# **WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA**

# im. Jarosława Dąbrowskiego

# WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

mgr inż. Paulina Justyna CHILIMONIUK

# " Nanoporowate tlenki aluminiowo - żelazowe otrzymywane metodą anodyzacji stopu FeAl<sub>3</sub>"

Promotor: prof. dr hab. inż. Tomasz CZUJKO

WARSZAWA 2019

### Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu **prof. dr hab. inż. Tomaszowi Czujko** za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, cierpliwość i wyrozumiałość oraz nieustającą motywację do krytycznego spojrzenia na problematykę badawczą.

Dziękuję także Panu **dr Wojciechowi Stępniowskiemu** i Pani **dr Marcie Michalskiej - Domańskiej** za pomoc w przeprowadzeniu analiz badawczych i licznych dyskusji, a także za dobre słowo i wsparcie nie tylko naukowe.

Dziękuję **dr Robertowi Socha z Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN** za nieocenianą pomoc, cenne wskazówki i liczne konsultacje naukowe.

Serdeczne podziękowania kieruję do Pani **Dominiki Bettman** prezesa zarządu spółki Siemens Polska za okazane wsparcie i nieoceniona motywację.

Słowa podziękowania należą się także mojej **Rodzinie oraz Przyjaciołom,** którzy wspierali mnie duchowo i niejednokrotnie służyli szczerą pomocą. Mojemu **Narzeczonemu Kamilowi** za niezwykłą cierpliwość z którą podchodził do mnie każdego dnia podczas realizacji pracy doktorskiej, za jego wsparcie oraz wiarę w moje możliwości.

# Spis treści

1.	Wstęp6
2.	Charakterystyka procesu elektrochemicznej anodyzacji8
2.1	Otrzymywanie nanoporowatego anodowego tlenku11
3.	Anodyzacja stopów aluminium16
4.	Właściwości fazy międzymetalicznej FeAl <sub>3</sub> 22
4.1	Komórka elementarna fazy FeAl <sub>3</sub> 26
5.	Cel i tezy rozprawy doktorskiej
6.	Materiał i metodyki badawcze29
6.1	Materiał podłożowy
6.2	Przygotowanie roztworów chemicznych29
6.3	Preparatyka próbek do anodyzacji30
6.4	Anodyzacja stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl <sub>3</sub> 30
6.4.1	Skaningowa mikroskopia elektronowa33
6.4.2	Rentgenowska analiza fazowa33
6.4.3	Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim XPS
6.4.4	Spektroskopia UV-VIS
7.	Charakterystyka materiału podłoża wykorzystywanego do wzrostu anodowego
	tienku
7.1	Mikrostruktura i skład chemiczny materiału podłoża35
7.2	Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej
7.3	Podsumowanie charakterystyki materiału podłoża40
8.	Badania wstępne41
8.1	Anodyzacja FeAl <sub>3</sub> 41
8.2	Rodzaj elektrolitu41
8.3	Morfologia uzyskanych powłok anodowych44

9.	Badania zasadnicze		
9.1	Wyniki badań otrzymanej anodowej warstwy tlenkowej46		
9.2	Parametry prowadzenia procesu anodyzacji47		
9.3	Obserwacje i analiza mikrostruktury warstwy tlenkowej47		
9.4	Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej64		
9.5	Analiza spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem		
	rentgenowskim (XPS)72		
9.6	Analiza UV-Vis		
10.	Podsumowanie i wnioski końcowe83		
Literatura			
Spis rysunków94			
Spis Tabel			

#### ZASTOSOWANE SKRÓTY I OZNACZENIA

- %at. procent atomowy
- %wag. procent wagowy
- AAO ( ang. Anodic Alumnium Oxide) anodowy tlenek aluminium
- AFM (ang. Atomic Force Microscope) mikroskop sił atomowych
- C<sub>v</sub>-współczynnik zmienności
- D<sub>c</sub> średnia odległość między porami
- $\mathbf{D}_{\mathbf{p}}$  średnia średnica porów
- DC (ang. Direct Current sputtering) rozpylanie magnetronowe stałoprądowe
- EBSD (ang. Electron Backscatter Diffraction) Badania dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych
- EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy) Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
- FCC (ang. Face Centered Cubic) układ krystalograficzny regularny ściennie centrowany
- FIB (ang. Focused Ion Beam) skaningowy mikroskop jonowy
- FMM faza międzymetaliczna
- FFT (ang. Fast Fourier Transform) szybka transformata Fouriera
- LVSE (ang. Low Vacuum Secondary Electron) elektrony wtórne otrzymywane przy niskiej próżni
- PEO (ang. Plasma Electrolytic Oxidation) anodyzacja plazmowa
- R<sup>2</sup> współczynnik dopasowania prostej
- RF (ang. Radio Frequencys puttering) rozpylanie jonowe
- SEM (ang. Scanning Electron Microscopy) skaningowa mikroskopia elektronowa
- SPM (ang. Scanning Probe Microscop) mikroskop sondy skanującej
- XRD (ang. X-ray Diffraction) dyfrakcja rentgenowska
- XPS (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy ) rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
- $\overline{\mathbf{x}}$  średnia arytmetyczna z próby (zmierzone średnice)
- $\sigma$  odchylenie standardowe

# 1. Wstęp

Umiejętność syntezy nowatorskich, nanometrycznych struktur o projektowanych, nowych właściwościach bądź też intensyfikujących obecnie istniejące, prowadzi do nieustannego technologii oraz rozwoju szeroko rozumianej inżynierii materiałowej. postępu Nanometryczne powłoki ceramiczne bazujące na tlenkach metali, które stanowią jedną z ważniejszych grup materiałów powszechnie badanych i stosowanych w różnych gałęziach przemysłu. Dobrym przykładem jest przemysł elektroniczny, w którym nanostruktury tlenków metali znajdują zastosowanie przy wytwarzaniu takich elementów jak: czujniki, ogniwa fotowoltaiczne bądź urządzenia do magazynowania energii. Owymi materiałami są przede wszystkim tlenki takich metali jak: Al, Si, Ti, Zr, ale również Y, V. W, Mo. W efekcie materiały te tworzą formy przestrzenne o jonowych lub/i kowalencyjnych wiązaniach chemicznych. Poddane procesowi utlenia prowadzą do utworzenia tlenków metali o zróżnicowanej strukturze krystalicznej. Przykładowo tlenek żelaza FeO charakteryzuje się siecią typu FCC zaś Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siecią heksagonalną. W związku z tym materiały bazujące na tlenkach metali zwykle posiadają następujące właściwości: wysoka wytrzymałość na ściskanie, niska wytrzymałość na rozciąganie, wysoki moduł Younga, wysoka twardość, odporność na ścieranie, duża kruchość, mała odporność na szoki termiczne, bardzo wysoka temperatura topnienia (2000°C - 4000°C), wysoka trwałość chemiczna i odporność na korozję, niska przewodność cieplna i elektryczna oraz odporność na pełzanie (duża stabilność cieplna).

W skali nanometrycznej materiały te mogą tworzyć struktury krystaliczne, jak również amorficzne. Istnieje szereg zróżnicowanych metod syntezy materiałów nanostrukturalnych, wśród których pojawia się szeroko stosowana i opisywana przez naukowców na całym świecie metoda opierająca się na samoorganizacji materii, wykorzystująca procesy anodyzacji elektrochemicznej.

Proces elektrochemicznej anodyzacji pierwotnie wykorzystywany był w celach dekoracyjnych elementów wytworzonych z aluminium oraz do zabezpieczenia ich przed korozją. Jednakże, od ponad pół wieku technologia ta stała się źródłem wielu interesujących odkryć naukowych, które publikowano w najbardziej prestiżowych czasopismach naukowych o zasięgu światowym. W periodyku naukowym *"Science"* opublikowano w roku 1995 przełomowy artykuł [1], w którym H. Masuda i K. Fukuda z Tokyo Metropolitan University dokonali szerokiej analizy mechanizmów, a także opisu technologii dotyczącej otrzymywania

6

nanostrukturalnego materiału tlenkowego wytworzonego na materiale podłożowym, jakim jest czyste aluminium.

W zależności od zastosowanego elektrolitu oraz parametrów prowadzenia procesu anodyzacji jony metalu  $M^{n+}$  mogą zachowywać się w trojaki sposób. Mianowicie w pierwszym podejściu jon  $M^{n+}$  może przejść z podłoża do elektrolitu. Innymi słowy metal umieszczony w elektrolicie będzie ulegał ciągłej korozji. Jony metalu  $M^{n+}$  mogą również łączyć się z jonami tlenu  $O^{2-}$ , w wyniku czego tworzy się na powierzchni metalu, stanowiącego materiał podłożowy lita warstewka tlenku, która prowadzi do jego pasywacji i zatrzymania procesu korozji. Oznacza to, iż wytworzona powłoka wykazuję brak rozpuszczalności w środowisku elektrolitycznym (zjawisko pasywacji). Na tym etapie można zauważyć także migrację jonów  $M^{n+}$  i  $O^{2-}$  przez powstałą powłokę tlenkową w skutek przyłożonego napięcia. W ostatnim trzecim przypadku mamy sytuacje podobną do rozważanej wcześniej, gdzie obserwuje się także łączenie jonu  $M^{n+}$  z jonem  $O^{2-}$  tworząc tlenek, który wykazuje pewną rozpuszczalność w elektrolicie. Wynikiem zachowania równowagi między reakcją utleniania, czyli budowania powłoki, a jej roztwarzaniem jest otrzymanie anodowej warstwy tlenku o porowatej morfologii.

Procesowi elektrochemicznej anodyzacji można poddawać zarówno czyste metale, jak i ich stopy. Przykład może stanowić tu czyste aluminium, a także fazy międzymetaliczne z jego udziałem takie jak Ni<sub>3</sub>Al, FeAl, czy też fazy z układu Ti-Al, będące materiałami konstrukcyjnymi. W wyniku tego procesu otrzymuje się na powierzchni materiału nanostrukturalną warstwę anodowego tlenku umożliwiającą nadanie nowych bądź intensyfikującą dotychczasowe właściwości materiału.

# 2. Charakterystyka procesu elektrochemicznej anodyzacji

Proces elektrochemicznej anodyzacji jest jednym z wielu procesów umożliwiających otrzymanie nanometrycznych powłok z tlenków metali na powierzchni różnego rodzaju materiałów. W świetle powszechnie przyjętej teorii, proces elektrochemicznej anodyzacji jest procesem wykorzystującym zjawiska elektrochemiczne, polegające na wytworzeniu na powierzchni metalu umieszczonego w elektrolicie nanowarstwy tlenkowej przy oddziaływaniu pola elektrycznego. Proces ten można prowadzić zarówno na czystych metalach, jak i na ich stopach, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów konstrukcyjnych. Technologia ta dawniej wykorzystywana była głównie do ochrony materiału przed korozja jak również w celach dekoracyjnych. Mimo to z biegiem lat zaczęto dostrzegać inne możliwości aplikacyjne tlenku otrzymanego w procesie anodyzacji. Przykładem może być tu anodowy tlenek aluminium, który jest podstawowym materiałem do wytworzenia matryc wykorzystywanych w projektowaniu różnego rodzaju nanostruktur takich jak nanorurki, nanokropki, a także nanodruty. Dodatkowo, anodowy tlenek jest stosowany w implantologii do tworzenia wysoce rozwiniętych powierzchni umożliwiających lepszą adhezję i wzrost tkanek. Natomiast, wytworzony na rożnego rodzaju elementach konstrukcyjnych maszyn zapobiega przedwczesnemu ich zużywaniu się i niszczeniu [2-4]. Metoda ta pozwala na projektowanie poprzez dobór odpowiednich parametrów prowadzenia procesu różnorodnych nanostrukturalnych materiałów o zróżnicowanej morfologii tlenku. Należy zaznaczyć, iż każda próba przeprowadzenia tego procesu wymaga indywidualnej optymalizacji parametrów dla każdego z rodzaju materiału podłożowego. Parametrami decydującymi o morfologii wytwarzanego anodowego tlenku są: rodzaj użytego wodnego lub niewodnego roztworu elektrolitów, ich stężenie oraz temperatura, a także potencjał i czas trwania procesu elektrochemicznej anodyzacji. Parametrami opisującymi geometrie nanostrukturalnego anodowego tlenku, szczególnie w odniesieniu do anodowego tlenku aluminium będącego typowym materiałem wytwarzanym na drodze anodyzacji są: średnia średnica porów, średnia odległość pomiędzy centrami porów, grubości powłoki tlenkowej oraz grubość warstwy barierowej (ang. "barier layer"), która oddziela dno powstałych porów od materiału podłożowego [5-7].



Rysunek 1. Idealna budowa anodowego tlenku aluminium (na podstawie [8]).

Obecnie istnieje wiele równoważnych teorii opisujących mechanizmy powstawania porowatych anodowych struktur tlenkowych z wykorzystaniem zjawiska samoorganizacji. Poczynając od modelu Orlika [9] mówiącym o tworzeniu się heksagonalnie uporządkowanych, nanoporowatych struktur tlenkowych na materiale podłożowym pełniącym funkcje anody oraz opierającym się na dużej wrażliwości materiału na dowolnie małe zmiany parametrów, gdzie odpowiedni dobór parametrów procesu jest źródłem otrzymania uporządkowanych heksagonalnych warstw tlenkowych. Po teorię Randona [10] i współtwórców opierającą się na niejednorodności pola elektrycznego, występującego podczas procesu anodyzacji elektrochemicznej, prowadzącego do wytworzenia pojedynczych porów, a z czasem do utworzenia uporządkowanej heksagonalnej struktury porów na powierzchni anody (Rys. 2).



Rysunek 2. Powstawanie nanoporowatego tlenku aluminium podczas procesu anodyzacji według modelu Randona [10].

Skończywszy na teorii Parkhutika [11] i współtwórców, którzy w wyniku obserwacji i analizy krzywych prądowych wyodrębnili kilka znaczących etapów tworzenia się tlenku. Poniżej zamieszczony rysunek (Rys.3) przedstawia poszczególne etapy formowania się tlenku

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w procesie anodyzacji z przypisaniem poszczególnych faz wzrostu do odpowiadających im miejsc na wykresach krzywych prądowych i napięciowych [11].



Rysunek 3. Etapy powstawania anodowego tlenku (I – IV) oraz krzywa: a) napięciowa, b) prądowa [11].

W pierwszym zakresie, już po bardzo krótkim czasie trwania procesu, można zauważyć powstanie cienkiej, jednolitej warstewki tlenku tworzącej na powierzchni podłoża warstwę barierową (Rys.3, etap I), wynikiem czego jest obserwowany spadek gęstości prądu, zaś dla procesu galwanostatycznego obserwowany jest wzrost napięcia [11,12]. Następnie, powstała w ten sposób warstwa tlenku jest lokalnie roztwarzana, co prowadzi do tworzenia się mikroobszarów, w których proces wzrostu tlenku jest wolniejszy. Prowadzi to do powolnego tworzenia się zalążków porów (Rys.3, etap II). W kolejnym etapie procesu następuje kształtowanie się dna porów. Etap ten widoczny jest na krzywej prądowej jako wzrost gęstości prądu, zaś na krzywej napięciowej spadkiem napięcia. Ostatni, IV etap charakteryzuje się stabilizacją gęstości prądu (oraz napięcia) w czasie trwania procesu anodyzacji. Oznacza to formowanie się nanoporowatej powłoki tlenkowej w sposób ciągły. Mikroskopowo widoczna jest uporządkowana struktura nanoporowatego tlenku [11].

#### 2.1. Otrzymywanie nanoporowatego anodowego tlenku

Nanowarstwy, swoje bardzo duże zainteresowanie zawdzięczają szczególnym właściwościom użytkowym, klasyfikującym je do grupy nanomateriałów inżynierskich, która jest w niezwykle szeroki sposób wykorzystywana w wielu gałęziach techniki i przemysłu. Jak wiadomo niektóre materiały posiadają tendencje do samorzutnego tworzenia ochronnej powłoki tlenkowej tak zwanej samopasywacji. Przykładem takich materiałów może być aluminium, nikiel czy tytan. Aluminium, występujące w znacznym udziale w stopach na osnowie fazie międzymetalicznej z układu Fe-Al, ze względu na swoją bardzo dobrą zdolność do pasywacji w dużej mierze przyczynia się do ich żarowytrzymałości. Jednakże nie wszystkie materiały posiadają tę cechę. Dlatego też, jako zabezpieczenie metali i ich stopów przed korozją w zastosowaniach przemysłowych stosuje się sztuczną pasywację, uzyskując warstwę tlenkową posiadającą odpowiednie właściwości, bardzo często lepsze niż naturalne warstwy pasywne [13]. W tym celu powszechnie stosuje się powłoki konwersyjne bądź proces utleniania anodowego.

Wytworzenie nanostrukturalnej anodowej powłoki tlenkowej można przedsiewziać na dwa sposoby. Pierwsza z metod wykorzystuje zjawisko samoorganizacji. Jest to technika anodowania, która charakteryzuje się kilkuetapowym procesem. Przed rozpoczęciem procesu wytworzenia anodowego tlenku należy dokładnie oczyścić i przygotować podłoże, na którym budowana będzie nanoporowatą powłoka. W celu przygotowania powierzchni oprócz jego odtłuszczenia stosuje się proces elektropolerowania wykorzystując mieszaninę HClO<sub>4</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, o stosunku objętościowym 1:4, przy stałej gęstości prądu 500 mA/cm<sup>2</sup> przez 1 minute, w temperaturze 10°C [6]. Następnie przystępuje się do pierwszego etapu utworzony tlenek charakteryzuje anodowania gdzie się dosvć nieregularnym rozmieszczeniem porów w strukturze warstwie tlenkowej. Aby wyeliminować to niekorzystne zjawisko prowadzi się chemiczne usuniecie powstałego nieregularnego tlenku. Po tym procesie, w warstwie wierzchniej materiału podłoża, pozostają regularnie rozmieszczone zagłębienia stanowiące w dalszym etapie zarodki do uzyskania zamierzonej, wysoce uporządkowanej warstwy tlenkowej. Drugi etap anodyzacji przebiega przy zachowaniu wartości potencjału, a także rodzaju i stężenia stosowanego elektrolitu jak w przypadku pierwszego etapu. Otrzymany tlenek charakteryzuje się wysoce uporządkowaną, nanoporowatą morfologią [14]. Rysunek 4 przedstawia przykładowy schemat dwustopniowej anodyzacji opisanej powyżej.

11





Na poniższym rysunku (Rys.5) przedstawiono przykładową budowę anodowego tlenku aluminium wytworzoną w procesie samoorganizacji tlenku, dla zróżnicowanych czasów procesu.



Rysunek 5.Morfologia powłok tlenkowych wytworzonych w procesie dwustopniowej anodyzacji stopu o osnowie fazy międzymetalicznej FeAl w 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przy potencjale: A) 5V,B) 12,5V, C) 20 [16].

Należy zaznaczyć, iż pierwszy dwuetapowy proces anodyzacji, w celu uzyskania wysoce uporządkowanej struktury tlenkowej opartej na mechanizmie samoorganizacji, został przeprowadzony przez Masudę i Fukudę [1]. Ponadto Autorzy [1] opracowali i zoptymalizowali dobór parametrów prowadzenia procesu na czystym aluminium, co umożliwiło uzyskanie możliwie wysoce porowatej uporządkowanej warstwy tlenkowej [17]. Co więcej, podjęto również próby przeprowadzenia trójstopniowej, a nawet czterostopniowej anodyzacji. Jednakże, nie spowodowało to poprawy parametrów morfologicznych uzyskanego tlenku, w stosunku do tlenków po drugim stopniu anodyzacji [18,19].

Drugą metodą, przy pomocy której można uzyskać wysoce uporządkowany tlenek, jest tak zwana preteksturyzacja podłoża. Metoda ta polega na mechanicznej modyfikacji (znakowaniu) podłoża do wzrostu anodowego tlenku. Znakowanie to nadaje podłożu nowe cechy geometryczne, które umożliwiają wytworzenie anodowego tlenku o różnej geometrii. Preteksturyzacja może obywać się w sposób pośredni bądź też bezpośredni. Preteksturyzacja wykorzystująca metodę pośrednią cechowania powierzchni podłoża jest metodą stosunkowo tanią i prostą, gdyż wykorzystuje ona specjalne wykonane matryce. Matryce te wytwarzane są technikami litograficznymi z wykorzystaniem takich materiałów jak SiC, Ni czy też Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [20,21,22,23]. Posiadają one szereg znaczników (wypustek) ułożonych w sposób równomierny na całej powierzchni matrycy, tak aby po odciśnięciu jej na podłożu aluminiowym pozostawiły charakterystyczny ślad, który posłuży w procesie anodyzacji jako zarodki wzrostu wysoce uporządkowanego nanoporowatego anodowego tlenku. Schemat tej metody został przedstawiony na rysunku poniżej (Rys.6).



