

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Kristina M. Mojsilović

PROCES PLAZMENE ELEKTROLITIČKE
OKSIDACIJE (PEO) U USLOVIMA NISKOG I
ULTRA-NISKOG IMPULSNOG
ELEKTRIČNOG OPTEREĆENJA

doktorska disertacija

Beograd, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

Kristina M. Mojsilović

PULSED DIRECT CURRENT PLASMA
ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) AT LOW
AND ULTRA-LOW DUTY CYCLES

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

Mentor doktorske disertacije:

Prof. dr Rastko Vasilić, redovni profesor

Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

Prof. dr Stevan Stojadinović, redovni profesor

Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Nenad Tadić, docent

Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Nenad Radić, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriji za primenjenu fiziku i metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Najdublju zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Rastku Vasiliću, za podršku i poverenje.

Iskreno sam zahvalna i svim kolegama iz laboratorije za podršku i razumevanje tokom izrade disertacije. Posebno sam zahvalna svojim najdražim kolegama Marti Bukumiri i Stevanu Peciću, kao jednim od najlepših delova studiranja na Fizičkom fakultetu.

Duboku zahvalnost dugujem i svim drugim saradnicima na radovima koji čine ili ne čine ovu doktorsku disertaciju. Zahvaljujem se dr Stevanu Stojadinoviću, dr Nenadu Tadiću, dr Nenadu Radiću, dr Jovici Jovoviću, dr Urošu Lačnjevcu i dr Mihailu Želudkeviću.

Hvala i dr Vojčehu Stepniovskom, dr Mariji Serdečnovoj i dr Karstenu Blavertu za značajan doprinos i podstrek u razvoju moje naučne karijere.

Sve ovo ne bi bilo moguće bez moje porodice, pre svega roditelja, koji su bili uz mene kroz sve moje nesigurnosti i sumnje. Hvala mami, tati, tetkama, sestri, bratu i malcima, Sofiji.

Kristina

Proces plazmene elektrolitičke oksidacije (PEO) u uslovima niskog i ultra-niskog impulsnog električnog opterećenja

Sažetak:

Ova doktorska disertacija je usmerena na upotrebu procesa plazmene elektrolitičke oksidacije (PEO) u uslovima niskog i ultra-niskog impulsnog električnog opterećenja.

Na početku rada na disertaciji su ispitani mehanizmi rasta PEO slojeva na 99.00 % čistom Al u nisko koncentrovanom vodenom rastvoru natrijum volframata ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) uz primenu jedinstvenog ultra-niskog impulsnog električnog opterećenja (1.00 % i 3.85 %) sa mili- i mikro-sekundnim trajanjem impulsa. Istraživanje prati formiranje i razvoj mikropražnjenja tokom PEO procesa putem optičke emisije spektroskopije (OES). Analiza spektralnih linija otkriva prisustvo različitih tipova mikropražnjenja. Ispitivanje osobina dobijenih oksidnih slojeva objašnjava njihovu morfologiju i hemijski sastav, ukazujući na to da se sastoje iz Al, O i W, te da su male hrapavosti i poroznosti. Kod dobijenih PEO slojeva je primećena delimična kristalizacija, sa kristalnim fazama kao što su W, WO_3 , W_3O_8 i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pored toga, dodatno je ispitan PEO proces na Al u $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ korišćenjem mikro-sekundnog opsega trajanja impulsa i niskog impulsnog električnog opterećenja od 16.67 %. Pokazuje se da promena trajanja impulsa i pauze između njih ima značajan uticaj na svojstva oksidnih slojeva, uključujući njihovu morfologiju, fazni i hemijski sastav. Viša vrednost impulsnog električnog opterećenja rezultuje povećanim stepenom kristalizacije i značajnim promenama u hrapavosti, poroznosti i debljini nastalih oksidnih slojeva. Dobijene vrednosti fotokatalitičke aktivnosti i intenziteta fotoluminiscencije su u korelaciji sa morfologijom i faznim sastavom oksidnih slojeva.

Drugi aspekt ovog istraživanja bio je fokusiran na PEO slojeve formirane na čistim Ti i Nb metalnim folijama korišćenjem mikro-sekundne impulsne električne pobude u natrijum fosfatnom ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) elektrolitu. Snimanje u realnom vremenu i OES prate proces formiranja i razvoja mikropražnjenja. Karakterizacija oksidnih slojeva naglašava razlike u hrapavosti i faznom sastavu između Ti i Nb supstrata, pri čemu PEO slojevi na Ti prolaze kroz faznu transformaciju, a PEO slojevi na Nb održavaju konzistentne kristalne faze. Fotoluminiscentna i fotokatalitička svojstva variraju u zavisnosti od morfologije i faznog sastava oksidnih slojeva, na šta utiče dužina trajanja pobudnog impulsa.

Na kraju disertacije su prikazana istraživanja posvećena pripremi i svojstvima PEO slojeva na leguri Al, AA2024, u titanijum oksid oksalatnom ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) i natrijum

heksametafosfatnom ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) elektrolitu približno neutralne pH vrednosti, koristeći nisku (10 %) impulsnu električnu pobudu. Istraživana je imobilizacija različitih čestica Zn-Al dvostruko slojevitih hidroksida, koje utiču na morfologiju, fazni i hemijski sastav formiranih oksidnih slojeva. Dodate čestice doprinose jedinstvenim strukturama PEO slojeva, utičući na njihovu fotokatalitičku aktivnost i antikorozivna svojstva.

Ključne reči: plazmena elektrolitička oksidacija, oksidni slojevi, (ultra-)niska impulsna električna opterećenja

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Primenjena fizika

UDK broj: 538.9(043.3)

Pulsed direct current plasma electrolytic oxidation (PEO) at low and ultra-low duty cycles

Abstract:

The doctoral dissertation presented here focuses on the usage of pulsed direct current plasma electrolytic oxidation (PEO) at low and ultra-low duty cycles. The research explores several aspects of PEO processing on different metals.

Firstly, it delves into the growth mechanisms of thin oxide coatings on 99.0 % aluminum substrates in water-based sodium tungstate electrolytes by employing a unique ultra-low duty cycle (1.00 and 3.85 %) PEO with mili- and micro-second range pulsed DC signals. The research investigates the formation process, identifying microdischarges through standard optical emission spectroscopy (OES). Spectral line analysis reveals the presence of distinct microdischarge types. Characterization of the resulting coatings elucidates their morphology and chemical composition, showing compositions of Al, O, and W with low roughness and porosity. The coatings exhibit partial crystallization, revealing phases such as W, WO_3 , W_3O_8 , and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Additionally, the research explores PEO of aluminum in sodium tungstate solution using micro-second range pulsed DC signals and low duty cycle of 16.67 %. Varying pulse duration and duty cycle reveal significant impacts on coating properties, including morphology, phase, and chemical composition. Higher duty cycles result in increased crystallization and significant changes in roughness, porosity, and thickness. Photocatalytic activity and photoluminescence intensity correlate with morphology and composition, showing promising results for specific processing parameters.

Another aspect of the investigation focuses on oxide coatings formed on pure Ti and Ni substrates using micro-second pulsed plasma electrolytic oxidation in a sodium phosphate electrolyte. Real-time imaging and OES monitor the formation process. Characterization of the coatings highlights differences in roughness and phase composition between Ti and Nb substrates, with Ti coatings undergoing phase transformation and Nb coatings maintaining a consistent phase. Photoluminescent and photocatalytic properties vary with morphology and phase composition, influenced by processing time.

Lastly, investigations extend to the preparation and properties of PEO coatings on aluminum AA2024 alloy in a close to pH-neutral titanium oxide oxalate and sodium hexametaphosphate standard electrolytes by using a low (10 %) duty cycle. Immobilization of different Zn-Al layered double hydroxides (LDH) is explored, affecting coating morphology,

phase, and chemical composition. LDH-containing electrolytes yield well-crystallized coatings with enhanced photocatalytic activity and corrosion resistance compared to standard electrolytes.

Key words: pulsed direct-current plasma electrolytic oxidation, oxide coatings, (ultra-)low duty cycles

Scientific field: Physics

Research area: Applied physics

UDC number: 538.9(043.3)

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Plazmena elektrolitička oksidacija (PEO)	4
2.1. Uslovi odvijanja PEO procesa	4
2.2. Mehanizam plazmene elektrolitičke oksidacije	6
2.3. Razvoj mikropražnjenja tokom PEO procesa	9
2.4. Impulsni režim PEO procesa	14
2.5. Osobine oksidnih slojeva dobijenih PEO procesom	17
2.5.1 Morfologija PEO slojeva	17
2.5.2 PEO slojevi u procesima fotokatalize i fotoluminescencije	20
2.5.3 PEO slojevi u zaštiti od korozije	24
2.5.3.1 Faradejski i nefaradejski procesi	24
2.5.3.2 Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) i PEO slojevi	24
2.6 Primena PEO slojeva	28
3. Eksperimentalna postavka i metode karakterizacije dobijenih PEO slojeva	32
3.1 Odvijanje PEO procesa	32
3.1.1 Dobijanje uzoraka i upotrebljeni materijali	32
3.1.2 Praćenje razvoja mikropražnjenja tokom PEO procesa	33
3.2 Karakterizacija dobijenih uzoraka	34
3.2.1 Morfologija, fazni i hemijski sastav PEO slojeva	34
3.2.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne osobine PEO slojeva	36
3.2.3 Anti-korozivne osobine PEO slojeva	37
4. Rezultati dobijeni u PEO procesu pri ultra-niskom impulsnom električnom opterećenju ($D_t < 5\%$)	38
4.1 PEO proces na aluminijumu	38
4.1.1 Milisekundna impulsna pobuda	39
4.1.1.1 OES analiza PEO procesa	40
4.1.1.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	45
4.1.2 Mikrosekundna impulsna pobuda	51

4.1.1.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	55
4.1.2.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike formiranih PEO slojeva	55
4.2 PEO proces na titanijumu	59
4.2.1 Snimanje mikropražnjenja i OES analiza PEO procesa	60
4.2.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	61
4.2.3 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva	65
4.3 PEO proces na niobijumu	67
4.3.1 Snimanje mikropražnjenja i OES analiza PEO procesa	67
4.3.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	69
4.3.3 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva	74
5. Rezultati dobijeni u PEO procesu pri niskom impulsnom električnom opterećenju ($D_t < 20\%$)	76
5.1 PEO proces na aluminijumu	76
5.1.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	77
5.1.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva	82
5.2 PEO proces na aluminijumu u prisustvu čestica dvostruko slojevitih hidroksida – LDH	84
5.2.1 PEO proces u $K_2TiO(C_2O_4)_2$ standardnom elektrolitu	85
5.2.1.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	87
5.2.1.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike formiranih PEO slojeva	93
5.2.1.3 Anti-korozivne osobine formiranih PEO slojeva	96
5.2.2 PEO proces u $Na_6P_6O_{18}$ standardnom elektrolitu	102
5.2.2.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva	103
5.2.2.2 Fotokatalitičke karakteristike formiranih PEO slojeva	111
5.2.2.3 Anti-korozivne osobine formiranih PEO slojeva	113
6. Zaključak	119
7. Literatura	124

1. Uvod

Elektrolitička oksidacija ili anodizacija je poznata tehnika koja u velikoj meri poboljšava svojstva površina lakih metala, odnosno čini ih otpornijim na koroziju i habanje, unapređuje električne i termičke osobine tako što površinu metala prevodi u oksid tog metala. Kako bi se ovo omogućilo, metal se uranja u elektrolit koji sadrži kiseonik, što su najčešće vodeni rastvori sumporne ili hromne kiseline, potom se uspostavlja razlika potencijala između metala koji predstavlja anodu i katode. Oksid metala se formira kada nastupi hemijska reakcija između kiseonika iz elektrolita i metala. Poboljšavajući osobine površina lakih metala (naročito aluminijuma, magnezijuma i titanijuma) anodizacija otvara mnoštvo mogućnosti za njihovu upotrebu u najrazličitijim uslovima. Ipak, anodizacija ima nekoliko mana koje se ne mogu zanemariti. Sami anodizovani slojevi nisu opasni po životnu sredinu niti toksični, međutim, nusprodukti anodizacije mogu i te kako biti (npr. sumporna kiselina, aluminijum-hidroksid); ovde naročito treba istaći šestovalentni hrom, koji može imati poguban uticaj na zdravlje čoveka.

Alternativno, za obradu površine metala može se primeniti plazmena elektrolitička oksidacija (PEO). Iako plazmena elektrolitička oksidacija započinje kao anodizacija, razvoj PEO procesa donosi bitne razlike – dostizanje kritičnog napona koji dovodi do pojave mikropražnjenja po površini metala i lokalno vrlo visoke temperature i pritisci, odnosno pojavljuje se plazma. PEO proces od klasične anodizacije razlikuje i to što je PEO ekološki potpuno bezbedan i brz proces koji daje uzorke sa još boljim osobinama od klasično anodizovanih uzoraka. Veliku ulogu u kontroli PEO procesa igra i vrsta i koncentracija upotrebljenog elektrolita, koji je ovde uglavnom alkalne prirode. Uslovi u kojima se PEO odvija omogućavaju ugradnju komponenti iz elektrolita u sam oksidni sloj koja daje i ogromne mogućnosti za kontrolu sastava i morfologije oksidnih slojeva, a samim tim i za njihovu primenu. Primena PEO procesa je još raznolikija uzevši u obzir činjenicu da se ovaj proces može odvijati u jednosmernom, naizmeničnom i implusnom režimu.

Još krajem 19. veka, na osvit drugе industrijske revolucije, primećeni su prvi svetlosni fenomeni srodni mikropražnjenjima u vodenim elektrolitima tokom elektrolize [1]. Međutim, ovaj fenomen je formalizovan kroz istraživanje Gunterschultze-a i Betz-a (1937) [2] više od polovinu veka kasnije. Praktičnu primenu PEO će čekati do sedamdesetih godina 20. veka, kada su se u bivšem Sovjetskom Savezu ozbiljnije realizovala prva istraživanja u ovoj oblasti [3-5]. Osamdesete godine 20. veka su obeležile ključni period uvođenjem prvobitnog termina MAO (en. Microarc Oxidation), naglašavajući formiranje mikropražnjenja koja ovaj proces jasno

izdvajaju od anodizacije. Usledio je masovniji razvoj MAO/PEO procesa sa njegovom internacionalizacijom i pokušajem industrijalizacije kroz mnogobrojne patente [3,6-10]. Rastuća primena PEO procesa u medicini, vazduhoplovnoj, automobilskoj, odbrambenoj te čak i svemirskoj industriji naglašava njegovu komercijalnu važnost. Ona je potvrđena i postojanjem brojnih kompanija koje se fokusiraju na istraživanje i proizvodnju oksidnih PEO slojeva: Keronite (Velika Britanija), Hirtenberger (Austrija), Meotec (Nemačka), Tekniker (Španija), IBC (SAD) itd.

Aktuelni istraživački naponi su usmereni na optimizaciju parametara i izvora napajanja, otkrivanje osnovnih i specifičnih mehanizama odvijanja procesa i proširenje diapazona materijala koji su odgovarajući za PEO.

U ovoj doktorskoj disertaciji detaljno je proučen mehanizam jednosmerne impulsne pobude tokom PEO procesa pri ultra-niskim i niskim električnim opterećenjima. U dosadašnjoj literaturi povezanoj sa ovim procesom ta tema je slabo zastupljena. U prvom poglavlju disertacije predstavljen je kratak pregled karakteristika PEO procesa, kao i njegovog istorijskog razvoja. Potom su u narednom poglavlju iscrpno opisane teorijske i eksperimentalne osnove ovog procesa, kao i osobine proizvoda ovog procesa odnosno oksidnih slojeva na (lakim) metalima. Kao deo drugog poglavlja posebno je istaknut značaj PEO procesa u oblasti fotokatalize i zaštite od korozije, kao i njegove komercijalne, odnosno industrijske primene. Značajan deo ovog poglavlja posvećen je opisivanju impulsnog električnog režima kod PEO procesa kako to predstavlja „pionirski“ poduhvat u ovoj oblasti za Laboratoriju za primenjenu fiziku i metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Treće poglavlje posvećeno je tehničkim osnovama, odnosno eksperimentalnim postavkama korišćenim u ovoj doktorskoj disertaciji, počev od upotrebljenih izvora napajanja, korišćenih metala i hemikalija, preko raznovrsnih metoda i opreme korišćene za karakterizaciju dobijenih PEO slojeva. Naredna dva poglavlja su posvećena rezultatima dobijenim kroz objavljene radove povezane sa temom ultra-niskih i niskih impulsnih električnih opterećenja. Detaljno su opisani PEO procesi pri mili- i mikro-sekundnim impulsnim pobudama na aluminijumu, titanijumu i niobijumu, kao i na leguri aluminijuma AA2024 sa dodatkom tzv. dvostruko slojevitih hidroksida. U nekim slučajevima ispitivane su i karakteristike samog procesa u vidu spektralne analize i snimanja pojave i razvoja mikropražnjenja u realnom vremenu, dok je u svakom slučaju ispitivana morfologija, hemijski i fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva. Takođe su ispitane fotokatalitičke i fotoluminescentne osobine ispitivanih PEO slojeva, kao i njihova potencijalna primena u zaštiti od korozije upotrebom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Završno poglavlje ove doktorske disertacije sadrži skup donesenih zaključaka o ispitivanim uzorcima kao i o upotrebljivosti i

korisnosti ultra-niskih i niskih impulsnih električnih pobuda/opterećenja. Na samom kraju je dat pregled literature upotrebljene za izradu ove doktorske disertacije.

2. Plazmena elektrolitička oksidacija (PEO)

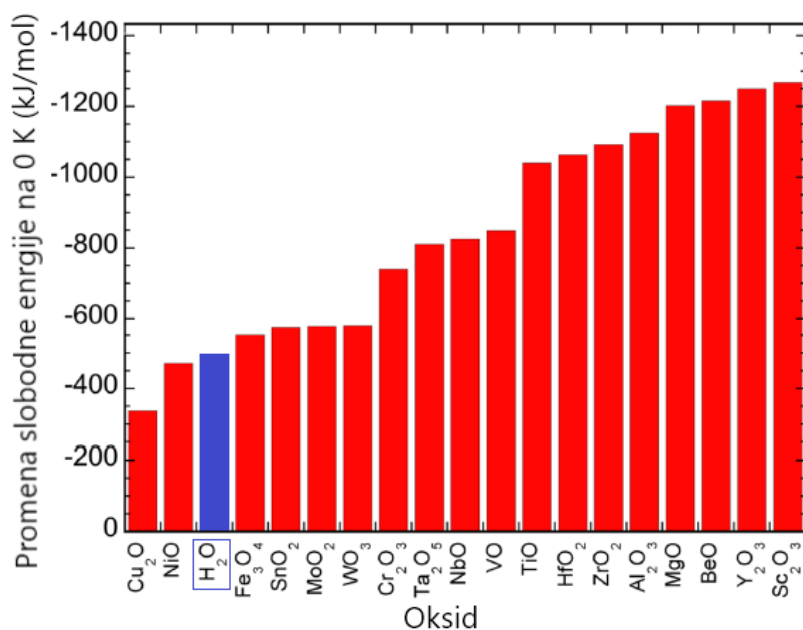
Plazmena elektrolitička oksidacija (PEO) se ističe kao efikasna i ekološki čista tehnologija za stvaranje oksidnih slojeva na lakim metalima poput aluminijuma (Al), magnezijuma (Mg), titanijuma (Ti), kao i na njihovim legurama. Ovi oksidni slojevi manifestuju izuzetne karakteristike u pogledu tvrdoće, otpornosti na habanje i koroziju.

2.1. Uslovi odvijanja PEO procesa

Uslovi u kojima se odvija PEO proces imaju uticaj na morfologiju i hemijski sastav oksidnih slojeva koji se tokom procesa formiraju. Ovi uslovi su slični uslovima konvencionalne anodizacije – metal je uronjen u elektrolit (najčešće na mestu anode) i između njega i katode se primenjuju različiti naponi u cilju dobijanja oksidnih slojeva. Međutim, PEO se odvija na mnogo višim naponima (približno za jedan red veličine) [11] nego anodizacija uz dostizanje tzv. *kritičnog napona* iznad kog se pojavljuju ravnomerno raspoređena mikropražnjenja u blizini površine metala – anode, uz pojavu propratnih zvučnih i svetlosnih efekata i lokalno povišene temperature i pritiska. Vrednost kritičnog napona, kao i osobine dobijenih oksidnih slojeva zavise od vrste metala i od uslova anodizacije (gustina struje, temperatura, koncentracija i vrsta elektrolita) [12].

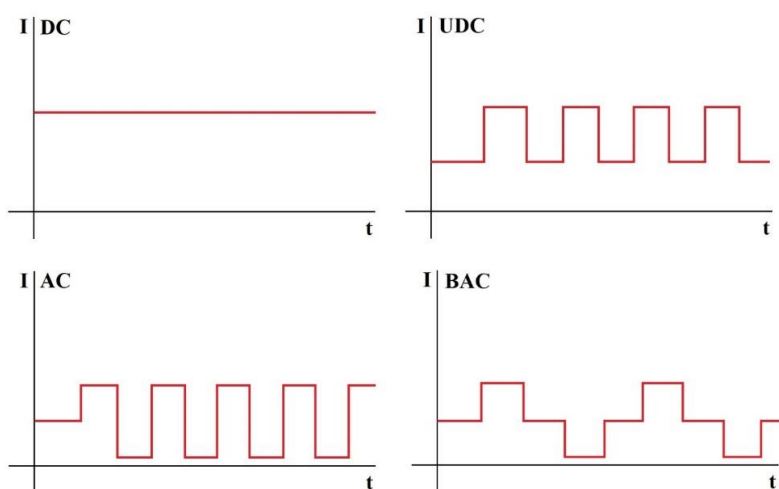
U PEO procesu su, kako je već ranije pomenuto, u upotrebi najčešće Al i Mg, a u velikoj meri i Ti. Osim ovih lakih metala, veliku primenu nalaze i cirkonijum (Zr), niobijum (Nb), tantal (Ta), koji čine grupu tzv. „ventilnih“ metala. Jedan od pristupa za objašnjavanje popularnosti ovih metala može biti termodinamički. Naime, Elinghemov dijagram [13-15] nam daje informaciju o promeni vrednosti slobodne energije (izražene po molu kiseonika) za formiranje oksida metala/supstrata ili vode od vodonika na 0 K (Slika 2.1.1). U zavisnosti od toga da li je oksidacija metala poželjniji proces u odnosu na formiranje vode tokom PEO procesa, može se grubo zaključiti da li je metal pogodan za PEO proces. Analizom dijagrama se može ustanoviti postojanje tri grupe metala; u prvoj grupi sa najvećom promenom slobodne energije, tj. sa najvećom šansom za glatko proticanje PEO procesa su očekivano Al, Mg i Ti, kao i Zr, itrijum (Y), skandijum (Sc). Druga grupa metala, kod kojih je tendencija za oksidaciju porediva sa tendencijom ka formiranju vode, sadrži vanadijum (V), Nb, Ta i hrom (Cr), od kojih su Nb i Ta značajno prisutni u PEO istraživanjima. Poslednju grupu metala, kod kojih je formiranje vode jednako verovatan ili verovatniji proces od formiranja oksida metala tokom PEO čine volfram (W), molibden (Mo), kalaj (Sn), gvožđe (Fe), nikl (Ni) i bakar (Cu). Kako je i napomenuto, vrednosti promene slobodne energije predstavljene u Elinghemovom dijagramu

se odnose na temperaturu 0 K, dok se PEO proces odvija na znatno višim temperaturama, zbog čega se raspodela metala na ovom dijagramu povezuje sa trenutkom formiranja oksida u PEO procesu, tj. kad se plazma hladi i gasi.



Slika 2.1.1 – Elinghemov dijagram promene slobodne energije, odnosno tendencije za formiranje oksida na 0 K [13-15].

Plazmena elektrolitička oksidacija se može odvijati u jednosmernom (DC), impulsnom (unipolarnom-UDC) i naizmeničnom (AC) odnosno bipolarnom režimu (BAC) (Slika 2.1.2) [12]. Takođe, može se odvijati u galvanostatskom režimu, sa konstantnom strujom pobude ili potenciostatskom režimu, sa konstantnim naponom pobude [12].



Slika 2.1.2 – Električni režimi PEO procesa.

Osim električnog režima, značajan uticaj na odvijanje PEO procesa imaju i vrsta i osobine upotrebljenog elektrolita. Naime, uobičajena je praksa da se za PEO proces koriste alkalni elektroliti, pH vrednosti približno 12, kao što su vodeni rastvori: Na_2SiO_3 [16,17], Na_2WO_4 [18,19], Na_3PO_4 [16,20,21], NaAlO_2 [16,22], KOH [16], NaOH [22,23]. Međutim, u zavisnosti od metala koji se tretira, elektroliti neutralnih te čak i kiselih vrednosti pH mogu biti uspešno upotrebljeni [24,25].

Uz pH vrednost, važna osobina elektrolita je i njegova provodljivost. Provodljivost elektrolita utiče na protok struje kroz elektrolit, pad napona kroz nastali oksidni sloj, a može uticati i na samu inicijalizaciju PEO procesa [15]. Uticaj elektrolita se može ogledati i kroz njegovo tzv. „starenje“ (en. aging), gde se osobine nastalih slojeva mogu razlikovati u zavisnosti od toga da li je elektrolit upotrebljen prvi put ili je već korišćen [15,26].

Provodljivost i pH vrednost elektrolita mogu se izmeniti i dodatkom čestica u elektrolit [27-31]. Prisustvo čestica u elektrolitu podcrtava kompleksnost PEO procesa uvođenjem novih mogućih hemijskih reakcija koje mogu da se dogode tokom procesa. Dodate čestice mogu biti ugrađene u sloj *inertno* ili *reaktivno* [27]. Ukoliko je prisutna inertna ugradnja čestica, one zadržavaju svoj oblik i veličinu, ne učestvuju u hemijskim reakcijama, te se mogu jednostavno pratiti kroz oksidni sloj. Kada su čestice ugrađene reaktivno, ili parcijalno reaktivno, one se u sloju pojavljuju u izmenjenom obliku nakon što su tokom PEO procesa verovatno bile otopljene i/ili reagovale sa drugim komponentama elektrolita [27]. Osim toga, bitan faktor u uticaju elektrolita na razvoj PEO procesa može biti i zeta potencijal čestica unetih u elektrolit. Naime, što je viša apsolutna vrednost zeta potencijala, stepen odbijanja među česticama u elektrolitu je veći, te su iste ravnomerno raspoređene i manja je verovatnoća da će doći do njihove aglomeracije [28]. Takođe, kako se tokom PEO procesa uzorak ponaša kao anoda (što ne mora biti slučaj u katodnom/naizmeničnom/bipolarnom režimu), negativna vrednost zeta potencijala ukazuje da će čestice biti privučene ka uzorku i eventualno biti uspešnije inkorporirane u oksidni PEO sloj.

2.2. Mehanizam plazmene elektrolitičke oksidacije

Klasična anodizacija se odvija u nekoliko koraka: pred-tretman, anodizacija i post-tretman uzorka [32]. Ukratko rečeno, pred-tretman podrazumeva odgrevanje aluminijuma u atmosferi bez kiseonika i odmašćivanje uzorka u acetonu ili etanolu. S druge strane, PEO proces ne zahteva gotovo nikakav pred-tretman.

Međutim, jedna od ključnih razlika između anodizacije i PEO procesa leži u mehanizmu stvaranja oksidnog sloja. Za razliku od anodizacije, PEO se ne oslanja na elektrohemijski proces

oksidacije. Umesto toga, atomi ili joni metala i kiseonika se kombinuju unutar plazme formirane kroz mikropražnjenja, koja se zatim hladi i gasi [15]. Ovaj jedinstveni mehanizam omogućava formiranje debljih oksidnih slojeva koji imaju kristalne osobine. Kako se kroz svako mikropražnjenje izrači velika količina toplote, te podstiče proces kristalizacije, nastali slojevi su često veće tvrdoće i otpornosti na habanje, dok su oksidni slojevi nastali anodizacijom najčešće amorfni [15].

Iako ne postoji potpuno tačan niti definitivan model odvijanja PEO procesa, tipično se u objašnjavanju koristi opis Yerokhin-a i saradnika [12] koji podrazumeva da, kada je uzorak anoda, u prvim trenucima PEO napon raste linearno i srazmerno debljini nastalog oksidnog sloja, baš kao kod anodizacije, sve dok se ne dostigne vrednost kritičnog napona. Kritični napon se može opisati kroz preformulaciju Gunterschultze-ove jednačine [2,12]:

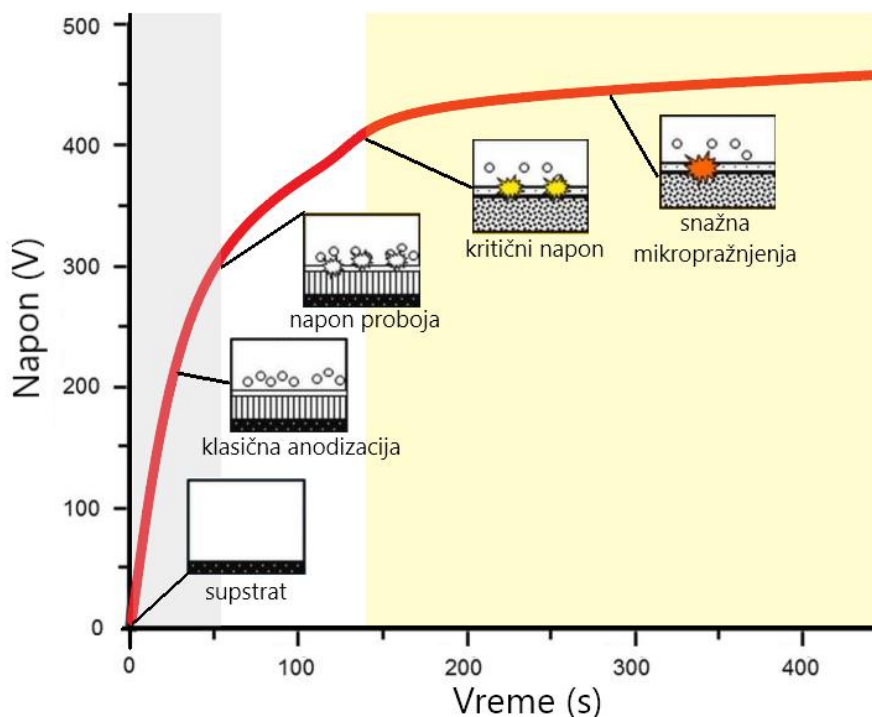
$$U = \frac{E}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{z}{a\eta C^b}\right) \quad (2.2.1)$$

gde E predstavlja jačinu električnog polja, α jonizacioni koeficijent, a i b konstante, a C koncentraciju elektrolita. Pod pretpostavkom da prilikom razvoja PEO procesa dolazi do elektronske lavine, jačina električnog polja se može opisati jednačinom [12]:

$$E = bP \cdot \ln\left(\frac{\alpha}{aP}\right) \quad (2.2.2)$$

gde a i b ponovo predstavljaju konstante, a P pritisak gasa. Jačine električnog polja dostižu vrlo visoke vrednosti tokom PEO procesa od čak 10^6 do 10^8 V/m [12].

Vrednost kritičnog napona obično se kreće od nekoliko desetina volti do nekoliko stotina volti [12], a kao što je već pomenuto, postizanje kritičnog napona je praćeno dielektričnim probojem i pojavom varničnih pražnjenja – mikropražnjenja na površini uzorka. Nakon dostizanja kritičnog napona, napon tipično ostaje gotovo konstantne vrednosti sve do kraja PEO procesa (Slika 2.2.1). PEO proces je celim tokom praćen i intenzivnim izdvajanjem gasa. Rast oksidnog sloja se odvija na granicama metal–oksid i oksid–elektrolit, a u zavisnosti od hemijske aktivnosti elektrolita u odnosu na metal može doći i do rastvaranja metala u elektrolitu [12].



Slika 2.2.1 – Šematski prikaz razvoja PEO procesa u DC režimima; adaptirano iz [33,34].

Na osnovu opisanog mehanizma, hemijske reakcije se u toku PEO procesa vrše u dva koraka:

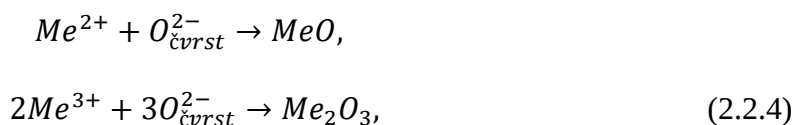
1. Pojava sudarne ili termalne jonizacije i disocijacije hemijskih vrsta prisutnih u elektrolitu: ovaj proces je, zahvaljujući snažnom egzotermnom efektu, brz i plazma u kanalima za pražnjenje dostiže vrlo visoke temperature za vrlo kratko vreme (reda 10^{-6} s). Jako električno polje prisutno u kanalima razdvaja naelektrisanja i pozitivni joni odlaze u elektrolit, a negativni joni učestvuju u hemijskim procesima na površini uzorka, odnosno anode [35].
2. Temperatura u kanalima za pražnjenje naglo pada (brzina hlađenja se kreće oko 10^8 K/s) usled čega na površini filma ostaju zarobljene metastabilne faze, prezasićeni čvrsti rastvori i druge neravnotežne faze [35].

Kao što je rečeno, oksidni sloj raste na granicama metal – oksid i oksid – elektrolit, tako što slojevi rastu usled migracije jona prisutnih u elektrolitu i jona sa anode. Osim toga, hidrodinamički uslovi pogoduju transportu elektroneutralnih vrsta ka uzorku gde usled lokalno visokih temperatura i pritisaka dolazi do njihove ugradnje u sloj [12].

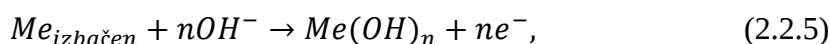
Na granici metal–oksid odvijaju se hemijske reakcije [35]:



gde je $n = 2,3,4$ ili 5, npr:

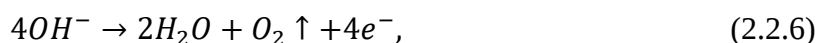


Može doći i do direktnog izbacivanja metala u elektrolit kroz kanale za mikropražnjenja u toku dielektričnog proboja [35]:

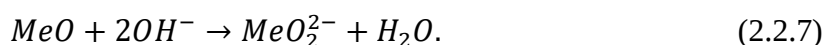


gde je $n = 2,3,4$ ili 5.

Na granici oksid–elektrolit dolazi do izdvajanja kiseonika [35]:

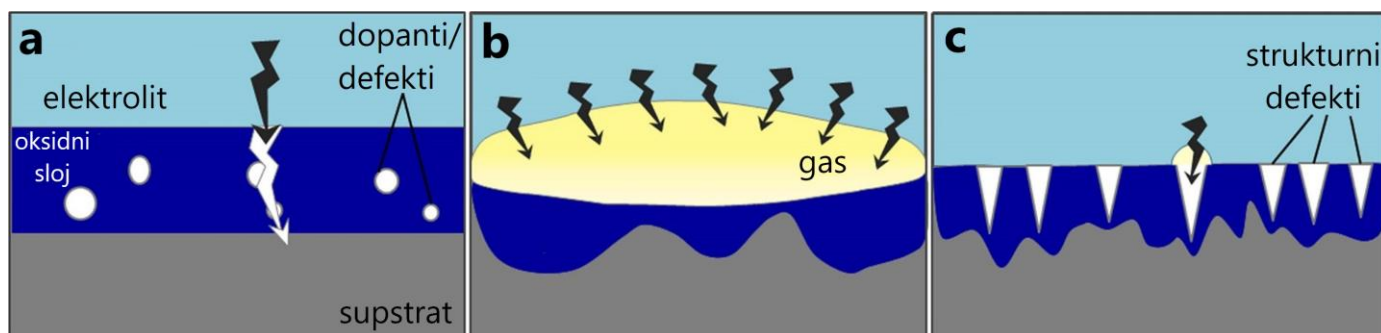


i hemijskog rastvaranja metalnih oksida izazvanog nestabilnošću oksidnih slojeva [35]:



2.3. Razvoj mikropražnjenja tokom PEO procesa

Kod modela razvoja mikropražnjenja još uvek ne postoji konačan odgovor, te se svaki do sad opisani model uzima sa određenom rezervom. Tri najčešća pristupa objašnjavanju razvoja mikropražnjenja tokom PEO procesa podrazumevaju: dielektrični model (Slika 2.3.1a), model inspirisan galvanoluminescencijom tokom elektrolize (Slika 2.3.1b) i model koji pretpostavlja da se mikropražnjenja odvijaju u porama nastajućeg oksidnog sloja (Slika 2.3.1c).



Slika 2.3.1 – a) Dielektrični model; b) model podstaknut otkrićem galvanoluminescencije tokom elektrolize; c) model koji pretpostavlja da se mikropražnjenja odvijaju u porama; adaptirano iz [33,36].

Dielektrični model je jedan od prvih modela korišćenih za objašnjavanje PEO procesa, i prema ovom modelu se pretpostavlja da je pojava mikropražnjenja posledica elektronske lavine, te dielektričnog proboja [37-40]. Međutim, važenje ovog modela bi podrazumevalo da napon raste konstantno tokom PEO procesa (usled rasta debljine oksidnog sloja) kako bi se mikropražnjenja održala, što nakon dostizanja kritičnog napona nije slučaj tj. napon tada značajno sporije raste [36].

Nasuprot ovom modelu, Yerokhin i saradnici predlažu model [12,36] inspirisan objašnjenjem svetlosne emisije primećene tokom elektrolize. Oni pretpostavljaju da je elektronska emisija sa granice oksid – elektrolit u gasnu fazu uzrok pojave mikropražnjenja. S druge strane, slobodni elektroni se mogu pojaviti na granici oksid – elektrolit u jakom električnom polju bez obzira da li postoji gasna faza u blizini; tada, slobodni elektroni odmah stupaju u reakciju sa vodenim molekulima, formirajući gasne produkte (H_2 i O_2) i stvarajući uslove za pojavu i održavanje mikropražnjenja [35,36].

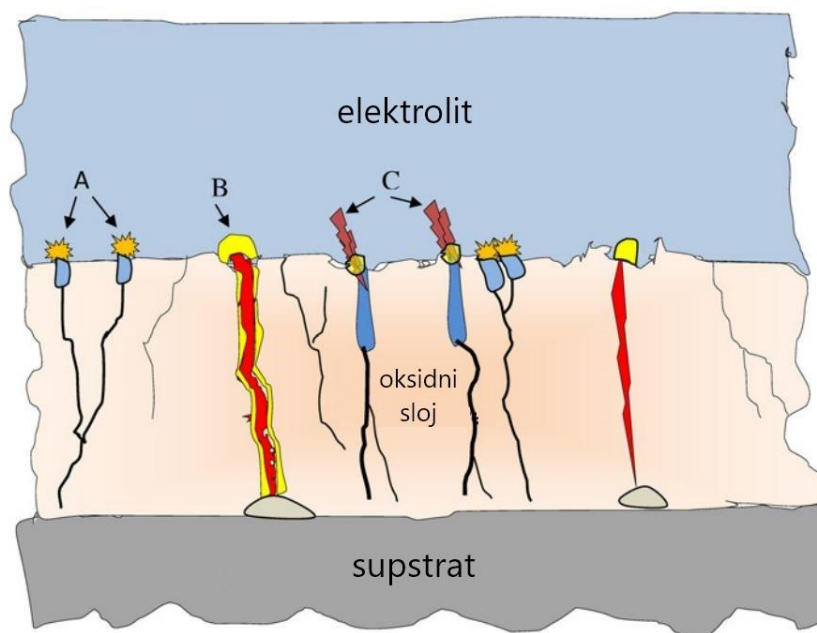
Još jedan model PEO procesa predstavili su Hussein i saradnici [41] prema kojem se razlikuju tri tipa pražnjenja u zavisnosti od njihovog mesta nastanka (Slika 2.3.2):

tip A: pražnjenje na granici oksid – elektrolit;

tip B: pražnjenje na granici metal – oksid;

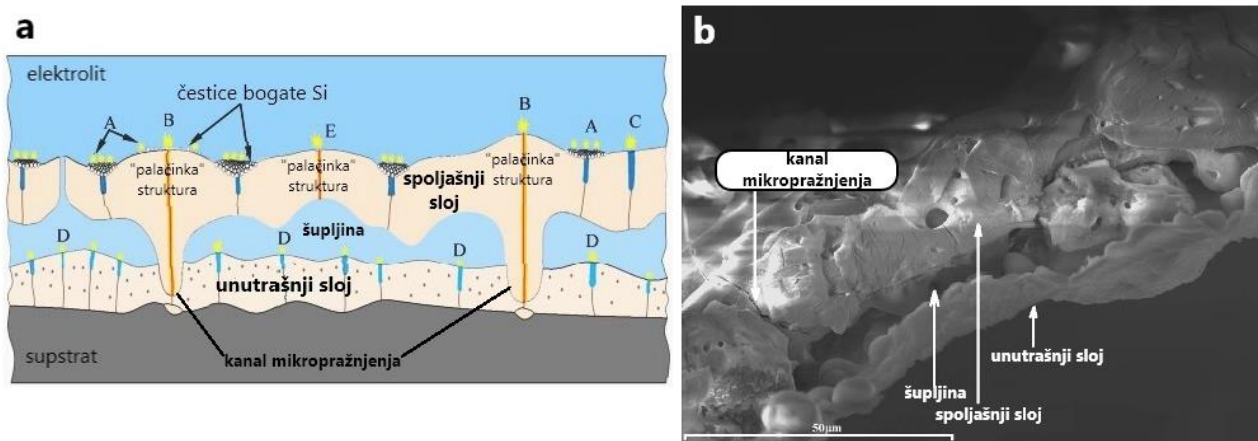
tip C: pražnjenje u kanalu mikropražnjenja nastalom tokom PEO procesa.

U zavisnosti od mesta nastanka i razvoja mikropražnjenja menja se morfologija i mikrostruktura poprečnih preseka dobijenih oksidnih slojeva. Pražnjenja tipa A ostavljaju površinu oksidnog sloja obogaćenu mikroporama, pražnjenja tipa B stvaraju kanale u oksidnom sloju, dok su pražnjenja tipa C vezana za defekte u oksidnom sloju. Ovaj model pretpostavlja da su sva mikropražnjenja gasna mikropražnjenja i da su inicijalizovana dielektričnim probojem tzv. barijernog sloja, odnosno oksidnog sloja koji nastaje na supstratu pre dostizanja kritičnog napona. O sastavnim delovima (poprečnog preseka) PEO sloja će biti nešto više reči u nastavku ovog poglavlja.



Slika 2.3.2 – Model razvoja mikropražnjenja prema mestu nastanka: pražnjenje na granici oksid elektrolit (A), pražnjenje na granici metal oksid (B), pražnjenje u kanalu u oksidnom sloju (C); adaptirano prema [41].

Ovaj model su kasnije proširili Cheng i saradnici [42], opisujući dodatne vidove mikropražnjenja: D – mikropražnjenje u unutrašnjem delu oksidnog sloja, koje dovodi do njegovog odvajanja, i E – mikropražnjenje koje dovodi do formiranja pora ispod i kroz „palačinka” (en. „pancake” structures) strukture ali samo u spoljašnjem delu sloja (Slika 2.3.3a). Takođe, Kasalica i saradnici [43] primećuju slične strukture u svojim PEO slojevima nastalim višesatnim PEO tretmanom Al (Slika 2.3.3b).

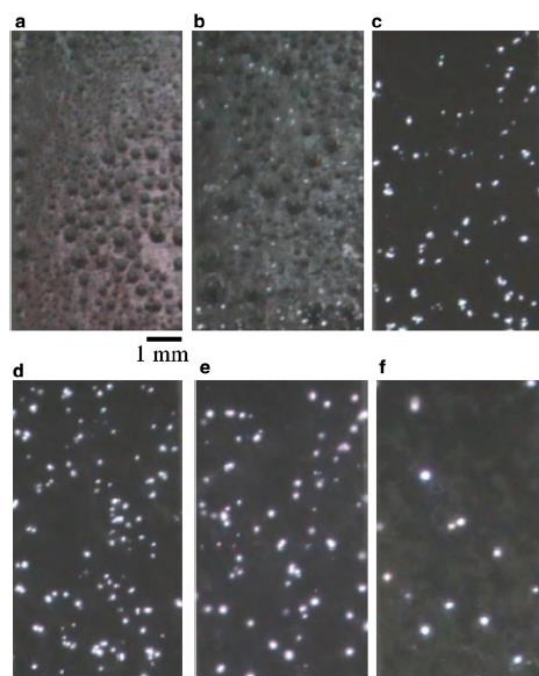


Slika 2.3.3 – a) Šematski prikaz modela razvoja mikropražnjenja tokom PEO procesa; b) mikrograf oksidnog sloja na Al; adaptirano prema [42,43].

Za spomenute modele razvoja mikropražnjenja je zajedničko da su rezultati dobijeni u sadejstvu nekoliko eksperimentalnih metoda, od kojih je dominantna optička emisijska spektroskopija (OES). U ovom slučaju, najviši intenzitet zračenja odgovara B tipu pražnjenja,

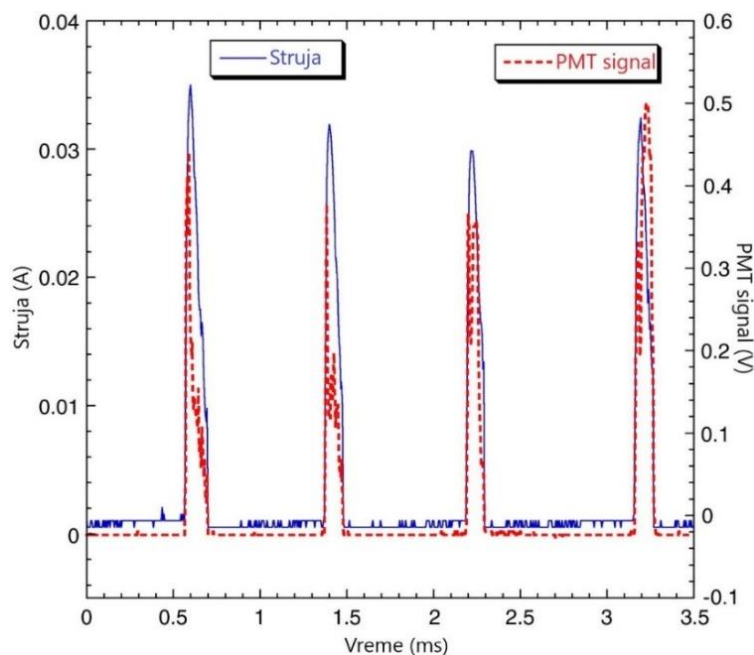
dok srednje i niže vrednosti odgovaraju C i A tipovima pražnjenja, respektivno. Treba naglasiti da se mikropražnjenja pojavljuju prostorno – vremenski nehomogeno tokom PEO procesa i da su za standardni spektrometersko – detektorski sistem niskog intenziteta, te su registrovani intenziteti zapravo dugo vremenski integrisani. Osim jednostavne vizuelne inspekcije optičkih spektara, odnosno analize intenziteta, važni zaključci se mogu doneti i na osnovu elektronskih gustina N_e koje se iz njih mogu izvesti. Slično, najvišim vrednostima odgovara B tip pražnjenja, dok srednje i niže vrednosti odgovaraju slabijim tipovima pražnjenja, odnosno C i A. Najčešća primena OES za PEO se odnosi na određivanje elektronske temperature plazme T_e tokom procesa na osnovu odnosa intenziteta spektralnih linija iste atomske ili jonske vrste, pod pretpostavkom lokalne termodinamičke ravnoteže i Boltzmann-ove raspodele [41,44]. Spomenuto istraživanje Hussein-a i saradnika [41] navodi temperature od (4500 ± 450) K do (10000 ± 1000) K i elektronske gustine između $(1.50 \pm 0.23) \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ do $(2.40 \pm 0.36) \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ međutim, i u slučaju T_e i N_e , prijavljivani rezultati variraju među istraživačkim grupama [45-47].

Razvoj mikropražnjenja je moguće pratiti snimanjem pojedinačnih događaja brzim kamerama u realnom vremenu. Snimanjem u realnom vremenu se može proceniti vreme života pojedinačnih mikropražnjenja, veličina poprečnih preseka mikropražnjenja, njihova raspodela i gustina (Slika 2.3.4) [35,48].



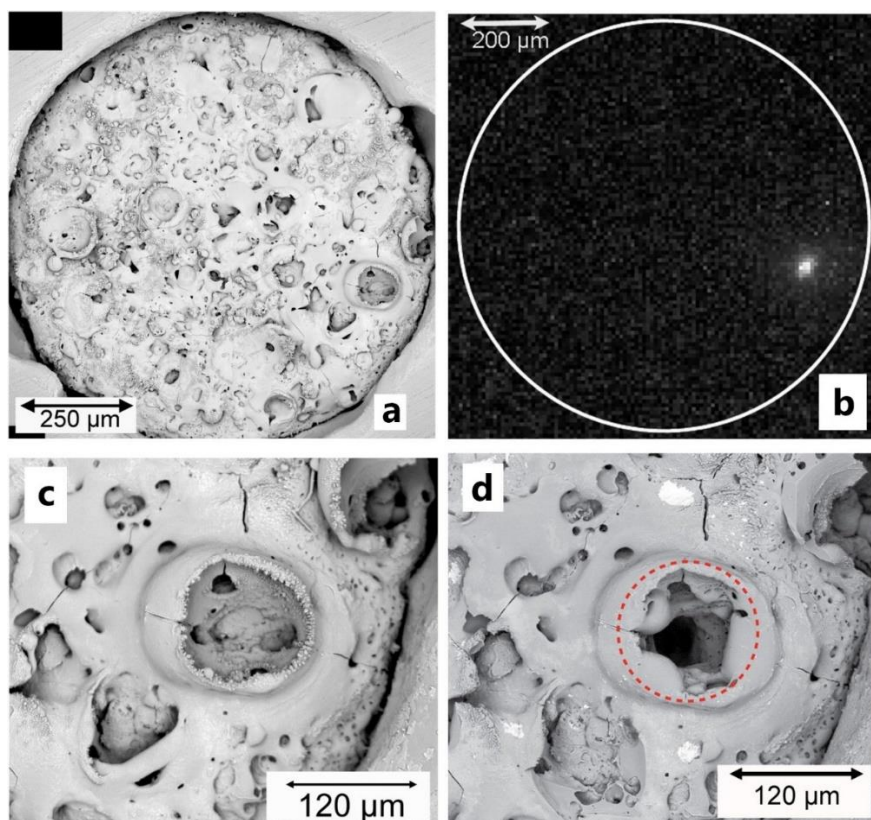
Slika 2.3.4 – Pojava mikropražnjenja u različitim etapama PEO tretmana Ta: (a) 10 s, (b) 20 s, (c) 1 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 45 min [48].

Takođe, snimanjem mikropražnjenja u realnom vremenu se može ispratiti i ponašanje struje praćenjem jednog (ili vrlo malog broja) mikropražnjenja. Naime, u radovima Dunleavy-a i saradnika [47] je opisano snimanje struje mikropražnjenja tokom PEO procesa na Al u DC režimu, čime je utvrđeno da se maksimumi vrednosti struje tokom PEO procesa poklapaju sa trenucima pojavljivanja mikropražnjenja, odnosno maksimumima svetlosne emisije (Slika 2.3.5).



Slika 2.3.5 – Strujni impulsi se poklapaju sa svetlosnim impulsima snimljenim senzorom sa fotomultiplikatorom (PMT), odnosno pojavom mikropražnjenja; adaptirano iz [47].

Treba uzeti u obzir da u ovom istraživanju mogu postojati nesigurnosti u tome na kolikoj površini je snimljeno mikropražnjenje, s obzirom na to da se ona često ne pojavljuju kao samostalna već u grupama, tzv. *kaskadama*. Kaskade mikropražnjenja mogu sadržavati stotine, pa čak i hiljade pojedinačnih mikropražnjenja [15] i tipično se pojavljuju na ne tako neodređenim pozicijama na površini uzorka koji se tretira. Naime, pozicije na kojima se mikropražnjenja očekuju su mesta u uzorku sa određenim defektima, tamo gde je električni otpor najmanji. Snimanjem PEO procesa na Al (u bipolarnom režimu), primećena je kaskada mikropražnjenja, koja se upravo poklapala sa pozicijom defekta u uzorku (Slika 2.3.6b i c), te je i taj njegov deo pretrpeo najveće promene tokom PEO procesa [49]. Još jedna potvrda da se kaskada pozicionira upravo na takvim mestima je da se na istom mestu pojavila nakon prekida procesa, zamene elektrolita i nastavka procesa. Kaskada mikropražnjenja prestaje da postoji kada debljina sloja naraste dovoljno da je njegov električni otpor veći od otpora alternativne pozicije u blizini [49].



Slika 2.3.6 – a) SEM mikrograf površine Al pre PEO tretmana; b) snimak mikropražnjenja (superpozicija ~ 200000 video snimaka procesa); c) uvećana slika a) sa fokusom na poziciju na kojoj se očekuje pojava kaskade; d) pozicija sa slike c) nakon PEO procesa [49].

Zajedničko za sve modele razvoja mikropražnjenja je da sa razvojem PEO procesa pada broj registrovanih mikropražnjenja, ali njihova veličina tj. pojedinačna površina raste. Prema istraživanju Yerokhin-a i saradnika [50], na samom početku procesa mala mikropražnjenja čine 96 % svih mikropražnjenja, ali se njihov broj smanjuje kako proces napreduje i u poslednjoj etapi procesa čine od 67 % do 77 % svih mikropražnjenja.

Trajanje mikropražnjenja varira u zavisnosti od vrste supstrata, elektrolita i električnog režima, no vrednosti zabeležene za Al iznose od 10 µs do 100 µs [51], za Mg od 0.5 ms do 1.1 ms [52], i za Ti 100 ms do 800 ms [53].

2.4. Impulsni režim PEO procesa

Mikrostruktura oksidnih slojeva nastalih primenom PEO tehnologije je posledica zajedničkog delovanja tipa i koncentracije elektrolita, sastava i mikrostrukture supstrata kao i električnih parametara PEO procesa. Ako govorimo o električnim parametrima, govorimo o

odvijanju PEO procesa u jednosmernom, naizmeničnom ili impulsnom režimu, čime se kontroliše napon, struja ili snaga primenjena na uzorak koji se tretira.

Upotreba impulsnog režima omogućava kontrolu trajanja mikropražnjenja, čime se može umanjiti potrošnja energije prilikom PEO procesa, a uvećati kontrola nad mikrostrukturom oksidnih slojeva. Henrion u svom radu [54] opisuje proces sa smanjenjem potrošnje energije za čak 35% odlažući pojavu mikropražnjenja, a što je jedino moguće u impulsnom režimu (bilo jednosmernom ili naizmeničnom tj. bipolarnom).

Na trajanje mikropražnjenja se može uticati promenom dužine trajanja impulsa, frekvencije ili gustine primenjene struje. Jiang i Wang [55] su u svom istraživanju PEO procesa na Al i Ti legurama uočili da impulsni režim dovodi do poboljšane homogenosti oksidnog sloja i do smanjenja debljine njegovog poroznog dela, što dovodi do veće tvrdoće u odnosu na jednosmerni režim. Ovakva poboljšanja su omogućena jer se u toku PEO procesa formiraju mnogo kraća i slabija mikropražnjenja, ali sa višom frekvencijom pojavljivanja.

Bertuccioli [56] je sa saradnicima uporedila uticaj impulsnog i običnog jednosmernog režima u PEO procesu na Al-Ti leguri. Utvrdila je da se u impulsnom režimu dobijaju slojevi veće gustine i manje debljine, što je verovatno posledica uticaja diskontinuitetnog tretiranja koje ovaj režim obezbeđuje smanjujući brzinu rasta oksidnog sloja.

Bolje osobine u pogledu kompaktnosti i tvrdoće kod PEO slojeva nastalih u impulsnom režimu ističe i Jaspard-Mécuson [57] i to kao posledicu manje poroznosti ovako dobijenih slojeva. Dakle, površina ovakvih PEO slojeva sadrži manje pora, koje su i manjih dijametara, te je penetracija elektrolita ka supstratu maksimalno usporena, što dovodi do veće otpornosti na koroziju kod ovih oksidnih slojeva.

Na osnovu svih do sada navedenih osobina PEO slojeva, može se zaključiti da se u kontinualnom jednosmernom režimu dobijaju porozniji slojevi od onih nastalih u impulsnom jednosmernom i/ili naizmeničnom režimu i da kao takvi imaju razvijeniju specifičnu površinu. Ovakvi PEO slojevi, zbog veće specifične površine mogu biti pogodni za optičke primene, dok su PEO slojevi nastali u impulsnom jednosmernom i/ili naizmeničnom režimu, zbog veće homogenosti i kompaktnosti, pogodniji u primeni za zaštitu od korozije.

Međutim, bitno je naglasiti da se u razmatranju PEO procesa dosta zaključaka donosi empirijski, te ne postoje pravila po kojima se upotrebom određenog električnog režima mogu garantovati osobine nastalih slojeva. Navedeno predstavlja manu, ali ujedno i jedinstvenu prednost PEO procesa ostavljajući mogućnost za nastanak multifunkcionalnih slojeva koji mogu biti korisni u različitim primenama istovremeno. Ovakvi slojevi se mogu upotrebiti i u

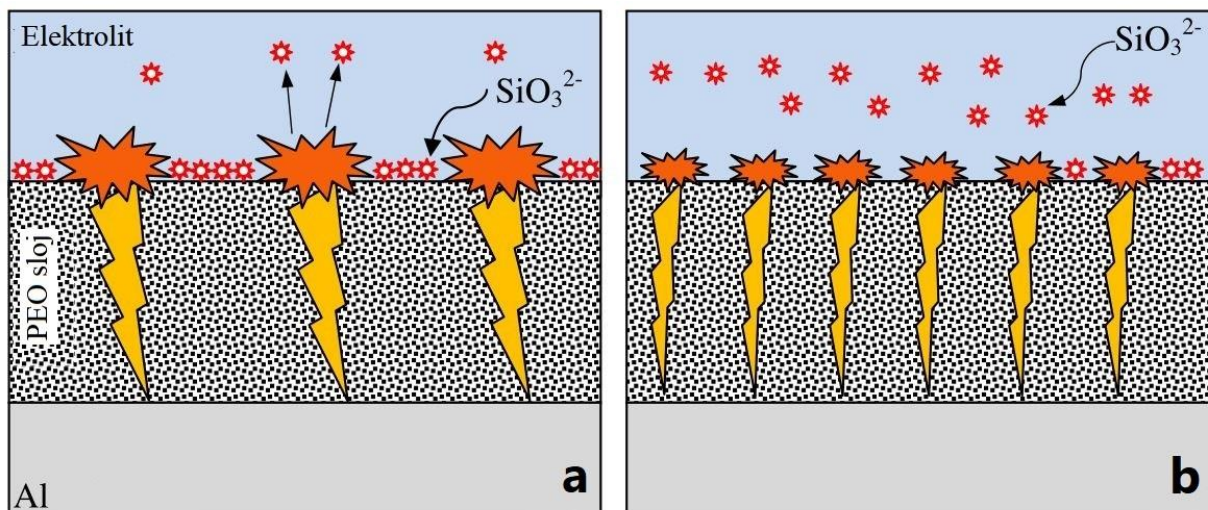
gotovo suprotne svrhe, poput fotokatalitičkih primena gde je što veća aktivna površina poželjna, i u zaštiti od korozije gde se upravo to treba izbeći.

