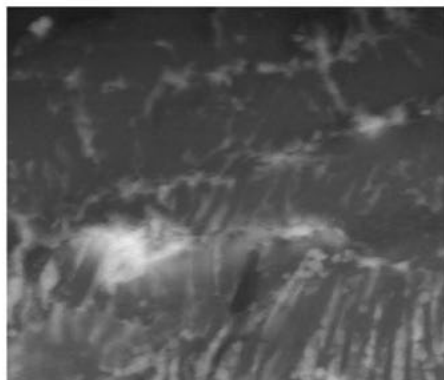
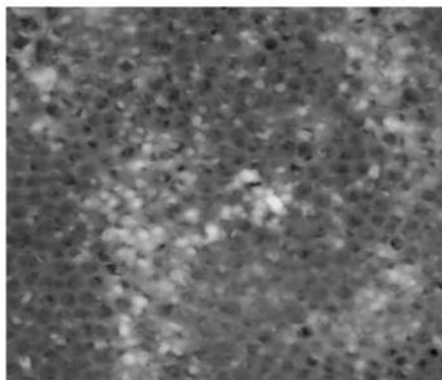
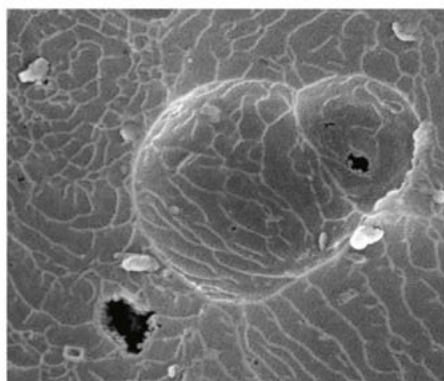
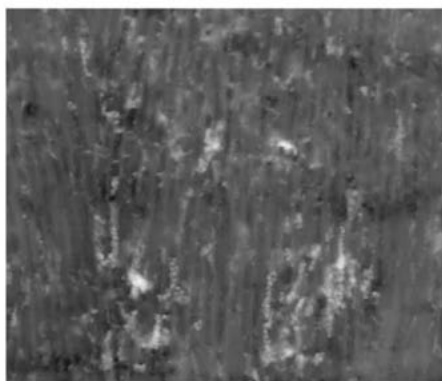


Joanna Korzekwa

# Modyfikacje dwusiarczkiem wolframu powłok tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3$ wytwarzanych na stopach aluminium



**Joanna Korzekwa** – doktor, naukowiec i nauczyciel akademicki. W 2003 roku rozpoczęła pracę i studia doktoranckie na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. W ramach stypendium „Maria Skłodowska-Curie Postdoctoral Fellowships” w latach 2005–2006 odbyła staż naukowy w Instytucie Jozefa Stefana w Lublanie w Słowenii. W 2007 roku uzyskała stopień doktora. Autorka ponad 40 publikacji.

**Modyfikacje  
dwusiarczkiem wolframu  
powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
wytwarzanych na stopach aluminium**



**Joanna Korzekwa**

**Modyfikacje  
dwusiarczkiem wolframu  
powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
wytwarzanych na stopach aluminium**

Recenzje

Agnieszka Kopia

Łukasz Kaczmarek



**Europejskie  
Miasto Nauki  
Katowice 2024**

# Spis treści

|   |    |
|---|----|
| Skróty i oznaczenia używane w pracy   | 7  |
| 1. Przedmowa  | 9  |
| 2. Ogólne aspekty kształtowania warstw powierzchniowych   | 13 |
| 3. Metody otrzymywania anodowych warstw powierzchniowych na stopach aluminium   | 17 |
| 4. Modyfikacja domieszkami anodowych powłok tlenkowych  | 27 |
| 4.1. Domieszki poprawiające własności smarne  | 27 |
| 4.2. Domieszki do innych zastosowań   | 32 |
| 5. Procesy zużywania warstw powierzchniowych  | 35 |
| 5.1. Rodzaje zużywania tribologicznego  | 35 |
| 5.2. Metody zapobiegania zużyciu  | 36 |
| 6. Podsumowanie dotychczasowej literatury z zakresu otrzymywania warstw powierzchniowych na stopach aluminium, cel i teza pracy | 41 |
| 6.1. Wybór materiału  | 41 |
| 6.2. Tezy i cele podjętych badań  | 45 |
| 7. Otrzymywanie powłok $Al_2O_3$ z domieszką $WS_2$   | 47 |
| 7.1. Metodologia przygotowania podłoża ze stopu aluminium dla otrzymywania powłok tlenkowych                                    | 47 |
| 7.2. Modyfikacja powłok tlenkowych $Al_2O_3$ dwusiarczkiem wolframu 2H- $WS_2$  | 48 |
| 7.3. Modyfikacja powłok tlenkowych $Al_2O_3$ nanodwusiarczkiem wolframu IF- $WS_2$  | 51 |
| 7.4. Metoda zol-żel nakładania nanodwusiarczku wolframu IF- $WS_2$  | 54 |

|                             |   |            |
|-----------------------------|---|------------|
| Spis treści                 | <b>8. Metodyka i wyniki badań</b>   | <b>55</b>  |
|                             | 8.1. Struktura krystaliczna i morfologia powłok tlenkowych                              | 55         |
|                             | 8.2. Grubość powłok tlenkowych  | 66         |
|                             | 8.3. Mikrotwardość powłok   | 71         |
|                             | 8.4. Ocena właściwości tribologicznych  | 76         |
|                             | 8.5. Charakterystyka struktury geometrycznej powierzchni powłok                         | 85         |
|                             | 8.6. Ocena właściwości użytkowych powłok tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ | 108        |
|                             | 8.6. Ocena właściwości użytkowych powłok tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ | 109        |
|                             | <b>9. Podsumowanie i wnioski</b>  | <b>133</b> |
|                             | <b>10. Obszary dalszych badań</b>   | <b>135</b> |
| <b>Literatura</b>           | <b>137</b>  |            |
| <b>Nota bibliograficzna</b> | <b>159</b>  |            |
| <b>Indeks osobowy</b>       | <b>161</b>  |            |
| <b>Streszczenie</b>         | <b>165</b>  |            |
| <b>Summary</b>              | <b>169</b>  |            |



## Skróty i oznaczenia używane w pracy

- AAO – anodowy tlenek aluminium (ang. *anodic aluminum oxide*)  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – tlenek glinu (III), zwyczajowo w literaturze tlenek aluminium  
ANOVA – analiza wariancji (ang. *analysis of variance*)  
C1 – cylinder z wytworzoną warstwą Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
C2 – cylinder z wytworzoną warstwą Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub>  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O – etanol  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> – glikol etylenowy  
CrO<sub>3</sub> – tlenek chromu (VI)  
CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapor deposition*)  
EDS/EDX – spektroskopia dyspersji energii (ang. *energy dispersive spectroscopy*)  
EDX – promieniowanie rentgenowskie z dyspersją energii (ang. *energy dispersive X-ray*)  
HV – twardość w skali Vickersa  
IF-WS<sub>2</sub> – fullerenopodobny dwusiarczek wolframu (IF ang. *inorganic fullerene-like*)  
MAO – utlenianie mikrołukowe (ang. *micro arc oxidation*)  
MoS<sub>2</sub> – disiarczek/dwusiarczek molibdenu  
PEEK/BG – polieteroeteroketon z dodatkami PTFE, grafitu i włókien węglowych (ang. *polyetheretherketone*)  
PEO – plazmowe utlenianie elektrolityczne (ang. *plasma electrolytic oxidation*)  
PTFE – poli(tetrafluoroetylen)  
PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *physical vapor deposition*)  
SAS – elektrolit kwasów siarkowego, adipinowego i szczawinowego  
SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *scanning electron microscope*)  
SEM YAGBSE – SEM z detektorem YAG elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *backscattered electron*)  
SFS – elektrolit kwasów siarkowego, ftalowego i szczawinowego  
SGP – struktura geometryczna powierzchni  
STEM / HAADF – skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy z wykorzystaniem pierścieniowego detektora ciemnego pola (ang. *scanning transmission electron microscopy / high-angle annular dark-field*)

T5W – PTFE z fazą dyspersyjną w postaci proszku węgla preparowanego  
TEM – transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. *transmission electron microscope*)  
WW – warstwy wierzchnie  
XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*)  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> – tetratomolibdenian amonu  
2H-WS<sub>2</sub> – dwusiarczek wolframu w formie warstwowej modyfikacji politypowej o strukturze heksagonalnej  
R<sub>a</sub> – średnie kwadratowe odchylenie rzędnych profilu  
S<sub>a</sub> – średnie arytmetyczne odchylenie rzędnych powierzchni  
S<sub>al</sub> – długość odcinka najszybszego zanikania autokorelacji  
S<sub>bi</sub> – wskaźnik nośności powierzchni  
S<sub>ci</sub> – wskaźnik zatrzymania cieczy przez rdzeń  
S<sub>k</sub> – wysokość chropowatości rdzenia  
S<sub>ku</sub> – współczynnik nachylenia powierzchni  
S<sub>p</sub> – wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni  
S<sub>p</sub>/S<sub>z</sub> – współczynnik pustki  
S<sub>pd</sub> – gęstość wierzchołków  
S<sub>pk</sub> – zredukowana wysokość wzniesień  
S<sub>q</sub> – średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni  
S<sub>sk</sub> – współczynnik asymetrii  
S<sub>t</sub> – wysokość nierówności  
S<sub>tr</sub> – wskaźnik tekstury  
S<sub>vi</sub> – wskaźnik zatrzymania cieczy przez wgłębienia  
S<sub>vk</sub> – zredukowana głębokość wgłębień  
S<sub>z</sub> – wysokość chropowatości według 10 punktów  
σ – gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego

# 1. Przedmowa

Poniższe opracowanie jest rezultatem kilkunastoletnich badań mających na celu wykazanie możliwości wprowadzenia w strukturę anodowego tlenku aluminium modyfikatora w postaci smaru stałego  $WS_2$  w celu poprawienia właściwości ślizgowych w kinematycznych, bezolejowych węzłach tarcia. Uzasadnieniem podjęcia tematu są dwa główne powody:

- niewystarczający stan badań na temat możliwości wprowadzenia smaru stałego w strukturę tlenku,
- ważność zagadnienia w świetle poszukiwań nowych sposobów przygotowania powierzchni materiałów i smarowania dla zmniejszenia tarcia i zużycia, wpływających na zmniejszenie strat energii w globalnej skali oszczędności.

Niniejsza praca dostarcza nowych informacji na temat struktury, technologii, właściwości i potencjalnego zastosowania powłok tlenkowych wytwarzanych na stopach aluminium, domieszkowanych  $WS_2$ . Powyższe zagadnienia związane są z problemami inżynierii materiałowej, a szczególnie z inżynierią powierzchni.

Dla pomysłu modyfikacji powłok tlenkowych proszkiem  $WS_2$  inspiracją stały się opracowania naukowców (Tao et al., 1996; Maejima, Saruwatari, Takaya, 2000; Takaya et al., 2003; Lee et al., 2011), którzy analizowali, w jakim stopniu porowatość anodowych powłok tlenkowych może być wykorzystana jako zbiornik smarów do tworzenia struktur samosmarujących, poprawiających warunki tarcia i zmniejszających zużycie materiałów współpracujących. Problemami były często rozmiary cząstek proszku smarującego, które były większe niż rozmiar porów powłok, czy malejąca wytrzymałość powierzchni tlenku wraz z malejącą grubością ścianki tlenku aluminium. Zainteresowanie powyższym problemem zostało również podniesione w opracowaniach (Pomyk, 2002; Skoneczny, Bara, 2006; Kmita, Skoneczny, 2010b), w których część autorów podkreślała, że dobór substancji domieszkującej nie jest prosty. Stwierdzono również, że wytwarzanie anodowanego tlenku aluminium jest

procesem złożonym i multidyscyplinarnym, który łączy podstawową chemię i elektrochemię z fizyczną metalurgią podłoża (Runge, 2018).

Różnorodność stopów aluminium, nierównowagowy z definicji proces powstawania powłoki tlenkowej, nowe techniki nakładania, jak i różnorodność możliwości wyboru modyfikatorów są podstawą wciąż niewyczerpanej problematyki powstawania i modyfikacji powłok tlenkowych. Opierając się na niepowodzeniach i sukcesach eksperymentów naukowych dostępnych w literaturze oraz na własnych badaniach i doświadczeniach, opisana w niniejszym opracowaniu możliwość modyfikacji powłok tlenkowych dwusiarczkiem wolframu przyczynia się do dalszego wyjaśniania ww. problematyki i wnosi wkład do rozwoju inżynierii materiałowej.