Rysunek 6. Schemat metody anodyzacji wykorzystujący preteksturyzacja podłoża metodą pośrednią [20].

Przykładową budowę tlenku aluminium wytworzonego w procesie anodyzacji przez preteksturyzację podłoża przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Mikrografia morfologii tlenku aluminium wytworzonego na preteksturyzowanym podłożu matrycą Ni: (a) struktura heksagonalna, (b) struktura kwadratowa, (c) oraz (d) widok z boku [23].

Znakowanie powierzchni (preteksturyzację) metodą bezpośrednią można dokonać wykorzystując wysoce zaawansowany sprzęt laboratoryjny taki jak mikroskop sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscope), mikroskop sondy skanującej (SPM – Scanning Probe Microscop) lub skaningowy mikroskop jonowy (FIB – Focused Ion Beam). Metoda ta polega na celowym uporządkowanym rozwinięciu powierzchni, wspomnianym wyżej "znakowaniu" podłoża materiału wzrostowego, w wyniku czego po procesie anodyzacji otrzymuje się uporządkowany nanoporowaty tlenek. Na rysunku 8 przedstawiony został schemat anodyzacji przy preteksturyzacji podłoża metodą bezpośrednią.



Rysunek 8. Uproszczony schemat tworzenia matryc tlenkowych w wyniku anodyzacji przy preteksturyzacji podłoża z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego FIB [24].

Na rysunku 9 widoczna jest nanostruktura tlenkowa uzyskana metodą preteksturyzacji podłoża z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego FIB.



Rysunek 9. Mikrografia morfologii tlenku aluminium wytworzonego na preteksturyzowanym podłożu z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego FIB: a) widok dna porów, b) przełom [24].

Należy zauważyć, iż bezpośrednie metody preteksturyzacji zaliczają się do metod bardzo drogich, gdyż wiążą się one z wykorzystaniem nowoczesnych urządzeń. Ponadto, w tej metodzie wielkość elementu (próbki) jest ograniczona zazwyczaj do kilku mm<sup>2</sup>. Dlatego też, znacznie korzystniejsza okazuje się anodyzacja wykorzystująca zjawisko samoorganizacji, ponieważ metoda ta pozwala anodować większe elementy przy zachowaniu możliwości wytwarzania tak samo wysoce uporządkowanych struktur tlenkowych.

# 3. Anodyzacja stopów aluminium

Dzięki specyficznym właściwościom fizykochemicznym i naturalnej tendencji do pasywacji, aluminium jest materiałem najczęściej poddawanym procesowi anodyzacji, w celu uzyskiwania nanoporowatej powłoki tlenkowej. Rozwój badań nad anodowaniem umożliwił otrzymanie różnorodnych geometrii powłok nanostrukturalnego tlenku również na powierzchni innych materiałów, w tym metali grup przejściowych i ich stopów. W związku z tym, naukowcy chcąc poszerzyć stan dotychczasowej wiedzy dotyczący badań nanostrukturalnych materiałów tlenkowych, zaczęli poddawać procesowi anodyzacji różnego rodzaju stopy, również te na osnowie faz międzymetalicznych. W wyniku tych działań otrzymano nowe, nanostrukturalne materiały tlenkowe o niecodziennej budowie morfologicznej oraz unikalnych właściwościach.

Procesowi anodyzacji w grupie badawczej Patricka Schmukiego poddano materiały na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al [25,26]. Badaniom tym poddano stabilne fazy międzymetaliczne z układu równowagi Ti-Al, o różnej zawartości aluminium. Proces anodyzacji przeprowadzono w elektrolicie stanowiącym 1 molowy roztwór kwasu siarkowego (VI) z niewielkim dodatkiem anionów fluorkowych, przy różnych wartościach napięcia (10 V, 20 V, 40 V). W wyniku tego procesu otrzymano nanoporowate powłoki tlenkowe różniące się miedzy sobą morfologią. Na niżej zamieszczonym rysunku (Rys. 10) przedstawiono przykładowe nanoporowate struktury tlenkowe [26].



Rysunek 10. Mikrografie uzyskanych morfologii w procesie anodyzacji Al, TiAl<sub>3</sub>, TiAl w 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z dodatkiem anionów fluorkowych przy potencjale: 10V, 20V, 40V [26].

Natomiast w grupie K. Sasaki pochylono się nad problematyką anodyzacji faz międzymetalicznych z układu Al-Zr. Procesowi anodowego utleniania poddano materiał podłożowy stanowiący fazę międzymetaliczna Al<sub>3</sub>Zr, otrzymaną w procesie rozpylania jonowego wspomaganego prądami wysokiej częstotliwości (RF - ang. Radio frequency sputtering). Anodową powłokę tlenkową wytworzono przy użyciu elektrolitu stanowiącego 2% wag. roztwór pentaboranu amonu. Anodowanie odbywało się jednoetapowo, w czasie jednej godziny, w temperaturze pokojowej. Otrzymany w ten sposób anodowy tlenek, ze względu na niezwykle dużą pojemność przy niewielkim rozmiarze, znalazł zastosowanie w mikro kondensatorach. Ponadto materiał ten charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną, co może świadczy o jego wysokiej żaroodporności [27,28,29].

Proces anodowania stopów z układu Al-Zr badała także grupa V. Gudl'a, wytwarzająca materiał podłożowy o zróżnicowanym składzie poprzez rozpylanie magnetronowe stałoprądowe (DC - Direct Current sputtering), w wyniku czego otrzymano gradientowy rozkład zawartości cyrkonu w podłożu, zmieniający się poziomo wzdłuż próbki. Prowadzili oni proces anodowania w elektrolicie stosowanym typowo przy anodyzacji aluminium, a mianowicie 20%-owym wodnym roztworze kwasu siarkowego (VI) w temperaturze 18°C. Proces ten trwał 30 minut przy potencjale 12,5 V [30].



Rysunek 11. Obrazy jasnego pola TEM napylonej powłoki Al-Zr po obróbce cieplnej oraz anodowaniu: (a) przekrój pokazujący anodowany i nieanodowany obszar z SAED i (b) druga faza oparta na fazie Al-Zr w regionie anodowanym za pomocą SAED [30]. Jak donosi literatura, stopy na osnowie niklu i aluminium również zostały poddane anodyzacji. Badania w tym zakresie prowadziła między innymi grupa Achim Walter Hassel'a. Anodyzując stop NiAl-W [31] otrzymano strukturę porowatą, zaś po jej chemicznym usunięciu wyraźne widoczne były nanodruty wolframu, powstałe w wyniku selektywnego rozpuszczania osnowy stopu. Anodyzacja stopu NiAl-Re przyniosła podobny efekt co anodyzacja NiAl-W, gdzie po usunięciu porowatej warstwy tlenku uzyskano druty renu [32]. Ponadto otrzymany w ten sposób nanomateriał w dalszych rozważaniach posłużył jako rusztowanie do osadzenia na nim mikrosfer złota [33].



Rysunek 12. Morfologia złotych mikrokulek osadzonych na nanowłóknach Renu [33].

Procesowi anodyzacji poddano także stop na osnowie fazy międzymetalicznej Ni<sub>3</sub>Al [34]. Dwustopniowa anodyzacja cienkich taśm Ni<sub>3</sub>Al, powstałych w wyniku długotrwałego walcowania, została przeprowadzona w 0,3 M kwasie cytrynowym, w przedziale napięcia od 2 V do 12 V, w temperaturze 0°C i 30°C. Rezultatem tak przeprowadzonego procesu było otrzymanie wysoce nanoporowatej, nieuporządkowanej struktury tlenkowej, której widok został zamieszczony na rysunku 13.



Rysunek 13. Mikrografie morfologii uzyskanych powłok w procesie anodyzacji Ni<sub>3</sub>Al w 0.3 M kwasie cytrynowym, w temperaturze 0°C i czasie 12h, przy potencjale: a) 4V, b) 8V [34].

Istotną informacją zawartą w tej pracy jest fakt, że możliwa jest anodyzacja stopów na osnowie fazy międzymetalicznej zawierających nikiel i aluminium, prowadząca do wytworzenia powłoki tlenkowej o morfologii kontrolowanej poprzez parametry prowadzenia procesu anodyzacji podobnie jak to odbywa się w przypadku anodyzacji czystego aluminium.

Prowadzone studia literaturowe wykazały, że również stopy na osnowie hafnu i aluminium zostały poddane anodyzacji. Procesu anodyzacji prowadzono w elektrolicie stanowiącym 0,1 M roztwór pentaboranu amonu, w temperaturze 20°C, przy napięciu 150 V i gęstości prądu 5 mA/cm<sup>2</sup>. Otrzymana w ten sposób anodowa powłoka tlenkowa wykazuje strukturę amorficzną w stopach zawierających do 61% Hf oraz nanokrystaliczną przy większej zawartości tego pierwiastka. Autorzy zauważyli brak wpływu struktury materiału podłożowego na uzyskaną powłokę dowodząc, iż rozmieszczenie tlenków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz HfO<sub>3</sub> są równomierne w całym przekroju warstwy anodowej [35].



Rysunek 14. Mikrografie przekroi poprzecznych anodowych powłok tlenkowych: (A) Al -95% at. Hf, (B) anodowy Hf w 0,1 M elektrolicie pentaboranu amonu w temperaturze 293 K [35].

Cienkie anodowe powłoki wytworzone na podłożu ze stopu fazy międzymetalicznej Al<sub>3</sub>Hf. Ze wzglądu na swoje właściwości elektryczne są bardzo obiecującymi materiałami dielektrycznymi do tworzenia cienkowarstwowych kondensatorów o wysokiej niezawodności [27]. Należy zaznaczyć, że jest to jeden z wielu przykładów, iż materiały na osnowie faz międzymetalicznych mogą służyć nie tylko jako materiały konstrukcyjne ale także jako materiały wielofunkcyjne.

Procesowi elektrochemicznego utleniania poddano także stop na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl. Procesu tego dokonano przy użyciu elektrolitu stanowiącego 20% wodny roztwór kwasu siarkowego w temperaturze 0°C. W czasie 60 s otrzymano

nanoporowatą strukturę tlenkową, która charakteryzuje się zmiennością parametrów geometrycznych względem przykładanego napięcia w zakresie stosowania od 5 V do 20 V z krokiem 2,5 V. Na poniższym rysunku (Rys. 15) przedstawiono morfologie uzyskanego w ten sposób anodowego tlenku [36].



Rysunek 15. Przykładowa morfologia anodowego tlenku wytworzonego na stopie fazy intermetalicznej FeAl w pierwszym etapie: A) 10V, B) 15V, C) 20V i w drugim etapie: D) 10V, E) 15V, C) 20V anodowania [36].

Jak dowodzą badania uzyskany anodowy tlenek posiada strukturę amorficzną zaś po zastosowaniu obróbki cieplnej przekształca się w sieć krystaliczną fazy spinelowej FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ponadto, odnotowano spadek przerwy energetycznej wytworzonej struktury tlenku wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji. Powłoka tlenkowa wytworzona przy potencjale 5 V charakteryzuje się przerwą energetyczną na poziomie około 5,0 eV zaś przy potencjale 17,5 V wynosi 2,09 eV [36,37]. Może to dowodzić możliwością sterowania wartością przerwy energetycznej poprzez dobór parametrów technologicznych procesu. Cecha ta jest niezwykle interesująca z punktu widzenia fotokatalitycznego rozkładu wody, co skłania do dalszych badań w obrębie tej fazy.

Ponadto analizując poniższe wykresy (Rys.16) stwierdza się wzrost parametrów morfologicznych nanoporów w strukturze tlenku uzyskanego na podłożu ze stopu fazy międzymetalicznej FeAl wraz ze wzrostem stosowanego napięcia [8]. Podobne efekty obserwowano dla struktur wytwarzanych na drodze anodyzacji aluminium w różnych temperaturach stosując elektrolit stanowiący 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a także 0,3 M kwas szczawiowy

gdzie w obu przypadkach odnotowuje się wzrostu średnicy porów oraz odległości miedzy mini wraz ze wzrostem potencjału.



Rysunek 16. Parametry morfologiczne anodowego tlenku uzyskanego na podłożu z fazy międzymetalicznej FeAl: (A) średnica porów, (B) odległość między porami, (C) gęstość porów [37].

Zaobserwowano także, iż przy wyższych napięciach średnice porów są znacznie większe w przypadku anodowego tlenku utworzonego na stopie międzymetalicznym FeAl niż na tlenku anodowym utworzony na aluminium o wysokiej czystości, w tym samym zakresie napięcia w kwasie siarkowym [38] i kwasie szczawiowym [6]. Dodatkowo wartość odległości między porami jest większa niż szacowana dla aluminium o wysokiej czystości, przy tym samym napięciu, w przypadku anodowania przeprowadzonego w kwasie siarkowym [38] i kwasie szczawiowym [39]. Odległość między porami jest ściśle powiązana z gęstością porów. Skutkiem większej odległości między porami w warstwie anodowego tlenku utworzonego na fazie międzymetalicznej FeAl w stosunku do czystego Al, jest fakt postawania mniejszej ilości porów na jednostkę powierzchni. Zatem gęstość porów dla tlenku utworzonego na FeAl posiada znacznie niższe wartości niż ten utworzony na aluminium przy tym samym stosowanym napięciu.

Ponadto należy zauważyć, iż anodowy tlenek wytworzony na stopie fazy międzymetalicznej FeAl jest nietrwały i ulega delaminacji podczas prowadzenia procesu fotokatalitycznego rozkładu wody. Odpowiedni stosunek stężeń aluminium do żelaza powinien zapewnić zadawalający stopień uporządkowania struktur porowatych, wysoką ich trwałość oraz wymaganą wartość przerwy energetycznej. Wszystkie te wskazane cechy materiałowe warstw tlenkowych są uwarunkowane składem mieszaniny tlenkowej powstającej w procesie anodyzacji. Ta natomiast jest wynikiem nie tylko struktury i składu materiału podłożowego, ale też parametrów procesu anodyzacji. Zważywszy na fakt, iż tlenek glinu wytwarzany na czystym Al cechuje się zadawalającą trwałością ale za wysoką wartością przerwy energetycznej, zasadną wydaje się analiza zdolności wytwarzania anodowych powłok tlenkowych na podłożu bazującym na fazach międzymetalicznych z układu Fe-Al o zmniejszonej koncentracji żelaza. Przykładem takiego materiału jest stop na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>. Stąd też uzasadniona jest potrzeba dokładnego przebadania możliwości wytwarzania nanoporowatych powłok anodowych, wytwarzanych na podłożu stopu FeAl<sub>3</sub>, wraz z ich analizą morfologiczną a także z analizą właściwości użytkowych korzystnych z punku widzenia procesu fotokatalicznego rozkładu wody.

# 4. Właściwości fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>

Stopy na osnowie fazy międzymetalicznej z układu Fe-Al stanowią grupę materiałów konstrukcyjnych, która wzbudziła zainteresowanie zespołów badawczych już w latach 30 - tych ubiegłego wieku [40,41,42,43]. Materiały te charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, które predysponują je jako materiały mogące z powodzeniem zastąpić stal kwasoodporną oraz inne tworzywa konstrukcyjne wymagające posiadania odporności korozyjnej [28,44,45,46,47]. Z tego względu materiały te stały się przedmiotem szerokich badań poczynając od metod ich wytwarzania skończywszy na badaniu właściwości mechanicznych [48,49] jak i chemicznych [50,51]. Tym samym stopy na bazie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al stały się grupą materiałów konstrukcyjno-funkcjonalnych intensywnie badanych na całym świecie, tuż obok innych stopów z układu Ni-Al czy też Ti-Al.

Należy zauważyć, iż szczególną uwagę w literaturze poświęcono stopom na bazie faz międzymetalicznych występujących w układzie równowagi Fe-Al dla koncentracji aluminium nieprzekraczającej 50% at. [28]. Natomiast, znacznie mniej informacji znajdujemy o fazach zawierających większą koncentrację aluminium w stopie, co może być spowodowane trudnościami związanymi z procesem technologicznym wytwarzania wysokoaluminiowych

22

faz międzymetalicznych, jak też znaczną ich kruchością ograniczającą aplikacje konstrukcyjne. Przykładem faz wysokoaluminiowych zgodnie z układem Fe–Al są fazy FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> i FeAl<sub>3</sub> [28,44].

W wyniku wieloletnich badań prowadzanych nad stopami z układu Fe – Al, na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu układ ten ulegał wielokrotnie istotnym modyfikacjom. Niemniej, w większości opracowań publikacyjnych autorzy posługują się układem równowagi fazowej Fe – Al opracowanej przez Kubaschewskiego, który przedstawiony jest na rysunku 17 [52].

Charakterystyczną cechą wyróżniającą układ równowagi fazowej Fe – Al jest występowanie w nim pięciu faz (Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>3</sub>) oraz szerokiego pasma roztworu stałego żelaza alfa ( $\alpha$ -Fe). Wysokoaluminiowa faza międzymetaliczna FeAl<sub>3</sub>, będąca fazą uporządkowaną o najwyższej koncentracji aluminium, wykazuje stabilność w temperaturze pokojowej w bardzo wąskim przedziale koncentracji Al a mianowicie przy udziale 75 - 77% at. aluminium. Każde odchylenie od składu stechiometrycznego prowadzi do częściowego zaburzenia struktury i ukształtowania się wtórnego roztworu stałego. Niemniej jednak pomimo nieustannych badań obszar występowania faz wysokoaluminiowych nie został jeszcze jednoznacznie zdefiniowany i opisany [53-55], ze względu na różnice w przyjętych granicznych wartościach stężeń. W świetle prac [28,45] obszar występowania faz wysokoaluminiowych zaczyna się już po przekroczeniu 54% at. aluminium, zaś według autorów prac [28,54] granica ta została przesunięta do wartości 60% at. aluminium.

Faza międzymetaliczna FeAl<sub>3</sub> posiada szereg właściwości mechanicznych, które klasują tę fazę pomiędzy ceramiką techniczną, szkłem i kompozytem [57]. Faza ta charakteryzuje się twardością w przedziale 8 – 9,8 GPa [60]. Dla porównania twardość aluminium wynosi 0,1 – 0,4 GPa [58,59], zaś stali 1,6 – 5,0 GPa [57,58]. Natomiast moduł Younga fazy FeAl<sub>3</sub> wynosi 328 GPa [60], co w porównaniu do czystego aluminium (69-71 GPa) [58,59], czy też stali (190 – 210 GPa) [57,58] jest wartością bardzo wysoką. Materiał ten posiada obok dobrych właściwości mechanicznych, także korzystne właściwości magnetyczne i termiczne [61,62].



Rysunek 17. Układ równowagi Fe-Al [63].

Ponadto stopy na osnowie fazy międzymetalicznej z układu Fe-Al charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na utlenianie i korozję w agresywnym środowisku. Wiąże się to ze szczególnymi właściwościami pasywującymi komponentów. Pierwszym komponentem jest żelazo, które występuje już na czwartym miejscu jako najbardziej powszechny pierwiastek w skorupie ziemskiej (6,3% wagowo). Ponieważ żelazo łatwo utlenia się w powietrzu, w naturze występuje w formie tlenków mających charakterystyczną czerwono-brązową barwę. Te charakterystyki chromatyczne są również przykładem zdolności tlenku żelaza do pochłaniania promieniowania słonecznego [64,65]. Ponadto hematyt jest najbardziej stabilną termodynamicznie formą tlenku żelaza w warunkach otoczenia i jako taki jest również najbardziej rozpowszechnioną formą krystalicznego tlenku żelaza. Drugim ważnym składnikiem tych faz międzymetalicznych jest aluminium. Aluminium natomiast jest trzecim najpowszechniej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej, który jest materiałem silnie utleniającym się. W wyniku utleniania się aluminium na jego powierzchni tworzy się szczelna powłoka tlenkowa  $Al_2O_3$  [66]. Studia literaturowe w obszarze odporności korozyjnej stopów intermetalicznych na bazie faz z układu Fe - Al wykazały, iż faza FeAl w zależności od składu stechiometrycznego jak i zastosowanego elektrolitu posiada zróżnicowaną odporność korozyjną. Przykładowo najbardziej rozpowszechniony stop z tego układu Fe42Al, w roztworze 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, charakteryzuje się wyraźnie większą odpornością na korozję niż w 0,2% roztworze HCl [66,67].

