil (Joonis 8).

Tabel 3. Nanografeeni XRF-analüüsi andmed

Element	Sisaldus (mass%)	Mõõtmislävi (mass%)
C	98,0	0,23
O	1,53	0,67
Si	0,19	0,001
Fe	0,14	0,001
Ca	0,29	0,001
Al	0,03	0,001
Mg	0,01	0,003

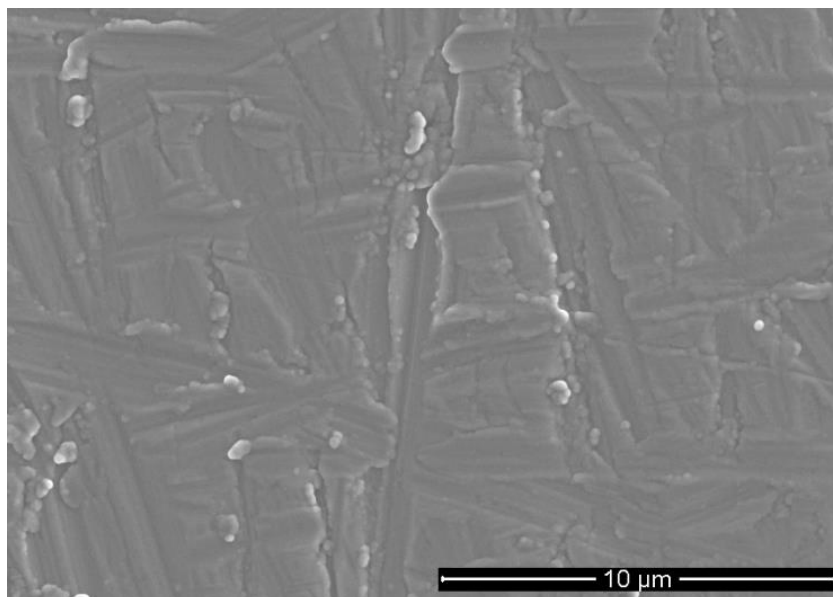


Joonis 8. a) Algse grafeenipulbri ramanspekter, b) Grafeeni suspensiooni osakeste ramanspekter.

Joonisel 8 toodud ramanspektrist b on näha, et nanografeen on ultraheli töötusega muutunud defektseks, mida näitab suhteliselt tugev D-riba, võrreldes algse materjaliga spektris a. Spektris b on näha ka 2D riba sümmeetrilisust, mis on tüüpiline mõnekihilisele grafeenile.

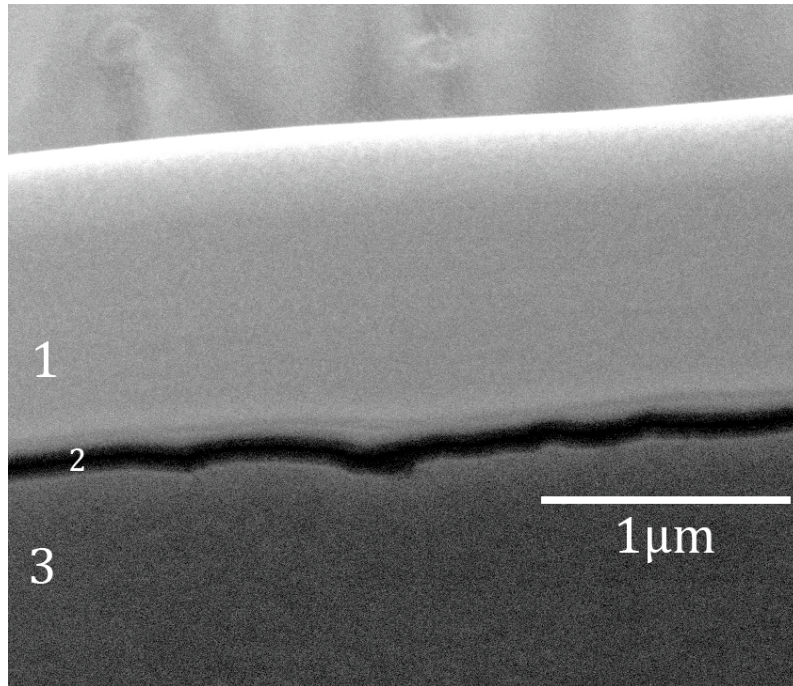
4.1.2 ALD laminaatkatted

ALD laminaadi SEM-i uuringud näitasid, et kiled katavad objektide pinna ühtlaselt. Katetes defekte ei leitud ning see järgis hästi roostevaba terase pinna morfoloogiat (Joonis 9).



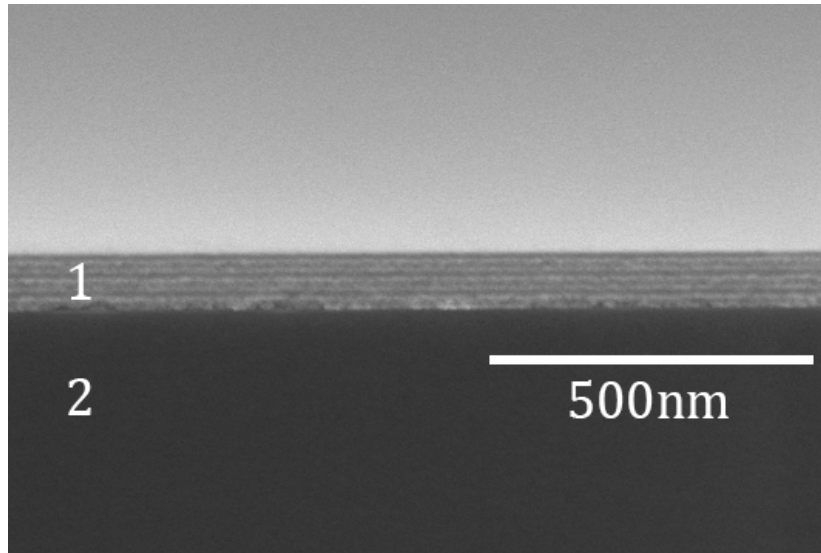
Joonis 9. SEM-i pilt ALD kilega kaetud roostevaba terase pinnast.

Joonisel 10 on toodud FIB-ga valmistatud ALD-kile ja seda kandva roostevaba terasest aluse ristlõige. Näeme, et laminaatkate järgib hästi aluse pinda ning ristlõike tegemise protsessis kate ei irdunud alusest. Et lokaalse Pt-kaitsekatte sadestamine objektile lisab sellele mehaanilisi pingeid, võib eelnevast järeldada, et kate adhesioon alusega on hea. Samas ei võimalda seda tüüpi objektiga saada SEM-kujutiste suuremaid lahutusi, kuna olgugi et aluse materjal ei ole tugev ferromagneetiline materjal, ei võimalda see kasutada head lateraalset lahutust pakkuvat objektiivläätses paiknevat sekundaarelektronide detektorit.



Joonis 10. SEM pilt FIB-ga tehtud ALD kiles ja seda kandva roostevaba terasest alusel ristlõikest: 1) lokaalne FIB-ga sadestatud Pt-kaitsekiht, 2) ALD laminaat, 3) roostevaba terasest alus.

Seepärast laminaatkatte struktuuri ja paksust uuriti samas kasvatusprotsessis ränitükile sadestatud katte abil. Räniobjekt murti pooleks ja selle serva uuriti SEM-iga kõrglahutuse režiimis (Joonis 11), kasutades objekti monteerimiseks spetsiaalset vertikaalset fikseerimist võimaldavat objektihooidjat. Pildilt on hästi näha laminaadi kihilist struktuuri ja kihtide ühtlust. Katte paksust mõõdeti mitmest kohast ning keskmiseks laminaadi paksuseks saadi 93 nm. Võrdluseks määrati röntgenpeegelduse meetodil katte keskmine tihedus ja XRF-ga katte massipaksus, mille abil arvutati katte paksuseks 87 nm – mõõtmiste kooskõla on suhteliselt hea.



Joonis 11. ALD laminaadi kile läbilõige: 1) laminaat, 2) ränialus.

XRF abil analüüsiti ka kate elemendiline koostis. Selle analüüsi tulemused on toodud Tabelis 4. Ootuspäraselt sisaldab kate, täpsemalt kate TiO_2 kihid, mõningal määral kloori, mis jääb sinna lähteainest TiCl_4 , madalal sadestustemperatuuril toimuva mittetäieliku vahetusreaktsiooni tõttu.

Tabel 4. XRF-iga mõõdetud ränialusele sadestatud ALD laminaatkile elemendiline koostis

Element	Sisaldus (mass%)	Mõõtmislävi (mass%)
O	40,3	0,41
Al	29,3	0,04
Ti	29,1	0,13
Cl	1,32	0,01

4.2 Immersioontestid FeCl₃ lahuses

4.2.1 Värvkatete testid

Testis kasutati punktis 3.1.6 kirjeldatud värviga kaetud objekte. Võrdluseks kasutati ka kõigi värvide korral ilma lisandita, st puhta värviga kaetud objekte. FeCl₃ immersioontesti tulemusi tõlgendati visuaalse analüüsi baasil ning objektide massimuutuste võrdlemisega.