Opracowanie podzielono na dziesięć rozdziałów. W rozdziałach 2 i 3 streszczono podstawy teoretyczne i technologiczne warstw powierzchniowych wytwarzanych na stopach aluminium z uwzględnieniem metod otrzymywania i zastosowania anodowego tlenku aluminium. Ze względu na tematykę pracy w rozdziale 4 szczegółowo omówiono dotychczasowy stan badań na temat modyfikacji anodowych powłok tlenkowych różnymi domieszkami. W rozdziale 5 przedstawiono rodzaje zużywania tribologicznego warstw powierzchniowych oraz metody zapobiegania zużyciu z przykładami zastosowań anodowych powłok tlenkowych. W oparciu o wyniki naukowe grup badawczych na świecie w rozdziale 6 dokonano podsumowania literatury oraz uzasadniono potrzebę modyfikacji powierzchni powłok tlenkowych na stopach aluminium i motywację podjęcia prezentowanej tematyki badań. W rozdziale tym opisano również tezy i cele badawcze niniejszego opracowania. Rozdziały 7 i 8 opisują zebrane w ciągu ostatnich kilkunastu lat wyniki oryginalnych badań autorki o charakterze empirycznym: w szczególności technologię otrzymywania i modyfikacji dwusiarczkiem wolframu powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywanych na stopie aluminium, metodykę badań, przebieg procesu badawczego oraz wyniki badań eksperymentalnych właściwości powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką dwusiarczku wolframu. W rozdziale 9 dokonano podsumowania i przedstawiono wnioski płynące z przeprowadzonych badań eksperymentalnych. Rozdział 10 zawiera propozycje potencjalnych przyszłych kierunków badań na ten temat.

Przedstawione w niniejszym opracowaniu informacje, stanowiące cykl badań nad kształtowaniem struktury i właściwości powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych  $\text{WS}_2$ , w przeważającej części zostały zaprezentowane w opublikowanych artykułach naukowych, do których autorka odwołuje się zgodnie

z przyjętym obowiązkiem cytowania ich źródeł. Część informacji zawartych w opracowaniu jest nowa i nigdzie wcześniej nieprezentowana ze względu na brak czasu na ich redakcję.

Dziękuję Dyrekcji Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego za stworzenie warunków do prowadzenia moich badań. Kolegom i Koleżankom z IIM dziękuję za pomoc w ich realizacji, doping i wszelakie wsparcie.

Za wieloletnią współpracę, naukę i badania na skaningowym mikroskopie elektronowym bardzo dziękuję Pani mgr inż. **Annie Łatkiewicz** z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Za naukowe dyskusje, wspólne badania, motywację do działań naukowych dziękuję Panu dr. hab. inż. **Jackowi Pietraszkowi**, prof. PK i dr hab. inż. **Anecie Gądek-Moszczak**, prof. PK.

Serdecznie dziękuję dr. hab. **Władysławowi Skonecznemu**, prof. UŚ za jego inspiracje do podejmowania problemów związanych z realizacją tematu tej pracy oraz dr. **Markowi Barze** i dr. **Tomaszowi Kmicie** za pomoc i dyskusje, na które zawsze mogłam liczyć.

Pragnę złożyć szczególne podziękowania Pani prof. dr hab. **Elżbiecie Bociądze** oraz Panu prof. dr. hab. **Eugeniuszowi Łągiewce** za okazane wsparcie przy pisaniu niniejszej pracy oraz krytyczne i wnikliwe uwagi na temat całości redagowanego tekstu.

Chcę podziękować także Pani prof. dr hab. inż. **Agnieszce Kopii** z Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie oraz Panu prof. dr. hab. inż. **Łukaszowi Kaczmarkowi** z Politechniki Łódzkiej za wnikliwe recenzje wydawnicze monografii.

Serdeczne podziękowania kieruję do pracowników Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego za końcowe opracowanie tekstu do publikacji.



## 2. Ogólne aspekty kształtowania warstw powierzchniowych

W inżynierii materiałowej szczególne miejsce zajmuje inżynieria powierzchni, która obejmuje wiele technik i procesów wykorzystywanych do wytwarzania warstw powierzchniowych, modyfikowania i polepszania właściwości powierzchni, tj. odporność na zużycie, zmęczenie, korozję czy biokompatybilność i walory estetyczne. Inżynieria powierzchni uwzględnia trzy główne kategorie powiązanych ze sobą działań (Stratford, Subramanian, 1995):

- technologie wytwarzania warstw powierzchniowych, tj. technologie malowania, galwanizacji, napawania, natryskiwania plazmowego i łukowego, różne obróbki termiczne i ciepłno-chemiczne, takie jak azotowanie i nawęglanie, a także nowe technologie napawania laserowego, fizyczne i chemiczne osadzanie par i implantacja jonów;
- optymalizację właściwości powierzchni i podłoży, tj. systemy warstw powierzchniowych rozpatrywane pod kątem korozji, przyczepności, zużycia i innych właściwości fizycznych i mechanicznych;
- charakterystykę warstw powierzchniowych, czyli ocenę powierzchni i powierzchni międzyfazowych pod względem składu, morfologii i struktury oraz właściwości mechanicznych, elektrycznych i optycznych.

W dostępnej literaturze za warstwy powierzchniowe uznaje się zarówno warstwy wierzchnie (WW), jak i powłoki. Mimo iż w 2012 roku wycofano Polską Normę PN-M-04250 z 1987 roku opisującą terminologię warstwy wierzchniej, ogólnie przyjmuje się, że warstwy wierzchnie leżą od strony powierzchni rzeczywistej przedmiotu, w stosunku do rdzenia przedmiotu. Powłoką natomiast określa się warstwę materiału nowego, innego niż rdzeń (podłoże), np. warstwę metalu, stopu, tworzywa sztucznego, materiału ceramicznego, lakieru, emalii czy farby, którą nanosi się trwale na powierzchnię przedmiotu i która posiada własną powierzchnię fizyczną. Budowa warstwy powierzchniowej zależy od właściwości fizykochemicznych materiału, metod i warunków technologicznych, w jakich została wytworzona, a także od warunków eksploatacyjnych, w których ta warstwa pracuje (Górecka, Polański, 1983; Burakowski, Wierzchoń, 1995; Kula, 2000; Skoneczny, 2001; Zaleski, Matuszak, Zaleski, 2018).

Właściwości warstw powierzchniowych opisuje się zazwyczaj parametrami wynikającymi z ich potencjalnego użytkowania. Ze względu na dużą różnorodność stanu fizykochemicznego warstw i działających na nie czynników oraz zjawisk często nie można jednoznacznie określić ich właściwości. Bardzo złożony, a czasami wręcz niemożliwy jest sposób połączenia i opisanie modelem matematycznym wszystkich parametrów wpływających na właściwości warstwy (Szulc, Stefko, 1976; Burakowski, Wierzchoń, 1995). Podobna trudność występuje w przypadku sklasyfikowania warstw wierzchnich z uwzględnieniem ich cech fizykochemicznych i w zależności od metod ich wytwarzania. Zgodnie z podziałem przyjętym przez Burakowskiego (Burakowski, Wierzchoń, 1999) metody wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych można podzielić na: cieplne, fizyczne, mechaniczne, chemiczne, ciepło-mechaniczne, ciepło-chemiczne, elektrochemiczne. Na schemacie (rys. 2.1) pokazano rodzaje warstw powierzchniowych i odpowiadające im techniki wytwarzania (Burakowski, Wierzchoń, 1995). Wśród przedstawionych metod mieszczą się te wykorzystywane do modyfikacji powierzchni stopów aluminium.

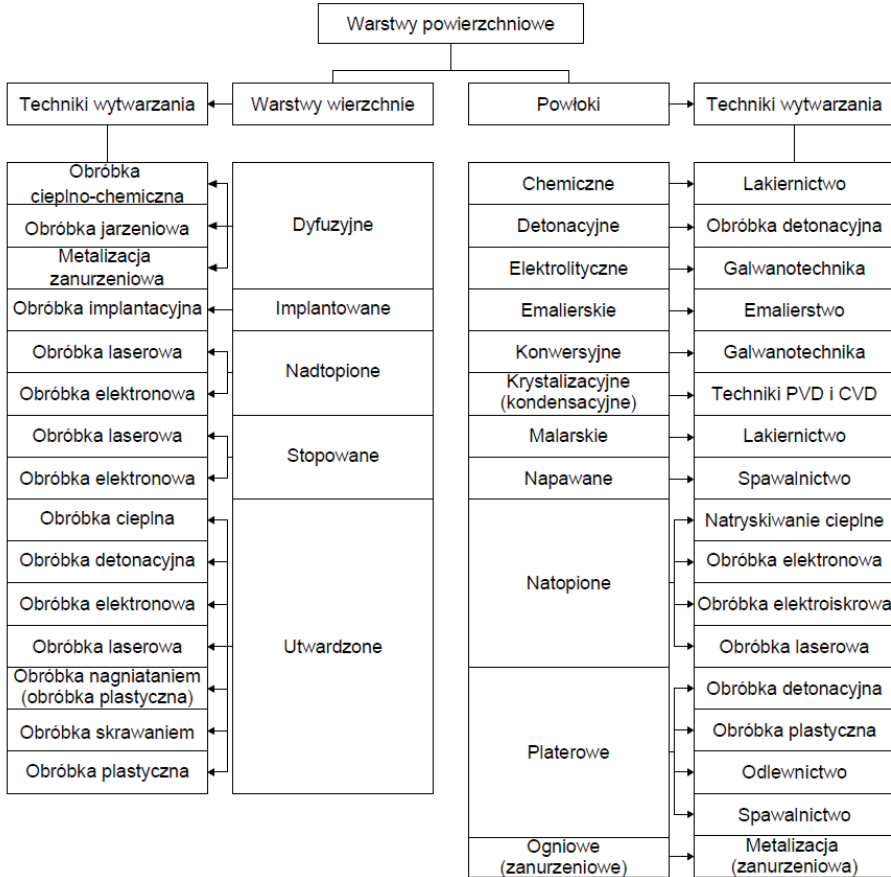
Klasyfikację warstw powierzchniowych dla elementów wykonywanych ze stopów aluminium przedstawili Kula (Kula, 2000) i Serbiński (Serbiński, 2003). Wyszczególnili oni warstwy powierzchniowe:

- utwardzone, dyfuzyjne WW wytwarzane w stanie stałym,
- WW i powłoki wytwarzane z częściowym nadtopieniem strefy powierzchniowej,
- powłoki adhezyjne,
- warstwy oraz powłoki kompozytowe i wielowarstwowe.

Dynamiczny rozwój nowoczesnych technik inżynierii powierzchni, a także otrzymywanie nowych materiałów wciąż sprzyjają poszukiwaniu metod wytwarzania lub ulepszania istniejących warstw powierzchniowych, ich badaniu, analizowaniu, opisowi, nowemu spojrzeniu i dzieleniu się otrzymanymi wynikami, wpływając na rozwój inżynierii materiałowej.



Rys. 2.1. Rodzaje warstw powierzchniowych i odpowiadające im techniki wytwarzania



Źródło: Burakowski, Wierzchoń, 1995 (dzięki uprzejmości PWN).

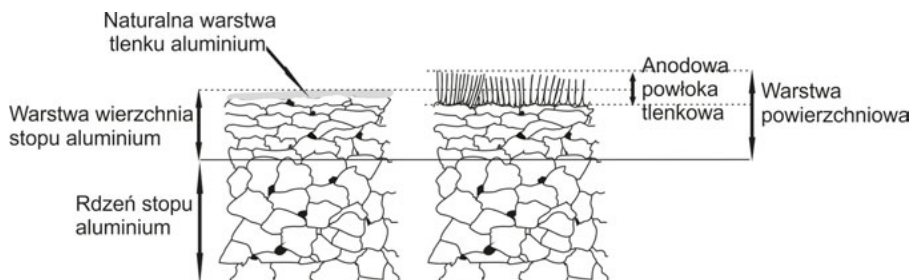


### 3. Metody otrzymywania anodowych warstw powierzchniowych na stopach aluminium

Aluminium dzięki zdolności tworzenia naturalnej warstwy tlenku aluminium, tzw. warstwy pasywnej (5–100 nm), jest metalem odpornym na korozję. Stopy aluminium wzbogacone pierwiastkami miedzi, krzemu, cynku, magnezu, manganu, niklu, chromu czy tytanu znacznie poszerzają obszary jego zastosowania, zwiększając przede wszystkim właściwości mechaniczne w porównaniu z czystym metalem. Stopy aluminium z dodatkiem Si, Cu, Mn, Mg mają jednak mniejszą odporność na korozję w porównaniu z czystym Al. Stopy aluminium stosowane w technice dzieli się na odlewnicze i do obróbki plastycznej. W celu zabezpieczenia powierzchni stopów aluminium przed niekorzystnym oddziaływaniem środowiska, a także w celu poprawienia właściwości warstwy wierzchniej, aluminium i jego stopy poddaje się obróbkom technologicznym, np. platerowaniu czy anodowaniu. Tak powstałe technologiczne cienkie warstwy tlenku lub powłoki tlenku nabierają charakteru ochronnego, dekoracyjnego lub funkcjonalnego (Dobrzański, 2002; Surowska, 2002).