Važna karakteristika impulsnog električnog opterećenja je (en. duty cycle) odnos trajanja električnih impulsa t_{on} i pauze između njih t_{off} , D_t :

$$D_t = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (2.4.1)$$

a čijim se podešavanjem može uticati na osobine dobijenih oksidnih slojeva [58]. Kako u literaturi ne postoji mnogo istraživanja pri niskim (<20%) i ultra-niskim vrednostima (<5%) D_t , jedna od ideja ove doktorske disertacije, je upravo testiranje izvora koji mogu da omogućće ovakve uslove izvođenja PEO i karakterizacija tako dobijenih oksidnih slojeva. Takođe, važno je utvrditi postoje li prednosti u upotrebi ovakvih režima naspram onih sa višim vrednostima D_t .

Dehnavi i saradnici [58] opisali su PEO proces na aluminijumskoj leguri 6061 u alkalnom elektrolitu koji sadrži Na_2SiO_3 i KOH , pri visokim vrednostima D_t od 80 % i 50 % i niskim vrednostima D_t od 10 % i 20 % pri različitim frekvencijama. Zaključili su da se pri visokim vrednostima D_t više Si iz elektrolita ugradi u samu površinu oksidnog sloja, dok se pri niskim vrednostima D_t , Si raspoređuje ravnomerno kroz nastali oksidni sloj. Homogeniju raspodelu Si pri niskim D_t objašnjavaju činjenicom da je prostorna gustina mikropražnjenja veća pri niskim D_t , i ona su ravnomerno raspoređena po čitavoj površini uzorka koji se tretira. Tokom PEO procesa se površina mikropražnjenja uvećava, dok se njihov broj smanjuje, kako je ranije opisano. Međutim, ovaj fenomen nije prisutan pri primeni niskih D_t , što upravo omoguććava formiranje mikropražnjenja manjih površina, koja su ravnomerno raspoređena tokom čitavog trajanja PEO procesa (Slika 2.4.1). Ovakva pojava dovodi do većeg električnog polja u formiranom oksidnom sloju, što omoguććava da SiO_3^{2-} joni njime budu jače privučeni i ugrađuju se kroz čitavu zapreminu oksidnog sloja.



Slika 2.4.1 – a) Raspodela mikropražnjenja pri visokim vrednostima D_t ; b) raspodela mikropražnjenja pri niskim vrednostima D_t ; adaptirano iz reference [58].

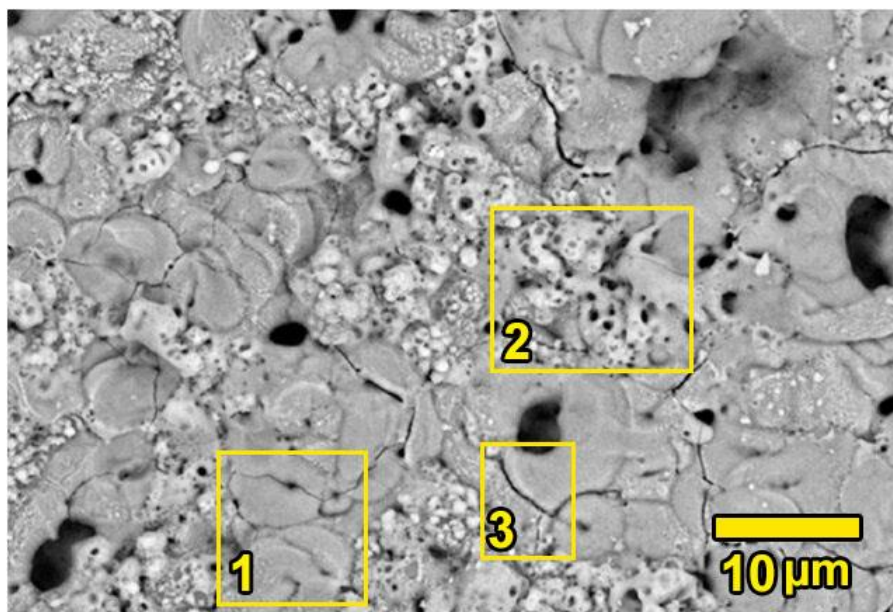
Činjenica da niže vrednosti D_t omogućavaju nastanak oksidnih slojeva koji sadrže elemente elektrolita potvrđuje mogućnost formiranja multifunkcionalnih oksidnih slojeva tokom PEO procesa.

O impulsnom režimu govori i Yerokhin [12], koji ističe bolju kontrolabilnost toplotnih uslova u toku PEO procesa, a samim tim i strukture i kompozicije oksidnog sloja. Osim toga, ističe i kako je trajanje pauze između impulsa kraće od 1 ms, uzevši u obzir brzinu hlađenja oksidnog sloja od 10^7 K/s, dovoljno da se sloj ohladi i vrati u ravnotežu između impulsa [36]. Navedeno otvara mogućnosti za ispitivanje ultra-niskih i niskih impulsnih električnih opterećenja, što je u ovoj doktorskoj disertaciji detaljno učinjeno.

2.5. Osobine oksidnih slojeva dobijenih PEO procesom

2.5.1 Morfologija PEO slojeva

PEO tretman ostavlja površinu tretiranog uzorka prekrivenu velikim brojem pora i (mikro)pukotina koje nastaju kao posledica pojave mikropražnjenja (Slika 2.5.1.1).



Slika 2.5.1.1 – Tipičan izgled površine PEO sloja: 1- „palačinka“ struktura, 2-mikropore, 3-mikropukotine; adaptirano iz [59].

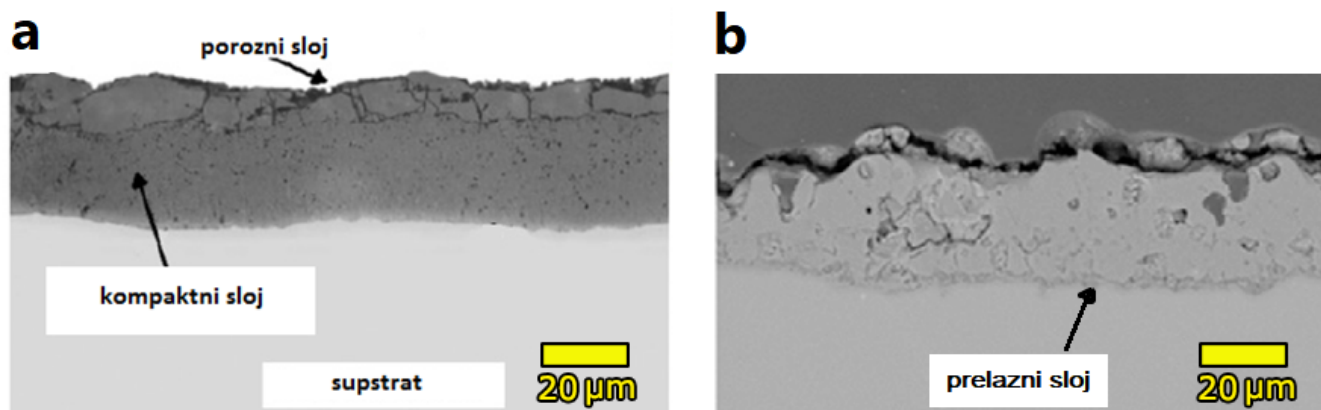
Kao što je prethodno diskutovano, do pojave mikropražnjenja dolazi na mestima u oksidnom sloju gde postoje defekti, jer je tu električni otpor najmanji. Kako debljina sloja raste broj takvih mesta se smanjuje, a samim tim smanjuje se i broj mikropražnjenja i pora koje ona ostavljaju za sobom, te se i gustina pora smanjuje [12,15,33]. Dijametri pora se mogu kretati od nekoliko stotina nm do nekoliko μm i uglavnom su povezani sa vremenom trajanja tretmana, sa kojim se i linearno uvećavaju [60]. Curran i Clyne [61] su predložili vezu između formiranja pora i evolucije gasa u uslovima visokog pritiska i visoke temperature tokom PEO procesa. Ovi uslovi omogućavaju rastvaranje određene koncentracije kiseonika u rastopljenom Al u blizini lokalizovanih mikropražnjenja. Po dostizanju odgovarajućeg pritiska i temperature za odlazak kiseonika iz nastajućeg sloja, rastopljeni Al brzo očvršćava, što rezultira međusobno povezanom strukturom pora na površini sloja, pri čemu većina pora može biti između 5 nm i 1 μm u dijimetru. Takođe, Cheng i saradnici [42] su primetili velike nepravilne pore, u proseku dijametra 100 μm , prilikom poliranja oksidnog sloja do debljine od približno 15 μm . Ove velike pore su pripisane unutrašnjoj evoluciji gasa koja potiče od formiranja struktura sličnih palačinkama (Slika 2.5.1.1) izazvanih jakim mikropražnjenjima, posebno mikropražnjenjima tipa B ili E (videti deo 2.3). Utvrđeno je da mikropražnjenja tipa E promovišu formiranje velikih unutrašnjih pora umesto da stvaraju kanale za mikropražnjenje u celom oksidnom sloju. Povećanje prečnika „palačinka“ struktura je povezano sa dubljim prodiranjem jakih mikropražnjenja u PEO sloj, odnosno sa stvaranjem veće količine gasova. Za oksidne slojeve nastale u PEO procesu poroznost tipično iznosi do 20 % [15]. Iako ne postoji pravilo, u mnogo

slučajeva se pokazalo da dodavanje čestica umanjuje poroznost PEO slojeva, naročito ukoliko su one inertno ugrađene u sloj, te mogu zatvoriti pore [27,62-65].

Pored pora i kanala za pražnjenje, na površini oksidnih slojeva mogu biti primećene i mikropukotine. Nastajanje mikropukotina je usko povezano sa gradijentima toplotnog naprežanja koji su rezultat procesa očvršćavanja i skupljanja rastopljenog oksida kada je izložen hladnom elektrolitu [33,66,67]. Utvrđeno je da povećanje debljine oksidnog sloja i ulazne energije/pobude podstiče stvaranje i širenje mikropukotina [33,68].

Brzina rasta oksidnog sloja zavisi od upotrebljenog metala i vrste elektrolita, gde debljina slojeva može dostići i nekoliko stotina μm [12,15,33]. Tipično, duže trajanje PEO procesa dovodi do veće debljine sloja [15,33], a takođe, upotreba različitih električnih režima, te naročito bipolarnog režima [15,33], može dovesti do veće debljine sloja ili bržeg dostizanja određene debljine sloja. Iako dodavanje čestica pozitivno utiče na poroznost slojeva, pokazuje se da na debljinu slojeva one nemaju jasno definisan uticaj, odnosno, samo u nekim slučajevima uvećavaju debljinu oksidnog sloja [27].

Oksidni slojevi dobijeni PEO tretmanom metala se sastoje iz najmanje dva dela [12,69]: spoljašnjeg poroznog sloja i unutrašnjeg kompaktnog i izuzetno tvrdog sloja (Slika 2.5.1.2 a). Ova dva dela se mogu uočiti kod svih slojeva dobijenih PEO tretmanom bez obzira na vrstu metala i elektrolit koji se koristi. Međutim, treba naglasiti da se često može uočiti i treći – prelazni sloj, tanak, homogen i kompaktno, pozicioniran usko uz supstrat (Slika 2.5.1.2b) [43,70].



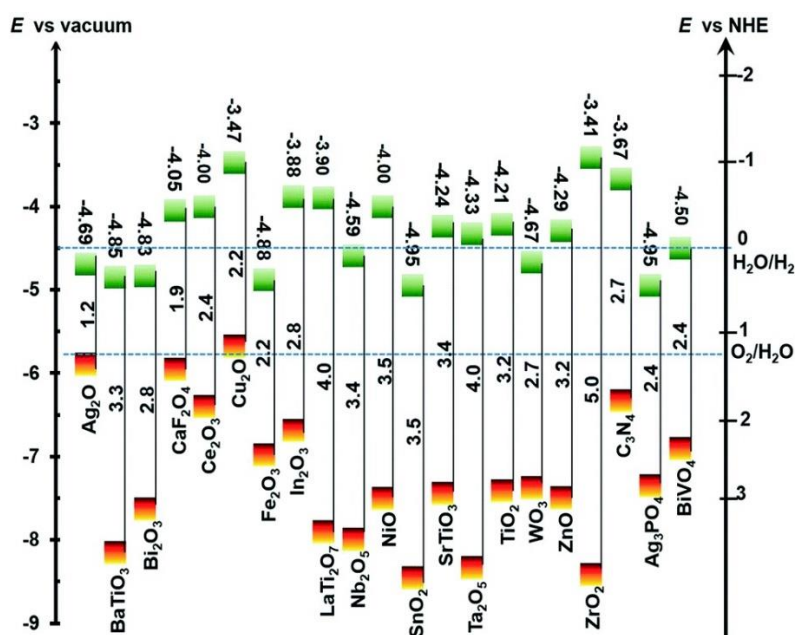
Slika 2.5.1.2 – a) Poprečni presek oksidnog sloja dobijenog PEO tretmanom Al; b) poprečni presek oksidnog sloja dobijenog PEO tretmanom AM50 legure; adaptirano iz [69] i [70].

Bitna karakteristika PEO slojeva je i njihova tvrdoća koja zavisi od njihovog faznog sastava i poroznosti. Tipična vrednost mikrotvrdoće za oksidne slojeve dobijene PEO tretmanom Al je reda 20 GPa, i naglo opada pri samoj površini uzorka kako poroznost sloja raste [71].

2.5.2 PEO slojevi u procesima fotokatalize i fotoluminescencije

Katalizatori ubrzavaju odvijanje reakcije bez učestvovanja u njoj, a za aktiviranje podvrste katalizatora – fotokatalizatora, potrebna je svetlost određene talasne dužine. Fotokatalizatori su često materijali iz grupe poluprovodnika (Slika 2.5.2.1), te energija zračenja potrebnog za njegovu pobudu treba da bude veća od razlike energije između vrha valentne i dna provodne zone kako bi pobuđeni elektron (e^-) prešao iz jedne u drugu respektivno i iza sebe ostavio šupljinu (h^+) [35,72]. Dakle, energija pobudnog zračenja treba da bude veća od energije zabranjene zone ili tzv. energijskog procepa poluprovodnika (en. energy gap).

Elektroni i šupljine potom učestvuju u redoks reakcijama na površini poluprovodnika sa adsorbovanim vrstama, pri čemu šupljine učestvuju u procesu oksidacije, a elektroni u procesu redukcije [35].

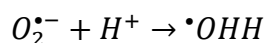


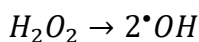
Slika 2.5.2.1 – Energija provodne i valentne zone nekih poluprovodnika; adaptirano iz [72].

Elektroni iz provodne trake mogu reagovati sa kiseonikom, stvarajući superoksidni anjonski radikal $O_2^{\bullet-}$ [73-75]:



Dalja reakcija može dovesti do formiranja hiperoksilnog radikala $^{\bullet}O_2H$, te vodonik peroksida H_2O_2 , koji zatim dovodi do stvaranja $^{\bullet}OH$ radikala [73-75]:

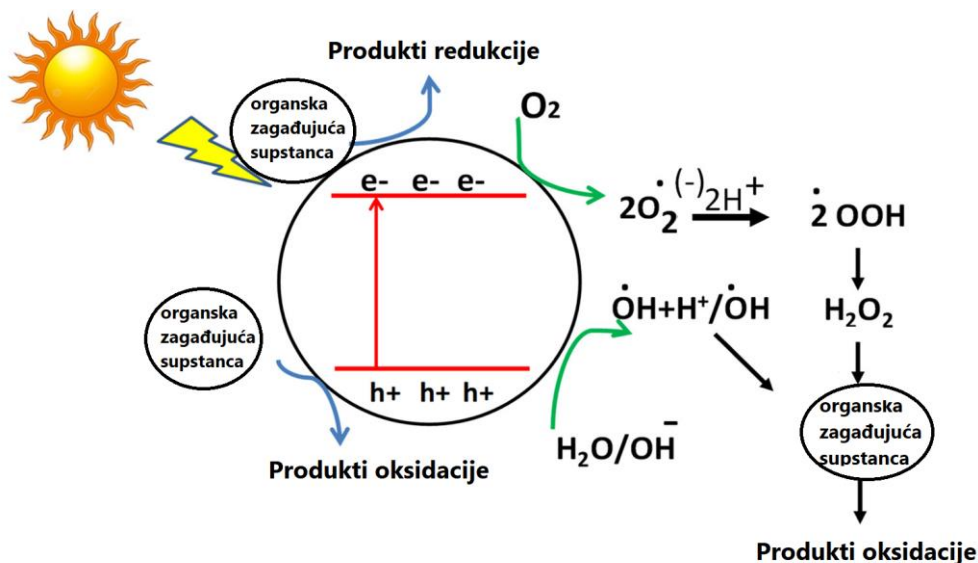




Pored toga, šupljine reaguju sa vodom H_2O generišući $^{\bullet}OH$ radikale [73-75]:



Nastali radikali mogu se strateški iskoristiti promovišući oksidativno razlaganje otpada i eliminaciju bakterija. U zagađenim vodama, otpad često predstavljaju organske zagađujuće supstance; u reakciji sa radikalima one mogu dati ugljen dioksid i vodu (Slika 2.5.2.2) [73-76].



Slika 2.5.2.2 – Šematski prikaz razlaganja organskih zagađujućih supstanci tokom fotokatalize; adaptirano iz [73].

Dakle, razlaganje organskih zagađujućih supstanci kroz proces fotokatalize se odvija u sukcesivnim reakcijama sa nastalim radikalima.

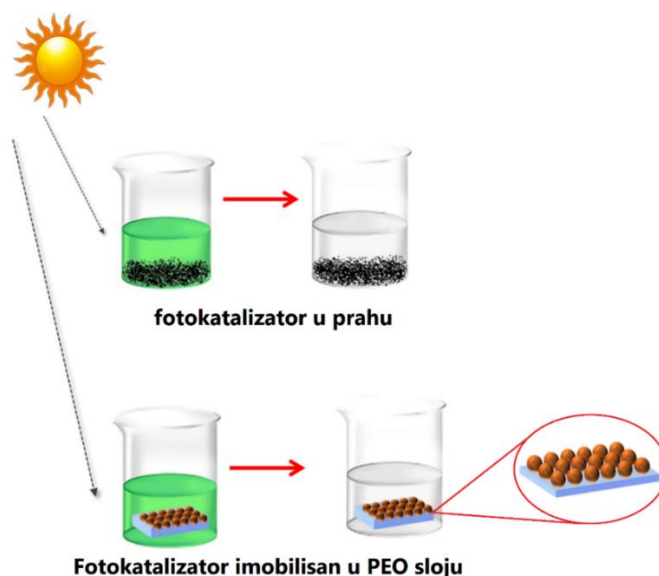
Jedan od najrasprostranjenijih fotokatalizatora danas, naročito u oblasti prečišćavanja otpadnih voda, je titanijum dioksid (TiO_2) [76-79], često u svojoj kristalnoj formi anatasa, koji se smatra efikasnijim u poređenju sa rutilom i brukitom [80]. S druge strane, kao što se može videti na Slici 2.5.2.1, energijski procep TiO_2 iznosi 3.2 eV, što ga svrstava u region pobude UV zračenjem, a koje pokriva svega 5% dostupne energije sunčeve svetlosti, ograničavajući širu primenu TiO_2 [81]. Naravno, TiO_2 se može dopirati drugim elementima ili kombinovati sa drugim fotokatalizatorima kako bi se proširila oblast dejstva i na vidljivu svetlost [82,83] i kako bi se usporila rekombinacija elektrona i šupljina uz emisiju fotona ili toplote koja takođe umanjuje efikasnost fotokatalitičkog procesa [84,85].

Osim toga, priroda fotokatalitičkog procesa zahteva veliku površinu i efikasnu adsorpciju molekula u strukturu TiO_2 radi postizanja optimalne aktivnosti. Da bi se postigla

optimalna aktivnost, TiO_2 se najčešće koristi u obliku praha (Slika 2.5.2.3) [77-79,86]. Međutim, navedeno otežava ponovnu upotrebu TiO_2 jer je potrebno više vremena, energije i resursa da bi se TiO_2 izdvojio iz upotrebene prečišćene tečnosti [87].

U ovom kontekstu, PEO proces predstavlja revolucionaran pristup za unapređenje fotokatalize. Kroz PEO proces, TiO_2 se može imobilisati u formirani oksidni sloj (Slika 2.5.2.3) [88-91]. Sam Ti takođe može služiti kao supstrat u PEO procesu, garantujući dobijanje oksidnog sloja koji sadrži TiO_2 . PEO slojevi, kao kreirani u ekološki prihvatljivom procesu, nude visoku poroznost, tvrdoću i kristaliničnost - ključne faktore za maksimiranje fotokatalitičke aktivnosti [81]. Kontrolisano uključivanje drugih materijala omogućava i sunčevoj, odnosno vidljivoj svetlosti da stimuliše proces. Ovaj pristup rezultira multifunkcionalnim slojevima sa visokom aktivnošću fotokatalize, primenljivim na različite supstrate kao što su Mg i Al.

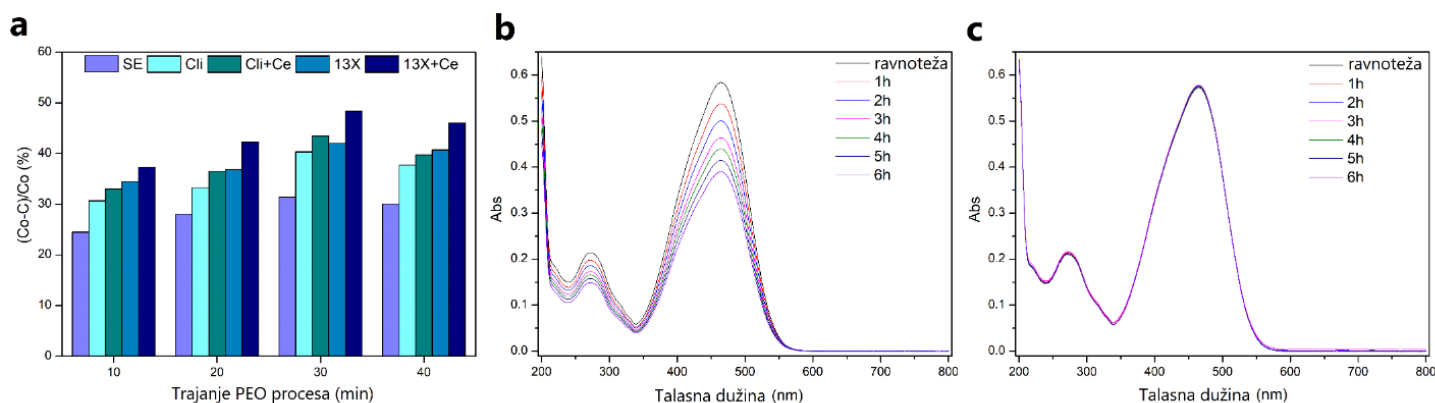
Prednosti PEO procesa u fotokatalizi su značajne, uključujući potencijalno veliku poroznost, otpornost na mehanička, UV i hemijska oštećenja, kontrolisanu mogućnost ugradnje drugih fotoaktivnih materijala direktno iz elektrolita i formiranje strukture nalik na membranu [81].



Slika 2.5.2.3 – Tipični fotokatalizatori (u prahu) i fotokatalizator imobilisan u PEO sloju; adaptirano iz [73].

U nedavnim publikacijama [24,92-94] ispitana je ugradnja zeolita napunjenih cerijumom (Ce), u oksidne slojeve tokom PEO procesa. Zeoliti, koji se često nazivaju „katjonskim glinama“, su kristalne mikroporozne čvrste materije koje karakterišu dobro definisane strukture sastavljene od Si, Al i O, zajedno sa različitim katjonima. Njihova

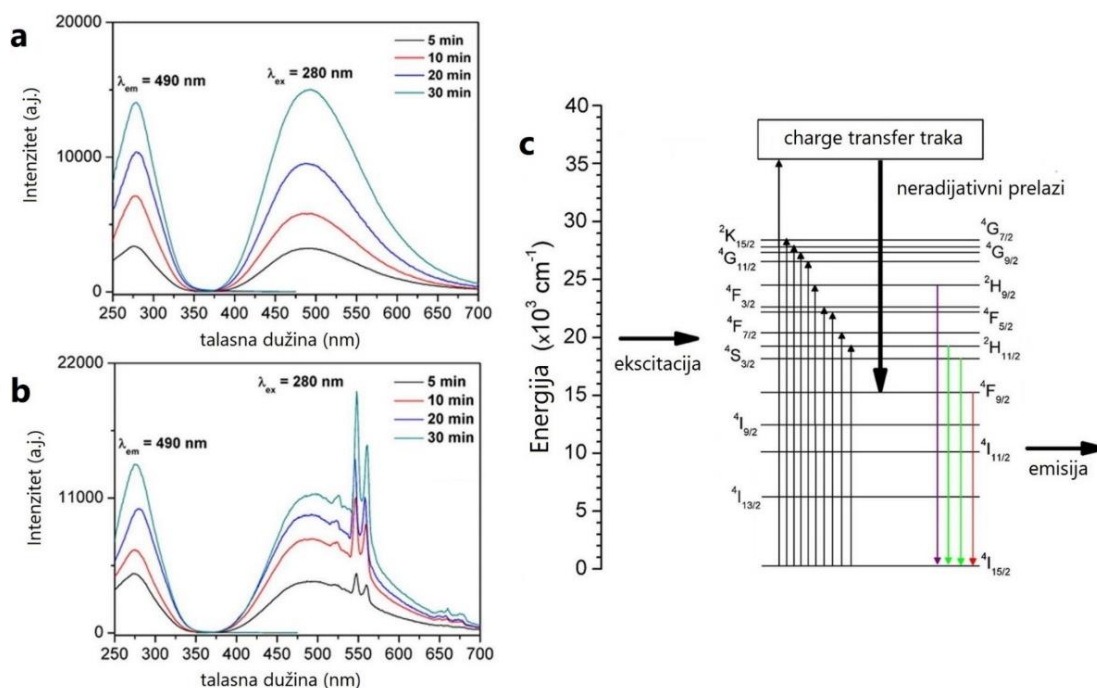
jedinstvena porozna priroda ih čini pogodnim za različite primene. Zahvaljujući svojoj fotohemijskoj stabilnosti, visokoj specifičnoj površini i dimenzijama kanala, zeoliti se koriste kao nanokontejneri za poluprovodničke ili fotoaktivne supstance, uključujući CeO_2 [95,96]. Pored toga, pokazano je da zeoliti mogu i sami da funkcionišu kao fotokatalizatori [97].



Slika 2.5.2.4 – Primer degradacije metil-oranža kroz proces fotokatalize u prisustvu PEO slojeva na aluminijumu sa zeolitima i zeolitima obogaćenim cerijumom [92].

U primeru istraživanja sa zeolitima (Slika 2.5.2.4), u slučaju sintetičkog 13X zeolita obogaćenog Ce te ugrađenog u oksidni sloj na Al, postignut je stepen degradacije metil-oranža od skoro 50 % nakon 6 h izlaganja lampi koja simulira sunčevu svetlost [92].

PEO slojevi mogu iskazivati i korisne fotoluminescentne osobine, i ponašati se kao odličan „nosač“ za elemente retkih zemalja. Naime, ukoliko su PEO slojevi dopirani nekim od elemenata retkih zemalja mogu emitovati talasnu dužinu višu ili nižu od apsorbovane, tj. mogu se ponašati kao tzv. up- ili down-konverzioni materijali [33,98]. Kao PEO sloj „domaćin“ najčešće se upotrebljavaju TiO_2 [33,99] ili ZrO_2 [33,100,101], dok su dopanti često oksid evropijuma EuO_3 [101,102] (Slika 2.5.2.5), cerijuma Ce_2O_3 [103], iterbijuma Yb_2O_3 [104] itd. Takođe, PEO slojevi mogu i samostalno biti dobri fotoluminescentni materijali gde ova osobina potiče od bogatstva kiseoničnim vakansijama, odnosno F^+ (kiseonična vakansija sa jednim elektronom) i F (kiseonična vakansija sa 2 elektrona) rekombinacionim centrima [105].



Slika 2.5.2.5 – a) Evolucija spektra fotoluminescencije ZrO_2 PEO sloja; b) evolucija fotoluminescentnog spektra ZrO_2 PEO sloja dopiranog Er^{3+} ; c) šematski prikaz mehanizma fotoluminescencije ZrO_2 PEO slojeva dopiranih Er^{3+} gde „charge transfer traka“ predstavlja energijsko stanje prenosa naelektrisanja među atomima i jonima unutar posmatranog materijala [101].

U kombinaciji sa rezultatima dobijenim fotokatalizom, fotoluminescencija može doprineti njihovoj kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi. Određeni elementi prisutni u nastalom oksidnom sloju mogu odavati snažan signal u emisionim spektrima [92,103], a istovremeno, može se utvrditi i prisustvo kiseoničnih vakansija koje mogu podstaći efikasniji proces fotokatalize [92-94].

2.5.3 PEO slojevi u zaštiti od korozije

2.5.3.1 Faradejski i nefaradejski procesi

Faradejski procesi su oni procesi koji uključuju transfer naelektrisanja, kako su oni vođeni Faradejevim zakonima elektrolize; ovakve procese predstavljaju npr. oksidacija i redukcija, a elektrode na kojima se ovi procesi odigravaju nazivaju se tzv. charge-transfer elektrodama. Nefaradejski procesi ne podrazumevaju prenos naelektrisanja, ali struja u spoljašnjem kolu i dalje protiče kada se promeni potencijal elektrode ili sastav elektrolita (zato su mogući procesi adsorpcije i desorpcije). Elektroda na kojoj se odvijaju isključivo

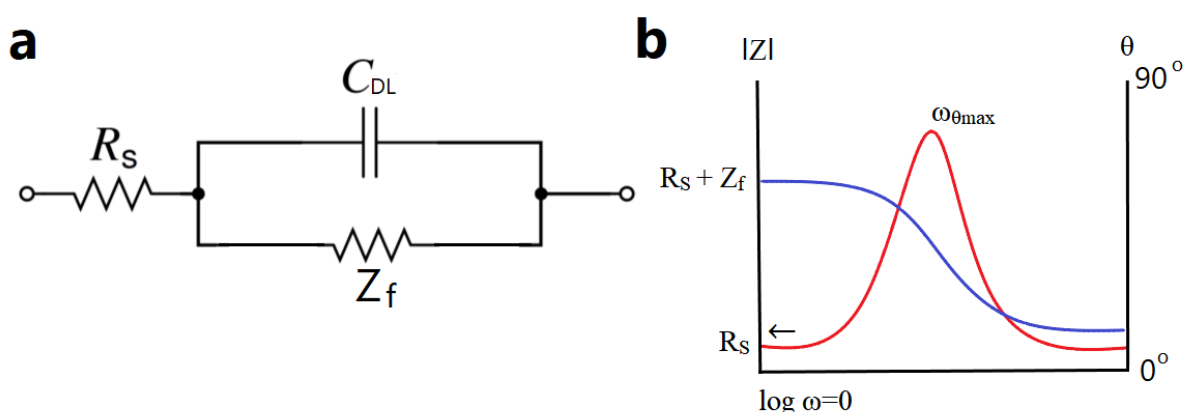
nefaradejski procesi se naziva idealno polarizovanom elektrodom. Ova elektroda predstavlja idealizaciju, međutim, neke elektrode se u ograničenom opsegu potencijala mogu ponašati slično ovoj idealizaciji. Kako kod ovakve elektrode nema prenosa naelektrisanja prilikom promene potencijala na njoj, ona je analogna (napunjenom) kondenzatoru: naelektrisanje na elektrodi (metal) možemo označiti sa q_M , a u rastvoru sa q_S ; oni se odnose kao $q_M = -q_S$, i čine električni dvostruki sloj (en. double layer) koji može uticati na brzinu odvijanja elektrodnih reakcija [106].

2.5.3.2 Elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS) i PEO slojevi

Korozija predstavlja neželjeno rastvaranje materijala kao posledica delovanja spoljašnje sredine, a elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS) je našla široku primenu u nauci i industriji, pre svega u ispitivanju korozije u prisustvu elektrolita.

EIS tehnika za pobudu sistema koristi male sinusoidne signale amplitude 5 – 10 mV [33,106]. Ovako mali signali omogućavaju minimalnu perturbaciju sistema čime se smanjuje greška koju unosi merenje. Glavna prednost ove tehnike je što se za predstavljanje elektrohemijske ćelije i procesa koji se u njoj odigravaju može iskoristiti potpuno električni model u vidu ekvivalentnog električnog kola. Kako bismo utvrdili koje je električno kolo odgovarajući kandidat da postane ekvivalentno električno kolo, potrebno je izmeriti impedansu na različitim vrednostima frekvencije, gde tipičan opseg frekvencija iznosi 1mHz – 10kHz.

Veliki broj elektrohemijaskih sistema se može opisati tzv. Rendlsovom ćelijom (Slika 2.5.3.1a) [107]:



Slika 2.5.3.1 – a) Rendlsova ćelija; b) Bodeov dijagram za Rendlsovu ćeliju; adaptirano prema [107].

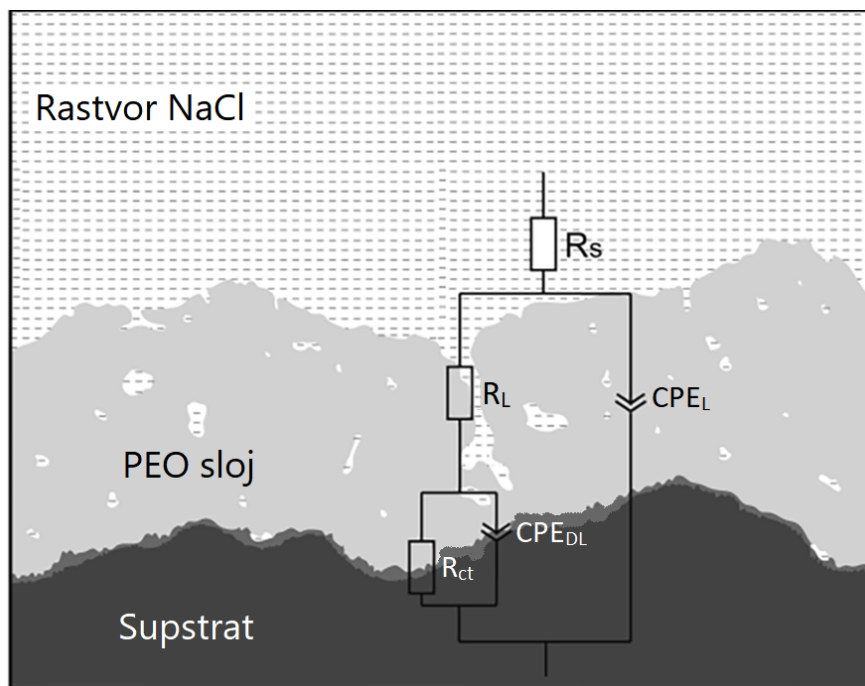
R_s predstavlja otpor elektrolita koji se nalazi između radne i referentne elektrode; C_{DL} predstavlja kapacitet dvostrukog sloja (jer su u pitanju gotovo čisto kapacitivne osobine), a Z_f predstavlja složenu impedansu koja oslikava faradejske procese. Faradejski procesi se ne mogu predstaviti jednim čistim otpornikom ili kondenzatorom, kako njihove vrednosti ne zavise od frekvencije, a vrednosti Z_f zavise. Najčešće se Z_f sastoji iz redno vezanih charge-transfer otpornika R_{ct} (ukazuju na stepen prenosa naelektrisanja između elektrode i elektrolita) i Warburgove impedanse Z_w (vezane za transfer mase usled difuzionih pojava). Na visokim frekvencijama vrednost C_{DL} teži nuli, ponaša se kao kratak spoj i paralelno vezan Z_f isključuje iz kola; u tom slučaju se čitava impedansa svodi na čistu otpornost R_s . Na niskim frekvencijama, vrednost C_{DL} teoretski teži beskonačnosti i ponaša se kao otvoreno kolo, te se u ovom slučaju čitava impedansa svodi na redno vezane R_s i Z_f . Dakle, na niskim i visokim frekvencijama, imaginarna komponenta impedanse je vrlo mala, fazni ugao gotovo 0° i impedansa je nezavisna od frekvencije. Na srednjim vrednostima frekvencije imaginarna komponenta impedanse postaje značajnija, fazni ugao teži vrednosti od 90° i impedansa postaje funkcija frekvencije [106].

Često se umesto „čistih“ elemenata koriste elementi sa konstantnim faznim uglom CPE; ovakvi elementi mogu predstavljati različite komponente sa promenom vrednosti n :

$$CPE = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (2.5.3.1)$$

$n = -1$: induktivitet, $n = 0$: otpornost, $n = 0.5$: Warburgova impedansa, $n = 1$: kondenzator, $-1 \leq n \leq 1$: neidealno ponašanje [106,107].

Za metale sa poroznim neprovodnim slojem, kakav je i PEO sloj, ekvivalentno kolo je najčešće (Slika 2.5.3.2) [108]:



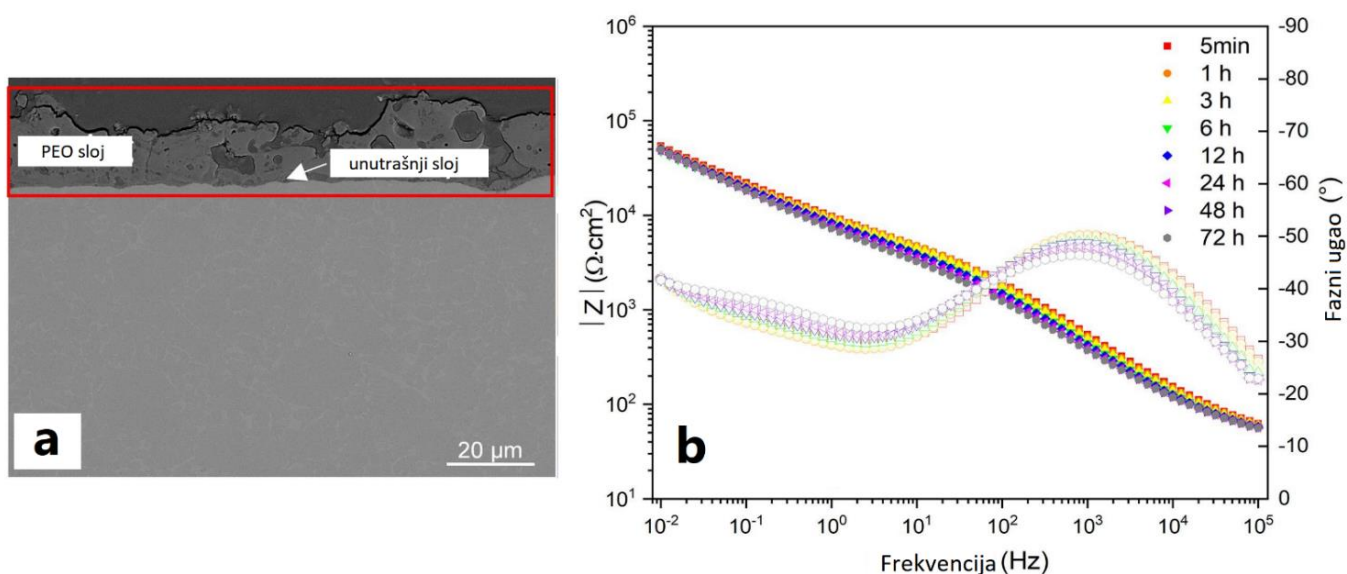
Slika 2.5.3.2 – Primer ekvivalentnog električnog kola za elektroemijsku ćeliju sa metalom sa poroznim slojem; adaptirano prema [108].

CPE_L predstavlja kapacitet oksidnog sloja, a R_L otpornost njegovog poroznog dela koja je rezultat penetracije elektrolita u sloj. C_{DL} je transformisan u CPE_{DL} , a R_{ct} je ostao tzv. charge-transfer otpor. Ukoliko je vrednost R_{ct} visoka, reakcija razgradnje sloja usled dejstva korozivnog agensa je sporija.

U analizi EIS spektara se najčešće koriste Bodeovi dijagrami (Slika 2.5.3.1b), koji daju mogućnost čitanja apsolutne vrednosti impedanse (ili njenog logaritma) i vrednosti faznog ugla u zavisnosti od logaritma frekvencije. Tako se mogu pročitati vrednosti R_S i Z_f , kao i C_{DL} (za Rendlsovu ćeliju) [106,107]:

$$\omega_{(\theta_{max})} = \sqrt{(1/C_{DL}Z_f)(1 + Z_f/R_S)} \quad (2.5.3.2)$$

Sa Bodeovog dijagrama je može i proveriti sa koliko su vremenskih konstanti opisani elektrohemijaska ćelija i procesi u njoj (Slika 2.5.3.3) [16].



Slika 2.5.3.3 – Primer Bodeovog dijagrama u slučaju PEO sloja na Ti6Al4V leguri nastaloj u natrijum aluminatu; adaptirano iz [16].

Na Slici 2.5.3.3b je predstavljen Bodeov dijagram za slučaj PEO sloja na Ti6Al4V leguri nastalog tokom desetominutnog tretmana u impulsnom DC režimu ($D_t=10\%$) i elektrolitu koji sadrži NaAlO_2 i KOH (Slika 2.5.3.3a). Lako se uočava prva vremenska konstanta na 10^3 Hz koja označava penetraciju korozivnog agensa kroz oksidni sloj. Međutim, PEO sloj, iako porozan, pokazuje otpornost na potpuni prodor elektrolita kako se uočava da druga vremenska konstanta nije sasvim formirana [16].

Mana EIS tehnike je loša reproducibilnost (sa promenama registrovanih vrednosti i do 3 reda veličine) koja je posledica nehomogenosti ispitivanih uzoraka, te je potrebno merenja ponavljati namanje 5 puta [106,107,109].

2.6 Primena PEO slojeva

Za PEO tehnologiju se može reći da je još uvek u procesu tranzicije iz čisto istraživačkog u industrijski proces. No, iako u naučnom smislu ima još mnogo prostora za unapređenje i optimizaciju, PEO proces je u velikoj meri našao i industrijsku i komercijalnu primenu.

Već raširenu primenu PEO nalazi u vazduhoplovnoj industriji naročito radom na leguri Al, AA2024 zbog poboljšane otpornosti na habanje, koroziju i svojstva toplotne izolacije kao i činjenice da se PEO proces izvodi na lakim metalima [110]. Slično, u automobilske industriji

zbog velike termičke stabilnosti, za klipove, glave cilindara i druge kritične delove motora PEO proces može imati veliku važnost (Slika 2.6.1) [111].



Slika 2.6.1– Delovi motora automobila obloženi PEO slojem kompanije *Cera Tough™* [111].

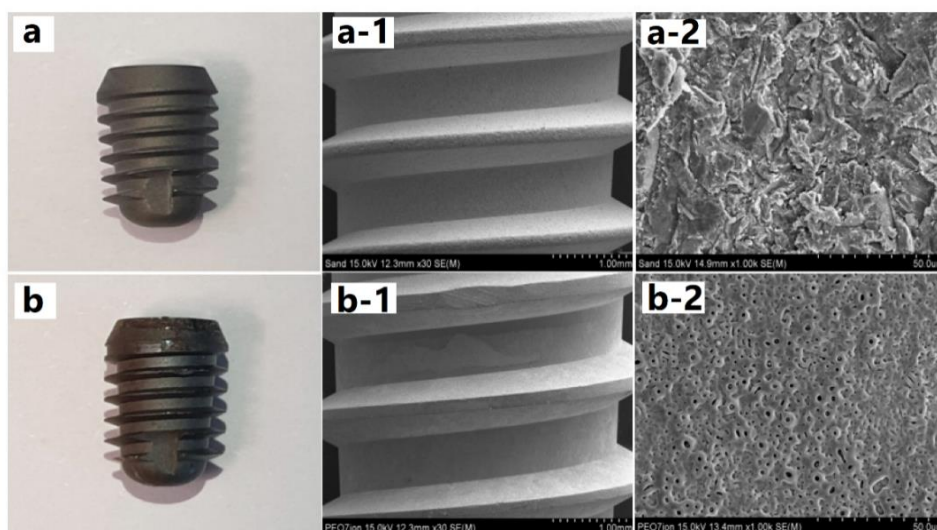
Interesantna činjenica je da PEO proces nalazi veliku primenu i u svemirskoj industriji. Čuvena kompanija Keronite je u saradnji sa Evropskom svemirskom agencijom izradila bele neorganske PEO slojeve sa izuzetnim termičkim osobinama koji se nalaze na termalnim štitovima orbitera misije BepiColombo (Slika 2.6.2) koja bi trebalo da obezbedi nove informacije o planeti Merkur [81]. PEO slojevi na ovom orbiteru osim toga što poseduju sjajne termičke osobine, predstavljaju i 30 % isplativije rešenje u odnosu na boje koje se standardno koriste za svemirske letilice [81].



Slika 2.6.2 – BepiColombo orbiter sa PEO slojevima kompanije Keronite [81].

Hirurški instrumenti i medicinski implantati mogu biti obloženi PEO slojem da bi se poboljšala biokompatibilnost, otpornost na koroziju i otpornost na habanje. PEO slojevi na Mg kao biodegradabilnom materijalu mogu čak biti i upotrebljeni u izradi stentova [112]. Mada,

najveću primenu u oblasti medicinskih primena nalaze PEO slojevi na Ti, koji podstiču oseointegraciju zubnih implanata, odnosno njihovo srastanje sa okolnim koštanim tkivom (Slika 2.6.3) [113].



Slike 2.6.3 – Zubni implantati na leguri titanijuma Ti6Al4V obrađeni: a) šmirglanjem; b) PEO procesom [113].

Komponente u vojnoj opremi, kao što su oklopna vozila i sistemi naoružanja, mogu imati koristi od PEO slojeva za poboljšanje izdržljivosti i toplotne izolacije. Čak i neka sportska oprema visokih performansi, kao što su ramovi za bicikle (Slika 2.6.4) [114], komponente i različita oprema za spoljašnju upotrebu napravljena od legura Al, može biti obložena PEO slojem kako bi se poboljšala izdržljivost i otpornost na uslove okoline.



Slika 2.6.4 – Ram za biciklu obložen PEO slojem [114].

Na kraju ovog poglavlja, možemo napraviti pregled osobina PEO slojeva i uporediti ih sa osobinama oksidnih slojeva nastalih klasičnom anodizacijom (Tabela 2.4.1) [69].

Tabela 2.6.1 – Pregled osobina oksidnih slojeva nastalih klasičnom anodizacijom i PEO procesom.

Karakteristika	Klasična anodizacija	PEO proces
Gustina struje [A/dm^2]	<10	<30
Primenjeni naponi [V]	20-80	100-800
Predtretman uzorka	bitan	manje bitan
Elektrolit	kiseli	neutralni/alkalni
Debljina oksidnih slojeva [μm]	<10	<200
Kontrola temperature	bitna	manje bitna
Mikrotvrdoća [GPa]	<5	<22
Otpornost na koroziju	dobra	odlična
Otpornost na habanje	slaba	odlična

Zavisno o nameni, PEO proces može pružiti veću korist u odnosu na anodizaciju, posebno zbog boljih mehaničkih svojstava formiranih oksidnih slojeva. Dodatno, značajna je i ušteda vremena u pripremi uzoraka, što čini ovaj proces relevantnim za industrijsku primenu i poredivim sa već dobro uspostavljenom anodizacijom.

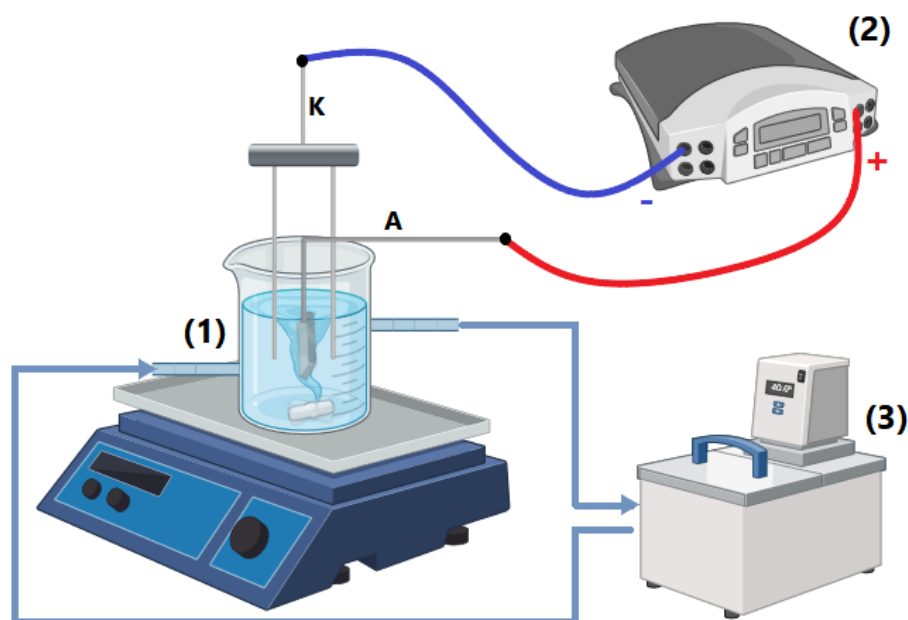
U ovoj doktorskoj disertaciji, ispitane su neke od najznačajnijih vidova primene PEO slojeva, pre svega u oblastima fotokatalize i zaštite od korozije.

3. Eksperimentalna postavka i metode karakterizacije dobijenih PEO slojeva

3.1 Odvijanje PEO procesa

3.1.1 Formiranje uzoraka i upotrebljeni materijali

Zajedničko za sve uzorke opisane u ovoj doktorskoj disertaciji jeste da se PEO proces odvijao pri ultra-niskom i niskom impulsnom električnom opterećenju, odnosno pri vrednostima D_t manjim od 5 %, odnosno 20 %, respektivno. PEO proces je vršen u galvanostatskom režimu sa vremenima trajanja koja variraju od 5 min do 30 min. Iako su prilikom dobijanja uzoraka, odnosno PEO slojeva, korišćeni različiti električni izvori, generalni šematski prikaz aparature može biti predstavljen kao (Slika 3.1.1.):



Slika 3.1.1 – Šematski prikaz aparature za dobijanje oksidnih slojeva u PEO procesu.

Korišćenu aparaturu čine: (1) ćelija za anodizaciju na magnetnoj mešalici, (2) izvor (impulsnog) jednosmernog napona i struje i (3) sistem za kontrolu temperature i cirkulaciju elektrolita. U ćeliji za anodizaciju se nalaze anoda (A), odnosno uzorak koji se tretira i katoda (K) u vidu platinske Pt žice ili cevi od nerđajućeg čelika, kao i magnet. Sistem za kontrolu temperature i cirkulaciju služi za održavanje konstantne temperature elektrolita tokom PEO

procesa; sastoji se od peristaltičke pumpe, izmenjivača toplote i temperaturno kontrolisanog vodenog kupatila koje održava zadatu vrednost temperature na $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Dva od tri izvora napajanja upotrebljena u eksperimentima opisanim u ovoj doktorskoj disertaciji su u celini napravljena na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, dok je treći upotrebljeni izvor napajanja model EA-PS8720–15 (3000 W, Firzen, Nemačka). Primenjena impulsna pobuda, odnosno napon snimljeni su osciloskopom Tektronix TDS 2022 (Tektronix, Oregon, SAD) ili MultiMES softverskim paketom (Konrad Schneider, Greding, Nemačka).

PEO proces je primenjen na čistom aluminijumu (99.00 % čistoće, klase 1050) i leguri aluminijuma AA2024 (3.8–4.9 % Cu, 0.35–0.5 % Fe, 0.1 % Cr, 1.2–1.8 % Mg, 0.3–0.9 % Mn, 0.5 % Si, 0.1–0.15 % Ti, 0.25 % Zn, 0.15 %, ostatak do 100 % Al). Takođe, PEO proces je ispitan i na uzorcima od čistog Ti (99.99 % čistoće) i Nb (99.00 % čistoće).

Kao osnovni elektroliti u ovoj doktorskoj disertaciji upotrebljavani su alkalni do slabo kiselih vodenih rastvora: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldich, Taufkirhen, Nemačka), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (CENTROHEM, Stara Pazova, Srbija), $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Sigma Aldich, Taufkirhen, Nemačka), $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Supelco, Taufkirhen, Nemačka). Takođe, u neke od elektrolita dodavan je i 2-merkaptobenzotiazol (MBT, Sigma Aldich, Taufkirhen, Nemačka) i tzv. dvostruko slojeviti hidroksidi – LDH (en. Layered Double Hydroxide) u vidu vodene suspenzije ili praha (Smallmatek, Aveiro, Portugalija). Specifične koncentracije upotrebljenih elektrolita i dodataka istim biće navedene u poglavlju o rezultatima.

Dvostruko slojeviti hidroksidi, odnosno LDH, predstavljaju se opštom formulom $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{y-})_{x/y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, gde su M^{II} i M^{III} divalentni (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) i trovalentni (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+}) katjoni metala respektivno; x je definisan kao molarni odnos $\text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$ koji tipično iznosi između 0.2 i 0.5; A^{n-} je međuslojni anjon (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), a z je molarna količina molekula vode vezanih za vodonik koji postoji u međuslojnom regionu [115,116]. LDH po strukturi predstavljaju tzv. anjonske izmenjivače, te se mogu interkalirati sa fotokatalitički aktivnim jedinjenjima [78] ili adsorbovati produkte fotodekompozicije [117,118]. U slučaju eksperimenata opisanih u ovoj disertaciji, upotrebljen je $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ili kraće Zn-Al LDH.

3.1.2 Praćenje razvoja mikropražnjenja tokom PEO procesa

Kako bi se detaljnije opisao PEO proces, te potvrdio ili opovrgao neki od modela za razvoj mikropražnjenja opisanih u prethodnom poglavlju, iskorišćena je optička emisiona spektroskopija (OES).

Pregledni optičko emisijski spektri tokom PEO procesa na Al snimljeni su pomoću Ocean Optics spektrometra koji pokriva opseg od 200 nm do 850 nm i male je rezolucije. Ovi emisijski spektri korišćeni su kao indikacija prisustva određenih spektralnih linija koje su potom snimljene na Rank Hilger spektrometru, dok je kao detektor korišćen ICCD PI-MAX detektor (Princeton Instruments) hlađen na -20 °C. Ovaj spektrometar karakteriše optički put od 0.3 m, difrakciona rešetka sa 1200 zareza/mm i inverzna linearna disperzija od 2.7 nm/mm, a instrumentalno širenje kod ovog instrumenta je utvrđeno pomoću standardne neonske lampe i iznosi (0.23 ± 0.02) nm. Prilikom snimanja spektara vremena integracije su bila 10 s i 1 s kod Ocean Optics spektrometra i Rank Hilger spektrometra, respektivno.

Tokom PEO procesa na Ti i Nb korišćen je McPherson (Model 207) spektrometar sa dužim optičkim putem od 0.67 m, inverznom linearnom disperzijom od 0.83 nm/mm, Czerny-Turner monohromatorom i CCD detektorom hlađenim na -10 °C. Instrumentalno širenje ovog instrumenta se procenjuje na 0.03 nm, a vreme integracije je iznosilo 51 s. Takođe, mikropražnjenja su snimljena u realnom vremenu kamerom Sony DCR-DVD (800K piksela, 40× optički zum, filter sa sačivom žižne daljine 40 mm).

3.2 Karakterizacija dobijenih uzoraka

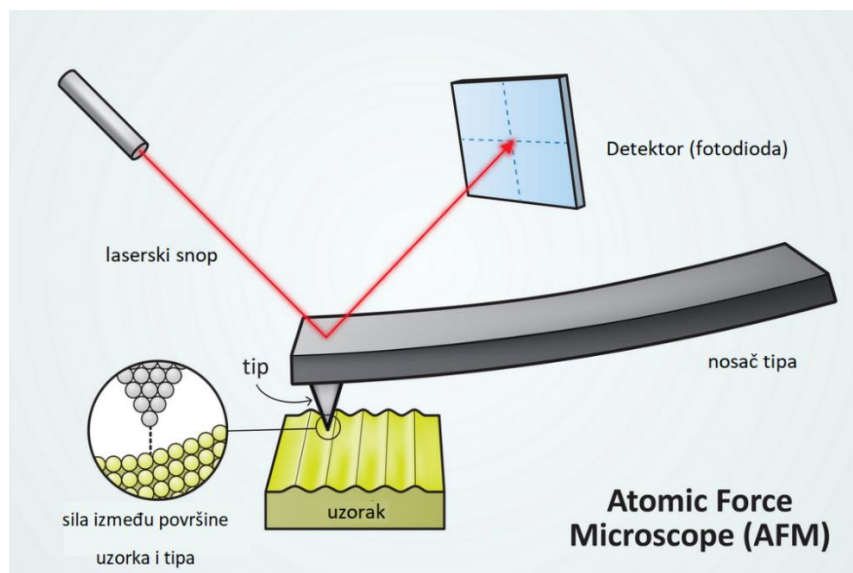
3.2.1 Morfologija, fazni i hemijski sastav PEO slojeva

Izgled površina i poprečnih preseka uzoraka ispitanih u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljen je putem skenirajuće elektronske mikroskopije (Scanning Electron Microscopy – SEM), pomoću uređaja JEOL 840A (JEOL, Tokio, Japan) i TESCAN Vega3 SB (TESCAN, Brno, Češka). Ova metoda omogućava da rasejanjem elektrona na površini uzorka koji se ispituje iz prvobitno usmerenog elektronskog snopa vizuelizujemo njegovu morfologiju. Tokom SEM analize iskorišćen je ili tzv. BSE (en. backscattered electron) mod, kada se registruju elektroni visoke energije elastično rasejani na atomima uzorka koji se ispituje, ili tzv. SE (en. secondary electrons) mod kada se registruju elektroni niže energije rasejani u blizini površine uzorka. Upotrebom energijski disperzivne spektroskopije (en. Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) priključene SEM sistemu utvrđen je i hemijski sastav uzoraka.

SEM slike površina PEO slojeva su korišćene za procenu njihove poroznosti preko ImageJ softvera (LOCi, Univerzitet Viskonsin, SAD), dok su SEM slike poprečnih preseka korišćene za verifikaciju debljine oksidnih slojeva, prethodno merene mikroprocesorskim meraćem debljine MiniTest 2100 (ElektroPhisik, Keln, Nemačka). Dodatno ispitivanje površina obavljeno je korišćenjem laserskog skenirajućeg konfokalnog mikroskopa LSM 800

(en. Laser Scanning Microscope – LSM, ZEISS, Nemačka) za vizuelizaciju morfologije i izdvajanje podataka o hrapavosti (R_a , aritmetička srednja hrapavost, R_{Sm} , srednja širina profila i S_{dr} , merilo razvijenosti površine).

Vizuelizacija površina oksidnih slojeva izvršena je i mikroskopom na bazi atomskih sila Dimension 5: Veeco (en. Atomic Force Microscope – AFM, Veeco instruments, Njujork, SAD). Ukratko, kod ove tehnike laserski snop pogađa sondu na čijem vrhu se nalazi tip ili iglica koja „opipava“ atome na površini uzorka kada se između njih uspostavlja najčešće Van der Waals-ova sila. Sa sonde se, usled njenog pomeranja sa skeniranjem površine, pod različitim uglovima reflektuje laserski snop i pogađa detektor podeljen na 4 dela; očitavanjem položaja tog pogotka direktno iscrtavamo površinu uzorka (Slika 3.2.1).



Slika 3.2.1 – Šematski prikaz funkcionisanja mikroskopa na bazi atomskih sila odnosno AFM-a [119].

Fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva analiziran je Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tokio, Japan) i Bruker D8 Advance (Bruker, Bilerika, SAD) difraktometrima odnosno tehnikom difrakcije X-zraka (en. X-Ray Diffraction - XRD). Ovom metodom, usmereni snop X-zračenja se difrakuje na atomima ispitivanog uzorka. Kako je talasna dužina X-zračenja porediva sa rastojanjem između ravni u kojima atomi uzorka leže, tj. sa međuravanskim rastojanjem, moguće je dobiti informaciju o njegovoj kristalnoj strukturi, odnosno faznom sastavu. Difraktogrami su dobijeni snimanjem u fokusirajućem (Bragg-Brentano) modu i pod malim uglom (3°), Ni-filtriranim $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154178 \text{ nm}$) zračenjem, a merenje je vršeno u različitim opsezima 2θ koji pokrivaju region od 5° do 90° .

