

Politechnika Koszalińska

Wydział Mechaniczny

PRACA DOKTORSKA

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

Mgr inż. Łukasz Dudek

Promotor pracy

Prof. nadzw. dr hab. inż. Krzysztof Rokosz

Promotor pomocniczy

Dr inż. Katarzyna Tandecka

Katedra Inżynierii Systemów Technicznych i Informatycznych

Praca doktorska powstała w ramach projektu dofinansowanego przez Grant OPUS 11 z Narodowego Centrum Nauki (NCN) o numerze rejestracyjnym 2016/21/B/ST8/01952 pod tytułem "Opracowanie modeli nowych porowatych powłok powstałych na tytanie z wykorzystaniem Plazmowego Utleniania Elektrochemicznego w elektrolitach zawierających kwas fosforowy oraz azotany wapnia, magnezu, miedzi i cynku".

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 (Sp , Sv , Sz , Sa) 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 μm do 27,8 μm . 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.

Fabrication and characterization of porous coatings containing copper on a titanium substrate, using plasma electrolytic oxidation

ABSTRACT

In the frame of doctoral thesis, the fabrication and characterization of porous coatings enriched in copper, obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) in new electrolytes based on concentrated orthophosphoric acid and copper(II) nitrate(V) trihydrate, were presented. For characterization and description of the obtained coatings the following techniques were used: scanning electron microscopy (SEM), confocal laser scanning microscopy (CLSM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometry (XRD), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) and potentiodynamic polarization (PDP). The obtained results allowed to propose mathematical models taking into account the influence of PEO process conditions, such as chemical composition of electrolytes and interelectrode voltage, on selected 3D parameters used for description of surface roughness (S_p , S_v , S_z , S_a) and chemical composition of obtained coatings (in the nano scale - based on the conducted XPS, and micro scale - based on EDS, XRD). The XRD research allowed to propose models explaining the method of coatings formation in the PEO process, demonstrating the possibility of introducing copper ions into the PEO coatings in the form of crystalline and nanocrystalline or amorphous compounds. On the basis of XPS results, one may state that the composition of the top 10 nm nanolayer includes, inter alia, Ti^{4+} , Cu^+ , Cu^{2+} and most likely the following phosphate groups: PO_4^{3-} , and/or $P_2O_7^{4-}$, and/or PO_3^- , and/or $H_2PO_4^-$, and/or HPO_4^{2-} , and/or $HP_2O_7^{3-}$, and/or $H_2P_2O_7^{2-}$, and/or $H_3P_2O_7^-$. The description of the surface stereometry of the obtained coatings allows to indicate two processes of PEO coating formation related to the creation of the coating with a primary structure and secondary structure. These findings were supported by the presented in PhD thesis mathematical models. Elemental depth profiles obtained by means of GDOES method allowed to determine average thicknesses of porous coatings, and they were in the range from 7.0 μm to 27.8 μm . Layer models of the PEO coatings, obtained in electrolytes based on concentrated orthophosphoric acid and copper(II) nitrate trihydrate, have been proposed. The conducted research allows to prove that the PEO coatings, obtained at voltages in the range from 450 to 650 V in electrolytes based on concentrated orthophosphoric acid with the addition of copper(II) nitrate trihydrate, can be described by a three-layer model that includes porous layer, semi-porous layer and transition layer. It was also shown that there are positive correlations both between the PEO voltage and content of copper(II) nitrate(V) trihydrate and the chemical composition expressed by the Cu/P atomic ratio. It was assumed that the highest recorded average value of Cu/P for entire thickness of PEO coating was 0.24 ± 0.04 and for surface nanolayer was ranging from 0.008 to 0.098. Based on the PDP results, regarding the obtained PEO coatings, it has been shown that using the interelectrode voltage of 450 V provides a better electrochemical repeatability of obtained coatings than for those ones obtained at higher voltages.