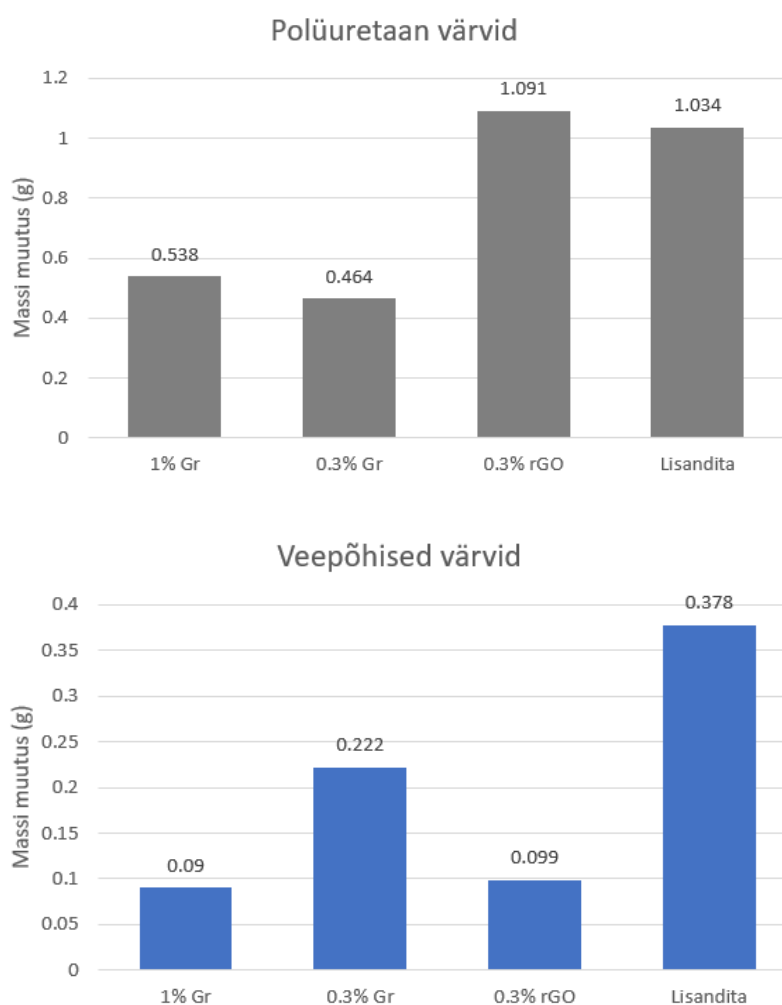
Katsetest oli näha, et kõige paremini pidas immersioontestile vastu veepõhine akrülaatvärv, millel pärast standardset 72 h immersioontesti polnud märgata mingit värvi irdumist alusest ka kraabete servades (L.1.2) ning ka pärast 168 h testi veel oli sel kattel näha vaid väikesed delaminatsiooni alad kraabete piirkonnas (Joonis 12). Kõige halvemini pidas aga vastu epoksüüdvärv, mis juba peale 48 h lahuses olemist eemaldus suures osas metalli pinnalt ja selle tulemusena objekt korrodeerus ulatuslikult (Joonis L.1.5). Polüuretaanvärviga objektid pidasid mõnda aega hästi vastu, kuid testi lõpupoole vähenes ka sellel värvil adhesioon pinnaga ning metalli pind tulemusena korrodeerus (Joonis L.1.3).



Joonis 12. Veepõhine 1% nanografeeni lisandiga värvikate a) enne ja b) pärast 168 h immersioontesti.

Värvikatte värvuse muutus immersiooniprotsessis tuleneb raudkloriidi pruunikast värvusest, mis adsorbeerub värvi pinnale, kuid selle side värviga pole kuigi tugev, mida näitab pilt pärast värvipinna kergest puhastust, vt joonist L.1.6.

Kui uurida eraldi värve ja lisandite kogust neis, siis on näha erinevaid tulemusi (Joonis 13). Polüuretaan värvi korral on näha, et 0,3% toorgrafeeni lisandi kogus andis kõige väiksema massikao, kuid ka 1% lisandi koguse korral on tulemus üpris sarnane. Seepärast ei saa ühe katse põhjal väita, et 1%-ne grafeeni lisand on liiga suur kogus – vaja oleks läbi viia korduskatseid. Samal ajal ei sobi töös kasutatud polüuretaanvärvile lisandina redutseeritud grafeenoksiid, mille puhul massimuutus oli isegi veidi suurem, kui ilma lisandita värvikattel.



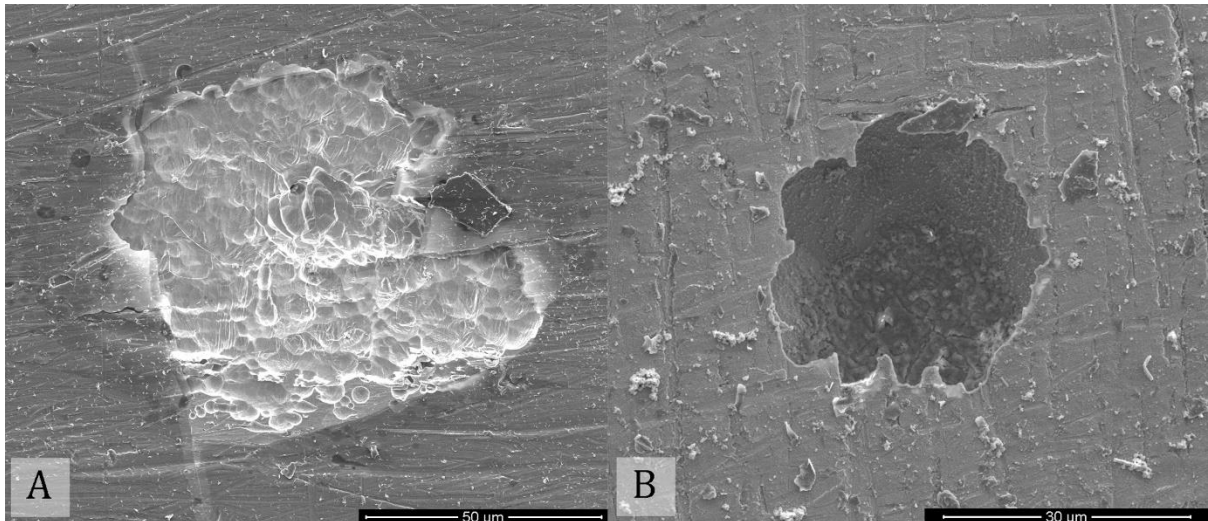
Joonis 13. Massimuutused polüuretaanvärvidel ja veepõhistel värvidel.

Veepõhise värvi korral on aga hästi näha, kuidas värvile täiteaine lisamine parandas selle kvaliteeti tunduvalt, pane tähele joonisel 13 toodud graafikute mastaapide erinevust. Nii kaitses 0,3% toorgrafeeni kogusega värvkate objekti paremini, kui lisandita värvkate ning 1% lisandiga värvkate korral oli mõõdetud massimuutus veel üle kahe korra väiksem. Tulemustest on ka näha, et kui polüuretaanvärviga kaetud objektil redutseeritud grafeenoksiidi lisamine värvile soovitud tulemust ei andnud, siis veepõhise värvi korral andis ka see lisand väga hea tulemuse, jäädes vaid veidi alla 1% toorgrafeeni lisandiga värviproovile.

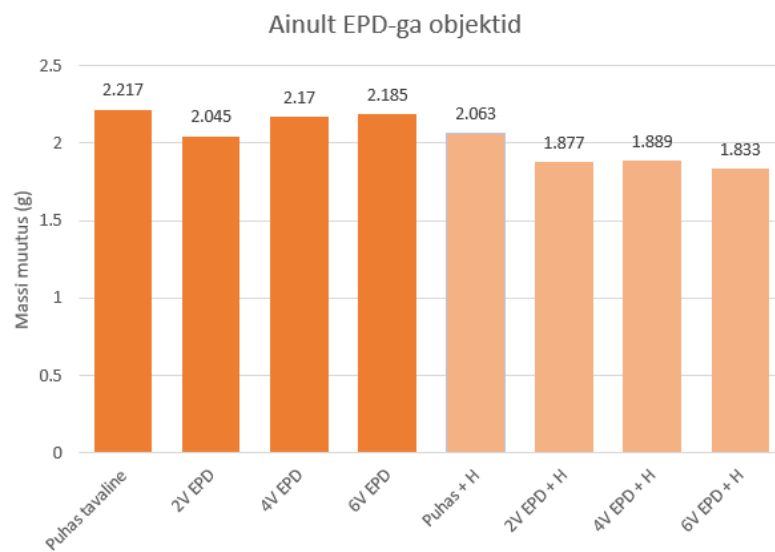
Immersioonikatse tulemustest võib järeldada, et veepõhisele akrülaatvärvile ja lahusepõhisele polüuretaanvärvile on soovitatav lisada erinevaid grafeenil põhinevaid täiteaineid, sest need ilmselt aeglustavad korrodeerivate ainete difusiooni läbi värvikihi ja parandavad adhesiooni metalli ja värvkate vahel, mille tulemusena suureneb värvkattega kaitstud objekti eluiga.

4.2.2 EPD-, laminaat- ja komposiitkatete testid

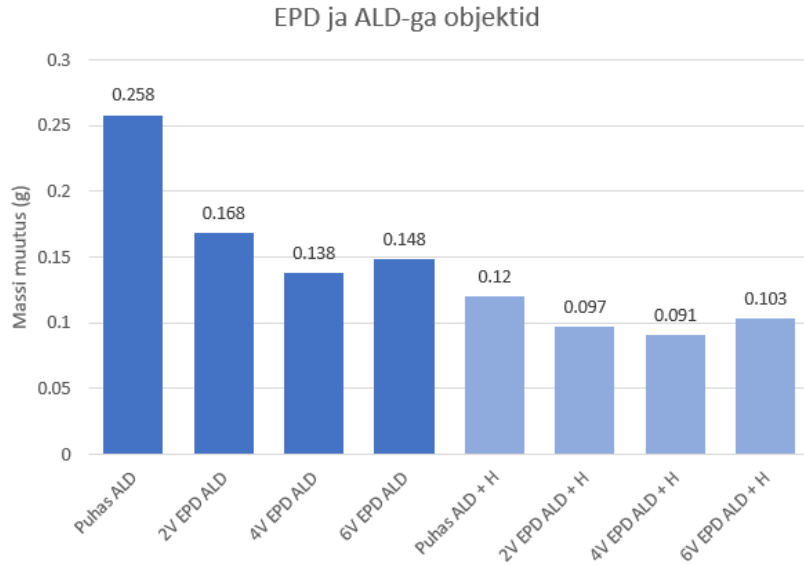
Teise roostevaba terase pinnakattena testiti FeCl_3 immersioontestis elektroforees- ja aatomkihtsadestamisega ning nende kombinatsioonina kaetud objekte. Sealjuures, nii tavalise, punktis 3.1.1 kirjeldatud puhastuse läbinud objekte kui ka punktis 3.1.2 kirjeldatud happetöötuse e. passiveerimise läbinud objekte. Kõik testitud katted olid efektiivsed korrosiooni aeglustamiseks, võrreldes ilma katteta objektidega, kuigi ainult EPD-ga kaetud objektid olid tulemuste poolest üpris sarnased ilma katteta objektidega. Üldiselt olid korrosioonile vastupidavamad keskmise pingega (4 V) sadestatud katted. Ehk, kui kile on liiga õhuke või liiga paks, siis korrosioonikindlus väheneb. Näha oli ka seda, et pindade töötlus happega suurendas katete korrosioonikindlust, võrreldes vaid tavalise puhastuse läbinud objektidega. Võrreldes ainult EPD-ga kaetud objekte ja EPD ja ALD komposiitkatteid, siis on piltidelt ning mikroskoobi uuringutest näha, et ilma ALD kileta objektides tekivad pinnale sügavamad lokaalsed kahjustused, kui laminaatkattega objektides (Joonis 14). Seega, EPD-ga sadestatud kate üksinda ei kaitse pinda korrosiooni eest kuigi hästi, kuid kombinatsioonis ALD laminaadiga, on kaitsekatte efektiivsus palju suurem, st kaitstud objekti eluiga on märgatavalt pikem. Kõikide objektide pildid enne ja peale testi asuvad lisas 1.