Na poniższym rysunku przedstawiono diagram Pourbaix'a określający zależność potencjału elektrodowego od pH roztworu, dla układu Fe – Al [68]. Diagram ten wskazuje warunki przy których materiał koroduje bądź jest odporny na korozję, a także w jakich staje się pasywny (Rys. 18).



Rysunek 18. Wykres zależności E(pH) dla układu Fe – Al [68].

Zamieszczone linie na wykresie mówią, iż w równaniu odpowiedniej reakcji połówkowej występują elektrony i jony wodorowe.

Przy założeniu, że  $\text{Fe}^{2+} = 10^{-4} \text{ mol/kg i Al}^{3+} = 10^{-4} \text{ mol/kg uzyskuje się następujące reakcje chemiczne:}$ 

Linia pionowa 1: równowaga niezależna od potencjału

(1) 
$$\frac{4}{8}H_2O + \frac{2}{8}Al^{3+} + \frac{1}{8}Fe^{2+} = \frac{1}{8}FeAl_2O_4 + H^+$$
 (1.1)

Linia pozioma 3: potencjał utleniania nie zależy od pH

(3) 
$$AlO^{2-} + \frac{1}{2}Fe = \frac{1}{2}FeAl_2O_4 + e^{-1}$$
 (1.2)

Linia ukośna: potencjał utleniania zależny od pH roztworu

(2) 
$$\frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{1}{2}Fe = \frac{1}{2}FeAl_2O_4 + H^+ + e^-$$
 (1.3)

(4) 
$$2H_2O + FeAl_2O_4 = 3AlO^{2-} + \frac{1}{2}Fe_3O_4 + 4H^+ + e^-$$
 (1.4)

$$(5) 2H_2O + FeAl_2O_4 = 2AlO^{2-} + FeOOH + 3H^+ + e^-$$
(1.5)

$$(6) H_2O + FeAl_2O_4 = Al_2O_3 + FeOOH + H^+ + e^-$$
(1.6)

Diagram Pourbaix wskazuje na możliwość zachodzenia reakcji przy różnych wartościach potencjału i pH roztworu. Dowodzą one powstania tlenku podwójnego FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> w pewnym zakresie potencjału pomiędzy żelazem (Fe) a tlenkiem aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Tlenek FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jest fazą stabilną w szerokim zakresie występowania [68].

Zarówno złożoność procesów elektrochemicznych zachodzących na powierzchni stopów na bazie fazy międzymetalicznej Fe-Al, jak i właściwości materiału podłoża stawiają tę grupę materiałową w gronie materiałów konstrukcyjnych cechujących się możliwością funkcjonalizacji powierzchni poprzez proces anodyzacji lub wykorzystanie ich jako interesujących materiałów do wytwarzania uporządkowanych struktur tlenkowych o zróżnicowanej i złożonej strukturze (tlenki amorficzne, tlenki krystaliczne, spinele itd.), a także jako potencjalne materiały fotokatalityczne. Fotokataliza jest reakcją katalityczną, w trakcie której zastosowany katalizator absorbuje promieniowanie świetlne w wyniku czego inicjuje i przyśpiesza przebieg procesu chemicznego [69].

#### 4.1. Komórka elementarna fazy FeAl<sub>3</sub>

Faza międzymetaliczna FeAl<sub>3</sub> posiada złażoną strukturę krystaliczną oznaczaną jako C2/m przedstawiona na rysunku 19.





Komórka elementarna charakteryzująca fazę międzymetaliczną FeAl<sub>3</sub> posiada objętość wynoszącą 1486,88Å<sup>3</sup>, co za tym idzie stanowi ona największą komórkę elementarną ze wszystkich faz wysokoaluminiowych znajdujących się w układzie równowagi Fe-Al [70,71].

W tabeli 1 przedstawiono szczegółowe właściwości krystalograficzne omawianych struktur [5].

Grupa	C2/m(12)
А	15,492
В	8,078
С	12,471
α	90
β	107,69
γ	90
Symbol Persona	mC102.00
Liczba Z	6
Objętość komórki [Å <sup>3</sup> ]	1486,88
Masa atomowa [g/cm <sup>3</sup> ]	574,15
%at. Fe	23,53
%at. Al	76,47
Numer karty	01-073-3008

Tabela 1. Charakterystyka krystalograficzna struktur fazy FeAl<sub>3</sub>(Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>).

# 5. Cel i tezy rozprawy doktorskiej

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza możliwości wytwarzania trwałych powłok anodowych o kontrolowanych parametrach morfologicznych i właściwościach użytkowych na podłożu fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>.

W oparciu o wnikliwe studia literaturowe jak i wyniki przeprowadzonych badań wstępnych sformułowano następujące tezy:

- I. Poprzez odpowiedni dobór parametrów prowadzenia procesu anodyzacji, możliwym jest uzyskanie nanoporowatego anodowego tlenku na powierzchni stopu fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>.
- II. Kontrolowane warunki prowadzenia procesu anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> umożliwiają sterowanie parametrami geometrycznymi takimi jak średnica i odległość między nanoporami, a także grubość wytwarzanego anodowego tlenku,
- III. Poprzez zmianę parametru technologicznego jakim jest napięcie prowadzenia procesu, możliwe jest sterowanie przerwą energetyczną wytworzonych powłok.

# 6. Materiał i metodyki badawcze

## 6.1 Materiał podłożowy

Do badań własnych zastosowano odlew stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> o zawartości aluminium 77,5% at. Stop ten uzyskano poprzez wielokrotne przetapianie wsadu w indukcyjnym próżniowym piecu topielnym, zapewniając w ten sposób możliwie wysoką jednorodność składu chemicznego w objętości wlewka. Przed przystąpieniem do badań własnych materiał ten został poddany obróbce cieplnej stanowiącej proces wyżarzania homogenizującego w temperaturze 1050°C i w czasie 100 godzin. Proces wyżarzania homogenizacyjnego przeprowadzono w atmosferze ochronnej argonu celem zabezpieczenia materiału przed niekontrolowanym utlenieniem powierzchni. Do tego celu wykorzystano rurowy piec laboratoryjny Nobotherm B170. Materiał do badań pocięto na próbki o grubości 0,9 mm za pomocą przecinarki elektroiskrowej.

## 6.2 Przygotowanie roztworów chemicznych

Przeprowadzone eksperymenty badawcze wymagały sporządzenia szeregu roztworów oraz użycia odczynników chemicznych, wyszczególnionych w poniższej tabeli 2 wraz z ich przeznaczeniem.

- Roztwór 20% kwasu siarkowego (VI) wykorzystywany w procesie anodyzacji został sporządzony poprzez rozcieńczenie 54,5 ml  $H_2SO_4$  w wodzie demineralizowanej, w kolbie miarowej 500 ml.

- **Mieszaninę**  $C_2H_5OH$  : HNO<sub>3</sub> w proporcji 3:1, stosowaną do **elektropolerowania** stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>, sporządzono w schłodzonej celi pomiarowej w wyniku zmieszania 300 ml etanolu z 100 ml kwasu azotowego (V).

- **Mieszaninę** służącą **do usuwania tlenku** wytworzonego podczas pierwszego etapu anodyzacji stanowił **6 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i 1,8 % H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>**. Mieszaninę tę sporządzono poprzez zmieszanie 44,2 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> z 13,254 g CrO<sub>3</sub> w kolbie miarowej o pojemności 1000 ml i uzupełnienie wodą demineralizowaną.

29

Odczynnik chemiczny	Przeznaczenie
Kwas siarkowy (VI)	Elektrolit do anodyzacji FMM FeAl <sub>3</sub>
Kwas azotowy (V)	Składnik roztworu do elektropolerowania
(*)	FMM FeAl <sub>3</sub>
Bezwodnik chromowy 00% CrO. cz d a	Składnik roztworu do usuwania anodowego
Bezwodnik enromowy 33% CrO3cz.d.a.	tlenku
Kuyas artafasfaroury (V) 85% H DO az da	Składnik roztworu do usuwania anodowego
Kwas oftofosiolowy ( $v$ ) 85% $H_3FO_4$ cz.u.a.	tlenku
Aceton $C_3H_6O$ cz.d.a.	Odtłuszczania powierzchni próbek
	Składnik roztworu do elektropolerowania
Etanol 96% $C_2H_5OH$ cz.d.a.	FMM FeAl <sub>3</sub> ; odtłuszczania powierzchni
	próbek
Eartha lawaaa dhaama	Zapewnienie stałej wielkości powierzchni
raiba kwasoodporna	roboczej próbek

Tabela 2. Przegląd stosowanych odczynników chemicznych wraz z ich przeznaczeniem w badaniach własnych

## 6.3 Preparatyka próbek do anodyzacji

Powierzchnie robocze próbek ze stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> po uprzednim wycięciu elektroiskrowym poddawane były elektropolerowaniu przed procesem anodyzacji. Dobór warunków elektropolerowania stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> został przeprowadzony eksperymentalnie, w oparciu o wcześniejsze studia literaturowe dotyczące przygotowania powierzchni innych stopów międzymetalicznych [72]. Elektropolerowanie przeprowadzono przy potencjale 15 V, w temperaturze -5°C i czasie 300 s. Proces ten umożliwił otrzymanie zadawalającej i powtarzalnej jakości powierzchni próbek stanowiących materiał podłożowy do wzrostu anodowego tlenku.

# 6.4 Anodyzacja stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>

Do wytworzenia anodowej powłoki tlenkowej, przygotowane wcześniej podłoża umieszczano w aparaturze umożliwiającej przeprowadzenie procesu anodyzacji. Aparatura ta składała się z dwuściennej celi elektrochemicznej z płaszczem wodnym, o pojemności roboczej 500 cm<sup>3</sup>. Aby zapewnić stałą temperaturę elektrolitu w trakcie trwania procesu anodyzacji, cele elektrochemiczne znajdujące się na mieszadle magnetycznym, połączono z cyrkulatorem i termostatem, co umożliwiało pełną kontrolę temperatury. Proces anodyzacji

przeprowadzono w układzie dwu elektrodowym gdzie, jako katodę zastosowano elektrodę platynową o grubości 1 mm i powierzchni 900 mm<sup>2</sup>. Anodę natomiast stanowił materiał podłożowy FeAl<sub>3</sub> o powierzchni roboczej 20 mm<sup>2</sup>. Do elektrod zanurzonych w elektrolicie podłączono stałoprądowy zasilacz NDN, który umożliwiał przepływ prądu między katodą a anodą. Rejestrację krzywych prądowych przeprowadzono za pomocą multimetru APPA 207. Schemat aparatury wykorzystywanej do procesu anodyzacji przedstawiono na poniższym rysunku 20.



# Rysunek 20. Schemat układu do anodyzacji: K – katoda platynowa, A – anoda (anodyzowana próbka), (1) – zasilacz stałoprądowy, (2) - multimetr, (3) – karta pomiarowa PC, (4) – obieg cieczy zapewniającej stałą temperaturę procesu, (5) – mieszadło magnetyczne.

Schematyczny opis procedury wytwarzania anodowego tlenku na stopie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> przedstawiono na rysunku 21. Przeprowadzenie procesu anodyzacji podczas eksperymentu wymagało zastosowania 6 etapów, które zostały wyróżnione w poniższym schemacie. Jednorazowo po każdym etapie próbki przemywano acetonem i alkoholem etylowym.

Materiał podłożowy - odlew stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>

Wstępne przygotowanie próbek

• Wycięcie i odtłuszczenie acetonem i etanolem próbek o wymiarze 16 mm x 5,6 mm x 0,8 mm

Odtłuszczenie próbek w acetonie i etanolu

Elektropolerowanie materriału podłożowego

- elektrolit  $C_2H_5OH : HNO_3 (3:1)$
- t = 300 s
- $T = -5^{\circ}C$

### Pierwszy etap anodyzacji

- elektrolit: 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- t = 60 s
- $T = 0^{\circ}C$
- U = od 10 V do 22,5 V z krokiem 2,5V

Usuwanie warstwy tlenkowej

- roztwór 6 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 1,8 % H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>
- t = 300 s
- $T = 60^{\circ}C$

#### Drugi etap anodyzacji

- elektrolit: 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- t = 60 s
- $T = 0^{\circ}C$
- U = od 10 V do 22,5 V z krokiem 2,5V



#### 6.4.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Badania mikrostruktury zostały przeprowadzone przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG Dual Beam. Mikroskop ten umożliwił przeprowadzenie wysokorozdzielczej analizy morfologii warstwy tlenkowej jak i jej grubości, analizę orientacji krystalograficznej ziaren (analiza EBSD (ang. Electron Backscatter Diffraction)) oraz analizę składu chemicznego podłoża. Badania składu chemicznego oraz mikroorientacji ziaren materiału podłoża były wykonywane w wysokiej próżni w trybie analitycznym. W tym celu wykorzystano przystawkę do mikroanaliza składu chemicznego z dyspersją energii typu EDAX (EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy)) oraz detektor EBSD. Napięcie przyspieszające wynosiło 20 – 30 kV. Badania warstwy tlenkowej odbywały się w niskiej próżni w trybie standardowym, z wykorzystaniem detektora elektronów wtórnych (LVSE (ang. Low Vacuum Secondary Electron)) umożliwiającym uzyskanie bardzo wysokiej rozdzielczości. Napięcie przyśpieszające było na poziomie 20 – 30 kV. Analizę mikrostruktury podłoża wraz z oszacowaniem wielkości ziarna przeprowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego MA 200 firmy NIKON z oprogramowaniem komputerowym NIS - Elements 3.2.

Na podstawie uzyskanych zdjęć morfologii wytworzonych warstw tlenkowych obliczono, przy użyciu programu ImageJ, średnią średnicę porów oraz powierzchniową gęstość porów. Natomiast odległość między porami otrzymano przy użyciu programu WSxM z wykorzystaniem szybkiej transformaty Fouriera (FFT). Analizę grubości uzyskanych powłok tlenkowych w procesie anodyzacji dokonano na ich przekrojach poprzecznych prowadząc obserwację prostopadle do powierzchni anodowej.

### 6.4.2 Rentgenowska analiza fazowa

Badania składu fazowego przeprowadzono przy pomocy dyfraktometru firmy Rigaku Ultima IV. Badania te miały na celu identyfikację składu fazowego materiału podłożowego, a także uzyskanych warstw tlenkowych. Analizę fazową materiału podłoża dokonano używając promieniowania Co Kα (1,79021 Å) w zakresie kątowym 20° - 90°, z krokiem wynoszącym 0,02° przy prędkość skanowania 2°/min. Analizę fazową uzyskanej warstwy przeprowadzono w dwóch wariantach, a mianowicie analizę fazową wytworzonej anodowej powłoki tlenkowej bezpośrednio po procesie anodowania, a także poddanej procesowi wygrzewania w piecu rurowym, w atmosferze ochronnej argonu, w temperaturze 900°C

33

i czasie dwóch godzin. Do opracowania wyników wykorzystano bazę danych krystalograficznych PDF – 2 2003, PDF – 4 + 2012. Program wykorzystywany przy analizie otrzymanych wyników to PDXL.

# 6.4.3 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim XPS

Analiza widm fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim posłużyła do określenia energii wiązania elektronów w rdzeniach atomowych powłok. Innymi słowy, analiza ta pozwala zidentyfikować pod względem jakościowym skład chemiczny badanej powierzchni. Próbka zostaje poddana działaniu promieniowania rentgenowskiego o określonej energii. Podczas dokonywania tej części badań, próbki w stanie bezpośrednio po procesie anodyzacji zostały poddane promieniowaniu z lampy Al Kα (1486,6 eV), natomiast próbki wygrzane po prosie anodyzacji zostały poddane promieniowaniu z lampy Mg Kα (1253,7 eV). Powierzchnia analizy wynosiła 3 mm<sup>2</sup>zaś głębokość analizy to około 5 nm. Każdorazowo na próbce wykonano pomiary widma zbiorczego z krokiem próbkowania 0,25 eV oraz pomiary widma szczegółowego z krokiem 0,05 eV. Widma zostały opracowane przy pomocy programu Casa XPS 2.3.15, a tło widm zostało przybliżone za pomocą algorytmu Shirley'a, natomiast linie widm dopasowane za pomocą funkcji Voigt'a.

# 6.4.4 Spektroskopia UV-VIS

Celem wyznaczenia przerwy energetycznej wytworzonych anodowych powłok tlenkowych dokonano analizy spektrofotometrycznej przy użyciu spektrofotometru PERKIN ELMER LAMBDA 35 z przystawka do pomiarów refleksyjnych. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, rejestrując widma w zakresie długości fali od 250 nm do 1100 nm. Wielkości przerwy energetycznej wyznaczano poprzez ekstrapolacje liniowej części wykresu  $(f(R_{\infty}) \cdot hv)^{1/2}$  od energii fotonu (hv), gdzie  $f(R_{\infty})$  jest funkcja Kubelki-Munka [73]. Wartość tej funkcji jest liczona na podstawie pomiarów reflektancji próbki  $(R_{\infty})$ , zgodnie z wzorem:  $f(R_{\infty})=(1-R_{\infty})^2/2(R_{\infty})$ . Wartości funkcji  $f(R_{\infty})$  otrzymano bezpośrednio z urządzenia badawczego.

# 7. Charakterystyka materiału podłoża wykorzystywanego do wzrostu anodowego tlenku

Przedmiotem badań własnych było wytworzenie anodowej warstwy tlenkowej na powierzchni materiału na osnowie stopu fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>. Materiałem stanowiącym podłoże do wzrostu anodowego tlenku był w formie odlewu, którego widok ogólny przedstawiono na rysunku 22. Przed przystąpieniem do badań został on uprzednio poddany obróbce cieplnej mającej na celu ujednorodnienie struktury. Obróbki tej dokonano przy użyciu pieca rurowego w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 1050°C. Proces ten trwał nieprzerwanie 100 godzin. Tak przygotowany materiał podłożowy został pocięty przy użyciu przecinarki elektroiskrowej na cylindryczne próbki o średnicy 16 mm i grubości 0,9 mm.



Rysunek 22. Widok ogólny materiału wlewka, z którego pozyskane próbki wykorzystano jako podłoże do wzrostu anodowego tlenku.

### 7.1 Mikrostruktura i skład chemiczny materiału podłoża

W celu charakterystyki materiału podłoża przeprowadzono obserwacje mikroskopowe. Na rysunku 23 przedstawiono mikrostrukturę wykorzystywanego materiału podłożowego, która charakteryzuje się morfologią typową dla stopów intermetalicznych z układu Fe-Al w stanie lanym [74]. Mikrostruktura wlewka, użytego do wytwarzania materiału podłożowego, cechuje się obecnością silnie rozrośniętych ziaren słupkowych, o zróżnicowanej wielkości, których kierunek wzrostu uwidacznia front krystalizacji materiału. Ponadto ziarna te odznaczając się silną nieregularnością kształtu. Próbki do stereologicznej oceny wielkości ziaren, z wykorzystaniem mikroskopowej analizy obrazu szlifowano i polerowano w sposób typowy dla preparatyki próbek metalograficznych. W celu ujawnienia struktury materiał podłoża poddano trawieniu chemicznemu stosując trawiant "Keller" o składzie: 33% CH<sub>3</sub>COOH + 33% HNO<sub>3</sub> + 33% H<sub>2</sub>O + 1% HF.



Rysunek 23. Mikrostruktura materiału podłożowego.

W oparciu o otrzymane zdjęcia mikrostruktury dokonano analizy wielkość ziaren na podstawie, której określono średnią wartość długości kryształów słupkowych widocznych w strukturze stopu. Wszystkie obrazy analizowane zostały w tych samych warunkach, przy powiększeniu 50x (ze względu na znaczne rozmiary ziaren). Wyznaczenie wartości średniej parametrów stereologicznych struktury badanego materiału prowadzono w oparciu o analizę około 50 ziaren. Z odnotowanych wyników wyliczono wartość średnią długości ziarna, która wyniosła 2 mm zaś odchylenie standardowe wyniosło 0,5 mm. Średnia szerokość analizowanych ziaren wynosi 0,5 mm z odchyleniem standardowym 0,1 mm.

Przeprowadzono także analizę orientacji krystalograficznej ziaren w badanym materiale, wykorzystując w tym celu przystawkę EBSD. W oparciu o dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych otrzymano mapy orientacji krystalograficznej poszczególnych ziaren w strukturze odlewu. Analizy tej dokonano w trzech różnych obszarach próbki (lico, środek i grań wlewka). Na rysunku 24 przedstawiono przykładowy wynik tej analizy, który jest porównywalny we wszystkich trzech strefach wlewka.