Na rys. 3.1 przedstawiono uproszczony schemat budowy warstwy wierzchniej i anodowej powłoki tlenkowej dla stopu aluminium (przygotowany na podstawie: Burakowski, Wierzchoń, 1995). W naturalnych warunkach aluminium lub jego stopy pokrywają się podczas pasywacji samorzutną warstwą tlenku aluminium, którą zaliczymy do warstwy wierzchniej. Po procesie anodowania powstaje anodowa powłoka tlenkowa, która rozpoczyna się poniżej fizycznej granicy wyjściowego stopu aluminium i wzrasta powyżej tej granicy. W dostępnej literaturze powstała powłoka nazywana jest zamiennie warstwą tlenkową na aluminium (ang. *aluminium oxide layer/film*), anodową powłoką tlenkową na aluminium (ang. *anodic oxide coating on aluminium*) lub anodową warstwą powierzchniową na aluminium (ang. *anodic surface layer on aluminium*). W poniższym opracowaniu ww. nazewnictwo powłoki tlenkowej na stopach aluminium stosowane jest zamiennie w zależności od informacji źródłowej zawartej w cytowanej literaturze.

Rys. 3.1. Uproszczony schemat budowy warstwy wierzchniej i powłoki tlenkowej na podłożu stopu aluminium



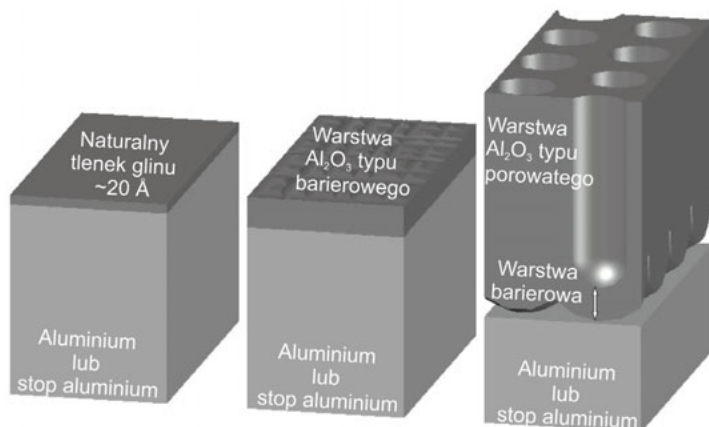
Źródło: Korzekwa, 2023, CC BY.

Równoległe do wzmacniającego się rynku wytwarzania aluminium i jego stopów rozwijają się metody otrzymywania anodowego tlenku aluminium w postaci powłok. Naturalna, pasywna warstwa tlenku na aluminium i jego stopach zapewnia ograniczoną ochronę w agresywnym środowisku. Właściwości ochronne tlenku można wzmacniać poprzez dalsze utlenianie powierzchni, m.in. termicznie, chemicznie lub elektrochemicznie (Yerokhin, Khan, 2010). Obróbka powierzchni aluminium i jego stopów stosowana jest w celu zwiększenia odporności na korozję lub zużycie, albo stworzenia specjalnych właściwości elektrycznych, optycznych, hydrofilowych lub adhezyjnych (Terryn, Vereecken, 1991). Bazą wielu ogólnych specyfikacji międzynarodowych stały się podstawowe typy tlenków anodowych (typ I, II i III), określone w amerykańskiej specyfikacji wojskowej MIL-A-8625 (*Military Specification (MIL)–A–8625F: Anodic Coatings for Aluminum and aluminum Alloys*, 1993).

Anodowe warstwy tlenkowe dzieli się również ze względu na morfologię na: nieporowate warstwy tlenkowe typu barierowego i warstwy tlenkowe typu porowatego (rys. 3.2).

Zwarte, nieporowate warstwy AAO typu barierowego mogą być formowane w obojętnych elektrolitach (pH 5–7) roztworu: boranu, szczawianu, cytrynianu, fosforanu, adypinianu, wolframianu itp., w których tlenek anodowy jest praktycznie nierozpuszczalny. AAO typu porowatego tworzą się w kwaśnych elektrolitach kwasu: selenowego, siarkowego, szczawiowego, fosforowego, chromowego, malonowego, winowego, cytrynowego, jabłkowego, w których tlenek anodowy jest słabo rozpuszczalny (Lee, Park, 2014).

Rys. 3.2. Rodzaje anodowego tlenku aluminium: naturalny tlenek aluminium, anodowy – typu barierowego, anodowy – typu porowatego



Źródło: Korzekwa, 2023, CC BY.

Do otrzymywania tlenku aluminium na jego stopach stosuje się wiele metod, takich jak elektrolityczne anodowanie typu I, anodowanie techniczne, anodowanie twarde, anodowanie barierowe, plazmowe utlenianie elektrolityczne, powłoki konwersyjne, anodowanie warstw tlenkowych w innych kwasach.

## Anodowanie typu I

Procesy anodowania wykorzystujące jako elektrolit kwas chromowy zostały opatentowane w 1923 roku przez Bengougha i Stuarta (Bengough, Stuart, 1923) i są klasyfikowane jako anodowanie typu I. Proces ten został wykorzystany do ochrony przed korozją komponentów z aluminium i jego stopów, zwłaszcza duraluminium, stosowanych w przemyśle lotniczym, kosmicznym i morskim (Bengough, Sutton, 1926). Zastosowano go także jako podkład pod farbę. Zaletą tego procesu, jaką jest brak wywoływania korozji, nawet gdy elektrolit pozostaje we wnękach przedmiotu, została wykorzystana w przypadku elementów, takich jak zespoły nitowane lub spawane, w których usunięcie całego roztworu do anodowania jest trudne lub niemożliwe. Początkowe parametry procesu anodowania wynosiły: 2,5–3,5% elektrolit CrO<sub>3</sub>, temperatura 40 ± 2°C, napięcie 0–50 V. Proces na przestrzeni lat został zmodyfikowany (Lewsey, 1952; Brace, Peek, 1956; Modic, 1963). Grubość tlenku wytworzonego w kwasie chromowym

wynosi ok. 3–5  $\mu\text{m}$ . Nieregularna, skośna i zwarta struktura tlenków typu I posiada drobne pęcherzyki nad ciągłą warstwą tlenku na granicy faz z podłożem i nie ma wyraźnych jednokierunkowych porów. Zwykle identyfikuje się ją jako warstwę barierową, która utrudnia wnikanie cząstek zewnętrznego środowiska. Użycie takiego cienkiego tlenku w gotowym elemencie jako podkładu pod lakier lub uszczelki jeszcze bardziej zwiększa jego odporność na korozję (Tajima, 1970; Runge, 2018). Przepisy dotyczące ochrony środowiska w wielu obszarach zachęcają do stosowania procesów bez chromu, aby uniknąć toksyczności jonów chromianowych – wykorzystuje się wówczas elektrolity z kwasów organicznych, takich jak kwas winowy, kwas maleinowy, kwas borowy (Runge, 2002) i/lub elektrolity mieszane, takie jak kwas borowo-siarkowy (metoda Boeinga, zob. Wong, Moji, 1990) lub kombinacje kwasu organicznego z kwasem siarkowym (Fang, Cao, Guan, 2020).

### **Anodowanie typu II (techniczne)**

Anodowanie typu II określane jest jako anodowanie techniczne, powłoka bezbarwna, anodowanie dekoracyjne i/lub anodowanie łagodne. Większość procesów anodowania technicznego przeprowadzana jest w elektrolitach kwasu siarkowego (Mason, Slender, 1947; Arurault, 2008). Zmiennymi, które należy kontrolować, są: stężenie kwasu (zazwyczaj w granicach od 5 do 25% wag. kwasu siarkowego), zanieczyszczenia w kąpeli do anodowania, temperatura elektrolitu, napięcie i gęstość prądu anodowania, mieszanie elektrolitu oraz skład i stan anodowanego stopu (Yerokhin, Khan, 2010). W wyniku anodowania typu II powstaje delikatna, wysoce uporządkowana, jednokierunkowa, nanoporowata mikrostruktura kolumnowa tlenku aluminium. Komórka kolumnowa z zaokrąglonym dnem posiada centralnie ułożoną pustą przestrzeń (por), która jest skierowana równoległe do kierunku wzrostu tlenku. Około 60% warstwy tlenkowej wrasta w anodowany element, a 40% przekracza powierzchnię fizyczną przed anodowaniem (Runge, 2018). Przy niskiej wartości gęstości prądu w temperaturze otoczenia większość warstw anodowych charakteryzuje się wysoką porowatością (Masuda, Fukuda, 1995; Masuda, Hasegawa, Ono, 1997; Li et al., 1998). Porowate warstwy tlenkowe łatwo wchłaniają i zatrzymują barwniki, tworząc głęboko zabarwione powierzchnie (Harakas, 2018), dlatego są skuteczną warstwą podkładową pod tusz, farbę, lakier lub klej (Runge, 2018). Porowate warstwy tlenków powstające na metalach stanowią dobrą

bazę adhezyjną do galwanizacji, malowania i półtrwałego kolorowania dekoracyjnego w celu uzyskania określonego połysku, odbicia i wyrazistości obrazu. Wiele elementów anodowanych w kwasie siarkowym można znaleźć w gadżetach elektronicznych, kondensatorach elektrolitycznych, naczyniach kuchennych, produktach przeznaczonych do użytku na zewnątrz, urządzeniach plazmowych, pojazdach, materiałach architektonicznych, częściach maszyn itp. (Lee, Park, 2014; Lee, 2015). Wysoka adhezja warstwy tlenku do podłoża powoduje, że tlenek nie łuszczy się i ma wysoki poziom trwałości. Technika zwana „anodowaniem flash” (czas ekspozycji krótszy niż minuta), oparta na procesie anodowania typu II, pozwala na otrzymanie AAO o grubości kilku nanometrów (Levendusky et al., 2012). Cienkie tlenki o wysokim połysku są również używane w reflektorach w zastosowaniach motoryzacyjnych i lotniczych (Schenk, 1948; Runge, 2018).

### **Anodowanie typu III (twarde)**

Anodowanie twarde zwane również anodowaniem typu III przeprowadzane jest m.in. w elektrolitach kwasu siarkowego o wyższym stężeniu i niższej temperaturze niż w anodowaniu typu II. Twarde tlenki anodowe typu III są stosowane do wykonywania elementów wymagających powierzchni bardzo odpornej na zużycie, takich jak tłoki, cylindry i przekładnie hydrauliczne (Biestek, Weber, 1968; Tajima, 1970; Gabe, 2002; Yerokhin, Khan, 2010). Proces anodowania przeprowadza się zazwyczaj w elektrolitach kwasu siarkowego, ale można stosować inne elektrolity, w tym kwas fosforowy, kwas szczawiowy i mieszaniny kwasów (Setoh, Miyata, 1932; Rummel, 1936; Elssner, 1943; Tomashov, 1946; Mason, Slender, 1947; Csokán, Hollo, 1961; Csokán, 1964; Palibroda, Indrea, 1994; Skoneczny, 2001; Rajendra et al., 2005; Arurault, 2008; Sheasby, Scott, 2013; Michal et al., 2014; Zhao et al., 2014; Kwolek et al., 2018; Bara, Kulig, Korzekwa, 2019; Premchand et al., 2021; Mahmoud, Algahtani, Tirth, 2021). Twarde anodowe powłoki tlenkowe są zwykle grube, zgodnie z normalnymi standardami anodowania ( $> 25 \mu\text{m}$ ), o wyższej twardości (zazwyczaj  $> 600 \text{ HV}$ ) i są produkowane w specjalnych warunkach anodowania (bardzo niska temperatura, wysoka gęstość prądu, specjalne elektrolity). Stopy aluminium serii 5xxx i 6xxx dobrze reagują na anodowanie twarde, przeciwnie niż stopy 2xxx, 7xxx i inne, w tym stopy odlewnicze o wysokiej zawartości miedzi i krzemu. W przypadku stopów o wyższej zawartości krzemu i miedzi warstwa anodowana ma tendencję do dużej porowatości i małej twardości (Yerokhin, Khan, 2010).