Joonis 14. SEM-i pildid tavapuhastatud objektidest peale standardset 72 h immersioontesti: A) 6 V EPD + ALD kattega objektil tekkinud punktkorrosiooni ala (auk suhteliselt madal, sügavus $\leq 1 \mu\text{m}$), B) ainult 2 V EPD kattega objektil tekkinud sügavama punktkorrosiooni ala (augu sügavus $\sim 14 \mu\text{m}$).



Joonis 15. Elektroforeessadestatud kilega tavalise puhastuse (tumedam) ja happega töötamise (heledam) objektide massi muutused pärast 72 h immersioontesti.



Joonis 16. Elektroforeessadestatud ja aatomkihtsadestatud kilega tavalise puhastuse (tumedam) ja happega töötamise (heledam) objektide massi muutused pärast 72 h immersioontesti.

EPD-ga sadestatud kile püsivust pinnal testiti objektil, millele sadestati vaid poolele pinnale kile ning sellel ei täheldatud kile täielikku kadumist objekti pinnalt testi jooksul (Joonis 17). Samas on näha, et objekti keskosa on ühtlaselt kaetud sügavate punktakorrosiooni aukudega.



Joonis 17. Osalise kattega 2 V režiimis sadestatud kattega objekt A) enne testi, B) pärast 72 h immersioontesti.

4.2.2.1 Tavalise puhastuse läbinud objektid

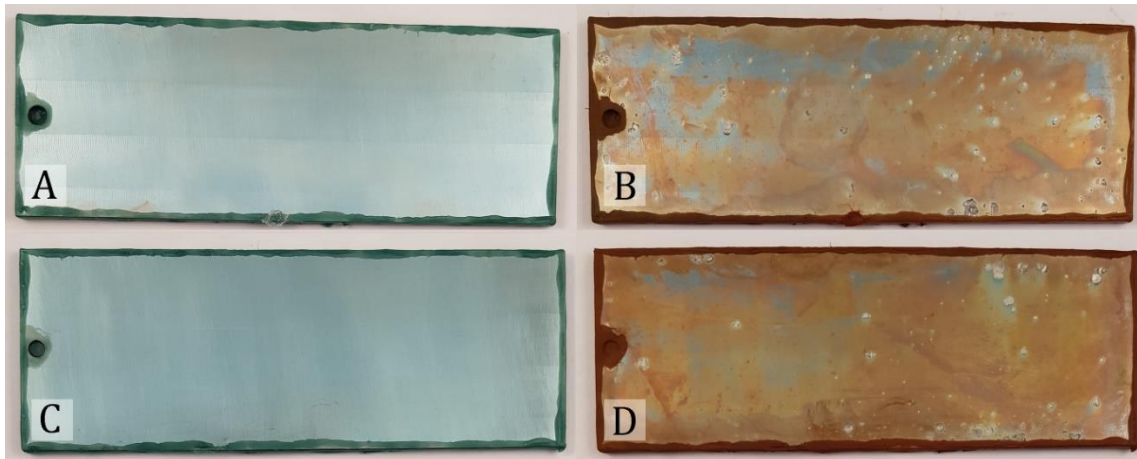
Tulemustest on näha, et kõige paremini pidasid testis vastu ainult EPD-ga sadestatud kilede võrdluses 2 V kile ning EPD ja ALD komposiitkattes 4 V pingega sadestatud objekt. ALD kattega objekte võrreldes on näha, et koos elektroforeessadestamisega sadestatud kile aitas igal juhtumil korrosioonikindlust tõsta mis näitab selle vajalikkust ALD kile all. Samal ajal kui ainult elektroforeesitud kilede korrosioonikindlus on lähedane ilma katteta objektile.



Joonis 18. Ainult tavapuhastuse läbinud objektide pildid: A) ainult ALD kilega objekt enne testi, B) sama pärast 72 h immersioontesti, C) 4 V EPD + ALD kattega objekt enne testi, D) sama pärast 72 h immersioontesti.

4.2.2.2 Keemiliselt töödeldud objektid

Happes passiveeritud objektid pidasid immersioontestile paremini vastu kui ilma töötluseta objektid (Joonis 16). See võib tuleneda sellest, et töötamise käigus eemaldati mustus, mis eelnevalt võis pinnale jääda ning korrosiooni tekkekohaks olla ning passiveeriva oksiidikihi parema kvaliteedi tõttu. Ainult EPD kilega objektidel on iga pinge korral massi muutus olnud väga sarnane, kuid väiksem kui ilma katteta objektil. ALD ja EPD komposiitkattes andsid kõige parema tulemuse samuti 4 V sadestatud objekt.

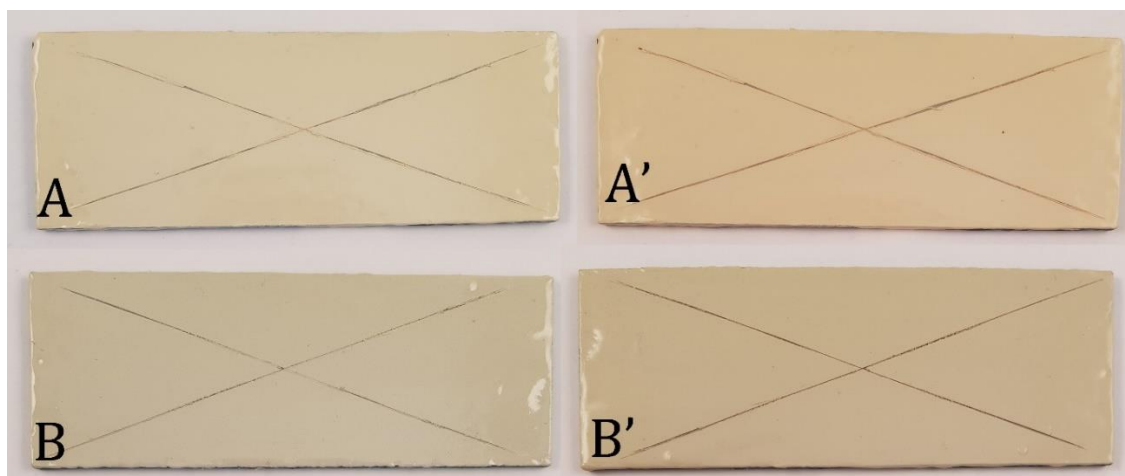


Joonis 19. Happega töödeldud objektid A) ainult ALD kilega objekt enne testi, B) sama pärast 72 h immersioontesti, C) 4 V EPD + ALD kattega objekt enne testi, D) sama pärast 72 h immersioontesti.

4.3 Soolaudu pihustustest

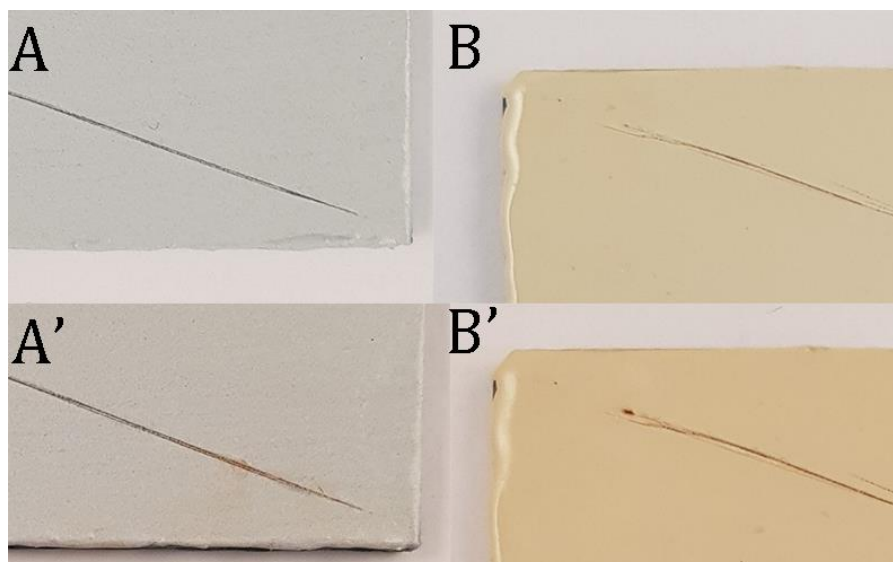
Kuna agressiivses immersioontestis lagunesid epoksüüdvärvi katted väga kiiresti ära, siis värvi kasutuspiiri väljaselgitamiseks otsustati värvkattega objektidele teha vähem agressiivne tsükliline soolaudu pihustustest. Testimiseks kasutati kõiki ülalkirjeldatud värvitud objekte ning ka katteta roostevaba terasest objekti.

Testi tulemustest on näha (Joonis 20 ja L.2.1), et kuigi epoksüüdvärv immersioontestis ei pidanud vastu, siis reaalseid tingimusi paremini simuleerivas, kuid pikemaajalises testis, ei olnud näha värvikihi lagunemist.



Joonis 20. Epoksüüdvärvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 624 h. A) ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand,

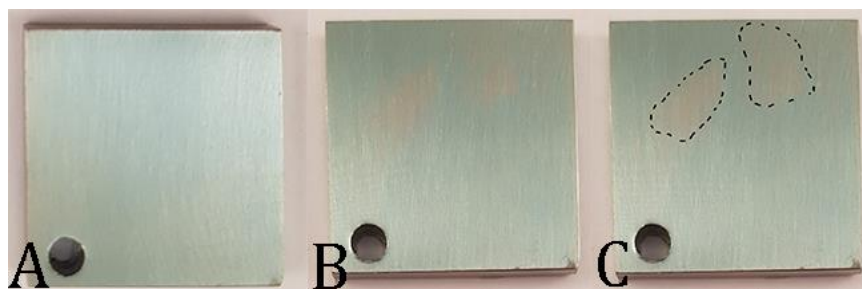
Korrosiooniprodukte oli märgata osadel objektidel kraapealal väikeses ulatuses (Joonis 21), kuid kõik värvkatted pidasid sellele, 624 h kestvale tsüklilisele korrosioonitesti vastu (pildid Lisa 2). Täpsemate järelduste tegemiseks oleks vaja sooritada veel pikem test ning viia läbi kordustestid.