Zeta potencijal (ζ) čestica u upotrebljenim elektrolitima određen je pomoću STABINO Particle Charge Mapping instrumenta (PARTICLE METRIX GmbH, Amersi, Nemačka).

3.2.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne osobine PEO slojeva

Fotokatalitička aktivnost nekih PEO slojeva u ovoj doktorskoj disertaciji je procenjena razgradnjom organske boje metil-oranž (MO) na sobnoj temperaturi (25 ± 2) °C. Uzorci su prvenstveno bili potopljeni u 10 mL vodenog rastvora MO koncentracije 8 mg/L i postavljeni na perforirani držač u fotokatalitičkom reaktoru sa magnetnom mešalicom ispod njega. Pre početka ozračavanja, i rastvor i uzorak – katalizator su mešani u mraku tokom 30 min (brzinom od 300 rpm), kako bi se procenila svojstva adsorpcije oksidnih slojeva. Ozračavanje je izvedeno korišćenjem Osram Vitalux lampe (300 W), koja simulira sunčev spektar, postavljene 25 cm iznad površine rastvora, sa intenzitetom osvetljenja od približno 16000 lx. Pored toga, merenja su sprovedena korišćenjem Philips HPR (125 W) živine lampe, koja obezbeđuje UV svetlo sa intenzitetom osvetljenja od oko 15000 lx na istoj visini. Na svakih sat vremena, fiksna zapremina MO rastvora je izvlačena iz fotokatalitičkog reaktora da bi se procenila apsorbansa i zatim odredila koncentracija korišćenjem UV-Vis spektrofotometra Agilent Carry 60 (Agilent, Santa Klara, SAD) imajući u vidu da se maksimum apsorpcije MO nalazi na 464 nm. Posle svakog merenja, rastvor je ponovo vraćen u fotokatalitički reaktor. Pre sprovođenja fotokatalitičkih merenja, stabilnost MO rastvora je procenjena fotolizom u odsustvu fotokatalizatora tokom 6 sati, pokazujući da li je do degradacije došlo isključivo u prisustvu fotokatalizatora.

Fotoluminescencija korišćenih uzoraka u vidu emisionih spektara, snimljena je Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22 (Jobin Yvon, Edison, SAD) spektrofluorimetrom na sobnoj temperaturi. Emisioni spektri su snimani pri ekscitacionoj talasnoj dužini od 285 nm sa ksenonskom lampom (450 W) kao izvorom svetlosti. Za dobijene spektre je izvršena korekcija na spektralni odgovor sistema i spektralnu raspodelu pobudne lampe.

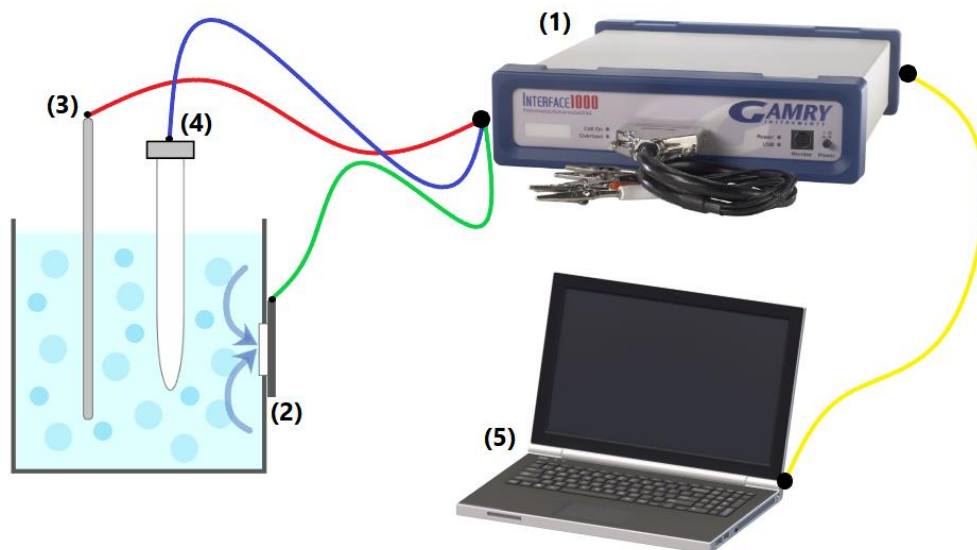
Osim toga, kako bi se utvrdila širina energijskog procepa nastalih oksidnih PEO slojeva, te da li je ona u oblasti vidljivog ili UV zračenja, izvršena je UV-Vis difuzionu reflektansna spektroskopija (Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS) na Shimadzu UV-3600 spektrofotometru (Shimadzu, Kjoto, Japan). Širina energijskog procepa procenjena je na osnovu Tauc modela kao [120]:

$$(\alpha h\nu) = (h\nu - E_g)^n \quad (3.2.2.1)$$

gde α predstavlja koeficijent apsorpcije poluprovodnika blizu apsorpcionog limita, ν frekvenciju upadnog fotona, h Plankovu konstantu a E_g energiju optičkog apsorpcionog limita odnosno vrednost energijskog procepa. Vrednost eksponenta može iznositi $\eta = 1/2, 3/2, 2$ ili 3 u zavisnosti od prirode elektronskog prelaza zaslužnog za apsorpciju, gde za npr. ZnO ili TiO₂, iznosi $1/2$ [121].

3.2.3 Anti-korozivne osobine PEO slojeva

Kako bi se ispitala degradacija uzoraka u korozivnoj sredini, odnosno njihove anti-korozivne osobine, iskorišćena je elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS). Šematski prikaz postavke EIS ispitivanja predstavljen je na Slici 3.2.3. Za EIS ispitivanje korišćena su dva potencioštata Gamry potentiostat Interface 1000 i Gamry potentiostat Interface 1010E (Varminster, SAD) (1). Iskorišćen je standardni troelektroдни sistem gde je određena površina uzorka ($0.5-0.785 \text{ cm}^2$) iskorišćena kao radna elektroda (2), Pt žica kao kontraelektroda (3), a saturisana Ag/AgCl elektroda kao referentna elektroda (4). Potencioštat koji je iskorišćen je bio povezan sa računarom (5), a rezultati obrađeni u programu Zview (Amatek Scientific Instruments, Ouk Ridž, SAD).



Slika 3.2.3 – Šematski prikaz postavke za EIS.

Primenjen je potencijal otvorenog kola OCP (en. Open Circuit Potential) sa naizmeničnom amplitudom od 10 mV RMS u frekventnom opsegu od 100 kHz do 0.01 Hz . Merenja su beležena nakon $1 \text{ h}, 3 \text{ h}, 6 \text{ h}, 12 \text{ h}, 24 \text{ h}, 48 \text{ h}, 72 \text{ h}$ i 96 h . Kao korozivni agens iskorišćen je 3.5% rastvor NaCl.

4. Rezultati dobijeni u PEO procesu pri ultra-niskom impulsnom električnom opterećenju ($D_t < 5\%$)

4.1 PEO proces na aluminijumu

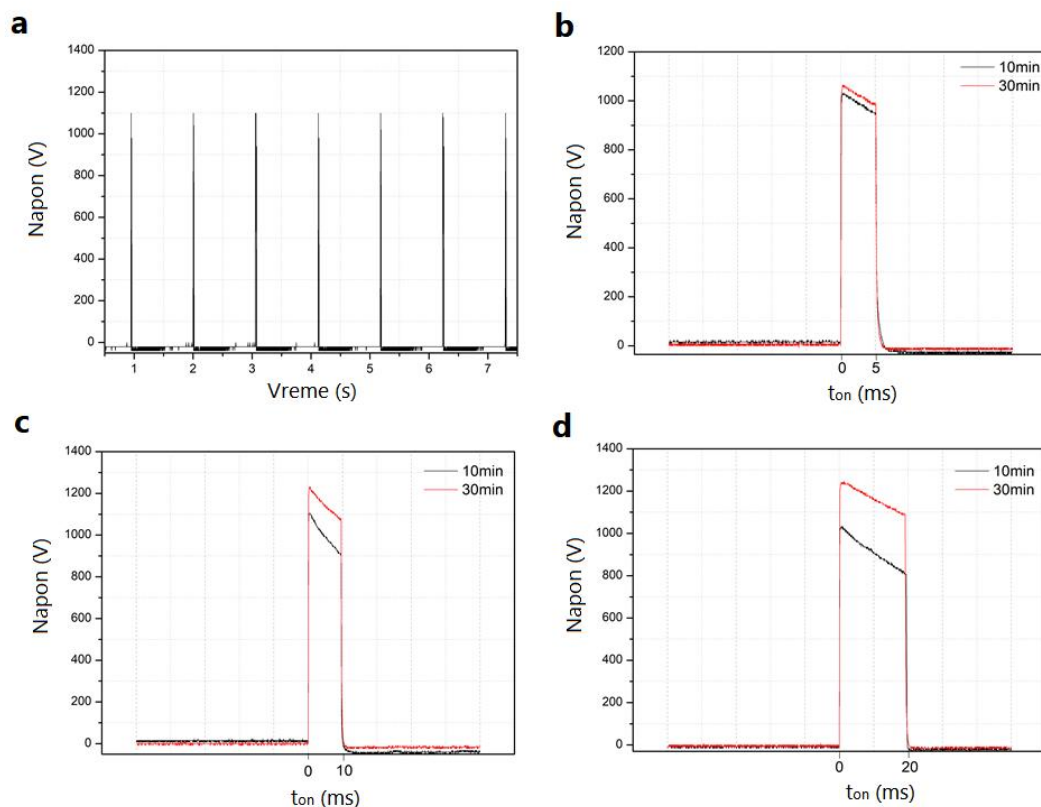
Elektrolit koji se najčešće koristi u PEO procesu na Al je silikatne prirode [58,122,123], međutim, u ovoj doktorskoj disertaciji, u PEO procesu na 99.00 % čistom Al pri ultra-niskim električnim opterećenjima upotrebljen je nisko koncentrovani vodeni rastvor natrijum volframata $0.01\text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pokazuje se da dodatak volframata menja određena svojstva oksidnih slojeva. Konkretno, upotrebom volframatnog elektrolita se smanjuje napon proboja, a povećava debljina PEO sloja, gustina odnosno kompaktnost sloja i otpornost na koroziju [124-126]. S druge strane, korišćenje ovakvog elektrolita niske koncentracije rezultira oksidnim slojevima manje debljine [19], dok visoke koncentracije dovode do formiranja mikro- i nanotaloga WO_3 u rastvoru [127], te je to u ovom slučaju izbegnuto.

4.1.1 Milisekundna impulsna pobuda

Kako je i navedeno u prethodnom poglavlju ove disertacije, anoda u PEO procesu predstavlja uzorak koji tretiramo. U ovom slučaju, dati uzorak je bila pravougaona Al pločica, aktivne površine 2.5 cm^2 (neaktivni deo površine uzorka je bio odvojen teflonskom trakom).

Kao izvor napajanja korišćen je uređaj konstruisan u laboratoriji Katedre za primenjenu fiziku i metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Maksimalni napon ovog uređaja iznosi 2500 V, a maksimalna struja 2.5 A. PEO proces se odvijao pri gustini struje od 1 A/cm^2 . PEO je vršena tokom 10 min, 20 min i 30 min, sa dužinom trajanja impulsa t_{on} od 5 ms, 10 ms i 20 ms. Vreme između impulsa je podešeno na $t_{\text{off}}=1\text{ s}$, sa ciljem ostvarivanja ravnoteže u sistemu između impulsa (Slika 4.1.1.1). Uzevši vrednosti t_{on} i t_{off} u obzir, D_t iznosi oko 1%.

Radi sprečavanja dodatnog deponovanja elektrolita uzorci su nakon završetka PEO procesa isprani destilovanom vodom i osušeni na struji toplog vazduha.



Slika 4.1.1.1 – Impulsne pobude korišćene u eksperimentima : a) niz impulsa pri $t_{off} = 1$ s; b) $t_{on}=5$ ms na 10 i 30 min PEO procesa; c) $t_{on}=10$ ms na 10 i 30 min PEO procesa; d) $t_{on}=20$ ms na 10 i 30 min PEO procesa.

Kako je ranije napomenuto pregledni optičko emisioni spektri snimljeni su pomoću Ocean Optics spektrometra, niske rezolucije u opsegu od 360 nm do 850 nm, dok je detaljno snimanje određenih spektralnih linija izvršeno na Rank Hilger spektrometru. Kompletosti radi, treba ponoviti da su prilikom snimanja spektara vremena integracije bila 10 s i 1 s kod Ocean Optics spektrometra i Rank Hilger spektrometra respektivno.

Fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva analiziran je Rigaku Ultima IV difraktometrom snimanjem u fokusirajućem (Bragg-Brentano) modu u opsegu 2θ od 10° do 90° brzinom od $2^\circ/\text{min}$.

Morfologija ispitivanih uzoraka i debljina oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu dobijena je pomoću SEM uređaja JEOL 840A, a upotrebom EDS spektrometra utvrđen je i njihov hemijski sastav.

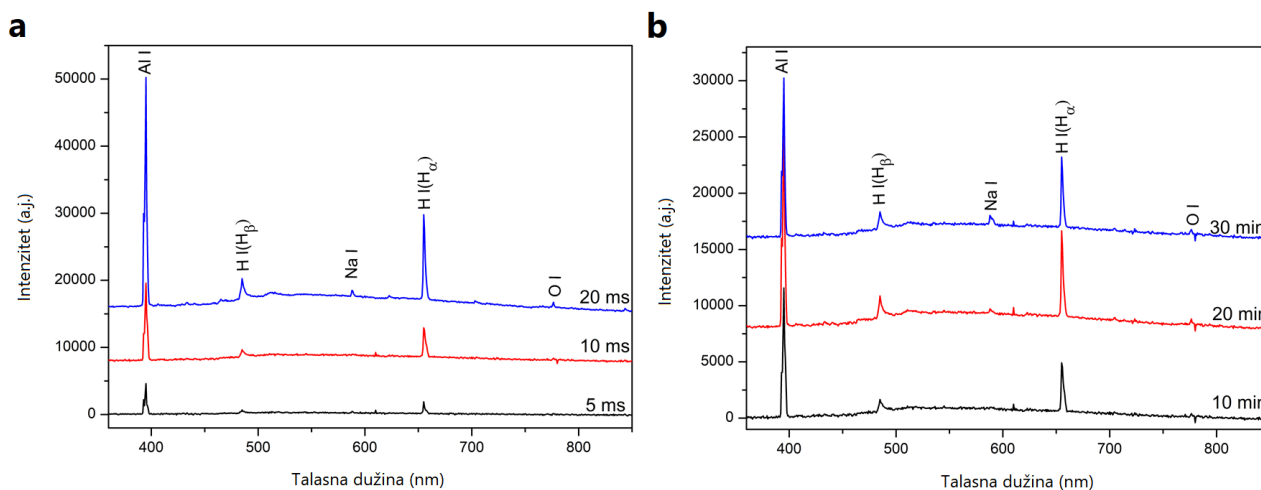
Poroznost i hrapavost površina nastalih PEO slojeva je u ovom slučaju u potpunosti dobijena ImageJ softverom.

4.1.1.1 OES analiza PEO procesa

Optičko emisijski spektri mikropražnjenja tokom PEO procesa na Al u vodenom rastvoru natrijum volframata u opsegu od 360 nm do 850 nm predstavljeni su na Slici 4.1.1.2. Registrovane atomske linije potiču i od elemenata sa anode i iz elektrolita. Linije su identifikovane na osnovu podataka NIST-ove internet baze podataka [128], pri čemu se oznaka I se odnosi na neutralan atom. Jonske linije, oznake II, se usled male rezolucije instrumenta pojavljuju samo kao šum. Registrovane linije, poredane prema opadajućem intenzitetu su:

- Al I na 394.40 nm i 396.15 nm;
- vodonik Balmer alfa H_α na 656.28 nm;
- vodonik Balmer beta H_β na 486.13 nm;
- Na I na 588.99 nm i 589.59 nm;
- O I na 777.19 nm, 777.42 nm i 777.54 nm.

Osim diskretnih linija, pojavljuje se i kontinualni deo spektra koji je posledica sudarne radijativne rekombinacije elektrona [129] i zakočnog zračenja [46]. Takođe, registrovane su i jake AlO molekulske trake. Radijativna rekombinacija elektrona se manifestuje kroz svetlosnu emisiju ili luminescenciju, dok zakočno zračenje predstavlja elektromagnetno zračenje emitovano usled usporavanja elektrona, stoga su snimljeni spektri zračenja kombinacija zračenja iz mikropražnjenja i iz samog oksida.



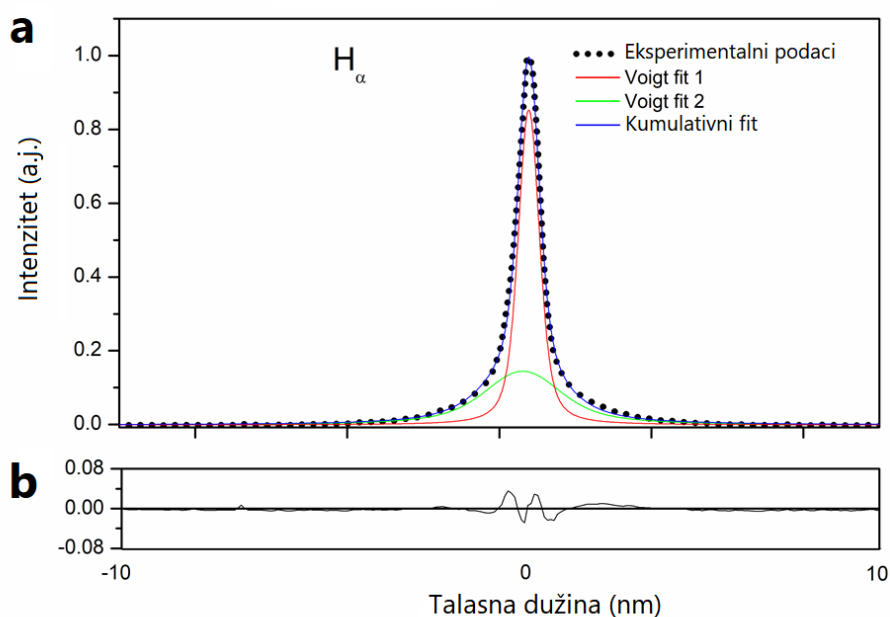
Slika 4.1.1.2 – a) Optički emisijski spektri snimljeni na 10 min PEO procesa; b) optički emisijski spektri snimljeni na $t_{on}=10$ ms.

Kako je prethodno objašnjeno, prilikom spektroskopske karakterizacije PEO procesa uvek se javljaju poteškoće u interpretaciji dobijenih spektara koje potiču od prostorne i vremenske nehomogenosti pojavljivanja mikropražnjenja, te je signal dobijen OES metodom

usrednjen signal velikog broja mikropražnjenja [35]. U tom smislu, duže trajanje pauze između impulsa, odnosno više vrednosti t_{off} , u kombinaciji sa dugim vremenom integracije, treba da omogući snimanje odnosno detektovanje samo jednog impulsa.

Analizom intenziteta zračenja mikropražnjenja na snimljenim spektrima, može se primetiti da kod spektara snimljenih pri trajanju impulsa od 5 ms PEO proces počinje kasnije nego pri dužini trajanja impulsa od 10 ms ili 20 ms. Do ovog zaključka se može doći na osnovu toga što su intenziteti zračenja mikropražnjenja pri trajanju impulsa od 5 ms značajno niži nego kod spektara nastalih pri dužini trajanja impulsa od 10 ms ili 20 ms naročito u početku eksperimentalnog procesa, što je posledica činjenice da se u tim trenucima još uvek formira barijerni sloj. Kako se sa odmicanjem PEO procesa smanjuje učešće malih mikropražnjenja (kratkoživećih mikropražnjenja i mikropražnjenja malog poprečnog preseka), a raste populacija velikih mikropražnjenja (dugoživećih mikropražnjenja i mikropražnjenja velikog poprečnog preseka) u ukupnom broju mikropražnjenja, intenziteti njihovog zračenja mikropražnjenja su niži na 30 min nego na 20 min kod svih trajanja dužine impulsa.

Za određivanje elektronske gustine N_e iskorišćene su vodonikove linije H_α i H_β . Pri analizi H_α linije, koja je poznato nepouzdana zbog velike samoapsorpcije [45], utvrđeno je da ju je, pri različitim trajanjima impulsa i/ili PEO procesa, moguće fitovati pomoću dva Voigt profila (Slika 4.1.1.3). Širine (en. Full Width Half Maximum – FWHM) ovih profila su se kretale od 0.09 nm do 0.12 nm za uži profil, odnosno od 1.45 nm do 1.71 nm za širi profil (procenjena greška iznosi 35 %). Kako je ovde za snimanje H_α i H_β linija iskorišćen spektrometar niske rezolucije moraju se, osim Stark-ovog širenja (usled elektronskih sudara) i Van der Waals-ovog širenja (usled pritiska pri pražnjenju), uzeti u obzir i Doppler-ovo i instrumentalno širenje. Fitovanje pomoću dva Lorentz-ova profila daje veće ostatke nakon fitovanja, kao i manje usklađene vrednosti elektronskih gustina N_e . Navedene činjenice dovode do toga da Gauss-ova komponenta profila H_α i H_β linija nije zanemarljiva u odnosu na Lorentz-ovu, te da se mora iskoristiti Voigt profil kako bi se one fitovale.



Slika 4.1.1.3 – Spektralni profil H_{α} linije : a) najbolji fit pomoću dva Voigt profila; b) grafik ostatka pri fitovanju.

Vrednosti elektronske gustine N_e (procenjena greška iznosi 35 % i potiče od greške procene širine profila) dobijene su na osnovu izraza (10) iz [130], a potom su usrednjene prema vrednosti trajanja impulsa ili prema dužini trajanja PEO procesa. Dobijene vrednosti elektronskih gustina N_e predstavljene su u Tabeli 4.1.1.1 i Tabeli 4.1.1.2 u zavisnosti od toga da li razmatramo različita trajanja impulsa ili različita trajanja PEO procesa respektivno. Elektronske gustine označene kao N_{e1} su dobijene iz užeg profila a kao N_{e2} su dobijene iz šireg Voigt profila.

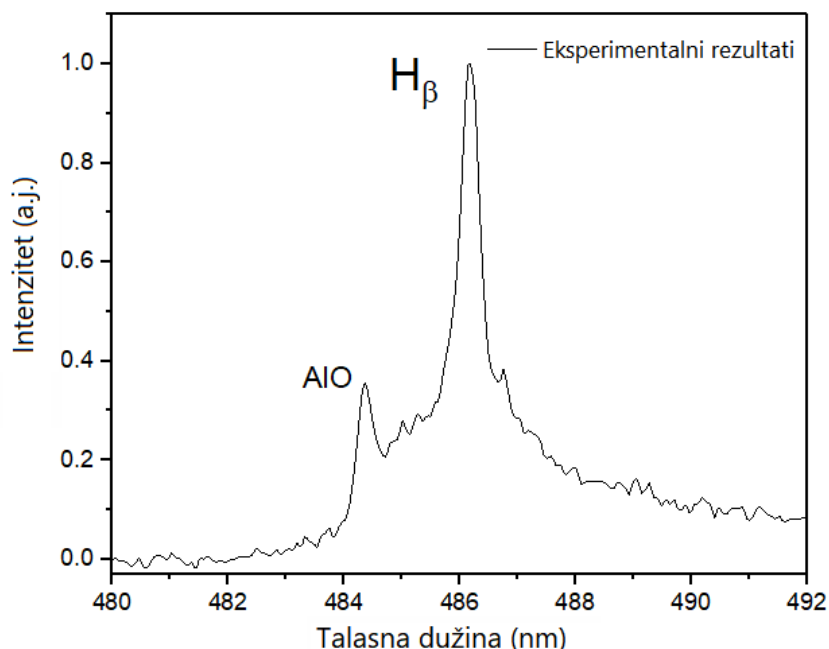
Tabela 4.1.1.1 – Elektronske gustine dobijene za različite vrednosti trajanja impulsa.

t_{on} [ms]	N_{e1} [10^{16} cm^{-3}]	N_{e2} [10^{17} cm^{-3}]
5	1.0	5.0
10	0.7	4.4
20	1.2	5.4

Tabela 4.1.1.2 – Elektronske gustine dobijene za različite dužine trajanja PEO procesa.

Trajanje PEO procesa [min]	N_{e1} [10^{16} cm^{-3}]	N_{e2} [10^{17} cm^{-3}]
10	1.0	4.3
20	0.9	5.5
30	0.9	5.0

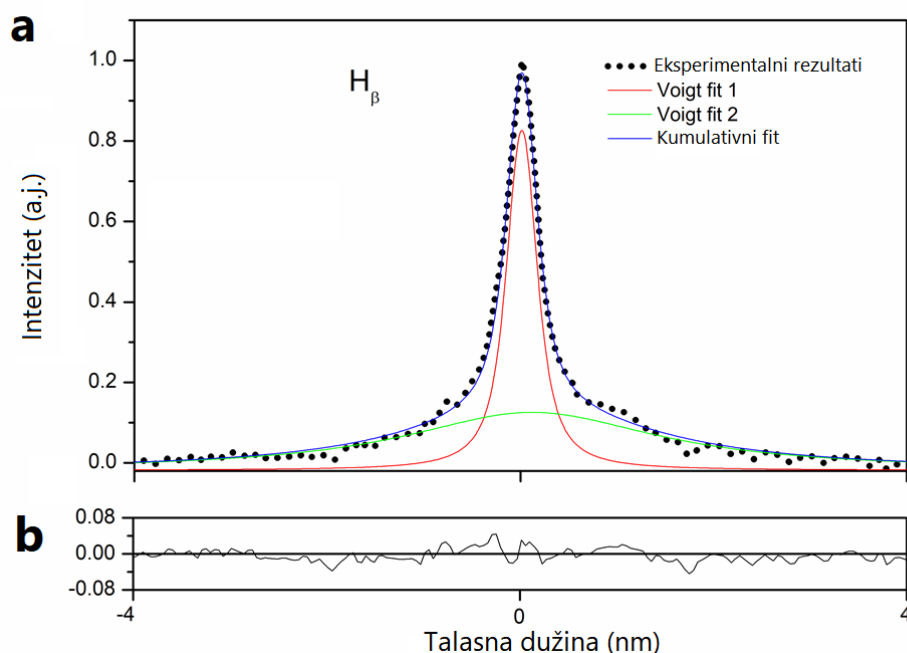
Analizu H_{β} linije otežava činjenica da se ona pojavljuje sa AlO molekulskom trakom u donjem delu njenog profila (Al je metal sa niskom temperaturom topljenja 660.3 °C). Na Slici 4.1.1.4 prikazan je profil H_{β} linije pri trajanju impulsa od 10 ms i na 20 min od početka PEO procesa.



Slika 4.1.1.4 – Profil H_{β} linije snimljen pri PEO procesu na aluminijumu.

U ovakvoj situaciji je bilo nemoguće fitovati H_{β} liniju, te je ona ispitana na Ta pri istim uslovima u kojima se odvijao PEO proces na Al [45,132]. Ovakva procedura je u potpunosti legitimna uzevši u obzir da za materijale sa visokom temperaturom topljenja, kakvi su Ta ili Ti (3020 °C i 1725 °C respektivno), nakon dielektričnog proboja ne dolazi do topljenja i izbacivanja metalnog materijala, te se ni njihove spektralne linije ne registruju. U tom slučaju, može se pretpostaviti da se linije supstrata, u ovom slučaju AlO molekulske trake, odnosno zamenske Ta linije, neće mešati sa H_{β} linijom [45].

Iz istih razloga kao i kod H_{α} linije, utvrđeno je da je, pri različitim trajanjima impulsa i/ili PEO procesa, H_{β} liniju moguće fitovati pomoću dva Voigt profila, i poređenja radi, na Slici 4.1.1.5 je prikazan najbolji fit H_{β} linije takođe pri trajanju impulsa od 10 ms i 20 min od početka PEO procesa.



Slika 4.1.1.5 – Spektralni profil H_{β} linije : a) najbolji fit pomoću dva Voigt profila; b) grafik ostatka pri fitovanju.

Na osnovu H_{β} linija snimljenih na tantalu pri dužini impulsa od 10 ms, dobijena je srednja vrednost širine (FWHM) užeg profila od 0.20 nm i šireg profila od 1.88 nm (procenjena greška iznosi 30 %). Vrednosti elektronske gustine N_e (procenjena greška iznosi 30 % i potiče od greške procene širine profila) dobijene su na osnovu izraza 2a iz [131] i iznose $N_{e1}=0.85 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a $N_{e2}=2.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Elektronske gustine označene kao N_{e1} su dobijene iz užeg profila, dok su vrednosti N_{e2} dobijene iz šireg Voigt profila.

Rezultati dobijeni i za N_{e1} i za N_{e2} su saglasni sa rezultatima dobijenim u sličnim postavkama eksperimenta [45,132].

Poređenjem vrednosti elektronskih gustina N_e dobijenih na osnovu profila H_{α} i H_{β} linija, može se doći do zaključka da su rezultati dobijeni iz H_{β} linije pouzdaniji, kao posledica velike samoapsorbovanosti H_{α} linije.

Najniže i srednje vrednosti N_e odgovaraju manjim mikropražnjenjima koja se nalaze u blizini površine oksidnog sloja, ili u mikroporama takođe u blizini površine oksidnog sloja – odnosno odgovaraju tipovima pražnjenja A i C [41] (Slika 2.3.2).

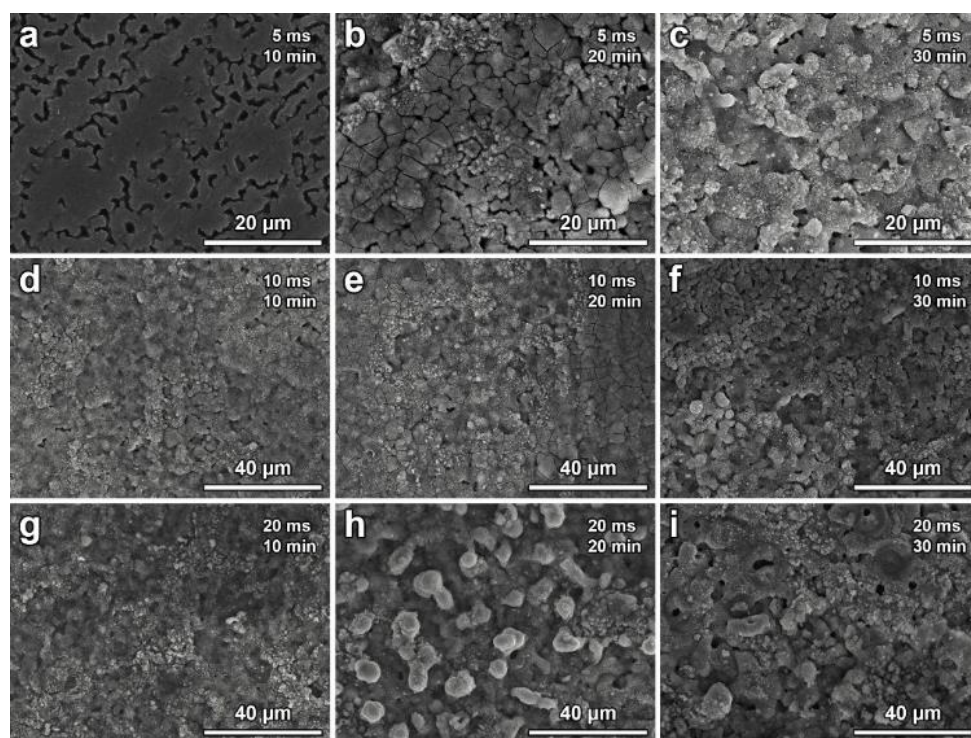
Najviše vrednosti N_e ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) odgovaraju B tipu pražnjenja [41] (Slika 2.3.2), odnosno potiču od mikropražnjenja koja se odigravaju u kanalima za mikropražnjenja kroz oksidni sloj, nakon čega dolazi do izbacivanja aluminijuma kroz njih u elektrolit.

Uzevši u obzir koje su linije identifikovane na preglednim optičko emisionim spektrima, nije moguće odrediti elektronske temperature T_e . Linije iz Balmerove serije se nisu mogle upotrebiti u svrhu određivanja T_e kako je H_α linija podložna samoapsorpciji, a H_β linija se pojavljuje zajedno sa AlO molekulskom trakom. Linije Al I na 394.4 nm i 396.15 nm pripadaju istom multipletu te se kao takve ne koriste za određivanje T_e iz razloga što je razmak između gornjih energetskih nivoa veoma mali, a to unosi veliku grešku pri određivanju T_e [45]. Iz sličnog razloga se ne mogu upotrebiti ni linije Na I i O I.

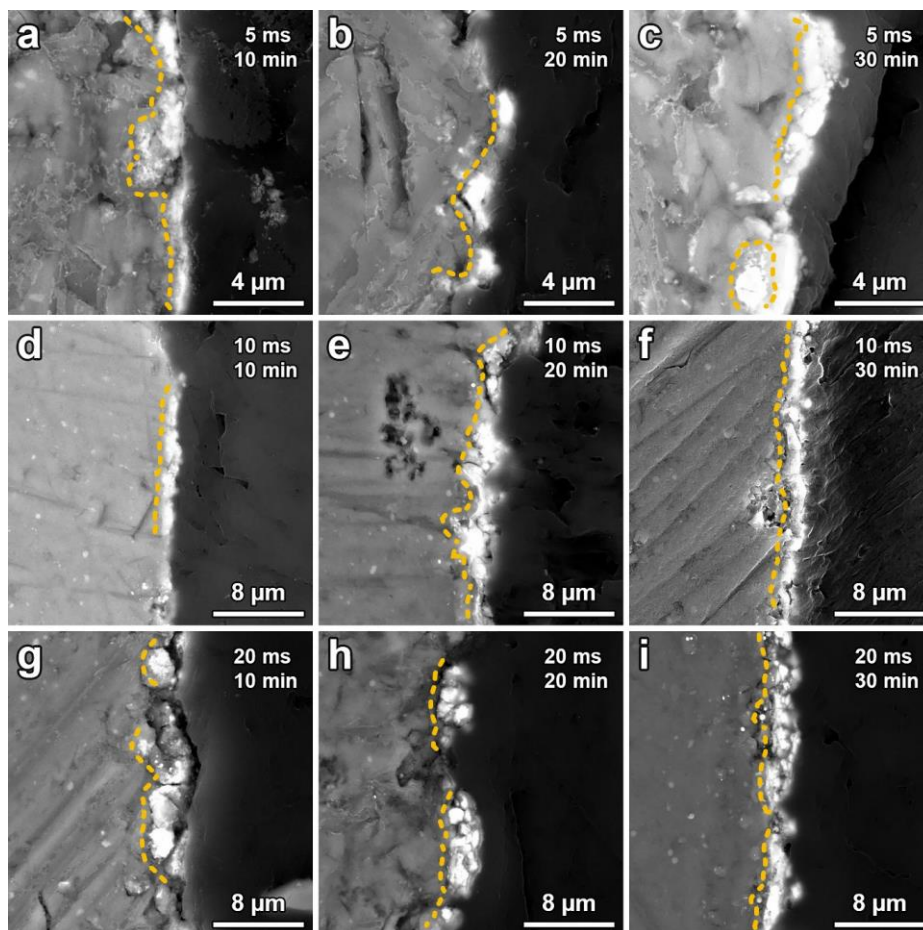
4.1.1.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

U cilju određivanja morfologije i hemijskog sastava oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu, urađena je njihova SEM/EDS analiza.

Na Slici 4.1.1.6 su predstavljene SEM slike površina oksidnih slojeva dok se na Slici 4.1.1.7 nalaze SEM slike njihovih poprečnih preseka.



Slika 4.1.1.6 – SEM mikrografi površina PEO slojeva na Al.



Slika 4.1.1.7 – SEM mikrofotografije poprečnih preseka PEO slojeva na Al.

Površine formiranih PEO slojeva su obogaćene velikim brojem pora različitih oblika i dimenzija, kao i delovima koji su rezultat topljenja supstrata te njegovog izbacivanja kroz kanale za mikropražnjenje i stvrdnjavanja u kontaktu sa elektrolitom. Takođe, niska vrednost D_t od svega 1 % omogućava primenu visokih napona [58], ali i temeljno hlađenje nastajućeg sloja između uzastopnih impulsa, čime se podstiče kompletno očvršćavanje otopljenog materijala. Osim toga, uočava se da se dijametri nastalih pora uvećavaju, a da ih je sve manje i u sve nehomogenijem rasporedu sa produžavanjem vremena PEO procesa. Ovo opažanje je u skladu sa činjenicom da sa odmicanjem PEO procesa, mala mikropražnjenja (kratkotrajna mikropražnjenja male površine) sve više bivaju zamenjena velikim mikropražnjenjima (dugotrajna mikropražnjenja velike površine) [12]. Drugim rečima, sa rastom debljine oksidnog sloja ima sve manje slabih (defektnih) mesta, a veća energija je potrebna kako bi struja prošla kroz oksidni sloj [33].

U skladu sa ranije opisanim specifičnostima impulsnog režima, dobijeni slojevi su relativno tanki (1 – 3 μm), ali su niske poroznosti koja pada sa 7.5 % na 5.0 % sa dužim

trajanjem impulsa. Takođe, hrapavost (R_a) dobijenih slojeva je niska, što je u skladu sa malom postignutom debljinom slojeva (Tabela 4.1.1.1).

Tabela 4.1.1.1 – Poroznost i hrapavost PEO slojeva na Al.

t_{on} [ms]	Trajanje PEO procesa [min]	R_a [μm]	Poroznost [%]
5	10	0.27	n/a
	20	0.34	n/a
	30	0.65	n/a
10	10	0.22	7.48
	20	0.24	7.03
	30	0.46	6.88
20	10	0.44	5.66
	20	0.53	5.28
	30	0.62	4.96

SEM mikrofotografije poprečnih preseka (Slika 4.1.1.7) ukazuju da debljina slojeva zaista raste, iako ne drastično, sa produžavanjem PEO procesa. Međutim, slojevi definitivno nisu kompaktni niti homogeni, što ograničava njihovu potencijalnu primenu. Kako je pauza između impulsa čak 1 s, potrebno je duže trajanje PEO procesa kako bi debljina oksidnog sloja narasla, ali sa druge strane, visoke vrednosti struje i napona postignute u ovom istraživanju donekle ograničavaju njegov rast [134].

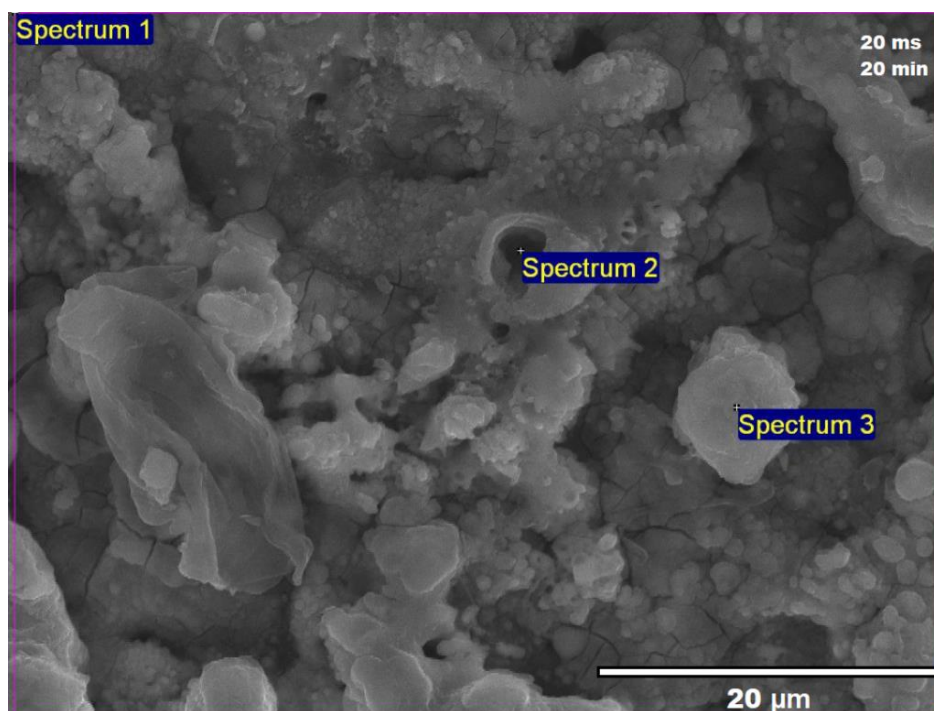
U Tabeli 4.3.1 je predstavljen hemijski sastav ispitanih slojeva, dobijen integralnom EDS analizom čitave površine uzoraka tokom 10 min, 20 min i 30 min PEO procesa pri pobudi impulsom od 5 ms, 10 ms i 20 ms.

Tabela 4.1.1.2 – Hemijski sastav PEO slojeva na Al.

Element	Atomski procenat [at. %]								
	5ms			10ms			20ms		
	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min
O	44.32	53.28	51.87	49.26	54.59	52.30	52.68	64.51	71.67
Al	55.06	45.39	46.92	50.00	43.99	46.51	46.06	31.39	21.98
W	0.61	1.32	1.21	0.75	1.42	1.19	1.26	4.10	6.35

Na osnovu rezultata predstavljenih u Tabeli 4.1.1.2 uočava se da oksidni sloj svakog ispitanog uzorka čine O, Al i W, što potvrđuje činjenicu da se u oksidnom sloju nalaze i elementi potekli iz supstrata i elementi potekli iz elektrolita. Sa porastom širine impulsa rastu i sadržaji O i W, a opada sadržaj Al za svaku dužinu trajanja PEO tretmana, a taj se trend donekle prati i pri konstantnoj dužini trajanja impulsa. Sa odmicanjem PEO procesa se Al sve više transformiše u Al_2O_3 , a elementi iz elektrolita bivaju sve zastupljeniji u oksidnom sloju.

EDS analizom oksidnih slojeva u karakterističnim tačkama određen je i hemijski sastav svih uzoraka u kanalu za mikropražnjenje i oko njega. Analiza izvršena pri širini impulsa od 20 ms i trajanja PEO procesa od 20 min, predstavljena je na Slici 4.1.1.8 i u Tabeli 4.1.1.3. Spectrum 1 predstavlja integralnu EDS analizu čitave površine uzorka, Spectrum 2 analizu u kanalu za mikropražnjenje, a Spectrum 3 EDS analizu vrha površine oksidnog sloja.



Slika 4.1.1.8 – EDS analiza uzorka u tri karakteristične tačke pri pobudi impulsom od 20 ms, 20 min od početka PEO procesa.

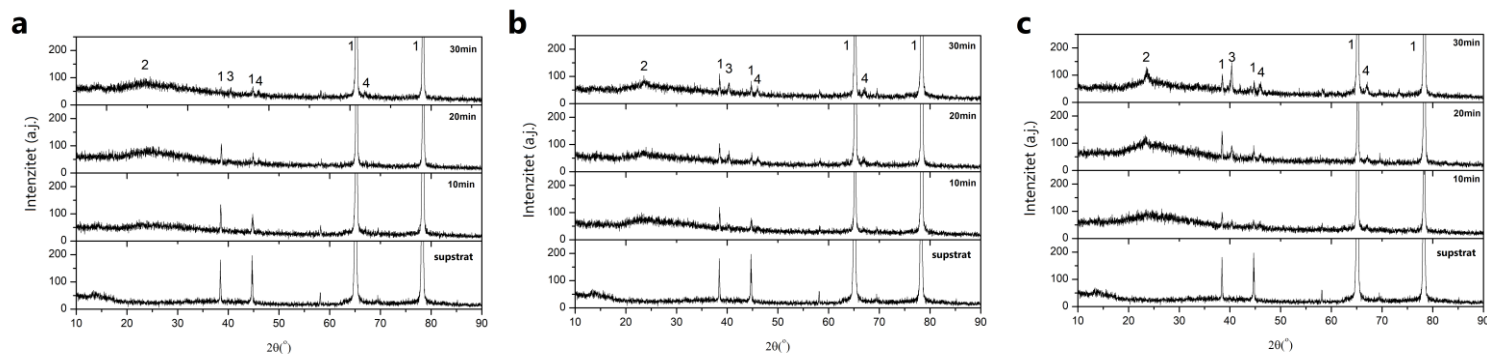
Tabela 4.3.3 – EDS analiza uzorka 20 min od početka PEO procesa sa širinom impulsa od 20 ms.

Pozicija	Atomski procenat [at. %]		
	Al	O	W
Spectrum 1	31.39	64.51	4.10
Spectrum 2	69.04	28.47	2.49
Spectrum 3	17.12	76.55	6.33

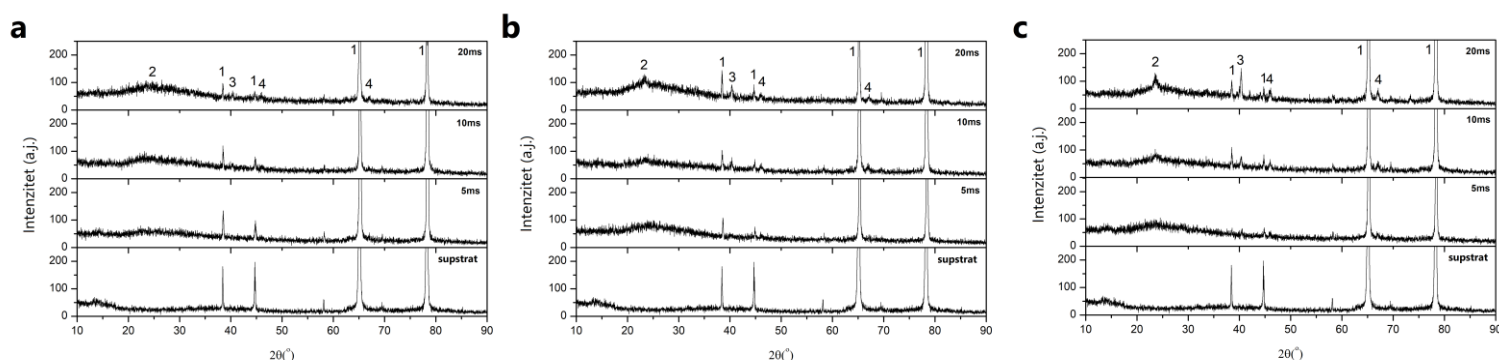
Analiza ovog, ali i uzoraka dobijenih pri ostalim pobudama i vremenima tretmana, ukazuje na ugradnju W u oksidni sloj u manjoj ili većoj meri. Najveća koncentracija W je primećena na vrhu samog oksidnog sloja, dok je najveća prisutnost Al u kanalima za mikropražnjenje usled oksidacije na metal – oksid granici i izbacivanju otopljenog metala ka površini sloja. Najveća zastupljenost W se registruje na samoj površini oksidnog sloja (Spectrum 3), a najmanja u kanalu za mikropražnjenje (Spectrum 2).

Treba naglasiti da tačnost EDS merenja varira od 0.1 % za W, 5 % za Al i do 8 % za O (podaci o standardnoj devijaciji iz specifikacije instrumenta).

Na slikama su predstavljene dve grupe difraktograma prema različitom trajanju impulsa (Slika 4.4.1) i prema različitoj dužini tretmana (Slika 4.4.2).



Slika 4.4.1 – Difraktogram uzoraka PEO tretiranih uz širinu impulsa: a) 5 ms; b) 10 ms; c) 20 ms; identifikovani elementi: (1) Al; (2) WO_3 ; (3) W_3O_8 ; (4) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

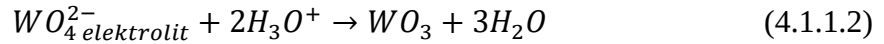
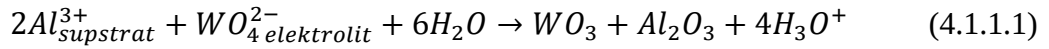


Slika 4.4.2 – Difraktogram uzoraka PEO tretiranih u trajanju od: a) 10 min; b) 20 min; c) 30 min; identifikovani elementi: (1) Al; (2) WO_3 ; (3) W_3O_8 ; (4) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

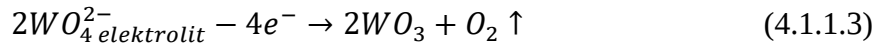
Na difraktogramima se može uočiti pad intenziteta linija koje potiču od Al (supstrata) sa porastom dužine vremena tretmana odnosno dužine trajanja impulsa, što je saglasno sa očekivanjem ugradnje elemenata iz elektrolita u oksidni sloj, odnosno sa rastom debljine oksidnog sloja.

Pored toga, očigledno je da se pojavljuje i „trbuh“ (en. halo) u opsegu 2θ od 20° do 35° koji ukazuje na prisustvo amorfne faze, odnosno na to da uzorak nije u potpunosti kristalizovan. Isti trbuh se sa produžavanjem tretmana, odnosno trajanja impulsa, transformiše u difrakcioni maksimum koji je identifikovan kao WO_3 . Uz njega, identifikovan je i nestehiometrijski W_3O_8 , a difraktogrami su generalno „šumovitiji“ sa produžavanjem dužine

impulsa, odnosno tretmana, što je posledica ugradnje sve veće količine elemenata iz elektrolita u oksidni sloj. Ugradnja W u oksidni sloj se može opisati na sledeći način [48]:

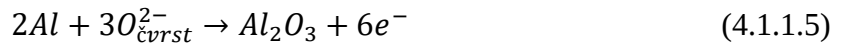


Tokom anodizacije, WO_4^{2-} joni migriraju u kanale za pražnjenje gde dolazi do njihove disocijacije pod uticajem jakog električnog polja [48]:

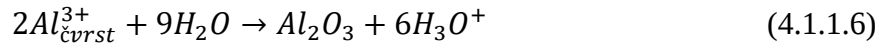


Porast sadržaja W kao i sadržaja O, ukazuje da se W kao oksid ugrađuje u PEO sloj.

Na granici aluminijum – oksid rast se odvija preko reakcije [35]:



Sa druge strane, na granici oksid – elektrolit, Al^{3+} joni reaguju sa molekulima vode [35]:



i formiraju oksidni sloj.

Primetan je i postepeni nastanak γ - Al_2O_3 kristalne faze, koji je takođe identifikovan i njegov intenzitet raste sa širenjem impulsa tj. sa trajanjem tretmana. U toku PEO procesa, istopljena amorfna alumina se izbacuje kroz kanale za pražnjenje i njen kontakt sa elektrolitom dovodi do brzog očvršćavanja na granici oksid – elektrolit. Brzo očvršćavanje alumine favorizuje formiranje γ - Al_2O_3 [126]. Ova pojava ukazuje, zajedno sa izraženijim difrakcionim maksimumima, na postepenu kristalizaciju uzoraka.

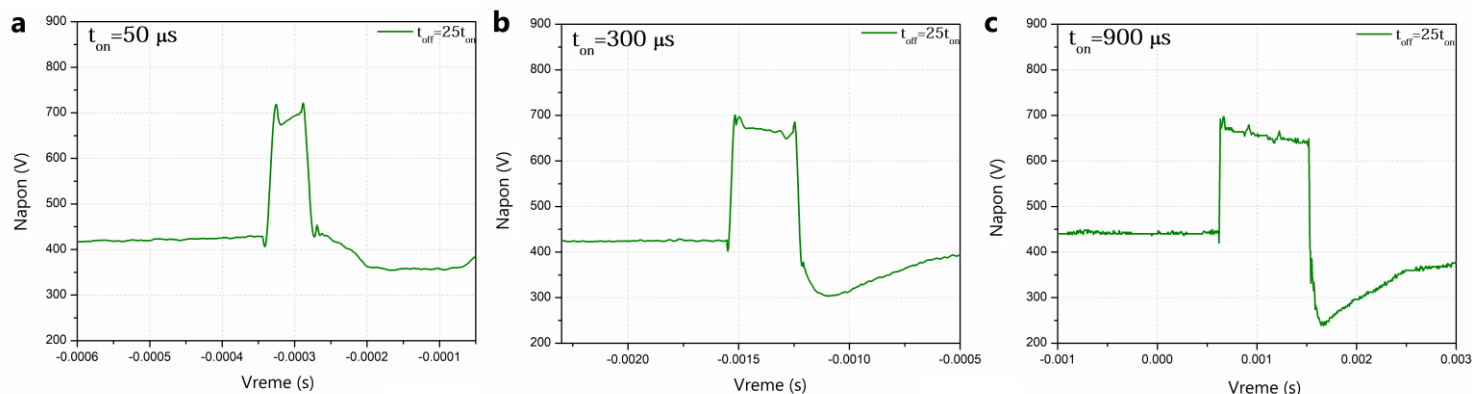
Odsustvo α - Al_2O_3 u predstavljenim difraktogramima se može smatrati neočekivanim, kako bi prema predviđanjima odvijanja PEO procesa lokalna temperatura mikropražnjenja trebalo da bude dovoljna za transformaciju γ - Al_2O_3 u α - Al_2O_3 [132] (transformacija se dešava na 1050 – 1200 °C [33]). Međutim, ostavlja se mogućnost da energija isporučena sistemu, imajući u vidu nisku vrednost D_t , nije bila dovoljna kako bi do ove transformacije došlo. Takođe, može se pretpostaviti i da PEO proces nije dovoljno dugo trajao da bi se u datim okolnostima potrebna količina energije isporučila. Martin [133] i Yerokhin [36] su u svojim istraživanjima naveli da brzina hlađenja oksidnog sloja nakon mikropražnjenja iznosi 10^7 K/s, prema čemu bi trebalo da je t_{off} od 1 s mnogo duži vremenski period od onog potrebnog da bi se oksidni sloj ohladio, premda oba navedena rada uključuju i prisustvo α - Al_2O_3 .

4.1.2 Mikrosekundna impulsna pobuda

U ovom delu istraživačkog rada kao anoda je korišćena pravougaona Al pločica, aktivne površine približno 3.0 cm^2 (neaktivni deo površine uzorka je bio obavijen teflonskom trakom), dok su katodu činile dve Pt žice. U ovom slučaju je izvor napajanja uređaj konstruisan u Laboratoriji za spektroskopiju električnih gasnih pražnjenja Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i sastojao se iz jednosmernog izvora napajanja Kepco (0 –2 kV, 0 –100 mA, Kepco, Flašing, SAD), seta kondenzatora, visokonaponske sklopne jedinice (MOSFET tehnologija) i generatora pravougaonih impulsa (2- 999 μs širina impulsa, 0.1-100% D_t). PEO proces se odvijao u galvanostatskom režimu sa gustinom struje od približno 3.0 A/cm^2 tokom 15 min sa vrednostima t_{on} od 50 μs , 300 μs i 900 μs i 25 puta dužom pauzom ($t_{\text{off}} = 25t_{\text{on}}$) odnosno sa $D_t = 3.85 \%$ (Tabela 4.1.2.1, Slika 4.1.2.1).

Tabela 4.1.2.1 – Nazivi ispitivanih uzoraka.

Naziv uzorka [$t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$]	$t_{\text{on}} [\mu\text{s}]$	$t_{\text{off}} [\mu\text{s}]$
50/25ton	50	1250
300/25ton	300	7500
900/25ton	900	22500



Slika 4.1.2.1 – Impulsne pobude korišćene u eksperimentima : a) pri $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$; b) pri $t_{\text{on}} = 300 \mu\text{s}$; c) pri $t_{\text{on}} = 900 \mu\text{s}$.

Fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva je kao i u slučaju milisekundne pobude analiziran Rigaku Ultima IV difraktometrom snimanjem u fokusirajućem (Bragg-Brentano) modu u opsegu 2θ od 10° do 90° brzinom od $2^\circ/\text{min}$.

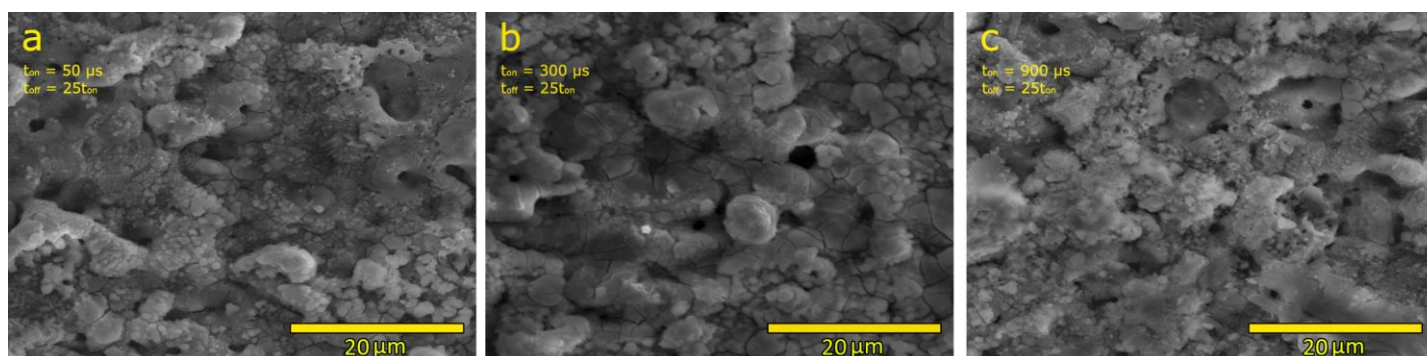
Morfologija ispitivanih uzoraka i debljina oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu dobijena je ponovo pomoću SEM uređaja JEOL 840A, a upotrebom EDS spektrometra izvršeno je hemijsko mapiranje poprečnih preseka. Radi dodatnog opisivanja i vizuelizacije površina

uzoraka iskorišćen je i Veeco AFM mikroskop koji je obezbedio 3D prikaz oksidnih slojeva i određivanje njihove hrapavosti (Ra). Poroznost površina nastalih PEO slojeva je i u ovom slučaju dobijena ImageJ softverom.

U odnosu na PEO slojeve nastale pod milisekundnom pobudom, dodatno su ispitane i fotokatalitičke i fotoluminescentne osobine uzoraka, prema postupku opisanom u prethodnom poglavlju.

4.1.2.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

SEM mikrografi površina PEO slojeva formiranih pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi prikazani su na Slici 4.1.2.2. Ponovo se primećuju tipične karakteristike povezane sa PEO slojevima, odnosno slojevi sadrže mnoštvo kanala za mikropražnjenje različitih oblika i veličina, te regiona formiranih brzim hlađenjem rastopljenog materijala. Iako takve porozne površine možda nisu idealne za zaštitu od korozije, one imaju značajan potencijal za primenu u fotokatalizi i/ili fotoluminiscenciji zbog svoje dobro definisane i otvorene površine.