Aby otrzymać tlenek o grubości dochodzącej do 125  $\mu\text{m}$ , należy zastosować wysokie gęstości prądu, ok. 2,2–3,5 A/dm<sup>2</sup>, w zależności od sposobu wytwarzania komponentu i złożoności stopu. Procesy o wyższej gęstości prądu powodują wytwarzanie większej ilości ciepła oporowego, co skutkuje wyższą temperaturą procesu. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta rozpuszczalność narastającego tlenku, co może mieć wpływ na parametry techniczne tlenku. Dlatego, aby otrzymać grubszy tlenek podczas anodowania twardego, należy obniżyć temperaturę kąpeli anodującej, zwykle do zakresu od ok. 0 do 10°C, oraz zastosować mieszanie kąpeli podczas anodowania (Sadeler, 2006; Gastón-García et al., 2011; Runge, 2018).

### **Anodowe warstwy tlenkowe wytwarzane w innych kwasach**

Anodowanie w kwasach organicznych rozpoczęło się w latach 30. XX wieku w Europie i Japonii (Tajima, 1970; Brace, 2000; Runge, 2002). Anodowanie w elektrolitach kwasu szczawiowego zostało opracowane w Japonii w 1923 roku (Kujirai, Ueki, 1923), wraz z późniejszym procesem uszczelnienia (Setoh, Miyata, 1929). Proces został szeroko zastosowany do przyborów kuchennych i izolacji elektrycznej (Tajima, 1970). Ze względu na problemy ze stabilnością elektrolitu kwasu szczawiowego w Europie i Stanach Zjednoczonych są stosowane przemysłowo tylko w ograniczonym zakresie (Runge, 2018). Anodowe warstwy tlenkowe uzyskane w różnych kwasach zostały szeroko opisane w literaturze: w kwasie szczawiowym (Mason, Slender, 1947; Masuda, Fukuda, 1995; Skominas et al., 2002; Schwirn et al., 2008; Sulka, Stepniowski, 2009; Donahue, Exline, 2014; Chi et al., 2015; Qin et al., 2015; Sieber, Morgenstern, Lampke, 2016; Michalska-Domańska, Stępniewski, Salerno, 2018; Bruera et al., 2019; Leontiev, Roslyakov, Napolskii, 2019), w kwasie ftalowym (Bara, 2014), w kwasie siarkowym i szczawiowym (Michalska-Domańska et al., 2013; Michal et al., 2015), w cieczach jonowych na bazie eutektycznych mieszanin z kwasem szczawiowym, alkoholem izopropylowym i glikolem etylenowym (Fernandes et al., 2022). Anodowanie kwasem fosforowym jest stosowane jako obróbka wstępna przed procesem klejenia strukturalnego, z użyciem w środowiskach o wysokiej wilgotności w przemyśle lotniczym i kosmicznym. Stopy aluminium o wysokim poziomie czystości metalurgicznej poddaje się anodowaniu twardego w elektrolitach kwasu fosforowego w celu uzyskania stosunkowo grubej anodowej struktury



tlenkowej o regularnych odstępach i wielkości porów, do tworzenia szablonów do produkcji drutów w nanoskali lub do innych zastosowań, które wymagają regularnej, wysoce uporządkowanej nanostruktury (Furieux, Rigby, Davidson, 1989; Schwirn et al., 2008; Zaraska, Sulka, Jaskuła, 2010; Roy, Berger, Schmuki, 2011; Zaraska, Sulka, Jaskuła, 2011; Michalska-Domańska et al., 2013; Akinci, Ürgen, 2014; Fori et al., 2014; Lee, Park, 2014; Tomassi, Buczko, Żółciak, 2014; Brzózka et al., 2015; Tomassi, Buczko, 2016; Kwolek, 2017; Michalska-Domańska, Stępniewski, Salerno, 2018; Bruera et al., 2019). W ostatnich dekadach anodowy tlenek aluminium przyjął rolę samoorganizującego się szablonu do produkcji nanodrutów, nanorurek i nanowłókników stosowanych w medycynie, przemyśle komputerowym i lotniczym. Membrany AAO stały się użytecznymi składnikami zaawansowanych urządzeń wykrywających, separujących, filtrujących, systemów kontrolujących uwalnianie substancji (Losic, 2009; Jani et al., 2010; Li et al., 2010; Santos et al., 2011; Kim et al., 2020) lub bioczuJNIKÓW optycznych, filtrów światła, lasera emitującego powierzchnię w pionowej wnęce, elektroabsorpcyjnych modulatorów odbicia (Yanagishita et al., 2008; Zheng et al., 2009; Sulka, Hnida, 2012; Rahman et al., 2013; Kumeria et al., 2014). AAO stało się platformą do wytwarzania czujników wodoru i temperatury (Runge, 2018). Anodowe warstwy tlenkowe wykorzystywane są również ze względu na swoją wysoką wytrzymałość dielektryczną do wytwarzania macierzy nanokondensatorów metal–izolator–metal. Takie rozwiązania dają możliwość konstruowania m.in. opłaczalnych systemów magazynowania energii, które zapewniają zarówno wysoką gęstość energii, jak i wysoką gęstość mocy (Das, Garman, 2006; Banerjee et al., 2009; Jani, Losic, Voelcker, 2013; Behzadi et al., 2014). Dużą popularność zyskało również anodowanie twarde w elektrolitach mieszanych, zawierających kwasy organiczne z kwasem siarkowym do uzyskiwania warstw tlenkowych o zwiększonej gładkości i twardości, wymaganych w przypadku elementów, takich jak części samochodowe i maszynowe (Skoneczny, 2001; Posmyk, 2002; Kmita, Skoneczny, 2010a; Skoneczny et al., 2018; Skoneczny, Niedźwiedź, Bara, 2018; Tomassi, Buczko, Olkowicz, 2018; Kessentini et al., 2018; Niedźwiedź, Bara, Skoneczny, 2018; Bara, Dwornicka, 2019; Bara, Kulig, Korzekwa, 2019; Bara, Niedźwiedź, Skoneczny, 2019; Posmyk, 2019; Niedźwiedź, Bara, Skoneczny 2019; Niedźwiedź 2020; Martínez-Viademonte et al., 2020; Niedźwiedź, Skoneczny, Bara, 2020a; 2020b; Niedźwiedź et al., 2021; Niedźwiedź, Bara, Barylski, 2022; Niedźwiedź et al., 2022a; 2022b).

## Powłoki konwersyjne

Podstawą procesu tworzenia powłoki konwersyjnej na podłożach aluminium i jego stopów jest kształtowanie zwartej i nieprzepuszczalnej warstwy pasywnej poprzez sztucznie wywołany i kierowany proces korozji. Konwersja chemiczna zewnętrznej struktury tlenku następuje poprzez adsorpcję dodatkowego anionu, nadając inne lub dodatkowe właściwości warstwie pasywnej na powierzchni aluminium. Proces ten jest równowagowy i zachodzi bez zewnętrznej siły napędowej, takiej jak zasilanie elektryczne (Runge, 2015). Preparaty powłok konwersyjnych, m.in. chromiany (Kendig et al., 2001; Hamdy, 2006), fosforany (Kolics, et al., 2000) i krzemiany (Hamdy, 2006), są wykorzystywane do zwiększenia odporności na korozję i zużycie, a także służą jako warstwa podkładowa pod farby, kleje czy polimery (Kwiatkowski, Tomassi, 2009; Runge, 2018). Ponieważ chrom Cr (VI) został zidentyfikowany jako czynnik rakotwórczy, konieczne stało się poszukiwanie alternatywnych i bardziej przyjaznych dla środowiska metod obróbki powierzchni. Jako zamienniki obok fosforanów i krzemianów bada się m.in. cer (Kolics et al., 2000), cyrkon, tytan, wanad (Yi et al., 2012; Zhong et al., 2013; Šekularac, Kovač, Milošev, 2020), trójwartościowy chrom (Šekularac, Kovač, Milošev, 2020).

## Anodowe warstwy barierowe

Do tworzenia tlenków anodowych typu barierowego wybiera się słabo kwaśne lub słabo zasadowe elektrolity o  $5 < \text{pH} < 7$ , które nie korodują rozwijającego się tlenku, tzn. tlenek nie jest rozpuszczany w elektrolicie. Powstała anodowa warstwa tlenku typu barierowego ma zwartą, nieporowatą, ciągłą morfologię, silnie przylega do podłoża i jest nieprzewodząca. W konsekwencji nie ma na nią chemicznego wpływu łagodny elektrolit, a tlenek pozostaje praktycznie nierozpuszczalny w procesie anodowania. Powłoki te są niezwykle cienkie i zwarte i nie przewodzą prądu (Sulka, 2008; Runge, 2018). Uznano, że cechy, takie jak luki, dyslokacje i gęstości upakowania atomów, mogą mieć znaczący wpływ na powłoki tlenkowe (Brace, 2011). Powłoki typu barierowego są zazwyczaj tworzone w wodnych roztworach kwasu borowego, boranu amonu, winianu amonu i wodnych roztworach fosforanów, tetraboranu w glikolu etylenowym, w kwasie nadchlorowym z etanolem i niektórych elektrolitach organicznych, takich jak kwas cytrynowy, jabłkowy, bursztynowy i kwas glikolowy (Diggle,

Downie, Goulding, 1968; Thompson et al., 1999; Despić, Parkhutik, 2010; Habazaki et al., 2014). Tlenki typu barierowego znajdują zastosowanie w kondensatorach dielektrycznych. Badania naukowe pokazały, że nie ma wyraźnej różnicy w doborze elektrolitu stosowanego do tworzenia warstw barierowych lub porowatych, a kluczowym czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost porowatej struktury tlenkowej na uformowanej wcześniej warstwie barierowej jest czas procesu (Despić, Parkhutik, 1989; Shingubara et al., 2004; Sulka, 2008).

### **Plazmowe utlenianie elektrolityczne (PEO)**

Plazmowe utlenianie elektrolityczne (PEO), zwane również utlenianiem mikrołukowym (MAO), iskrowym anodowym osadzaniem lub plazmowym utlenianiem chemicznym, polega na wytwarzaniu powłok tlenkowo-ceramicznych na metalach, takich jak aluminium, tytan, magnez, cyrkon oraz ich stopach. PEO jest procesem utleniania elektrochemicznego, w elektrolicie z rozcieńczonych roztworów krzemianowych lub fosforanowo-krzemianowych o neutralnym pH, z użyciem łuku wysokiego napięcia, który pozwala na utworzenie spójnego izolującego osadu tlenku. Wytworzony tlenek typu warstwy barierowej wykazuje dużą twardość, znakomitą przyczepność do podłoża oraz odporność na zużycie i korozję. Jest to ceramika składająca się głównie z fazy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Walsh et al., 2009; Gębarowski, Pietrzyk, 2014; Wang et al., 2016; Zhuang et al., 2016; Runge, 2018; Lu et al., 2020; Simchen et al., 2020). Anodowy tlenek aluminium wytwarzany metodą PEO może być obrabiany i polerowany do uzyskania wysokiej jakości wykończenia powierzchni, co umożliwia różnorodne zastosowania. Wykorzystywana jest głównie jego zdolność do wytrzymywania wysokiego poziomu cyklicznego zmęczenia, ścierania i udarności. Proces ten jest bardziej przyjazny dla środowiska (stosowany jest nieagresywny elektrolit) (Kwolek, 2017). Powłoki PEO do tej pory mają jedynie niszowe zastosowania w przemyśle, głównie ze względu na wysokie zużycie energii związane z procesem, trwające badania mogą jednak pozwolić na zmniejszenie zużycia energii i optymalizację wytwarzania powłok PEO do zastosowań lotniczych (Matykina et al., 2017; Olmo et al., 2020; Martínez-Viademonte et al., 2020). Powłoki PEO zaproponowano jako ochronę przed korozją (Jędrusik et al., 2016; Xiang et al., 2016; Sieber et al., 2018b; Li et al., 2020; Duan, Liu, Wang, 2022; Sowa et al., 2022), powłokę dekoracyjną (Kurze et al., 1987; Wang et al., 2017), poprawę izolacji termicznej (Curran et al., 2007).



## 4. Modyfikacja domieszkami anodowych powłok tlenkowych

### 4.1. Domieszki poprawiające własności smarne

W ostatnich dekadach wiele uwagi poświęcono różnym modyfikacjom mającym na celu poprawę właściwości tribologicznych anodowych powłok wytwarzanych na stopach aluminium. Powierzchniowe warstwy tlenków powstające w procesie twardego anodowania należą do materiałów o silnie rozwiniętej powierzchni, a ich właściwości mogą być bardzo zróżnicowane i zależą głównie od warunków, w jakich są wytwarzane (Kmita, Bara, 2012). Stwierdzono, że porowatość anodowych warstw tlenkowych może być wykorzystana jako zbiornik smarów do tworzenia układów samosmarujących, zmniejszających tarcie i zużycie (Maejima, Saruwatari, Takaya, 2000; Takaya et al., 2003).