Joonis 21. Ülemine rida objektid enne testi, alumine korrosiooniproduktid kraapealadel peale 624 h soolapihusti testi, A) Veepõhine värv 1% lisandiga, B) Ilma lisandita epoksiidvärv

4.4 Adhesioonitest

Adhesioonitest sooritati värvkatetel ja nanokomposiitkatetel 20×20 mm² suurustel objektidel. Test sooritati ASTM D3359 järgi [55]. Kasutati teipi *Electroplating Tape 470 (3M)*, mille nakkuvustegur terase pinnal on 40.4 N/100 mm ASTM D3330 standardi järgi [56]. Testi jaoks tehti värvkattele võrekujulised kraaped, mis ulatusid metalli pinnani. Teip suruti tugevalt objekti pinna külge ning seejärel tõmmati teip ära ~180° nurga all.



Joonis 22. Adhesioonitest 6 V EPD ja ALD kattega objektil, A) Objekt enne testi, B) objekt peale testi, C) punktiirjoonega märgitud ära katte eemaldumise alad.

Tulemused näitasid, et kõikide katete adhesioon roostevaba terase pinnaga on väga hea. Värvkatetel ei esinenud ühegi värvi korral katte eemaldumist pinnast. EPD ja ALD komposiitkattes esines osalist katte eemaldumist ainult 6 V-ga EPD aluskattega objektidel (Joonis 20), mis näitab, et 6 V pingega sadestatud nanografeeni aluskate on ilmselt liiga paks – siiski vajab lõpliku otsuse tegemine rohkem korduskatseid.

5. Kokkuvõte

Töös uuriti roostevaba terase AISI304 korrosioonikaitse tõstmist värvkatete ja õhukeste nanokomposiitsete katetega.

Valmistati 0,3 ja 1% grafeenipulbri ning 0,3% redutseeritud grafeenoksiidi pulbri sisaldusega värvkatted. Neid värvkatteid testiti tugevasti korrodeeruvas raudkloriidi lahuses ning ka korrosioonikambri, pihustatud soolaudu keskkonnas, kus roostevaba terase korrosioon toimub aeglasemalt kui immersioonitestis, kuid kus tsükliline testiprotsess simuleerib paremini tegelikke keskkonnatingimusi.

Töö põhilised tulemused:

1. Raudkloriidi lahuses pidas kõige halvemini vastu lahustipõhine epoksüüdvärv, mis kaotas adhesiooni pinnaga juba 48 h jooksul, nii puhta kui grafeenilisanditega värvkatte korral. Samas pikaajalise (624 h) soolaudu pihustustestis näitasid nii puhas, kui grafeenilisanditega värvid head adhesiooni metalli pinnaga ja ka head roostevaba terase korrosioonikaitset.
2. Kõige parema korrosioonikaitse tulemuse andis veepõhine värv, mis ka peale 168 h immersiooni raudkloriidis kaitses efektiivselt metalli pinda, sealjuures tõstis grafeenilisandi kasutamine värvkatte kaitsevõimet veelgi.
3. Nanokatete korral EPD kate üksinda ei andnud märkimisväärset korrosioonikindluse tõusu, kuid komposiitkatete, kus EPD kate kaeti veel ALD laminaadiga, nii et moodustus nanostruktuurne komposiitkate, olid tulemused palju paremad kui ainult ALD laminaatkattega.
4. Tehes alusmaterjali tavapuhastusele lisaks ka pinna keemilise töötlemise, mille käigus passiveerub roostevaba terase pind, saadi immersioonitestides kõige väiksemad kaalukaod, mis viitab sellise pinna eeltöötlemise vajalikkusele. Need kaalukaod olid vähimad komposiitkatte 4 V EPD korral.
5. Komposiitkatetega läbiviidud adhesioonikatsed näitasid, et ainukesena eemaldus kate osaliselt 6 V EPD katte korral.
6. Antud uurimuses näidati värv- ja õhukeste komposiitkatete korrosioonikaitse parandamise võimalusi grafeenilisandite või õhukese aluskihtide kasutamise abil. Kuid enne nende meetodite soovitamist tööstuses/olmes rakendamiseks tuleks kindlasti läbi viia korduskatsed.

Kasutatud kirjandus

1. G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, "International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study," NACE International, (2016)
2. R. A. Covert, A. H. Tuthill, "Stainless Steels: An Introduction to Their Metallurgy and Corrosion Resistance," Dairy, Food and Environmental Sanitation 20, 7, (2000)
3. J. Mondal, J. Kozlova, V. Sammelselg, "Graphene Nanoplatelets Based Protective and Functionalizing Coating for Stainless Steel," Journal of Nanoscience and Nanotechnology 15, 9, (2015)
4. E. Marin, A. Lanzutti, L. Paussa, L. Guzman, L. Fedrizzi, "Long term performance of atomic layer deposition coatings for corrosion protection of stainless steel," Materials and Corrosion 66, 9, (2015)
5. E. Armelina, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, C. Alemán, "Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint," Corrosion Science 50, 3, (2008)
6. S. González, F. Cáceres, V. Fox, R. M. Souto, "Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing aluminum powder," Progress in Organic Coatings 46, 4, (2003)
7. M. Mahdavian, M. M. Attar, "Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods," Progress in Organic Coatings 53, 3, (2005)
8. B. Ramezanzadeha, E. Ghasemi, M. Mahdavian, E. Changizi, M. H. Mohamadzadeh Moghadamd, "Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings," Carbon 93, (2015)
9. E. Matin, M. M. Attar, B. Ramezanzadeh, "Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate," Progress in Organic Coatings 78, (2015)
10. S. S. Golru, M. M. Attar, B. Ramezanzadeh, "Studying the influence of nano-Al₂O₃ particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of

- an epoxy/polyamide coating on AA-1050," *Progress in Organic Coatings* 77, 9, (2014)
11. X. Xia, J. Tu, Y. Mai, R. Chen, X. Wang, C. Gu, X. Zhao, "Graphene sheet/porous NiO hybrid film for supercapacitor applications," *Chemistry* 17, 39, (2011)
 12. C-Y. Ho, S.-M. Huang, S-T. Lee, Y-J. Chang, "Evaluation of synthesized graphene oxide as corrosion protection film coating on steel substrate by electrophoretic deposition," *Applied Surface Science* (2017)
 13. J. S. Ponraj, G. Attolini, M. Bosi, "Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 38, 3, (2013)
 14. J.R. Davis, *Metals Handbook Desk Edition 2nd Ed.*, (CRC Press, 1998)
 15. R. Singh, *Applied Welding Engineering: Processes, Codes, and Standards 2nd ed.*, (Butterworth-Heinemann, 2015)
 16. U. Heubner, *Stainless Steel - When Health Comes First*, Environment and Human Health Series, Volume 2, (2009)
 17. "Stainless Steel and Corrosion," Aperam, ArcelorMittal - Stainless Europe (2010)
 18. T. Monetta, A. Acquesta, F. Bellucci, "Graphene/Epoxy Coating as Multifunctional Material for Aircraft Structures," *Aerospace* 2 (2015)
 19. S. Liu, L. Gu, H. Zhao, J. Chen, H. Yu, "Corrosion Resistance of Graphene-Reinforced Waterborne Epoxy Coatings," *Journal of Materials Science & Technology* 32, 5 (2016)
 20. G. Kaura, R. Adhikaria, P. Cassa, M. Bowna, M. D. M. Evans, A. V. Vashia, P. Gunatillakea, "Graphene/Polyurethane Composites: Fabrication and evaluation of electrical conductivity, mechanical properties and cell viability," *RSC Advances* 120, (2015)
 21. L. Romo, R. Cruz-Silva, S. Selulveda-Guzman, C. Menchaca-Campos, J.U. Chavarin, "The Effect of a Chemically Modified Graphene in Water Based Corrosion Coating," *ECS Trans.* 36, 1, (2011)
 22. S. Ahadian, M. Estili, V.J. Surya, J. Ramón-Azcón, X. Liang, H. Shiku, M. Ramalingam, T. Matsue, Y. Sakka, H. Bae, K. Nakajima, Y. Kawazoe, A. Khademhosseini, "Facile

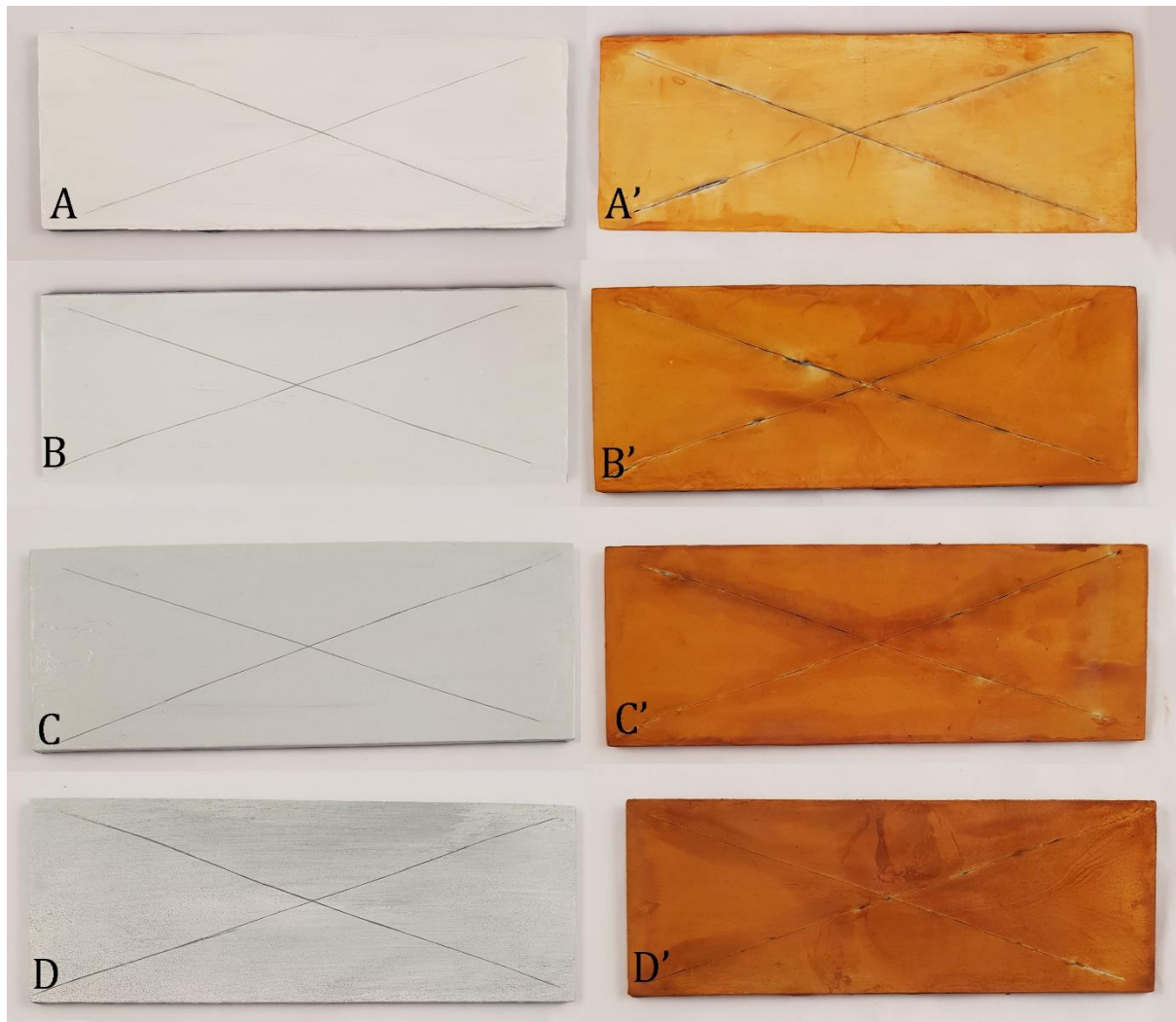
- and green production of aqueous graphene dispersions for biomedical applications," *Nanoscale* 7, 6436, (2015)
23. D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, K. I. Boloti, "Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating," *ACS Nano* 6, 2, (2012)
 24. H. Wang, K. Sun, F. Tao, D. J. Stacchiola, Y. H. Hu, "3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells," *Angewandte Chemie* 52, 35, (2013)
 25. X. Zhao, C. M. Hayner, M. C. Kung, H. H. Kung, "In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries," *Advanced Energy Materials* 1, 6 (2011)
 26. S. C. Ray, "Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide," *Applications of Graphene and Graphene-Oxide based Nanomaterials, Micro and Nano Technologies* (2014)
 27. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology* 3, 9, (2008)
 28. U. Khan, A. Gallagher, M. Lotya, J. Coleman, "High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene," *Small* 6, 7, (2010)
 29. A. Pattammattel, C.V. Kumar, "Kitchen Chemistry 101: Multigram Production of High Quality Biographene in a Blender with Edible Proteins," *Advanced Functional Materials* 24, 45 (2015)
 30. A. Chavez-Valdez, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini, "Applications of Graphene Electrophoretic Deposition. A Review," *Journal of Physical Chemistry B*, 117 (6), 1502–1515 (2013)
 31. Z-S. Wu, S. Pei, W. Ren, D. Tang, L. Gao, B. Liu, F. Li, C. Liu, H. Cheng, "Field Emission of Single-Layer Graphene Films Prepared by Electrophoretic Deposition," *Advanced Materials* 21, 17 (2009)