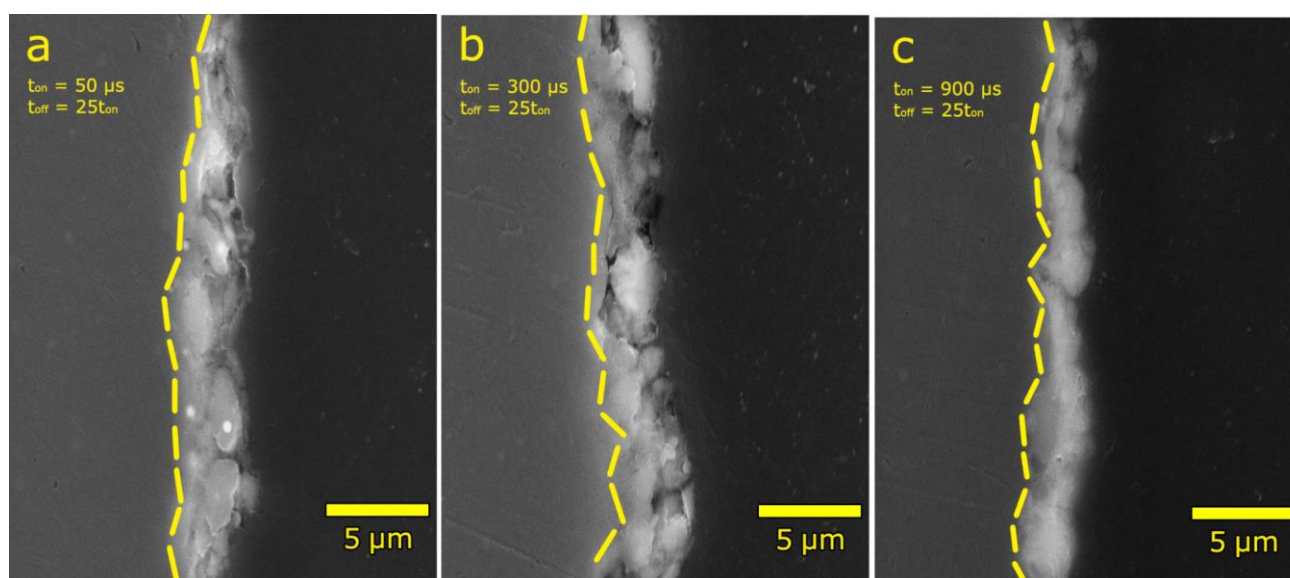
Slika 4.1.2.2 – Površine nastalih PEO slojeva pri različitim trajanjima impulsa.

EDS analiza ispitanih uzoraka pokazuje, kao i pri milisekundnoj pobudi, da su glavni registrovani elementi Al, W i O, i da je njihova koncentracija slična pri svakoj od dužina trajanja impulsa (Tabela 4.1.2.2). Međutim, može se primetiti da je sadržaj W viši pri mikro- nego prema mili-sekundnoj pobudi, a i nego u drugim sličnim istraživanjima [135].

Tabela 4.1.2.2 – EDS analiza ispitanih PEO slojeva.

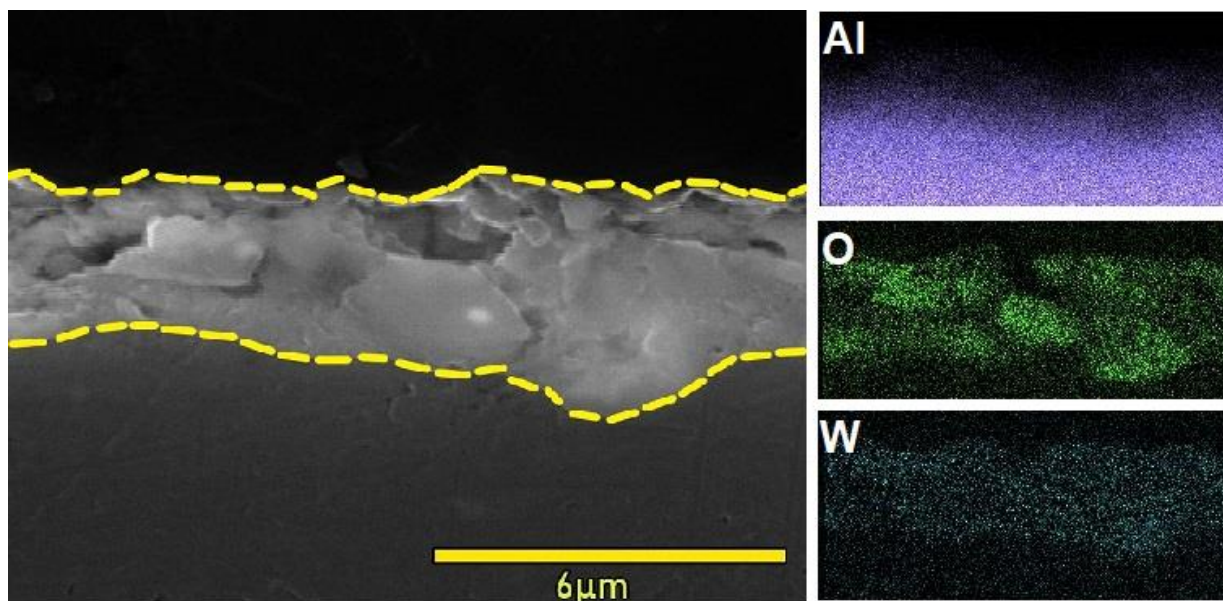
Element	Atomski procenat [at. %]		
	50/25ton	300/25ton	900/25ton
O	67.53	71.25	64.94
Al	25.22	20.85	28.15
W	7.25	7.90	6.92

Poprečni presezi PEO slojeva nastalih pri mikrosekundnoj pobudi pokazuju vrlo slične karakteristike kao i pri milisekundnoj pobudi, što se može povezati sa zajedničkim sadržajem odnosno ultra-niskom vrednošću D_t (Slika 4.1.2.3). Nastali oksidni slojevi su i u ovom slučaju tanki i delimično kompaktni, sa izraženom poroznošću gde je najveća zabeležena debljina sloja od $3.7\ \mu\text{m}$ kod 300/25ton uzorka (Tabela 4.1.2.3).



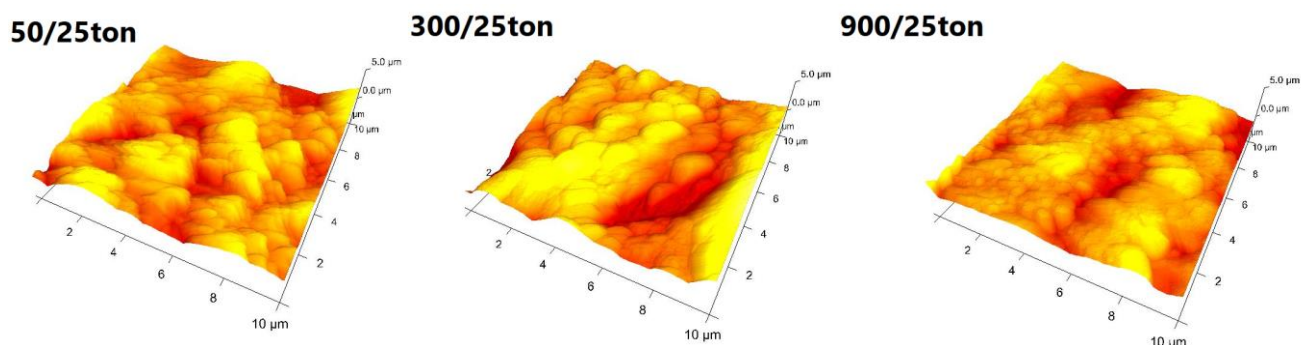
Slika 4.1.2.3 – Poprečni presezi nastalih PEO slojeva pri različitim trajanjima impulsa.

Sa druge strane, primer EDS mapiranja poprečnog preseka upravo najdebljeg uzorka 300/25ton (Slika 4.1.2.4) ukazuje da je W vrlo ravnomerno raspoređen u celom sloju, što je saglasno sa ranije spomenutim značajnim istraživanjem Dehnavi-ja i saradnika [58].



Slika 4.1.2.3 – EDS mapiranje poprečnog preseka uzorka 300/25on.

Iako su površine nastalih PEO slojeva dobro prikazane kroz SEM mikrografe, 3D vizuelizaciju i dublje razumevanje može pružiti analiza AFM mikrografa ovih slojeva (Slika 4.1.2.4). Osim toga, ovom metodom se mogu ekstrahovati nešto preciznije vrednosti hrapavosti R_a (Tabela 4.1.2.3). Očekivano, površine su izbrazdane mnoštvom pora i pukotina, no primetno je da se pri najkraćoj vrednosti pobudnog impulsa ($t_{on}=50 \mu s$) ne mogu uočiti regioni koji su bili rastopljeni, a potom stvrdnuti u kontaktu sa elektrolitom. Ovakav fenomen se može objasniti pretpostavkom da se prilikom ovakve pobude ne isporučuje dovoljno visoka energija sistemu da bi se supstrat otopio.

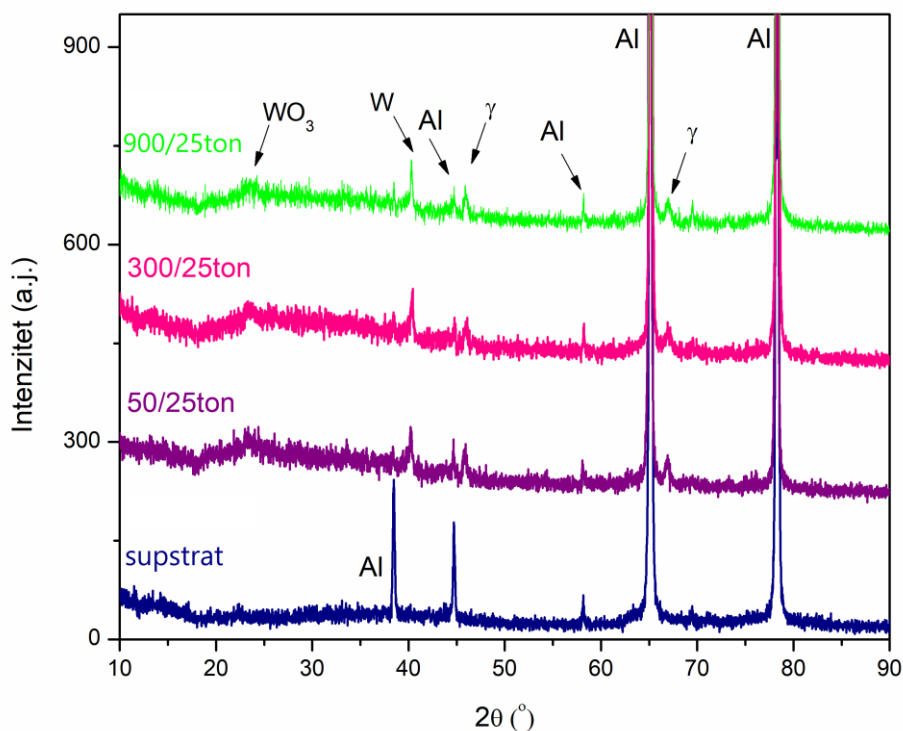


Slika 4.1.2.4 – AFM mikrografi PEO slojeva na Al.

Tabela 4.1.2.3 – Osnovne karakteristike PEO slojeva na Al.

Naziv uzorka	Debljina [μm]	Poroznost [%]	R_a [nm]
50/25ton	2.9 ± 0.2	6.43 ± 0.12	495 ± 9
300/25ton	3.7 ± 0.3	9.41 ± 0.13	419 ± 16
900/25ton	2.1 ± 0.3	11.13 ± 0.18	421 ± 11

PEO slojevi na Al nastali u procesu sa mikrosekundnom pobudom se ne razlikuju značajno od onih slojeva nastalih u procesu sa milisekundnom pobudom, ali je primećeno odsustvo nestehiometrijskog W_3O_8 , a prisustvo čistog W (Slika 4.1.2.5). Jedan od načina na koji W može postati deo oksidnog sloja se može predstaviti reakcijom [136]:



Slika 4.1.2.5 – Difraktogrami PEO slojeva na Al.

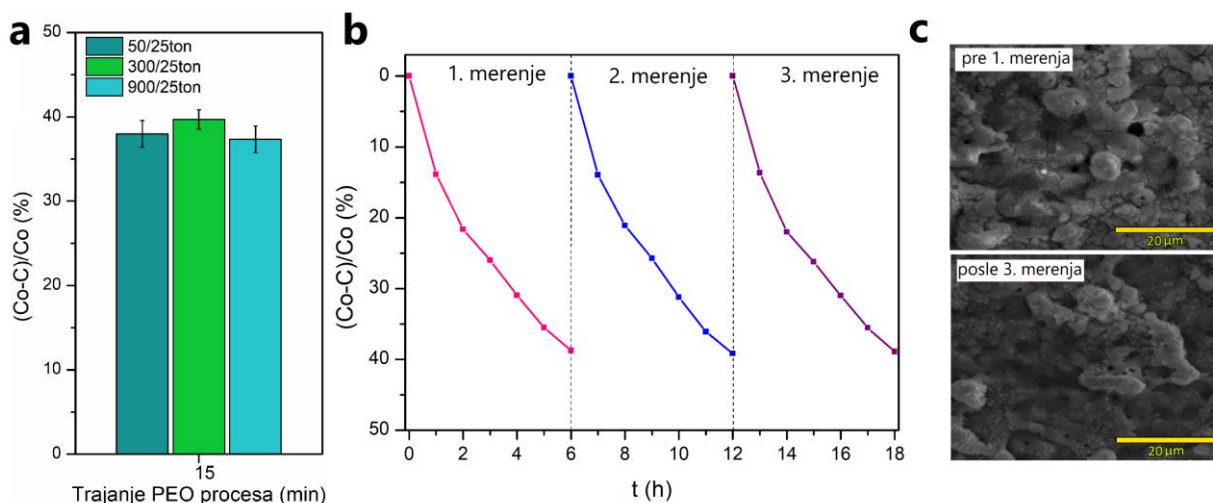
Sa dužim primenjenim impulsima, odnosno većom energijom uloženom u sistem, kristalizacija oksidnih slojeva postaje evidentnija što se vidi na primeru sve izraženijeg difrakcionog maksimuma koji odgovara WO_3 koji se transformiše iz amornog regiona 2θ vrednosti od 20° do 30° .

4.1.2.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike formiranih PEO slojeva

Slika 4.1.2.6a ilustruje fotokatalitičke performanse PEO slojeva na Al podlozi nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću. Rezultati su predstavljeni kao $((C_0 - C)/C_0)$,

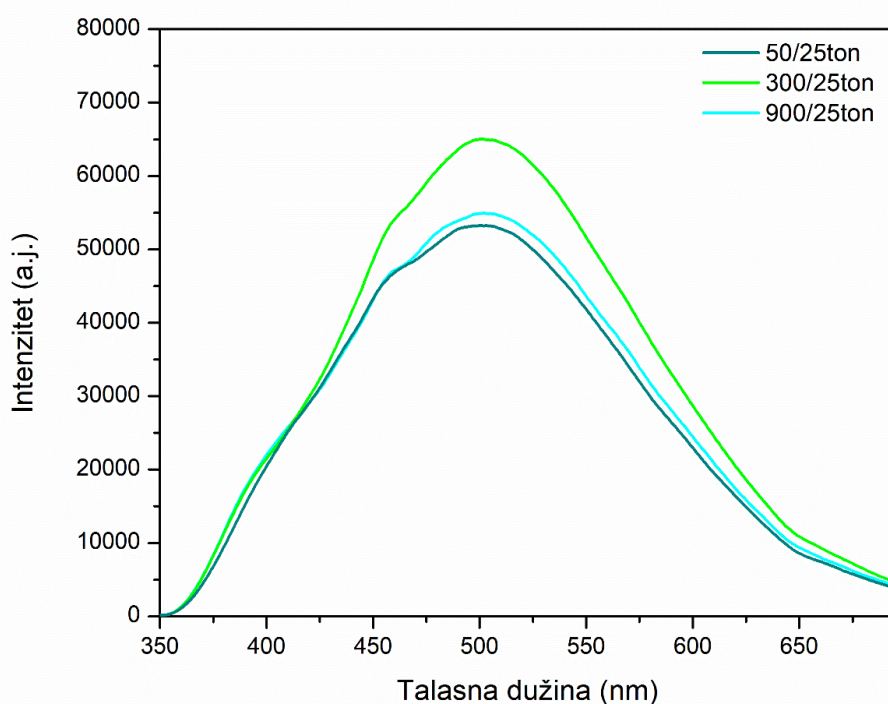
gde C_0 predstavlja početnu koncentraciju MO, a C označava koncentraciju MO nakon određenog vremena iradijacije. Fotoliza u mraku je bila minimalna za sve slojeve te se svaka promena apsorpcije zabeležena tokom eksperimenata pripisuje isključivo fotokatalitičkoj razgradnji MO. U posmatranim fotokatalitičkim aktivnostima razlike nisu značajne, pošto su primarni faktori koji utiču na fotokatalitičku aktivnost tj. morfologija površine i fazni i elementarni sastav, relativno slični u ovim uzorcima, ali uzorak označen kao 300/25ton pokazuje najbolje rezultate. Važno je napomenuti da su vrednosti fotokatalitičke aktivnosti tačno usklađene sa redosledom sadržaja W u PEO slojevima, a prema rezultatima EDS analize. Ovo naglašava neosporan uticaj metalnog W i njegovih jedinjenja na fotokatalitičku aktivnost, što je posebno značajno s obzirom na to da je WO_3 prepoznat kao jedan od najvažnijih poluprovodnika uskog energijskog procepa pogodnog za fotokatalizu osetljivu na vidljivu svetlost. Podesiva struktura, odgovarajuća vrednost energijskog procepa (2.4–2.8 eV, reaguje na ~12% sunčevog spektra), snažna fotokatalitička oksidaciona sposobnost, visoka hemijska stabilnost i netoksičnost doprinose primenljivosti WO_3 [137-141].

Štaviše, važna prednost fotokatalizatora imobilisanih u oksidnim slojevima je odlična ponovljivost u fotokatalitičkim merenjima. Kao što je prikazano na Slici 4.1.2.6b, za oksidni sloj sa najvećom fotokatalitičkom aktivnošću uočenom u ovoj studiji (300/25ton), promena fotokatalitičke aktivnosti nakon 6 sati jedva je primetna u tri uzastopna merenja. Štaviše, poređenje morfologije testiranog oksidnog sloja (Slika 4.1.2.6c) pre prvog i posle završnog fotokatalitičkog merenja naglašava stabilnost slojeva, jer pokazuju veoma slične karakteristike.



Slika 4.1.2.6 – a) Stepen degradacije MO nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću; b) provera ponovljivost fotokatalitičkih merenja za 300/25ton; c) promena morfologije 300/25ton uzorka nakon 3 fotokatalitička merenja.

Kako bi se produbilo shvatanje prethodno posmatrane fotokatalitičke aktivnosti, ispitane su i fotoluminescentne karakteristike nastalih oksidnih slojeva. Slika 4.1.2.7 ilustruje snimljene emisije spektre za sve uzorke sa $t_{\text{off}}=25t_{\text{on}}$. Ovi spektri pokazuju jasan fotoluminescentni maksimum na oko 500 nm, koji najverovatnije potiče od WO_3 [142,143]. Takođe, intenzitet fotoluminescencije odražava redosled fotokatalitičke aktivnosti, što je u korelaciji sa sadržajem W u oksidnom sloju, kako je prethodno i pomenuto. Prisustvo mnogobrojnih defekata i kiseoničnih vakansija u oksidnom sloju doprinosi i intenzitetu fotoluminescentne emisije i fotokatalitičkoj aktivnosti [144,145]. Uzorak koji pokazuje najveću fotokatalitičku aktivnost (300/25ton) takođe pokazuje najveći intenzitet fotoluminescencije, što dovodi u pitanje uobičajenu ideju da je intenzitet fotoluminescencije u obrnutoj korelaciji sa fotokatalitičkom aktivnošću, koja pretpostavlja da je povećani fotoluminescentni signal rezultat brze rekombinacije elektrona i šupljina [146].



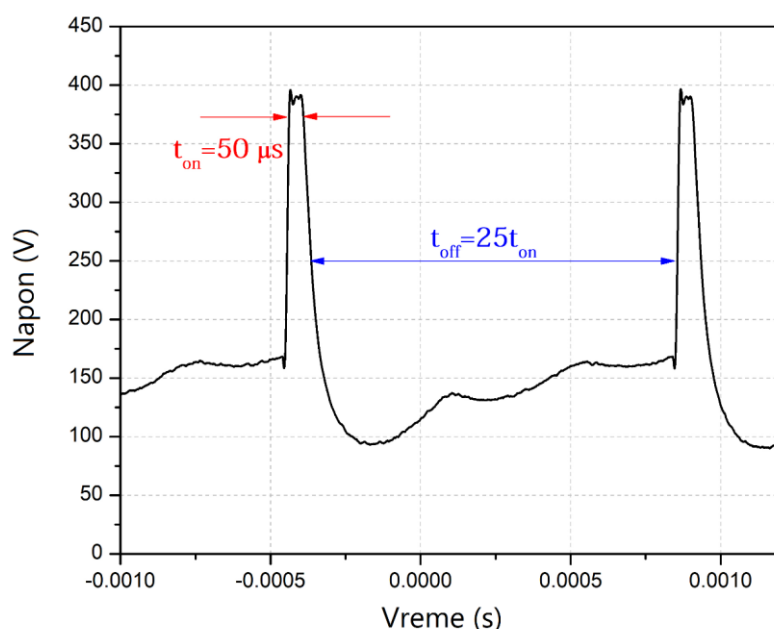
Slika 4.1.2.7 – Emisioni spektar kod PEO slojeva na Al.

Kao što je već rečeno, primetan nedostatak PEO procesa je njegovo odvijanje uz visoke napone i struje, što može dovesti do visoke hrapavosti i poroznosti oksidnog sloja i kao takvog, njegove neprikladnosti za određene primene (poput zaštite od korozije). Ipak, primena u oblasti fotokatalize i fotoluminescencije se čini kao vrlo dobra solucija za ovakve PEO slojeve. Međutim, kako i oksidni slojevi nastali uz kraće trajanje impulsa pokazuju približno iste

osobine kao i slojevi nastali uz duže trajanje impulsa, PEO slojevi kakav je 50/25ton mogu biti najperspektivniji kandidat za fotokatalitičke i/ili fotoluminiscentne primene. Uzorak 50/25ton, i sa najkraćim trajanjem impulsa, odnosno sa najmanjom količinom energije uložene u sistem, pokazuje korisne osobine za potencijalne industrijske primene gde je energijska efikasnost ključna. Osim toga, energijskoj efikasnosti doprinosi i činjenica da je za ovakve karakteristike oksidnih slojeva bio potreban PEO proces u trajanju od svega 15 min, što u poređenju sa čak i višesatnim trajanjima klasične anodizacije predstavlja veliki iskorak.

4.2 PEO proces na titanijumu

Kao deo ove doktorske disertacije ispitan je i PEO proces na Ti pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi. Kao anoda su korišćene pravougaone Ti pločice, aktivne površine približno 1.2 cm^2 (kao i u prethodnim slučajevima, neaktivni deo površine uzorka je bio obavljen teflonskom trakom), dok su katodu i u ovom slučaju činile dve Pt žice. Izvor napajanja korišćen u ovom setu eksperimenata je opisan u uvodnom delu odeljka 4.1.2. PEO proces se odvijao u galvanostatskom režimu sa gustinom struje od čak 7.5 A/cm^2 u svom maksimumu tokom 5, 10, 15 i 20 min sa vrednostima t_{on} od $50 \mu\text{s}$ i 25 puta dužom pauzom ($t_{\text{off}} = 25t_{\text{on}}$) odnosno sa $D_t = 3.85\%$ (Slika 4.2.1). Kao elektrolit je iskorišćen vodeni rastvor 10 g/L natrijum fosfata ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).



Slika 4.2.1 – Impulsne pobude korišćene u eksperimentima pri $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$, a $t_{\text{off}} = 25t_{\text{on}}$.

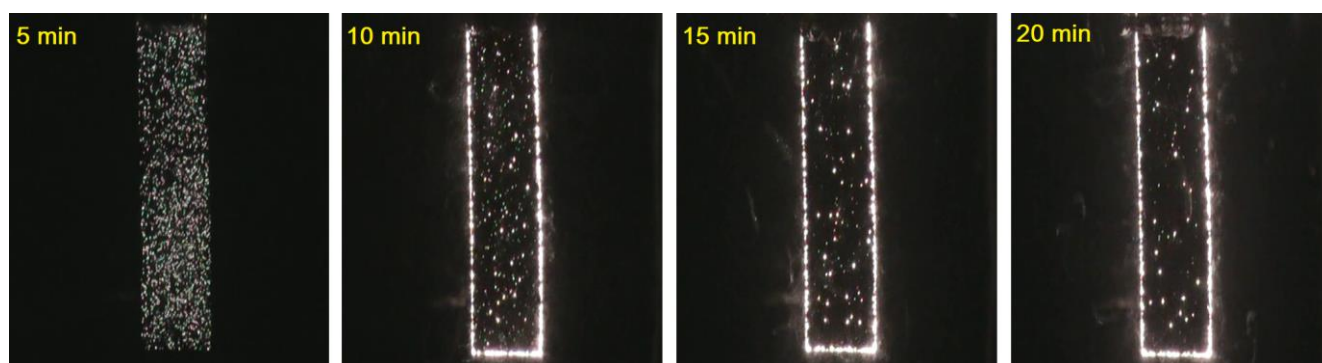
Za razliku od prethodno opisanog PEO procesa pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi na Al, u slučaju Ti izvršena je i OES analiza i to na McPherson spektrometru visoke rezolucije koji omogućava jasno razlikovanje spektralnih linija metala. Osim toga, izvršeno je i snimanje PEO procesa u realnom vremenu (Sony DCR-DVD kamera) kako bi se ispratio i ispitao nastanak i razvoj mikropražnjenja.

Kao i u ranije opisanim eksperimentima, fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva je ispitan pomoću Rigaku Ultima IV difraktometra snimanjem u fokusirajućem (Bragg-Brentano) modu u opsegu 2θ od 10° do 80° brzinom od $2^\circ/\text{min}$. Debljina i morfologija poprečnih preseka oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu dobijanja je pomoću SEM uređaja JEOL 840A, i dodatno kvalitativno i kvantitativno ispitana Veeco AFM uređajem.

Proverene su fotoluminescentne osobine uzoraka u opsegu talasnih dužina od 350 do 520 nm pri ekscitacionoj pobudi podešenoj na 285 nm, a fotokatalitičke osobine su ispitane na isti način kao i u odeljku 4.1.2.

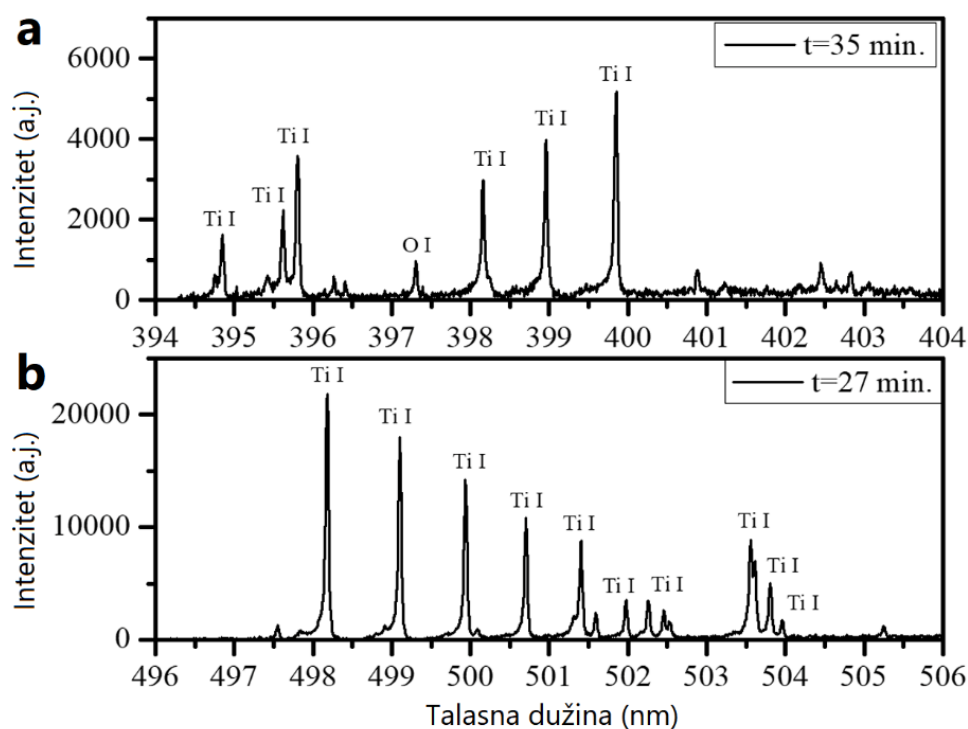
4.2.1 Snimanje mikropražnjenja i OES analiza PEO procesa

Razvoj mikropražnjenja u različitim fazama PEO procesa na Ti podlozi je prikazana na Slici 4.2.2. Prva mikropražnjenja se pojavljuju gotovo trenutno, a već nakon 5 min od početka procesa postaju ravnomerno raspoređena po celokupnoj površini uzorka. Sa proticanjem PEO procesa, veličina mikropražnjenja raste, dok se njihov ukupan broj smanjuje što je u više navrata opisano u ovoj disertaciji. Uočljivo je da većina mikropražnjenja migrira na ivicu uzorka nakon 10 minuta procesa, što je podstaklo ideju da se OES merenja izvrše sa uzorcima rotiranim na takav način da njihova prednja površina postane paralelna sa optičkom osom spektrometra. Ovakvim postupkom se postiže da samo zračenje iz mikropražnjenja koja se nalaze na ivici anode tj. blizu sistema za detekciju ulazi u spektrometar, povećavajući odnos signal–šum proučavanih Ti I linija.



Slika 4.2.2 – Razvoj mikropražnjenja tokom PEO procesa na Ti.

Snimljeni spektri Ti I linija u opsegu talasnih dužina od 394 nm do 404 nm i od 496 nm do 506 nm prikazani su na Slici 4.2.3. Očekivano, sa protokom PEO procesa tj. sa sve većim brojem ili površinom mikropražnjenja, intenzitet spektralnih linija raste. Takođe, jasna vidljivost i visok intenzitet spektralnih linija metala supstrata ukazuje na moguće prisustvo ranije spomenutog B tipa pražnjenja [41] (Slika 2.3.2). Treba napomenuti da se ovde po prvi put u dosadašnjoj literaturi pojavljuju ovako jasno razložene linije Ti I tokom PEO procesa.



Slika 4.2.3 – Optičko emisijski spektri Ti I linija u opsegu od : a) 394 nm do 404 nm; b) 496 nm do 506 nm.

U Tabeli 4.2.1 predstavljeno je poređenje odnosa jačine linija Ti I linija koje pripadaju istom multipletu i odnosa intenziteta snimljenih Ti linija (vrednosti jačine linije su preuzete iz NIST-ove baze podataka [128]). Za razliku od H_{α} linije, samoapsorpcija ne predstavlja problem kod spektralnih linija metala, što se može i jednostavno potvrditi na osnovu slaganja odnosa predstavljenih u spomenutoj tabeli.

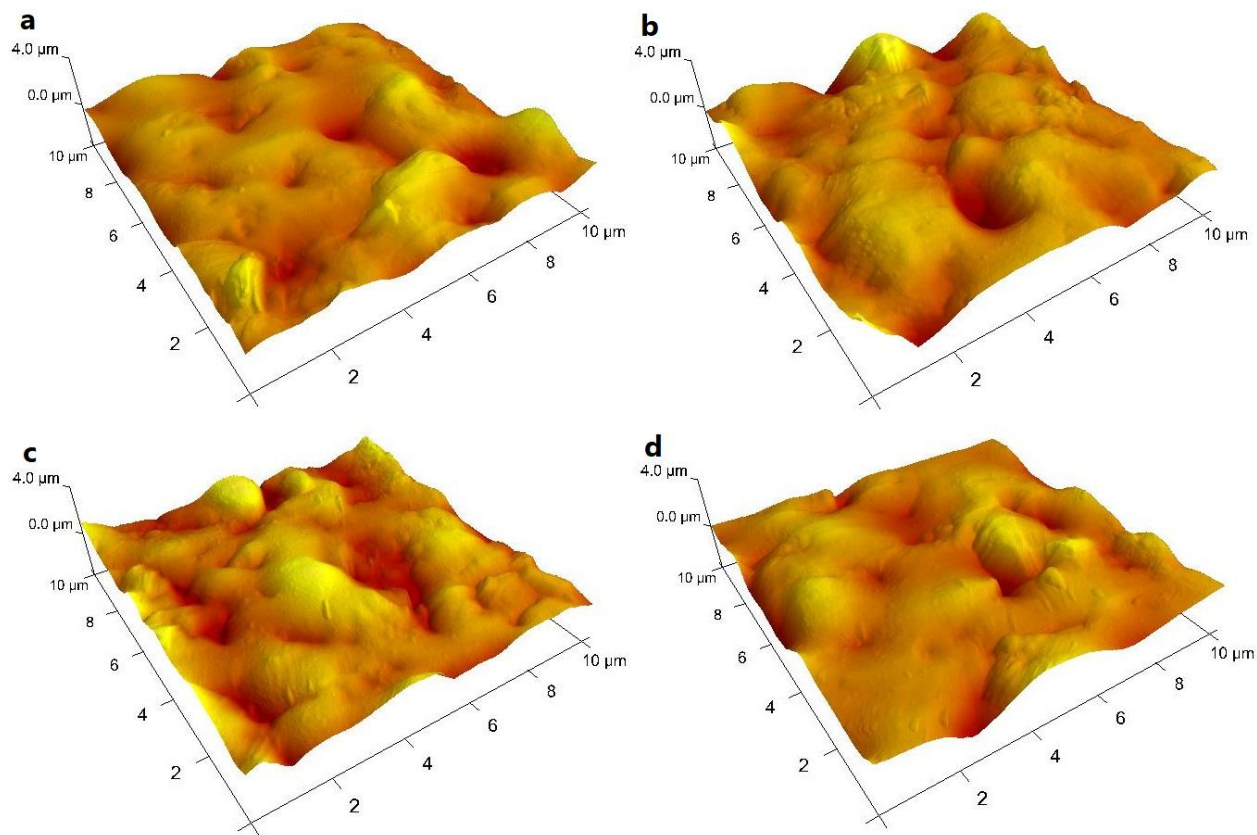
Tabela 4.2.1 – Poređenje odnosa jačina linija i intenziteta linija Ti I iz istog multipla.

Spektralna linija [nm]	Elektronska konfiguracija multipla	Odnos jačina linija	Odnos intenziteta linija
Ti I 400.89 Ti I 398.97	$3d^2 4s^2 a^3F - 3d^2(^3F)4s4p(^1P^o)$	0.2	0.18
Ti I 498.18 Ti I 501.62	$3d^3(^4F)4s a^5F - 3d^3(^4F)4p(^5G^o)$	11.9	9.0
Ti I 499.1 Ti I 502.0	$3d^3(^4F)4s a^5F - 3d^3(^4F)4p(^5G^o)$	6.2	5.0
Ti I 499.9 Ti I 502.28	$3d^3(^4F)4s a^5F - 3d^3(^4F)4p(^5G^o)$	4.8	4.1

4.2.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

Površine ispitivanih oksidnih slojeva, predstavljene AFM mikrografima (Slika 4.2.4), slojeva na Ti ukrašene su mnogobrojnim porama različitih oblika i veličina, ali i velikim brojem

tzv. „palačinka“ struktura koje ukazuju da je došlo do topljenja supstrata, i pojave B tipa pražnjenja [41] (Slika 2.3.2).



Slika 4.2.4 – AFM mikrografi oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu tokom : a) 5 min; b) 10 min; c) 15 min; d) 20 min.

Na osnovu 2D i 3D AFM mikrografa određena je hrapavost R_a i poroznost ispitanih uzoraka (Tabela 4.2.2). Sa protokom PEO procesa se hrapavost ne menja mnogo, dok poroznost opada. Kako je ranije napomenuto, visoka zastupljenost „palačinka“ struktura na svim ispitanim uzorcima nedvosmisleno ukazuje da su tokom čitavog PEO procesa bile postignute visoke temperature, te je površina ujednačene morfologije i samim tim, neznatno promenljive hrapavosti.

Tabela 4.2.2 – Poroznost i hrapavost PEO slojeva na Ti.

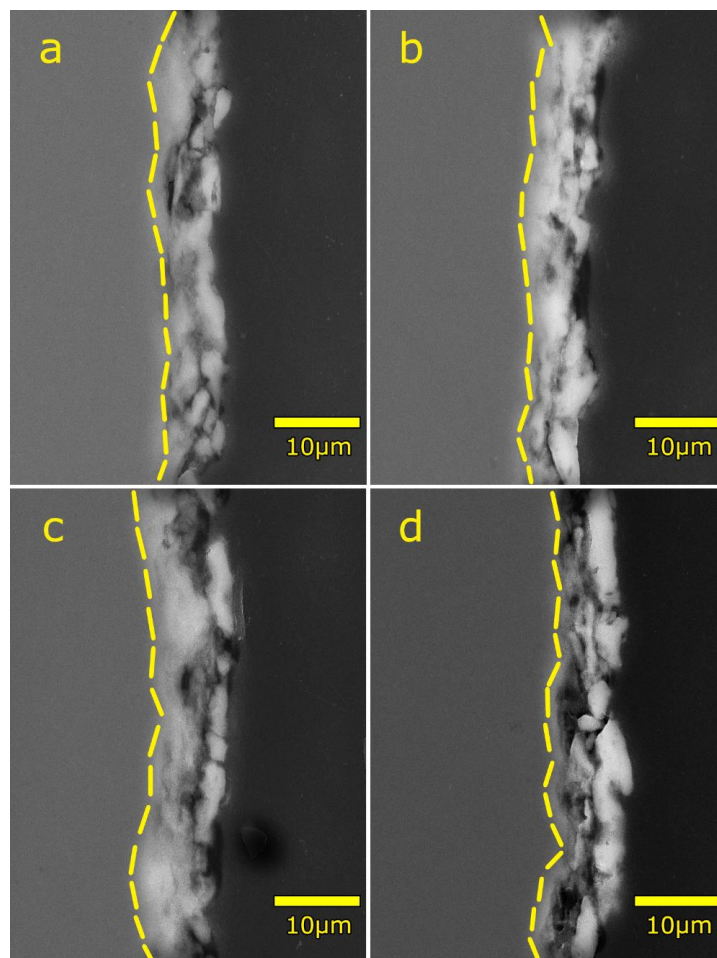
Trajanje PEO procesa [min]	R_a [nm]	Poroznost [%]
5	418±8	23.4±0.4
10	438±12	19.7±0.6
15	340±30	15.6±0.2
20	349±3	9.7±0.6

Debljina oksidnih slojeva na Ti raste sa trajanjem PEO procesa, na šta jasno ukazuju SEM mikrografi njihovih poprečnih preseka (Slika 4.2.5), dostižući maksimalno 9.7 μm za uzorak tretiran 15 min. Primetno je da postoji blago smanjenje debljine između petnaestog i dvadesetog minuta procesa, što ukazuje na blagu degradaciju oksidnog sloja nakon određenog dostignutog praga u PEO procesu (Tabela 4.2.3). Navedeno je verovatno posledica toplotnog naprezanja i/ili delimičnog rastvaranja oksidnog sloja [147]. Tokom PEO procesa, anjonske komponente elektrolita migriraju u kanale za mikropražnjenje. Kada temperatura dostigne dovoljan nivo, metal supstrata se topi, zatim ulazi u ove kanale i podleže oksidaciji. Istovremeno, postojeće električno polje unutar kanala podstiče odvajanje suprotno naelektrisanih jona, pri čemu se katjoni izbacuju u elektrolit. Oksidovani metal se zatim izbacuje iz kanala na površinu oksidnog sloja, gde se hladi i učvršćuje u kontaktu sa elektrolitom, kako je u više navrata spomenuto. Značajno je napomenuti da se različiti procesi, uključujući hemijske, elektrohemijske, termodinamičke i plazma-hemijske reakcije, odvijaju na mestima mikropražnjenja zbog povećane lokalne temperature. Ovo sugeriše da se direktne reakcije između rastopljenog metala, elektrolita i kiseonika ne mogu odbaciti [148].

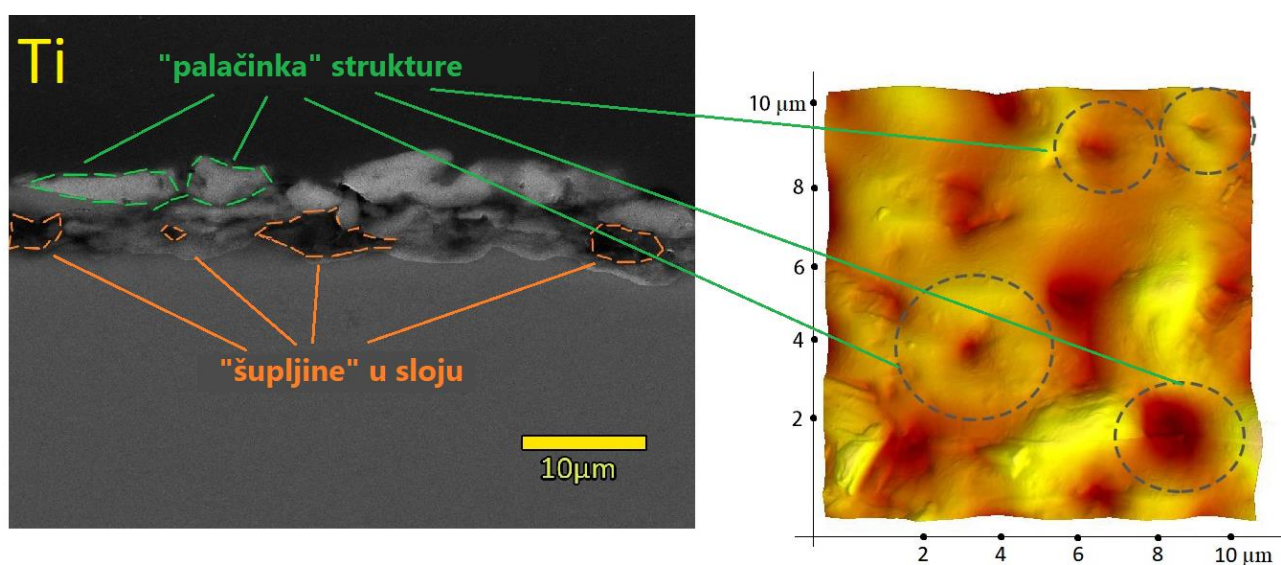
Tabela 4.2.3 – Debljine PEO slojeva na Ti.

Trajanje PEO procesa [min]	Debljina [μm]
5	7.6 $\pm$ 0.3
10	8.0 $\pm$ 0.5
15	9.7 $\pm$ 0.7
20	8.2 $\pm$ 0.9

Međutim, osim sveopšteg prisustva „palačinka” struktura, SEM mikrografi poprečnih preseka otkrivaju i odsustvo određenih delova ovih struktura u unutrašnjosti sloja, odnosno „šupljine“ u sloju (Slika 4.2.6). Ova pojava sugeriše da osim ranije spomenutog B tipa pražnjenja, postoji i D tip pražnjenja [42] (videti Sliku 2.3.3) koji je posledica topljenja supstrata i evolucije gasa.

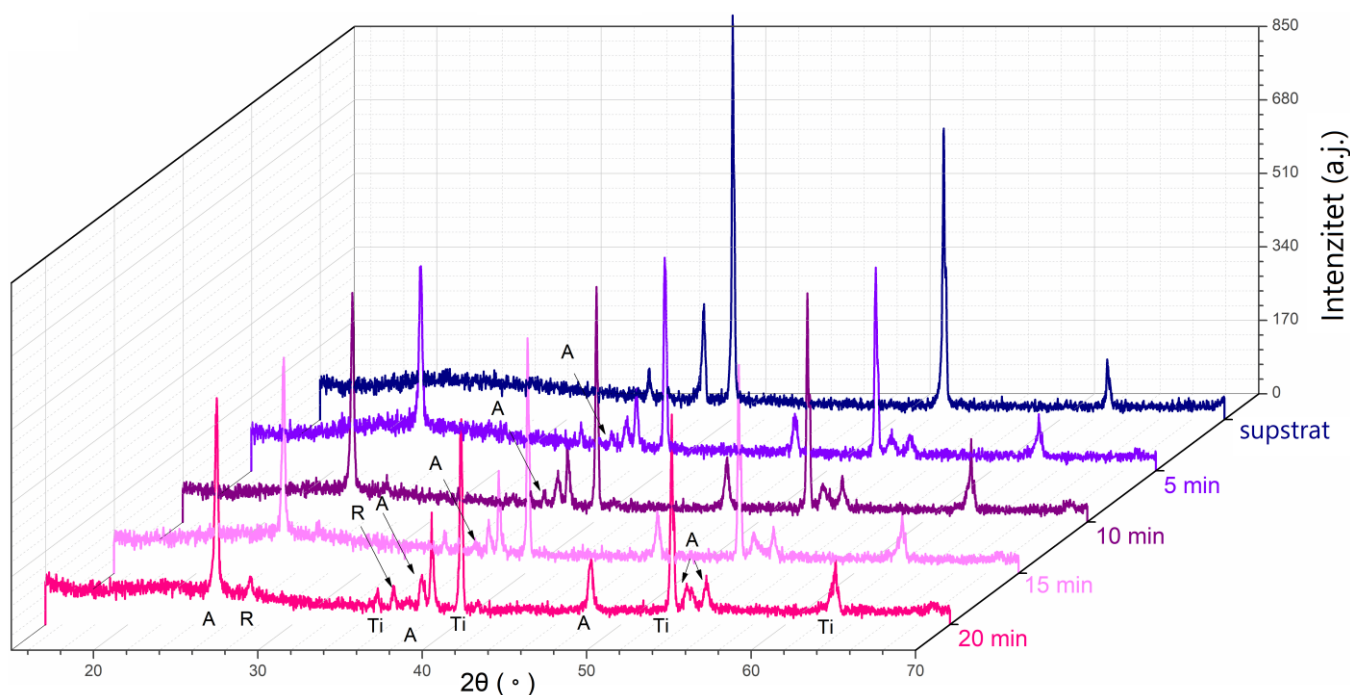


Slika 4.2.5 – SEM mikrografi poprečnih preseka oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu tokom : a) 5 min; b) 10 min; c) 15 min; d) 20 min.



Slika 4.2.6 – SEM mikrograf jednog poprečnog preseka oksidnog sloja na Ti i AFM mikrograf njegove površine.

Difraktogrami PEO slojeva na Ti dobijenih tokom različitih vremena trajanja procesa predstavljena su na Slici 4.2.7. Difraktogrami se dominantno sastoje od anatasa (A) i rutila (R) odnosno dve kristalne faze TiO_2 , kao i od samog Ti koji potiče iz supstrata.



Slika 4.2.7 – Difraktogrami oksidnih slojeva na Ti.

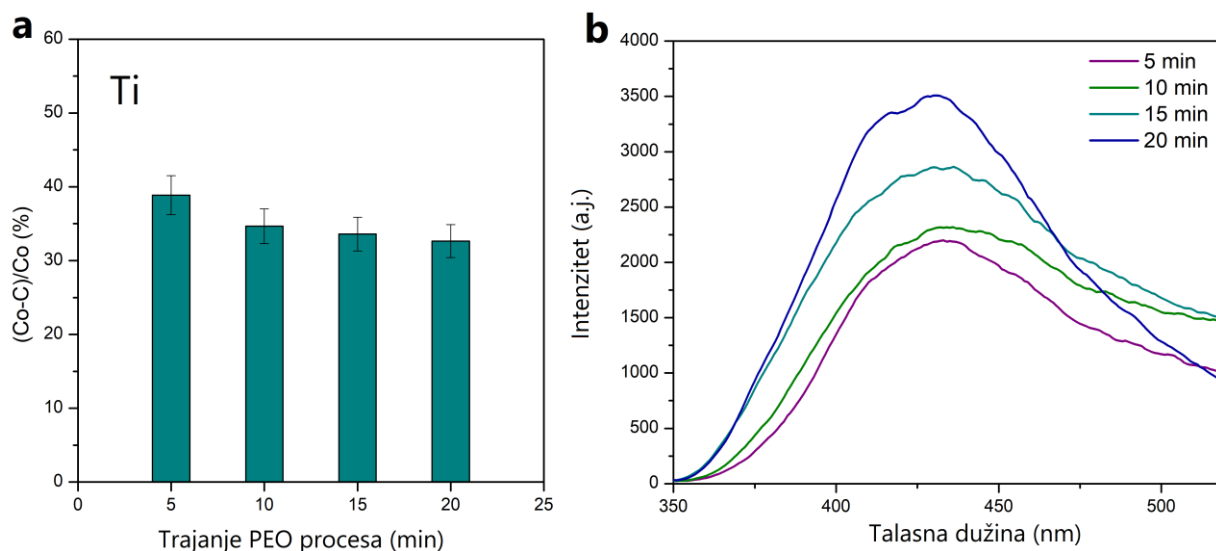
Iz difraktograma je primetno da u početku PEO procesa dominira anatas, a da se rutil pojavljuje od desetog minuta procesa, te da dolazi do postepene transformacije anatasa u rutil. Kako bi do ove transformacije došlo, potrebno je da temperatura dostigne vrednosti između $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, premda je tipična temperatura $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [149]. Imajući u vidu karakteristike PEO procesa, odnosno temperatura koje tokom njegovog odvijanja mogu biti dostignute, transformacija anatasa u rutil je sasvim očekivana.

Oksidni sloj raste na granici titanijum – oksid i oksid – elektrolit kao rezultat migracije $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ i Ti^{4+} jona uz pomoć jakog električnog polja [12]. Sa dužim trajanjem PEO procesa i rastom debljine oksidnog sloja, postiže se viši nivo kristalizacije. Navedeno je vidljivo kroz činjenicu da difrakcioni maksimumi koji potiču od podloge postaju manji, dok difrakcioni maksimumi koji potiču iz PEO sloja postaju sve izraženiji.

4.2.3 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva

Fotokatalitičke performanse PEO slojeva formiranih na Ti nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću predstavljene su na Slici 4.2.8a. Kao i u slučaju PEO slojeva na Al nastalih pri mikrosekundnoj pobudi, i ovde su rezultati predstavljeni kao $((C_0-C)/C_0)$, gde

C_0 predstavlja početnu koncentraciju MO, a C označava koncentraciju MO nakon određenog vremena osvetljavanja. Ponašanje uzoraka je ispitano tokom 6 sati i u mraku, kada je fotoliza bila minimalna za sve slojeve te se svaka promena apsorpcije zabeležena tokom fotokatalitičkih eksperimenata pripisuje samo fotokatalitičkoj razgradnji MO.



Slika 4.2.8 – a) Fotokatalitička aktivnost PEO slojeva na Ti; b) Emisioni spektar kod PEO slojeva na Ti.

Fotokatalitička aktivnost oksidnih slojeva na Ti opada sa 39 % za najkraće vreme PEO procesa na 32 % za najduže vreme PEO procesa. Prema prethodno iznetom, pošto se površinske karakteristike PEO slojeva na Ti ne menjaju značajno sa protokom PEO procesa, logično je zaključiti da pad fotokatalitičke aktivnosti može biti posledica transformacije anatasa u rutil tokom trajanja procesa, budući da je anatas fotoaktivnija kristalna faza TiO_2 u poređenju sa rutilom [80].

Sličan zaključak se može doneti i ispitivanjem fotoluminescentnih osobina PEO slojeva na Ti, kako se pokazuje da intenzitet fotoluminescencije kod ovih uzoraka raste sa dužim trajanjem PEO procesa, odnosno sve većim prisustvom kiseoničnih vakansija [145] (Slika 4.2.8b).

4.3 PEO proces na niobijumu

Mikrosekundna impulsna pobuda iskorišćena je i za ispitivanje PEO procesa na Nb podlozi. Upotrebljen je isti izvor napajanja, a potpuno isto kao i u slučaju Ti, anodu su predstavljale Nb pločice pravougaonog obilka, aktivne površine približno 1.2 cm^2 , a katodu dve Pt žice. PEO proces se odvijao na isti način kao u odeljku 4.2, tj. u galvanostatskom režimu sa gustinom struje od 7.5 A/cm^2 u svom maksimumu tokom 5 min, 10 min, 15 min i 20 min sa vrednostima t_{on} od $50 \mu\text{s}$ i 25 puta dužom pauzom ($t_{\text{off}} = 25t_{\text{on}}$) odnosno sa $D_t = 3.85 \%$ (Slika 4.2.1). Kao elektrolit je upotrebljen istovetni vodeni rastvor 10 g/L natrijum fosfata ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

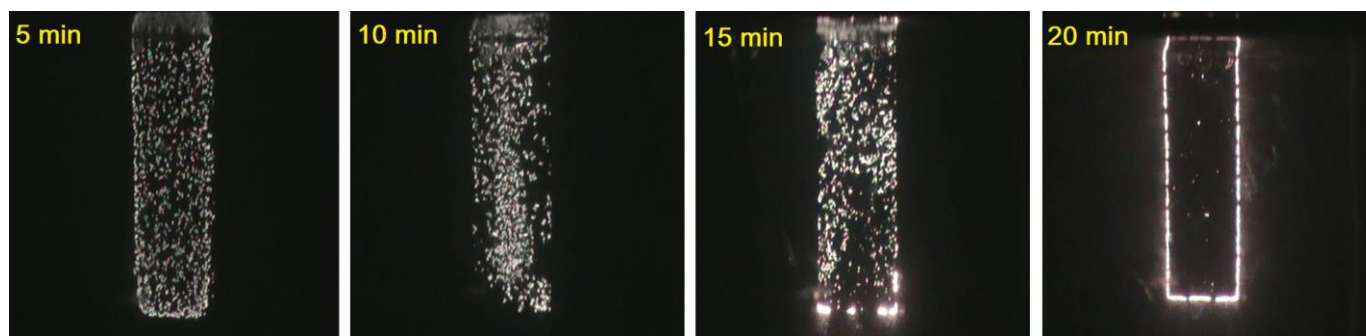
Izvršena je OES analiza na McPherson spektrometru visoke rezolucije, a ponovo je izvršeno i snimanje PEO procesa u realnom vremenu.

Morfologija, hemijski i fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva ispitan je na identičan način kao i u slučaju PEO slojeva na Ti. Dodatno, ispitan je i fazni sastav PEO slojeva pod malim uglom (3°), kao i uticaj odgrevanja na kristalizaciju oksidnih slojeva na Nb.

I u ovom slučaju su proverene fotoluminescentne (Jobin Yvon Fluorog spektrofotometar) i fotokatalitičke osobine kao i u odeljku 4.1.2 odnosno 4.2.

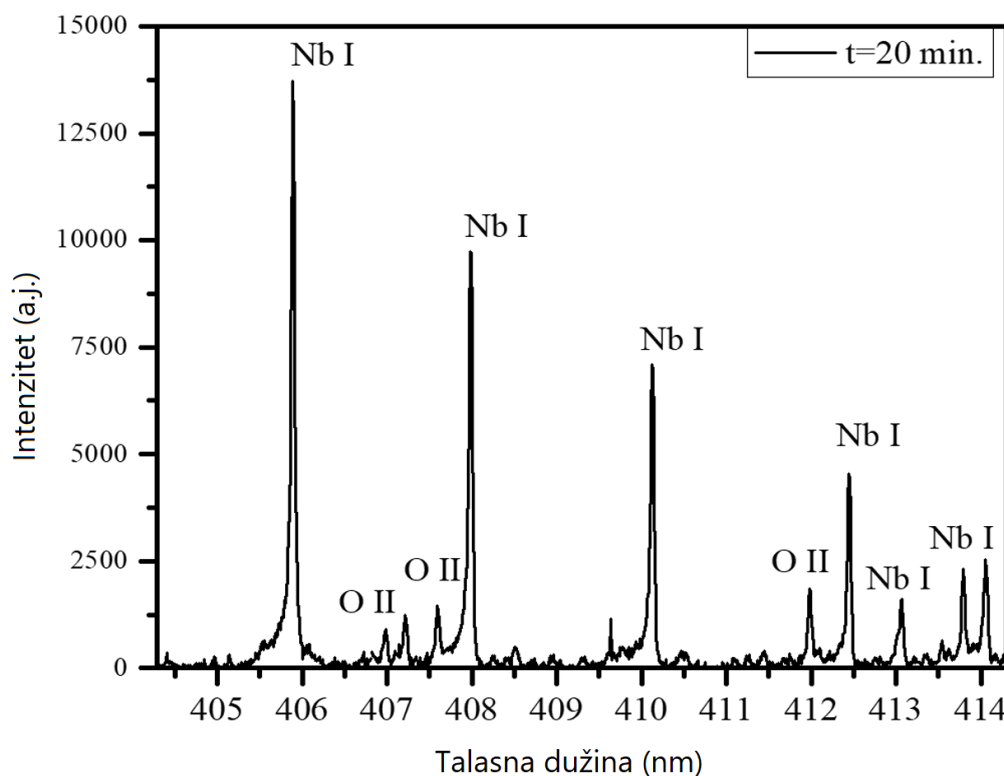
4.3.1 Snimanje mikropražnjenja i OES analiza PEO procesa

Na Slici 4.3.1 predstavljen je razvoj mikropražnjenja na Nb podlozi sniman u realnom vremenu. Mikropražnjenja su prisutna tokom čitavog procesa kako do dielektričnog proboja dolazi gotovo trenutno, a sa dužim trajanjem PEO procesa se većina mikropražnjenja pomera na samu ivicu uzorka. Iz navedenog razloga su OES merenja izvršena sa uzorcima rotiranim na takav način da njihova prednja površina postane paralelna sa optičkom osom spektrometra, kao i u prethodno opisanom slučaju Ti. Ovaj postupk uvećava odnos signal–šum i omogućava jasniju detekciju spektralnih linija. Kao i obično, veća mikropražnjenja smenjuju manja, a njihov ukupni broj se smanjuje sa proticanjem PEO procesa.



Slika 4.3.1 – Razvoj mikropražnjenja tokom PEO procesa na Nb.

Na Slici 4.3.2 predstavljeni su optički emisijski spektri snimljeni tokom PEO procesa na Nb u opsegu od 405 nm do 415 nm, koji su dobijeni usrednjavanjem 10 snimljenih spektara.



Slika 4.3.2 – Optičko emisijski spektri snimljeni tokom PEO procesa na Nb.

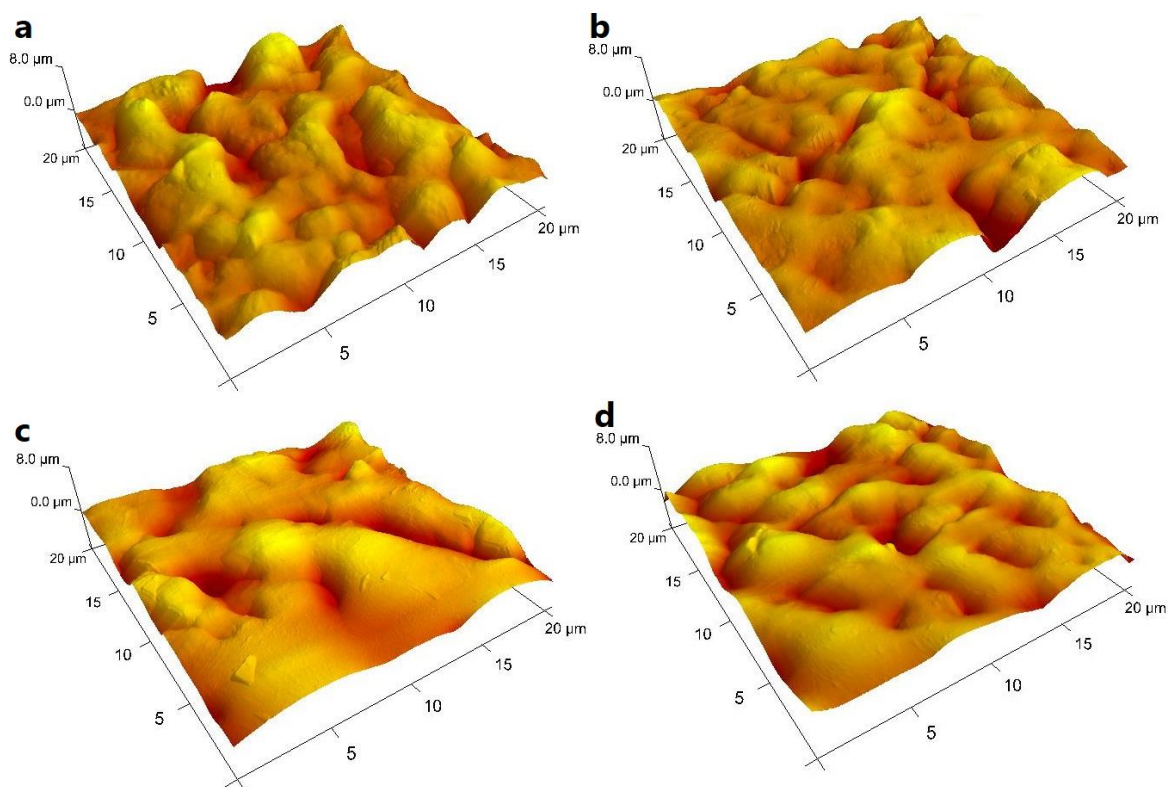
U ovom slučaju je važno naglasiti da je zbog odsustva informacija o Nb I linijama u bazi podataka NIST [128] konsultovana alternativna baza podataka [150]. Pored toga, prisustvo O II linija utvrđuje postojanje regiona jonizacije unutar plazme mikropražnjenja, što je u skladu sa ranije spomenutim rezultatima u referenci [45].