Gyu-Sun Lee i in. (Lee et al., 2011) przygotowali porowate szablony z anodowego tlenku aluminium z trzema rodzajami porów nanometrycznych w celu zbadania wpływu rozmiaru porów na tworzenie zbiornika smaru na anodowanej powierzchni aluminium. Testy zużycia przeprowadzono dla trzech typów smarowania. Stwierdzono, że pory działają jak zbiornik smaru, ponieważ woda zmagazynowana w porach jest uwalniana na powierzchnię w wyniku odkształcenia sprężysto-plastycznego.

Takaya i in. (Takaya et al., 2003) przygotowali warstwę tlenku impregnowaną w wodnym roztworze powidonu i jodu metodą powtórnego anodowania. Przygotowali również warstwy tlenkowe z naniesioną warstwą cyny Sn, a także zaimpregnowali warstwę tlenku we fluorożywicę PTFE. Wykazano, że związek jodu znajdował się w mikroporach w postaci jodu (I) w ilości 0,1% mas. i tworzył jodofor o strukturze amorficznej. Maejima i in. (Maejima, Saruwatari, Takaya, 2000) sporządzili impregnowaną warstwę tlenku w siarczku molibdenu przez ponowne anodowanie w 0,3% wag. wodnym roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Siarczek i związki molibdenu wypełniały pory powłoki o średnicy 20 nm. W obu swoich pracach (Maejima, Saruwatari, Takaya, 2000; Takaya et al., 2003) autorzy doszli do wniosku, że rozmiar cząstek stałego proszku

smarującego jest większy niż rozmiar porów powłok, co uniemożliwia nasycenie powłoki proszkiem smarującym bezpośrednio w porach. Jak jednak pokazuje przedstawione dane literaturowe, możliwe jest elektrochemiczne zestalenie ciekłego smaru wewnątrz porów.

Tao i in. (Tao et al., 1996) stwierdzili, że pory powłoki tlenkowej są zbyt małe, aby można je było wypełnić smarem stałym, stąd konieczne jest ich powiększenie przed obróbką modyfikacji powłok. Proces rozszerzania porów jest jednak kluczowym czynnikiem wpływającym na twardość i odporność anodowej warstwy tlenkowej, gdyż jednocześnie zmniejsza grubości ścianek komórek tlenku aluminium. Stwierdzono, że minimalna grubość ścianki komórkowej niezbędna do utrzymania stosunkowo dużej twardości i dobrej odporności powłoki na ścieranie wynosi 25 nm.

W pracach Skeldona, Wanga i Thompsona (Skeldon, Wang, Thompson, 1997; Wang, Skeldon, Thompson, 1997) zastosowano proces anodowania typu duplex do utworzenia samosmarujących warstw  $\text{MoS}_2$  na aluminium. Początkowego tworzenia porowatej warstwy tlenku aluminium na Al dokonano przez anodowanie w kwasie siarkowym. Obecność prekursorów  $\text{MoS}_2$  w porach uzyskano poprzez kolejną obróbkę anodową w elektrolicie tetratomolibdenianu amonu. Dogłębna analiza SEM i TEM w połączeniu z analizami EDX i XPS pokazała, że obróbka ponownego anodowania powoduje pogrubienie warstwy barierowej na styku metalu z powłoką i wytrącanie się siarczków molibdenu MoS, głównie amorficznego MoS lub mieszaniny MoS i S w porach i na powierzchni powłoki.

Badania Posmyka i Wistuby (Posmyk, 2002; Posmyk, Wistuba, 2008; Posmyk, Wistuba, 2011) podają przykłady wypełniania porów powłoki tlenkowej węglem szklistym w celu uzyskania materiału kompozytowego. Jak piszą autorzy, próbki przygotowano zgodnie z badaniami Lee i in. (Lee et al., 2001), w których syntezy nanorurek węglowych w kanałach porowatej matrycy dokonuje się przez karbonizację polimeru polialkoholu furfurylowego. W wyniku syntezy otrzymano powłokę kompozytową składającą się z bardzo twardej, odpornej na ścieranie powłoki tlenkowej i materiału smarowego w postaci węgla szklistego. Warstwy o większych średnicach porów pozwalają na wprowadzenie większej ilości węgla szklistego, co obniża opory ruchu. Zbyt duże średnice porów zmniejszają jednak grubość ich ścianek i twardość tlenku aluminium. Ilość wprowadzonego prekursora zależy od czasu procesu karbonizacji. W nanopory można wprowadzić tylko te cząstki węgla, które są mniejsze od wielkości

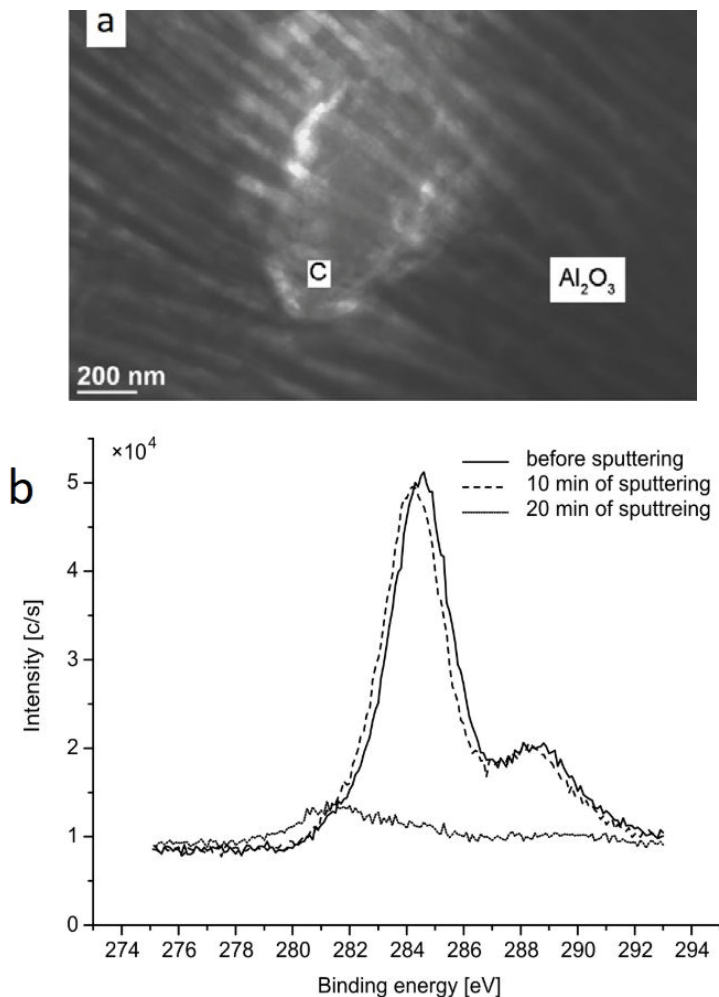
nanopora. Jak podkreślili autorzy, dobór substancji smarowej nie jest prosty i nie stanowił tematu ich pracy.

Bara, Skoneczny i Kmita (Skoneczny, Bara, 2007; Bara, Skoneczny, 2008; Kmita, Bara, 2012) zajmowali się przygotowaniem kompozytowych warstw powierzchniowych tlenek aluminium-grafit. W swoich pracach (Skoneczny, Bara, 2007; Bara, Skoneczny, 2008) przedstawili metodę otrzymywania warstw kompozytowych z tlenku aluminium formowanych metodą anodowania twardego w elektrolicie złożonym z wodnego roztworu kwasów i grafitu. Dodatek kwasu ftalowego do elektrolitu zapewnił uzyskanie warstw o możliwie największych rozmiarach porów oraz prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej. Badania składu chemicznego potwierdziły możliwość wbudowania grafitu w cały przekrój warstw kompozytowych, co predysponuje warstwy tlenek aluminium-grafit do interakcji tribologicznej. W pracach (Bara, Skoneczny, Hajduga, 2009; Kmita, Bara, 2012) pokazano, jak powłoka tlenku aluminium-grafit wytworzona metodą anodowania twardego w elektrolicie trójskładnikowym została wykorzystana jako baza materiału kompozytowego. Zastosowanie kwasów karboksylowych w składzie elektrolitu umożliwia anodowanie w temperaturze pokojowej (jak w powyższej metodzie) i powoduje adsorpcję węgla z elektrolitu w strukturę warstwy tlenku (rys. 4.1), który to węgiel jest wykorzystywany jako aktywator dyfuzji w późniejszej obróbce cieplno-chemicznej. Głębokość wnikania węgla w strukturę warstwy zależy przede wszystkim od czasu i temperatury karbonizacji.

Hu z zespołem (Hu, Ge, Fang, 2011) opisali możliwość osadzania cząstek węgla C60 za pomocą technologii impregnacji ultradźwiękowej w celu uzyskania powierzchni samosmarującej. W artykule przedstawiono analizę wyników badań nad wpływem zabiegu rozszerzającego pory na strukturę porowatą i właściwości tribologiczne powłoki tlenkowej. Escobar i in. (Escobar, Arurault, Turq, 2012) przygotowali powłoki anodowe w celu wprowadzenia nanocząstek politetrafluoroetyleny (PTFE) do porowatej struktury. Wykorzystując udoskonaloną technikę sedymentacji, nanocząsteczki z powodzeniem wprowadzono w strukturę i na powierzchnię warstwy. Nanocząsteczki są w stanie wniknąć w pory, sięgając aż do dna struktury warstwy. Pory wypełnione są cząstkami PTFE, a na powierzchni uzyskuje się osad PTFE o średniej grubości 2  $\mu\text{m}$ .

Wei i Deng (Wei, Deng, 2010) uzyskali samosmarującą kompozytową powłokę anodową z politetrafluoroetyleny (PTFE) na stopie aluminium 6061. Po anodowaniu w kwasie siarkowym pory warstwy zostały odpowiednio

Rys. 4.1. Mikrostruktura (a) i widmo XPS (b) warstwy karbonizowanej 36 h



Źródło: Bara, Skoneczny, Hajduga, 2009 (dzięki uprzejmości czasopisma PAN).

powiększone. Cząstki PTFE wprowadzano do porów w rozpuszczalnej w wodzie elektroforetycznej emulsji z PTFE. Analizy SEM i EDX wykazały, że PTFE był obecny w porach warstwy anodowej od podłoża do powierzchni warstwy.

W pracy Tu i in. (Tu et al., 2005) scharakteryzowano powłokę z amorficznych nanodrutów węglowych uzyskaną na porowatej membranie z tlenku aluminium przez chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Wyniki SEM/EDS wykazały obecność węgla w porach membrany AAO.



Możliwość wypełnienia nanoporów warstwy tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  smarem stałym IF- $\text{WS}_2$  wykazano w pracach Korzekwy i in. (Korzekwa et al., 2013; Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko, 2018). Techniki modyfikacji warstw powierzchniowych cząstkami sproszkowanego dwusiarczku wolframu wydają się szczególnie interesujące ze względu na możliwość zmiany współczynnika tarcia dwóch stykających się powierzchni w ruchu względnym. Jeżeli kontakt ten zawiera łatwo ścinaną warstwę powierzchniową, przemieszczenie ślizgowe może odbywać się przy zmniejszonych oporach tarcia. Dwusiarczek wolframu ( $\text{WS}_2$ ), podobnie jak dwusiarczek molibdenu ( $\text{MoS}_2$ ) lub grafit, należy do grupy smarów stałych. Dichalkogenidy metali przejściowych  $\text{MS}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) i ich kompleksy należą do dużej klasy tzw. dwuwymiarowych lub warstwowych ciał stałych. Warstwy tych materiałów składają się z trzech połączonych ze sobą, heksagonalnie ułożonych arkuszy atomowych (S-M-S). W każdej warstwie występuje trygonalna graniastosłupowa lub oktaedryczna koordynacja atomów metalu (M) i siarki (S). W  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  zmienność kolejności ułożenia warstw może prowadzić do utworzenia heksagonalnego polimorfu z dwiema warstwami w komórce elementarnej (2H), romboedrycznej z trzema warstwami (3R) lub trygonalnej z jedną warstwą (1T). Atomy w warstwie są związane silnymi siłami kowalencyjnymi, podczas gdy poszczególne warstwy są utrzymywane razem przez wiązanie Van der Waalsa (Zak et al., 2002).  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  lub grafit, z racji swojej warstwowej budowy oraz działających między warstwami słabych sił Van der Waalsa, są powszechnie stosowane w celu zapewnienia stałego smarowania poprzez mechanizm ich rozwarstwiania.  $\text{MS}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) w postaci pustych cebulopodobnych nanocząstek (ang. IF – *inorganic fullerene-like nanostructures*) były pierwszymi nieorganicznymi fullerenopodobnymi materiałami, odkrytymi w 1992 roku (Tenne et al., 1992). Później produkowano IF o bardziej jednolitym, kulistym kształcie mającym zapewnić jeszcze lepsze właściwości tribologiczne (Feldman et al., 2000). Lubrykanty, bo tak często bywają nazywane, mają niski współczynnik tarcia i dobre właściwości smarowe, a cechy te są wysoko cenione w skojarzeniach ślizgowych tarcia technicznie suchego. Z uwagi na możliwości zastosowania w szerokim zakresie temperatury oraz pod wysokim ciśnieniem (w próżni do 1316 °C)  $\text{WS}_2$  jest jednym ze smarów stałych, które można wykorzystać do zmniejszenia współczynnika tarcia w elementach współpracujących ślizgowo (Sawyer, Blanchet, 1999; Voevodin, Zabinski, 2005; Sorrentino, 2018). Zważywszy na szerokie spektrum możliwości zastosowania dwusiarczku wolframu o właściwościach smarnych

(np. w: częściach silników samochodowych, niektórych komponentach samolotów, cylindrach silowników) celowe wydaje się szukanie dróg modyfikowania powierzchni metali poprzez zastosowanie różnych warunków naniesienia  $WS_2$  (Korzekwa, Skoneczny, 2009). Szczegółowe informacje na ten temat zostaną przedstawione w rozdziałach 7 i 8.