32. M. Diba, D.W.H. Fam, A. R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer, "Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals," *Progress in Materials Science* 82, (2016)
33. V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. L. Puurunen, "Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends," *Journal of Applied Physics* 113, 021301 (2013)
34. C. X. Shan, X. Hou, K-L. Choy, "Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition," *Surface and Coatings Technology* 202, 11 (2008)
35. X. Du, K. Zhang, K. Holland, T. Tomblor, M. Moskovits, "Chemical corrosion protection of optical components using atomic layer deposition," *Applied Optics* 48, (2009)
36. S. E. Potts, L. Schmalz, M. Fenker, B. Díaz, J. Światowska, V. Maurice, A. Seyeux, P. Marcus, G. Radnóczy, L. Tóth and W. M. M. Kessels, "Ultra-Thin Aluminium Oxide Films Deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for Corrosion Protection," *Journal of The Electrochemical Society* 158, 5, (2011)
37. R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, T. Salo, J. Aromaa, O. Forsen, "Atomic layer deposited thin films for corrosion protection," *Journal de Physique IV*, 9, (1999)
38. E. Salmi, "Atomic Layer Deposited Coatings for Corrosion Protection of Metals," PhD thesis of the University of Helsinki, Helsinki University Printing House (2015)
39. M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George "Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition," *Chemistry of Materials* 16 (2004)
40. S. D. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, G. Pavia, "Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Alumina from TMA: Growth, Morphology, and Reaction Mechanism," *Chemistry of Materials* 18, 16, (2006)
41. A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Carcia, R. S. McLean, S. M. George, "Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al₂O₃ and Rapid SiO₂ Atomic Layer Deposition," *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 12, (2008)
42. J. S. Daubert, G. T. Hill, H. N. Gotsch, A. P. Gremaud, J. S. Ovental, P. S. Williams, C. J. Oldham, G. N. Parsons, "Corrosion Protection of Copper Using Al₂O₃, TiO₂, ZnO,

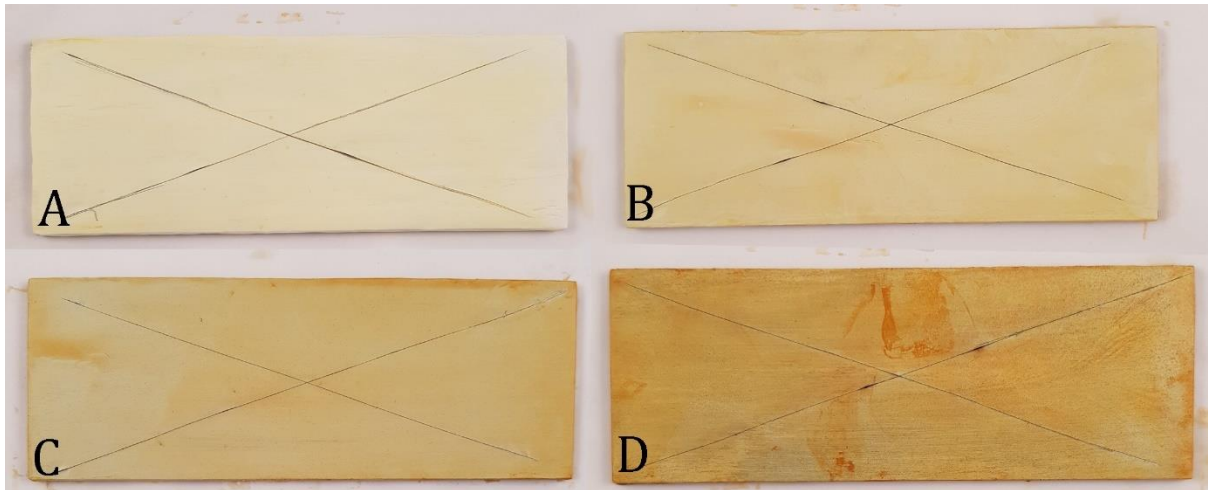
- HfO₂, and ZrO₂ Atomic Layer Deposition," *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 4, (2017)
43. W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, (Springer, 2006)
 44. R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM 2nd ed*, (Springer 2016)
 45. M. Sezen, "Focused Ion Beams (FIB) — Novel Methodologies and Recent Applications for Multidisciplinary Sciences," *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences*, peatükk 6 (2016)
 46. R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd ed*, (John Wiley & Sons, Inc., 1999)
 47. M. Haschke, *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, (Springer International Publishing, 2014)
 48. "The salt spray test and its use in ranking stainless steels: The test and its limits," International Stainless Steel Forum, (May 2008)
 49. ISO 9227:2006 "Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests"
 50. ASTM A967 "Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts"
 51. A. Michnik, "Thermal stability of bovine serum albumin DSC study," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71, 2 (2003)
 52. D-H. Tsai, F. W. DelRio, A. M. Keene, K. M. Tyner, R. I. MacCuspie, T. J. Cho, M. R. Zachariah, V. A. Hackley, "Adsorption and Conformation of Serum Albumin Protein on Gold Nanoparticles Investigated Using Dimensional Measurements and in Situ Spectroscopic Methods," *Langmuir* 27, 6, (2011)
 53. ASTM G48 - 11 "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution"
 54. ISO 11997-1 "Paints and varnishes -- Determination of resistance to cyclic corrosion conditions -- Part 1: Wet (salt fog)/dry/humid"
 55. ASTM D3359 "Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test"
 56. ASTM D3330 "Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape"

Lisad

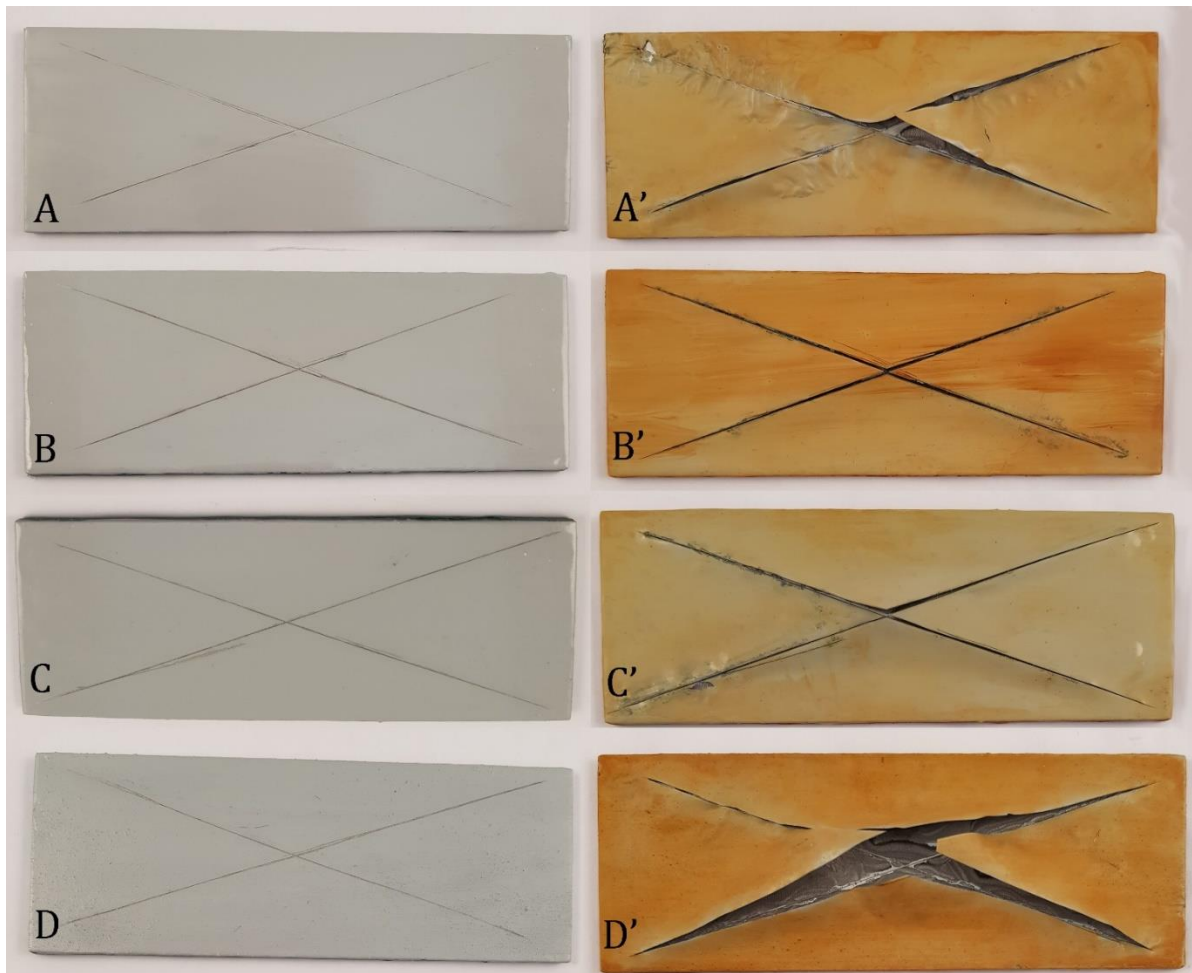
Lisa 1. Pildid immersioontesti läbinud objektidest