Koliko je poznato, ovo istraživanje predstavlja prvo istraživanje sa jasno vidljivim i razloženim linijama Nb I identifikovanih u vidljivom delu spektra tokom PEO procesa.

Nb predstavlja metal vrlo visoke tačke topljenja od čak 2477 °C. Iako nije prvi put da su snimljene linije nekog metala sa visokom tačkom topljenja [151], postoji pretpostavka da na ovo mora imati uticaj upotrebljeni elektrolit, odnosno specifičnost parametara korišćenih tokom PEO procesa [48,152]. Jasno pojavljivanje linija Nb I kakvo je ovde prisutno, dovodi u pitanje prethodnu hipotezu da su emisije linije materijala supstrata visoke tačke topljenja (kao što su Ta, Ti i Nb) odsutne u spektrima [48]. Uzevši u obzir neuobičajeno visoku gustinu struje koju isporučuje izvor napajanja u ovom istraživanju od čak 7.5 A/cm² u maksimumu, verovatno je da i sastav elektrolita i dovedena energija doprinose pojavi metalnih linija u spektrima optičke emisije.

4.3.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

Evolucija površine ispitivanih PEO slojeva na Nb dobijena je upotrebom AFM-a i prikazana je na Slici 4.3.3.



Slika 4.3.3 – AFM mikrografi oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu na Nb posle: a) 5 min; b) 10 min; c) 15 min; d) 20 min.

Sa dužim vremenom trajanja PEO procesa, oksidni slojevi postaju deblji i stoga je potrebna veća količina energije da struja prođe kroz njih [12,153,154]. Kao rezultat, struja se lokalizuje na slabim tačkama formiranog sloja, i prolazeći kroz njega ostavlja za sobom sve veće kanale mikropražnjenja, odnosno sve veće pore. Nakon toga, poroznost uzoraka opada sa dužim PEO procesima jer se njihov broj smanjuje, dok se hrapavost povećava. Kako Nb ima vrlo visoku temperaturu topljenja, da bi se mikropražnjenje B tipa ostvarilo potrebna je velika količina energije, samim tim se svakim mikropražnjenjem izbacuje velika količina rastopljenog materijala na rastuću površinu sloja pospešujući hrapavost. Vrednost hrapavosti R_a je dobijena direktno iz softvera koji je deo AFM uređaja, dok je poroznost proračunata upotrebom ImageJ softvera i 2D mikrografa površina slojeva (Tabela 4.3.1).

Tabela 4.3.1 – Poroznost i hrapavost PEO slojeva na Nb.

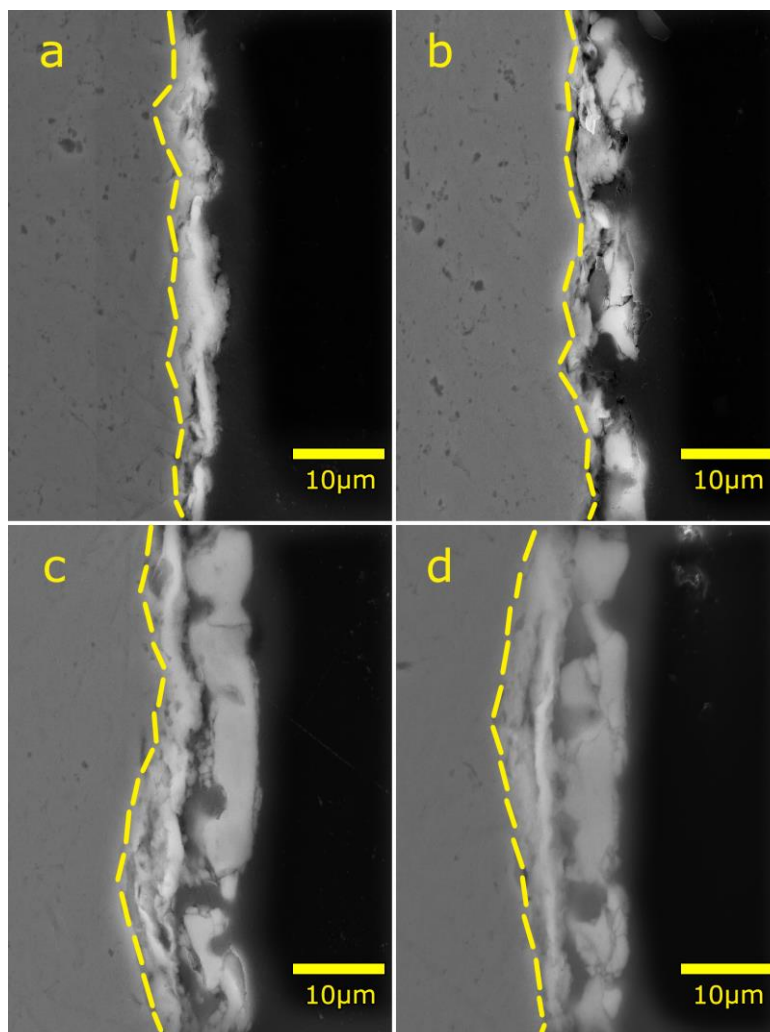
Trajanje PEO procesa [min]	R _a [nm]	Poroznost [%]
5	970±70	23.2±1.6
10	1010±3	19.7±0.4
15	1028±16	15.7±0.3
20	1160±80	11.2±0.3

Na osnovu SEM mikrografa poprečnih preseka oksidnih slojeva na Nb (Slika 4.3.4, Tabela 4.3.2), evidentno je da debljina slojeva raste sa trajanjem PEO procesa, dostižući debljinu od 11.5 μm.

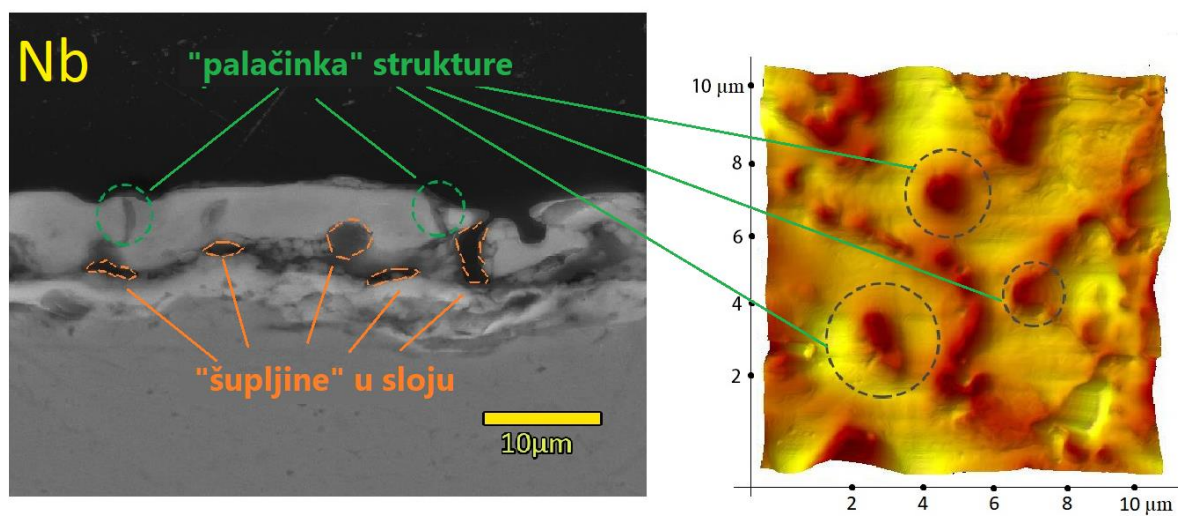
Tabela 4.3.2 – Debljina PEO slojeva na Nb.

Trajanje PEO procesa [min]	Debljina [μm]
5	4.6±0.9
10	6.1±0.4
15	11.3±1.1
20	11.5±1.2

Istovremeno, kako je evidentno da debljina slojeva raste, postaje očigledno da delovi sloja nedostaju (Slika 4.3.5). Osim toga, na površini su prisutne tzv. „palačinka“ strukture. Navedene činjenice ukazuju na razvijanje i B [41] (Slika 2.3.2) i D [42] (Slika 2.3.3) tipova pražnjenja tokom ovog procesa.

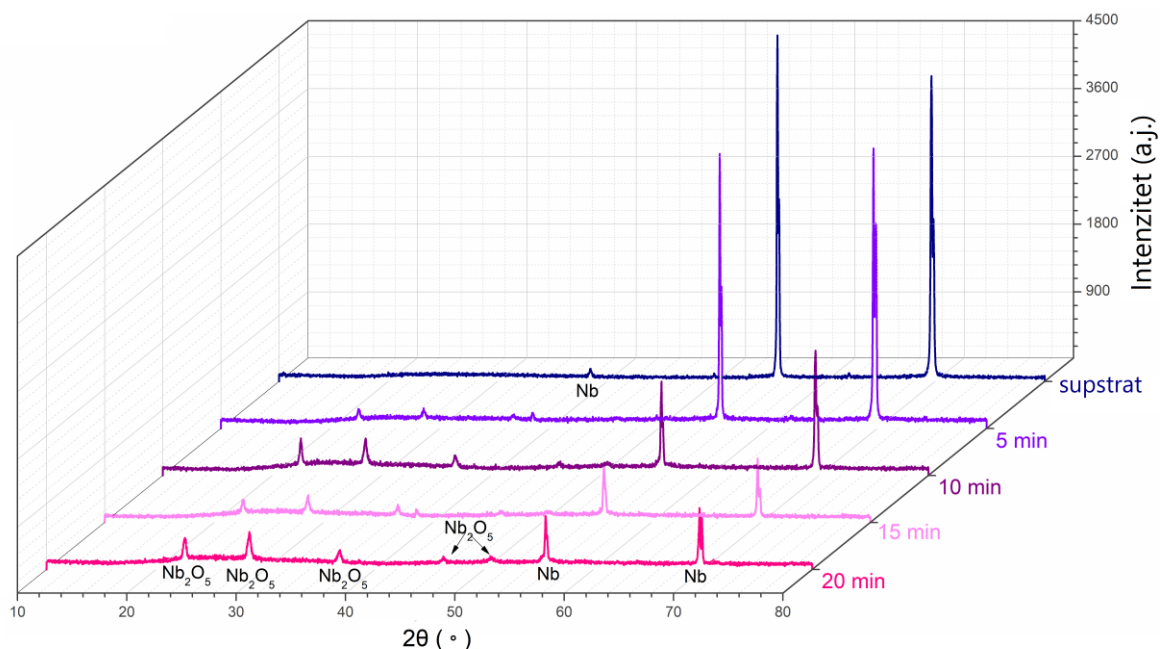


Slika 4.3.4 – SEM mikrografi poprečnih preseka oksidnih slojeva nastalih u PEO procesu na Nb tokom : a) 5 min; b) 10 min; c) 15 min; d) 20 min.



Slika 4.3.5 – SEM mikrograf reprezentativnog poprečnog preseka oksidnog sloja na Nb i AFM mikrograf njegove površine.

Difraktogrami oksidnih slojeva dobijenih na Nb nakon različitih vremena tretmana PEO procesom prikazani su na Slici 4.3.6. Svi registrovani difrakcioni maksimumi pripisani su TT-Nb₂O₅ tj. pseudoheksagonalnoj kristalnoj fazi oksida niobijuma i čistom Nb koji potiče iz supstrata.

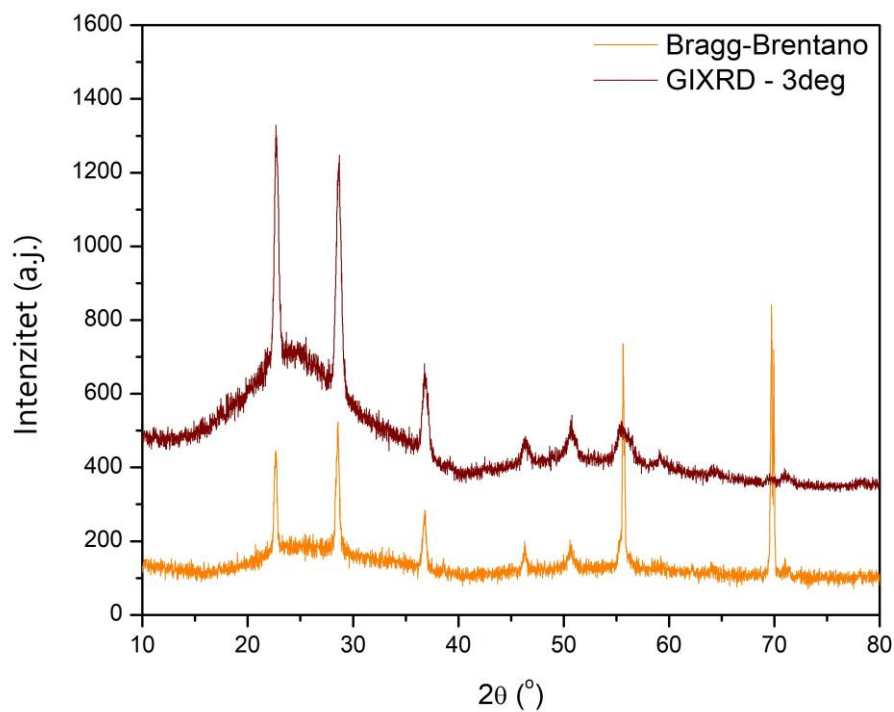


Slika 4.3.6 – Difraktogrami oksidnih slojeva na Nb.

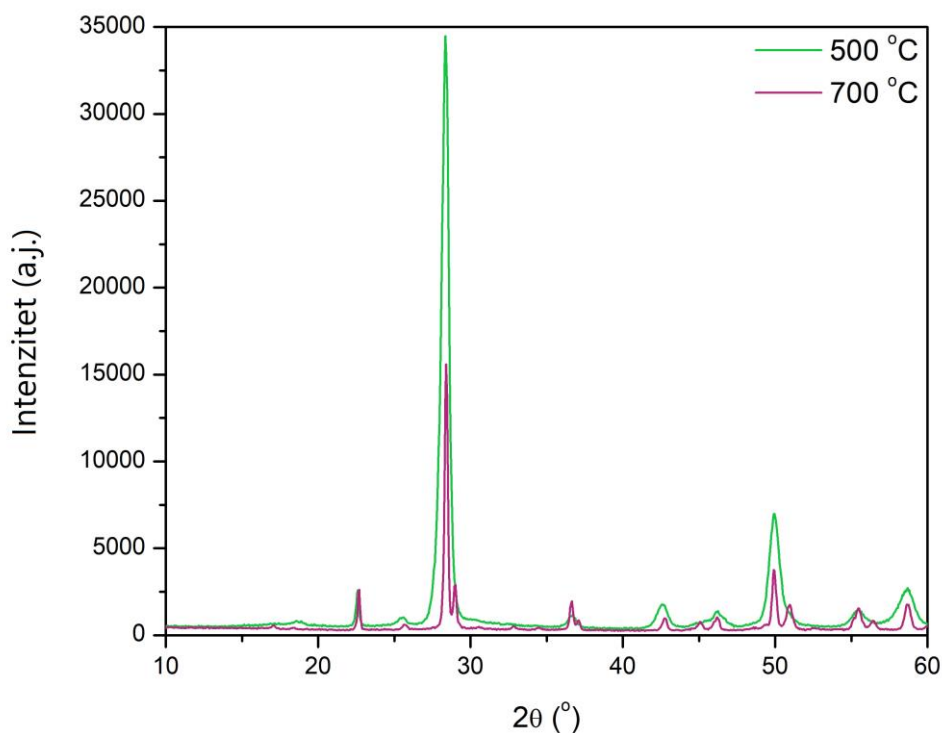
Primetno je da difraktogrami oksidnih slojeva na Nb pokazuju da se sa trajanjem PEO procesa uvećava prisutnost amorfne faze što može biti povezano sa već napomenutim povećanim izbacivanjem rastopljenih materijala kroz kanale za mikropražnjenja. Shodno tome, može se pretpostaviti da će unutrašnji delovi PEO slojeva na Nb imati veći nivo kristaliničnosti od spoljašnjih delova slojeva. Ovakva tvrdnja je i potvrđena poređenjem difraktograma snimljenim u Bragg-Brentano modu i modu pod malim uglom (GIXRD) pri kom X-zraci pliće prodiru u oksidni sloj (Slika 4.3.7).

Iz OES rezultata je jasno da je došlo do topljenja Nb, odnosno da je tokom procesa prekoračena njegova temperatura topljenja od 2477 °C. U skladu sa ovom činjenicom, očekivano bi bilo da se Nb₂O₅ transformiše iz TT-Nb₂O₅ kristalne faze u T-Nb₂O₅ tj. ortorombičnu kristalnu fazu oksida niobijuma, kako se ova transformacija dešava na približno 700 °C [156]. Ipak, ova transformacija nije primećena, iako bi se potencijalno jasno mogla identifikovati po izgledu dubleta XRD maksimuma u procesu odgreivanja Nb₂O₅ [157] (Slika 4.3.8). Naime, prilikom odgreivanja TT-Nb₂O₅, ova kristalna faza biva izložena atmosferi

bogatoj kiseonikom, što nadomešćuje njen nedostatak kiseonika u vidu kiseoničnih vakansija, dok tokom PEO procesa to nije slučaj, te do transformacije $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ u $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ nije došlo iako je postignuta potrebna temperatura da do nje dođe.



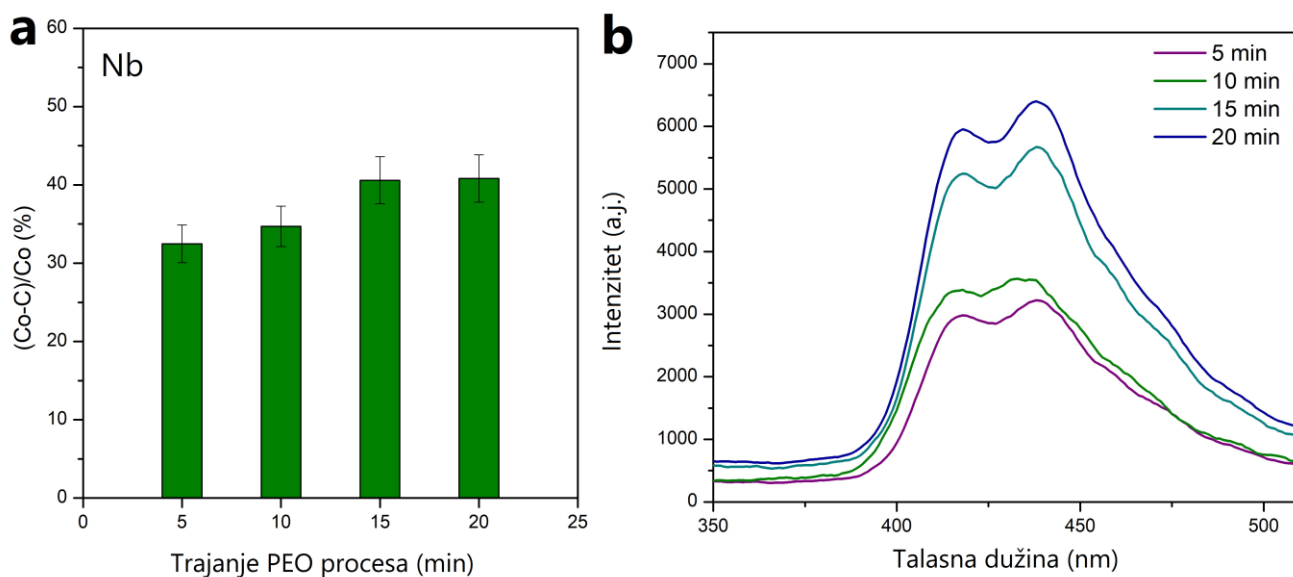
Slika 4.3.7 – Poređenje difraktograma oksidnih slojeva na Nb snimljenih u Bragg-Brentano modu i GIXRD modu pod uglom od 3° .



Slika 4.3.8 – Poređenje difraktograma TT-Nb₂O₅ i T-Nb₂O₅ kristalne faze oksida Nb.

4.3.3 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva

Efikasnost fotodegradacije kod oksidnih slojeva na Nb raste sa dužim vremenom PEO, dostižući preko 40 % posle 6 h (Slika 4.3.9a), kao rezultat evolucije površine formiranih PEO slojeva i faznog sastava. Specifična aktivna površina raste kako raste debljina sloja i njegova hrapavost, a istovremeno se šupljine unutar sloja šire kao posledica različitih zastupljenih vidova mikropražnjenja i evolucije gasa. Navedeno dovodi do povećanja raspoložive površine za interakciju sa svetlošću i adsorpciju organskih boja, a potom i do porasta fotokatalitičke aktivnosti [158]. Kako je i pomenuto, kristaliničnost raste sa protokom PEO procesa odnosno većim prisustvom TT-Nb₂O₅ (Slika 4.3.6). Pseudoheksagonalna kristalna faza Nb₂O₅ sadrži kiseonične vakansije [156,157] što ovaj oblik oksida niobijuma čini fotoaktivnijim od njegovih ostalih kristalnih oblika [159].



Slika 4.3.9 – a) Fotokatalitička aktivnost PEO slojeva na Nb; b) emisijski spektar kod PEO slojeva na Nb.

Emisijski fotoluminescentni spektri oksidnih slojeva formiranih na Nb za različita vremena PEO tretmana prikazani su na Slici 4.3.9b. Vidljivo je da spektri sadrže dva spektralna maksimuma, jedan na 417 nm i drugi na 437 nm, što ukazuje na najmanje dva centra odgovorna za fotoluminiscenciju. Sa proticanjem PEO procesa, intenzitet fotoluminiscencije se povećava, što sugerira da se kiseonične vakansije stvaraju tokom procesa unutar oksidnog sloja, doprinoseći i intenzitetu fotoluminiscencije i fotokatalitičkoj aktivnosti [158].

5. Rezultati dobijeni u PEO procesu pri niskom impulsnom električnom opterećenju ($D_t < 20\%$)

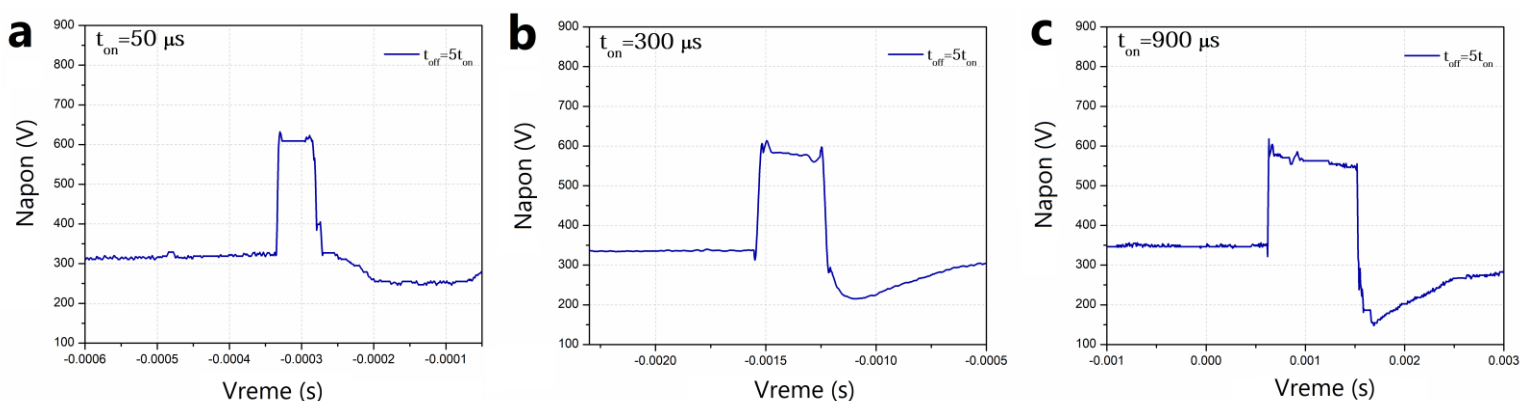
5.1 PEO proces na aluminijumu

PEO proces je ispitan pri mikrosekundnoj pobudi na 99.0 % čistom Al kao anodi u vidu pravougaone pločice, aktivne površine približno 3.0 cm^2 i uz dve Pt žice koje su činile katodu. Kao elektrolit je upotrebljen vodeni rastvor natrijum volframata $0.01\text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kao i u prethodno opisanim eksperimentima u kojima je korišćena mikrosekundna impulsna pobuda, izvor napajanja je bio uređaj konstruisan u Laboratoriji za spektroskopiju električnih gasnih pražnjenja Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu koji se sastojao od jednosmernog izvora napajanja Kepco, seta kondenzatora, visokonaponske sklopne jedinice i generatora pravougaonih impulsa. I u ovom slučaju, PEO proces se odvijao u galvanostatskom režimu sa gustinom struje od približno 3.0 A/cm^2 tokom 15 min sa vrednostima t_{on} od $50\text{ }\mu\text{s}$, $300\text{ }\mu\text{s}$ i $900\text{ }\mu\text{s}$ i 5 puta dužom pauzom ($t_{\text{off}} = 5t_{\text{on}}$) odnosno sa niskom vrednošću D_t od 16.67% (Tabela 5.1.1, Slika 5.1.1).

Tabela 5.1.1 – Nazivi ispitivanih uzoraka.

Naziv uzorka [$t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$]	$t_{\text{on}}[\mu\text{s}]$	$t_{\text{off}}[\mu\text{s}]$
50/5ton	50	250
300/5ton	300	1500
900/5ton	900	4500



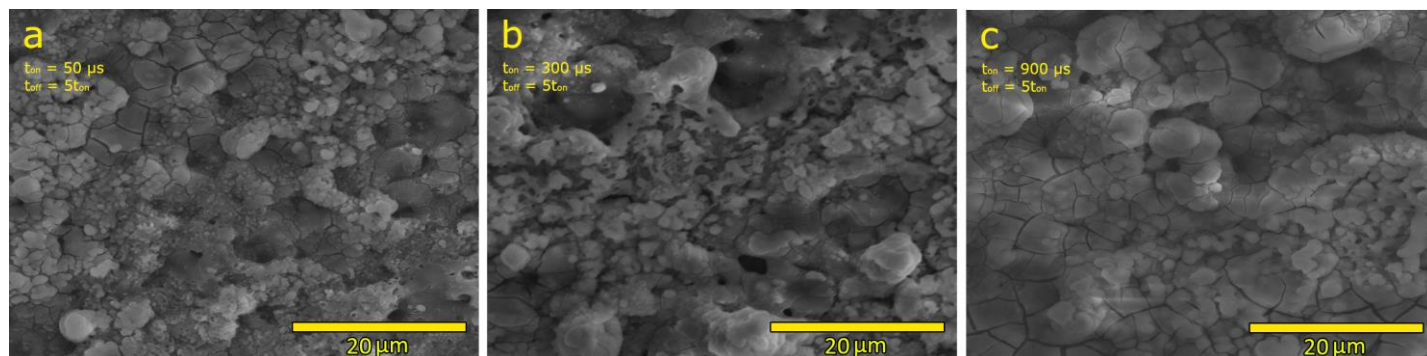
Slika 5.1.1 – Impulsne pobude korišćene u eksperimentima: a) pri $t_{\text{on}} = 50\text{ }\mu\text{s}$; b) pri $t_{\text{on}} = 300\text{ }\mu\text{s}$; c) pri $t_{\text{on}} = 900\text{ }\mu\text{s}$.

Morfologija, hemijski i fazni sastav ispitani su redom SEM/EDS analizom, AFM mikroskopom, ImageJ softverom i difraktometrom u Bragg-Brentano modu u opsegu 2θ od 10° do 90° .

Takođe su ispitane i fotokatalitičke i fotoluminescentne osobine uzoraka, prema ranije opisanim postupcima (videti poglavlja 3 i 4).

5.1.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

Na SEM mikrografima površina PEO slojeva na Al se primećuju više puta opisane specifičnosti povezane sa PEO slojevima, tj. površine sadrže pore, pukotine i tzv. „palačinka“ strukture (Slika 5.1.2).



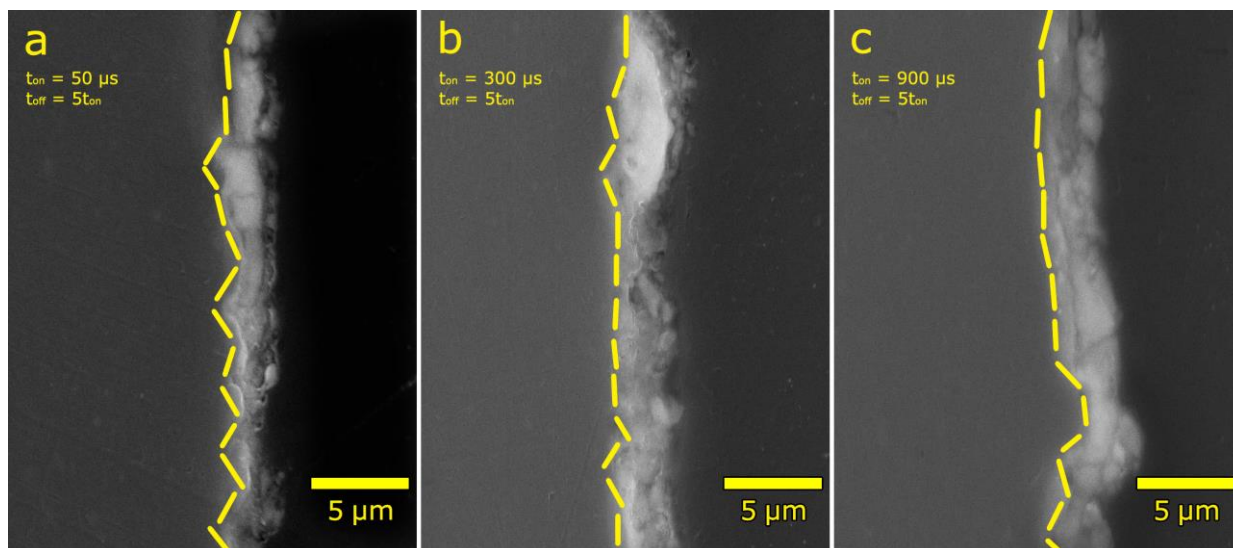
Slika 5.1.2 – Površine PEO slojeva na Al pri niskoj vrednosti D_t .

Kao i pri ultra-niskim vrednostima D_t , EDS rezultati ukazuju da su primarno detektovani elementi Al, W i O, i da je njihov sadržaj sličan pri svakoj od dužina trajanja impulsa (Tabela 5.1.2). Sadržaj W je viši nego u drugim sličnim istraživanjima [135], ali, osim u slučaju $t_{on}=900$ μs , sadržaj W je niži nego pri ultra-niskoj vrednosti D_t , a pri istim trajanjima impulsa (videti Tabelu 4.1.2.2). Sličnim poređenjem se vidi i da je sadržaj Al viši pri ultra-niskoj vrednosti D_t a istim trajanjima impulsa, takođe do $t_{on}=900$ μs .

Tabela 5.1.2 – EDS analiza ispitanih PEO slojeva.

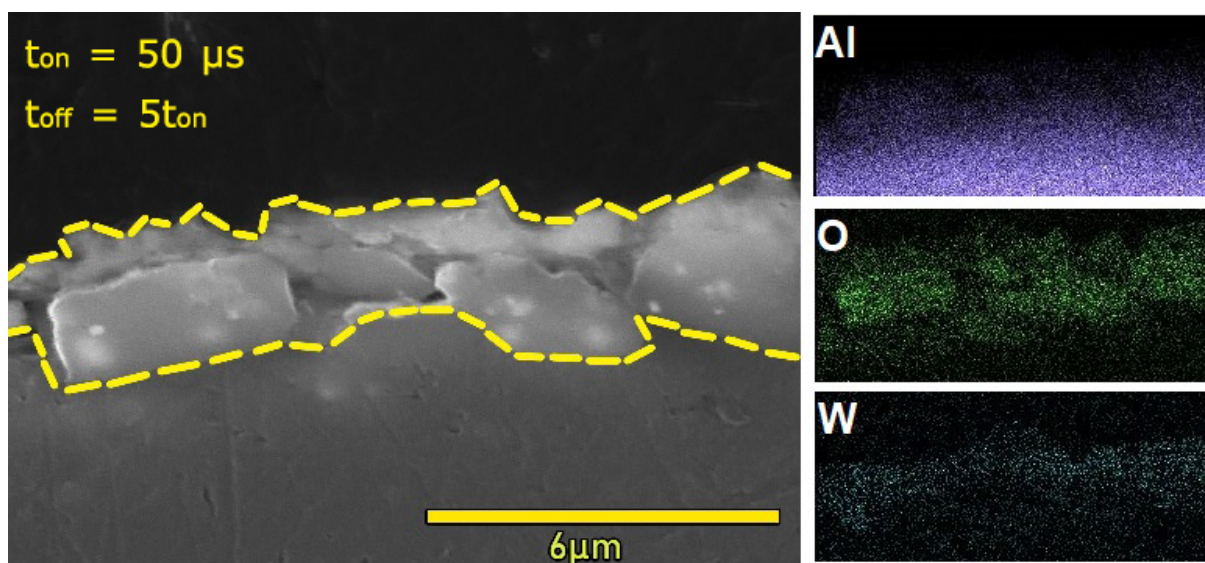
Element	Atomski procenat (%)		
	50/5ton	300/5ton	900/5ton
O	64.34	70.88	75.32
Al	29.89	21.32	17.47
W	5.77	7.79	7.22

Oksidni slojevi nastali pri niskoj vrednosti D_t (Slika 5.1.3) su nešto kompaktniji od onih pri ultra niskoj vrednosti D_t (videti Sliku 4.1.2.3), što je naročito očigledno pri dužim trajanjima impulsa, kao kod uzorka 900/5ton. Navedeno je saglasno sa rezultatima dobijenim pri ultra-niskom električnom opterećenju u milisekundnom opsegu, kada se takođe dobijaju manje kompaktni i fragmentisaniji oksidni slojevi (videti Sliku 4.1.1.7).



Slika 5.1.3 – Poprečni preseki nastalih PEO slojeva pri različitim trajanjima impulsa.

Kao i u slučaju ultra-niske DC impulsne pobude, i ovde postoji dobro slaganje s istraživanjem Dehnavi-ja i saradnika [58], te je W ravnomerno ugrađen kroz čitav sloj, što je vidljivo na osnovu EDS mapiranja uzoraka (Slika 5.1.4).



Slika 5.1.4 – EDS mapiranje poprečnog preseka uzorka 300/25on.

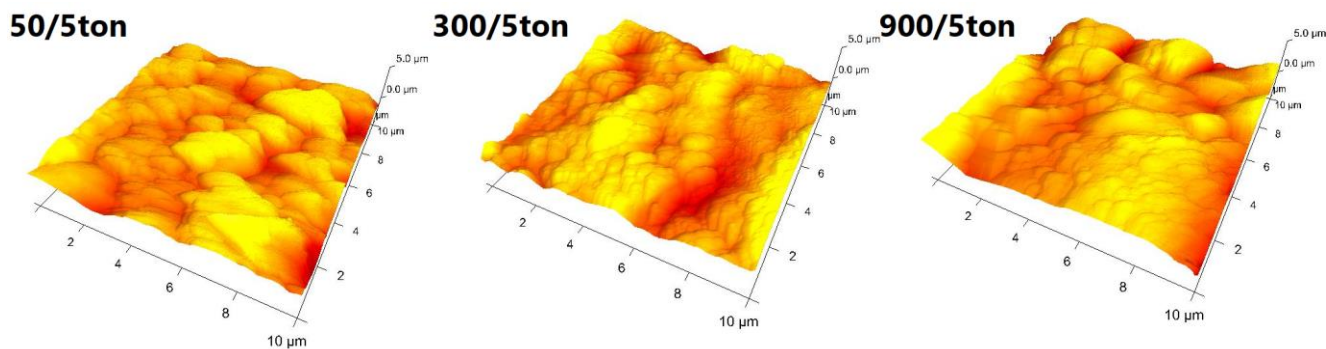
Iako do sada nisu uočene značajne razlike u karakteristikama PEO slojeva na Al dobijenih pri mikrosekundnoj ultra-niskoj i niskoj impulsnoj pobudi, zahvaljujući AFM mikrografima i pratećoj kvantitativnoj analizi (hrpavost Ra i poroznost), te razlike su konačno uočljive. 3D vizuelizacija površina ovih PEO slojeva (Slika 5.1.5) ponovo pokazuje tipične PEO površine, ali se osim toga može uočiti i zanimljiv fenomen. Naime, kod ovih uzoraka (Tabela 5.1.2) uočavamo različite regione, u ovoj instanci nazvane svetlijim i tamnijim regionima. Svetliji regioni su uglavnom ravniji i obogaćeni brojnim mikropukotinama, dok su

tamniji regioni sličniji standardnim površinama PEO slojeva (Slika 5.1.6). Treba naglasiti da je ovaj fenomen izraženiji pri kraćim trajanjima impulsa (naročito kod uzorka 50/5ton), gde se pretpostavlja da se mikropražnjenja slabije razvijaju u nekim delovima tretiranog uzorka usled manje količune energije predate sistemu.

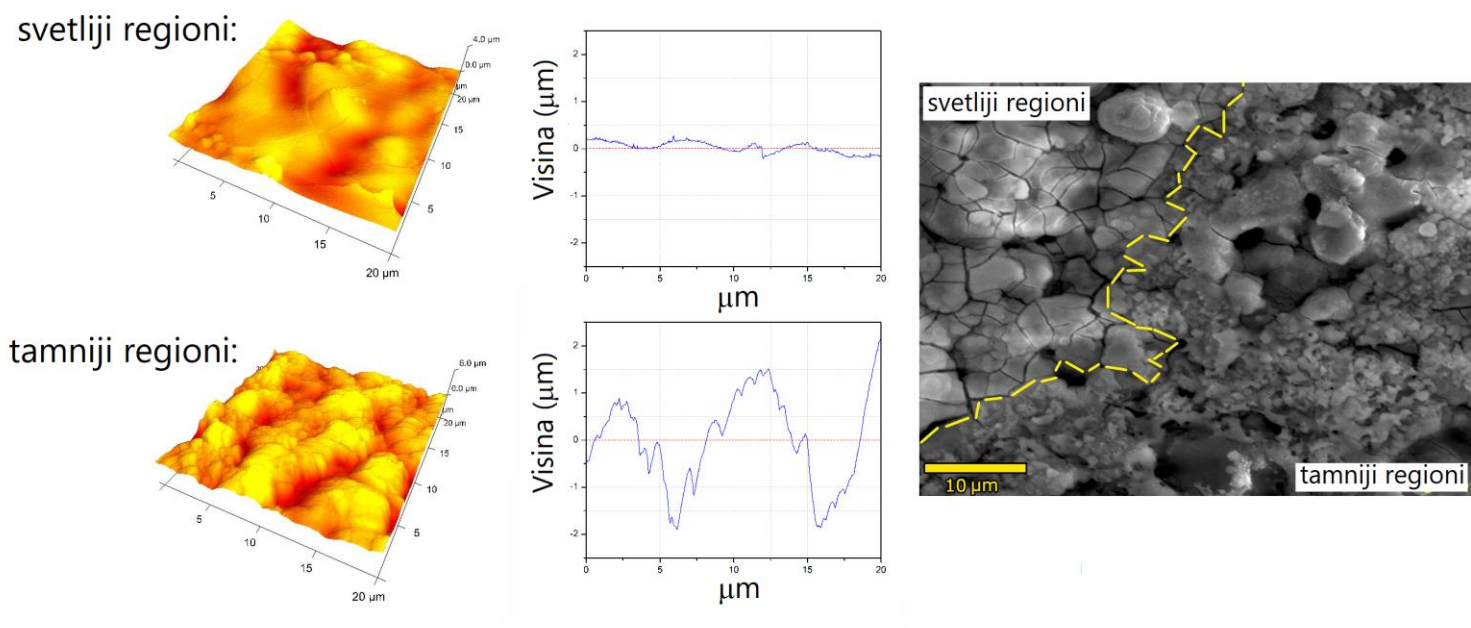
U Tabeli 5.1.3 predstavljene su osnovne morfološke karakteristike ispitanih PEO slojeva na Al. Poređenjem sa rezultatima u Tabeli 4.1.2.3, jasno je da je hrapavost R_a konstantno niža pri višoj vrednosti D_t , što ukazuje još jednom da je, kako je kroz prostu vizuelnu inspekciju poprečnih preseka ovih slojeva i naglašeno, reč o nešto kompaktnijim slojevima. Poroznost je (ne računajući uzorak 900/5ton) nešto viša, što ukazuje na to da je broj mikropražnjenja bio veći, ali da ona nisu bila velike površine. Ova činjenica je u saglasnosti sa gorepomenutim razvijanjem svetlijih i tamnijih regiona na površini PEO sloja, i sa time da su i debljine slojeva nešto manje.

Tabela 5.1.3 – Osnovne karakteristike PEO slojeva na Al.

Naziv uzorka	Debljina [μm]	Poroznost [%]	R_a [nm]
50/5ton	1.7 ± 0.2	9.84 ± 0.15	368 ± 18
300/5ton	2.8 ± 0.4	10.61 ± 0.19	317 ± 7
900/5ton	3.1 ± 0.1	8.59 ± 0.13	319 ± 14



Slika 5.1.5 – AFM predstavljanje PEO slojeva na Al.

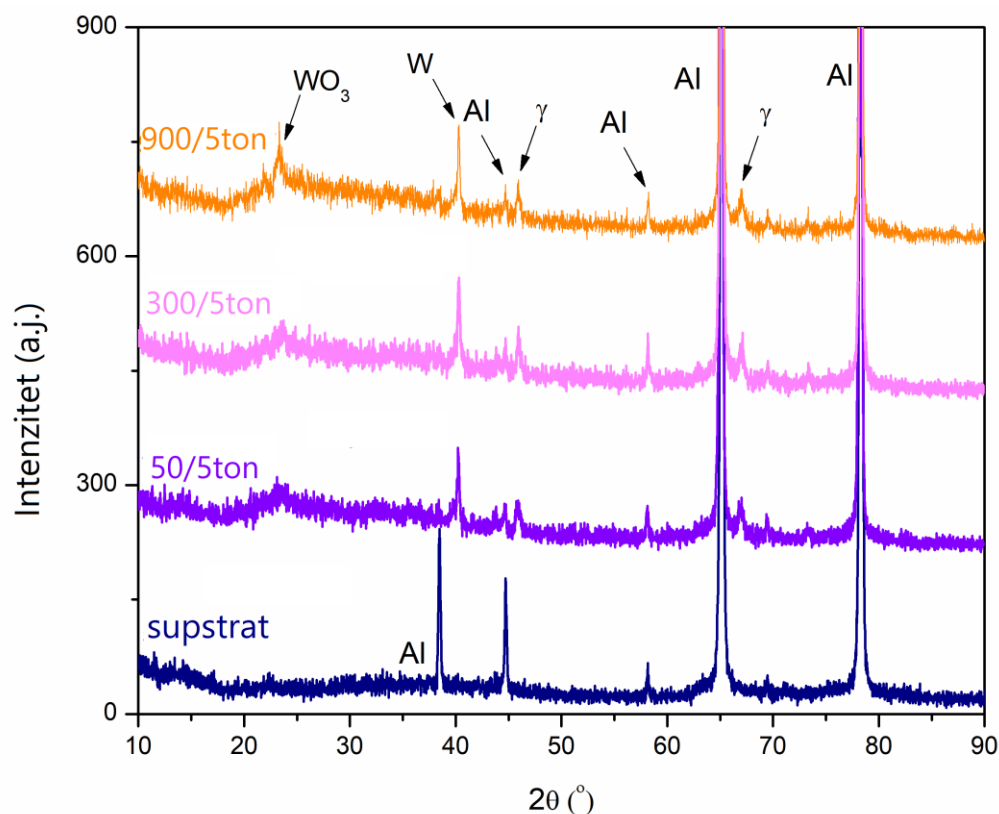


Slika 5.1.6 – Morfologija površina PEO slojeva na Al.

Sve opisane morfološke karakteristike se mogu dovesti u vezu sa vrednostima D_t , ali i sa samom dužinom trajanja impulsa. Osim toga, veliki uticaj na morfološke osobine imaju i visoke energije dovedene sistemu u toku ovakvog PEO procesa, oslikane kroz izrazito visoke vrednosti struja i napona koji uspostavljaju određene granice u razvoju ovih PEO slojeva.

Analiza faznog sastava oksidnih slojeva dobijenih na Al pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi u niskom električnom opterećenju (Slika 5.1.7) se na prvi pogled ne razlikuje od onog dobijenog pri ultra-niskom impulsnom električnom opterećenju (videti sliku 4.1.2.5). Međutim, poređenjem visina difrakcionih maksimuma WO_3 i W, vidljivo je da je viši stepen kristalizacije prisutan kod uzoraka sa $t_{off}=5t_{on}$, odnosno sa višim vrednostima D_t . Kako na formiranje određenih kristalnih faza utiče temperatura mikropražnjenja, te vreme proteklo između uzastopnih električnih impulsa, jasno je da i vrednost D_t može imati direktan uticaj na njihovo formiranje.

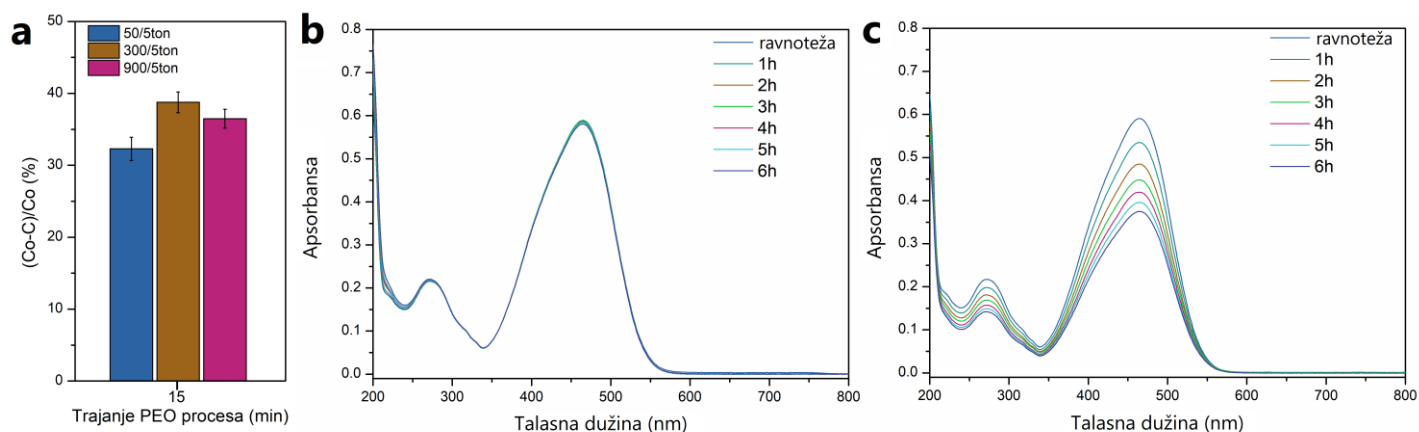
Takođe se i u ovom slučaju vidi da sa dužim primenjenim impulsima, odnosno većom energijom uloženom u sistem kristalizacija oksidnih slojeva postaje daleko jasnije izražena.



Slika 5.1.7 – Difraktogrami PEO slojeva na Al.

5.1.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva

Slika 5.1.8a ilustruje fotokatalitičke performanse PEO slojeva na Al podlozi nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću. Analizom apsorbanse za uzorke koji nisu ozračavani (Slika 5.1.8c) je vidljivo da je promena bila minimalna za sve formirane PEO slojeve te se svaka promena apsorpcije zabeležena tokom fotokatalitičkih eksperimenata pripisuje razgradnji MO. I u slučaju mikrosekundnog niskog električnog opterećenja, vrednosti fotokatalitičke aktivnosti su potpuno usklađene sa redosledom sadržaja W u PEO slojevima (prikazanom kroz rezultate EDS analize), naglašavajući uticaj metalnog W i njegovih jedinjenja na fotokatalitičku aktivnost [137-141].

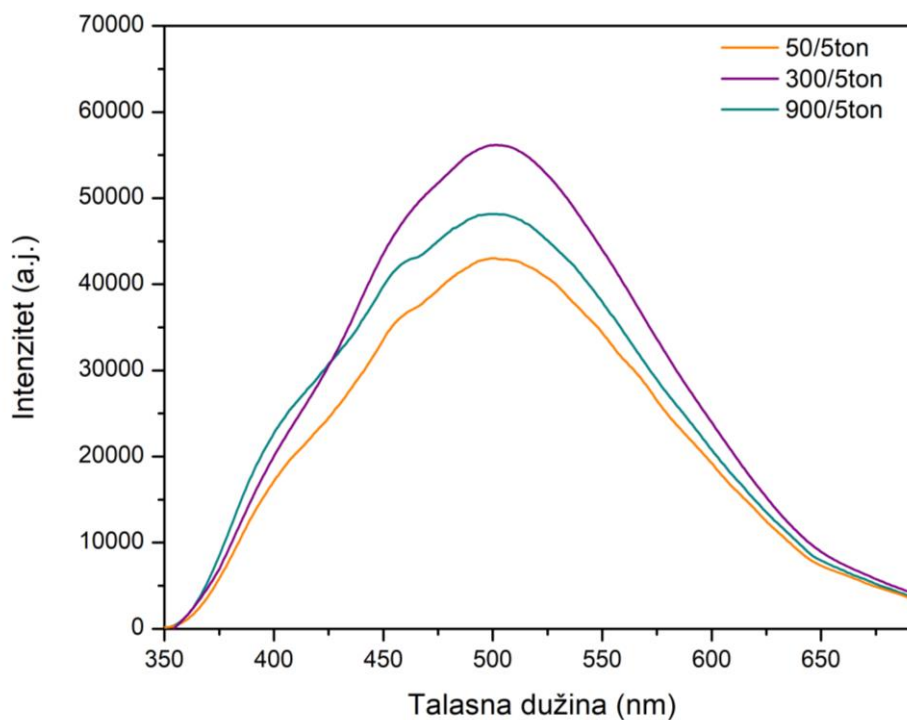


Slika 5.1.8 – a) Stepen degradacije MO nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću; b) fotoliza nakon 6 h u mraku za uzorak 900/5ton; c) promena apsorbanse nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću za uzorak 900/5ton.

Kao što je već zaključeno iz analize morfologije ovih uzoraka, njihova hrapavost R_a je konstantno manja nego kod uzoraka nastalih pri nižoj vrednosti D_t , odnosno, reč je o kompaktnijim uzorcima sa manje razvijenom specifičnom površinom. Navedeno govori u prilog tome da su sve vrednosti fotokatalitičkih aktivnosti zabeleženih u ovom eksperimentu bile niže nego u slučaju ultra-niskog impulsnog opterećenja za ista trajanja impulsa. Osim toga, reč je i o nešto tanjim uzorcima koji u tom slučaju imaju manji broj kiseoničnih vakansija koje doprinose fotokatalitičkoj aktivnosti [145].

Ispitivanjem fotoluminescentnih osobina ovih oksidnih slojeva (Slika 5.1.9), pretpostavka o manjoj količini kiseoničnih vakansija je još jednom potvrđena. Kao i u slučaju fotokatalitičke aktivnosti, sve vrednosti intenziteta fotoluminescencije su niže za odgovarajuća trajanja impulsa [144,145].

Uzorak najveće debljine dobijen u ovom eksperimentu 300/5ton, pokazuje najbolje fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike, potvrđujući još jednom gorenavedene činjenice koje se tiču kiseoničnih vakansija i sadržaja fotoaktivnog W i WO_3 .



Slika 5.1.8 – Emisioni spektar kod PEO slojeva na Al.

Uzorak označen kao 50/5ton pokazuje porediva performanse sa uzorcima nastalim pri dužem trajanju pobudnog impulsa, iako je za njegovu izradu manje energije predato sistemu. Dakle, kao i u slučaju nižih vrednosti D_t , oksidni slojevi nastali uz kraće trajanje impulsa pokazuju približno dobre osobine kao i slojevi nastali uz duže trajanje impulsa, što može biti potencijano upotrebljivo u industrijskim uslovima kao energijski efikasnija opcija.

5.2 PEO proces na aluminijumu u prisustvu čestica dvostruko slojevitih hidroksida – LDH

U poglavlju posvećenom PEO procesu je opisano da ugradnja čestica u oksidni sloj tokom PEO procesa može uticati na iniciranje dielektričnog proboja, hemijski i fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva, te poboljšati fotoluminescentna i fotokatalitička svojstva, kao i otpornost na habanje i koroziju [27,28,91-94,160-162].

Dobri kandidati za funkcionalne aditive PEO slojevima predstavljaju i prethodno spomenuti dvostruko slojeviti hidroksidi (en. Layered Double Hydroxides – LDH). U kombinaciji sa PEO tehnologijom, LDH se obično koriste za post-tretman dobijenih oksidnih slojeva sa ciljem povećanja otpornosti na koroziju [163-165]. Osim toga, LDH se kao anjonski izmenjivači mogu i „puniti“ fotokatalitički aktivnim jedinjenjima [78] ili se koristiti za adsorbovanje proizvoda fotodegradacije [117,118]. Pokazano je da se fotokatalitička svojstva određenih LDH jedinjenja povećavaju nakon kalcinacije na višim temperaturama, što PEO proces svojim tipičnim svojstvima može da obezbedi [166,167]. Međutim, kao što je više puta postulirano, PEO uključuje pojavu lokalno visokih temperatura unutar kanala za mikropražnjenje, pa se može pretpostaviti da bi to moglo biti nepovoljno za održavanje strukture LDH unutar PEO sloja. Kako se LDH mogu smatrati anjonskim glinama, njihova nestabilnost se može očekivati već iznad temperature od 200 °C [116]. Ovaj problem bi se možda mogao zaobići pažljivim odabirom uslova u kojima se odvija PEO proces (videti 2.1).

Kako u literaturi postoji svega jedan primer pokušaja in-situ ugradnje ovih čestica u PEO sloj [168], kao deo ove disertacije predstavljen je pokušaj ugradnje Zn-Al LDH u oksidne slojeve formirane na aluminijumskoj leguri AA2024 korišćenjem PEO procesa sa niskim impulsnim električnim opterećenjem od $D_t=10\%$ ($t_{on}=1\text{ ms}$, $t_{off}=9\text{ ms}$). PEO proces je vršen u dva različita standardna elektrolita i sa dve konstantne gustine struja (galvanostatski režim): blago kiseli vodeni rastvor $K_2TiO(C_2O_4)_2$ pri $j=50\text{ mA/cm}^2$; gotovo neutralni vodeni rastvor $Na_6P_6O_{18}$ pri $j=60\text{ mA/cm}^2$.

U oba slučaja je PEO proces trajao 10 min na AA2024 uzorcima površine 14 cm^2 kao anodom i sa katodom u vidu cevi od nerđajućeg čelika, koja je ugrađena u sistem za hlađenje tj. održavanje temperature elektrolita na $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Kao izvor napajanja je korišćen je model EA-PS 8720-15, koji je opisan u poglavlju posvećenom eksperimentalnim postavkama.

Prvi dodatak standardnim elektrolitima bio je Zn-Al LDH odnosno vodena suspenzija $Zn_2Al(NO_3)(OH)_6 \cdot 2H_2O$ – LDH[NO₃]. Nažalost, u prisustvu ovog dodatka, do dielektričnog proboja, a samim tim i PEO procesa nije došlo, te je izvršen proces anjonske izmene

međuslojnjog nitrata NO_3^- u karbonat CO_3^{2-} . Razmena nitrata u karbonat je izvedena u 2M Na_2CO_3 , tako što je 13 g $\text{LDH}[\text{NO}_3]$ suspenzije stavljeno u 100 ml rastvora Na_2CO_3 i mešano 2 sata. Dobijena $\text{LDH}[\text{CO}_3]$ suspenzija je centrifugirana i isprana vodom dva puta. PEO proces je takođe bio uspešan sa dodatkom $\text{LDH}[\text{MBT}]$ praha ($\text{LDH}[\text{NO}_3]$ sa dodatkom MBT) i sa dodatkom kombinacije $\text{LDH}[\text{CO}_3]$ suspenzije i MBT praha. Zasebno je ispitan i dodatak samo MBT praha, kako bi se ispitaio njegov uticaj na PEO proces i na karakteristike nastalih oksidnih slojeva.

MBT predstavlja 2-merkaptobenzotiazol odnosno $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$, često u upotrebi zbog svojih inhibitorskih svojstava u procesu korozije [177].

U ovom slučaju je izgled površina i poprečnih preseka formiranih oksidnih slojeva ispitan pomoću TESCAN Vega3 SB uređaja u BSE modu, sa dodatkom EDS analize za ispitivanje hemijskog sastava. Osim kroz SEM mikrografe, debljine poprečnih preseka su bile izmerene i mikroprocesorskim meračem debljine MiniTest 2100.

Površine su dodatno kvalitativno i kvantitativno ispitane i korišćenjem laserskog skenirajućeg konfokalnog mikroskopa LSM 800 uz izdvajanje podataka o hrapavosti (Ra, aritmetička srednja hrapavost, RSm, srednja širina profila i Sdr, merilo razvijenosti površine).

Ovoga puta je fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva analiziran Bruker D8 Advance (Bruker, Bilerika, SAD) difraktometrom sa opsegom 2θ koji pokrivaju region od 5° do 75° , pod malim uglom (GIXRD) od 3° .

Fotokatalitička aktivnost i fotoluminescentne karakteristike nastalih oksidnih slojeva su procenjene na isti način kao i u prethodno opisanim slučajevima u ovoj doktorskoj disertaciji. Dodatno, kako bi se utvrdila širina energetskog procepa nastalih oksidnih PEO slojeva izvršena je i DRS analiza na Shimadzu UV-3600 spektrofotometru.

Za EIS ispitivanja nastalih oksidnih slojeva korišćena su dva potencioštata; u slučaju $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ elektrolita je korišćen Gamry potentiostat Interface 1010E, i površina uzorka tj. radne elektrode je iznosila 0.785 cm^2 , dok je u slučaju $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ standardnog elektrolita korišćen Gamry potentiostat Interface 1000 i površina radne elektrode je iznosila 0.5 cm^2 .