## 4.2. Domieszki do innych zastosowań

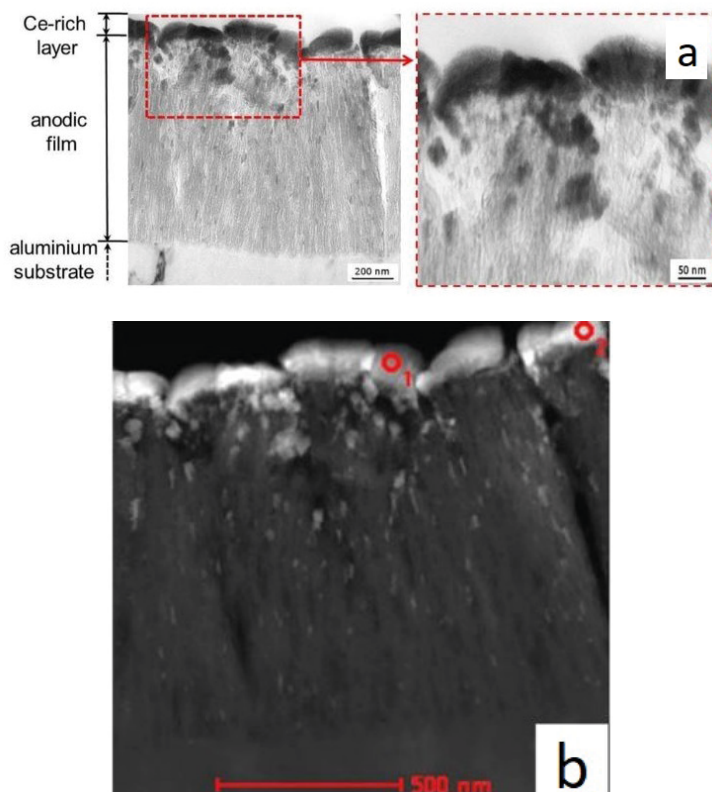
Zubillaga i in. (Zubillaga et al., 2009) otrzymali anodowe warstwy tlenkowe bogate w polianilinę i nanocząstki  $TiO_2$  lub  $ZrO_2$ . Analiza XPS wykazała występowanie domieszki na grubości w zakresie 150–250 nm. Warstwa anodowa zawierająca nanocząstki  $TiO_2$  wykazywała nieco mniejszą chropowatość powierzchni i większą grubość warstwy modyfikowanej nanocząstkami. Wang i in. (Wang et al., 2021) w ramach swoich badań wytworzyli hydrofobowe powłoki AAO/Ni i superhydrofobowe powłoki AAO/Ni/Ni na bazie stopów aluminium. Igłowa struktura geometryczna powierzchni i modyfikacja organiczna nadały warstwie właściwości superhydrofobowości. Jak twierdzą autorzy, superhydrofobowa powierzchnia może znacznie rozszerzyć zastosowanie produktów aluminiowych do obszarów takich, jak tribologia, bioczuJNIki i filtracja.

Kamali i in. (Kamali et al., 2021) przygotowali anodowe warstwy tlenkowe z domieszką srebra, potwierdzając możliwość osadzania nanocząstek srebra Ag w matrycy warstwy tlenkowej. Stwierdzono, że wielkość porowatości została zwiększona przez współosadzanie nanocząstek srebra w powłoce. Większe stężenie srebra w roztworze do anodowania prowadziło do zwiększenia jego ilości w mikrostrukturze warstwy. Mikrotwardość warstwy modyfikowanej srebrem malała wraz z zawartością srebra w warstwie. Współosadzanie srebra poprawiło właściwości optyczne warstwy (absorpcję i emisję).

Gordovskaya i in. (Gordovskaya et al., 2014) modyfikowali cerem anodową warstwę tlenkową na stopie aluminium. Wykazano, że możliwe jest uzyskanie warstwy o typowej grubości 50–100 nm zawierającej cer. Morfologia warstwy zależała w dużym stopniu od składu elektrolitu stosowanego do anodowania. Anodowanie w elektrolicie zawierającym kwas winowy prowadziło do znacznego zwiększenia grubości warstwy zawierającej cer, jak również do poprawy jego jednorodności na powierzchni warstwy anodowej. W tak przygotowanej warstwie zauważono cząsteczki tlenku ceru w porach powłoki anodowej (rys. 4.2). Badania EDX i XPS potwierdziły ilościowy udział ceru w anodowej warstwie tlenkowej.

Autorzy podkreślili konieczność dalszych badań w celu wyjaśnienia wpływu dodatku kwasu winowego do elektrolitu na jakość modyfikowanej warstwy tlenkowej.

Rys. 4.2. Obraz TEM (a) i HAADF (b) warstwy bogatej w Ce utworzonej na tlenku aluminium



Źródło: Gordovskaya et al, 2014, CC BY.

Noor i in. (Noor et al., 2022) przygotowali anodowe warstwy tlenkowe z dodatkiem popiołu lotnego. Na podstawie przedstawionych badań stwierdzono, że powierzchnia tlenku była całkowicie pokryta gęstymi warstewkami kompozytowymi, co dowodzi, że popiół lotny mógł wnikać w pory i pozostawać na powierzchni, zwiększając jej chropowatość. Dodatek popiołu lotnego zwiększył grubość i twardość powłoki tlenkowej.



## 5. Procesy zużywania warstw powierzchniowych

### 5.1. Rodzaje zużywania tribologicznego

Ważnymi zjawiskami tribologicznymi związanymi z ruchem względnym między dwiema powierzchniami stałymi, które prowadzą do degradacji materiału i rozpraszania energii, są tarcie i zużycie (Eyre, 1976). Procesy zużywania warstwy powierzchniowej elementów maszyn i urządzeń na ogół występują łącznie z innymi zjawiskami destrukcyjnymi, tj. korozją i procesami zmęczeniowymi. W tabeli 5.1 przedstawiono rodzaje zużywania tribologicznego (Ścieżka, Żołnierz, 2012).

Tabela. 5.1. Rodzaje zużywania tribologicznego

| Charakter zużycia     | Rodzaj zużycia  | Przyczyny  | Rodzaj ruchu                   | Rodzaj tarcia               |
|-----------------------|---|--|--------------------------------|-----------------------------|
| 1                     | 2   | 3  | 4                              | 5                           |
| Chemiczno-mechaniczny | Utleniające<br>Wodorowe<br>Ścierne<br>Ciernokorozyjne                               | Mechaniczne niszczenie chemicznie wytworzonych struktur powierzchniowych | Ślizgowy (toczny)              | Suche i mieszane            |
|                       | Ścierne<br>Erozyjne   | Mikroskrawanie<br>Mikrobruzdowanie<br>Mikrorysowanie                     | Ślizgowy udarowy               | Suche lub środowisko płynne |
| Mechaniczny           | Zmęczeniowe<br>- Łuszczenie ( <i>spalling</i> )<br>- Wykruszanie ( <i>pitting</i> ) | Zmęczenie warstwy wierzchniej wskutek cyklicznych obciążeń               | Toczny lub toczny z poślizgiem | Suche, mieszane, płynne     |
|                       | Odkształceniowe   | Odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej                             | Ślizgowy toczny                | Suche, mieszane (płynne)    |

| Charakter zużycia                        | Rodzaj zużycia   | Przyczyny   | Rodzaj ruchu                                       | Rodzaj tarcia   |
|--|--|---|--|-----------------|
| 1  | 2  | 3   | 4  | 5               |
| Fizyczno-<br>-mechaniczny                | Adhezyjne  | Sczepianie, zrastanie i mechaniczne niszczenie mikropołączeń (na zimno) | Ślizgowy   | Suche           |
|  | Ciepłne  | Jw. z większą intensywnością wskutek podgrzewania warstwy wierzchniej   | Ślizgowy   | Suche           |
| Fizyczno-<br>-chemiczno-<br>-mechaniczny | Adhezyjno-<br>-utleniające<br>( <i>fretting</i> )<br>Cierno-<br>-korozyjne | Adhezja, utlenianie i mikroskrwanie produktami zużycia                  | Ślizgowy – oscylacyjny, o bardzo małej amplitudzie | Suche, mieszane |

Źródło: Ścieżka, Żołnier, 2012, CC BY.

Jak wykazali Guezmil i in. (Guezmil et al., 2014), również wzrost nacisku stykowego i temperatury powoduje zmiany w mechanizmie zużycia. Autorzy, oceniając właściwości mechaniczne, powiązali je z morfologią i składem chemicznym warstwy i stwierdzili, że wzrost obciążenia i prędkość poślizgu zwiększają współczynnik tarcia w wytworzonych przez nich warstwach tlenkowych.

## 5.2. Metody zapobiegania zuzywaniu

Do zapobiegania zuzywaniu części maszyn i urządzeń dąży się już na etapach ich projektowania i wytwarzania poprzez:

- właściwy dobór par trących i materiałów do ich produkcji,
- właściwe zaprojektowanie układu smarowania,
- odpowiednią jakość warstw wierzchnich współpracujących elementów,
- prawidłowy dobór par montażowych i czysty montaż,
- właściwą regulację (Legutko, 2007).

Doskonale zapewnienie odporności na zużycie i korozję zapewniają m.in. anodowe powłoki tlenkowe. Właściwości mechaniczne i tribologiczne warstw tlenkowych zależą od całego procesu ich wytwarzania, w tym doboru elektrolitu, jego temperatury czy warunków prądowo-czasowych (Fratila-Apachitei, Duszczyk, Katgerman, 2003a, 2003b; Jia et al., 2006; Jani, Losic, Voelcker, 2013; Kwolek et al., 2018; Kozhukhova, Preez, Bessarabov, 2019; Kwolek et al., 2020;), a także trawienia aluminium przed procesem elektrolizy (Bara, 2014; Bara, Kubica, 2014). Warunki otrzymywania warstw tlenkowych oddziałują natomiast na stan fizyczny utworzonej warstwy i jej strukturę. To z kolei decyduje o właściwościach warstwy tlenkowej w skali makroskopowej, np. o mikrotwardości, wytrzymałości na ścieranie czy o charakterze współpracy tribologicznej z przeciwpróbką oraz o wartości współczynnika tarcia występującego między elementami trącymi. W dostępnej literaturze badawczej znajdują się m.in. informacje na temat wpływu porowatości i grubości warstw  $Al_2O_3$  na ich właściwości mechaniczne i tribologiczne (Bara, Kubica, 2014; Sieber et al., 2018a; 2018b; Li et al., 2020; Szkodo et al., 2021). Ogólnie wykazano, że wzrost temperatury elektrolitu i czas elektrolizy powodują wzrost porowatości warstwy tlenkowej, co skutkuje zmniejszeniem mikrotwardości w kierunku powierzchni warstwy anodowej. Zmiana odporności na zużycie wraz ze wzrostem temperatury anodowania wskazuje, że degradacja odporności na zużycie zależy nie tylko od porowatości tlenku, ale także od innych jego właściwości. W badaniach laboratoryjnych pokazano również, jak morfologię anodowych warstw tlenkowych można wykorzystać w zastosowaniach tribologicznych do tworzenia struktur samosmarujących z różnymi tribopartnerami (Kmita, Bara, 2012; Guezmil et al., 2014; Guezmil et al., 2015; Niedźwiedź, 2020; Niedźwiedź, Skoneczny, Bara, 2020b; Niedźwiedź et al., 2021). Przeprowadzono też szereg badań odporności na ścieranie porowatych anodowych warstw tlenkowych wypełnionych smarami stałymi lub płynnymi (Bara, 2009; Liew et al., 2013; Kocabaş et al., 2019; Li et al., 2020). Jak wykazano, mechanizm smarowania zmniejsza tarcie i zużycie powierzchni stałych. Właściwości ścieralne anodowych warstw tlenkowych w warunkach suchych zostały pokazane m.in. w pracach: Picas et al., 2007; Kim et al., 2010; Benea, Dumitrascu, 2019; Santecchia et al., 2020. Zapewnienie lepszej ochrony przed korozją jest możliwe m.in. poprzez domieszkowanie warstwy tlenku na stopach aluminium nanocząsteczkami, np.  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , Ni czy Ce (Zubillaga et al., 2009; Gordovskaya et al., 2014; Wang et al., 2021).