Rysunek 24. Przykładowy obraz EBSD uzyskany w obszarze próbki, w którym będzie prowadzony proces anodyzacji próbki wraz z legendą orientacji.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w materiale podłoża dominuje orientacja w kierunku [100] typowa dla stopów z układu Fe-Al w stanie lanym [74].

W celu weryfikacji jednorodności składu chemicznego odlewu w objętości wlewka wykonano mikroanalizę składu chemicznego w mikroobszarach stosując technikę EDS. Analizy dokonano, podobnie jak w przypadku badań orientacji krystalograficznej, w trzech obszarach odlewu (lico, środek i grań wlewka). W tabeli 3 przedstawiono otrzymane wyniki analizy składu chemicznego.

Obszar analizy odlewu	Fe [% at.]	Al [% at.]
lico	22,6	77,4
środek	22,7	77,3
grań	22,1	77,9

Tabela 3. Skład chemiczny materiału wlewka dla stopu na bazie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>.

Analiza ta wykazała obecność dwóch pierwiastków żelaza (Fe) i aluminium (Al) w średnich proporcjach atomowych: aluminium 77,5% at., żelazo 22,5% at. Przykładowe spektrum mikroanalizy składu chemicznego zostało przedstawione na rysunku 25.



Rysunek 25. Spektrum mikroanalizy składu chemicznego materiału podłożowego.

Dokonano także liniowej analizy składu chemicznego na powierzchni wyżej opisanych próbek. Analizy tej dokonano na całej długości średnicy otrzymanych próbek. Przykładowy wynik tej analizy został zamieszczony na rysunku 26. Charakter zmian widoczny na poniższym wykresie jest podobny dla wszystkich próbek. Na jego podstawie nie stwierdza się znaczących fluktuacji składu chemicznego wzdłuż średnicy każdej z próbek.



Rysunek 26. Analiza linowa składu chemicznego w wybranym obszarze materiału podłożowego.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż materiałem podłoża jest jednorodny chemicznie w całej objętości wlewka stop na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>.

## 7.2 Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej

Na rysunku 27 przedstawiono wyniki badań dyfrakcyjnych uzyskanych przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiemu Rigaku Ulitma IV dla materiału podłoża, przed procesem anodyzacji. Pomiar został przeprowadzony w zakresie kątowym  $20^{\circ} - 140^{\circ}$ , z prędkością zliczania  $2^{\circ}$ /min oraz krokiem skanowania  $0,02^{\circ}$ . Na uzyskanym dyfraktogramie widoczne są jedynie refleksy pochodzące od fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>, co wskazuje na prawidłową, jednofazową strukturę materiału podłoża, w całej objętości badanego materiału.



Rysunek 27. Dyfraktogram podłoża wykorzystanego do wzrostu anodowego tlenku w trzech obszarach: A) lico, B) środek, C) grań.

# 7.3 Podsumowanie charakterystyki materiału podłoża

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzonej analizy materiałowej wytopu wskazanego do przeprowadzenia na jego powierzchni procesu anodyzacji jednoznaczne wykazano, iż materiał ten stanowi stop na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>. Ponadto stop ten charakteryzuje się jednorodnością składu chemicznego w całej objętości, gdzie wykazano podczas analizy jakościowej oraz ilościowej występowanie tylko dwóch pierwiastków, a mianowicie żelaza i aluminium o zawartości odpowiednio 22,47% at. i 77,53% at. Ponadto, analiza składu fazowego potwierdziła występowanie tylko jednej fazy (FeAl<sub>3</sub>) w całej objętości badanego materiału. Również podczas analizy mikrostruktury nie stwierdzono występowania odmiennych faz, a jedynie jednorodną gruboziarnista strukturę kryształów słupkowych z teksturą krystalograficzną (001) typową dla stanu lanego tych stopów.

# 8. Badania wstępne

#### 8.1 Anodyzacja FeAl<sub>3</sub>

Aby uzyskać wysoce nanoporowatą morfologię anodowego tlenku na powierzchni materiału, niezbędnym jest ustalenie parametrów prowadzenia procesu. Jak wskazano we wstępnie niniejszej pracy, najważniejszymi parametrami syntezy anodowej powłoki tlenkowej jest: napięcie i czas anodowania, a przede wszystkim dobór odpowiedniego elektrolitu. W związku z tym koniecznym stało się określenie okna technologicznego procesu anodowania podłoża na bazie stopu FeAl<sub>3</sub>, z uwzględnieniem wyżej wskazanych parametrów.

# 8.2 Rodzaj elektrolitu

Na tym etapie badań głównym celem był wybór wodnego roztworu kwasu, który posłuży jako elektrolit do badań zasadniczych i zapewni jednorodną, możliwie uporządkowaną, porowatą morfologię powstałego anodowego tlenku. W związku z tym, iż materiał poddany badaniom stanowi faza międzymetaliczna FeAl<sub>3</sub> posiadająca w stopach stechiometrycznych 75% at. aluminium, zdecydowano się na użycie elektrolitów, które są najpowszechniej stosowane do procesu anodyzacji tego właśnie pierwiastka. Na podstawie analizy literatury zdecydowano, iż elektrolit do badań będzie stanowił wodny roztwór kwasu siarkowego (VI), kwasu szczawiowego bądź kwasu ortofosforowego (V) [8,75-85]. Należy jednak zwrócić uwagę, iż o ile to podejście jest właściwe dla czystego aluminium, o tyle nie musi być ono poprawne dla materiałów stanowiących fazy międzymetaliczne takich jak FeAl<sub>3</sub>, głównie ze względu na odmienną budowę komórki elementarnej, gdzie współistnieją w ściśle określonych położeniach zarówno atomy aluminium jak i żelaza.

Dla przyśpieszenia procesu selekcji do badań wstępnych przyjęto potencjał anodowania równy 20 V i czas trwania tego procesu 5 minut. Przyjęto też, iż każdy z elektrolitów będzie 20% roztworem każdego z kwasów.

*Kwas szczawiowy* wykorzystywany jest w procesie anodyzacji, jako elektrolit głównie ze względu na fakt, iż jest on najsilniejszym kwasem organicznym [20,76]. Przedział temperatury, w której można przeprowadzić proces anodowania z udziałem tego elektrolitu, jest dość duży i sięga od 0°C do 50°C [77,6]. Równie szeroki jest zakres potencjału procesu

41

anodyzacji, a mianowicie rozpoczyna się on przy napięciu 1 V, a kończy się przy napięciu sięgającym 70 V [78,79,17].

*Kwas siarkowy (VI)* wykorzystywany jest w procesie anodyzacji ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne. Jako elektrolit może być stosowany w szerokim zakresie stężeń, począwszy od 1,7% wodnego roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aż do 6 M roztworu tego kwasu [80,64]. Proces anodyzacji prowadzony w elektrolicie stanowiącym wodny roztwór w wyżej wymienionego kwasu może być prowadzony w bardzo szerokim zakresie napięć obejmując zarówno anodyzację miękką jak i twardą [79,81]. Natomiast zakres temperaturowy tego procesu przyjmuje się w granicach od -8°C do 35°C, w czasie nieprzekraczającym 95 godzin [82,65,38].

*Kwas ortofosforowy* (*V*) wykorzystywany jako elektrolit pozwala na otrzymanie anodowego tlenku przy wysokim potencjalne sięgającym aż 195 V [83]. Ponadto stężenie tego elektrolitu także jest wysokie, gdyż może ono sięgać 14 M [84]. W wyniku łączenia wodnego roztworu kwasu ortofosforowego z alkoholem można przeprowadzić proces anodyzacji w temperaturze ujemnej sięgającej  $-5^{\circ}C$  [85].

Należy pamiętać, iż podczas procesu anodowania mamy do czynienia z migracją jonów na granicach faz metal – tlenek – elektrolit. W przypadku porowatego wzrostu w stanie stacjonarnym włączenie anionów do warstwy tlenkowej następuje w wyniku bezpośredniej migracji jonów zawartych w elektrolicie. Podczas anodyzacji zarówno aniony jak i kationy mogą zostać unieruchomione na powierzchni tlenku lub migrować do wewnątrz i na zewnątrz ze stałą szybkością, co różni się dla różnych elektrolitów. Przykładem są tu aniony fosforanowe, siarczanowe i szczawianowe które migrują do wnętrza warstwy tlenkowej pod wpływem pola elektrycznego [86].

Podczas prowadzenia procesu anodyzacji stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> zarejestrowano krzywe prądowe nieznacznie różniące się od tych uzyskiwanych dla aluminium. Na rysunku 28 przedstawiono krzywe prądowe zarejestrowane podczas anodowania FeAl<sub>3</sub> w trzech różnych elektrolitach.



Rysunek 28. Krzywe gęstości prądu anodyzacji fazy międzymetalicznych FeAl<sub>3</sub> dla różnych elektrolitów.

W przypadku krzywych prądowych uzyskiwanych w trakcie anodyzacji aluminium wyróżnić można było trzy zasadnicze etapy charakteryzujące się: spadkiem gęstości prądu (powstanie warstwy barierowej), niewielkim wzrostem gęstości prądu, co świadczy o inicjacji wzrostu (zarodkowania) porów, a także stabilizacją gęstości prądu, co tłumaczy stabilny wzrost porów (Rys.3). W przypadku anodyzacji stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> uzyskane krzywe prądowe wskazują na pominięcie trzeciego etapu, czyli wzrostu gęstości prądu po jego wcześniejszym gwałtownym spadku. Obserwowany jest natomiast etap stabilizacji gdzie gęstość prądu pozostaje praktycznie stała podczas trwania całego procesu dla wszystkich użytych elektrolitów. Średnia gęstość prądu dla elektrolitu stanowiącego 20% wodny roztwór: kwasu siarkowego wynosi 0,459 A/cm<sup>2</sup>, kwasu szczawiowego 0,009 A/cm<sup>2</sup> i kwasu fosforowego 0,003 A/cm<sup>2</sup>. Wielkość gęstości prądu w przypadku zastosowania elektrolitu na bazie kwasu siarkowego (VI) jest znacznie większa niż dla pozostałych elektrolitów, co oznacza szybszy transport jonów i wiązać się z szybszym budowaniem powłoki tlenkowej.

#### 8.3 Morfologia uzyskanych powłok anodowych

W dalszej kolejności przystąpiono do oceny morfologii wytworzonych anodowych powłok tlenkowych. Na podstawie obserwacji morfologii powierzchni anodowanych próbek stwierdzono, iż użycie każdego z zaproponowanych elektrolitów prowadzi do uzyskania porowatej warstewki anodowego tlenku. Uzyskane obrazy SEM zostały zamieszczone na rysunku 29.



Rysunek 29. Widok z góry wytworzonych anodowych powłok tlenkowych na fazie międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> w elektrolicie stanowiącym 20%obj. wodny roztwór: (A) kwasu ortofosforowego, (B) kwasu szczawiowego (C) kwasu siarkowego (VI).

Morfologia wytworzonych powłok anodowych znacznie rożni się miedzy sobą pod względem geometrii i uporządkowania porów. W przypadku powłoki uzyskanej w procesie anodowania z udziałem elektrolitu 20% obj. kwasu szczawiowego otrzymano wysoce porowatą gąbczastą morfologię tlenku. Zaś wytworzone powłoki w pozostałych elektrolitach charakteryzują się znacznie większymi średnicami porów, których różnice widoczne są już nawet na podstawie samych obserwacji mikroskopowych. Aby określić, która z uzyskanych struktur tlenkowych posiada najmniejszą ilość nieciągłości, a tym samym charakteryzuje się teoretycznie największym stopniem jednorodności geometrycznej, posłużono się współczynnikiem zmienności. Współczynnik ten został wyrażony następującym wzorem:

$$C_{v} = \frac{\sigma}{\overline{x}} \tag{1}$$

Gdzie:

- $\overline{x}$  średnia arytmetyczna z próby (zmierzone średnice)
- $\sigma$  odchylenie standardowe

Zaś odchylenie standardowe z próby zostało obliczone na podstawie poniższego wzoru:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n}} \tag{2}$$

Przy użyciu powyższych wzorów wyznaczono współczynnik zmienności, wyniki tej analizy zamieszczono w poniższej tabeli 4.

Elektrolit stanowiący 20% obj. wodny roztwór:	Średnica porów [nm]	Odchylenie standardowe [nm]	Współczynnik zmienności	
Kwasu siarkowego (VI)	26	1	0,02	
Kwasu szczawiowego	16	3	0,16	
Kwasu ortofosforowego (V)	21	6	0,29	

Tabela 4. Zestawieni porównawcze współczynnika zmienności w odniesieniu do użytego elektrolitu.

Najmniejsze wartości współczynnika zmienności, a tym samym teoretycznie najbardziej jednorodną strukturę powłoki tlenkowej, uzyskano w przypadku anodyzacji z użyciem kwasu siarkowego (VI). Ponadto, przy wyborze elektrolitu zapewniającego uzyskanie prawidłowych morfologicznie struktur porowatych, kierowano się głownie wartością średnicy porów oraz stopniem uporządkowania umożliwiających przeprowadzenie prawidłowej analizy obrazu. Analiza mikrografii przedstawionych na rysunek 29 wyraźnie wskazuje na kwas siarkowy (VI), jako elektrolit zapewniający możliwość wytwarzania struktur tlenkach o pożądanej morfologii porów. Morfologia uzyskanych anodowych powłok wyraźnie różni się miedzy sobą, co pozwala stwierdzić słuszność poszukiwania odpowiedniego elektrolitu do prowadzenia tego typu badań, dającego możliwość otrzymywania powłok tlenkowych o dużym stopniu uporządkowania struktury porowatej. Natomiast podstawowym parametrem geometrycznym uzyskanej powłoki tlenkowej jakim jest średnica porów, można sterować w głównej mierze poprzez dobór potencjału i czasu anodyzacji.

Stąd do dalszych badań nad wytwarzaniem nanostrukturalnych powłok tlenkowych wykorzystując proces elektrochemicznego utleniania wysoko aluminiowej fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> wybrano 20% obj. wodny roztwór kwasu siarkowego (VI). Za słusznością podjęcia tej decyzji przemawia także trwałość powstających powłok, wyrażana poprzez brak delaminacji otrzymanej powłoki.

45

# 9. Badania zasadnicze

## 9.1. Wyniki badań otrzymanej anodowej warstwy tlenkowej

Przed przystąpieniem do procesu anodyzacji materiał w stanie lanym poddany został odpowiedniemu przygotowaniu. Przygotowanie te polegało na wycięciu elektroerozyjnym próbek cylindrycznych o średnicy 16 mm i grubości 0,9 mm, a w dalszej kolejności elektropolerowaniu. Elektropolerowania dokonano w elektrolicie stanowiącym mieszaninę etanolu i kwasu azotowego (V) w stosunku objętościowym 3:1. Proces ten prowadzono w temperaturze -5°C, w czasie 5 minut, przy potencjale 15 V. Efekty elektropolerowania zostały przedstawione na poniższych mikrografiach (Rys.30), z których wynika, iż poddanie działaniu wyżej opisanej mieszaniny prowadzi do uzyskania wypolerowanej, odpowiednio gładkiej powierzchni stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>.



Rysunek 30. Mikrografie powierzchni poddanej elektrochemicznemu polerowaniu fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> w czasie 60 s i 300 s.

Tak otrzymane próbki poddano odtłuszczeniu acetonem i etanolem. Następnie krawędzie oraz tylną powierzchnię próbki pokryto dwukrotnie warstwą farby kwasoodpornej, w celu wyselekcjonowania obszaru wzrostu tlenku jak i zapewnieniu stałej wielkości obszaru anodowania.

## 9.2 Parametry prowadzenia procesu anodyzacji

Anodowane próbki umieszczono w elektrolicie, jakim był 20 %-owy roztwór kwasu siarkowego (VI) o temperaturze 0°C. Anodowanie prowadzono przy potencjale w zakresie od 10 V do 22,5 V, z krokiem 2,5 V. Czas anodyzacji był taki sam dla pierwszego i drugiego etapu i wynosił 60 sekund.

## 9.3 Obserwacje i analiza mikrostruktury warstwy tlenkowej

Wszystkich pomiarów parametrów geometrycznych wytworzonego anodowego tlenku, w procesie anodyzacji materiału na osnowie fazy międzymetalicznej, dokonano poprzez obserwację z wykorzystaniem mikroskopii SEM w trybie standardowym, przy powiększeniu 100 000x. Ponadto, w celu analizy ilościowej morfologii uzyskanych struktur porowatych, przeprowadzono mikroskopową analizie obrazu z wykorzystaniem oprogramowania ImageJ, przetwarzając rzeczywisty obraz struktur porowatych powłoki uzyskanego anodowego tlenku na obraz binarny (Rys. 31), otrzymane w ten sposób wyniki zamieszczono w tabeli 5.



Rysunek 31. Przykładowa morfologia anodowego tlenku otrzymanego przy potencjale 22,5 V: a) obraz mikroskopowy, b) obraz binarny.

Efekty strukturalne **pierwszego etapu procesu anodyzacji** przedstawiono na rysunku 32. Analiza ilościowa zmian morfologii warstwy tlenkowej wykazała, że wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji wielkość średnic nanoporów zmienia się nieznacznie w sposób linowy, w zakresie od 12 nm do 15 nm (Rys. 33).



Rysunek 32. Morfologia anodowego tlenku wytworzonego w pierwszym etapie anodyzacji przy potencjale: a) 10 V; b) 12,5 V; c) 15 V; d) 17,5 V; e) 20 V; f) 22,5 V.

Przy użyciu szybkiej transformaty Fouriera wyznaczono odległości miedzy porami uzyskanymi po pierwszym etapie anodyzacji, które zamieszczono w tabeli 5. Analiza uzyskanych wyniki wykazała, że średnice nanoporów oraz odległości miedzy nimi wzrastają liniowo w niewielkim zakresie wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji. Odległość miedzy porami po pierwszym stopniu anodyzacji oscylują na poziomie od 25 nm do 40 nm (Rys. 34).

Temperatura 0°C					
Potencjał [V]	Średnica porów [nm]	Odległość między porami [nm]			
10,0	$10,1 \pm 2$	25,8 ± 2			
12,5	11,0 ± 2	26,1 ± 2			
15,0	12,1 ± 2	32,0 ± 1			
17,5	13,2 ± 2	33,7 ± 1			
20,0	15,0 ± 2	37,4 ± 1			
22,5	16,1 ± 2	39,9 ± 2			

Tabela 5. Zestawienie wartości średnic nanoporów oraz odległości między nimi uzyskanych w pierwszym etapie anodyzacji podłoża FeAl<sub>3</sub>.

Podobne efekty strukturalne jakie zaobserwowano w przypadku anodyzacji fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>, takie jak niewielki zakres wzrostu zarówno średnicy porów jak i odległości między nimi wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji, zaobserwowano także podczas anodyzacji aluminium [57]. Ponadto, na podstawie uzyskanych wykresów zależności średnicy porów oraz odległości między nimi od potencjału anodowania można wyznaczyć przy pomocy prostej dopasowania przybliżony charakter zmienności przedstawionych powyżej wielkości wraz z potencjałem. Oszacowano, iż dla średnicy porów w pierwszym etapie anodowania zmiana ta wnosi 0,5 nm/V, zaś w przypadku odległości między porami wynosi ona 1,2 nm/V.



Rysunek 33. Wykres zależności średniej średnicy porów od potencjału uzyskanych w efekcie anodyzacji stopu na osnowie FMM FeAl<sub>3</sub> w temperaturze 0°C w 20% kwasie siarkowym (VI).



Rysunek 34. Wykres zależności średniej odległości między porami od potencjału uzyskanych po pierwszym stopniu anodyzacji stopu na osnowie FMM FeAl<sub>3</sub> w temperaturze 0°C w 20% kwasie siarkowym (VI).

Tabela 6 zawiera zestawienie wartości gęstości porów w warstwie anodowej powłoki tlenkowej. W efekcie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, iż wraz ze wzrostem potencjału prowadzenia procesu maleje gęstość porów w powłoce tlenkowej. Zjawisko to może mieć związek z podniesieniem się lokalnie wartości temperatury podczas procesu anodowania, czego konsekwencją jest wzmożony proces roztwarzania, co skutkuje poszerzeniem się średnicy porów, a to prowadzi bezspornie do zmniejszania się ilości porów na jednostkę powierzchni [87].