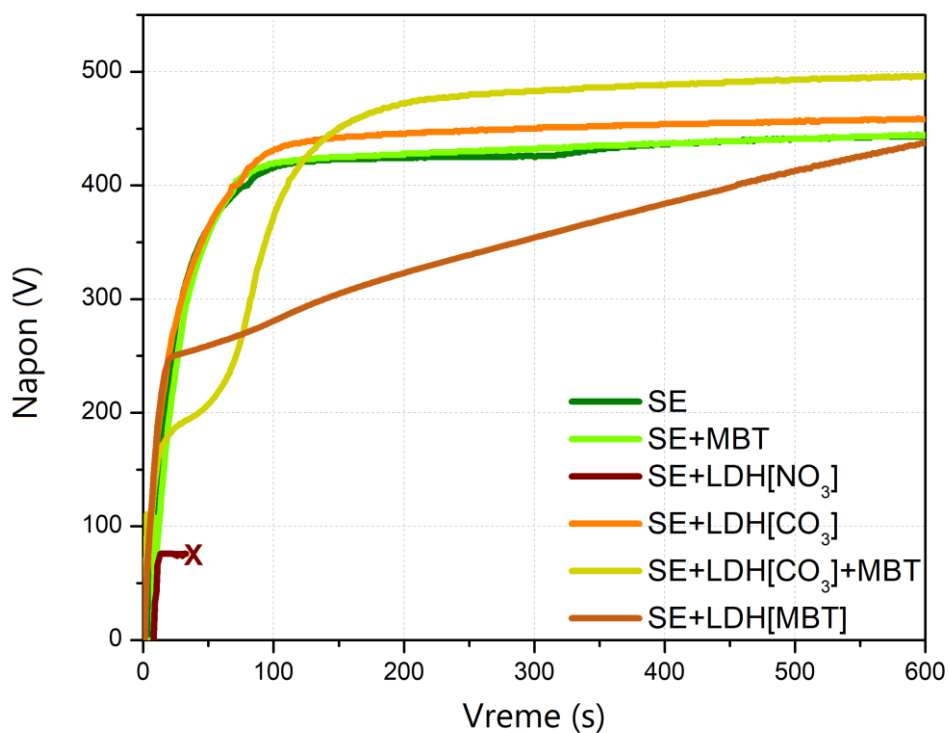
5.2.1 PEO proces u $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ standardnom elektrolitu

Skup upotrebljenih uzoraka i elektrolita predstavljen je u Tabeli 5.2.1.1. Kako je naznačeno u tabeli, pH vrednost i provodljivost elektrolita su se menjale pre i posle PEO procesa, zajedno sa bojom elektrolita iz žutih u braonkaste nijanse [25], ali specifičnosti u svojstvima nastalih oksidnih slojeva povezane sa ovim promenama nisu uočene.

Tabela 5.2.1.1 – Korišćeni uzorci i elektroliti.

Uzorak	Elektrolit	pH	Provodljivost [mS/cm]
SE	40 g/L $K_2TiO(C_2O_4)_2$	Pre PEO: 2.94 Posle PEO: 3.90	Pre PEO: 12.71 Posle PEO: 14.24
SE+LDH[NO ₃]	40 g/L $K_2TiO(C_2O_4)_2$ + 5 g/L Zn-Al LDH[NO ₃]	Pre PEO: 4.21 Posle PEO: 5.93	Pre PEO: 12.72 Posle PEO: 13.60
SE+MBT	40 g/L $K_2TiO(C_2O_4)_2$ + 2 g/L MBT	Pre PEO: 3.11 Posle PEO: 4.95	Pre PEO: 14.19 Posle PEO: 14.70
SE+LDH[CO ₃]	40 g/L $K_2TiO(C_2O_4)_2$ + 5 g/L Zn-Al LDH[CO ₃]	Pre PEO: 4.25 Posle PEO: 5.33	Pre PEO: 13.13 Posle PEO: 15.16
SE+LDH[CO ₃]+MBT	40 g/L $K_2TiO(C_2O_4)_2$ + 5 g/L Zn-Al LDH[CO ₃] + 2 g/L MBT	Pre PEO: 5.14 Posle PEO: 5.48	Pre PEO: 14.28 Posle PEO: 14.74
SE+LDH[MBT]	40 g/L $K_2TiO(C_2O_4)_2$ + 5 g/L Zn-Al LDH[MBT]	Pre PEO: 4.02 Posle PEO: 5.23	Pre PEO: 12.84 Posle PEO: 14.94

Na Slici 5.2.1.1 predstavljena je evolucija napona tokom PEO procesa, dok su u Tabeli 5.2.1.2 naznačene vrednosti kritičnih napona i vremena njihovih dostizanja.



Slika 5.2.1.1 – Evolucija napona tokom PEO procesa.

Tabela 5.2.1.2 – Podaci o PEO procesu.

Uzorak	Vreme dostizanja kritičnog napona [s]	Kritični napon [V]
SE	75	400
SE+LDH[NO ₃]	/	/
SE+MBT	71	405
SE+LDH[CO ₃]	67	400
SE+LDH[CO ₃]+MBT	12	161
SE+LDH[MBT]	20	250

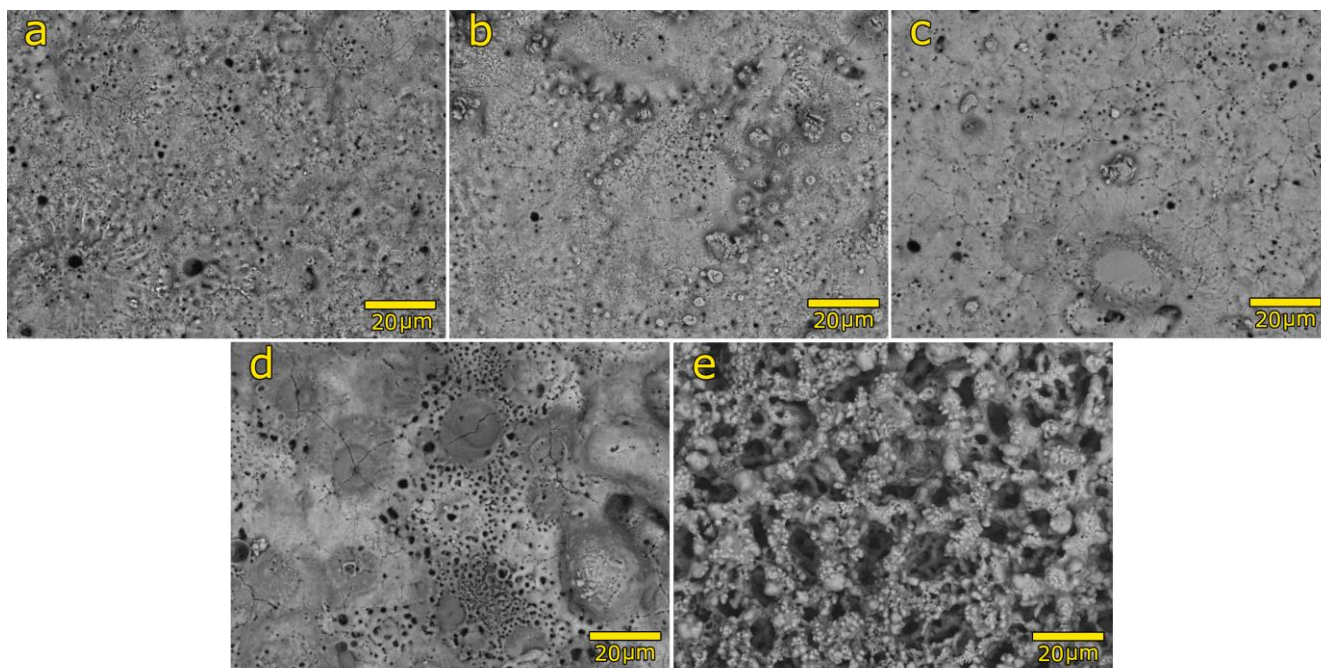
Kako je ranije napomenuto, PEO proces nije mogao biti započet u prisustvu nitratnog jona NO₃⁻, te je on u okviru LDH zamenjen za karbonatni CO₃²⁻. Navedeno je verovatno povezano sa visokom rastvorljivošću nitratnih jedinjenja koja onemogućava promociju formiranja oksida na površini uzoraka.

Za SE, SE+MBT i SE+LDH[CO₃] uzorke, evolucija napona izgleda tipično za PEO proces (videti Sliku 2.2.1), pri čemu se prva faza PEO procesa završava nakon otprilike 75 s kada dolazi do dielektričnog proboja. Druga faza PEO počinje dostizanjem kritičnog napona i pojavom mikropražnjenja na površini uzorka.

Za uzorke tretirane u elektrolitima koji se sastoje i od LDH i od MBT u nekom obliku, dielektrični proboj se javlja nakon oko 10 s za SE+LDH[CO₃]+MBT i 20 s za SE+LDH[MBT] uzorke, i to pri znatno nižim naponima. SE+LDH[MBT] uzorci pokazuju veoma slično ponašanje sa stabilno rastućim naponom od trenutka dielektričnog proboja do prekida procesa nakon 600 s. SE+LDH[CO₃]+MBT uzorci pokazuju specifičnu krivu razvoja napona u kojoj se može primetiti i treća faza PEO procesa jer napon raste u dva koraka.

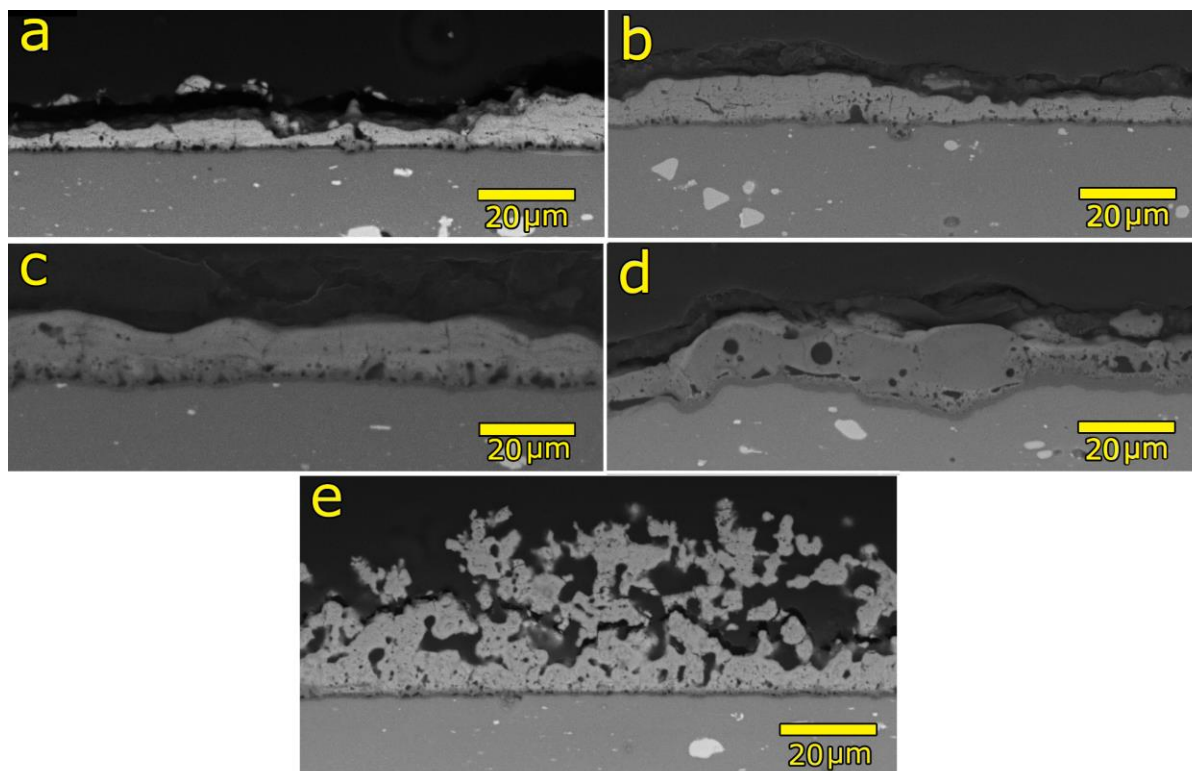
5.2.1.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

Većina površina dobijenih PEO slojeva pokazuje tipične karakteristike, uz veliku zastupljenost „palačinka“ struktura svojstvenih PEO procesu, što se vidi na odgovarajućim SEM mikrogramima (Slika 5.2.1.2). Međutim, SE+LDH[MBT] uzorci poseduju karakterističnu strukturu nalik na penu (Slika 5.2.1.2e) koja nije tako uobičajena za PEO slojeve, što ukazuje na to da nije bio prisutan samo PEO proces u formiranju ovih površina, već je bio zastupljen i mehanizam taloženja elemenata prisutnih u elektrolitu [25].



Slika 5.2.1.2 – SEM mikrografi površina PEO slojeva: a) SE; b) SE+MBT; c) SE+LDH[CO₃]; d) SE+LDH[CO₃]+MBT; e) SE+LDH[MBT].

SEM mikrografi poprečnih preseka nastalih PEO slojeva pokazuje slojeve značajne debljine, dobre homogenosti i kompaktnosti (Slika 5.2.1.3) naročito uz različite dodatke standardnom elektrolitu (Tabela 5.2.1.3). U nastalim slojevima se mogu razlikovati bar dva dela: tanak barijerni sloj tik uz supstrat i porozni sloj karakterističan za PEO proces. Ipak, za SE+LDH[MBT] uzorke (Slika 5.2.1.3e), debljina nastalih slojeva je mnogo veća (oko 35 – 45 μm), a struktura se poklapa sa onim što se vidi na SEM mikrografima površina; postoji penasta struktura sa nezanemarljivom specifičnom površinom. Iako većina istraživanja vezanih za PEO proces označava porozne slojeve nepoželjnima, to ne mora uvek biti slučaj. Debeli, kompaktni, neporozni oksidni slojevi male hrapavosti su poželjni u oblasti zaštite od korozije, dok su oksidni slojevi sa razvijenom specifičnom površinom od interesa u oblastima fotokatalize i fotoluminescencije [91-94]. Uočena penasta struktura se potencijalno može iskoristiti za funkcionalizaciju PEO sloja tako što se može se koristiti kao skladište za inhibitore, nanočestice ili čak neke oblike medikamenata.



Slika 5.2.1.3 – SEM mikrografi poporečnih preseka PEO slojeva: a) SE; b) SE+MBT; c) SE+LDH[CO₃]; d) SE+LDH[CO₃]+MBT; e) SE+LDH[MBT].

Tabela 5.2.1.3 – Debljine nastalih PEO slojeva.

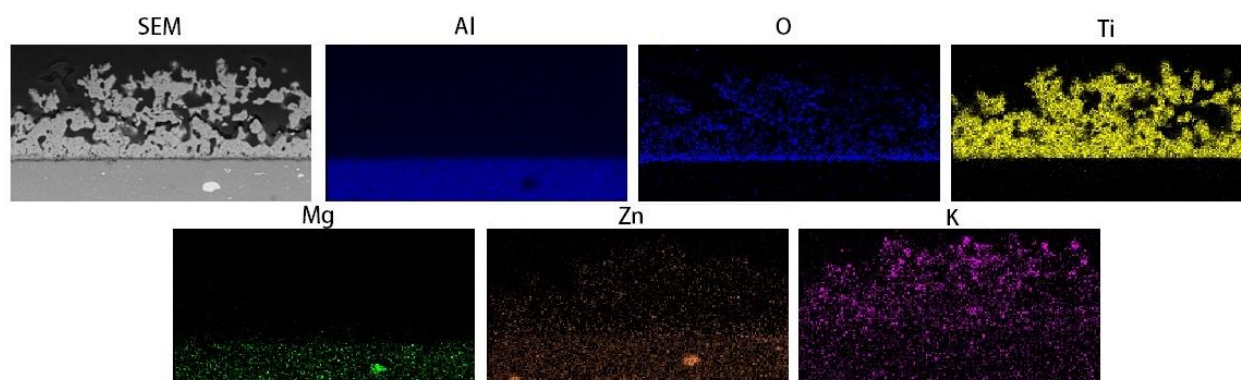
Uzorak	Debljina – MiniTest 2100 [μm]	Debljina – SEM[μm]
SE	14.4 ± 1.3	12.3 ± 3.5
SE+LDH[NO ₃]	/	/
SE+MBT	14.9 ± 1.6	12.4 ± 3.1
SE+LDH[CO ₃]	16.4 ± 2.3	15.2 ± 4.1
SE+LDH[CO ₃]+MBT	12.9 ± 2.4	14.6 ± 5.1
SE+LDH[MBT]	41.3 ± 3.5	43.6 ± 9.3

EDS analiza površina nastalih oksidnih slojeva (Tabela 5.2.1.4) pokazuje da se oni sastoje iz Al, O, Ti, K, C i Zn, sa tragovima Si i Mg, što ukazuje na prisustvo elemenata i iz supstrata i iz elektrolita. Prisustvo C je takođe povezano sa upotrebom provodnog ugljeničnog lepka koji se koristi za pričvršćavanje uzoraka na držač i iz vakuumskog sistema. Rezultate EDS analize treba uzeti sa rezervom, kako tačnost određivanja elementarnog sastava varira za elemente koji se ispituju (do 8% za O i C, i 5 % za ostale elemente). Primetno je da se nastali oksidni slojevi dominantno sastoje od Ti (Slika 5.2.1.4), sa nesumnjivo uočljivim prisustvom Zn. Zn je neosporno prisutan u supstratu, međutim, veći sadržaj Zn u uzorcima nastalim u

elektrolitima koji sadrže LDH (SE+LDH[MBT], SE+LDH[CO₃] i SE+LDH[CO₃]+MBT) ukazuje na to da Zn delimično potiče iz elektrolita.

Tabela 5.2.1.4 – EDS analiza površina nastalih PEO slojeva.

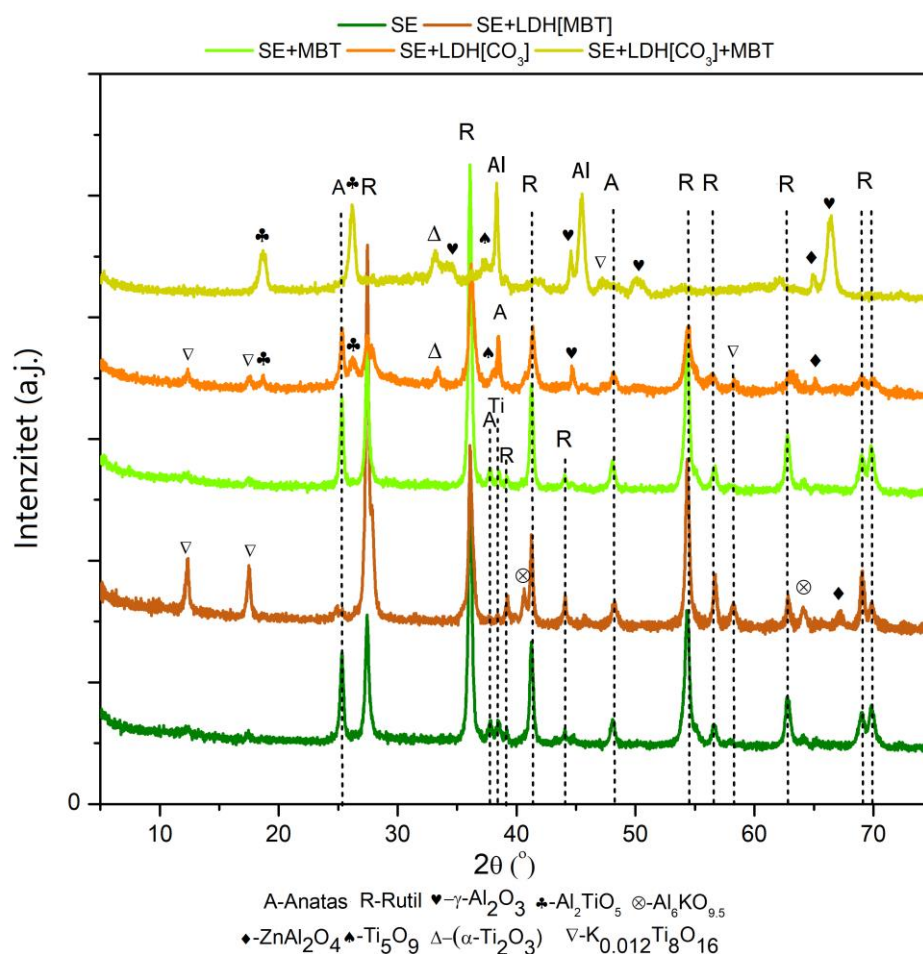
Element	Uzorak				
	SE	SE+MBT	SE+LDH[CO ₃]	SE+LDH[CO ₃]+MBT	SE+LDH[MBT]
	Težinski procenat [wt. %]				
Al	1.87	1.93	25.49	16.79	3.50
O	32.65	34.45	34.33	33.57	30.62
Ti	60.45	58.74	35.26	42.90	59.48
K	2.14	2.13	1.29	3.53	3.18
Zn	1.05	0.85	1.69	1.62	1.62
C	1.29	1.72	1.81	1.37	1.51
Si	0.34	0.06	-	-	-
Mg	0.21	0.12	0.13	0.22	0.09



Slika 5.2.1.4 – EDS mapiranje SE+LDH[MBT] uzorka.

Dominantne faze u svim difraktogramima (Slika 5.2.1.5), osim LDH[CO₃]+MBT, su rutil i anatas. Međutim, dodavanje LDH[MBT] standardnom elektrolitu dovodi do kreiranja novih kristalnih faza, sa K_{0.12}Ti₈O₁₆, nestehiometrijskim oblikom kalijum titanata (K₂Ti₈O₁₇) koji se pojavljuje između 2θ vrednosti od 10 ° i 20 °. Istovremeno, za ove uzorke je registrovan ZnAl₂O₄, što implicira da se LDH iz elektrolita reaktivno ugrađuje u oksidni sloj. Pretpostavlja se da je Zn kao deo ove kristalne faze potekao iz LDH dodatka elektrolitu, kako se radi o oksidnim slojevima debljine 35–45 μm te se XRD signali koji dolaze iz podloge ne mogu uočiti (naročito uzevši u obzir da je snimanje difraktograma izvršeno u GIXRD modu, odnosno pod malim uglom od 3 °). Prisustvo kalijuma u oksidnom sloju je takođe detektovano preko prisustva kristalne faze Al₆KO_{9.5}.

Kada se standardnom elektrolitu doda samo MBT, dobijeni oksidni sloj je veoma sličan oksidnom sloju dobijenom u SE, bez pojavljivanja novih kristalnih faza.



Slika 5.2.1.5 – Difraktogrami nastalih oksidnih slojeva.

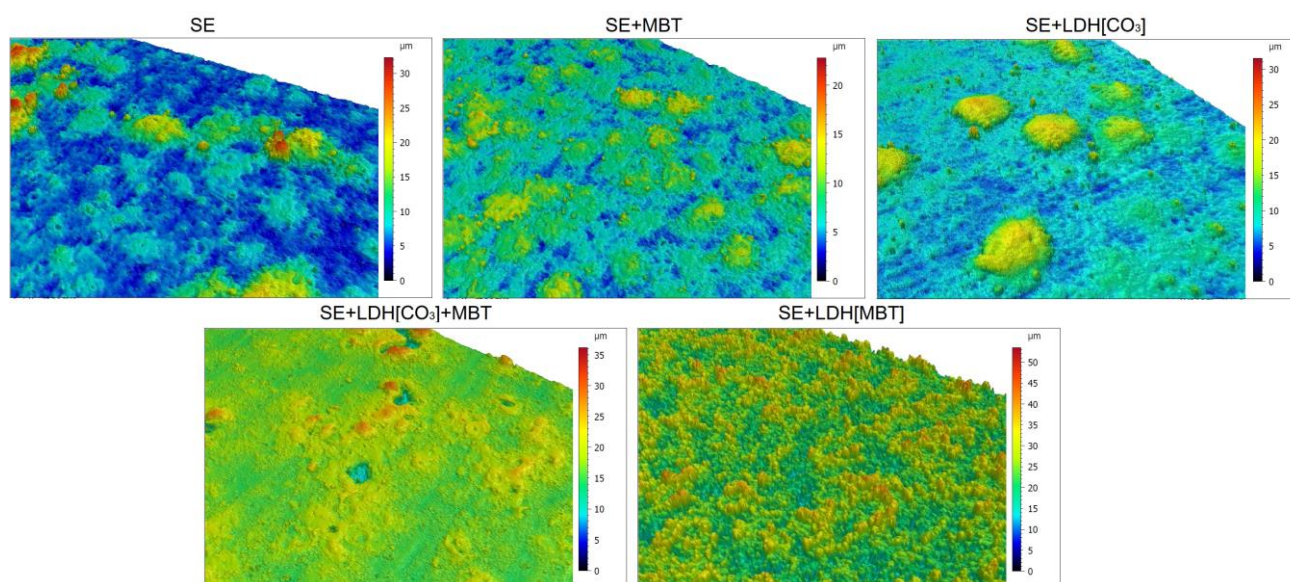
Na osnovu dobijenih XRD rezultata, kao i SEM/EDS analize, površinski deo slojeva kod SE, SE+ MBT i SE+LDH[MBT] uzoraka se sastoji samo od TiO₂. Prisustvo Ti i odsustvo Al kod ovih slojeva ukazuje na proces taloženja, a ne na klasični PEO proces gde se naelektrisani TiO–kompleksi [TiO(C₂O₄)₂]²⁻ privučeni prema površini, razlažu kroz mikropražnjenja i formiraju TiO₂ [25]. Iza TiO₂ sloja sledi unutrašnji sloj kombinovan od elemenata i iz elektrolita i iz supstrata, što znači da proces formiranja oksidnog sloja zaista počinje kao standardni PEO proces, formiranjem Al₂O₃ i kombinacijom Al, K i Ti elemenata, ali se dominantni mehanizam menja iz konverzije supstrata kroz PEO u taloženje iz elektrolita.

Uz dodatak LDH[CO₃] i LDH[CO₃]+MBT, nastaju nove faze titanijum oksida, Ti₅O₉ i Ti₂O₃, potencijalno utičući na fotokatalitička svojstva dobijenih PEO slojeva, uz aluminijum titanat Al₂TiO₅, koji se obično koristi kao materijal koji obezbeđuje visoku toplotnu izolaciju [169]. Navedeno verovatno dolazi kao rezultat pojave jačih mikropražnjenja i posledično više

mešanja između komponenti supstrata i elektrolita, što je potvrđeno i većim prisustvom Al (videti Tabelu 5.2.1.4). Kod LDH[CO₃]+MBT uzoraka je primećena i veća količina γ -Al₂O₃ kao i Al iz supstrata, kao posledica manje debljine oksidnih slojeva ovih uzoraka. ZnAl₂O₄ se takođe pojavljuje na difraktogramima dobijenim za ove uzorke, a istovremeno se Zn ili njegova jedinjenja ne registruju u difraktogramima SE uzoraka. Navedeno sugerise da se ZnAl₂O₄ najverovatnije pojavljuje kao rezultat dodavanja LDH u standardni elektrolit.

Karakteristični (003) i (006) LDH difraktogramski maksimumi nisu registrovani za uzorke u ovom istraživanju, najverovatnije kao posledica reaktivne inkorporacije LDH [166,167], ili mogućnosti da LDH nisu bili dodati elektrolitu u dovoljnoj koncentraciji da bi bili detektovani.

LSM tehnika je omogućila određivanje površinskih parametara korisnih za otkrivanje nekih ključnih karakteristika formiranih PEO slojeva (Slika 5.2.1.6, Tabela 5.2.1.5).



Slika 5.2.1.6 – LSM profili površina nastalih oksidnih slojeva.

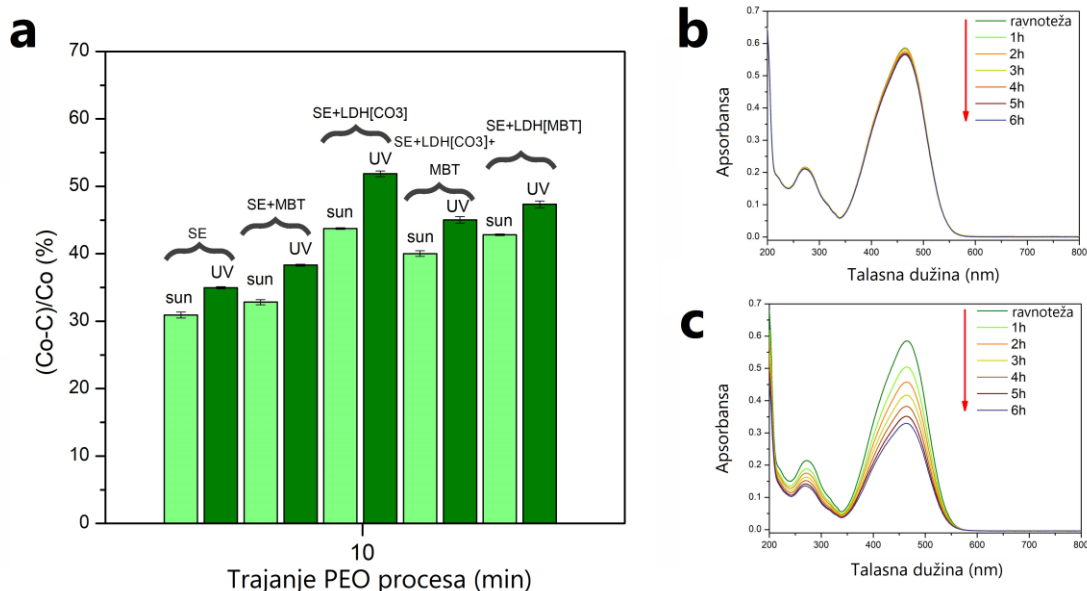
Tabela 5.2.1.5 – Površinski parametri nastalih PEO slojeva.

Uzorak	Poroznost[%]	Ra (LSM)[μm]	RSm[mm]	Sdr[%]
SE	7.2 ± 1.1	2.35 ± 0.16	0.047 ± 0.008	97.878
SE+MBT	9.5 ± 0.2	1.71 ± 0.24	0.034 ± 0.004	83.576
SE+LDH[CO ₃]	8.1 ± 0.5	1.96 ± 0.23	0.057 ± 0.003	55.630
SE+LDH[CO ₃]+MBT	9.9 ± 0.4	1.24 ± 0.07	0.026 ± 0.001	82.165
SE+LDH[MBT]	23.8 ± 0.3	4.25 ± 0.23	0.022 ± 0.001	565.481

Kao što se i očekivalo na osnovu ranije prikazanih površina oksidnih slojeva kroz SEM mikrofote, najveća vrednost R_a je detektovana kod SE+LDH[MBT] uzoraka. Visoka vrednost R_a u kombinaciji sa niskom vrednošću R_{Sm} i veoma visokom vrednošću S_{dr} ukazuje da je najveća specifična površina verovatno razvijena za ove uzorke kao doprinos komponenti iz elektrolita koji se ugrađuju u površinu slojeva. Ovo je u skladu sa izračunatom vrednošću poroznosti koja dostiže preko 20%. Istovremeno, imajući u vidu SEM mikrofote površina i poprečnih preseka nastalih oksidnih slojeva, može se reći da SE+LDH[CO₃] uzorci pokazuju solidnu kompaktnost zbog svoje niske poroznosti i niske S_{dr} vrednosti. Međutim, najniža vrednost R_a zabeležena je za SE+LDH[CO₃]+MBT uzorke, što u kombinaciji sa niskom vrednošću poroznosti može biti karakteristika gustog i kompaktnog oksidnog sloja poželjnog za primenu u oblasti zaštite od korozije.

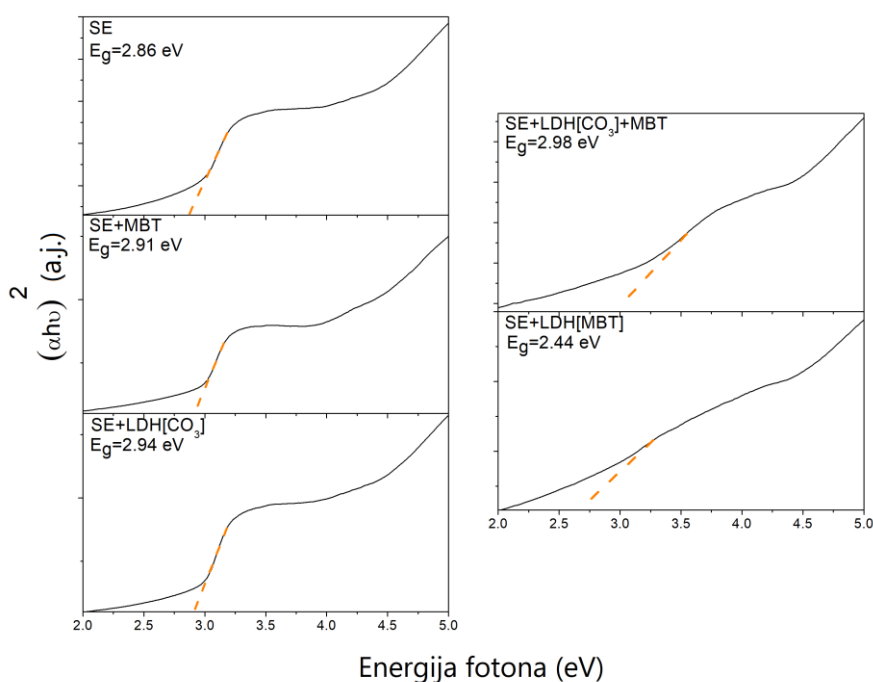
5.2.1.2 Fotokatalitičke i fotoluminescentne karakteristike formiranih PEO slojeva

Fotokatalitička aktivnost uzoraka dobijenih u standardnom elektrolitu sa i bez različitih aditiva nakon 6 h pod sunčevim i UV zračenjem je prikazana na Slici 5.2.1.8. Kao i u ranije navedenim slučajevima u ovoj doktorskoj disertaciji, izmerena apsorpcija je bila zanemarljiva u poređenju sa fotoaktivnošću (Slika 5.2.1.8b).



Slika 5.2.1.8 – a) Stepen degradacije MO nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću (sun) i UV svetlošću; b) fotoliza nakon 6 h u mraku za uzorak SE+LDH[CO₃]+MBT; c) promena apsorbanse nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću za uzorak SE+LDH[CO₃]+MBT.

Zabeležena fotokatalitička aktivnost je nešto veća pod dejstvom UV lampe, ali i rezultati dobijeni pod dejstvom simulirane sunčeve svetlosti su sasvim prihvatljivi sa 43% za SE+LDH[CO₃] uzorke nakon 6 h ozračavanja. Isti uzorci takođe daju najveću fotokatalitičku aktivnost pod UV lampom koja dostiže čak 52%, što je relativno visok rezultat za fotokatalizator imobilisan na PEO sloju [91-94]. Takozvani Tauc grafici (Slika 5.2.1.9) pokazuju da su energijski procepi svih dobijenih oksidnih slojeva pozicionirani u vidljivom delu elektromagnetnog spektra (na osnovu jednačine 3.2.2.1), iako se približavaju njegovoj ivici prema UV regionu, što bi moglo objasniti veću fotokatalitičku aktivnost pod UV lampom.



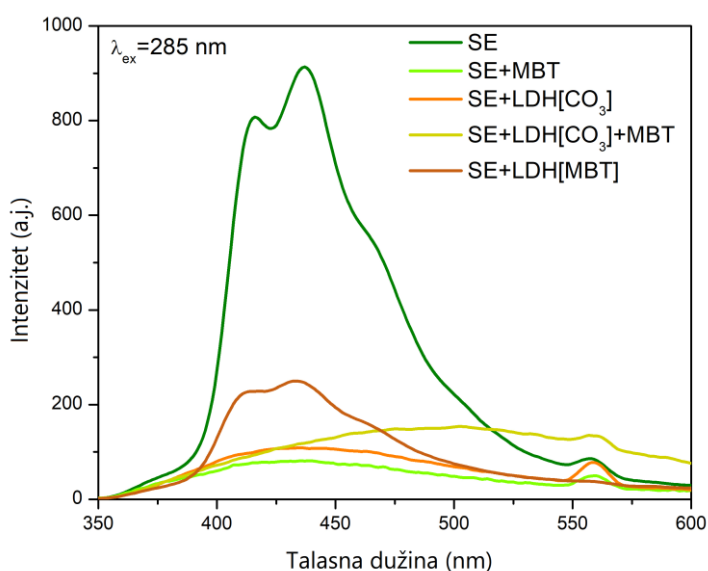
Slika 5.2.1.9 – Tauc grafici dobijenih PEO slojeva.

Razumna fotokatalitička aktivnost primećena čak i za uzorke napravljene u SE može se objasniti dominacijom anatasa i rutila detektovanih difraktogramima. Međutim, veće prisustvo rutila, kao fotokatalitički manje aktivne faze od anatasa [80], može ometati razvoj još veće fotokatalitičke aktivnosti. Čak i u okruženju u kojem dominira rutil, uzorci napravljene u SE+LDH[MBT] elektrolitu pokazuju drugu najveću fotokatalitičku aktivnost među ispitanim uzorcima, verovatno kao posledicu visoko razvijene specifične/aktivne površine dostupne za fotokatalizu. Međutim, snažno prisustvo nove kristalne faze K_{0.12}Ti₈O₁₆, takođe može uticati na fotokatalitičku aktivnost, kako je kalijum titanat veoma uspešan u uklanjanju organskih boja iz otpadnih voda [170].

Kao što je ranije pomenuto, nema preterane razlike među SE i SE+MBT uzorcima što se odražava i na rezultate fotokatalize. Međutim, sa dodatkom LDH[CO₃] i LDH[CO₃]+MBT standardnom elektrolitu, i pojavom novih oblika titanijum oksida, poput Ti₂O₃ (koji ima više fotokatalitički aktivnih mesta od TiO₂ [171]), primetan je boljitak u fotokatalitičkoj aktivnosti.

Iako legura AA2024 sadrži Zn, fotokatalitička aktivnost se uglavnom zasniva na spoljašnjem delu PEO slojeva, koji su u ovom slučaju relativno debeli i kompaktni, tako da primećeno prisustvo ZnAl₂O₄, koje je posledica dodatka LDH standardnom elektrolitu, takođe može pomeriti fotoaktivnost u pozitivnom smeru [172,173].

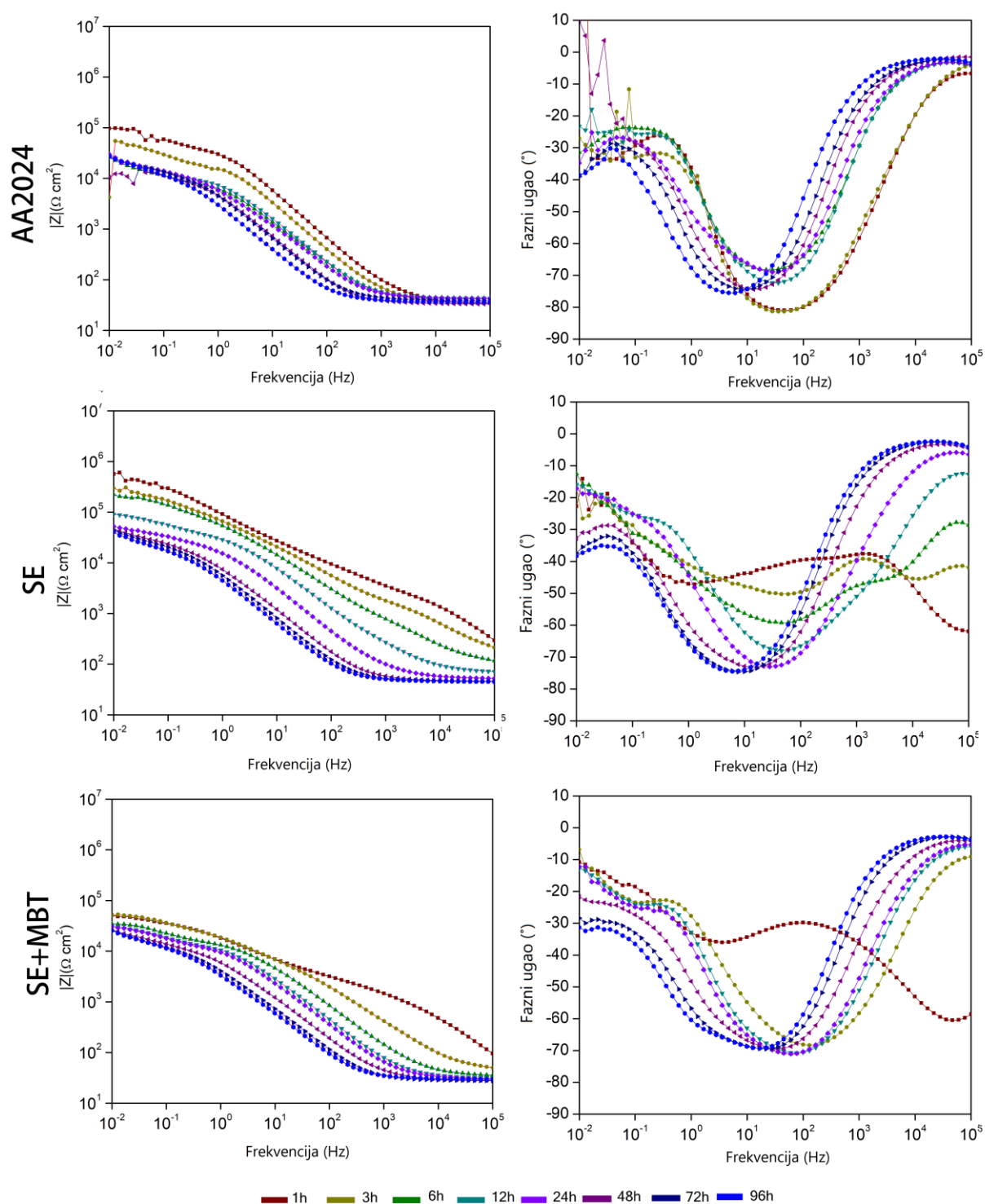
Emisioni fotoluminescentni spektri oksidnih slojeva formiranih u ovom istraživanju prikazani su na Slici 5.2.1.10. Prisustvo anatasa i rutila se jasno odražava u emisionim spektrima ispitanih uzoraka sa dva maksimuma na oko 415 nm i 437 nm [174]. Sa dodatkom LDH[MBT], intenzitet zabeleženih maksimuma značajno opada, ali se oni i dalje mogu detektovati. Sa dodavanjem LDH[CO₃] i LDH[CO₃]+MBT, dominantni fotoluminescentni maksimum se pomera ka višim vrednostima talasnih dužina i to prema širokom maksimumu sa centrom na oko 440 nm koji odgovara Al₂O₃ [92] u kombinaciji sa maksimumom koji potiče od Ti₂O₃ na približno 480–500 nm [175]. Navedeno je u saglasnosti sa XRD rezultatima koji pokazuju da ovi oksidni slojevi sadrže veću količinu kristalne γ -Al₂O₃ kristalne faze. Treba naglasiti da je γ -Al₂O₃ atraktivan „nosač“ za jone retkih zemalja sa mnogim interesantnim svojstvima kao što su visoka transparentnost od ultraljubičastog do bliskog infracrvenog regiona, odlična mehanička čvrstoća, visoka toplotna provodljivost, visoka tačka topljenja itd. [176].



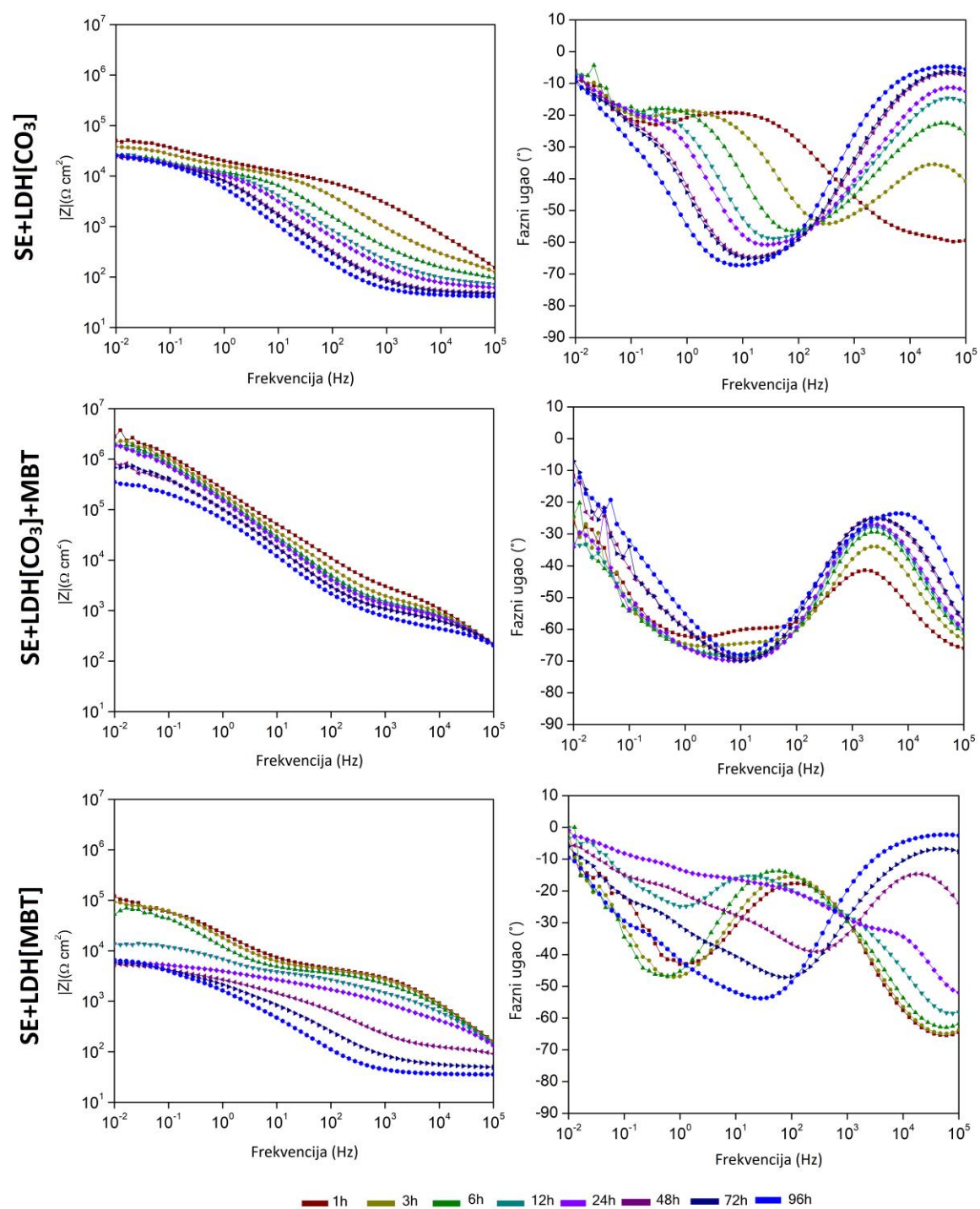
Slika 5.2.1.10 – Fotoluminescentne karakteristike nastalih PEO slojeva.

5.2.1.3 Anti-korozivne osobine formiranih PEO slojeva

Na Slikama 5.2.1.11 i 5.2.1.12 su predstavljeni Bodeovi dijagrami i promene faznih uglova sa frekvencijom za uzorke ispitane EIS tehnikom u 3.5 % vodenom rastvoru NaCl kao korozivnoj sredini.



Slika 5.2.1.11 – EIS spektri PEO uzoraka i čistog AA2024 radi poređenja.



Slika 5.2.1.12 – EIS spektri PEO uzoraka nastalih u elektrolitima sa LDH.

PEO slojevi dobijeni u SE pokazuju skoro za red veličine veću vrednost impedanse na niskim frekvencijama od čistog AA2024 u početnoj fazi uranjanja u korozivni agens, što je u skladu sa činjenicom da je reč o relativno kompaktnom oksidnom sloju. Vremenska konstanta na visokoj vrednosti frekvencije uočena na početku potapanja u korozivni agens potiče od barijernog sloja. Međutim, ovaj sloj brzo biva oštećen, te vrednosti impedanse primetno opadaju na nižim frekvencijama nakon 96 h u 3.5 % rastvoru NaCl.

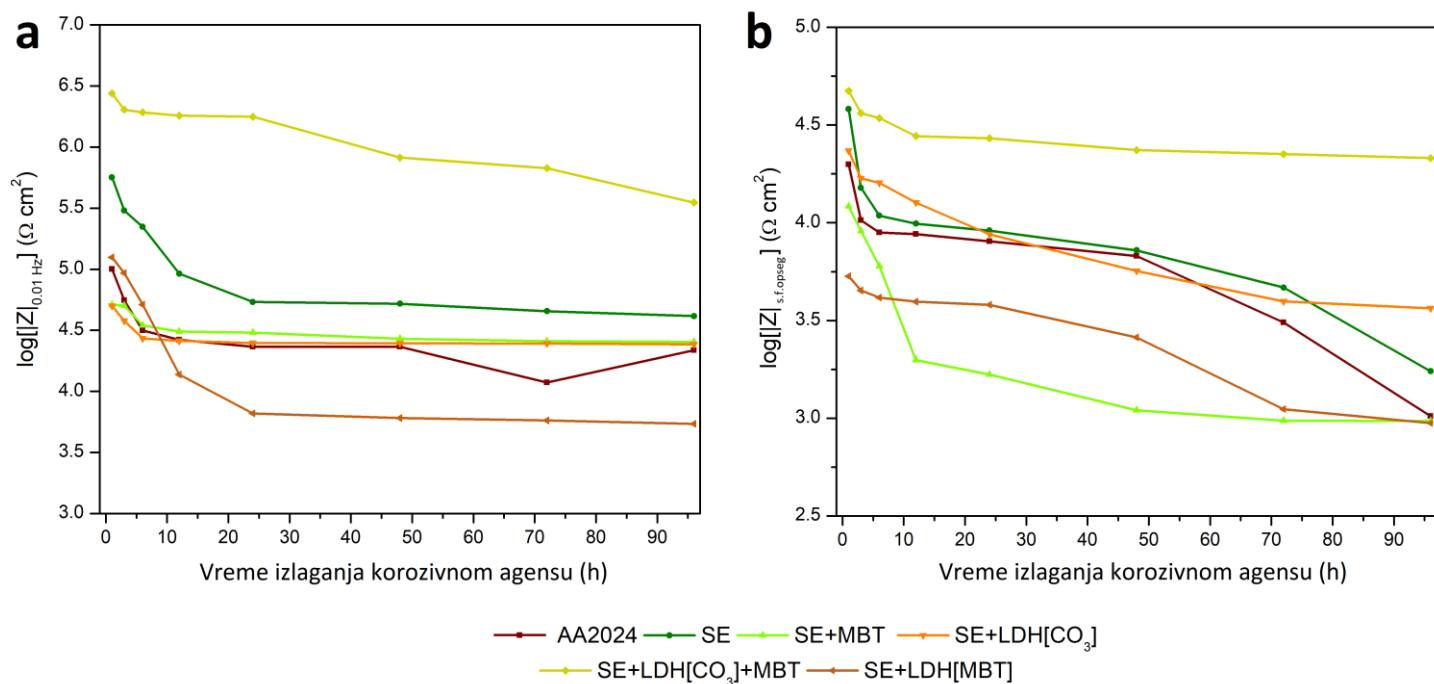
SE+LDH[MBT] uzorci već na početku ispitivanja pokazuju niske vrednosti impedanse na niskim frekvencijama uprkos prisustvu relaksacionog procesa na visokim frekvencijama. Navedeno je verovatno posledica ranije opisane penaste strukture koja ne pruža otpor prodiranju elektrolita i njegovog brzog dosezanja barijernog dela nastalog oksidnog sloja. Uprkos izraženo poroznoj strukturi, na početku izlaganja korozivnom agensu postiže se relativno visoka otpornost na koroziju. Vremenom, odgovor formiranog sloja nestaje i impedansa pri nižim frekvencijama pada na vrednosti niže od vrednosti postignute za čist AA2024.

Za SE+LDH[CO₃] uzorke, dejstvo poroznog spoljašnjeg sloja je vidljivo, ali unutrašnji barijerni sloj nije stabilan i stoga ne pruža efikasnu zaštitu od korozije.

Dodavanje LDH[CO₃]+MBT standardnom elektrolitu rezultira stabilnim i za red veličine većim vrednostima impedanse na nižim frekvencijama od čistog AA2024. Najveća otpornost na koroziju postignuta je upravo kod ovih uzoraka. Odgovor oksidnog sloja može biti kombinacija mnogih faktora, uključujući relativno kompaktnu i gustu morfologiju, kao i ugradnju MBT-a, koji deluje kao inhibitor korozije [177].

Zanimljivo je da uzorci sa dodatkom LDH[CO₃] i LDH[CO₃]+MBT pokazuju solidno fotokatalitičko i antikorozivno ponašanje, što obezbeđuje multifunkcionalnost ovih PEO slojeva.

Ukupni učinak anti-korozivnih svojstava dobijenih PEO slojeva može se odrediti ispitivanjem vrednosti impedanse na najnižoj frekvenciji od 0.01 Hz (Slika 5.2.1.13a). Najveća ukupna impedansa tokom celog perioda izlaganja uzoraka korozivnom agensu primećena je za uzorke SE+LDH[CO₃]+MBT, dok ostali uzorci pokazuju značajno niže, ali prilično stabilne vrednosti impedanse nakon dvanaestog sata potapanja.



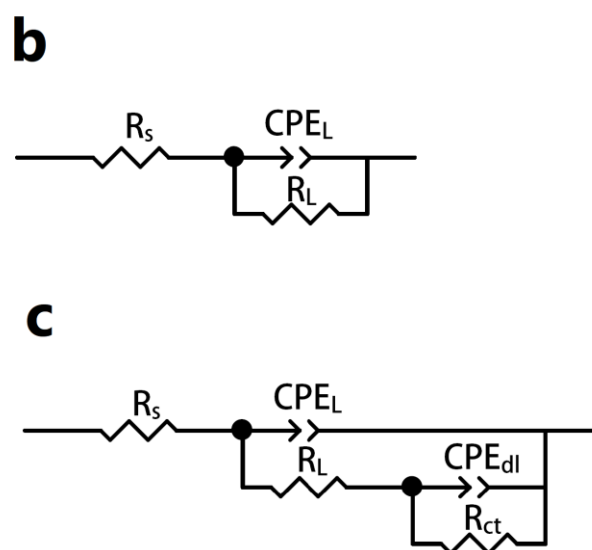
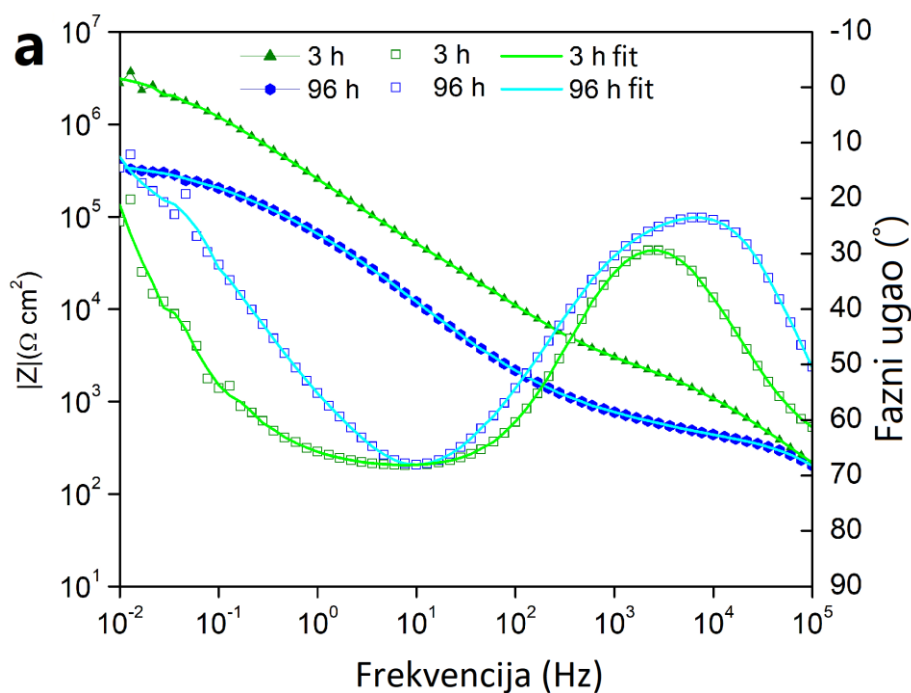
Slika 5.2.1.13 – a) Impedanse PEO slojeva (i čistog AA2024) pri najnižoj vrednosti frekvencije od 0.01 Hz; b) impedanse PEO slojeva (i čistog AA2024) u srednjem frekventnom opsegu (s.f.opseg).

Eksperimentalni podaci su fitovani (Slika 5.2.1.14a) korišćenjem ekvivalentnih električnih kola prikazanih na Slici 5.2.1.14 (b i c). Za kraće vreme izlaganja korozivnom agensu (do 6 h), korišćeno je jedno tzv. Rendlsovo ekvivalentno kolo (videti odeljak 2.5.3). Ovo ekvivalentno kolo se sastoji od otpora elektrolita, R_s , ukupnog otpora oksidnog sloja, R_L , i elementa sa konstantnom fazom CPE_L koji je povezan sa ukupnom kapacitivnošću oksidnog sloja. Posle više od 6 h izlaganja korozivnom agensu, dijagrami impedanse su fitovani korišćenjem ekvivalentnog električnog kola koji podrazumeva bar dve vremenske konstante u EIS spektrima, a koje je uključivalo otpor elektrolita, R_s , otpor oksidnog sloja i element konstantne faze koji opisuje opšti odziv u srednjem frekventnom opsegu, R_L i CPE_L , charge-transfer otpor, R_{ct} , i element konstantne faze, CPE_{dl} , koji se odnosi na električni dvostruki sloj (Slika 5.2.1.14c, videti odeljak 2.5.3). Rezultati fitovanja dobijeni EIS analizom u punom frekventnom opsegu prikazani su u Tabeli 5.2.1.6. Treba napomenuti da greške za rezultate zabeležene za 96 h potapanja u korozivni agens dostižu čak 35 % zbog šuma u nižim frekventnim opsezima i poroznosti materijala.

Kao što se i očekivalo prema prethodno posmatranim podacima, uzorci SE+LDH[CO₃]+MBT imaju najviše vrednosti, dok su za najporozniji uzorak, SE+LDH[MBT] (pogledajte Tabelu 5.2.1.5), uočene najniže vrednosti impedanse kako elektrolit brzo prodire

do barijernog sloja, a potom i supstrata. Uočeno ponašanje preostalih uzoraka sugerše da se zaštitne karakteristike spoljašnjih delova slojeva pogoršavaju tokom dužeg vremena izlaganja korozivnom agensu.

Na Slici 5.2.1.13b prikazane su vrednosti impedanse u srednjem frekventnom opsegu (1-1000 Hz) tokom 96 h potapanja uzorka u korozivni agens. Ovi podaci se mogu povezati sa poroznošću PEO sloja i koliko brzo elektrolit može da proдре do barijernog sloja i supstrata.



Slika 5.2.1.14 – a) Primer fita za LDH[CO₃]+MBT uzorke; b) ekvivalentno električno kolo za fitovanje EIS spektara snimljenih do 6 h izlaganja uzoraka korozivnom agensu; c) ekvivalentno električno kolo za fitovanje EIS spektara snimljenih za više od 6 h izlaganja uzoraka korozivnom agensu.

Tabela 5.2.1.6 – Parametri fita EIS spektara za dobijene PEO slojeve (vreme izlaganja se odnosi na vreme izloženosti uzorka korozivnom agensu).