Lee i in. (Lee et al., 2011) wykazali, że pory warstwy tlenkowej pełnią funkcję rezerwuaru wody, która jest w nich magazynowana i uwalniana na powierzchnię w wyniku odkształcenia sprężysto-plastycznego. Po zanurzeniu warstwy w wodzie na powierzchni tworzy się warstwa wodorotlenkowa zawierająca dużą ilość wodoru. Zaobserwowano, że w szczególności na matrycy z tlenku aluminium o porach równych 260 nm, zanurzonej wcześniej w wodzie, a następnie testowanej w warunkach suchego smarowania, tworzyło się więcej warstw wodorotlenkowych, co skutkowało zmniejszeniem tarcia. W pracy Takaya i in. (Takaya et al., 2003) podjęto próbę poprawy smarowności powłoki poprzez przeprowadzenie impregnacji porów powłoką poliwinylpirolidonu (PVP) z jodem lub fluorożywicą PTFE. Autorzy wykazali, że współczynnik tarcia powłoki impregnowanej PVP-jod jest mniejszy niż powłoki nieimpregnowanej oraz że zmodyfikowana anodowa powłoka tlenkowa była trwała w porównaniu z anodową powłoką tlenkową nieimpregnowaną i impregnowaną fluorożywicą PTFE.

Skeldon, Wang i Thompson (Skeldon, Wang, Thompson, 1997; Wang, Skeldon, Thompson, 1997) stwierdzili, że otrzymana twarda powłoka anodowa w połączeniu z wprowadzonym stałym smarem może nadać aluminium znacznie lepsze właściwości tribologiczne w porównaniu z normalną porowatą warstwą tlenku aluminium. Ich badania wykazały, że wprowadzony smar stały obniżył stopień zużycia aluminium w kontakcie tribologicznym ze stalowym trzpieniem.

Tao i in. (Tao et al., 1996) zauważyli, że warstwa tlenkowa modyfikowana  $\text{MoS}_2$  ma ograniczone działanie smarujące. Ograniczenie polega na braku filmu transferowego pomiędzy trącymi powierzchniami. Stwierdzono, że mechanizm procesu tarcia związany jest z możliwością uwalniania się zmagazynowanych w porach powłoki tlenkowej cząstek  $\text{MoS}_2$ . Przenoszone podczas tarcia cząsteczki  $\text{MoS}_2$  zmniejszają współczynnik tarcia, aż do momentu całkowitego ich wyczerpania. Nie wszystkie cząsteczki  $\text{MoS}_2$  znajdujące się w porach mogą być łatwo przeniesione do węzła tarcia. W tym momencie tarcie pomiędzy warstwą a stalową kulką wzrasta. Ilość  $\text{MoS}_2$ , która jest doprowadzona do powierzchni czarnej, nie jest jednak wystarczająca do utworzenia filmu ślizgowego pomiędzy powierzchniami. Stwierdzono również, że znajdujący się w porach warstwy tlenkowej  $\text{MoS}_2$  zmniejsza zużycie stalowej kuli.

Na podstawie testów tribologicznych przeprowadzonych przez Barę i in. (Bara, Służalek, Wistuba, 2010) stwierdzono, że modyfikacja węglem powłok tlenku aluminium metodą napyłania próżniowego prowadzi do obniżenia współczynnika tarcia i intensywności zużycia polimerów PEEK/BG i T5W.



Testy tribologiczne przeprowadzone przez Tu i in. (Tu et al., 2005) pokazały, że warstwy tlenków z dodatkiem amorficznych nanoprętów wykazują niższy współczynnik tarcia w stanie ustalonym w wilgotnym powietrzu i środowiskach bogatych w tlen w porównaniu z testami prowadzonymi w próżni. Warstwa badana w próżni ma jednak lepszą odporność na zużycie ze względu na brak efektu reakcji tribochemicznej przyspieszającej ubytek masy warstwy. Niestety nie ma porównania z warstwą niemodyfikowaną.

Korzekwa i in. (Korzekwa, Gądek-Moszczak, Bara, 2016) zaproponowali powłoki z tlenku aluminium modyfikowane IF-WS<sub>2</sub> jako materiał dla skojarzeń ślizgowych w warunkach tarcia suchego. Nieparametryczna statystyczna analiza ANOVA wykazała, że warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> otrzymane w glikolu etylenowym charakteryzowały się większym rozrzutem wyników zarówno współczynnika tarcia, jak i intensywności zużycia materiału TG15 podczas kontaktu. Mniejsza wartość intensywności zużycia oraz mniejszy rozrzut danych predysponują warstwę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> wytworzoną w etanolu bardziej do styku ślizgowego w porównaniu z warstwą otrzymaną w glikolu etylenowym. Niezależnie od metody warstwa modyfikowana charakteryzowała się niższym współczynnikiem tarcia i intensywności zużycia materiału TG15 w porównaniu z warstwą niemodyfikowaną. Wyniki tych badań zostaną pokazane w rozdziale 9.

Hu i in. (Hu, Ge, Fang, 2011) w swoich badaniach wykazali, że nanopory anodowej powierzchni powłoki tlenkowej mogą służyć jako zbiorniki dla modyfikatorów węglem C60; w ten sposób porowata warstwa tlenku anodowego może utrzymywać niski współczynnik tarcia przez znacznie dłuższy czas w porównaniu z warstwą nieporowatą.

Escobar i in. (Escobar, Arurault, Turq, 2012) przeprowadzili eksperyment, który wykazał, w jaki sposób cząsteczki PTFE mogą być wbudowane w nanopory warstwy tlenkowej, a następnie podczas testów tribologicznych uzasadnili, że otrzymana w ten sposób warstwa domieszkowana PTFE opóźnia zużycie kompozytu powłoki, co pozwala na 2-krotne zmniejszenie całkowitego zużycia i 75-krotne zwielokrotnienie żywotności powłoki.

Norr i in. (Noor et al., 2022) stwierdzili, że przy największej ilości domieszki popiołu lotnego (50 g/l) w warstwie tlenkowej współczynnik tarcia warstwy domieszkowanej jest niższy ( $\mu = 0,5$ ) w porównaniu z niedomieszkowaną warstwą tlenkową ( $\mu = 0,6$ ). Domieszkowanie warstwy tlenkowej popiołem lotnym znacznie zmniejsza szybkość zużywania się tych warstw w porównaniu z warstwą niemodyfikowaną. Zaproponowano, że cząstki popiołu lotnego mają

wysoką zawartość  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i mogą być stosowane jako niedrogie cząstki wzmacniające, zwiększają odporność na zużycie i mikrotwardość materiału kompozytowego.

Struktury samosmarujące mogą powstawać podczas zużycia jednej lub obu względnych powierzchni podczas poślizgu w procesie mechanicznym. Właściwości tribologiczne węzła tarcia zależą nie tylko od właściwości warstwy tlenkowej i warunków procesu tribologicznego, ale również od właściwości mikrostrukturalnych przeciwpróbki. Tarcie bez środka smarnego pomiędzy powierzchniami ciernymi występuje w hamulcach, przekładniach ciernych, w węzłach maszyn przemysłu włókienniczego, spożywczego, chemicznego. Środka smarnego nie stosuje się także w węzłach tarcia maszyn działających w warunkach wysokich temperatur, gdzie środek smarny jest nieprzydatny (Paszeczko, Kindrachuk, red., 2017).

# **6. Podsumowanie dotychczasowej literatury z zakresu otrzymywania warstw powierzchniowych na stopach aluminium, cel i teza pracy**

## **6.1. Wybór materiału**

Jak podali Holmberg i Erdemir (Holmberg, Erdemir, 2017), w sumie ~23% (119 EJ) całkowitego światowego zużycia energii pochodzi z kontaktów tribologicznych. Z tego 20% (103 EJ) jest wykorzystywane do przewyższania tarcia, a 3% (16 EJ) jest wykorzystywane do regeneracji zużytych części i wyposażenia zapasowego ze względu na zużycie i awarie związane ze zużyciem. Wykorzystując nowe technologie powierzchni, materiałów i smarowania w celu zmniejszenia tarcia i ochrony przed zużyciem w maszynach i innych urządzeniach na całym świecie, można zmniejszyć straty energii spowodowane tarciami i zużyciem potencjalnie o 40% w perspektywie długoterminowej (15 lat) i o 18% w perspektywie krótkoterminowej (8 lat). Na globalnej skali oszczędności te wyniosłyby 1,4% PKB rocznie i 8,7% całkowitego zużycia energii w okresie długoterminowym. Kato (Kato, 2011), mając na uwadze znaczenie idei zrównoważonego rozwoju dla przemysłowej rewolucji energetycznej, pisał o potrzebie opracowania technologii kontroli tarcia i zużycia. Smary odnawialne, smarowanie wodą, azotem lub wodorem, smarowanie na żądanie, powłoki przeciwzużyciowe, teksturowanie powierzchni, modyfikacja powierzchni, niemetaliczne materiały sypkie i tribologia cyklu życia są wskazywane jako główne przyszłe osiągnięcia badawcze w tribologii (Kato, 2011; Ciulli, 2019). Wykorzystanie m.in. lekkiego aluminium i jego stopów jest jednym z głównych wymagań dzisiejszego przemysłu. Obecnie Unia Europejska jest bardzo zaawansowana w osiągnięciu celu, jakim jest obniżenie krajowych emisji gazów cieplarnianych o co najmniej 40% do 2030 roku i o 80–95% do 2050 roku w porównaniu z poziomami z 1990 roku. W jednej z ostatnich publikacji na temat strategii

UE Komisja Europejska rozpoczęła dogłębną debatę, aby zapewnić, że polityka klimatyczna UE jest zgodna z celami porozumienia paryskiego, przy jednoczesnym dostosowaniu działań w kluczowych obszarach, takich jak polityka przemysłowa, finanse czy badania. Swój wkład w debatę wniosło branżowe stowarzyszenie European Aluminium z siedzibą w Brukseli, zakładając m.in., że zwiększenie produkcji aluminium pochodzącego z recyklingu zamiast importowania większej ilości aluminium pierwotnego z krajów trzecich zmniejszyłoby emisje CO<sub>2</sub> w latach 2020–2050 o 880 mln ton do wartości 1500 mln ton CO<sub>2</sub> (European Aluminium, 2022; Korzekwa, 2023).

Wszystkie branże, które wykorzystują wysoki stosunek wytrzymałości do masy aluminium i jego stopów, tj. lotnictwo, obrona, architektura, motoryzacja, elektronika, hydraulika, sprzęt medyczny i półprzewodnikowy, traktują anodowanie jako bardzo istotny proces wykończenia różnych komponentów, pozwalający na uzyskanie solidnego, niejednokrotnie dekoracyjnego tlenku aluminium, w celu zapewnienia ochrony przed korozją i zużyciem.

Strukturę i właściwości warstw tlenkowych na aluminium można modyfikować na różne sposoby, takie jak zmiana wielkości porów, odstępów między porami i grubości porowatej warstwy tlenkowej. Ten rodzaj modyfikacji polega na kontrolowaniu parametrów pracy procesu technologicznego (tj. napięcia, temperatury, czasu) oraz na starannym doborze elektrolitu do anodowania (tj. jego rodzaju i stężenia). Wiąże się to również z dodawaniem modyfikatorów wpływających na strukturę i właściwości tlenków. W ostatnich latach zaproponowano rozwiązania modyfikacji powierzchni aluminium i jego stopów, które mają istotny wpływ na rozwój technologii kontroli tarcia i zużycia elementów maszyn i urządzeń.