Temperatura 0°C					
Potencjał [V] Średnia gęstość porów [μm <sup>-2</sup> ]					
10,0	$453,8 \pm 84,0$				
12,5	$450,0 \pm 43,2$				
15,0	$438,8 \pm 84,0$				
17,5	$432,0 \pm 43,2$				
20,0	$369,6 \pm 29,4$				
22,5	$261,2 \pm 52,0$				

Tabela 6. Zestawienie wartości gęstości porów uzyskane w pierwszym etapie anodyzacji podłoża FeAl<sub>3</sub>

Po przeprowadzeniu pierwszego etapu anodyzacji materiału podłoża wykonanego ze stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>, przystąpiono do dalszych czynności mających na celu poprawe jednorodności otrzymanej struktury tlenkowej. Uzyskany w ten sposób anodowy tlenek został chemicznie usunięty pod wpływem działania mieszaniny stanowiącej 6% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i 1,8% H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, w czasie 5 minut. W wyniku tego zabiegu uzyskano tak zwane "korony" czyli nanowgłębienia w materiale podłożowym powstałe na skutek wzrostu anodowego tlenku w pierwszym etapie procesu. Uwidocznione w wyniku usunięcia anodowego tlenku nanowgłębienia w materiale podłoża, będą stanowić w dalszym procesie anodyzacji zarodki wzrostu uporządkowanej struktury nanoporowatego tlenku. Na tak przygotowanej powierzchni przeprowadzono drugi etap procesu anodyzacji w takich samych warunkach jak przy pierwszym etapie. W czasie trwania eksperymentu rejestrowano krzywe prądowe, które zostały przedstawiono na rysunku 35. Na podstawie otrzymanych krzywych prądowych stwierdzono powstanie warstwy granicznej w każdym z przypadków, gdyż obserwowany jest w poczatkowym etapie nagły spadek gestości pradu, a następnie jego stabilizacja. Ciekawym jest fakt obserwowania, dla anodyzacji przy wyższych potencjałach (powyżej 15V), przebiegów krzywych prądowych zbliżonych do krzywych uzyskiwanych w procesie anodowania aluminium. Oznacza to wyszczególnienie trzech etapów tworzenia się anodowej powłoki tlenkowej, które zostały opisane w rozdziale 2 niniejszej pracy.



Rysunek 35. Krzywe prądowe otrzymane podczas anodyzacji stopu FeAl<sub>3</sub>.

Dlatego też istnieje przypuszczenie, iż mechanizm wzrostu nanoporowatego tlenku na powierzchni stopu FeAl<sub>3</sub> jest zbliżony do tego jakim opisywany jest wzrost nanoporowatego tlenku na powierzchni aluminium. Poddając procesowi anodyzacji stop na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> obserwuje się ekspotencjalny wzrost średniej gęstości prądu wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji (Rys. 36).



Rysunek 36. Wykres zależności średniej gęstości prądu w zależności od przyłożonego potencjału anodyzacji.

Z obserwacji morfologii uzyskanej metodą skaningowej mikroskopii elektronowej anodowych powłok na stopie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> w jednoznaczny sposób uwidacznia zmiany geometrii porów wraz ze zmianą potencjału (Rys. 37).



Rysunek 37. Morfologia anodowego tlenku wytworzona w drugim etapie anodyzacji stopu FeAl<sub>3</sub> przy potencjale: a) 10 V; b) 12,5 V; c) 15 V; d) 17,5 V; e) 20 V; f) 22,5 V.

Uzyskane struktury powłok, otrzymanych w drugim etapie anodyzacji, poddano mikroskopowej analizie obrazu, co pozwoliło na wyznaczenie średnic nanoporów powstałych przy zastosowaniu różnych potencjałów anodowania. Każdorazowo uzyskane obrazy morfologii powłok poddano mikroskopowej analizie obrazu, co pozwoliło na analizę ilościową parametru geometrycznego uzyskanej warstwy jakim jest średnica uzyskanych nanoporów przy zastosowaniu różnych potencjałów anodowania. Rysunek 38 przedstawia przykładowe przekształcenie obrazu mikroskopowego otrzymanej morfologii powłoki powstałej w drugim etapie anodyzacji na obraz binarny. Wyniki tej analizy zostały zebrane w tabeli 7.



Rysunek 38. Przykładowa morfologia anodowego tlenku otrzymanego w drugim etapie anodyzacji przy potencjale 22,5 V: a) obraz mikroskopowy, b) obraz binarny.

Natomiast wykorzystując szybką transformatę Fouriera (FFT), która pozwala na przekształcanie obrazów rzeczywistych w funkcje periodyczne, wyznaczono odległość miedzy porami, co stanowiło dopełnienie analizy ilościowej parametrów geometrycznych wytworzonej powłoki. Rysunek 39 przedstawia przykładowe działanie w wyniku, którego otrzymano odległość między osiami sąsiadujących porów. Dokonuje się to poprzez wyznaczenie położenia maksimum wartości radialnego profilu intensywności uzyskanego obrazu FFT, co jest równoznaczne z odwrotnością wcześniej wspomnianej średniej odległości pomiędzy porami dla danego obrazu FE-SEM morfologii wytworzonego tlenku.



Rysunek 39. Zestawienie przykładowego obrazu FE-SEM (A), odpowiadającej jej szybkiej transformacie Fouriera (FFT) (B), oraz średnim radialnym profilu intensywności (C), otrzymanej w drugim etapie anodyzacji FMM FeAl<sub>3</sub> w 20 % kw. siarkowym (VI) w czasie 60s i 0°C.

Uzyskany obraz FFT z przekształcenia zaprezentowanej struktury jest przedstawiony w formie dość intensywnego okręgu, co świadczy o wysokim stopniu uporządkowania uzyskanych nanoporów. Zaś średni radialny profil intensywności obrazu FFT wykazuje położenie maksimum przy jego wartości promienia równej 0,0169 nm<sup>-1</sup>, co daje wartość odległości pomiędzy porami na poziomie 59,2 nm (podana wartość średnia w tabeli 7 jest średnią z 3 obrazów FE-SEM, stąd rozbieżność z pojedynczym pomiarem zaprezentowanym powyżej). Tabela 7 prezentuje zbiorcze zestawienie wspomnianych wcześniej parametrów geometrycznych nanoporowatej powłoki.

	Temperatura 0°C					
Potencjał [V]	Średnica porów [nm]	Odległość miedzy porami [nm]				
10,0	16,0 ± 2,9	41,0 ± 1,7				
12,5	$18,3 \pm 0,3$	43,3 ± 2,2				
15,0	$22,2 \pm 0,7$	$46,2 \pm 2,0$				
17,5	23,1 ± 2,0	47,7 ± 1,1				
20,0	26,4 ± 0,6	53,2 ± 2,0				
22,5	31,9 ± 4,1	$60,4 \pm 1,8$				

Tabela 7. Zestawienie wartości średnic nanoporów oraz odległości między nimi uzyskanych w drugim etapie anodyzacji podłoża FeAl<sub>3</sub>.

Analiza otrzymanych wyników wykazała wyraźnie liniowy wzrost średnicy porów otrzymanych po drugim etapie eksperymentu, wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji (Rys. 39). Zjawisko to można w prosty sposób opisać nieskomplikowaną zależnością liniową:

 $D_p = \lambda_p U$ , gdzie  $\lambda_p$  jest współczynnikiem kierunkowym prostej, świadczącym o intensywności tejże zależności. Innym słowy mówiąc jest to współczynnik potencjałowej dynamiki wzrostu nanoporów w strukturze tlenku. Zależność ta także może być stosowana w przypadku odległości między porami  $D_c$ . Równania prostych aproksymujących uzyskanych wartości przedstawionych na wykresach zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Zestawienie równań linii dopasowania zależności średniej średnicy porów i odległości między nimi od potencjału anodyzacji w poszczególnych etapach anodyzacji.

	Średnica po	rów	Odległość między porami		
Anodyzacja 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Czas: 60 s	Równanie prostej dopasowanej	Kwadrat współczynnika korelacji	Równanie prostej dopasowanej	Kwadrat współczynnika korelacji	
I etap anodyzacji	$D_p = 0,456U + 5,073$	$R^2 = 0,962$	$D_c = 1,222U + 12,66$	$R^2 = 0,965$	
II etap anodyzacji	$D_p = 1,214U + 3,191$	$R^2 = 0,965$	$D_c = 1,469U + 24,77$	$R^2 = 0,929$	

W literaturze często powtarzającą się tezą jest to, iż jedynym czynnikiem prowadzącym do pełnej kontroli średnicy porów podczas anodyzacji aluminium jest potencjał, co więcej anodyzacja prowadzona jest zazwyczaj w stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej temperatury pokojowej) szczególnie podczas stosowania elektrolitu na bazie kwasu siarkowego (VI) (Tab. 9) [8, 88]. Zależność ta bardzo dobrze opisuje też proces anodyzacji faz międzymetalicznych z układu Fe-Al, a dokładnie dla fazy FeAl [37] oraz FeAl<sub>3</sub> która jest przedmiotem tej rozprawy. Zestawienie zmian średnicy porów uzyskanej anodowej powłoki wytwarzanej na powierzchni aluminium i obu wymienionych powyżej faz międzymetalicznych, w funkcji potencjału anodyzacji jednoznacznie wskazuje na ich liniowy charakter, aczkolwiek intensywność tych procesów jest różna (Rys.40).

Tabela 9. Zestawienie elektrolitów stosowanych do anodyzacji aluminium.

Elektrolit	Potencjał [V]	Czas	Temperatura [°C]	Odniesienie literaturowe
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15-25	45-870 min	1	89
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15-25	45-870 min	-8-10	90
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15-25	10-260 min	1	91
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5-20	60s	0	[Faza FeAl] 36,37
1.7-20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18.7-25	706 min – 95 h	0-10	92
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2-20	30min	0-28	93
$1.5 \text{ M} \text{H}_2 \text{SO}_4$	1-20	≤15min	20	94

Analizując różnicę pomiędzy wynikami uzyskanymi dla podłoża ze stopu FeAl<sub>3</sub> przy różnym potencjale prowadzenia procesu 10 V i 22,5 V, wyraźnie widoczny jest dwukrotny wzrost średnicy nanoporów, gdzie przy potencjale anodyzacji 10 V otrzymano nanopory o średnicy na poziomie 15,7 nm zaś przy potencjale 22,5 V wartości ta sięga do 31,9 nm. Podobną różnicę można też obserwować analizując parametry geometryczne tlenku uzyskanego na stopie FeAI [36,37], dla którego różnica wielkości średnicy porów między skrajnie stosowanymi napięciami 5 V ( $D_p = 18,1 \text{ nm}$ ) i 20 V ( $D_p = 58,0 \text{ nm}$ ) wynosi 40 nm. Analogiczne efekty zależności  $D_p = f(U)$  zaobserwowano w badaniach przeprowadzonych prze Sulkę i współpracowników [91], gdzie podczas anodyzacji czystego aluminium w 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stosując potencjał w zakresie 10 V – 25 V uzyskano nanopory o średnicy odpowiednio 12,8 nm i 28,6 nm. Należy zauważyć, iż otrzymane wielkości średnic porów w przypadku anodyzacji stopu FeAl<sub>3</sub> i czystego Al [91] prowadzonych w tym samym elektrolicie są do siebie bardzo zbliżone. Natomiast wpływ składu chemicznego podłoża (zawartości żelaza i aluminium) uwidacznia się poprzez różnice wielkości geometrycznych porów wytwarzanych podczas anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl i FeAl<sub>3</sub>[36].



Rysunek 40. Wykres zależności średniej średnicy porów od potencjału anodyzacji dla stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>, FeAl [37] i czystego Al [91] w temperaturze 0°C, w 20% kwasie siarkowym (VI).

W analogiczny sposób można również interpretować zmianę odległości między porami wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji. Na podstawie otrzymanych wyników badań odległości między osiami porów, określonych poprzez analizę FFT, zauważa się ich wzrost wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji (Rys.41). Stwierdzono też, iż wartość odległości między porami nie zmienia się w tak szerokim zakresie, jak to ma miejsce podczas anodyzacji innej fazy międzymetalicznej z tego samego układu, a mianowicie fazy FeAl [36, 37]. Dla tej fazy, anodowanej w zbliżonym zakresie potencjału (5 V – 20 V), zaobserwowano blisko dziesięciokrotne zwiększenie się odległości pomiędzy porami, dla struktur uzyskiwanych przy minimalnym i maksymalnym potencjale, zaś dla wyników badań eksperymentalnych będących przedmiotem niniejszej rozprawy wzrost ten nie przekracza wartości dwukrotnej.



#### Rysunek 41. Wykres zależności średniej odległości między porami od potencjału anodyzacji dla stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl [37], FeAl<sub>3</sub> a także Al [91] w 20% kwasie siarkowym (VI).

Należy tu podkreślić, że stwierdzony liniowy wzrost odległości między porami wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji, obserwowano także w pracach Sulki, Stępniowskiego, Masudy i innych [91,36,37,17,20]. Powyższy wykres (Rys.41) przedstawia zestawienie trzech różnych materiałów poddanych procesowi anodyzacji w kwasie siarkowym (VI). Na jego podstawie zauważono że charakter zmian odległości między porami w funkcji potencjału anodyzacji dla powłok tlenkowych otrzymanych na powierzchni stopu FeAl<sub>3</sub> i Al [91] jest zbliżony. Dodatkowo na podkreślenie zasługuje fakt, iż otrzymane odległości miedzy porami identyfikowane na anodowej powłoce wytworzonej na stopie FeAl posiadają znacząco większą wartość niż te otrzymane na stopie FeAl<sub>3</sub> szczególnie przy wyższych wartościach napięcia anodyzacji. Rozpiętość otrzymanych wartości jest szeroka, gdyż przy potencjale 5 V otrzymano wynik 12,5 nm zaś przy 20 V aż 104,7 nm. Ciekawym jest fakt, iż odległość między osiami porów mierzona na anodowym tlenku (FeAl<sub>3</sub>) przy potencjale 10 V wynosi 41,0 nm i jest to właściwie tożsamy wynik z tym uzyskanym przy potencjale 7,5 V (FeAl), gdzie jego wartość jest równa 41,7 nm [37]. Niemniej należy zauważyć, iż przy potencjale 20 V, w obu przypadkach wartość omawianego parametru geometrycznego jest już diametralnie różna i różnica ta wynosi 44,2 nm. Naturalnym jest, iż zamianie parametrów geometrycznych anodowych powłok tlenkowych takich jak średnica porów, czy też odległości pomiędzy porami, wytwarzanych na podłożu o zróżnicowanym składzie chemicznym wywołuje całą serię innych zmian morfologicznych, takich jak zmiana grubości warstwy barierowej ("barier layer"), grubości ścianki poru, czy stopnia porowatości.

Analizując powyższe wykresy (Rys.40 i Rys.41), z nachylenia linii dopasowania, można wyznaczyć zarówno szybkość zmian wielkości średnicy otrzymanych nanoporów jak i odległości miedzy nimi w funkcji potencjału anodyzacji. Na tej podstawie stwierdzono, iż dla średnicy porów w drugim etapie anodowania szybkość ta wnosi 1,2 nm/V, zaś w przypadku odległości między porami wynosi ona 1,5 nm/V. Jest ona nieco większa niżeli w pieszym etapie procesu anodowania. Zauważono także, iż wzrost parametrów geometrycznych nanoporów w strukturze tlenku uzyskanego na podłożu ze stopu fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> jest zbliżony do wyników uzyskiwanych podczas anodyzacji aluminium [95].

Kolejnym ocenianym parametrem opisującym morfologię tlenku, otrzymanego po drugim etapie anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>, jest gęstość porów w funkcji potencjału anodyzacji (Tab. 10, Rys. 42). Gęstość porów, rozumiana jest jako liczba porów przypadających na analizowaną powierzchnię, poprzez korelację z odległością między porami, także ulega zmianie pod wpływem potencjału anodyzacji. W oparciu o zamieszczone w poniższej tabeli dane (Tab. 10) stwierdzono, iż gęstość porów znacząco maleje wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji. Mianowicie, przy potencjale prowadzenia procesu 10 V średnia gęstość porów wynosi 480,1 µm<sup>-2</sup> zaś przy 22,5 V wartość ta spada dwukrotnie i wynosi 247,2 µm<sup>-2</sup>. Jednakże dla fazy "siostrzanej" FeAl wartość ta przy stosowaniu brzegowych wartościach potencjału wynosi 434,1 µm<sup>-2</sup> i 123,4 µm<sup>-2</sup> dla potencjałów anodyzacji odpowiednio 5 V i 20 V, a zatem jest to różnica ponad trzykrotna. Zmiany te

59

powiązane są w bezpośredni sposób z rozrostem porów w strukturze anodowej powłoki tlenkowej.

Potencjał [V]	Średnia gęstość porów [µm <sup>-2</sup> ]
10,0	$480,1 \pm 4,5$
12,5	472,7 ± 1,4
15,0	$444,4 \pm 3,4$
17,5	420,6 ± 7,3
20,0	$340,8 \pm 8,5$
22,5	247,2 ± 5,3

Tabela 8. Zestawienie wartości gęstości porów uzyskane w drugim etapie anodyzacji podłoża FeAl<sub>3</sub>.

Jak wiadomo w przypadku anodyzacji aluminium, gęstość porów jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu potencjału anodyzacji [96]. Niemniej, w przypadku anodyzacji jednofazowego stopu na osnowie fazy FeAl<sub>3</sub> nie uzyskano wyżej wspomnianej relacji. Aczkolwiek sam charakter zimny jest prawidłowy, gdyż obserwuję się znaczny spadek gęstości porów wraz ze wzrostem przykładanego napięcia (Rys.42).



Rysunek 42. Zależność gęstości porów od potencjału anodyzacji dla nanostruktur wytwarzanych na podłożu ze stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3.</sub>

W celu sprawdzenia wpływu wartości napięcia anodyzacji na grubość tworzącej się powłoki tlenkowej, dokonano obserwacji mikroskopowej przełomów wszystkich otrzymanych powłok. Wartości uzyskanych grubości anodowych powłok tlenkowych zestawiono w tabeli 11, zaś przykładowy widok przełomu poprzecznego został zaprezentowany na rysunku 43. Analiza obrazów FE-SEM przełomów porzecznych dla poszczególnych powłok nie wykazała żadnych nieciągłości w postaci np. pęknięć powłok równolegle do działającej siły tnącej podczas łamania próbek. Ponadto nie obserwuje się odwarstwienia powłoki od materiału podłoża, co może świadczyć o dużej adhezji pomiędzy nimi. Na uwagę także zasługuję uwidoczniona struktura powłoki otrzymanego przekroju widoczna na rysunku 43B wskazująca na kapilarną budowę kanałów, które wzdłuż całej swej wysokości nie zmieniają ani kształtu, ani średnicy.

Tabela 9. Zestawienie średniej warto	ość grubości warstwy tlenkowej.
--------------------------------------	---------------------------------

Potencjał [V]	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5
Średnia grubość warstwy tlenkowej [µm]	0,62±0,03	0,84±0,06	1,24±0,06	2,35±0,08	5,57±0,21	7,74±0,30



Rysunek 43. Mikrografie FE-SEM: A) przekroju poprzecznego FMM FeAl<sub>3</sub> poddanej dwu etapowej anodyzacji, B) morfologia przełomu uzyskanej anodowej powłoki tlenkowej.

Na podstawie otrzymanych wyników zaobserwowano ekspotencjalny wzrost wartości grubości warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie anodyzacji wraz ze wzrostem potencjału (Rys. 44). Wzrost grubości powstającej powłoki wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia zaobserwowano także podczas anodyzacji innych faz międzymetalicznych takich jak Ni<sub>3</sub>Al [34] oraz FeAl [37]. Grubość powłoki tlenkowej uzyskanej przy potencjale 5 V podczas anodyzacji fazy FeAl [37] wyniosła 0,64 μm, co jest wynikiem bardzo zbliżonym do tego uzyskanego na powierzchni fazy FeAl<sub>3</sub>, gdzie grubość ta uzyskana przy potencjale 10 V miesicie się na poziomie 0,62 μm. Natomiast stosując wyższe napięcia, a mianowicie 20 V dla FeAl i 22,5 V dla FeAl<sub>3</sub> uzyskuje się około dwunastokrotny wzrost grubości wytworzonej powłoki tlenkowej. Stąd, dla potencjału anodyzacji 22,5 V w przypadku fazy FeAl<sub>3</sub> jej grubość osiąga wartość 7,74 μm, natomiast dla fazy FeAl przy potencjale 20 V uzyskuje ona wartość 12,4 μm. Stosując te same parametry prowadzeniu procesu, dla obu rozpatrywanych powłok anodowych otrzymujemy dwukrotny przyrost wartości grubości tychże powłok. Ma to związek ze znacznymi różnicami między gęstościami prądów rejestrowanych podczas prowadzenia obu procesów, a mianowicie podczas anodyzacji fazy FeAl<sub>3</sub>. W obu przypadkach przekłada się to także na szybkość wzrostu powłoki anodowej.