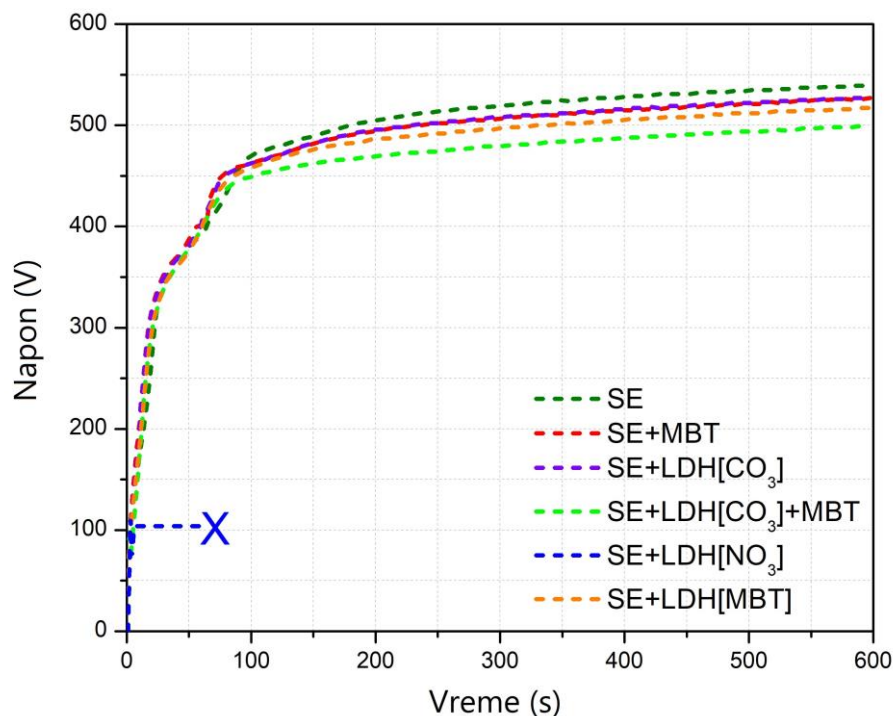
Uzorak	Vreme izlaganja [h]	CPE_L [$10^{-7} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$]	n_L	R_L [$k\Omega \text{ cm}^2$]	CPE_{dl} [$10^{-7} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$]	n_{dl}	R_{ct} [$k\Omega \text{ cm}^2$]
AA2024	3	5.10	0.80	10.31	-	-	-
	12	5.90	0.84	8.75	0.56	0.91	17.71
	96	6.40	0.82	1.02	4.20	0.92	20.69
SE	3	4.80	0.78	15.11	-	-	-
	12	4.90	0.80	9.89	0.49	0.90	82.06
	96	5.20	0.73	1.73	4.40	0.98	39.51
SE+MBT	3	4.70	0.81	9.09	-	-	-
	12	4.70	0.77	1.98	0.51	0.93	28.82
	96	5.10	0.72	0.96	4.20	0.91	24.36
SE+LDH[CO ₃]	3	4.40	0.81	16.86	-	-	-
	12	6.00	0.79	12.69	0.56	0.92	13.21
	96	4.70	0.77	3.64	4.60	0.94	10.57
SE+LDH[CO ₃]+MBT	3	4.20	0.74	36.40	-	-	-
	12	4.30	0.80	27.78	0.55	0.96	177.87
	96	4.50	0.83	21.43	4.90	0.92	175.09
SE+LDH[MBT]	3	5.30	0.76	7.50	-	-	-
	12	5.50	0.81	3.94	0.57	0.97	9.76
	96	6.20	0.72	0.94	4.30	0.95	4.47

5.2.2 PEO proces u $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ standardnom elektrolitu

Nomenklatura dobijenih PEO slojeva kao i niz korišćenih elektrolita predstavljeni su u Tabeli 5.2.2.1. Takođe, na Slici 5.2.2.1 predstavljena je evolucija napona tokom PEO procesa, dok su u Tabeli 5.2.2.2 navedene vrednosti kritičnih napona i vremena potrebnih da bi se oni dostigli.

Tabela 5.2.2.1 – Korišćeni uzorci i elektroliti.

Uzorak	Elektrolit	pH	Provodljivost [mS/cm]
SE	30 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	6.31	8.65
SE+MBT	30 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 2 g/L MBT	6.09	10.23
SE+LDH[CO_3]	30 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 g/L Zn-Al LDH[CO_3]	6.38	8.75
SE+LDH[CO_3]+MBT	30 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 g/L Zn-Al LDH[CO_3] + 2 g/L MBT	7.14	9.73
SE+LDH[NO_3]	30 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 g/L Zn-Al LDH[NO_3]	6.33	8.23
SE+LDH[MBT]	30 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 g/L Zn-Al LDH[MBT]	6.93	10.01



Slika 5.2.2.1 – Evolucija napona tokom PEO procesa.

Tabela 5.2.2.2 – Podaci o PEO procesu.

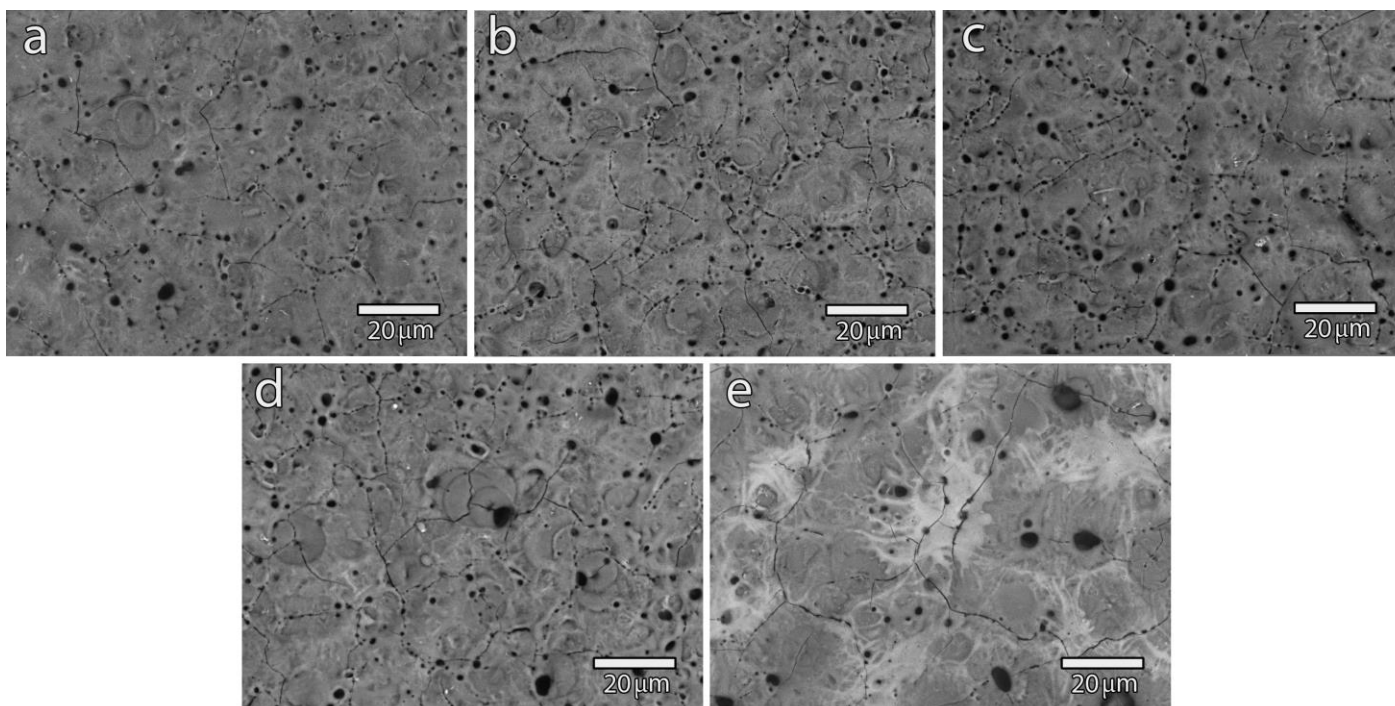
Uzorak	Vreme dostizanja kritičnog napona [s]	Kritični napon [V]	Završni napon [V]
SE	25	331	538
SE+MBT	17	307	526
SE+LDH[CO ₃]	18	307	528
SE+LDH[CO ₃]+MBT	20	311	498
SE+LDH[NO ₃]	/	/	/
SE+LDH[MBT]	21	313	517

Smanjena količina OH⁻ jona i visoka rastvorljivost nitratnih jedinjenja mogu usporiti formiranje oksida na površini uzoraka, te je, kako je već naznačeno, nitratni jon zamenjen karbonatnim. Sama činjenica da je PEO proces moguć u prisustvu LDH[CO₃] indirektno potvrđuje negativan uticaj izmene jona između NO₃⁻ i OH⁻ u elektrolitu na PEO proces.

Prva faza PEO procesa podrazumeva linearnu evoluciju napona, slično klasičnoj anodizaciji kada se na površini metala formira barijerni sloj i dolazi do ravnomernog rasta debljine oksidnog sloja. Nakon otprilike 20 s za sve PEO slojeve, dolazi do dielektričnog proboja, označavajući početak druge faze PEO, na koju ukazuje pojava brojnih mikropražnjenja na površini uzorka. Različiti aditivi dodati u SE smanjuju kritični napon, usled povećanja električne provodljivosti elektrolita. Evolucija napona zadržava oblik tipičan za PEO proces čak i sa dodavanjem čestica, što sugeriše da u ovom slučaju mehanizam formiranja oksidnog sloja ostaje isti tokom celog procesa.

5.2.2.1 Morfologija, hemijski i fazni sastav oksidnih slojeva

Morfologija površine i hemijski sastav oksidnih slojeva formiranih na AA2024 tokom PEO procesa dobijeni su SEM/EDS analizom. Na Slici 5.2.2.2 prikazani su SEM mikrofotografije površina formiranih PEO slojeva, dok su na Slici 5.2.2.4 prikazani odgovarajući poprečni presezi. Očekivano, površine nastalih oksidnih slojeva se sastoje od pora, mikropukotina i mnogobrojnih “palačinka” struktura.



Slika 5.2.2.2 – SEM mikrografi površina PEO slojeva: a) SE; b) SE+MBT; c) SE+LDH[CO₃]; d) SE+LDH[CO₃]+MBT; e) SE+LDH[MBT].

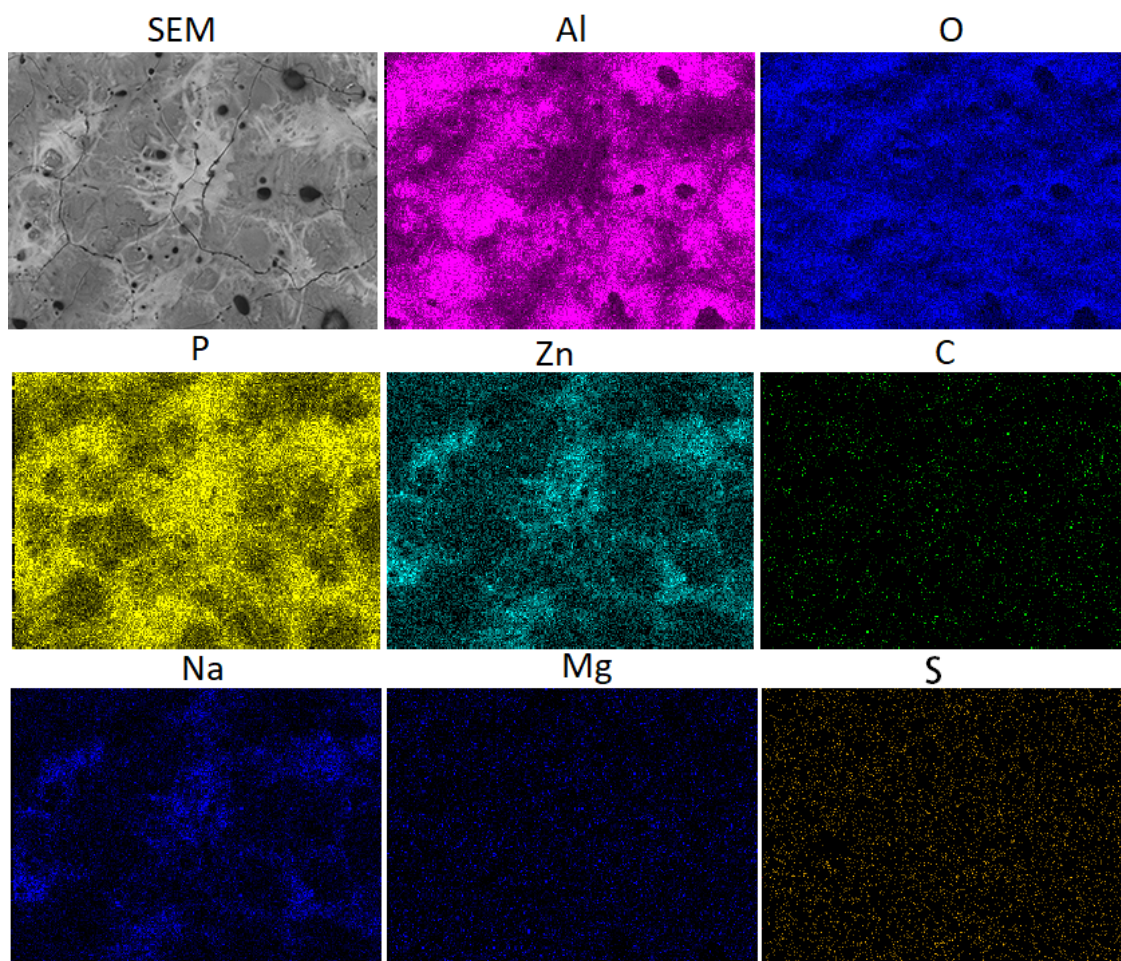
Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine pripremljenih oksidnih slojeva je postignuta primenom EDS analize. EDS podaci o elementima prisutnim u PEO slojevima dati su u Tabeli 5.2.2.3. Nastali PEO slojevi se sastoje iz Al, O, P, K, C i Zn, sa tragovima Na, S i Mg, pokazujući doprinos elemenata i iz supstrata i iz elektrolita. Nagoveštaji S su registrovani za uzorke dobijene u elektrolitima koji sadrže MBT, što sugerise da MBT postaje deo oksidnog sloja. Sadržaj Zn u elektrolitima sa dodatkom nekog oblika Zn-Al LDH navodi na pretpostavku da Zn potiče upravo od dodavanja Zn-Al LDH u elektrolit, iako je nesumnjivo prisutan i u supstratu.

EDS mapiranje SE+LDH[MBT] uzorka, kako za površinu tako i za poprečne preseke (Slike 5.2.2.3 i 5.2.2.5), dokazuje prisustvo Zn na površini, u celom oksidnom sloju kao i u supstratu.

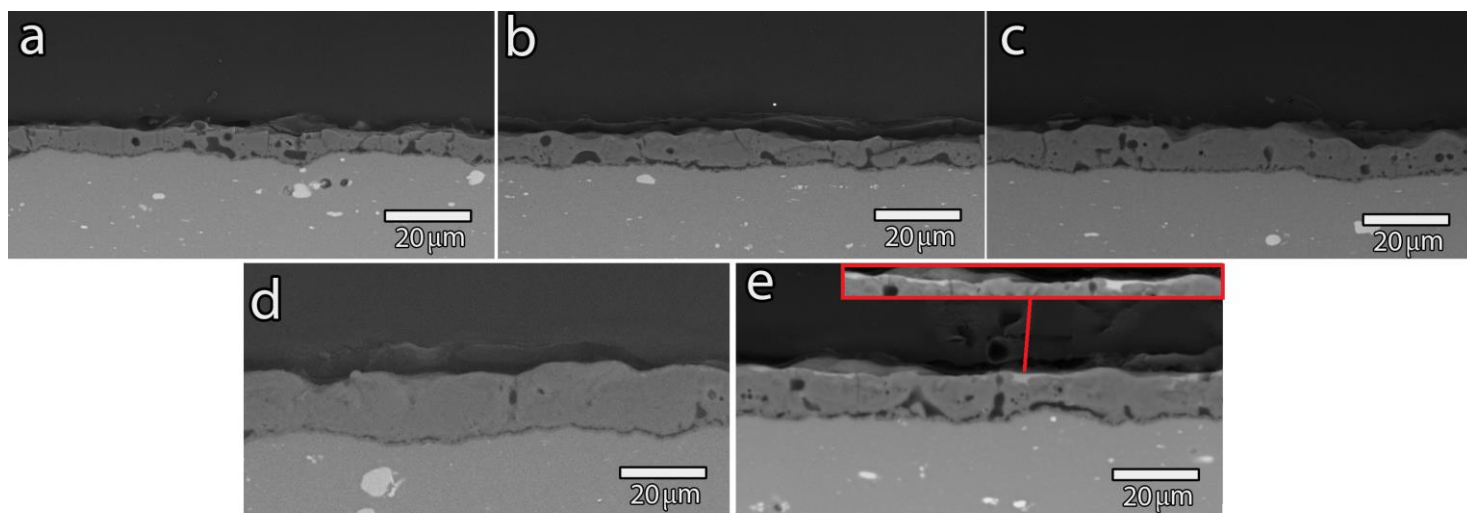
Tabela 5.2.2.3 – EDS analiza nastalih PEO slojeva.

Element	Uzorak				
	SE	SE+MBT	SE+LDH[CO ₃]	SE+LDH[CO ₃]+MBT	SE+LDH[MBT]
Atomski procenat [at. %]					
Al	37.8 ± 1.9	37.6 ± 1.9	32.9 ± 1.6	33.9 ± 1.7	27.3 ± 1.3
O	53 ± 4	52 ± 4	53 ± 4	52 ± 4	51 ± 4
P	7.51 ± 0.4	7.0 ± 0.3	7.9 ± 0.4	7.4 ± 0.4	13.1 ± 0.6
Zn	0.46 ± 0.02	0.47 ± 0.02	1.8 ± 0.1	1.75 ± 0.09	5.2 ± 0.3
C	0.18 ± 0.01	0.86 ± 0.07	1.9 ± 0.2	1.7 ± 0.1	0.81 ± 0.06
Na	0.20 ± 0.01	0.25 ± 0.01	1.65 ± 0.09	1.74 ± 0.09	1.88 ± 0.09
Mg	0.85 ± 0.04	1.08 ± 0.05	0.85 ± 0.04	0.91 ± 0.05	0.39 ± 0.02
S	-	0.74 ± 0.03	-	0.60 ± 0.03	0.32 ± 0.02

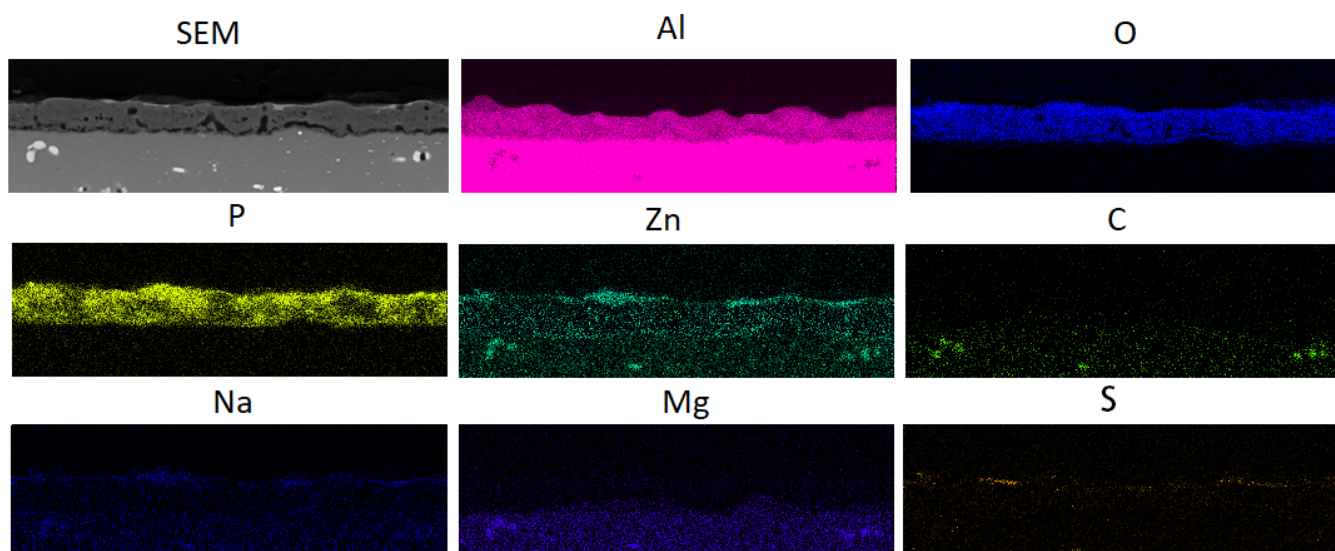
Dobra kompaktnost i gustina su postignute za sve formirane oksidne slojeve, što se vidi na SEM mikrografima njihovih poprečnih preseka, posebno sa različitim dodacima standardnom elektrolitu (Slika 5.2.2.4). Za PEO sloj dobijen u SE, pojedinačne i povezane pore su prisutne u celom sloju, kao i za SE+MBT uzorke. Dodavanje različitih čestica povećava debljinu oksidnog sloja kao što je prikazano u Tabeli 5.5.2.5. Postignuta kompaktnost i debljina mogu biti veoma povoljni za primene u oblasti zaštite od korozije, kako potencijalno mogu da obezbede blokiranje prodora korozivnog agensa kroz površinu i zapreminu oksidnog sloja.



Slika 5.2.2.3 – EDS mapiranje površine uzorka SE+LDH[MBT].

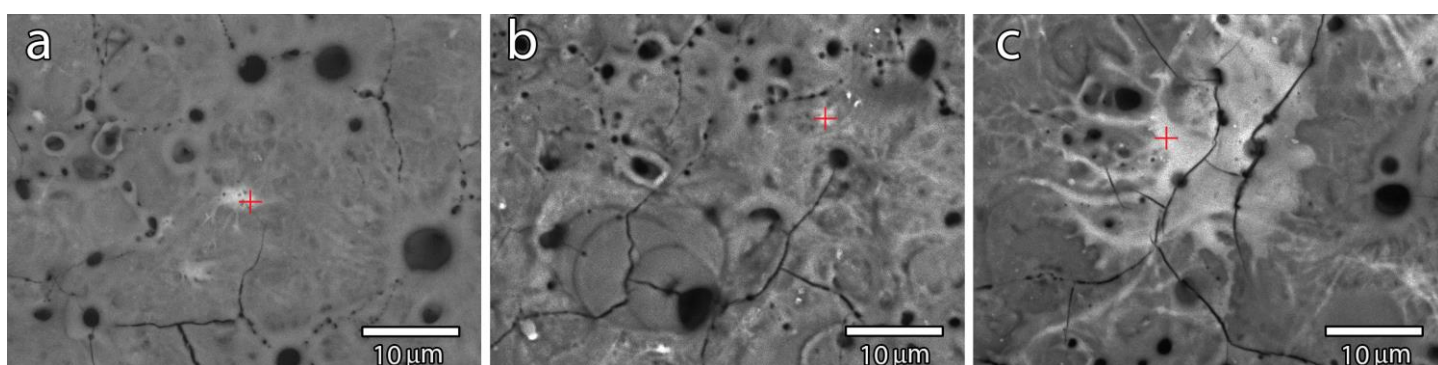


Slika 5.2.2.4 – SEM mikrofotografije poprečnih preseka PEO slojeva: a) SE; b) SE+MBT; c) SE+LDH[CO₃]; d) SE+LDH[CO₃]+MBT; e) SE+LDH[MBT].



Slika 5.2.2.5 – EDS mapiranje poprečnog preseka uzorka SE+LDH[MBT].

U poprečnim presecima uzoraka jasno je vidljiv barijerni sloj uz sam supstrat, kao i porozni sloj svojstven PEO procesu. U slučaju SE+LDH[MBT], lako se može uočiti i treći beličasti sloj (Slika 5.2.2.4e). Ovaj sloj se može dovesti u vezu sa doprinosima Zn i Na, što se vidi kroz EDS mapiranje poprečnog preseka ovog uzorka (Slika 5.2.2.5). Istovremeno, na površini se takođe može primetiti veoma tanak sloj u kome je detektovan S, koji potiče od MBT dela LDH[MBT] aditiva. Kako bi se navedeno detaljnije ispitalo, EDS analiza je takođe izvedena i u karakterističnim tačkama oksidnog sloja za uzorke formirane u elektrolitima koji sadrže LDH, posebno na uočenim beličastim tragovima (Slika 5.2.2.6). Dobijeni rezultati (Tabela 5.2.2.4), ukazuju da odabrane beličaste mrlje sadrže znatne količine Zn, Na i P, kao što je prethodno pretpostavljeno.

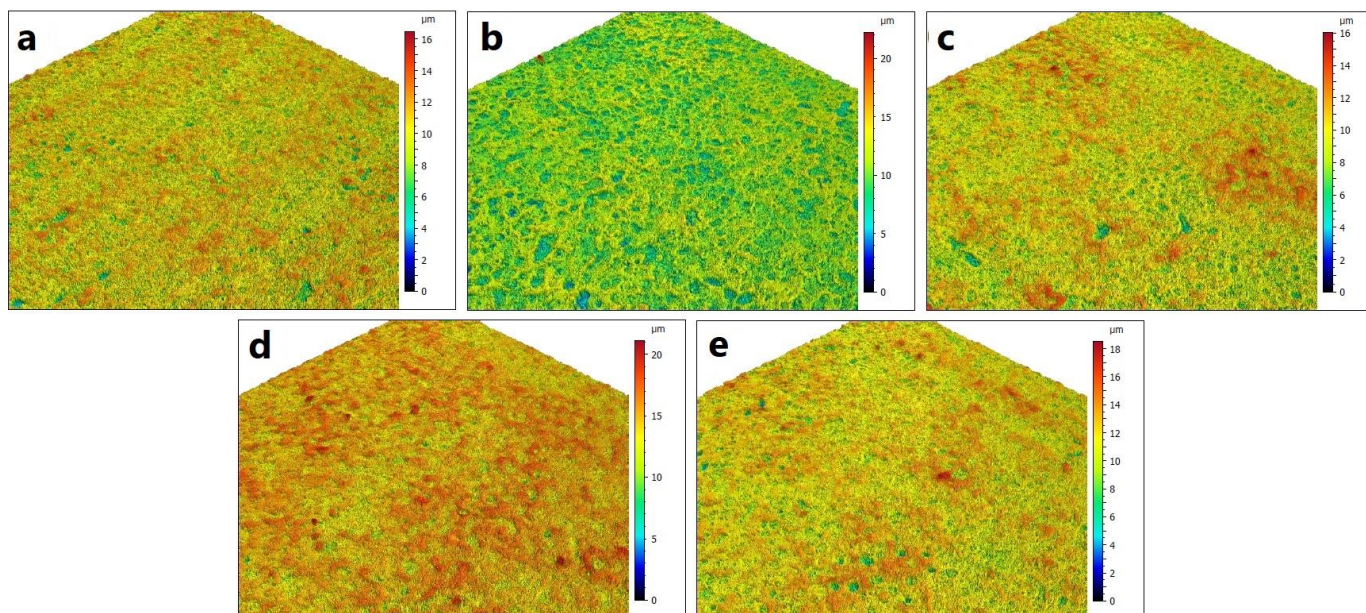


Slika 5.2.2.6 – SEM mikrografi iskorišćeni za EDS analizu u karakterističnim tačkama: a) SE+LDH[CO₃]; b) SE+LDH[CO₃]+MBT; c) SE+LDH[MBT].

Tabela 5.2.2.4 – EDS analiza u karakterističnim tačkama PEO slojeva.

Element	Uzorak		
	SE+LDH[CO ₃]	SE+LDH[CO ₃]+MBT	SE+LDH[MBT]
Atomski procenat [at. %]			
Al	24.6 ± 1.2	24.9 ± 1.2	20.6 ± 1.1
O	52 ± 4	52 ± 4	47 ± 4
P	8.7 ± 0.4	8.8 ± 0.4	13.3 ± 0.7
Zn	7.9 ± 0.4	7.8 ± 0.4	10.8 ± 0.5
C	0.33 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.08 ± 0.01
Na	5.9 ± 0.3	5.6 ± 0.3	7.8 ± 0.4
Mg	0.31 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.13 ± 0.02
S	-	0.52 ± 0.03	0.44 ± 0.02

Morfologija površine dobijenih PEO slojeva je kvantifikovana LSM analizom. Snimljeni podaci za formirane oksidne slojeve prikazani su u Tabeli 5.2.2.5, dok je trodimenzionalni prikaz njihovih površina prikazan na Slici 5.2.2.7. Svi uzorci pokazuju niske vrednosti izračunate poroznosti, Ra i RSm, što ukazuje da većina ispitanih oksidnih slojeva ima dobru homogenost i kompaktnost, što je u saglasnosti sa uočenim SEM mikrografima poprečnih preseka (Slika 5.2.2.4). Međutim, SE i SE+MBT uzorci pokazuju visoke vrednosti Sdr, što može biti znak dobro razvijene specifične površine za ove uzorke.



Slika 5.2.2.7 – LSM analiza površina nastalih PEO slojeva: a) SE; b) SE+MBT; c) SE+LDH[CO₃]; d) SE+LDH[CO₃]+MBT; e) SE+LDH[MBT].

Tabela 5.2.2.5 – Površinski parametri i debljine nastalih PEO slojeva.

Uzorak	Poroznost [%]	Ra [μm]	RSm[mm]	Sdr[%]	Debljina[μm]
SE	4.5 ± 0.6	0.96 ± 0.06	0.0140 ± 0.0008	125.01	8.3 ± 1.6
SE+MBT	7.0 ± 0.5	1.23 ± 0.08	0.0173 ± 0.0005	150.51	8.9 ± 1.1
SE+LDH[CO ₃]	5.6 ± 0.2	1.23 ± 0.08	0.0163 ± 0.0005	96.58	11.1 ± 1.5
SE+LDH[CO ₃]+MBT	4.6 ± 0.6	1.52 ± 0.09	0.023 ± 0.001	81.66	17.7 ± 1.9
SE+LDH[MBT]	4.8 ± 0.9	1.15 ± 0.02	0.0200 ± 0.0008	90.01	/

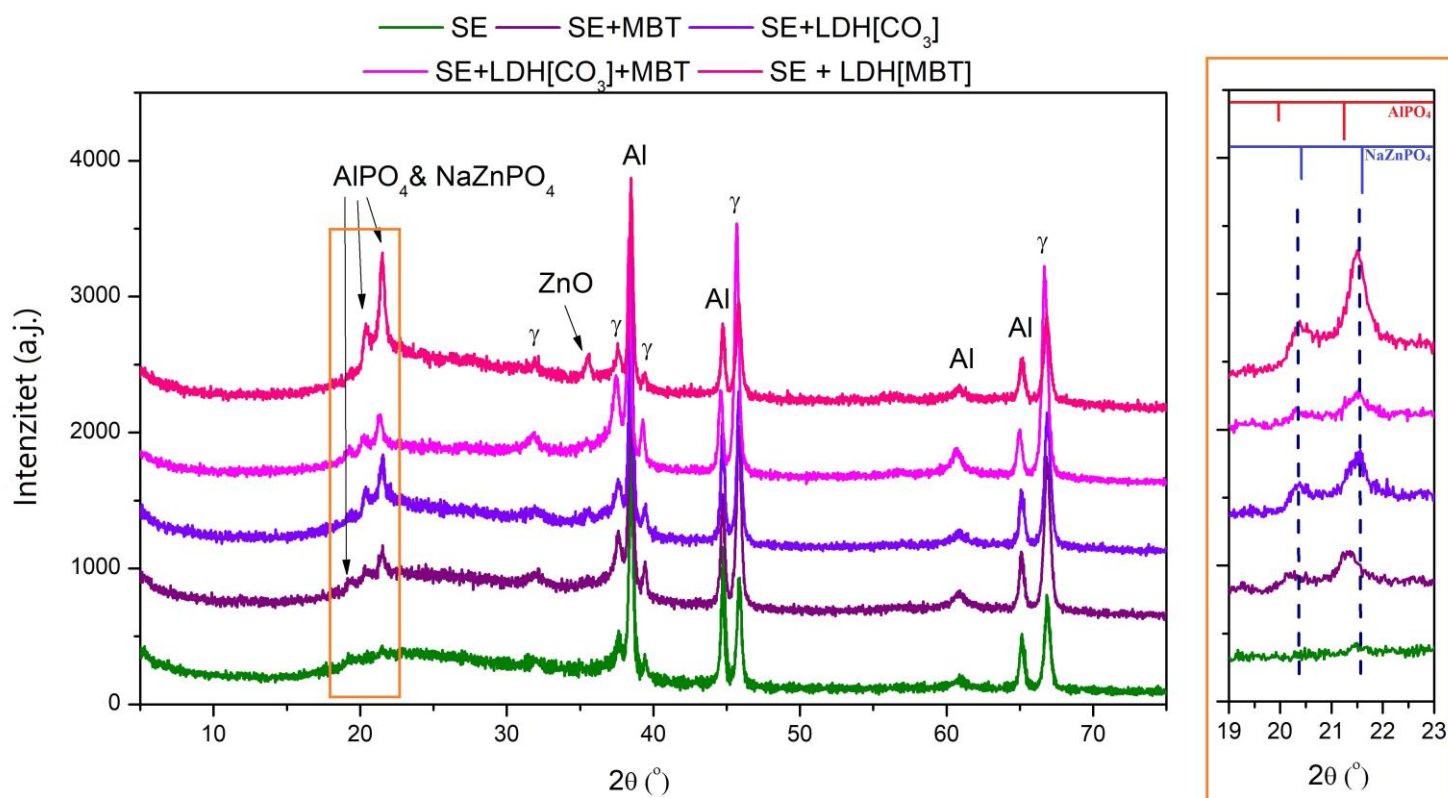
Osim toga, primećeno je da PEO slojevi dobijeni u elektrolitima koji sadrže i MBT i LDH-jedinjenja pokazuju najveće vrednosti debljine, što sugerise da prisustvo MBT na neki način povećava ugrađivanje Zn-Al LDH u oksidne slojeve. Navedeno je dalje ispitano analizom zeta potencijala (ζ) čestica ugrađenih u jedinjenja koja sadrže LDH (Tabela 5.2.2.6).

Tabela 5.2.2.6 – Zeta potencijal izmeren u različitim elektrolitima.

Elektrolit	ζ [mV]
SE+LDH [CO ₃]	-3.3 ± 0.3
SE+LDH[CO ₃]+MBT	-13.7 ± 0.4
SE+LDH[MBT]	-7.4 ± 0.2

Tokom PEO procesa, uzorak predstavlja anodu, te bi negativni zeta potencijal mogao olakšati ugradnju čestica u oksidne slojeve. Najveću debljinu među ispitanim uzorcima imaju SE+LDH[CO₃]+MBT uzorci nastali u elektrolitu za koji je izmeren najnegativniji zeta potencijal. Drugi najnegativniji zeta potencijal je izmeren za SE+LDH[MBT] elektrolit u kome su formirani uzroci koji su u ovom setu eksperimenata drugi po debljini. Bez prisustva MBT-a, beleže se primetno manje negativne vrednosti zeta potencijala (SE+LDH[CO₃]), što rezultira tanjim oksidnim slojevima. Ovo ukazuje da se deblji PEO slojevi pojavljuju kao rezultat međudejstva MBT i LDH jedinjenja, tj. MBT omogućava bolju ugradnju LDH u PEO slojeve.

Difraktogrami formiranih oksidnih slojeva predstavljeni su na Slici 5.2.2.8.



Slika 5.2.2.8 – XRD analiza površina nastalih PEO slojeva sa fokusom na region 2θ između 19 i 23 °.

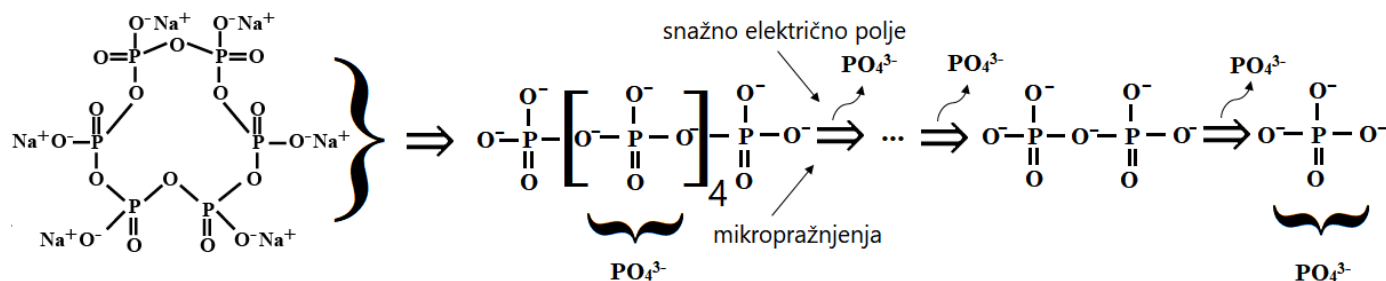
Gama alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je registrovana za sve ispitane PEO slojeve zajedno sa Al iz supstrata, što ukazuje da je prisutan klasični PEO mehanizam.

Rendgenski difrakcioni maksimumi reprezentativnih (003) i (006) LDH kristalnih faza nisu detektovani, najverovatnije kao posledica njihove reaktivne inkorporacije [166,167], ili zbog mogućnosti da LDH nema dovoljno da bi bili detektovani. Međutim, i XRD i EDS analize pokazuju da je Zn prisutan na površini dobijenih oksidnih slojeva, a ne isključivo u supstratu, sugerišući da Zn dolazi iz dodatka Zn-Al LDH elektrolitu. Zn se pojavljuje u registrovanim kristalnim refleksijama ZnO i NaZnPO_4 , što je u saglasnosti sa dobijenim EDS rezultatima, posebno u karakterističnim tačkama na površini slojeva. Detaljniji pregled snimljenih difraktograma otkriva da se NaZnPO_4 pojavljuje superpozicioniran na AlPO_4 u slučajevima uzoraka dobijenih u elektrolitima koji sadrže Zn-Al LDH, ali ne i za SE i SE+MBT uzorke (videti fokusirani region na Slici 5.2.2.8).

U svim dobijenim oksidnim slojevima, u opsegu od 15 ° do 35 ° se pojavljuje tzv. „trbuh“, što ukazuje na prisustvo amorfne faze, posebno u SE uzorku. Ipak, uvođenje čestica, ili čak samo MBT, inicira pojavu maksimuma karakterističnih za fosfate. Ovo označava

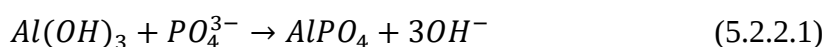
povećan stepen kristalizacije i, istovremeno uspostavlja vezu između registrovane amorfne faze i značajne količine fosfora u korišćenom elektrolitu i rezultujućim oksidnim slojevima.

PO_4^{3-} anjoni se pod uticajem snažnog električnog polja izdvajaju, a potom i uvlače u kanale za mikropražnjenja (Slika 5.2.2.9).



Slika 5.2.2.9 – Nastanak PO_4^{3-} anjona tokom PEO procesa.

Istovremeno, aluminijumski supstrat se topi i izbacuje kroz kanale za mikropražnjenje i potom brzo očvršćava u kontaktu sa niskotemperaturnim elektrolitom. Kako usled toga u kanale za mikropražnjenja stiže velika količina Al^{3+} jona, PO_4^{3-} anjoni mogu da reaguju sa Al pod uslovima visoke temperature i proizvedu AlPO_4 , registrovan u difraktogramima:

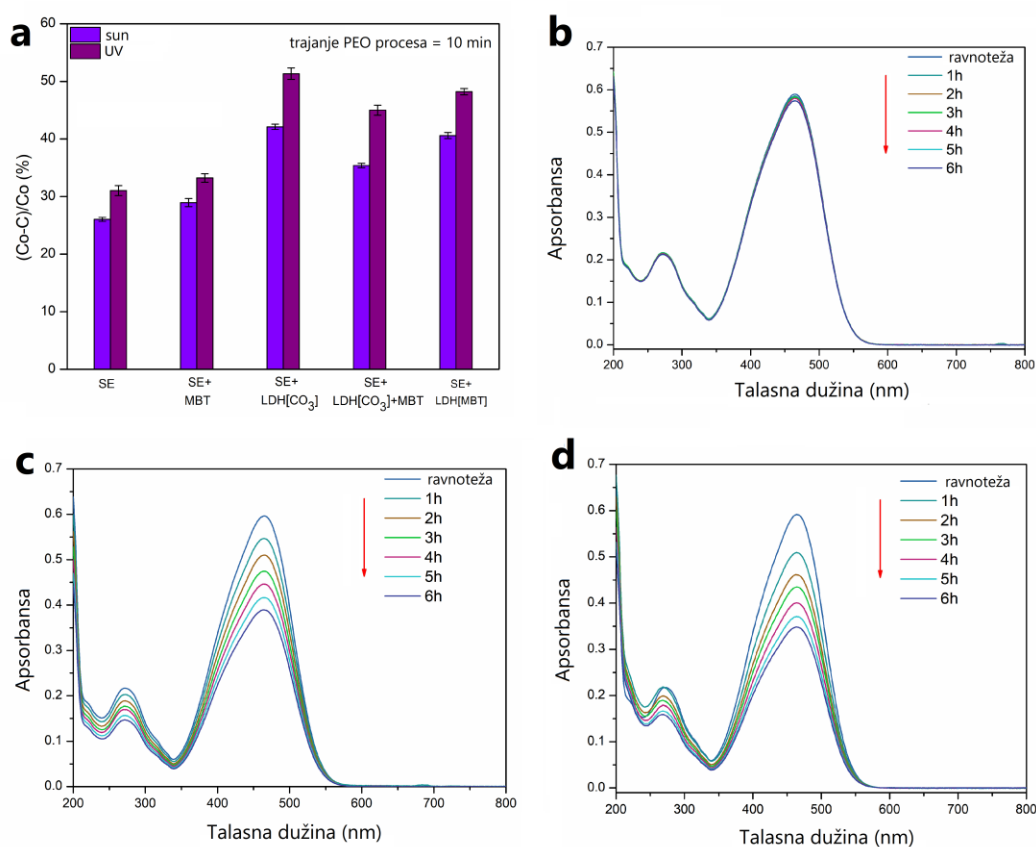


Kako je Zn prisutan kroz dve različite kristalne faze (ZnO i NaZnPO_4) u snimljenim difraktogramima, a dostiže čak 5.34 at. % u slučaju LDH[MBT], moglo bi se pretpostaviti da jedinjenja LDH prisutna u korišćenim elektrolitima služe kao glavni izvor Zn u formiranim PEO slojevima. Ovo implicira da je došlo do in-situ kalcinacije Zn-Al LDH, omogućavajući formiranje ZnO i ZnAl_2O_4 . Pod uticajem mikropražnjenja, ZnO može dalje da reaguje sa Na^+ i PO_4^{3-} iz elektrolita i formira NaZnPO_4 . Na osnovu ranije predstavljenog EDS mapiranja, može se pretpostaviti da ZnO i NaZnPO_4 nisu ravnomerno raspoređeni kroz zapreminu oksidnog sloja i da se nalaze u sloju na samoj površini uzorka (Slika 5.2.2.5). Ovo ukazuje da su Zn^{2+} i Na^+ , budući da su pozitivno naelektrisani, verovatno bili odbijeni od anode na početku PEO procesa. Kako se proces nastavlja i debljina oksidnog sloja u razvoju raste, električno polje slabi, omogućavajući ZnO i NaZnPO_4 da se formiraju na spoljašnjem delu oksidnog sloja [89].

5.2.2.2 Fotokatalitičke karakteristike formiranih PEO slojeva

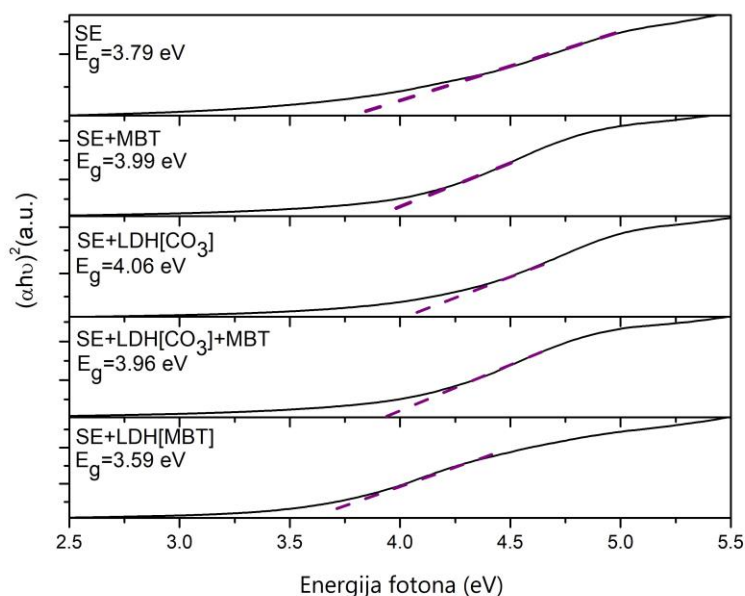
Slika 5.2.2.10a ilustruje fotokatalitičke performanse PEO slojeva na AA2024 podlozi nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću i UV svetlošću. Analizom

apsorbanse za uzorke koji nisu ozračavani (Slika 5.2.2.10b) je vidljivo da je promena bila minimalna za nastale PEO slojeve te se svaka promena apsorpcije zabeležena tokom fotokatalitičkih eksperimenata odnosi na razgradnju MO.



Slika 5.2.2.10 – a) Stepen degradacije MO nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću (sun) i UV svetlošću; b) fotoliza nakon 6 h u mraku za uzorak SE+LDH[MBT]; c) promena apsorbanse nakon 6 sati ozračavanja simuliranom sunčevom svetlošću za uzorak SE+LDH[MBT]; d) promena apsorbanse nakon 6 sati ozračavanja UV svetlošću za uzorak SE+LDH[MBT].

Najveća fotokatalitička aktivnost je postignuta za SE+LDH[CO₃] uzorke pod UV lampom i iznosila je 52 % nakon 6 h iradijacije, dok je fotokatalitička aktivnost pod simuliranom solarnom svetlošću dostigla 42 % za isto vreme. Oba rezultata se mogu smatrati veoma razumnim za fotokatalizator imobilisan na PEO sloju [91-94]. Tokom čitavog eksperimenta, ispitani uzorci su pokazivali veću vrednost fotokatalitičke aktivnosti pod UV lampom, što se može objasniti činjenicom da je energija zabranjene zone svih dobijenih oksidnih slojeva pozicionirana u UV oblasti elektromagnetnog spektra, na šta ukazuju i Tauc grafikoni (Slika 5.2.2.11, jednačina 3.2.2.1).



Slika 5.2.2.11 – Tauc grafici nastalih PEO slojeva.

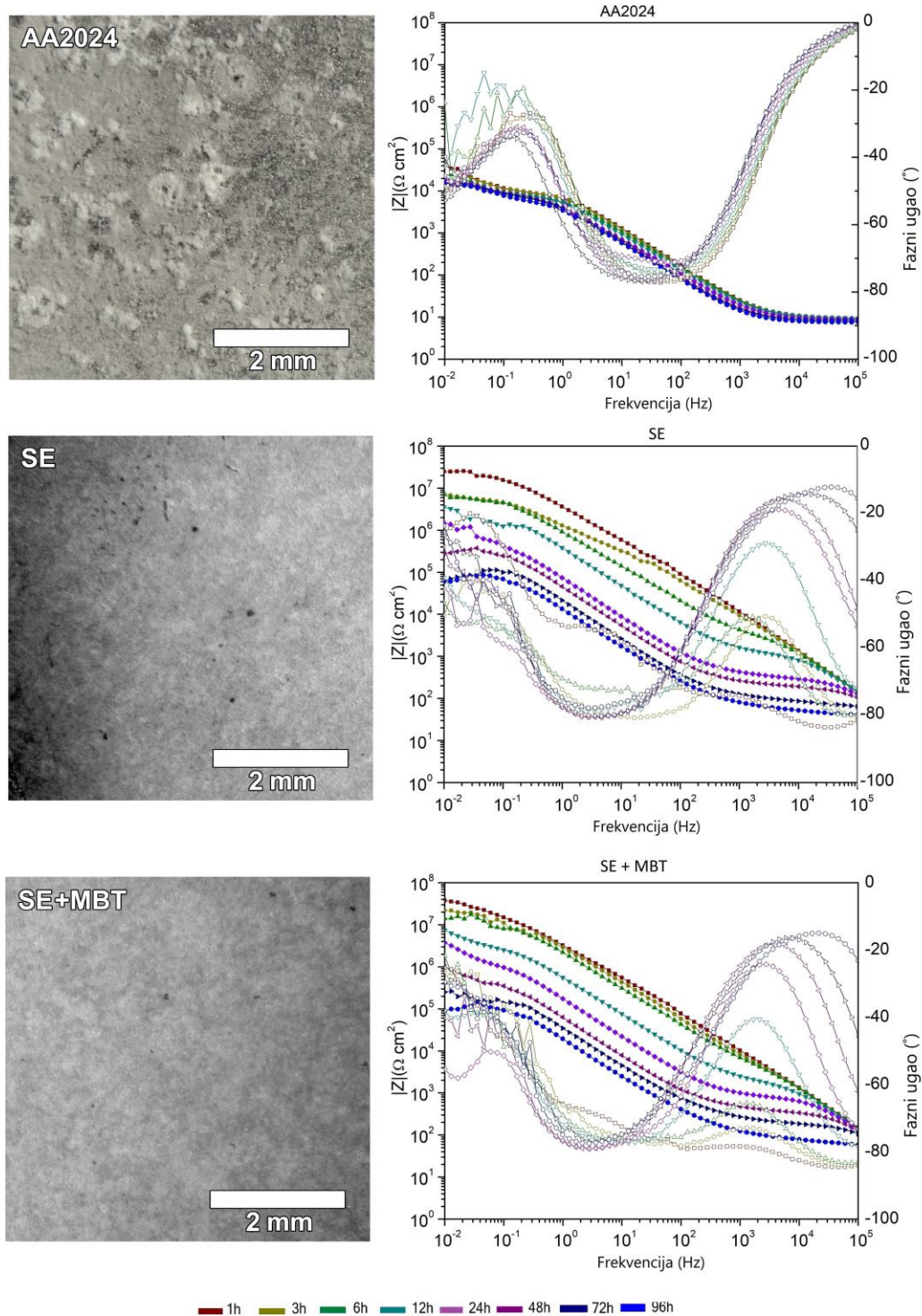
Čak i SE i SE+MBT uzorci pokazuju određenu fotokatalitičku aktivnost (do 35 % nakon 6 h) i pod UV lampom i pod lampom koja simulira sunčevu svetlost. Ovi uzorci imaju najviše vrednosti Sdr od svih ispitanih uzoraka (preko 100 %), što sugerise da imaju dobro razvijenu specifičnu površinu. U kombinaciji sa prisustvom γ -Al₂O₃, koja ima veliku specifičnu/aktivnu površinu [178], stvara se više prostora za interakciju svetlosti i sloja kao i adsorpciju organske boje, što rezultira većom fotokatalitičkom aktivnošću. U slučaju SE+MBT, difraktogrami već nagoveštavaju prisustvo AlPO₄, koji takođe ima veliku specifičnu površinu [179], što dovodi do još veće fotoaktivnosti nego kod SE uzoraka. Istovremeno, vredni napomenuti da su fosfati veoma važni materijali u fotokatalizi [180], što implicira da prisustvo NaZnPO₄ ima pozitivan uticaj na fotokatalitičku aktivnost oksidnih slojeva [181,182]. Uzorci dobijeni u elektrolitima koji sadrže Zn-Al LDH pokazuju konstantno visoke vrednosti fotokatalitičke aktivnosti, što se može povezati sa formiranjem ZnO na površinama uzoraka, koji se koristi u fotokatalitičkim primenama [89,183]. Zbog visoke vrednosti energijskog procepa od 3.37 eV [184], ZnO ispoljava fotoaktivnost praktično samo pod dejstvom UV zračenja, što bi moglo da objasni veće vrednosti fotokatalitičke aktivnosti uočene pod UV lampom [185].

5.2.2.3 Anti-korozivne osobine formiranih PEO slojeva

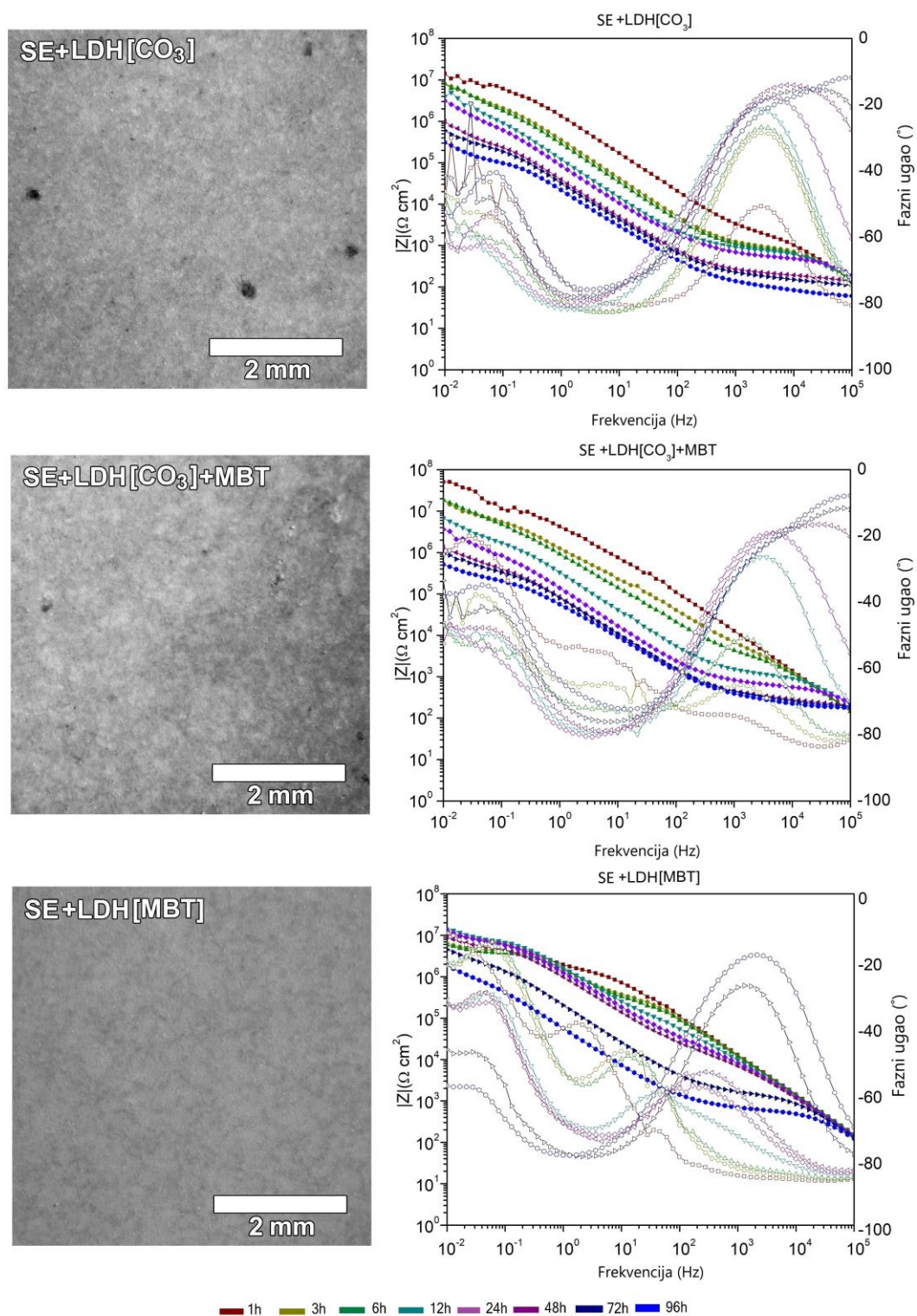
EIS spektri ispitanih oksidnih slojeva na AA2024, zajedno sa njihovim optičkim mikrofotografima nakon 96 h izlaganja 3.5 % vodenom rastvoru NaCl predstavljani su na Slikama 5.2.2.12 i 5.2.2.13.

Svi ispitani PEO slojevi pokazuju više vrednosti impedanse od čistog AA2024 tokom 96 h potapanja u korozivni agens. Istovremeno, AA2024 pokazuje najveću količinu produkata korozije nakon 96 h izlaganja u poređenju sa svim drugim uzorcima.

SE uzorci pokazuju za dva reda veličine veće vrednosti impedanse (na niskim frekvencijama) na početku izlaganja rastvoru NaCl od čistog AA2024, međutim, zaštitna svojstva se relativno brzo pogoršavaju, jer nakon samo 3 h, vremenska konstanta u srednjem frekventnom opsegu postaje očiglednija (10^2 - 10^3 Hz) što ukazuje da je korozivni agens već stigao do barijernog sloja. Dodavanje MBT standardnom elektrolitu poboljšava učinak protiv korozije u početnoj fazi izlaganja. Međutim, i SE i SE+MBT poseduju slične vrednosti impedanse nakon 96 h potapanja u korozivni agens, približne početnoj vrednosti impedanse čistog AA2024. Vizuelnom opservacijom ovih PEO slojeva nakon 96 h, evidentno je da su prisutni produkti korozije, kao i slučajevi tačkaste korozije. Pored toga, neke površine pokazuju znakove ljuštenja u slučaju SE uzorka, što je u saglasnosti sa značajnim padom vrednosti impedanse.



Slika 5.2.2.12 – EIS spektri PEO uzoraka i čistog AA2024 radi poređenja sa njihovim optičkim mikrografima nakon 96 h izlaganja korozivnom agensu.



Slika 5.2.2.13 – EIS spektri PEO uzoraka nastalih u elektrolitima koji sadrže Zn-Al LDH sa njihovim optičkim mikrografima nakon 96 h izlaganja korozivnom agensu.

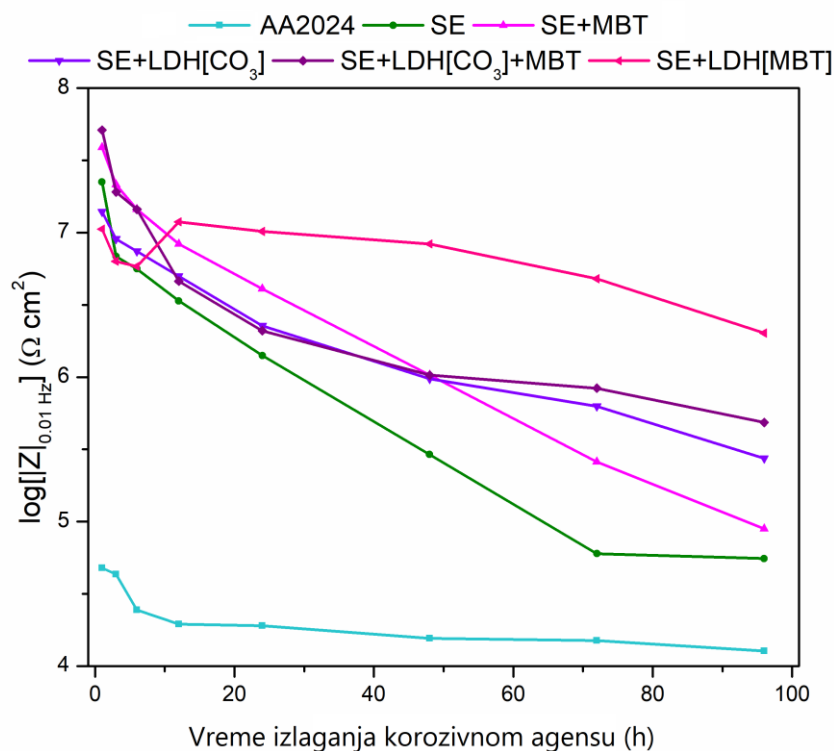
I SE+LDH[CO₃] i SE+LDH[CO₃]+MBT sadrže Zn u obliku ZnO i NaZnPO₄. ZnO je dokazano koristan u zaštiti od korozije [186-188], što u kombinaciji sa nešto kompaktnijom

morfologijom primećenom za ove uzorke dovodi do viših vrednosti impedanse na niskim frekvencijama. Štaviše, prisustvo NaZnPO_4 takođe može imati pozitivan uticaj na otpornost na koroziju [189]. Morfologija ovih oksidnih slojeva pokazuje relativno male promene nakon 96 h potapanja u korozivni agens u poređenju sa SE i SE+MBT, pokazujući blago prisustvo tačkaste korozije.