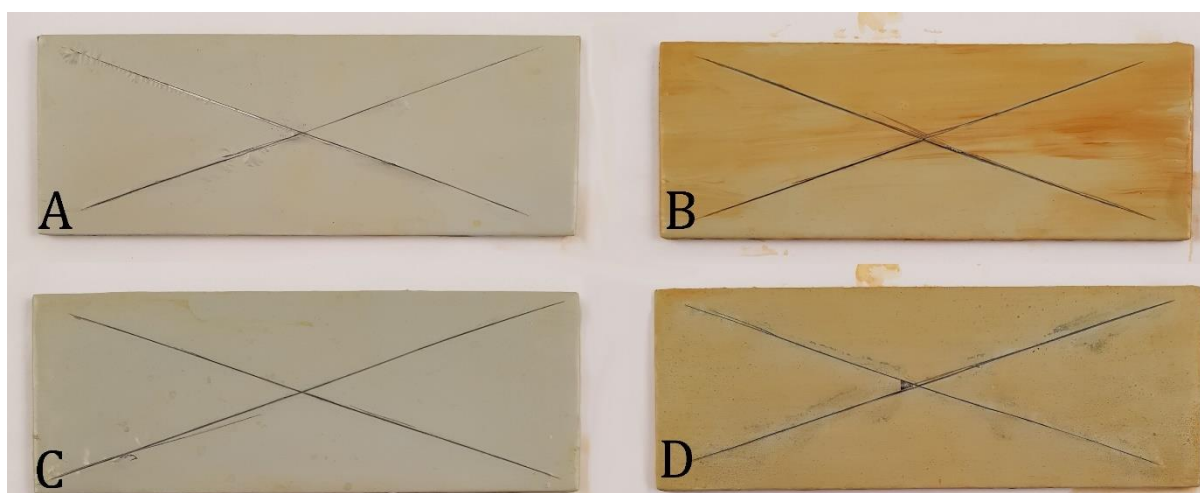
Joonis L.1.1. Veepõhise värvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 168 h. A) ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand, C) 1% Gr lisand, D) 0,3% rGO lisand.



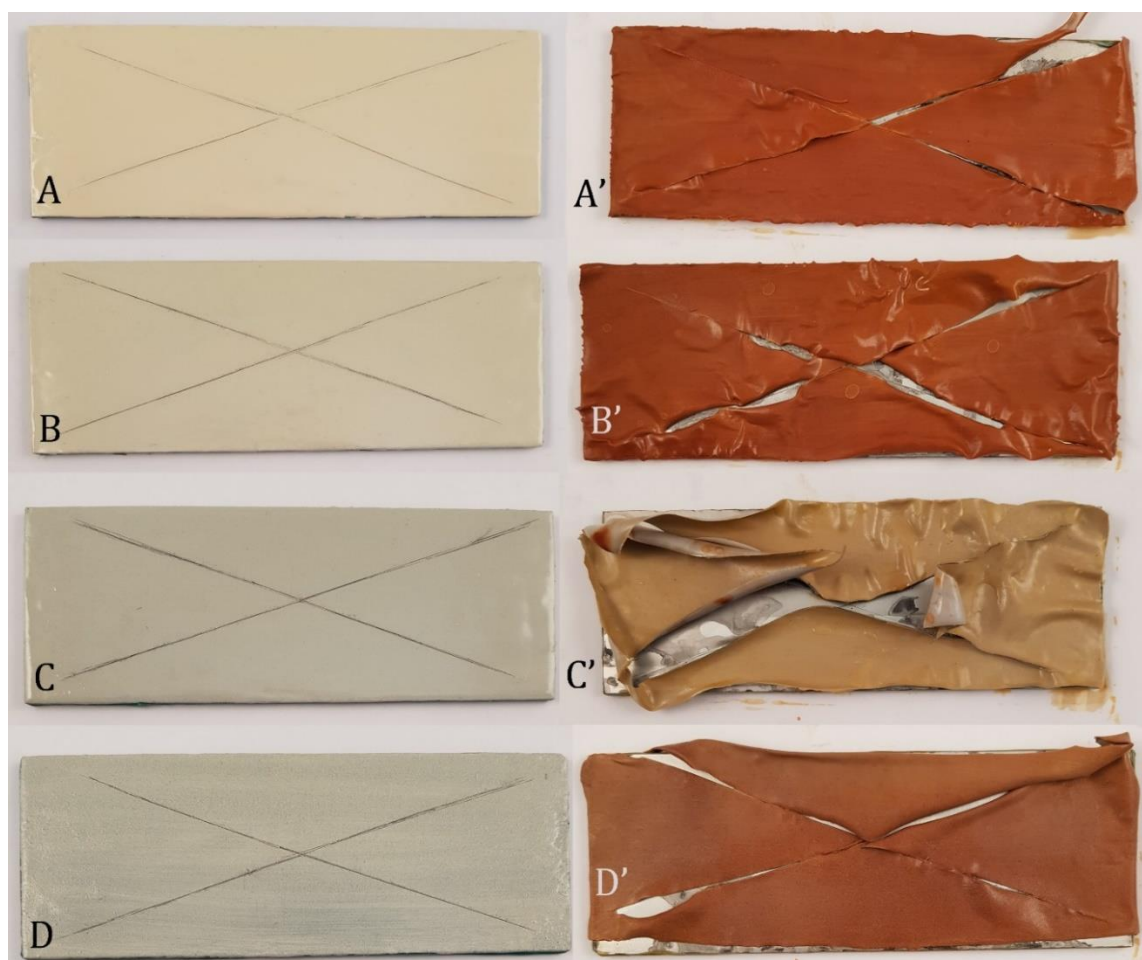
Joonis L.1.2 Veepõhised värvid peale 72 h, A) Ilma lisandita, B) 0,3%, C) 1%, D) 0,3% rGO



Joonis L.1.3. Polüuretaani värvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 168 h. A) Ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand, C) 1% Gr lisand, D) 0,3% rGO lisand.



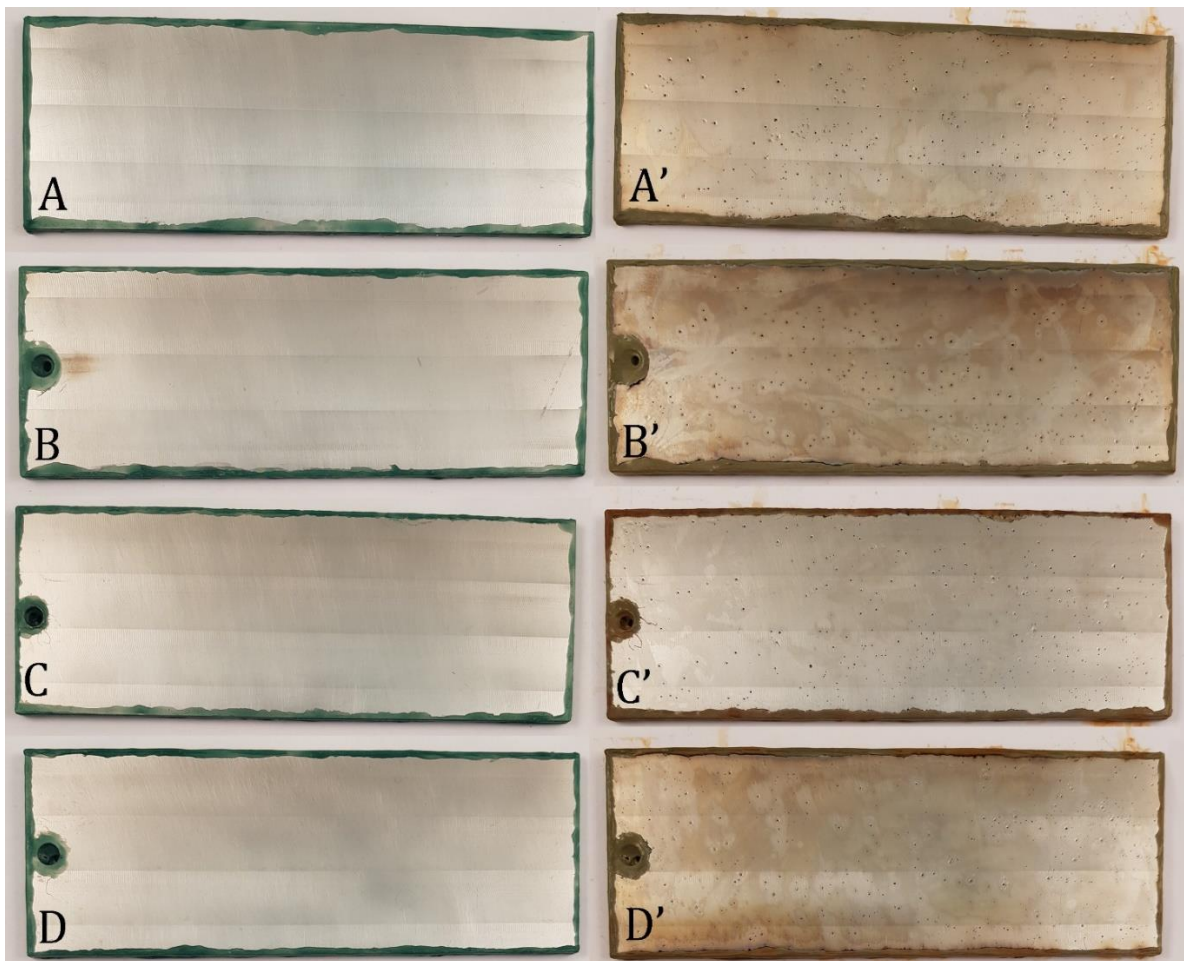
Joonis L.1.4 Polüuretaani värvi objektid peale 72 h A) Ilma lisandita, B) 0,3%, C) 1%, D) 0,3% rGO



Joonis L.1.5. Epoksüüdvärvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 48 h. A) Ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand, C) 1% Gr lisand, D) 0,3% rGO lisand.