Rysunek 44. Grubość wytworzonej warstwy anodowego tlenku w wyniku dwu stopniowej anodyzacji stopu na osnowie FeAl<sub>3</sub>.

Zestawiając ze sobą grubość uzyskanej powłoki tlenkowej oraz średnią gęstość prądu (Rys. 45) przy jakiej się owa powłoka tworzyła, stwierdzono liniową korelację między tymi parametrami. Wzrost gęstości prądu podczas anodyzacji oznacza większy ładunek jaki przepłynął przez obwód w jednostce czasu co z kolei, zgodnie z prawem Faradaya, generuje większą masę powstałego produktu reakcji elektrochemicznej, a w konsekwencji większą grubość anodowego tlenku w danym czasie, co przekłada się bezpośrednio na zwiększoną szybkość narastania nanoporowatego tlenku.



Rysunek 45. Zależność grubości otrzymanej powłoki tlenkowej od średniej gęstości prądu rejestrowanej podczas procesu anodyzacji. Każdy z procesu anodyzacji trwał 60 s.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartość szybkości wzrostu nanoporowatego tlenku (Tab. 12). Wyniki wskazują, że już przy potencjale 10 V wartość ta wynosi 37,2 µm/h, natomiast przy potencjale 22,5 V wzrost powłoki anodowej osiąga z szybkość na poziomie aż 464,1 µm/h. Porównując uzyskane wyniki do wartości szybkości wzrostu powłoki tlenkowej na materiale, jakim jest faza międzymetaliczna FeAl, można stwierdzić spowolnienie szybkości wzrostu powłoki tlenkowej dla fazy międzymetalicznej o mniejszej koncentracji żelaza, jaką jest faza FeAl<sub>3</sub>. Na podłożu ze stopu FeAl, przy potencjale 20 V szybkość wzrostu powłoki tlenkowej wynosi 743,0 µm/h, gdzie na podłożu ze stopu FeAl<sub>3</sub> w tych samych warunkach otrzymuje się szybkość wzrostu powłoki wynoszącą 464,1 µm/h. Istnieje uzasadnione przypuszczenie, że zróżnicowane szybkości wzrostu tlenków są spowodowane różnicami w koncentracji żelaza w strukturze obu materiałów (w FeAl jest to wielkość rzędu 58% at., zaś w FeAl<sub>3</sub> ok. 22% at.), które przekładają się na przewodnictwo jonowe trakcie procesu anodyzacji.

Potencjał [V]	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5
Szybkość [µm/h]	37,2	50,4	74,1	141,3	334,4	464,1

Analiza charakteru zmian szybkości wzrostu powłok tlenkowych w funkcji potencjału anodyzacji wykazała silny ekspotencjalny wzrost szybkości narastania warstwy anodowego tlenku, wraz ze wzrostem potencjału prowadzenia procesu (Rys. 46).



Rysunek 46. Szybkość wzrostu anodowego tlenku w wyniku dwu stopniowej anodyzacji stopu na osnowie FeAl<sub>3</sub>.

Ekspotencjalny charakter zależności średniej szybkości wzrostu tlenku, a także gęstości prądu od potencjału świadczy o tym, iż kinetyka wzrostu jest ograniczona szybkością migracji jonów w warstwie zaporowej anodowego tlenku.

#### 9.4 Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej

W celu weryfikacji struktury fazowej, jaka powstała podczas tworzenia się warstwy tlenkowej w procesie anodyzacji przeprowadzono rentgenowską analizę fazową z wykorzystaniem próbek otrzymanych bezpośrednio po procesie elektrochemicznego utleniania oraz poddanych procesowi wygrzewania w temperaturze 900°C (Rys. 47 - 58). Procesu obróbki cieplnej dokonano wygrzewając próbki w piecu rurowym Nobotherm B170 w czasie 2 h, w atmosferze ochronnej argonu. Badania rentgenowskie prowadzono wykonując pomiary z krokiem skanowania wynoszącym 0,02°, prędkością skanowania 1°/min oraz w zakresie kątowym 30° – 90°. Analiza uzyskanych dyfraktogramów wykazała obecność refleksów pochodzących od szeregu faz, których identyfikacji dokonano przy użyciu bazy danych PDF – 2 2003, PDF – 4 + 2012. Analiza linii dyfrakcyjnych pozwoliła wyróżnić refleksy pochodzące od płaszczyzn krystalicznych czterech faz. Jedną z dominujących faz występujących w anodowej powłoce tlenkowej jest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i jej odmiany alotropowe. Kolejną fazą która występuje w otrzy manej powłoce jest faza spinelowe FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oraz faza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Należy tu nadmienić, iż jednoznaczna identyfikacja fazy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ze względu na nakładanie się

jej pików z pikami pochodzącymi od fazy FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jest utrudniona. Zaobserwowano też piki dyfrakcyjne pochodzące od stopu FeAl<sub>3</sub>, który to stanowi materiał podłożowy. Należy także zauważyć, iż tlenek aluminium występuje w formie krystalicznej, nawet w przypadku powłok tlenkowych bezpośrednio po procesie anodyzacji, dla próbek uzyskanych w całym zakresie stosowanych potencjałów anodyzacji. Jest to zjawisko odmienne niż to obserwowane podczas anodyzacji czystego aluminium [97,98], a także podczas anodyzacji stopu z tego samego układu równowagi fazowej [37] FeAl, gdzie obserwowana jest struktura amorficzna powstałej powłoki tlenkowej bezpośrednio po procesie [37]. Dopiero późniejsza obróbka cieplna anodowej powłoki tlenkowej powoduje krystalizację obecnych w powłoce faz i pozwala na ich identyfikację [37], wśród których stwierdzono obecność także spinelu żelazowoaluminiowego FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Należy zauważyć, iż faza ta w strukturze anodowej powłoki otrzymywanej na stopie FeAl poddanej wygrzewaniu ujawnia się w temperaturze 600°C i utrzymujące się aż do temperatury 1000°C. Ponadto, otrzymany w wyniku dwustopniowej anodyzacji stopu FeAl tlenek poddany procesowi wygrzewania w atmosferze ochronnej argonu nie ujawnia refleksów pochodzących od płaszczyzn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Odmienność zachowań powłok tlenkowych uzyskiwanych na dwóch fazach międzymetalicznych (FeAl i FeAl<sub>3</sub>), należących do tego samego układu równowagi Fe - Al, najprawdopodobniej ma związek z ich odmiennym składem chemicznym (zawartość Al w stopie FeAl wynosi 41,6% at., a w stopie FeAl<sub>3</sub> 77,5% at. [36,37] oraz zróżnicowanym mechanizmem tworzenia się powłoki. Struktury krystaliczne są możliwe do otrzymania bezpośrednio po procesie anodyzacji innych metali, przykładem takiego materiału jest anodowy tlenek ZrO<sub>2</sub> [99]. Ponadto możliwość tworzenia krystalicznych struktur tlenkowych, wykorzystując w tym celu anodyzację plazmową PEO (ang. Plasma Electrolytic Oxidation), zaobserwowano w przypadku anodyzacji aluminium o czystości technicznej [100]. W efekcie otrzymuje się dwie krystaliczne odmiany alotropowe tlenku aluminium, a mianowicie wysokotemperaturową α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [100], która posiada wysoką żaroodporności oraz heksagonalną odmianę  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [100,101], która ze względu na stosunkowo dużą powierzchnię właściwą, stosowana jest jako adsorbent [102] bądź nośnik katalizatorów [103]. Interesującym jest fakt, iż opisany mechanizm tworzenia się anodowej powłoki tlenkowej w wyniku PEO na aluminium jest podobny do obserwowanego podczas prowadzenia eksperymentu na FMM FeAl<sub>3</sub>. Typowym zjawiskiem dla obu procesów jest prawie natychmiastowa zmiana barwy powierzchni próbek oraz wydzielanie się dużej ilości gazu, które obejmowało swoim zasięgiem całą powierzchnię próbki. Zjawisko to

65

obserwowano przez cały czas trwania eksperymentu. Ponadto wartość gęstości prądu obserwowana podczas anodyzacji fazy FeAl<sub>3</sub> (na poziomie 14 A/dm<sup>2</sup>) przy najniższym stosowanym napięciu jest ponad trzykrotnie wyższa niż ta stosowana przy PEO aluminium (4,4 A/dm<sup>2</sup>) [100]. Także w obu przypadkach czas trwania procesu anodyzacji jest ekstremalnie krótki. Podczas anodyzacji plazmowej aluminium już po 20 s obserwowano powstawanie pojedynczych porów, zaś po 40 s otrzymano porowatą morfologię tlenkową. Natomiast prowadząc anodyzację FeAl<sub>3</sub> jednorodną strukturę porowatą otrzymano po 60 s czasu trwania procesu. Otrzymanie bezpośrednio struktury krystalicznej może być spowodowane także zwiększeniem się lokalnie temperatury w mikro obszarach oraz słabszym transportem ciepła w czasie trwania procesu, co ma związek z grubością warstwy tlenku [101]. Na poniższych rysunkach (Rys. 47 - 52) przedstawiono dyfraktogramy uzyskane dla powłok otrzymanych bezpośrednio po procesie anodyzacji.



Rysunek 47. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 10 V.



Rysunek 48. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 12,5 V.



Rysunek 49. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 15 V.



Rysunek 50. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 17,5 V.



Rysunek 51. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 20 V.



Rysunek 52. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 22,5 V.

Ze względu na liczne doniesienia literaturowe świadczące, iż miękkiej anodyzacji towarzyszy zwykle powstawanie związków w formie amorficznej, w celu krystalizacji ewentualnie występujących i niezidentyfikowanych faz tlenkowych, przeprowadzono także analizę składu fazowego warstw tlenkowych poddanych procesowi wygrzewania w temperaturze 900°C. Na poniższych rysunkach (Rys. 53 – 58) przedstawiono dyfraktogramy uzyskane w badaniu dla próbek wygrzanych.



Rysunek 53. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 10 V- próbka wygrzana w temp. 900°C.



Rysunek 54. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 12,5 V- próbka wygrzana w temp. 900°C.



Rysunek 55. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 15 V- próbka wygrzana w temp. 900°C.



Rysunek 56. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 17,5 V- próbka wygrzana w temp. 900°C.



Rysunek 57. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 20 V- próbka wygrzana w temp. 900°C.



Rysunek 58. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl<sub>3</sub> podczas anodyzacji przy potencjale 22,5 V- próbka wygrzana w temp. 900°C.

Analiza fazowa anodowych powłok tlenkowych po procesie wygrzewania w temperaturze 900°C, nie wykazała istotnych różnic składu fazowego w ujęciu jakościowym, w stosunku do materiału bezpośrednio po procesie anodyzacji.

# 9.5 Analiza spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)

W celu dokładnego określenia składu chemicznego wytworzonych anodowych powłok wykorzystana została technika rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Badanie to zostało przeprowadzone dla wszystkich próbek w dwóch stanach tj. bezpośrednio po procesie anodyzacji jak i po obróbce cieplnej wytworzonych powłok. Otrzymane zestawienie przedstawia sumaryczne stężenie atomowe pierwiastków głównych takich jak Fe, Al, O, C, S, a także tych, które stanowią zanieczyszczenia w powłoce. Obliczenia wykonano za pomocą programu QUASES-IMFP-TPP2M v.2.2. Jako źródło promieniowania użyto lamp rentgenowskiej Mg K $\alpha$  oraz Al K $\alpha$ . W wyniku analizy otrzymanych widm stwierdzono występowanie w warstwie wierzchniej, każdej z badanych anodowych powłok, znaczną zawartość węgla w ilości 15% at. – 32% at. dla próbek niepoddanych wygrzewaniu (Rys. 59) i 9% at. – 35% at. dla próbek poddanych obróbce cieplnej (Rys. 60). Zważywszy na fakt, iż wszystkie próbki były poddane analizie przy wykorzystaniu techniki XPS po około 3 - 4
tygodniach od momentu ich wytworzenia, obecność tak znacznych ilości węgla na powierzchni otrzymanych powłok można tłumaczyć adsorpcją obecnych w powietrzu związków zawierających węgiel (np. CO<sub>2</sub>). Niemniej, zważywszy na powierzchniowy charakter kontaminacji próbek węglem oraz uwzględniając rzeczywiste warunki pracy tak wytwarzanego materiału można założyć, iż nieuwzględnianie udziału węgla w dalszej dyskusji wyników nie powinno mieć istotnego wpływu na interpretację wyników. Stąd, wydawać się może, iż w tej sytuacji istotną informacją jest określenie stopnia utlenienia stopu na osnowie fazy międzymetalicznej. Na podstawie otrzymanych widm poglądowych można wysnuć wniosek, iż w zależności od warunków prowadzenia procesu anodyzacji, a dokładniej od zmiany przyłożonego napięcia obserwujemy pewną zmianę stosunków atomowych danych pierwiastków na powierzchni powłoki.



Rysunek 59. Zbiorcze widma poglądowe dla powłok otrzymanych bezpośrednio po procesie anodyzacji w zakresie potencjałów od 10 V do 22,5 V.



Rysunek 60. Zbiorcze widma poglądowe dla powłok po procesie anodyzacji w zakresie potencjałów od 10 V do 22,5 V i poddanej obróbce cieplnej.

Analizując otrzymane widma wysokiej rozdzielczości tak zwane widma szczegółowe możemy stwierdzić obecność w badanym materiale szeregu faz i związków. Na rysunku 61 przedstawiono przykładowe widmo szczegółowe dla stanu Al2p. Widmo to uzyskano na anodowej powłoce analizowanej bezpośrednio po procesie anodowania wytworzonej przy potencjale 10 V.



Rysunek 61. Widmo szczegółowe dla stanu Al2p, gdzie składowe widma oznaczone są jako A i A' itp.

Analiza widm szczegółowych wykazała także obecność siarki, której udział maleje praktycznie do granic wykrywalności wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji. W oparciu o wyniki wcześniejszych badań własnych jak i liczne doniesienia literaturowe można przyjąć, iż niewielki udział siarki w warstwie wierzchniej powłoki tlenkowej może pochodzić z elektrolitu wykorzystywanego podczas syntezy powłok. Analizując pozostałe widma stwierdzono obecność sygnałów pochodzących od materiału podłożowego, a także występowanie, w całym zakresie zmian potencjału anodyzacji, tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz fazy spinelowej FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Analizę otrzymanych widm szczegółowych, dla wszystkich powłok poddanych procesowi obróbki cieplnej, dokonano w identyczny sposób, jaki zaprezentowano przy omawianiu widm otrzymanych analizując powłoki otrzymane bezpośrednio po procesie anodyzacji. Zauważono, iż po procesie obróbki cielnej udział siarki spadł do poziomu wykrywalności, a w analizowanych widmach pik odnoszący się do siarki posiada intensywność się na poziomie tła. Natomiast poddając analizie piki pochodzące od żelaza, aluminium i tlenku stwierdzono, iż głównym składnikiem powierzchni otrzymanej anodowej powłoki jest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Niemniej jednak, obecność jonów żelaza w powierzchni także jest widoczna, co ma odzwierciedlenie w tworzeniu się faz takich jak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy też FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

76

	Stężenie atomowe pierwiastka			
Potencjał [V]	O %at.	Al %at.	Fe %at.	
10,0	51,22	14,16	3,46	
12,5	46,44	10,17	5,91	
15,0	45,93	8,66	7,81	
17,5	52,55	18,35	4,86	
20,0	46,27	13,56	5,12	
22,5	54,04	20,61	4,01	

Tabela 11. Stężenie atomowe danego pierwiastka na badanej powierzchni powłoki anodowej otrzymanej bezpośrednio po procesie

Tabela 12. Stężenie atomowe danego pierwiastka na badanej powierzchni powłoki anodowej otrzymanej po obróbce cieplnej

	Stężenie atomowe pierwiastka			
Potencjał [V]	O %at.	Al %at.	Fe %at.	
10,0	47,35	35,52	0,90	
12,5	11,10	5,25	0,34	
15,0	40,34	17,78	4,57	
17,5	52,19	31,26	4,10	
20,0	52,45	31,20	3,29	
22,5	53,28	33,44	2,76	

W celu ustalenia czy występują zależności pomiędzy potencjałem anodyzacji, podstawowym parametrem procesu, a udziałem aluminium i żelaza, jako głównych pierwiastków metalicznych tworzących powłokę, wyniki znajdujące się w tabeli 14 przedstawiono w formie graficznej (Rys. 62 i Rys. 63). Zaobserwowano zarówno wzrost stosunku zawartości żelaza do zawartości aluminium (Fe%at./Al%at.) jak i samej koncentracji w powłoce anodowej wraz ze wzrostem potencjału do wartości 15 V, gdzie oba parametry uzyskują wartość maksymalną. Dalszy wzrost potencjału anodyzacji powoduje ponowny spadek obu parametrów. Należy wyraźnie zaznaczyć iż w wyniku przeprowadzonych badań XPS stwierdzono występowanie na powierzchni powłok anodowych znacznych ilości zaadsorbowanego CO<sub>2</sub>, stąd też dane w tabelach 13-14 sumarycznie nie dają one 100% (pełną analizę składu chemicznego powłoki przedstawiono na rysunku 59 - 60).



Rysunek 62. Zestawienie stosunku stężenia atomowego żelaza do aluminium w zależności pod przyłożonego napięcia podczas prowadzenia procesu anodyzacji: (A) wynik otrzymany bezpośrednio po procesie, (B) po obróbce cieplnej.



Rysunek 63. Zestawienie stężenia atomowego żelaza w zależności pod przyłożonego napięcia podczas prowadzenia procesu anodyzacji: (A) wynik otrzymany bezpośrednio po procesie, (B) po obróbce cieplnej.

### 9.6 Analiza UV-Vis

Badaniom absorpcji promieniowania widzialnego i ultrafioletowego poddano uzyskane w wyniku anodyzacji fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> powłoki tlenkowe otrzymane w zakresie napięć od 10 V do 22,5 V. Widma były wykonywane zarówno dla powłok anodowych otrzymanych bezpośrednio po procesie, jak i dla próbek poddanych obróbce cieplnej w temperaturze 900°C, w atmosferę ochronnej argonu, w czasie dwóch godzin. Przez wzgląd na dużą ilość zarejestrowanych widm oraz fakt, że wszystkie one ukazywały analogiczne zależności, w pracy zostaną przedstawione tylko wybrane widma. Na rysunku 64 przedstawiono przykładowe widma dobrze oddające zależność między zakresem promieniowania absorbowanego a stanem krystalicznym otrzymanych powłok.



Rysunek 64. Widma absorpcji zarejestrowane dla anodowych powłok tlenkowych wytworzonych na FMM FeAl<sub>3</sub> otrzymanych przy potencjale 22,5 V, bezpośrednio po procesie anodowania jak i po obróbce cieplnej.

Otrzymane widma posłużyły do wyznaczenia szerokości pasma wzbronionego w analizowanych materiałach półprzewodnikowych. Do wyznaczenia wielkości przerwy energetycznej użyto procedury podanej przez J. Tauca i współpracowników [104]. Na podstawie zależności absorpcji od szerokości pasma wzbronionego wyrażonej w eV wyznaczano położenie krawędzi absorpcji, dzięki czemu możliwe było wyznaczenie wielkości przerwy wzbronionej w uzyskanej anodowej powłoki tlenkowej [105-108]. Rysunek 65 przedstawia graficzne odzwierciedlenie wyżej opisanej metody.



Rysunek 65. Graficzny sposób wyznaczania wielkości przerwy wzbronionej na przykładzie anodowej powłoki tlenkowej otrzymanej przy potencjale 22,5 V, analiza bezpośrednio po procesie anodowania oraz po zastosowaniu obróbki cieplnej [83].

Na rysunku 66 oraz w tabeli 15 przedstawiono wyniki liczbowe przerwy energetycznej powłok anodowych bezpośrednio po procesie anodyzacji oraz po wygrzewaniu.