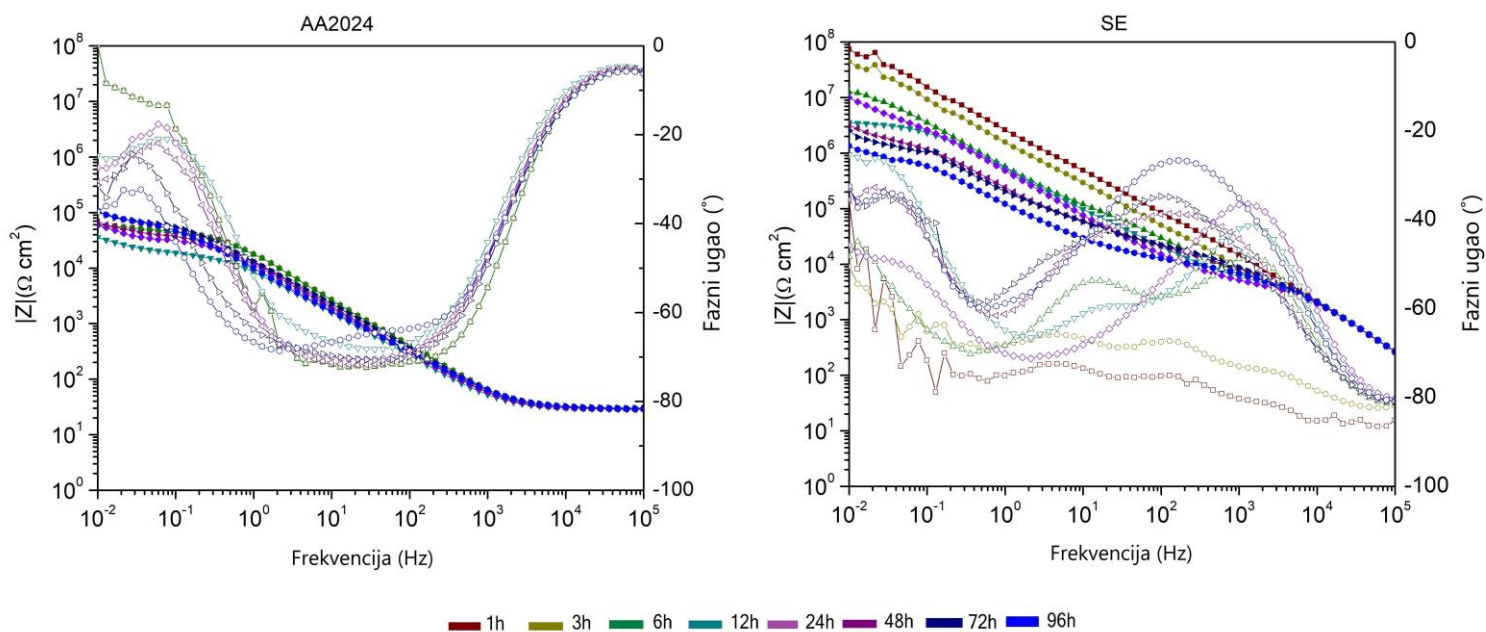
Najveća otpornost na koroziju u završnoj fazi izlaganja korozivnom agensu registrovana je za SE+LDH[MBT] uzorke. Površina ovog PEO sloja nakon 96 h izgleda skoro netaknuta, sa minimalnom količinom prisutnih produkata korozije. Kao i poslednja grupa uzoraka, ovi PEO slojevi imaju značajno prisustvo Zn u obliku ZnO i NaZnPO_4 , posebno na samom vrhu sloja (Slika 5.2.2.5).

Upoređivanjem vrednosti impedanse na najnižoj frekvenciji od 0.01 Hz, mogao bi se proceniti ukupni učinak zaštite od korozije (Slika 5.2.2.14). Najviše vrednosti impedanse su registrovane za SE+LDH[MBT] uzorke, koji takođe pokazuju stabilno ponašanje tokom celog perioda potapanja u korozivni agens. SE+LDH[CO_3] i SE+LDH[CO_3]+MBT pokazuju međusobno slično ponašanje, što je u skladu sa tim da su srodni i morfološki i po faznom sastavu. Slično obrazloženje se može koristiti za SE i SE+MBT uzorke, kako dodavanje MBT standardnom elektrolitu nije rezultiralo značajnim poboljšanjem anti-korozivnih osobina PEO slojeva. Stabilna, ali najniža vrednost otpornosti na koroziju prisutna je kod čistog AA2024, što je prilično uobičajeno za ovu leguru Al [190].

Da bi se dalje utvrdilo da li se MBT oslobađa iz oksidnog sloja i igra aktivnu ulogu u zaštiti od korozije kao inhibitor, rastvorljiva količina MBT (zasićeni rastvor 120 mg/L) je dodata u 3.5 % rastvor NaCl, a EIS je izveden na čistom AA2024 i SE uzorcima (Slika 5.2.2.15). U oba slučaja su postignute veće vrednosti impedanse na niskoj frekvenciji i ukupna veća stabilnost u poređenju sa čistim AA2024 i SE uzorcima u 3.5 % NaCl. Ovo sugeriše da prisustvo MBT kao inhibitora poboljšava zaštitu od korozije u PEO slojevima dobijenim u elektrolitima koji sadrže MBT. Istovremeno, navedeno bi moglo da implicira da MBT zaista preživljava PEO proces i da je ugrađen u PEO slojeve.



Slika 5.2.2.14 – Poređenje impedanse PEO slojeva i čistog AA2024 na najnižoj vrednosti frekvencije od 0.01 Hz.



Slika 5.2.2.15 – EIS spektri za uzorke AA2024 i SE potopljene u 3.5 % rastvor NaCl sa dodatkom MBT.

6. Zaključak

Plazmena elektrolitička oksidacija (PEO) predstavlja svestranu tehniku modifikacije površine sa širokom primenom u nauci i industriji. Ova doktorska disertacija se bavila složenošću PEO procesa na različitim supstratima – Al i njegovoj leguri AA2024, Ti i Nb, te efektima različitih upotrebljenih elektrolita i aditiva na svojstva rezultujućih oksidnih slojeva.

Međutim, centralni deo ove doktorske disertacije je bio izučavanje uticaja jednosmernog impulsnog režima pri ultra-niskim ($D_t < 5\%$) i niskim ($D_t < 20\%$) električnim opterećenjima. Korišćenje ovog režima nudi nekoliko značajnih prednosti u odnosu na konvencionalan jednosmerni kontinualni režim. Pulsirajući električnu energiju koja se dovodi u sistem, postiže se veća kontrola nad PEO procesom, omogućavajući modulaciju parametara kao što su trajanje impulsa i pauze između njih, a samim tim i trajanja i vrste nastalih mikropražnjenja. Upotreba ovog režima omogućava prilagođavanje morfologije, debljine, faznog i hemijskog sastava oksidnih slojeva sa većom preciznošću, olakšavajući optimizaciju svojstava nastalih slojeva za specifične primene.

Kao što je kroz ovu doktorsku disertaciju u nekoliko navrata naglašeno, u razmatranju PEO procesa se dosta zaključaka donosi empirijski te ne postoji garancija da će određeni električni režim doneti željena svojstva oksidnih slojeva. S druge strane, impulsni režim ne omogućava totalnu, ali omogućava veću kontrolu nad PEO procesom od kontinualnog režima, ostavljajući mogućnost za nastanak multifunkcionalnih slojeva koji mogu biti korisni u različitim, čak i gotovo suprotnim primenama istovremeno.

U razmatranju ultra-niskog impulsnog električnog opterećenja ispitan je PEO proces na Al pri milisekundnoj i mikrosekundnoj impulsnoj pobudi u vodenom rastvoru $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i na Ti i Nb pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi u vodenom rastvoru $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

U slučaju milisekundne impulsne pobude tokom PEO procesa na 99.00 % čistom Al, vrednost D_t je iznosila svega 1 %, pri čemu su trajanja impulsa bila 5 ms, 10 ms i 20 ms, a pauza između njih čak 1 s. Dugotrajna pauza između impulsa je omogućila OES analizu za mikropražnjenja koja nastaju pri svakom pojedinačnom impulsu. Koristeći vodonične Balmerove H_α i H_β linije, izvršen je proračun elektronskih gustina plazme N_e tokom PEO procesa. Na taj način je izvršena identifikacija tzv. B tipova pražnjenja kao snažnih mikropražnjenja sa visokim vrednostima N_e , kao i A i C tipova pražnjenja tj. slabijih mikropražnjenja sa nižim vrednostima N_e (svojstva sve tri vrste mikropražnjenja su detaljno opisana u ovoj doktorskoj disertaciji). Morfologija oksidnog sloja se menjala sa trajanjem PEO procesa i dužine impulsa. Za kraća trajanja impulsa, nastali oksidni slojevi su blago

fragmentisani kao rezultat visoke vrednosti struje i/ili napona (gustina struje je iznosila 1 A/cm^2 , dok je napon dostizao vrednosti od čak 1300 V).

Eksperimentalni podaci pokazuju smanjenje poroznosti sa 7.5% na 5.0% sa dužim impulsima i trajanjem procesa, nisku hrapavost površine ($R_a \leq 1 \text{ }\mu\text{m}$) i malu debljinu ($1\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$) za sve oksidne slojeve. EDS analiza je potvrdila prisustvo Al, O i W u oksidnom sloju, tj. elemente i iz supstrata i iz elektrolita. XRD analiza potvrđuje postepenu kristalizaciju oksidnih slojeva za sva vremena trajanja PEO procesa sa WO_3 , W_3O_8 i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristalnim fazama uz odsustvo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, što može biti povezano sa specifičnim ultra-niskom impulsnom pobudom i/ili sastavom elektrolita.

Pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi tokom PEO procesa na Al kada je vrednost D_t bila nešto viša i iznosila 3.85% (dužine trajanja impulsa su iznosile $50 \text{ }\mu\text{s}$, $300 \text{ }\mu\text{s}$ i $900 \text{ }\mu\text{s}$, dok je pauza bila 25 puta duža), primećen je povećan stepen kristalizacije i promene u hrapavosti, poroznosti i debljini nastalih oksidnih slojeva. EDS analiza je pokazala da je sadržaj W viši pri mikrosekundnoj nego prema milisekundnoj pobudi. 3D vizuelizacija nastalih PEO slojeva omogućena je upotrebom AFM-a, pri čemu su snimljene površine dekorisane mnoštvom pora i pukotina. Pri najkraćoj vrednosti pobudnog impulsa od $50 \text{ }\mu\text{s}$ se ne mogu uočiti regioni koji su bili otopljeni, a potom očvršli u kontaktu sa elektrolitom odnosno tzv. „palačinka“ strukture tipične za PEO proces. Ovakav fenomen se može objasniti pretpostavkom da se prilikom ovog tipa pobude ne isporučuje dovoljno visoka energija sistemu da bi se supstrat otopio. Snimljeni difraktogrami pokazuju da se PEO slojevi nastali u procesu sa mikrosekundnom pobudom ne razlikuju naročito od onih slojeva nastalih u procesu sa milisekundnom pobudom, premda je uočeno odsustvo W_3O_8 , a prisustvo čistog W.

Iako je mana PEO procesa njegovo odvijanje uz izrazito visoke napone i struje u ovom slučaju, što može dovesti do slabije kompaktnosti oksidnog sloja, primena u oblasti fotokatalize i fotoluminescencije može vrlo dobra opcija za ovakve PEO slojeve. Najveća fotokatalitička aktivnost je primećena kod oksidnog sloja nastalog pri trajanju impulsa od $300 \text{ }\mu\text{s}$, što se poklapa sa maksimalnim intenzitetom fotoluminescencije. Ipak, kako i oksidni slojevi nastali uz kraće trajanje impulsa pokazuju približno dobre osobine kao i slojevi nastali uz duže trajanje impulsa, uzimajući u obzir energijsku efikasnost, trajanje impulsa od $50 \text{ }\mu\text{s}$ se pokazuje kao sasvim dovoljno za postizanje multifunkcionalnosti ovih oksidnih slojeva.

Oksidni slojevi na Ti i Nb podlogama nastali su pomoću impulsnog jednosmernog napajanja koje radi u mikrosekundnom opsegu sa $D_t=3.85 \%$ (pri trajanju impulsa od $50 \text{ }\mu\text{s}$), ali sa izrazito visokom vrednošću gustine struje od čak 7.5 A/cm^2 . Iako su kod oba supstrata prisutna mikropražnjenja po čitavoj površini uronjenoj u elektrolit gotovo trenutno

inicijalizacijom PEO procesa, ubrzo se pokazuje njihova tendencija da migriraju prema ivicama uzoraka. Navedeno je dovelo do izvođenja OES analize sa uzorcima rotiranim tako da se njihova veća površina poklapa sa optičkom osom spektrometra, čime se postiže snimanje mikropražnjenja samo na ivicama uzoraka. Uočene su izrazito dobro razložene emisijske linije Ti I i Nb I koje potiču iz Ti i Nb supstrata, respektivno. Među ovim rezultatima, veoma je bitno naglasiti sa su emisijske linije iz Nb supstrata po prvi put uočene u vidljivom opsegu tokom PEO procesa. Hrapavost površine oksidnih slojeva na Nb je veća od površinske hrapavosti slojeva na Ti. Navedeno je rezultat veće energije potrebne za topljenje Nb supstrata kao metala sa приметно višom temperaturom topljenja ($1668\text{ }^{\circ}\text{C}$ za Ti i $2477\text{ }^{\circ}\text{C}$ za Nb).

I kod Nb i kod Ti supstrata, nastali oksidni slojevi su delimično kristalizovani, pri čemu se pri dužim trajanjima PEO procesa kod Nb uzoraka naročito primećuje postojanje amorfne faze, te je utvrđeno da unutrašnji delovi PEO slojeva na Nb imaju veći nivo kristaliničnosti od spoljašnjih delova slojeva. Svi oksidni slojevi formirani na Nb sadrže pseudoheksagonalni oblik oksida niobijuma TT-Nb₂O₅, kao i Nb iz supstrata. Sa druge strane, oksidni slojevi na Ti se sastoje od anatasa i rutila.

Fotokatalitička aktivnost dobijenih oksidnih slojeva duboko je povezana sa morfologijom i faznim sastavom nastalih oksidnih slojeva. TT-Nb₂O₅ je, kao kristalna faza bogata kiseoničnim vakansijama, registrovana kao najvažniji faktor fotokatalitičke aktivnosti PEO slojeva na Nb, dok je prisustvo anatasa, kao fotoaktivnije faze od rutila, odgovorno za dobru fotokatalitičku aktivnost PEO slojeva na Ti.

Proučavanje niskog impulsnog električnog opterećenja podrazumevalo je PEO procese na čistom Al pri mikrosekundnoj impulsnoj pobudi u vodenom rastvoru Na₂WO₄·2H₂O, i na njegovoj leguri AA2024 u K₂TiO(C₂O₄)₂ i Na₆P₆O₁₈ elektrolitima približno neutralne pH vrednosti sa dodatkom Zn-Al LDH čestica.

Slično slučaju PEO procesa na Al pri ultra-niskoj mikrosekundnoj impulsnoj pobudi, PEO proces se odvijao sa vrednostima trajanja impulsa od 50 μs, 300 μs i 900 μs, sa istom primenjenom gustinom struje od 3 A/cm², ali sa 5 puta dužom pauzom odnosno sa niskom vrednošću D_t od 16.67 %

Kao i pri ultra-niskim vrednostima D_t, EDS rezultati ukazuju da su primarno registrovani elementi Al, W i O. Sa druge strane, oksidni slojevi nastali pri niskoj vrednosti D_t su nešto kompaktniji od onih pri ultra-niskoj vrednosti D_t što je posebno vidljivo pri dužim trajanjima impulsa. 3D vizuelizacija površina ovih PEO slojeva takođe pokazuje tipične PEO površine, ali sa različitim regionima: delovi uzoraka su dosta ravni i obogaćeni mikropukotinama, dok su neki delovi srodni standardnim površinama PEO slojeva.

Poređenjem visina difrakcionih maksimuma WO_3 i W , uočava se da je viši stepen kristalizacije prisutan kod uzoraka sa višim vrednostima D_t , što može biti povezano sa temperaturom koja se dostiže tokom PEO procesa gde je kraća pauza između impulsa, odnosno viša vrednost D_t .

Kako je hrapavost R_a konstantno manja nego kod uzoraka nastalih pri nižoj vrednosti D_t , uzorci poseduju manje razvijenu specifičnu/aktivnu površinu. Sve vrednosti fotokatalitičkih aktivnosti zabeleženih u ovom eksperimentu su bile niže nego u slučaju ultra-niskog impulsnog opterećenja za ista trajanja impulsa, što važi i za intenzitete fotoluminescencije.

Na kraju je ispitan i uticaj (pokušaja) ugradnje Zn-Al LDH čestica u oksidni sloj tokom PEO procesa. Ispitan je uticaj navedenih dodataka elektrolitu na iniciranje dielektričnog proboja, hemijski i fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva i otvaranje mogućnosti za raznolike primene ovakvih oksidnih slojeva. PEO proces se odvijao pri niskoj vrednosti $D_t=10\%$, pri trajanju impulsa od 1 ms, ali sa prilično niskim vrednostima gustine struja: $j=50\text{ mA/cm}^2$ za $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ i 60 mA/cm^2 za $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ elektrolit.

Upotreba kombinacije niske vrednosti D_t i niskih vrednosti gustine struje je donela određene koristi. Oksidni slojevi dobijeni u ovim režimima su uglavnom pokazivali veću homogenost, kompaktnost i primetno veću debljinu. Takođe, zbog dodavanja Zn-Al LDH čestica, bogatstvo detektovanih kristalnih faza omogućilo je da slojevi mogu biti uspešno primenjeni u oblasti fotokatalize i fotoluminescencije, a istovremeno, zbog svojih zadovoljavajućih morfoloških karakteristika mogu biti interesantni i za oblast zaštite od korozije.

EIS analiza uzoraka ispitanih u ovom setu eksperimenata pokazuje da su svi slojevi boljih karakteristika, tj. više vrednosti impedanse u čitavom ispitanom frekventnom opsegu od čistog AA2024. Zaista, određeni uzorci pokazuju nešto slabiju stabilnost kako do degradacije oksidnog sloja u prisustvu korozivnog agensa dolazi relativno brzo, ali ukupan učinak se i dalje može smatrati pozitivnim. Navedeno ističe veliku mogućnost za formiranje pravih multifunkcionalnih PEO slojeva, sa potencijalnim širokim primenama.

Ova doktorska disertacija pruža jasan pregled složenosti PEO procesa i uticaja različitih faktora na svojstva nastalih oksidnih slojeva. Razjašnjavajući odnose između električnih parametara procesa, sastava elektrolita i karakteristika nastalih oksidnih slojeva, tj. osvetljavajući činjenice o nekim nedoslednostima u ovoj već godinama industrijski zastupljenoj tehnologiji, ostavlja se prostor za dalju optimizaciju PEO procesa. Prevažodno, kako je do sada zaista malo istraživačkih radova bilo posvećeno niskim i ultra-niskim električnim

impulsnim pobudama, kroz ovu doktorsku disertaciju se pruža detaljan uvid u vrline i mane ovakvih električnih režima, kao i u niz njihovih potencijalnih primena.

7. Literatura

- [1] N. P. Sluginov, On luminous phenomenon, observed in liquids during electrolysis, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 12 (1880), 193–203.
- [2] A. Gunterschultze and H. Betz, Electrolytkondensatoren (1937), Krayn, Berlin.
- [3] G. A. Markov, G. V. Markova, USSR patent 526961 (1976).
- [4] G. A. Markov, V. V. Tatarchuk, M. K. Mirnova, Izvest SO AN SSSR, Ser. Khim. Nauk 3 (1977) 32.
- [5] V. I. Tchernenko, L. A. Snezhko and C. B. Tchernova, Zashita Metallov 20 (1984) 454.
- [6] L. A. Snezhko and V. I. Tchernenko, USSR patent 973583 (1982).
- [7] D. E. Bartak, B. E. Lemieux and E. R. Woolse, US patent 5470664 (1989).
- [8] E. L. Schmeling, B. Roschenbleck and M. H. Weidemann, EP patent 333049 (1989).
- [9] A. S. Shatrov, WO patent 9931303 (1999).
- [10] B. Jacques, FR patent 2808291 (2001).
- [11] V. Dehnavi, D.W. Shoesmith, B.L. Luan, M. Yari, X.Y. Liu, S. Rohani, Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage, Mater. Chem. Phys. 161 (2015) 49–58.
- [12] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surface and Coatings Technology 122 (1999) 73–93.
- [13] T. Reed, Free energy of formation of binary compounds, Cambridge (MA), MIT Press (1971).
- [14] D.R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37, US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards (1971).
- [15] T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, Int. Mater. Rev. 64 (3) (2019) 127–162.
- [16] T. Wu, C. Blawert, M. Serdechnova, P. Karlova, G. Dovzhenko, F. Wieland, S. Stojadinović, R. Vasilić, L. Wang, C. Wang, K. Mojsilović, M.L. Zheludkevich, Role of

phosphate, silicate and aluminate in the electrolytes on PEO coating formation and properties of coated Ti6Al4V alloy, *Appl. Surf. Sci.* 595 (2022), 153523.

[17] J. Liang, P. Bala Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3842–3850.

[18] S. Stojadinović, R. Vasilić, I. Belča, M. Petković, B. Kasalica, Z. Nedić, Lj. Zeković, Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3258–3265.

[19] I.V. Lukiyanchuk, V.S. Rudnev, N.A. Andenko, T.A. Kaidalova, E.S. Panin, P. S. Gordienko, Anodic-spark oxidation of aluminum alloy in tungstate electrolytes, *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (2002) 573–578.

[20] H. Sharifi, M. Aliofkhazraei, G. B. Darband, A. S. Rouhaghdam, Characterization of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing atenolol, *Surf. Coat. Technol.* 304 (2016) 438–449.

[21] T. Wu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, Influence of secondary phases of AlSi9Cu3 alloy on the plasma electrolytic oxidation coating formation process, *J. Mater. Sci. Technol.* 50 (2020) 75–85.

[22] V. Malinovschi, A. Marin, C. Ducu, V. Andrei, E. Coaca, V. Craciun, M. Lungu, Influence of sodium aluminate concentration and process duration on microstructure, mechanical and electrochemical behavior of PEO coatings formed on CP-Ti, *Surf. Coat. Technol.* 418 (2021) 127240.

[23] S. Moon, Y. Nam, Anodic oxidation of Mg–Sn alloys in alkaline solutions, *Corrosion Science* 65 (2012) 494–501.

[24] N. Božović, K. Mojsilović, S. Stojanović, Lj. Damjanović-Vasilić, S. Stojadinović, R. Vasilić, The influence of electrolyte on photocatalytic activity of PEO coatings with incorporated Ce-ZSM5 formed on aluminum, *J Solid State Electrochem* 27 (2023) 1945–1953.

[25] S. Ignjatović, C. Blawert, M. Serdechnova, S. Karpushenkov, M. Damjanović, P. Karlova, D.C.F. Wieland, M. Sarykevich, S. Stojanović, Lj. Damjanović-Vasilić, M.L. Zheludkevich, Formation of multi-functional TiO₂ surfaces on AA2024 alloy using plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 544 (2021) 148875.

- [26] J. Martin, P. Leone, A. Nominé, D. Veys-Renaux, G. Henrion, T. Belmonte, Influence of electrolyte ageing on the plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 36–46.
- [27] X. Lu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition, *Corros. Sci.* 101 (2015) 201–207.
- [28] X. Lu, M. Mohedano, Carsten Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, Karl Ulrich Kainer, M.L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions - A review, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1165–1182.
- [29] B.S. Necula, L.E. Fratila-Apachitei, A. Berkani, I. Apachitei, J. Duszczek, Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 339–345.
- [30] K.M. Lee, Y.G. Ko, D.H. Shin, Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: coating structure and corrosion properties, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S55–S59.
- [31] K.M. Lee, B.U. Lee, S.I. Yoon, E.S. Lee, B. Yoo, D.H. Shin, Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles, *Electrochim. Acta* 67 (2012) 6–11.
- [32] G. D. Sulka, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, WILEY-VCH (2008).
- [33] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, Y.G. Ko, Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: principle, structure, and performance, *Prog. Mater. Sci.* 117 (2021), 100735.
- [34] A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, M. Molaei, Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment of zinc and its alloys: a review, *Surf. Interfaces* 18 (2020) 100441.
- [35] N. Tadić, *Strukturna i optička karakterizacija fotokatalizatora na bazi TiO₂ i ZnO prahova dobijenih plazmenom elektrolitičkom oksidacijom*, Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu (2016).
- [36] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 2110–2120.

- [37] S. Ikonopisov, Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *Electrochim. Acta* 22 (1977) 1077–1082.
- [38] J.M. Albella, I. Montero, J.M. Martinez-Duart, Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum, *J Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1101–1104.
- [39] J.M. Albella, I. Montero, J.M. Martinez-Duart, A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation. *Electrochim. Acta* 32 (1987) 255–258.
- [40] W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider, Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF), *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984) 973–979.
- [41] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 105203.
- [42] Y.L. Cheng, Z.G. Xue, Q. Wang, X.Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, New findings on properties of plasma electrolytic oxidation Coatings from study of an Al-Cu-Li alloy, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 358–378.
- [43] B. Kasalica, M. Petković-Benazzouz, M. Sarvan, I. Belča, B. Maksimović, B. Misailović, Z. Popović, Mechanisms of plasma electrolytic oxidation of aluminum at the multi-hour timescales, *Surf. Coat. Technol.* 390 (2020) 125681.
- [44] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [45] J. Jovović, S. Stojadinović, N. M. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 113 (2012) 1928–1937.
- [46] M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailo, Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminium oxide, *Mater Sci.* 30 (1994) 333–343.
- [47] C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3410–3419.

- [48] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, R. Vasilčić, N. Konjević, Spectroscopic and real – time imaging investigation of tantalum plasma electrolytic oxidation (PEO), *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5406–5413.
- [49] A. Nominé, S.C. Troughton, A.V. Nominé, G. Henrion, T.W. Clyne, High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 125–130.
- [50] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 2110–2120.
- [51] B. H. Long, H. H. Wu, B. Y. Long, J. B. Wang, N. D. Wang, X. Y. Lu, Z. S. Jin, Y. Z. Bai, Characteristics of electric parameters in aluminium alloy MAO coating process, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3491–3496.
- [52] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2207–2220.
- [53] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G. E. Thompson, Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1987–1994.
- [54] V. Ntomprugkidis, J. Martin, A. Nominé, G. Henrion, Sequential run of the PEO process with various pulsed bipolar current waveforms, *Surf. Coat. Technol.* 374 (2019) 713–724.
- [55] B.L. Jiang, Y.M. Wang, Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys, *Surf Eng Light Alloy* (2010) 110–154.
- [56] C. Bertuccioli, A. Garzoni, C. Martini, A. Morri, G. Rondelli, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Layers from Silicate/Phosphate Baths on Ti-6Al-4V for Biomedical Components: Influence of Deposition Conditions and Surface Finishing on Dry Sliding Behaviour, *Coatings* 9 (2019) 614.
- [57] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwicz, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8677–8682.

- [58] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 100–107.
- [59] B. Kazanski, A. Kossenko, A. Lugovskoy, M. Zinigrad, Fluoride Influence on the Properties of Oxide Layer Produced by Plasma Electrolytic Oxidation, *Defect Diffus. Forum.* 326–328 (2012) 498–503.
- [60] G. Sundararajan, L. Rama Krishna, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 269–277.
- [61] J.A. Curran, T.W. Clyne, Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Mater* 54 (2006) 1985–1993.
- [62] Y. Guo, L. Wang, S.C. Wang, J. Liang, Q. Xue, F. Yan, Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1998–2006.
- [63] A. Seyfoori, S. Mirdamadi, Z.S. Seyedraoufi, A. Khavandi, M. Aliofkhazraei, Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy, *Mater. Chem. Phys.* 142 (2013) 87–94.
- [64] D. Sreekanth, N. Rameshbabu, Development and characterization of MgO/hydroxy-apatite composite coating on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition, *Mater. Lett.* 68 (2012) 439–442.
- [65] X. Lu, C. Blawert, N. Scharnagl, K.U. Kainer, Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties, *J. Magnesium Alloy.* 1 (2013) 267–274.
- [66] Q.P. Tran, Y.C. Kuo, J.K. Sun, J.L. He, T.S. Chin, High quality oxide-layers on Al-alloy by micro-arc oxidation using hybrid voltages. *Surf. Coat. Technol.* 303 (2016) 61–67.
- [67] Y. Gao, A. Yerokhin, E. Parfenov, A. Matthews, Application of voltage pulse transient analysis during plasma electrolytic oxidation for assessment of characteristics and corrosion behaviour of Ca- and P-containing coatings on magnesium, *Electrochim Acta* 149 (2014) 218–230.
- [68] R. Wang, Y. Wu, G. Wu, D. Chen, D. He, D. Li, C. Guo, Y. Zhou, D. Shen, P. Nash, An investigation about the evolution of microstructure and composition difference between two

interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al, *J. Alloys Compd.* 753 (2018) 272–281.

[69] X. Huang, L. Famiyeh, Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications, *Mod. Concept Material Sci.* 2(1) (2019) MCMS.MS.ID.000526.

[70] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles, *Electrochim. Acta* 187 (2016) 20–33.

[71] J. A. Curran, T. W. Clyne, Thermo–physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 168–176.

[72] J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1360–1384.

[73] A. Krishnan, A. Swarnalal, D. Das, M. Krishnan, V.S. Saji, S.M.A. Shibli, A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants, *J. Environ. Sci.* 139 (2024) 389–417.

[74] P. Latha, K. Prakash, S. Karuthapandian, Enhanced visible light photocatalytic activity of CeO₂/alumina nanocomposite: synthesized via facile mixing-calcination method for dye degradation, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 2903–2913.

[75] A. Neren Ökte, Ö. Yılmaz, La and Ce loaded TiO₂-ZSM-5 catalysts: comparative characterization and photocatalytic activity investigations, *Microporous Mesoporous Mater.* 126 (2009) 245–252.

[76] A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu, The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles, *J. Catal.* 207 (2002) 151–157.

[77] A. Di Paola, G. Marci, L. Palamisano, M. Schiavello, K. Uosaki, B. Ohtani, Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 637–645.

[78] M. Hadnadjev- Kostić, T. Vulić, R. Marinković-Neducin, D. Lončarević, J. Doastanić, S. Markov, D. Jovanović, Photo-induced properties of photocatalysts: A study on the modified

structural, optical and textural properties of TiO₂-ZnAl layered double hydroxide based materials, *J. Clean. Prod.* 164 (2017) 1–18.

[79] S.Y. Lee, S.J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761–1769.

[80] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzil, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4043.

[81] <https://blog.keronite.com/>.

[82] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, Effect of Tb³⁺ doping on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium, *Surf. Coat. Technol.* 337 (2018) 279–289.

[83] S.B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D.J. Jang, W.I. Lee, Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1822–1830.

[84] N.D. Trung, H.C. Anh, N. Tri, L.C. Loc, Fabrication of TiO₂/Al₂TiO₅ nanocomposite photocatalysts, *Int. J. Nanotechnol.* 17 (2020) 607–621.

[85] F. Bakhshandeh, A. Azarniya, H.R.M. Hosseini, S. Jafari, Are aluminium titanate-based nanostructures new photocatalytic materials? Possibilities and perspectives, *J. Photochem. Photobiol., A* 353 (2018) 316–324.

[86] A.O. Ighadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts* 3 (2013) 189–218.

[87] W.M. Samhaber, M.T. Nguyen, Applicability and costs of nanofiltration in combination with photocatalysis for the treatment of dye house effluents, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 476–484.

[88] P.J. Chu, S.Y. Wu, K.C. Chen, J.L. He, A. Yerokhin, A. Matthews, Nano-structured TiO₂ films by plasma electrolytic oxidation combined with chemical and thermal post-treatments of titanium for dye-sensitised solar cell applications, *Thin Solid Film* 519 (2010) 1723–1728.

- [89] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Stojadinović, B. Grbić, R. Vasilić, Synthesis and characterization of Al₂O₃/ZnO coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 276 (2015) 573–579.
- [90] D.V. Mashtalyar, I.M. Imshinetskiy, K.V. Nadaraia, A.S. Gnedenkov, S.N. Suchkov, D.P. Opra, E.V. Pustovalov, A. Yu Ustinov, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov, Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy, *J. Magnes. Alloy* 11 (2023) 735–752.
- [91] M. Karbasi, E. Nikoomanzari, R. Hosseini, H. Bahramian, R. Chaharmahali, S. Giannakis, M. Kaseem, A. Fattah-alhosseini, A review on plasma electrolytic oxidation coatings for organic pollutant degradation: How to prepare them and what to expect of them? *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110027.
- [92] K. Mojsilović, N. Božović, S. Stojanović, Lj. Damjanović-Vasilić, M. Serdechnova, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, R. Vasilić, S. Stojadinović, Zeolite-containing photocatalysts immobilized on aluminum support by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Interfaces* 26 (2021) 101307.
- [93] K. Mojsilović, U. Lačnjevac, S. Stojanović, L. Damjanović-Vasilić, S. Stojadinović, R. Vasilić, Formation and properties of oxide coatings with immobilized zeolites obtained by plasma electrolytic oxidation of aluminum, *Met. (Basel)* 11 (2021) 1241.
- [94] N. Božović, K. Mojsilović, S. Stojanović, Lj. Damjanović-Vasilić, M. Serdechnova, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, S. Stojadinović, R. Vasilić, Oxide Coatings With Immobilized Ce-ZSM5 As Visible Light Photocatalysts, *J. Serb. Chem. Soc.* 87 (2022) 1035–1048.
- [95] L. Pezatto, P. Cerchier, K. Brunelli, A. Bartolozzi, R. bertani, M. Dabala, Plasma electrolytic oxidation coatings with fungicidal properties, *Surf. Eng.* 35 (2019) 325–333.
- [96] A.W. Chester, E.G. Derouane (Eds.), *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*, Springer (2009).
- [97] A. Godelitsas, T. Armbruster, HEU-type zeolites modified by transition elements and lead, *Microporous Microporous Mater.* 61 (2003) 3–24.
- [98] Miroslav Dramićanin, Chapter 3 - Luminescence: The Basics, Methods, and Instrumentation, *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Luminescence Thermometry*, Woodhead Publishing (2018) 33–61.

- [99] S. Stojadinović, N. Radić, B. Grbić, S. Maletić, P. Stefanov, A. Pačevski, R. Vasilić, Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 218–228.
- [100] A. Ćirić A, S. Stojadinović, Photoluminescence studies of $\text{ZrO}_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *J. Lumin.* 214 (2019) 2–11.
- [101] S. Stojadinović, N. Tadić, R. Vasilić, Down-conversion photoluminescence of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Mater. Lett.* 219 (2018) 251–255.
- [102] S. Stojadinović, R. Vasilić, Orange–red photoluminescence of $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} coatings formed by plasma electrolytic oxidation of niobium, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 881–889.
- [103] S. Stojadinović, N. Radić, N. Tadić, R. Vasilić, B. Grbić, Enhanced ultraviolet light driven photocatalytic activity of ZnO particles incorporated by plasma electrolytic oxidation into Al_2O_3 coatings co-doped with Ce^{3+} , *Opt. Mater.* 101 (2020), 109768.
- [104] S. Stojadinović, N. Tadić, R. Vasilić, Down- and up-conversion photoluminescence of $\text{ZrO}_2:\text{Ho}^{3+}$ and $\text{ZrO}_2:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *J. Alloys Compd.* 785 (2019) 1222–1232.
- [105] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, Chapter 1 – Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology, *New and Future Developments in Catalysis*, (2013) 1–47.
- [106] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Application*, John Wiley & Sons (2001).
- [107] Application Note AC-1, Princeton Applied Research.
- [108] Z. Yang, R. Wang, C. Liu, Y. Wu, D. Wang, X. Liu, X. Zhang, G. Wu, D. Shen, The Electrochemical Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Fabricated on Aluminum in Silicate Electrolyte. *J. of Materi. Eng. and Perform.* 28 (2019) 3652–3660.
- [109] P.R. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, McGraw-Hill (2008).
- [110] <https://www.tekniker.es/en/new-coatings-for-aircraft-wings>.
- [111] <https://www.ibccoatings.com/plasma-electrolytic-oxidation-peo-ceratough/>.

- [112] M. Echeverry-Rendon, J.P. Allain, S.M. Robledo, F. Echeverria, M.C. Harmsen, Coatings for biodegradable magnesium-based supports for therapy of vascular disease: A general view, *Mater. Sci. Eng. C.* 102 (2019) 150-163.
- [113] M. Kaseem, H.C. Choe, Acceleration of Bone Formation and Adhesion Ability on Dental Implant Surface via Plasma Electrolytic Oxidation in a Solution Containing Bone Ions, *Metals* 11(1) (2021) 106.
- [114] <https://www.fulcrumwheels.com/en/technologies/road-bike-wheels-technologies/plasma-electrolytic-oxidation>.
- [115] A.C. Bouali, M. Serdechnova, C. Blawert, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review, *Appl. Mater. Today* 21 (2020) 100857.
- [116] E.G. David, R.C. Slade, Structural aspects of layered double hydroxides, in: *Layered Double Hydroxides*, Springer, Berlin, Heidelberg (2006) 1–87.
- [117] Z. Yang, F. Wang, C. Zhang, G. Zeng, X. Tan, Z. Yu, Y. Zhong, H. Wang, F. Cui, Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review, *RSC Adv.* 6 (2016) 79415.
- [118] N. Baliarsingh, K. Parida, G.C. Pradhan, Effects of Co, Ni, Cu, and Zn on Photophysical and Photocatalytic Properties of Carbonate Intercalated M^{II}/Cr LDHs for Enhanced Photodegradation of Methyl Orange, *Ind. Eng. Chem.* 53 (2014) 3834-3841.
- [119] <https://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-atomic-force-microscope-illustration>.
- [120] S. Stojadinović, N. Radić, B. Grbić, S. Maletić, P. Stefanov, A. Pačevski, R. Vasilić, Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of $TiO_2:Eu^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 218-228.
- [121] J.H. Huang, P.Y. Hung, S.F. Hu, R.S. Liu, Improvement efficiency of a dye-sensitized solar cell using Eu^{3+} modified TiO_2 nanoparticles as a secondary layer electrode, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6505-6511.
- [122] R.N. de Lima, J. de O. Vitoriano, M. Ferreira Jr, C. Alves Junior, Plasma species and coating compositions in aluminum treated by PEO using shot square pulse, *Mater. Res.* 23(3) (2020) e2019044.

- [123] S. Stojadinović, R. Vasilić, Spectroscopic study of micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of Al–Zn–Si alloy, *J. Serbian Chem. Soc.*, 84 (2019) 915-923.
- [124] A. Toulabifard, A. Hakimizad, F. Di Franco, K. Raeissi, M. Santamaria, Synergistic effect of W incorporation and pulsed current mode on wear and tribocorrosion resistance of coatings grown by plasma electrolytic oxidation on 7075 Al alloy, *Mater. Res. Express*, 6 (2019) 106502.
- [125] R. Mann, W.E.G. Hansal, S. Hansal, Effects of pulsed current on plasma electrolytic oxidation, *Trans. Inst. Met. Finish*, 92 (2014) 297-304.
- [126] J.R. Bajat, R. Vasilić, S. Stojadinović, V. Mišković-Stanković, Corrosion stability of oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum: optimization of process time, *Corrosion* 69 (2013) 693-702.
- [127] T. Zhan, W. Tu, Y. Cheng, J. Han, B. Su, Y. Cheng, The synthesis of micro and nano WO₃ powders under the sparks of plasma electrolytic oxidation of Al in tungstate electrolyte, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 10402-10411.
- [128] https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [129] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, Z. Nedić, B. Kasalica, I. Belča, Lj. Zeković, Luminescence properties of oxide films formed by anodization of aluminum in 12-tungstophosphoric acid, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3857-3863.
- [130] M.A. Gigos, Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B* 58, 2003, 1489-1504.
- [131] M. Ivković, S. Jovičević, N. Konjević, Low electron density diagnostics: development of optical emission spectroscopic techniques and some applications to microwave induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 591–605.
- [132] W.L. Xu, M.J. Zheng, S. Wu, W.Z. Shen, Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4364–4366.
- [133] J. Martin, A. Nomine, V. Ntomprougkidis, S. Migot, S. Bruyere, F. Soldera, T. Belmonte, G. Henrion, Formation of a metastable nanostructured mullite during Plasma Electrolytic oxidation of aluminium in “soft” regime condition, *Mater. Des.* 180 (2019) 107977.

- [134] J. Martin, A. Melham, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nomine, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, Effect of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminum, *Surf. Coat. Tech.* 221 (2013) 70-76.
- [135] H.Y. Zheng, Y.K. Wang, B.S. Li, G.R. Han, The effects of Na_2WO_4 concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy, *Mater. Lett.* 59 (2005) 139-142.
- [136] G.E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu, G.C. Wood, The composition of barrier-type anodic films formed on aluminium in molybdate and tungstate electrolytes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 350 (1995) 143-168.
- [137] H. Quan, Y. Gao, W. Wang, Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 817-838.
- [138] N.A.M. Razali, W.N.W. Salleh, F. Aziz, L.W. Jye, N. Yusof, A.F. Ismail, Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants, *J. Clean. Prod.* 309 (2021) 127438.
- [139] Z.F. Huang, J. Song, X. Zhang, L. Wang, J.J. Zou, Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5309–5327.
- [140] S. Azmat, T. Jan, S.Z. Ilyas, A. Hassan, I. Habib, Q. Mahmood, A. Mahmood, Solar light triggered photocatalytic performance of WO_3 nanostructures; waste water treatment, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 115025.
- [141] O. Cheng, G.K. Zhang, Enhanced photocatalytic performance of tungsten-based photocatalysts for degradation of volatile organic compounds: a review, *Tungsten* 2 (2020) 240–250.
- [142] S. Stojadinović, N. Radić, R. Vasilčić, M. Petković, P. Stefanov, Lj. Zeković, B. Grbić, Photocatalytic properties of TiO_2/WO_3 coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid, *Appl. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 334-341.
- [143] A. Pancielejko, M. Rzepnikowska, A. Zaleska-Medynska, J. Łuczak, P. Mazierski, Enhanced Visible Light Active WO_3 Thin films toward air purification: Effect of the Synthesis Conditions, *Materials* 13 (2020) 3506.

- [144] B.B. Wang, X.X. Zhong, C.L. He, B. Zhang, U. Cvelbar, K. Ostrikov, Solvent-dependent structures and photoluminescence of WO₃-x nanomaterials grown in nonaqueous solutions, *J. Alloys Compd.* 854 (2021) 157249.
- [145] Z. Wang, R. Lin, H. Li, L. Wang, Formation, detection, and function of oxygen vacancy in metal oxides for solar energy conversion, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2109503.
- [146] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 1773-1787.
- [147] M. Aliofkhazraei, D.D. Macdonald, E. Matykina, E.V. Parfenov, V.S. Egorkin, J.A. Curran, S.C. Troughton, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov, T. Lampke, F. Simchen, H.F. Nabavi, Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 5 (2021) 100121.
- [148] Y. Cheng, T. Feng, Y. Cheng, A systematic study of the role of cathodic polarization and new findings on the soft sparking phenomenon from plasma electrolytic oxidation of an Al-Cu-Li alloy, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 071505.
- [149] D.A.H. Hanaor and C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855-874.
- [150] <https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
- [151] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, B. Kasalica, I. Belča, A. Žekić, Lj. Zeković, Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 226-233.
- [152] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, Lj. Zeković, Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 575-581.
- [153] S. Moon, Y. Jeong, Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions, *Corros.* 51 (2009) 1506-1512.
- [154] A.G. Rakoch, V.V. Khokhlov, V.A. Bautin, N.A. Lebedeva, Yu.V. Magurova, I.V. Bardin, Model concepts on the mechanism of microarc oxidation and the control over this process, *Prot. Met.* 42 (2006) 158-169.

- [155] C. Moseke, C. Lehmann, T. Schmitz¹, F. Reinert, J. Groll, U. Gbureck, Nanostructuring of Refractory Metal Surfaces by Electrochemical Oxidation: Nb and the Binary Systems Ti-Ta and Nb-Ta, *Curr. Nanosci.* 9 (2013) 132-138.
- [156] R. Abdul Rani, A.S. Zoolfakar, A.P. O'Mullane, M.W. Austin, K. Kalantar-Zadeh, Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and application, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 15683.
- [157] E.I. Ko and J.G. Weissman, Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, *Catal. Today* 8 (1990) 27-36.
- [158] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, P. Stefanov, B. Grbić, R. Vasilić, Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 912-920.
- [159] C.L. Ucker, F.C. Riemke, N.F. de Andrade Neto, A. de A.G. Santiago, T.J. Siebeneichler, N.L.V. Carreno, M.L. Moreira, C.W. Raubach, S. Cava, Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency, *Chem. Phys. Lett.* 764 (2021) 138271.
- [160] V.S. Egorkin, D.V. Mashtalyar, A. S. Gnedenkov, V.S. Filonina, I.E. Vyaliy, K.V. Nadaraia, I.M. Imshinetskiy, E.A. Belov, N.V. Izotov, S.N. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov, Icephobic Performance of Combined Fluorine-Containing Composite Layers on Al-Mg-Mn-Si Alloy Surface, *Polymers* 13(21) (2021) 3827.
- [161] D.V. Mashtalyar, I.M. Imshinetskiy, K.V. Nadaraia, A.S. Gnedenkov, S.N. Suchkov, D.P. Opra, E.V. Pustovalov, A. Yu Ustinov, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov, Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy, *J. Magnes. Alloy* 11 (2023) 735-752.
- [162] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, M. Karbasi, S. Giannakis, H. Bahramian, P. Ortega, A systematic study on modulation of plasma electrolytic oxidation parameters for optimizing photocatalytic coatings on titanium substrates, *J. Alloys Compd.* 963 (2023) 171234.
- [163] A.C. Bouali, E.A. Straumal, M. Serdechnova, D.C.F. Wieland, M. Sarykevich, C. Blawert, J.U. Hammel, S.A. Lermontov, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Layered double hydroxide based active corrosion protective sealing of plasma electrolytic oxidation/sol-gel composite coating on AA2024.

- [164] Y. Lv, Y. Zhang, X. Meng, Z. Dong, X. Zhang, Construction of a PEO/Mg–Mn LDH composite coating on Mg–Ag–Mn alloy for enhanced corrosion resistance and antibacterial potential, *Ceram. Int.* 49 (2023) 35632–35643.
- [165] F. Peng, D. Wang, D. Zhang, B. Yan, H. Cao, Y. Qiao, X. Liu, PEO/Mg–Zn–Al LDH Composite Coating on Mg Alloy as a Zn/Mg Ion-Release Platform with Multifunctions: Enhanced Corrosion Resistance, Osteogenic, and Antibacterial Activities, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4 (2018) 112–4121.
- [166] Z. Zhang, Z. Hua, J. Lang, Y. Song, Q. Zhang, Q. Han, H. Fan, M. Gao, X. Li, J. Yang, Eco-friendly nanostructured Zn–Al layered double hydroxide photocatalysts with enhanced photocatalytic activity, *Cryst.Eng.Comm* 21 (2019) 4607.
- [167] Š. Paušova, J. Krysa, J. Jirkovsky, C. Forano, G. Mailhot, V. Prevot, Insight into the photocatalytic activity of ZnCr–CO₃ LDH and derived mixed oxides, *Appl. Cat. B: Environmental* 170–171 (2015) 25–33.
- [168] Y. Li, X. Lu, M. Serdechnova, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K. Quian, T. Zhang, F. Wang, Incorporation of LDH nanocontainers into plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy, *J. Magnes. Alloy* 11 (2021) 1236–1246.
- [169] I.J. Kim, L.G. Gauckler, Formation, Decomposition and Thermal Stability of Al₂TiO₅ Ceramics, *J. Ceram. Sci. Tech.* 03 (2012) 49–60.
- [170] Q.U. Hassan, D. Yang, J.P. Zhou, Controlled Fabrication of K₂Ti₈O₁₇ Nanowires for Highly Efficient and Ultrafast Adsorption toward Methylene Blue, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 45531–45545.
- [171] X. Pei, T. Zhang, J. Zhong, Z. Chen, C. Jiang, W. Chen, Substoichiometric titanium oxide Ti₂O₃ exhibits greater efficiency in enhancing hydrolysis of 1,1,2,2-tetrachloroethane than TiO₂ nanomaterials, *Sci. Total Environ.* 774 (2021) 145705.
- [172] A. Chaudharya, A. Mohammada, S.M. Mobina, Facile synthesis of phase pure ZnAl₂O₄ nanoparticles for effective photocatalytic degradation of organic dyes, *Mater. Sci. Eng. B*, 227 (2018) 136–144.
- [173] Ageng Trisna Surya Pradana Putra, An improved method for high photocatalytic performance of ZnAl₂O₄ spinel derived from layered double hydroxide precursor, *SN Appl. Sci.* (2020) 2:842.

- [174] N. Yao, J. Huang, K. Fu, X. Deng, M. Ding, S. Zhang, X. Xu, L. Li, Reduced interfacial recombination in dye-sensitized solar cells assisted with NiO:Eu³⁺, Tb³⁺ coated TiO₂ film, *Sci. Rep.* 6 (2016) 31123.
- [175] S. Komuro, T. Katsumata, H. Kokai, T. Morikawa, X. Zhao, Change in photoluminescence from Er-doped TiO₂ thin films induced by optically assisted reduction, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4733.
- [176] P. Nayar, X.Y. Zhu, F. Yang, M. Lu, G. Lakshminarayana, X.P. Liu, Y.F. Chen, I.B. Kityk, Fabrication and characterization of highly luminescent Er³⁺:Al₂O₃ thin films with optimized growth parameters, *Opt. Mater.* 60 (2016) 57-61.
- [177] A.R. El-Sayed, M.M. El-Hendawy, M.S. El-Mahdy, F.S.M. Hassan, A. E. Mohamed, The inhibitive action of 2-mercaptobenzothiazole on the porosity of corrosion film formed on aluminum and aluminum–titanium alloys in hydrochloric acid solution, *Sci. Rep.* 13 (2023) 4812.
- [178] G. Busca, Chapter three - structural, surface, and catalytic properties of aluminas, *Adv. Catal.* 57 (2014) 319–404.
- [179] B.V. Suresh Kumar, C.P. Sajan, K.M. Lokanatha Rai, K. Byrappa, Photocatalytic activity of TiO₂:AlPO₄-5 zeolites for the degradation of Indigo carmine dye, *Indian J. Chem Technol.* 17 (2010) 191-197.
- [180] Z. Hu, Z. Shen, J.C Yu, Phosphorus containing materials for photocatalytic hydrogen evolution, *Green Chem.* 19 (2017) 588.
- [181] K. Saidi, M. Dammak, Crystal structure, optical spectroscopy and energy transfer properties in NaZnPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors for UV-based LEDs, *RSC Adv.* 10 (2020) 21867-21875.
- [182] L. Lei, D. Wang, Y. Kang, Y. Rancourt de Mimérand, X. Jin, J. Guo, Phosphor-Enhanced, Visible-Light-Storing g-C₃N₄/Ag₃PO₄/SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Photocatalyst Immobilized on Fractal 3D-Printed Supports, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 11820–11833.
- [183] C. Tian, Qi Zhang, A. Wu, M. Jiang, Z. Liang, B. Jianga, H. Fu, Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation, *Chem. Commun.* 48 (2012) 2858–2860.

- [184] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.* 8 (2016) 428–448.
- [185] S. Le, T. Jiang, Y. Li, Q. Zhao, Y. Li, W. Fang, M. Gong, Highly efficient visible-light driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 601–610.
- [186] T.W. Quadri, L.O. Olasunkanmi, O.E. Fayemi, E.E. Ebenso, Chapter 9 - Utilization of ZnO-based materials as anticorrosive agents: a review, *Inorganic Anticorrosive Materials* (2022) 161-182.
- [187] U.A. Samad, M.A. Alam, A. Anis, E.M Sherif, S.I. Al-Mayman, S.M Al-Zahrani, Effect of Incorporated ZnO Nanoparticles on the Corrosion Performance of SiO₂ Nanoparticle-Based Mechanically Robust Epoxy Coatings, *Materials* 13 (2020) 3767.
- [188] S. Mulijani, G. Rizky, A. Wulanawati, A.W. Handayani, F.N. Asih, Synthesis of zinc oxide nanoparticle as corrosion resistance of steel metal, *AIP Conf. Proc.* 2638 (2022) 020006.
- [189] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1155-1162.
- [190] S. Akbarzadeh, L. Sopchenski Santos, V. Vitry, Y. Paint, M.G. Olivier, Improvement of the corrosion performance of AA2024 alloy by a duplex PEO/clay modified sol-gel nanocomposite coating, *Surf. Coat. Technol.* 434 (2022), 128168.

Biografija

Kristina (Mihajlo) Mojsilović je rođena 21.07.1996. godine u Paraćinu. Osnovnu školu „Stevan Jakovljević” je završila 2011, a Gimnaziju u Paraćinu 2015. godine. Osnovne studije na Fizičkom fakultetu upisuje 2015. godine na smeru Primenjena i kompjuterska fizika koje završava 2019. godine sa prosečnom ocenom 9.91 (devet i 91/100). Master studije je na istom smeru završila 2020. godine sa prosečnom ocenom 10.00 (deset) i odbranila master rad „Ispitivanje plazmene elektrolitičke oksidacije na aluminijumu u impulsnom režimu” pod mentorstvom dr Rastka Vasilića. Iste godine upisuje doktorske studije na Fizičkom fakultetu, uža naučna oblast Primenjena fizika, na kojima je položila sve ispite sa ocenom 10 (deset). Od 23.11.2022. je u zvanju istraživača-saradnika i učestvuje u nastavi na predmetima Merno-instrumentalna tehnika, Električna merenja i Fizika čvrstog stanja. Učesnik je na projektu „H2020–MSCA–RISE–2018, FUNCOAT, Developement and design of novel multifunctional PEO coatings” (br. 823942) i projektu „Functionalized PEO coatings with immobilized zeolites for photocatalytic applications–ZEOCOAT” (br. 7309) koji finansira Fond za nauku Republike Srbije. Takođe je učestvovala na projektu „NAWA PROM” koji finansira Vlada Republike Poljske. Do sada je koautor na 14 naučnih publikacija objavljenih u vodećim međunarodnim časopisima.

Spisak publikacija iskorišćenih za izradu doktorske disertacije:

1. **Kristina Mojsilović**, Nenad Tadić, Uroš Lačnjevac, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, Characterization of AlW oxide coatings on aluminum formed by pulsed direct current plasma electrolytic oxidation at ultra-low duty cycles, Surface and Coatings Technology, 411 (2021) 126982.
2. **Kristina Mojsilović**, Jovica Jovović, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, Micro-second range pulsed DC plasma electrolytic oxidation on Ti and Nb, Solid State Sciences, 133 (2022) 107018.
3. **Kristina Mojsilović**, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, The Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum Using Microsecond-Range DC Pulsing, Metals, 13 (2023) 12: 1931.

4. **Kristina Mojsilović**, Maria Serdechnova, Carsten Blawert, Mikhail L. Zheludkevich, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, In-situ incorporation of LDH particles during PEO processing of aluminium alloy AA2024, *Applied Surface Science*, 654 (2024) 159450.

5. **Kristina Mojsilović**, Maria Serdechnova, Carsten Blawert, Mikhail L. Zheludkevich, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, In-situ incorporation of Zn-Al LDH during PEO processing in close to neutral pH electrolytes, poslat u časopis.

Spisak ostalih publikacija:

1. **Kristina Mojsilović**, Nikola Božović, Srna Stojanović, Ljiljana Damjanović-Vasilić, Maria Serdechnova, Carsten Blawert, Mikhail L. Zheludkevich, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, Zeolite-containing photocatalysts immobilized on aluminum support by plasma electrolytic oxidation, *Surfaces and Interfaces*, 26 (2021) 101307.

2. **Kristina Mojsilović**, Uroš Lačnjevac, Srna Stojanović, Ljiljana Damjanović-Vasilić, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, Formation and Properties of Oxide Coatings with Immobilized Zeolites Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum, *Metals*, 11 (2021) 8: 1241.

3. Ting Wu, Carsten Blawert, Maria Serdechnova, Polina Karlova, Gleb Dovzhenko, D.C. Florian Wieland, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, **Kristina Mojsilović**, Mikhail L. Zheludkevich, Formation of plasma electrolytic oxidation coatings on pure niobium in different electrolytes, *Applied Surface Science*, 573 (2022) 151629.

4. Alaa M. Abd-Elnaiem, Moustafa A. Abdel-Rahim, Atta Y. Abdel-Latief, Ahmed Abdel-Rahim Mohamed, **Kristina Mojsilović**, Wojciech Jerzy Stępniewski, Fabrication, Characterization and Photocatalytic Activity of Copper Oxide Nanowires Formed by Anodization of Copper Foams, *Materials*, 14 (2021) 17: 5030.

5. Ting Wu, Carsten Blawert, Maria Serdechnova, Polina Karlova, Gleb Dovzhenko, D.C. Florian Wieland, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, Linqian Wang, Cheng Wang, **Kristina Mojsilović**, Mikhail L. Zheludkevich, Role of phosphate, silicate and aluminate in the electrolytes on PEO coating formation and properties of coated Ti6Al4V alloy, *Applied Surface Science*, 595 (2022) 153523.

6. Damian Giziński, **Kristina Mojsilović**, Anna Brudzisz, Urša Tiringier, Rastko Vasilić, Peyman Taheri, Wojciech J. Stępniewski, Controlling the Morphology of Barrel-Shaped Nanostructures Grown via CuZn Electro-Oxidation, *Materials* 15 (2022) 11: 3961.
7. Nikola Božović, **Kristina Mojsilović**, Srna Stojanović, Ljiljana Damjanović-Vasilić, Maria Serdechnova, Carsten Blawert, Mikhail L. Zheludkevich, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, Oxide Coatings With Immobilized Ce-ZSM5 As Visible Light Photocatalysts, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 87 (2022) 1035–1048.
8. Nikola Božović, **Kristina Mojsilović**, Srna Stojanović, Ljiljana Damjanović-Vasilić, Stevan Stojadinović, Rastko Vasilić, The influence of electrolyte on photocatalytic activity of PEO coatings with incorporated Ce-ZSM5 formed on aluminum, *Journal of Solid State Electrochemistry* 27 (2023) 1945–1953.
9. Srna Stojanović, Vladislav Rac, **Kristina Mojsilović**, Rasko Vasilić, Smilja Marković, Ljiljana Damjanović-Vasilić, Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using TiO₂/clinoptilolite hybrid photocatalyst, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (2023) 84046–84060.
10. Valeryia Kasneryk, Ting Wu, Hauke Rohr, Maria Serdechnova, **Kristina Mojsilović**, D.C. Florian Wieland, Anton Davydok, Eugen Gazenbiller, Rastko Vasilić, Carsten Blawert, Norbert Stock, Mikhail L. Zheludkevich, Controllable recrystallization of ZnO/ZnAl₂O₄ based PEO into ZIF-8 as a route for the formation of multifunctional coatings, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 132 (2024) 395-409.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Кристина Мојсиловић

Број индекса 2020/8002

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Процес плазмене електролитичке оксидације (ПЕО) у условима ниског и
ултра-ниског импулсног електричног оптерећења

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 23.02.2024.

Кристина Мојсиловић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Кристина Мојсиловић

Број индекса 2020/8002

Студијски програм Физика/Примењена физика

Наслов рада Процес плазмене електролитичке оксидације (ПЕО) у условима ниског и ултра-ниског импулсног електричног оптерећења

Ментор др Растко Василић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 23.02.2024.

Кристина Мојсиловић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Процес плазмене електролитичке оксидације (ПЕО) у условима ниског
и ултра-ниског импулсног електричног оптерећења

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 23.02.2024.

Кристина Мојановић

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.