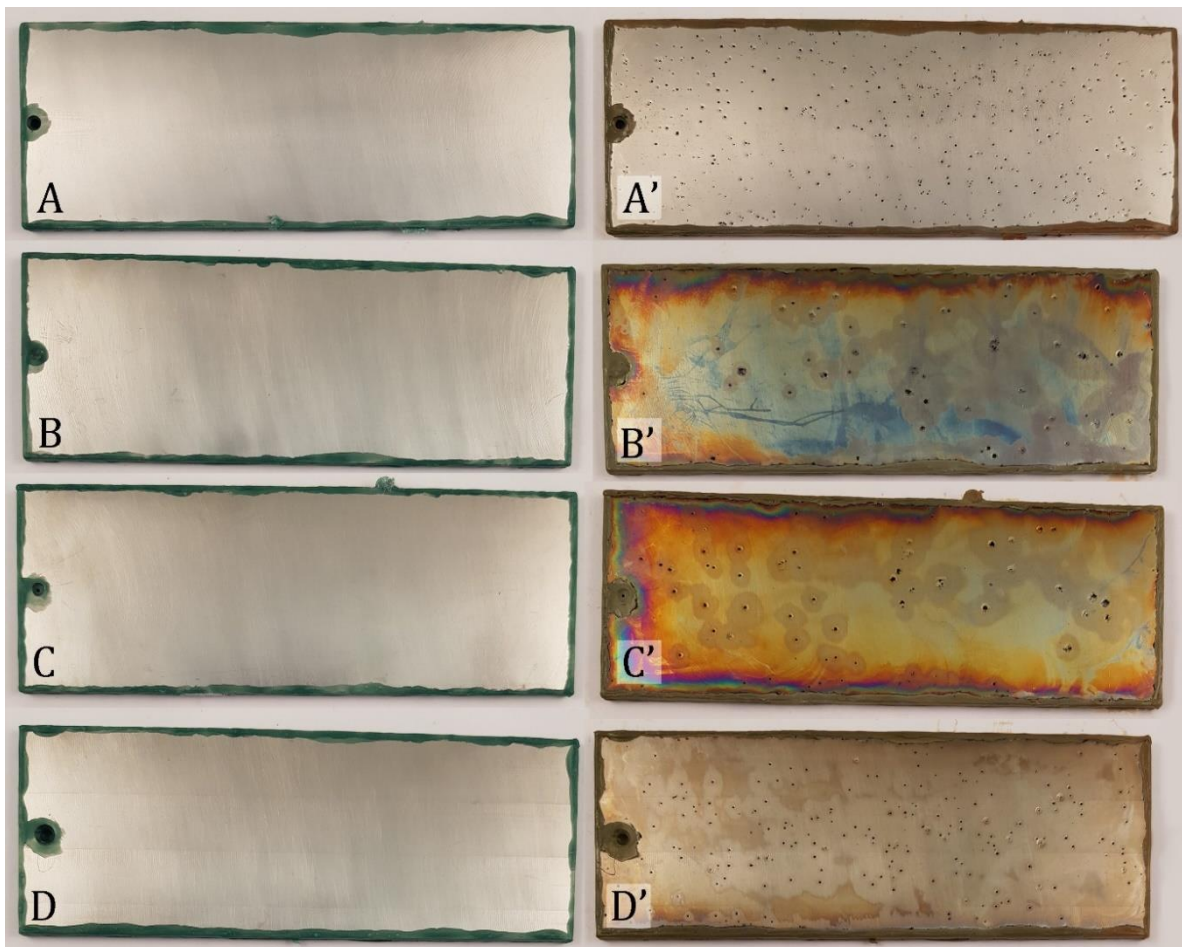
Joonis L.1.6. Värvkatete pruunikas värvus tuleneb raudkloriidi lahuse pruunist värvusest ning on ainult kosmeetiline ja pinna pealt eemaldatav. A) Veepõhine värvikate, B) Polüuretaani värvikate.



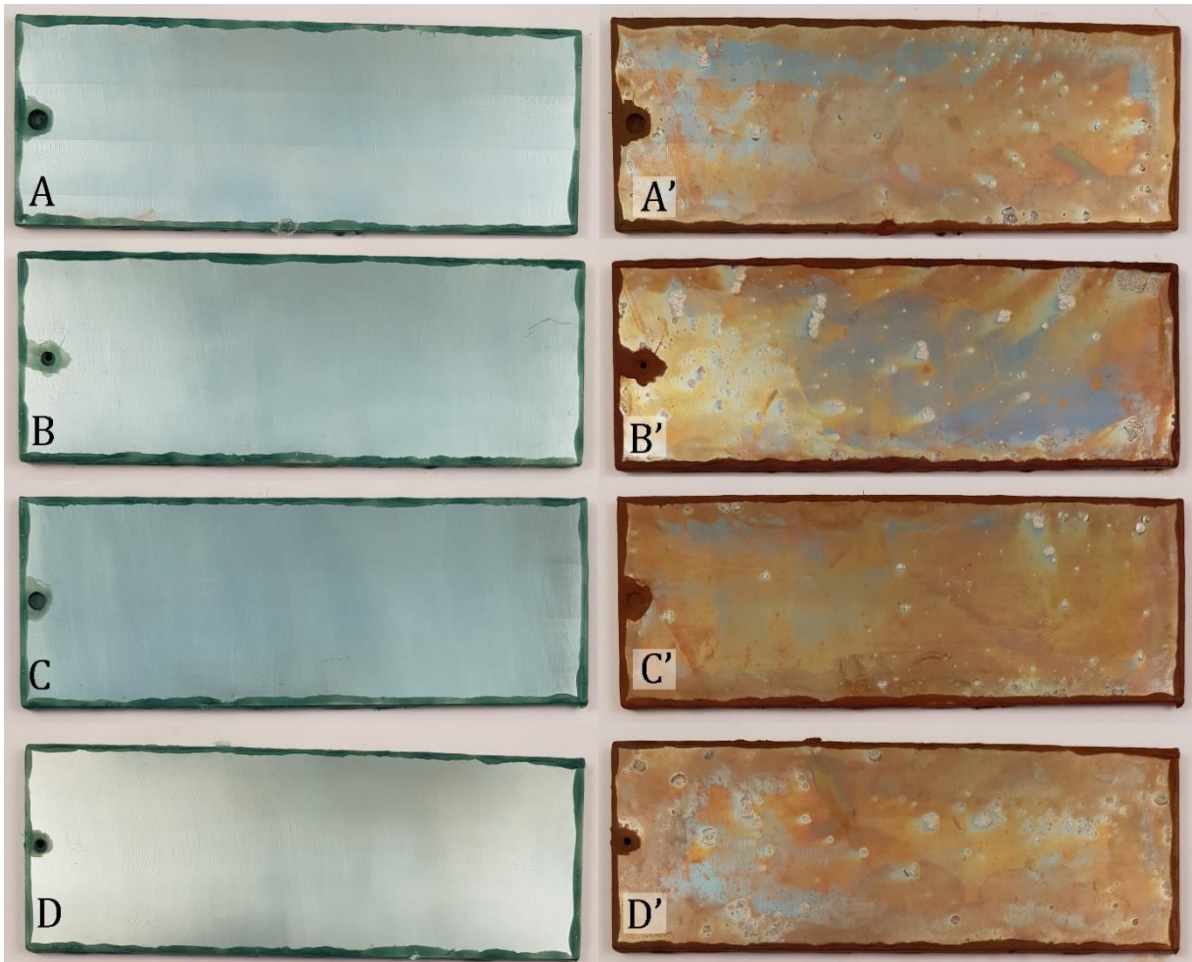
Joonis L.1.7. Ainult tavapuhastuse saanud objektid. Vasak tulp näitab objekte enne testi, parem tulp pärast 72 h immersioontesti: A) katteta, B) 2 V EPD kattega, C) 4 V EPD kattega ja D) 6 V EPD kattega objekt.



Joonis L.1.8. Tavalise puhastusega objektid. Vasak tulp enne testi, parem tulp peale 72 h testi: A) ainult ALD kate, B) 2 V EPD + ALD kate, C) 4 V EPD + ALD kate, D) 6 V EPD + ALD kate.