Rysunek 66. Zestawienie przerwy energetycznej anodowej powłoki tlenkowej wytworzonej na FMM FeAl<sub>3</sub> w zależności od przykładanego potencjału.

Wartość przerwy energetycznej wytworzonych powłok wykazuje spadek o charakterze liniowym wraz ze wzrostem przykładanego napięcia w trakcie prowadzenia procesu anodyzacji (analizowane powłoki bezpośrednio po anodyzacji). Wartości brzegowe przerwy energetycznej uzyskane podczas eksperymentu klasują się następująco, minimalną wartość na poziomie 2,37 eV otrzymano podczas anodyzacji w 22,5 V, zaś maksymalna wartość wynosi 2,64 eV i została ona osiągnięta na anodowym tlenku wytworzonym przy potencjale równym 10 V.

Podobny przebieg wartości przerwy energetycznej obserwowany jest także podczas analizy wyników otrzymanych na podstawie badań anodowej powłoki poddanej procesowi obróbki cieplnej. W tym przypadku także obserwowany jest spadek wartości przerwy energetycznej, osiągającej minimum przy wartości potencjału anodowania 22,5 V na poziomie 2,10 eV, zaś maksimum na poziomie 2,48 eV powłoki wytworzonej przy potencjale 10 V. Interesującym jest, iż przybliżona wartość przerwa energetyczna anodowej powłoki otrzymanej przy potencjale 17,5 V jest taka sama jak dla powłoki otrzymanej stosując napięcie 10 V poddanej obróbce cieplnej. Wartość ta dla obu wariantów badania tj. w materiale powłoki otrzymanej bezpośrednio po procesie anodyzacji jak i po jej wygrzaniu wynosi 2,48 eV.

80

Potencjał [V]	10	12,5	15	17,5	20	22,5
	Przerwa energetyczna [eV]					
Bezpośrednio po procesie anodowania	2,64	2,58	2,53	2,48	2,41	2,37
Po obróbce cieplnej powłoki anodowej	2,48	2,45	2,36	2,30	2,17	2,10

Tabela 13. Zestawienie przerwy energetycznej anodowej powłoki tlenkowej wytworzonej na FMM FeAl<sub>3</sub>.

W odniesieniu do danych uzyskanych na podstawie studiów literaturowych, odnoszących się do anodyzacji fazy międzymetalicznych z układu Fe-Al [37], stwierdzono, iż przerwa energetyczna powłoki tlenkowej otrzymanej dla fazy FeAl<sub>3</sub> jest porównywalna, w podobnym zakresie stosowalności potencjału anodyzacji dla fazy FeAl. Porównanie orzynanych wyników w niniejszej pracy do tych otrzymanych podczas eksperymentu prowadzonych przez autorów pracy nad FeAl [37] dobrze obrazuję poniższy wykres (Rys. 67).



Rysunek 67. Zestawienie zależności wartości przerwy energetycznej powłoki od potencjału prowadzenia procesu jej wytwarzania na materiale FeAl [37] i FeAl<sub>3</sub>.

Na podstawie wykresu (Rys. 67) można stwierdzić, iż w przedstawionych trzech wariantach charakter zmian wartości przerwy energetycznej od stosowanego napięcia 10 V podczas tworzenia owej powłoki tlenkowej jest do siebie zbliżony. Należy także zauważyć, iż wartość przerwy energetycznej dla anodowej powłoki tlenkowej wytworzonej na powierzchni stopu fazy międzymetalicznej FeAl [37] przy potencjale 7,5 V ( $E_g$ =2,43 eV) różni się tylko o 0,2 eV w stosunku do tej wytworzonej na stopie FMM FeAl<sub>3</sub> otrzymanej

przy potencjale 10 V ( $E_g=2,45 \text{ eV}$ ) dodatkowo poddanej obróbce cieplnej. Jest to o tyle ciekawe, iż skład chemiczny materiałów podłożowych jest znacząco różny, gdyż koncentracja aluminium wynosi 41,62% at. (FeAl) [16] i 77,5% at. (FeAl<sub>3</sub>). Ponadto należy wskazać, iż w obu opisywanych przypadkach anodowa powłoka została poddana procesowi wygrzania, w której to otrzymano nieco odmienny skład fazowy. Mianowicie anodowa powłoka wytworzona na FMM FeAl wykazała obecność tylko jednej fazy spinelowej (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) w badaniu XRD. Zaś podczas analizy badań XRD na anodowym tlenku powstałym na FMM FeAl<sub>3</sub> odnotowano występowanie aż trzech faz tlenkowych (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Porównując wyniki otrzymane w oparciu o studia literaturowe i te uzyskane w badaniach własnych, dla powłok anodowych wytwarzanych w zbliżonych warunkach prowadzenia procesu można stwierdzić, iż anodowy tlenek otrzymany na fazie międzymetalicznej z udziałem większej zawartości żelaza (struktura krystaliczna po wygrzaniu) posiada niższe wartości przerwy energetycznej niż to uzyskano dla anodowego tlenku (struktura krystaliczna) wytworzonego na stopie ze znaczą przewagą aluminium w jego składzie. Może mieć to związek z dominującą zawartością aluminium w stopie, co prowadzi do otrzymania mieszaniny tlenków wchodzących w skład powłoki anodowej o odmiennym udziale poszczególnych tlenków, a także charakteryzującą poszczególne składowe struktury tlenku przerwą energetyczną. Zważywszy na fakt, iż wartość przerwy energetycznej poszczególnych faz zidentyfikowanych w powłoce kształtuje się na poziomie 4,3 eV dla anodowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytworzonego w kwasie siarkowym [109], 2 eV dla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [110] oraz wartość od 3,51 eV do 2,09 eV dla FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [37]. Suma uzyskanych tlenków w strukturze anodowej powłoki pozwoliła na uzyskanie przerwy energetycznej na stosunkowo niskiej wartości niezbędnej do możliwości przeprowadzenia fotokatalitycznego rozkładu wody.

### 10. Podsumowanie i wnioski końcowe

Zrealizowane badania własne doprowadziły do opanowania skutecznego wytwarzania nanoporowatej powłoki na stopie o osnowie fazy międzymetalicznej FeAl w wyniku procesu anodyzacji, na dotychczas nie stosowanym (według dostępnych źródeł) materiale konstrukcyjnym. Przeprowadzono kompleksową analizę wpływu warunków anodyzacji fazy FeAl<sub>3</sub> na parametry geometryczne utworzonej powłoki. Wykazano, iż uzyskanie struktury krystalicznej nanoporowatego anodowego tlenku jest możliwe na poddanym badaniu stopie, co stanowi nowość w dziedzinie anodyzacji materiałów konstrukcyjnych. Uzyskano również zdolność kontroli wartości przerwy energetycznej wytworzonej anodowej powłoki tlenkowej już na początkowym etapie projektowania owego materiału stosując wąskie okno technologiczne procesu anodyzacji, zaś sam wartość przerwy energetycznej stawia ten materiał jako nowy, materiał predysponujący do miana materiałów stosowanych dotychczas przy fotokatalitycznym rozkładzie wody.

W dalszej perspektywie badawczej przewiduje się dopracowanie technologii wytwarzania nanoporowatych powłok tlenkowych na innych stopach na osnowie fazy międzymetalicznej z udziałem żelaza i aluminium. Jak również zostaną przeprowadzone badania wytworzonych anodowych powłok tlenkowych pod kątem potencjalnych aplikacji wynikających z ich właściwości.

W oparciu o analizę uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski końcowe:

- Możliwym jest uzyskanie nanoporowatej powłoki tlenkowej w wyniku anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> w elektrolicie stanowiącym 20% wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) w temperaturze 0°C i czasie 60 s.
- 2. Geometrię i uporządkowanie nanoporów powstających w wyniku anodyzacji stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub> można kontrolować za pomocą warunków technologicznych prowadzenia procesu anodyzacji, analogicznie jak w przypadku aluminium jak i fazy FeAl. Średnica porów, odległość między porami, są funkcją liniową potencjału anodyzacji.

- Skład fazowy wytworzonej anodowej nanoporowatej powłoki jest odmienny od tego uzyskiwanego na aluminium czy też FeAl, gdyż posiada on strukturę krystaliczną otrzymywaną bezpośrednio po procesie anodyzacji.
- 4. Poprzez odpowiedni dobór parametrów prowadzenia procesu anodyzacji możliwa jest kontrola przerwy energetycznej otrzymanej powłoki.
- 5. Wraz ze zmianą koncentracji żelaza w materiale podłożowym zmienia się skład fazowy i właściwości konstytuującej się powłoki tlenkowej.

#### Literatura

- H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, Science 268 (1995) 1466.
- [2] M.M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 11, no. 6, pp. 243-294, (1993)
- [3] R.C. Alkire, Advances in electrochemical science and engineering, vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, (2008)
- [4] R. W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook 3ed Edition, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., (2011)
- [5] G.D. Sulka, L. Zaraska, W.J. Stępniowski, Anodic porous alumina as a template for nanofabrication w: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2nd Edition, American Scientific Publishers (2011), vol. 11, pp. 261-349
- [6] G.D. Sulka, W.J. Stępniowski, Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures, Electrochim.Acta 54 (2009) 3683-3691
- [7] L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskuła, Properties of nanostructures obtained by anodizations of aluminum in phosphoric acid at moderate potentials, J. Phys. Conf. Ser. 146 (2009) 012020
- [8] G. D. Sulka, Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, Nanostructured Materials in Electrochemistry, Wiley-VCH, (2008)
- [9] M. Orlik, Reakcje oscylacyjne: porządek i chaos, WNT, Warszawa, (1996)
- [10] J. Randon, P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, R. Paterson, Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology Part III: Anodic Alumina films and membranes, J.Colloid and Interface Science 169 (1995) 335-341
- [11] V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 1258-1263
- [12] J. W. Diggle, Thomas C. Downie, and C. W. Goulding, Anodic oxide films on aluminum, Chem.Rev., vol. 69, no3, pp. 365-405, (1969)
- [13] M. Andrzejczuk, K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, Nanomateriały inżynierskie : konstrukcyjne i funkcjonalne. Wyd. PWN, (2010)

- [14] H. Masuda, Highly ordered nanohole arrays in anodic porous alumina, w: Ordered porous nanostructures and applications, R.B. Wehrspohn, Springer, (2005)
- [15] L. Zaraska, G. D. Sulka, M. Jaskuła, Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time. Journal of Solid State Electrochemistry (2011), 15, 2427-2436.
- [16] P. Chilimoniuk, Wytwarzanie i badania anodowego tlenku aluminium na podłożu ze stopu FeAl, praca magisterska, Wojskowa Akademia Techniczna, (2015)
- [17] H. Masuda, Highly ordered nanohole arrays in anodic porous alumina, w: Ordered porous nanostructures and applications, R.B. Wehrspohn, Springer, (2005)
- [18] F. Nasipouri, M. Abdollahzadeh, M.J. Almasi, N. Parvini-Ahmadi, A comparison between self-ordering of nanopores in aluminum oxide films by two- and three-step anodic oxidation, Curr. Appl. Phys.. 9 (2009) 591-594
- [19] C. Brändli, T.F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, E.W. McFarland, Automated synthesis and characterization of diverse libraries of macroporous alumina, Electrochim. Acta 47 (2001) 553–557
- [20] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) B152-B156
- [21] H. Masuda, K. Yasui, Y. Sakamoto, M. Nakao, T. Tamamura, K. Nishio, Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Mask. Prepared by Imprinting of Vacuum-Evaporated Al on Si, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L 1267–L 1269
- [22] J. H. Choi, T.-H.Kim, J. Seo, Y. Kuka, M. S. Suh, In situ fabrication of single-crystal Fe nanomagnet arrays, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3235-3237
- [23] W. Lee, R. Ji, C.A. Ross, U. Gösele, K. Nielsch, Wafer-Scale Ni Imprint Stamps for Porous Alumina Membranes Based on Interference Lithography, Small, 2 (2006) 978 – 982
- [24] C. Y. Peng, C. Y. Liu, N. W. Liu, H. H. Wang, A. Datta, Y. L. Wang, Ideally ordered 10nm channel arrays grown by anodization of focused-ion-beam patterned aluminum, J. Vac.Sci. Technol. B 23 (2005) 559-562
- [25] H. Tsuchiya, S. Berger, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys, Electrochemistry Communications (2007); 9(9)

- [26] S. Berger, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Transition from Nanopores to Nanotubes: Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium-Aluminides, Chem. Mater. (2008), 20, 3245–3247
- [27] H. Inada, M. Yamane, K. Sasaki, Y. Abe, M. Kawamura, H. Yanagisawa, Anodization of Al3Zr Intermetallic Compound Film and Its Application to the Preparation of Thin-Film Capacitors with High Reliability, Electron. Commun. Japan, 83 (2000) 1-8
- [28] Z. Bojar, W. Przetakiewicz, Materiały metalowe z udziałem faz międzymetalicznych, wyd. BEL Studio, Warszawa (2006)
- [29] S.C. Deevi, V. K. Sikka, Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications, Intermetallics 4 (1996), 357-375
- [30] K. Przybyłowicz, Metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, (1999)
- [31] A.W. Hassel, B. Bello-Rodriguez, S. Milenkovic, A. Schneider, Electrochemical production of nanopore arrays in a nickel aluminium alloy, Electrochim.Acta 50 (2005) 3033–3039
- [32] A.W. Hassel, A.J. Smith, S. Milenkovic, Nanostructures from directionally solidified NiAl–W eutectic alloys, Electrochim. Acta 52 (2006) 1799–1804
- [33] H. Alrobei, A. Kumar, M. K. Ram, "A New Insight in the Physical and Photoelectrochemical Properties of Molybdenum Disulfide Alpha-Hematite Nanocomposite Films" American Journal of Analytical Chemistry, (2017), 8, 523-539
- [34] W. Stepniowski, Nanostrukturalne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymywane metodą elektrochemicznej anodyzacji, Rozprawa doktorska, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa (2012)
- [35] M. Kupka, Struktura i właściwości stopów na osnowie fazy Fe-Al otrzymanych w procesach metalurgicznych, Katowice (2005), Wyd. Uniwersytetu Śląskiego
- [36] W. Stępniowski, J. Choi, H. Yoo, M. Michalska-Domańska, P. Chilimoniuk, T. Czujko, Quantitative fast Fourier transform based arrangement analysis of porous anodic oxide formed by self-organized anodization of FeAl intermetallic alloy. Materials Letters164(2016)176–179
- [37] W. Stępniowski, J. Choi, H. Yoo, K. Oh, M. Michalska-Domańska, P. Chilimoniuk, T. Czujko, R. Łyszkowski, S. Jóźwiak, Z. Bojar, D. Losic, Anodization of FeAl intermetallic alloys for bandgap tunable nanoporousmixed aluminum-iron oxide, Journal of Electroanalytical Chemistry 771 (2016) 37–44

- [38] G.D. Sulka, K.G. Parkoła, Temeprature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid, Electrochim. Acta 52 (2007) 1880-1888
- [39] W. J.Stępniowski, M. Norek, M. Michalska-Domańska, Z. Bojar, Ultra-small nanopores obtained by self-organized anodization of aluminum in oxalic acid at low voltages, Materials Letters, vol. 111, (2013), 20-23
- [40] H. Warlimont, Order-Disorder Transformations in Alloys, Springer-Verlag, Berlin (1974)
- [41] W.G.J. Bunk, Advanced Structural and Functional Materials, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [42] J. Bystrzycki, R. Varin Z. Bojar, Postępy w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium, Inżynieria Materiałowa, nr 5, (1996), 137-149.
- [43] N.S. Stoloff, V.K. Sikka, Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds, Springer US, (1996)
- [44] J. Bystrzycki, J.M. Paszula, R.A. Varin, Structure and hardness of explosively loaded FeAl intermetallic alloys, Materials Science and Engineering A 239-240 (1997) 546-558
- [45] P. Matysik, S. Jóźwiak, T. Czujko, The kinetics of non-isothermal iron and aluminum powder mixtures sintering in protective atmosphere, Journal of Alloys and Compounds 549 (2013) 92-99
- [46] M. Krasnowski ,T. Kulik, Nanocrystalline FeAl Matrix Composites Reinforced with TiC Obtained by Hot-Pressing Consolidation of Mechanically Alloyed Powders, Intermetallics 15 (2007) 1377-1383
- [47] M. Krasnowski, T. Kulik, Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation, Intermetallics 15(2007) 201-205
- [48] S. Hirose, T. Itoh, M. Makita, S. Fujii, S. Arai, K. Sasaki, H. Saka, Defect structure of deformed Fe 2 Al 5 intermetallic compound, Intermetallics (2003), 11, 633-642
- [49] H. Ozaki, M. Kutsuna, S.Nakagawa, K. Miyamoto, Laser roll welding of dissimilar metal joint of zinc coated steel to aluminum Alloy, Journal of Laser Applications (2010) 22, 1-6

- [50] M. Watanabe, M. Watanabe, K. Feng, Y. Nakamura, S. Kumai, Growth Manner of Intermetallic Compound Layer Produced at Welding Interface of Friction Stir Spot Welded Aluminum/Steel Lap Joint, Materials transactions 52 (2011) 953-959
- [51] H.R Shahverdi, M.R Ghomashchi, S.G. Shabestari, J Hejazi, Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminum and solid iron, Journal of Materials Processing Technology 124(2002) 345-352
- [52] P. Liberski, Fizykochemiczne podstawy kształtowania zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie, Gliwce 2002, wyd. Politechniki Ślonskiej
- [53] W. Gasior, A. Dębski, Z. Moser, Formation enthalpy of intermetallic phases from Al-Fe system by solution calorimetric metod, Intermetallics 24, 99-105, (2012)
- [54] M. Jacobs, R. Schmid-Fetzer, Phase behavior and thermodynamic properties in the system Fe–Al., Calphad 33, 170-178, (2009)
- [55] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U. R. Kattner, S. G. Fries, An assessment of the entire Al–Fe system including D03 ordering, ActaMaterialia 57, 2896–2908, (2009)
- [56] M.R. Surowiec, "Kwazikryształy", WNT (2009),140-160
- [57] P. Matysik, S. Jóźwiak, T.Czujko, Characterization of Low-Symmetry Structures from Phase Equilibrium of Fe-Al System—Microstructures and Mechanical Properties, Materials, 8, 914-931, (2015)
- [58] E. Rocha-Rangel, E. Refugio-Garcíab, J.G. Miranda-Hernández, E. Terrés-Rojas, Fracture toughness enhancement for metal-reinforced alumina. J. Ceram. Process. Res. (2009), 10, 744–747.
- [59] A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, J. Martikainen, Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test. J. Adv. Ceram. (2013), 2, 87–102.
- [60] P. Matysik, Niskosymetryczne fazy z układu Fe-Al identyfikacja struktury i badanie właściwości, Rozprawa doktorska, Wojskowa Akademia Techniczna, (2016)
- [61] Ji. Chi, Y. Li, W. Gou, V. Goruganti, K.D.D. Rathnayaka, J.H. Ross, Magnetism in Fe4Al13 and related FeAl intermetallics, American Physical Society, (2006), 3, 13-17
- [62] C.Y. Ho, Properties of selected ferrous alloying elements, New York : McGraw-Hill, 269, (1981)
- [63] http://steelcast.ru/equilibrium\_diagram (2018.10.10) phase diagrams
- [64] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grtzel, "Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (a-Fe2O3) Photoelectrodes" Chem.Sus.Chem. (2011), 4, 432–449

