

## Wytwarzanie i charakterystyka porowatych powłok zawierających miedź na podłożu tytanowym, z wykorzystaniem plazmowego utleniania elektrolitycznego

### STRESZCZENIE

W ramach niniejszej pracy doktorskiej podjęto się wytworzenia oraz charakterystyki porowatych powłok wzbogacanych w miedź przy użyciu plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO) z wykorzystaniem nowych elektrolitów na bazie stężonego kwasu ortofosforowego z trójwodnym azotanem(V) miedzi(II). Do badania wytworzonych powierzchni wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM), konfokalną laserową mikroskopię skaningową (CLSM), mikroanalizę dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), dyfraktometrię rentgenowską (XRD), optyczną spektroskopię emisyjną w wyładowaniu jarzeniowym (GDOES) oraz polaryzację potencjodynamiczną (PDP). Uzyskane wyniki pozwoliły na zaproponowanie modeli matematycznych uwzględniających wpływ warunków prowadzenia procesu PEO, w tym składu chemicznego stosowanych elektrolitów oraz napięcia międzyelektrodowego, na wartości wybranych parametrów 3D, wykorzystanych do oceny chropowatości powierzchni ( $S_p$ ,  $S_v$ ,  $S_z$ ,  $S_a$ ) i skład chemiczny uzyskanych powłok (w zakresie nano – w oparciu o przeprowadzone badania XPS oraz w zakresie mikro – w oparciu o przeprowadzone badania EDS, XRD). Przeprowadzone badania XRD pozwoliły na zaproponowanie modeli wyjaśniających sposób formowania się powłok w procesie PEO, wykazując możliwość wprowadzenia jonów miedzi do uzyskiwanych powłok w formie związków krystalicznych oraz nanokrystalicznych lub amorficznych. Natomiast na podstawie wyników XPS, można stwierdzić, że w skład 10 nm warstwy wierzchniej wchodzi między innymi  $Ti^{4+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  oraz prawdopodobnie następujące grupy fosforanowe  $PO_4^{3-}$  i/lub  $P_2O_7^{4-}$  i/lub  $PO_3^-$  i/lub  $H_2PO_4^-$  i/lub  $HPO_4^{2-}$  i/lub  $HP_2O_7^{3-}$  i/lub  $H_2P_2O_7^{2-}$  i/lub  $H_3P_2O_7^-$ . Opis stereometrii powierzchni uzyskanych powłok pozwolił na wskazanie dwóch procesów formowania powłoki PEO związanych z powstawaniem powłoki o strukturze pierwotnej oraz strukturze wtórnej, co zostało podparte zaprezentowanymi modelami matematycznymi. Profile głębokościowego rozkładu elementarnego uzyskane metodą GDOES pozwoliły na wyznaczenie średnich grubości porowatych powłok, znajdowały się one w zakresie od 7,0  $\mu m$  do 27,8  $\mu m$ . Zaproponowano modele warstwowe powłok PEO uzyskiwanych w elektrolitach na bazie stężonego kwasu ortofosforowego oraz trójwodnego azotanu(V) miedzi(II). Przeprowadzone badania pozwoliły dowiedzieć, że w uzyskanych powłokach przy napięciach w zakresie od 450 do 650 V w elektrolitach na bazie stężonego kwasu ortofosforowego z dodatkiem trójwodnego azotanu(V) miedzi(II) można wyróżnić trzy warstwy: porowatą, półporowatą oraz przejściową. W pracy wykazano również, że istnieją korelacje dodatnie zarówno pomiędzy stosowanym napięciem w procesie PEO, jak i zawartością trójwodnego azotanu(V) miedzi(II) w elektrolicie, a składem chemicznym wyrażonym stosunkiem atomowym Cu/P zarówno w całej grubości powłoki, gdzie odnotowana najwyższa wartość średnia Cu/P wyniosła  $0,24 \pm 0,04$ , jak i w jej warstwie wierzchniej (10 nm), która charakteryzowała się średnim stosunkiem atomowy Cu/P będącym w zakresie od 0,008 do 0,098. Opierając się na wynikach z pomiarów PDP wykazano, że stosując napięcie międzyelektrodowe na poziomie 450 V można otrzymać powłoki cechujące się większą powtarzalnością elektrochemiczną w odniesieniu do powłok uzyskiwanych przy wyższych napięciach.

06.11.18

Krzysztof Duda