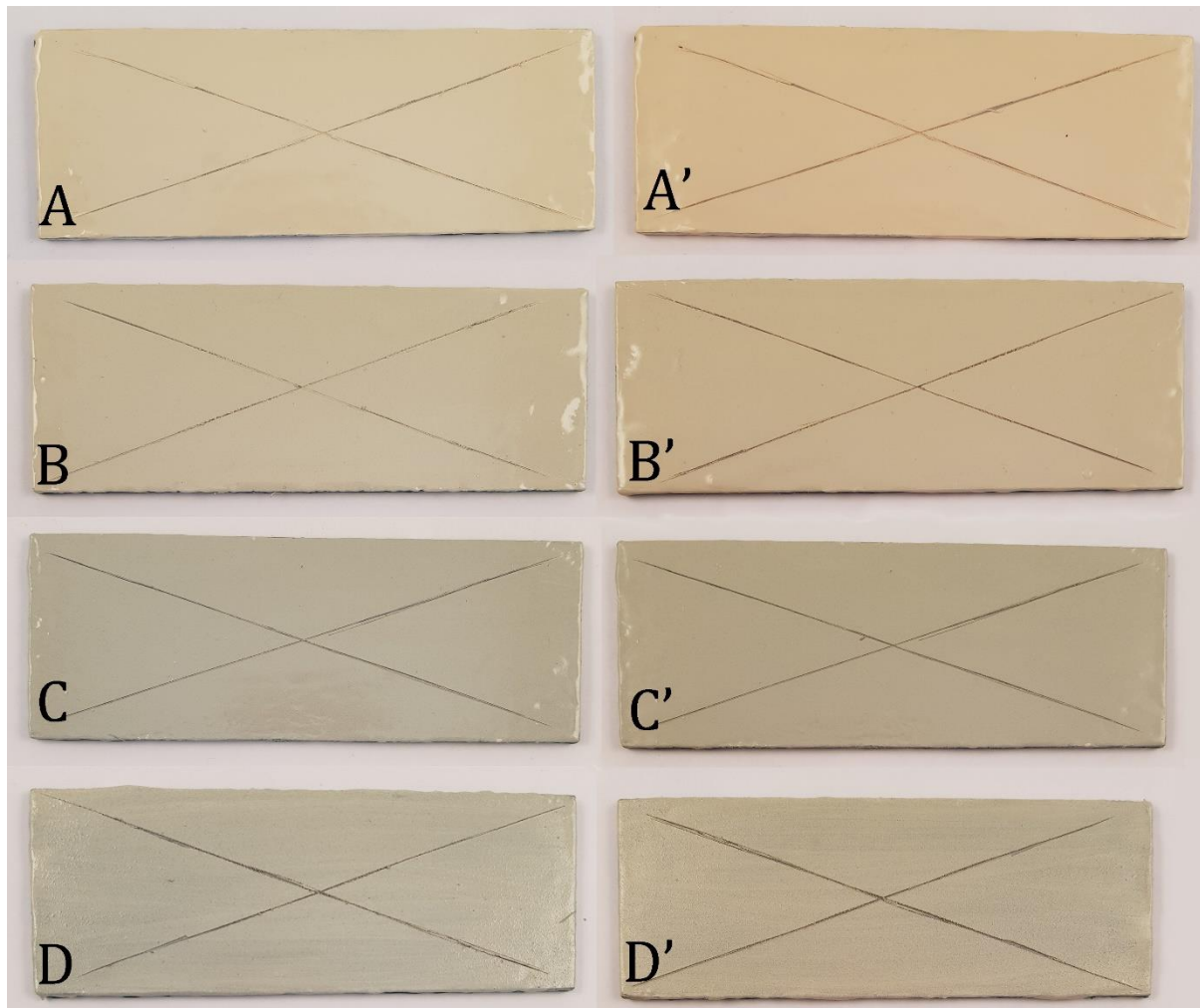


Joonis L.1.9. Happetöötuse läbinud objektid. Vasak tulp näitab objekte enne testi, parem tulp pärast 72 h immersioontesti: A) katteta, B) 2 V EPD kattega, C) 4 V EPD kattega ja D) 6 V EPD kattega objekt.

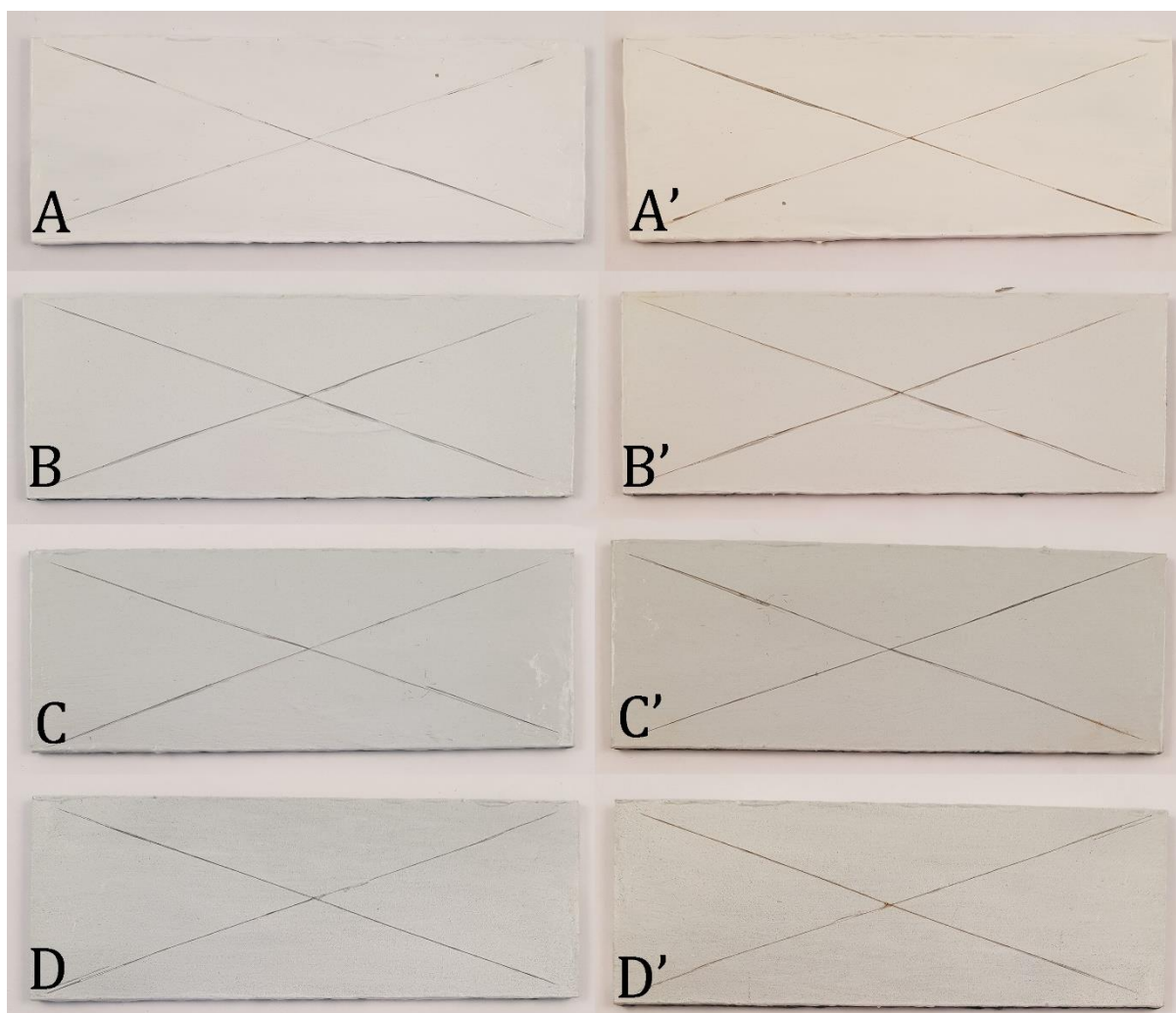


Joonis L.1.10. Happetöötuse läbinud objektid. Vasak tulp enne testi, parem tulp peale 72 h testi: A) ainult ALD kate, B) 2 V EPD + ALD kate, C) 4 V EPD + ALD kate, D) 6 V EPD + ALD kate.

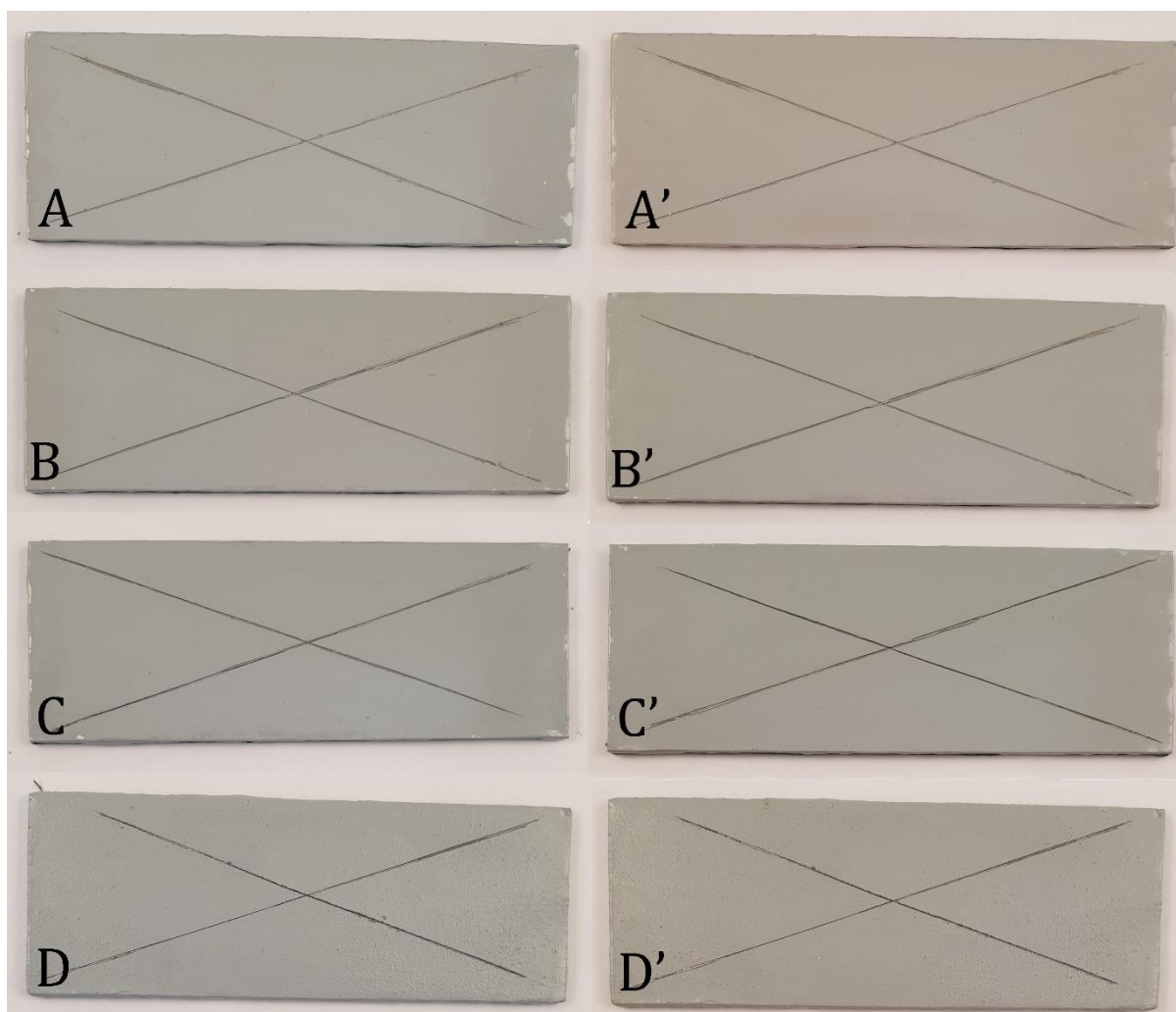
Lisa 2. Pildid soolaudu pihusustesti läbinud objektidest



Joonis L.2.1. Epoksüüdvärvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 624 h. A) Ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand, C) 1% Gr lisand, D) 0,3% rGO lisand.



Joonis L.2.2. Veepõhise värvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 624 h. A) Ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand, C) 1% Gr lisand, D) 0,3% rGO lisand.



Joonis L.2.3. Polüuretaan värvi objektid, vasak tulp enne testi, parem tulp peale 624 h.
 A) Ilma lisandita, B) 0,3% grafeenipulbri lisand, C) 1% Gr lisand, D) 0,3% rGO lisand.



Joonis L.2.4. Ilma katteta roostevaba teras, A) enne testi, B) peale 624 h soolapihusti testi

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Maret Tamme

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Roostevaba terase kaitsmine korrosiooni tõkestavate värvi- ja õhukeste nanokomposiitsete kaitsekatetega, mille juhendaja on prof. Väino Sammelselg,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **01.06.2018**