- [65] A. Yabuki, Y. Nagayamaa, I.W. Fathona, "Porous anodic oxide film with self-healing ability for corrosion protection of aluminium" Electrochimica Acta, Vol. 296, 10, (2019), 662-668
- [66] J. Cebulski, S. Lalik, R. Michalik, Ocena odporności korozyjnej stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl o zawartości aluminium 38–42% at., Ochrona przed Korozją, tom 2, 62-65, (2007)
- [67] K. Kowalski, B. Łosiewicz, A. Budniok, M. Kupka, Effect of alloying on corrosion resistance of B2 FeAl alloy in aqueous solution f sulfuric acid. Materials Chemistry and Physics 126 (1-2) (2011) 3114-318
- [68] T. Nishimura, T. Kodama, Clarification of chemical state for alloying elements in iron rust using a binary-phase potential-pH diagram and physical analyses, Corrosion Science 45 (2003) 1073–1084
- [69] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), pod red. A. D. Mc Naught, A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications (1997).
- [70] M. Tsuchimori, T. Ishimasa, Y. Fukano, Crystal structures of smallAl-rich Fe alloy particles formed by a gas-evaporation technique, Philosophical Magazine PartB, 66:1, 89-108, (1992)
- [71] M. Ellner, Polymorphic phase transformation of Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> causing multiple twinning with decagonal pseudo- symmetry, Acta. Cryst. (1995), B15, 31-36
- [72] A. Michalcová, D. Vojtěch, P. Novák, Selective Aluminium dissolution as a means to observe the microstructure of nanocrystalline intermetallic phases from Al–Fe–Cr–Ti– Ce Rapidly solidified alloy, Micron, Vol. 45, (2013), 55-58
- [73] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627-637
- [74] J. Bystrzycki, Niekonwencjonalne metody kształtowania struktury i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Fe-Al, Rozprawa habilitacyjna, Wojskowa Akademia Techniczna, Belstudio, Warszawa (2004)
- [75] M AlmasiKashi, A Ramazani, The effect of temperature and concentration on the selforganized pore formation in anodic alumina, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 2396–2399
- [76] C.-S. Toh, B.M. Kayes, E.J. Nemanick, N.S. Lewis, Fabrication of Free-Standing Nanoscale Alumina Membranes with Controllable Pore Aspect Ratios, NanoLett. 5 (2004) 767-770
- [77] M. Ghorbani, F. Nasirpouri, A. Irajizad, A. Saedi, On the growth sequence of highly

ordered nanoporous anodic aluminium oxide, Mat. Des. 27 (2006) 983–988

- [78] P. Bocchetta, C. Synseri, A. Bottino, G. Capannelli, G. Chavarotti, S, Piazza, F. di Quarto, Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution, J.Appl. Electrochem. 32 (2002) 977–985
- [79] S. Ono, N. Masuko, Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum, Surf. Coat. Technol. 169 –170 (2003) 139–142
- [80] G. D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J.-P. Celis, Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid, J. Electrochem.l Soc., 149 (2002) D97-D103
- [81] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo, J. Chen L. D. Zhang, X. G. Zhu, Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2951-2953
- [82] G.C. Wood, J.P. O'Sullivan, The anodizing of aluminium in sulphate solutions, Electrochim. Acta 15 (1970) 1865-1876
- [83] R. Zhang, K. Jiang, G. Ding, Surface morphology control on porous anodic alumina in phosphoric acid, Thin Sol. Films 518 (2010) 3797–3800
- [84] V. Alonzo, A. Darchen, E. Le Fur, J.Y Pivan, Electrosynthesis of vanadophosphate by anodic oxidation of vanadium In phosphoric acid solutions, Electrochemistry Communications 4(11), (2002) 877-880
- [85] L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskuła, The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 1729–1737
- [86] G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson, K. Shimizu, (1996) J. Electrochem. Soc., 143, 74-83
- [87] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, (1998) Chem. Mater., 10, 2470–2480.
- [88] G. Beck, R. Bretxler, Regularity of nanopores in anodic alumina formed on oriented aluminiumsignle-crystals, Mat. Chem. Phys. 128 (2011) 383-387
- [89] G.D. Sulka, K.G. Parkoła, Temeprature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid, Electrochim. Acta 52 (2007) 18801888
- [90] G.D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J-P.Celis, Nanostructuring of aluminium and synthesis of porous aluminium membranes by anodizing, Bull. Cercled'Etudes Met. 6 (2002) P1-1 – P1-8

- [91] G. D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J.-P. Celis, Synthesis of Well Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid, J. Electrochem.l Soc., 149 (2002) D97-D103
- [92] F. Debuyck, M. Moors, A.P. van Peteghem, The influence of the anodization temperature and voltage on the porosity of the anodization layer on aluminium, Mat. Chem. Phys. 36 (1993) 146-149
- [93] S. Ono, N. Masuko, Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum, Surf. Coat. Technol. 169 –170 (2003) 139–142
- [94] L. Agureev, S. Savushkina, A. Ashmarin, A. Borisov, A. Apelfeld, K. Anikin, N. Tkachenko, M. Gerasimov, A. Shcherbakov, V. Ignatenko, N. Bogdashkina, Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites, Metals (2018) 8(6):459
- [95] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Stojadinović, B. Grbić, R. Vasilić, Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO coatings formed by plasma electrolytic oxidation, Surface and Coatings Technology, Vol. 276, (2015), 573-579
- [96] G.D. Sulka, K.G. Parkoła, Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid, Thin Sol.Films 515 (2006) 338 345
- [97] T. Masuda , H. Asoh, S. Haraguchi, S. Ono, Fabrication and Characterization of Single Phase α-Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters, Procedia Manufacturing 15 (2018) 1407–1415
- [98] D. Losic, A. Santos, Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Applications; Springer International Publishing AG: Basel, Switzerland, (2015).
- [99] Z. Lockmana, N.R.Z. Abidina, S. Ismaila, K.Y. Cheonga, Z. Hassanb, "Effects of applied voltage on the properties of anodic zirconia thinfilm on (100) silicon", Thin Solid Films, Vol. 522, (2012), 117-124
- [100] D. Wang, X. Liu, Y. Wu, H. Han, Z. Yang, Y. Su, X. Zhang, G. Wu, D. Shen, Evolution process of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating formed on aluminum in an alkaline sodium hexametaphosphate ((NaPO3)6) electrolyte. Journal of Alloys and Compounds, (2019), 798, 129–143.
- [101] K. Wang, B.-H. Koo, C.-G. Lee, Y.-J. Kim, S.-H. Lee, E. Byon, Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (2009),19,866–870.

- [102] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa, (2002)
- [103] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Johanek, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, The Molecular Origins of Selectivity in Methanol Decomposition on Pd Nanoparticles, Catalysis Letters 84 (2002) 209-217
- [104] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, physica status solidi (b), 15 (1966), 2 627–637.
- [105] O. Stenzel, ThePhysicsof Thin Film Optical Spectra, Springer (2005)
- [106] H.R. Liu, A. Raza, A. Aili, J.Y. Lu, A. AlGhaferi, T.J. Zhang, Sunlight-Sensitive Anti-Fouling Nanostructured TiO2 coated Cu Meshes for Ultrafast Oily Water Treatment, Nature Scientific Reports, (2016)
- [107] L. Zaraska, K. Syrek, K. E. Hnida, M. Bobruk, A. Krzysik, T. Łojewskic, M. Jaskułaa G. D. Sulka, Nanoporous tin oxides synthesized via electrochemical anodization in oxalic acid and their photoelectrochemical activity, ElectrochimicaActaVol. 205, 273-280, (2016)
- [108] A. Tumuluri, K L. Naidu, K.C.J. Raju, Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO3 thin films, International Journal of ChemTech Research, Vol.6, No.6, (2014)
- [109] P. Ramana Reddy, K. M. Ajith, N. K. Udayashankar, Optical and mechanical studies on free standing amorphous anodic porous alumina formed in oxalic and sulphuric acid, Applied Physics A, (2018), 124:765
- [110] P. Mallick, B. N. Dash, X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Annealed at Different Temperature, Nanoscience and Nanotechnology (2013), 3(5): 130-134

# Spis rysunków

Rysunek 1. Idealna budowa anodowego tlenku aluminium (na podstawie [8])9
Rysunek 2. Powstawanie nanoporowatego tlenku aluminium podczas procesu anodyzacji
według modelu Randona [10]9
Rysunek 3. Etapy powstawania anodowego tlenku (I – IV) oraz krzywa: a) napięciowa,
b) prądowa [11]10
Rysunek 4. Schemat dwu stopniowej anodyzacji opartej na zjawisku samoorganizacji [15]12
Rysunek 5. Morfologia powłok tlenkowych wytworzonych w procesie dwustopniowej
anodyzacji stopu o osnowie fazy międzymetalicznej FeAl w 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , przy
potencjale: A) 5V,B) 12,5V, C) 20 [16]12
Rysunek 6. Schemat metody anodyzacji wykorzystujący preteksturyzacja podłoża metodą
pośrednią [20]13
Rysunek 7. Mikrografia morfologii tlenku aluminium wytworzonego na preteksturyzowanym
podłożu matrycą Ni: (a) struktura heksagonalna, (b) struktura kwadratowa, (c) oraz (d)
widok z boku [23]14
Rysunek 8. Uproszczony schemat tworzenia matryc tlenkowych w wyniku anodyzacji przy
preteksturyzacji podłoża z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego FIB
[24]
Rysunek 9. Mikrografia morfologii tlenku aluminium wytworzonego na preteksturyzowanym
podłożu z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego FIB: a) widok dna
porów, b) przełom [24]15
Rysunek 10. Mikrografie uzyskanych morfologii w procesie anodyzacji Al, TiAl <sub>3</sub> , TiAl w 1M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> z dodatkiem anionów fluorkowych przy potencjale: 10V, 20V, 40V [26]16
Rysunek 11. Obrazy jasnego pola TEM napylonej powłoki Al-Zr po obróbce cieplnej
oraz anodowaniu: (a) przekrój pokazujący anodowany i nieanodowany obszar z SAED
i (b) druga faza oparta na fazie Al-Zr w regionie anodowanym za pomocą SAED [30]17
Rysunek 12. Morfologia złotych mikrokulek osadzonych na nanowłóknach Renu [33]18
Rysunek 13. Mikrografie morfologii uzyskanych powłok w procesie anodyzacji $Ni_3Al \le 0.3$
M kwasie cytrynowym, w temperaturze 0°C i czasie 12h, przy potencjale: a) 4V, b) 8V
[34]

Rysunek 14. Mikrografie przekroi poprzecznych anodowych powłok tlenkowych: (A) Al -
95% at. Hf, (B) anodowy Hf w 0,1 M elektrolicie pentaboranu amonu w temperaturze
293 K [35]
Rysunek 15. Przykładowa morfologia anodowego tlenku wytworzonego na stopie fazy
intermetalicznej FeAl w pierwszym etapie: A) 10V, B) 15V, C) 20V i w drugim etapie:
D) 10V, E) 15V, C) 20V anodowania [36]20
Rysunek 16. Parametry morfologiczne anodowego tlenku uzyskanego na podłożu z fazy
międzymetalicznej FeAl: (A) średnica porów, (B) odległość między porami, (C) gęstość
porów [37]
Rysunek 17. Układ równowagi Fe-Al [63]24
Rysunek 18. Wykres zależności E(pH) dla układu Fe – Al [68]25
Rysunek 19. Komórka elementarna występująca w strukturze fazy FeAl <sub>3</sub> (Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub> )27
Rysunek 20. Schemat układu do anodyzacji: K – katoda platynowa, A – anoda (anodyzowana
próbka), (1) – zasilacz stałoprądowy, (2) - multimetr, (3) – karta pomiarowa PC, (4) –
obieg cieczy zapewniającej stałą temperaturę procesu, (5) – mieszadło magnetyczne31
Rysunek 21. Schemat wytwarzania nanoporowatej powłoki tlenkowej w procesie anodyzacji
stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl <sub>3</sub> 32
Rysunek 22. Widok ogólny materiału wlewka, z którego pozyskane próbki wykorzystano
jako podłoże do wzrostu anodowego tlenku
Rysunek 23. Mikrostruktura materiału podłożowego
Rysunek 24. Przykładowy obraz EBSD uzyskany w obszarze próbki, w którym będzie
prowadzony proces anodyzacji próbki wraz z legendą orientacji
Rysunek 25. Spektrum mikroanalizy składu chemicznego materiału podłożowego38
Rysunek 26. Analiza linowa składu chemicznego w wybranym obszarze materiału
podłożowego
Rysunek 27. Dyfraktogram podłoża wykorzystanego do wzrostu anodowego tlenku w trzech
obszarach: A) lico, B) środek, C) grań
Rysunek 28. Krzywe gęstości prądu anodyzacji fazy międzymetalicznych FeAl3 dla różnych
elektrolitów43
Rysunek 29. Widok z góry wytworzonych anodowych powłok tlenkowych na fazie
międzymetalicznej FeAl3 w elektrolicie stanowiącym 20%obj. wodny roztwór: (A)
kwasu ortofosforowego, (B) kwasu szczawiowego (C) kwasu siarkowego (VI)44

Rysunek 30. Mikrografie powierzchni poddanej elektrochemicznemu polerowaniu fazy
międzymetalicznej FeAl3 w czasie 60 s i 300 s46
Rysunek 31. Przykładowa morfologia anodowego tlenku otrzymanego przy potencjale 22,5
V: a) obraz mikroskopowy, b) obraz binarny47
Rysunek 32. Morfologia anodowego tlenku wytworzonego w pierwszym etapie anodyzacji
przy potencjale: a) 10 V; b) 12,5 V; c) 15 V; d) 17,5 V; e) 20 V; f) 22,5 V48
Rysunek 33. Wykres zależności średniej średnicy porów od potencjału uzyskanych w efekcie
anodyzacji stopu na osnowie FMM FeAl <sub>3</sub> w temperaturze $0^{\circ}$ C w 20% kwasie siarkowym
(VI)
Rysunek 34. Wykres zależności średniej odległości między porami od potencjału uzyskanych
po pierwszym stopniu anodyzacji stopu na osnowie FMM FeAl <sub>3</sub> w temperaturze $0^{\circ}$ C w
20% kwasie siarkowym (VI)50
Rysunek 35. Krzywe prądowe otrzymane podczas anodyzacji stopu FeAl <sub>3</sub> 52
Rysunek 36. Wykres zależności średniej gęstości prądu w zależności od przyłożonego
potencjału anodyzacji
Rysunek 37. Morfologia anodowego tlenku wytworzona w drugim etapie anodyzacji stopu
$FeAl_{3} przy \ potencjale: \ a) \ 10 \ V; \ b) \ 12,5 \ V; \ c) \ 15 \ V; \ d) \ 17,5 \ V; \ e) \ 20 \ V; \ f) \ 22,5 \ V. \dots 53$
Rysunek 38. Przykładowa morfologia anodowego tlenku otrzymanego w drugim etapie
anodyzacji przy potencjale 22,5 V: a) obraz mikroskopowy, b) obraz binarny54
Rysunek 39. Zestawienie przykładowego obrazu FE-SEM (A), odpowiadającej jej szybkiej
transformacie Fouriera (FFT) (B), oraz średnim radialnym profilu intensywności (C),
otrzymanej w drugim etapie anodyzacji FMM FeAl $_3$ w 20 % kw. siarkowym (VI) w
czasie 60s i 0°C55
Rysunek 40. Wykres zależności średniej średnicy porów od potencjału anodyzacji dla stopu
na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl <sub>3</sub> , FeAl [37] i czystego Al [91] w temperaturze
0°C, w 20% kwasie siarkowym (VI)57
Rysunek 41. Wykres zależności średniej odległości między porami od potencjału anodyzacji
dla stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl [37], FeAl $_3$ a także Al [91] w 20%
kwasie siarkowym (VI)58
Rysunek 42. Zależność gęstości porów od potencjału anodyzacji dla nanostruktur
wytwarzanych na podłożu ze stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl <sub>3.</sub> 60
Rysunek 43. Mikrografie FE-SEM: A) przekroju poprzecznego FMM FeAl3 poddanej dwu
etapowej anodyzacji, B) morfologia przełomu uzyskanej anodowej powłoki tlenkowej. 61

Rysunek 44. Grubość wytworzonej warstwy anodowego tlenku w wyniku dwu stopniowej
anodyzacji stopu na osnowie FeAl <sub>3</sub> 62
Rysunek 45. Zależność grubości otrzymanej powłoki tlenkowej od średniej gęstości prądu
rejestrowanej podczas procesu anodyzacji. Każdy z procesu anodyzacji trwał 60 s63
Rysunek 46. Szybkość wzrostu anodowego tlenku w wyniku dwu stopniowej anodyzacji
stopu na osnowie FeAl <sub>3</sub> 64
Rysunek 47. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 10 V66
Rysunek 48. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 12,5 V67
Rysunek 49. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu $FeAl_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 15 V67
Rysunek 50. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl <sub>3</sub> podczas
anodyzacji przy potencjale 17,5 V68
Rysunek 51. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl <sub>3</sub> podczas
anodyzacji przy potencjale 20 V68
Rysunek 52. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 22,5 V69
Rysunek 53. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 10 V- próbka wygrzana w temp. 900°C69
Rysunek 54. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 12,5 V- próbka wygrzana w temp. 900°C70
Rysunek 55. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 15 V- próbka wygrzana w temp. 900°C70
Rysunek 56. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl $_3$ podczas
anodyzacji przy potencjale 17,5 V- próbka wygrzana w temp. 900°C71
Rysunek 57. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl <sub>3</sub> podczas
anodyzacji przy potencjale 20 V- próbka wygrzana w temp. 900°C71
Rysunek 58. Dyfraktogram otrzymanego anodowego tlenku na podłożu FeAl <sub>3</sub> podczas
anodyzacji przy potencjale 22,5 V- próbka wygrzana w temp. 900°C72
Rysunek 59. Zbiorcze widma poglądowe dla powłok otrzymanych bezpośrednio po procesie
anodyzacji w zakresie potencjałów od 10 V do 22,5 V74

Rysunek 60. Zbiorcze widma poglądowe dla powłok po procesie anodyzacji w zakresie
potencjałów od 10 V do 22,5 V i poddanej obróbce cieplnej
Rysunek 61. Widmo szczegółowe dla stanu Al2p, gdzie składowe widma oznaczone są jako
A i A' itp76
Rysunek 62. Zestawienie stosunku stężenia atomowego żelaza do aluminium w zależności
pod przyłożonego napięcia podczas prowadzenia procesu anodyzacji: (A) wynik
otrzymany bezpośrednio po procesie, (B) po obróbce cieplnej
Rysunek 63. Zestawienie stężenia atomowego żelaza w zależności pod przyłożonego napięcia
podczas prowadzenia procesu anodyzacji: (A) wynik otrzymany bezpośrednio po
procesie, (B) po obróbce cieplnej
Rysunek 64. Widma absorpcji zarejestrowane dla anodowych powłok tlenkowych
wytworzonych na FMM FeAl3 otrzymanych przy potencjale 22,5 V, bezpośrednio po
procesie anodowania jak i po obróbce cieplnej79
Rysunek 65. Graficzny sposób wyznaczania wielkości przerwy wzbronionej na przykładzie
anodowej powłoki tlenkowej otrzymanej przy potencjale 22,5 V, analiza bezpośrednio po
procesie anodowania oraz po zastosowaniu obróbki cieplnej [83]
Rysunek 66. Zestawienie przerwy energetycznej anodowej powłoki tlenkowej wytworzonej
na FMM FeA13 w zależności od przykładanego potencjału80
Rysunek 67. Zestawienie zależności wartości przerwy energetycznej powłoki od potencjału
prowadzenia procesu jej wytwarzania na materiale FeAl [37] i FeAl <sub>3</sub> 81

# Spis Tabel

Tabela 1. Charakterystyka krystalograficzna struktur fazy FeAl <sub>3</sub> (Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub> )	27
Tabela 2. Przegląd stosowanych odczynników chemicznych wraz z ich przeznaczeniem w	
badaniach własnych	30
Tabela 3. Skład chemiczny materiału wlewka dla stopu na bazie fazy międzymetalicznej	
FeAl <sub>3</sub>	37
Tabela 4. Zestawieni porównawcze współczynnika zmienności w odniesieniu do użytego	
elektrolitu	45
Tabela 5. Zestawienie wartości średnic nanoporów oraz odległości między nimi uzyskanyc	ch
w pierwszym etapie anodyzacji podłoża FeAl <sub>3</sub>	49
Tabela 6. Zestawienie wartości gęstości porów uzyskane w pierwszym etapie anodyzacji	
podłoża FeAl3	51
Tabela 7. Zestawienie wartości średnic nanoporów oraz odległości między nimi uzyskanyc	ch
w drugim etapie anodyzacji podłoża FeAl <sub>3</sub>	55
Tabela 10. Zestawienie wartości gęstości porów uzyskane w drugim etapie anodyzacji	
podłoża FeAl3	60
Tabela 11. Zestawienie średniej wartość grubości warstwy tlenkowej	61
Tabela 12. Zestawienie szybkości narastania warstwy tlenkowej	63
Tabela 13. Stężenie atomowe danego pierwiastka na badanej powierzchni powłoki anodow	vej
otrzymanej bezpośrednio po procesie	77
Tabela 14. Stężenie atomowe danego pierwiastka na badanej powierzchni powłoki anodow	vej
otrzymanej po obróbce cieplnej	77
Tabela 15. Zestawienie przerwy energetycznej anodowej powłoki tlenkowej wytworzonej	na
FMM FeAl <sub>3</sub> .	81