Istotnym problemem eksploatacyjnym jest zapewnienie wysokiej trwałości i niezawodności trudno serwisowalnych lub kosztownych elementów maszyn, w których występują współpracujące pary kinematyczne. Procesy zużycia są w głównej mierze spowodowane zjawiskiem tarcia i skojarzonym z tym zjawiskiem, lokalnym rozpraszaniem energii. Jednym ze sposobów zmniejszenia intensywności zużycia jest obniżenie wartości współczynnika tarcia między współpracującymi powierzchniami. Z tego powodu wybór przeciwpróbki stanowi również spore wyzwanie. W bezolejowych układach tłokowo-cylindrycznych pracujących z wykorzystaniem tworzyw polimerowych najczęściej stosowane są kompozyty na podstawie polimerów termoplastycznych, z fazą dyspersyjną w postaci grafitu, włókna węglowego, dwusiarczku molibdenu, proszku brązu oraz PTFE, stanowiących

średnio 10–30% objętości kompozytu. Podczas pracy takiego skojarzenia ślizgowego zachodzi zużywanie się tworzywa sztucznego ściśle związane z procesem powstawania polimerowego filmu ślizgowego, co może spowodować spadek trwałości urządzeń tłokowo-cylindrycznych. Dobór odpowiedniego tworzywa dla skojarzenia ślizgowego powinien zatem uwzględniać przede wszystkim odporność na zużycie, wartość współczynnika tarcia i czas docierania węzła tarcia. Na parametry tribologiczne bezolejowych skojarzeń ślizgowych z polimerami wpływa wiele czynników, z czego najważniejsze to: rodzaj materiałów (właściwości fizyczno-chemiczne), chropowatość elementów, obciążenie węzła tarcia czy warunki środowiskowe. Należy więc przy doborze polimeru przeznaczonego do skojarzenia ślizgowego posilkować się tymi założeniami.

W niniejszej pracy do badań laboratoryjnych przyjęto założenie o zastosowaniu dwóch tworzyw polimerowych najczęściej stosowanych na skojarzenia ślizgowe, wyróżniających się bardzo dobrymi właściwościami ślizgowymi, które różnią się strukturą, właściwościami fizycznymi i materiałem dyspersji. Jednym z polimerów jest tworzywo znane od wielu lat (TG15), drugie to wytwór nowoczesnej techniki (PEEK/BG). Politetrafluoroetylen (PTFE) jest polimerem należącym do grupy polimerów fluorowych. W postaci niemodyfikowanej, mimo wielu zalet, nie jest raczej stosowany w kojarzeniach ślizgowych. Jego największą wadą jest płynięcie, nawet przy niezbyt dużych obciążeniach, a także niewielka wytrzymałość mechaniczna i niska odporność na zużycie. Polimer modyfikowany jest zazwyczaj napełniaczami włóknistymi lub dyspersyjnymi w postaci grafitu (TG15). Polimer z takim wypełnieniem wykazuje niską wartość współczynnika tarcia ze stosunkowo niskim zużyciem (szczególnie przy dużych naciskach i małych prędkościach poślizgu). Polieteroeteroketon (PEEK) jest semikrystalicznym polimerem termoplastycznym o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych. Cechuje go znaczna wytrzymałość cieplna i stabilność termiczna. W postaci niemodyfikowanej jest wykorzystywany głównie w elementach części maszyn. Do skojarzeń ślizgowych używana jest modyfikowana postać tego polimeru. Szczególnie dobre właściwości tribologiczne wykazuje kompozyt na osnowie PEEK, zawierający fazę dyspersyjną w postaci grafitu lub PTFE. Na przykład kompozyt PEEK + 10% PTFE + 10% włókna węglowe + 10% grafitu (PEEK/BG). Ze względu jednak na wysoką cenę materiały na osnowie PEEK stosowane są w elementach ślizgowych pracujących w trudnych warunkach środowiskowych, od których oczekuje się jednocześnie bardzo dobrych właściwości mechanicznych (Wieleba, 2013). Do badań stanowiskowych,

eksploatacyjnych wybrano komercyjnie używane poliuretanowe uszczelki tłka (CPP Prema SA, Polska) (Prema, 2021), o wysokiej odporności na ścieranie, co warunkuje długotrwałą pracę w warunkach bezolejowych. Jako uszczelkę prowadzącą zastosowano pierścień z tworzywa T5W.

Oceny właściwości eksploatacyjnych anodowych warstw tlenkowych można dokonywać wielowymiarowo. Wskaźnikami ułatwiającymi wybór oczekiwanej warstwy mogą być m.in. ich struktura i morfologia powierzchni, grubość, mikrotwardość, właściwości tribologiczne, struktura geometryczna powierzchni, naprężenia własne czy adhezja do podłoża. Właściwości eksploatacyjne wytwarzanych w różnych warunkach technologicznych warstw tlenkowych otrzymywanych metodą elektrolityczną na aluminium lub jego stopach przedstawione zostały m.in. w pracach: Sharma et al., 1998; Skoneczny, 2001; Posmyk, 2002, 2019; Snogan et al., 2002; Aerts et al., 2007; Bensalah et al., 2009; Kwiatkowski, Tomassi, 2009; Kmita, Skoneczny, 2010a; Kmita, Bara, 2012; Szepetycka, 2013; Tomassi, Buczko, Żółciak, 2014; Gilbert et al., 2014; Tsyntsarou et al., 2014; Cheng, Chou, 2015; Bara, Kmita, Korzekwa, 2016; Li et al., 2016; Kwolek, 2017; Tomassi, Buczko, Olkowicz, 2018; Sieber et al., 2018a; Kozhukhova, Preez, Bessarabov, 2019; Remešová et al., 2020; Kędra et al., 2021.

W wymienionych wyżej pracach podnoszone jest stwierdzenie, że właściwości wytworzonych warstw tlenkowych otrzymywanych metodą elektrolityczną na aluminium lub jego stopach zależą od podłoża, rodzaju elektrolitu, gęstości prądu, temperatury elektrolitu, czasu trwania procesu, rodzaju stopu, rodzaju domieszki, często również od późniejszych skojarzeń tribologicznych. Wybór parametrów otrzymywania powłok tlenkowych, w szczególności temperatury i składu elektrolitu, podyktowany był wieloletnim doświadczeniem grupy badawczej, w której autorka zdobywała praktykę. W przypadku domieszkowania warstw tlenkowych problem stanowią rozmiary nanoporów warstwy tlenkowej, rozmiary dodawanej domieszki, dobór substancji smarującej oraz metody ich osadzania. Dlatego dla autorki niniejszej pracy powiększenie tego zbioru badań o nowe informacje oparte na badaniach własnych warstw  $Al_2O_3$  domieszkowanych  $WS_2$ , a także na poszukiwaniu skojarzeń tribologicznych do otrzymanych warstw wydaje się celowe i zasadne, i może stanowić dobry punkt odniesienia dla przyszłych prac badawczych tego typu.

## 6.2. Tezy i cele podjętych badań

Na podstawie oceny aktualnego stanu literatury z zakresu otrzymywania warstw tlenkowych aluminium i jego stopów, metod modyfikacji tych warstw oraz wybranych właściwości anodowych warstw tlenkowych dla skojarzeń tribologicznych sformułowano następujące tezy badawcze:

- Modyfikacje dwusiarczkiem wolframu powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymanych na stopie aluminium pozwalają na wprowadzenie w strukturę warstwy tlenkowej lubrykantu w postaci smaru stałego umożliwiającego poprawienie parametrów tarciovo-zużyciowych zaproponowanych skojarzeń tribologicznych.
- Znajomość zależności pomiędzy warunkami procesu technologicznego otrzymywania powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  a parametrami struktury geometrycznej powierzchni pozwala na wyjaśnienie zmian zachodzących na powierzchni powłok w wyniku tarcia oraz umożliwia przewidywanie właściwości tribologicznych modyfikowanych powłok tlenkowych na powierzchni elementów maszyn i urządzeń wykonanych ze stopów aluminium przy współpracy z wybranym partnerem tribologicznym.

Za cel rozpoznawczy pracy przyjęto analizę aktualnego stanu literatury z zakresu otrzymywania powłok tlenkowych aluminium i jego stopów, metod modyfikacji tych powłok oraz wybranych właściwości anodowych powłok tlenkowych dla skojarzeń tribologicznych.

Celem niniejszej pracy jest określenie zjawisk i przedstawienie wyników badań dotyczących **możliwości modyfikacji dwusiarczkiem wolframu powierzchni powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymanych na stopie aluminium oraz dostarczenie informacji na temat skojarzeń tych powłok z tworzywami sztucznymi, które mogą posłużyć do tworzenia kinematycznych węzłów tarcia o zadanych cechach eksploatacyjnych.** Aby osiągnąć ten cel, przeprowadzono następujące badania:

- badania strukturalne pozwalające na ocenę możliwości wprowadzenia smaru stałego  $\text{WS}_2$  w strukturę tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- pomiary grubości i mikrotwardości powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ , pozwalające na pogłębienie interpretacji wyników badań tribologicznych;
- badania tarciovo-zużyciowe skojarzeń: powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  – tworzywa sztuczne, oraz wyjaśnienie mechanizmu współpracy ślizgowej;

- analizę parametrów struktury geometrycznej dla powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  technologicznych i eksploatacyjnych w oparciu o komputerową analizę planów doświadczalnych dwu- i trójwartościowych w celu wyjaśnienia zmian zachodzących na powierzchni powłok w wyniku współpracy tribologicznej z wybraną przeciwpróbką;
- badania eksploatacyjne w rzeczywistym układzie pneumatycznym sterowanym elektromagnetycznie w celu wykazania korzystnego wpływu modyfikacji dwusiarczkiem wolframu powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej na cylindrze siłownika pneumatycznego ze stopu aluminium.

Osiągnięcie tak sformułowanych celów pracy wymagało przeprowadzenia badań strukturalnych, technologicznych, eksperymentalnych i eksploatacyjnych definiujących inżynierię powierzchni powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych dwusiarczkiem wolframu.



## 7. Otrzymywanie powłok $\text{Al}_2\text{O}_3$ z domieszką $\text{WS}_2$

### 7.1. Metodologia przygotowania podłoża ze stopu aluminium dla otrzymywania powłok tlenkowych

Materiałem badań były płytki wycięte z blachy walcowanej o grubości 4 mm ze stopów aluminium EN AW 5251 oraz rury ze stopu aluminium EN AW 6063. Płytki o wymiarach  $62,5 \times 16 \times 4$  mm wycinano na ploterze frezującym lub maszynach do cięcia strumieniem wody, tak by ich powierzchnie były równoległe. Niezachowanie równoległości może być powodem niepoprawnej współpracy elementów skojarzenia tribologicznego. W środkowej części dłuższego boku próbki wiercono otwór o średnicy  $\varnothing = 2,4$  mm i głębokości 10 mm, a następnie gwintowano gwintownikiem M3. Gwintownik M3 służył również do gwintowania pręta aluminiowego wykonanego z tego samego gatunku stopu aluminium co próbka. Proces gwintowania realizowany był przy użyciu płynów, które zmniejszają efekt adhezji narzędzia do materiału. Powierzchnie płytek wyfrezowane lub wycięte strumieniem wody szlifowano na polerze wodnym papierem ściernym o ziarnistości 400 w celu uzyskania równej powierzchni. Po wstępnym umyciu i odtłuszczeniu powierzchni płytek i pręta octanem etylu płytkę łączono z prętem poprzez skręcanie elementów gwintowanych do uzyskania lekkiego oporu. Aby zmniejszyć ilość ciepła wytwarzanego w okolicy anodowanej elektrody podczas procesu elektrochemicznego, wszystkie powierzchnie płytki, które nie biorą udziału w teście poślizgu, oraz pręt przy mocowaniu do płyty powlekano dwuskładnikowym klejem epoksydowym. Tak przygotowane próbki pozostawiono do wyschnięcia na minimum 48 godzin. Po tym czasie klej jest odporny na działanie kwasów wchodzących w skład elektrolitów. W kontakcie z atmosferą powierzchnia aluminium i jego stopów samoistnie pokrywa się pasywną warstwą tlenku aluminium. Ta cienka warstwa tlenku ( $0,001\text{--}0,1$   $\mu\text{m}$ ) izoluje metal od kontaktu z otoczeniem. Dlatego przed procesem anodowania warstwę tę należy usunąć przy użyciu różnych kwasów lub zasad. W prezentowanych badaniach trawienie prowadzono

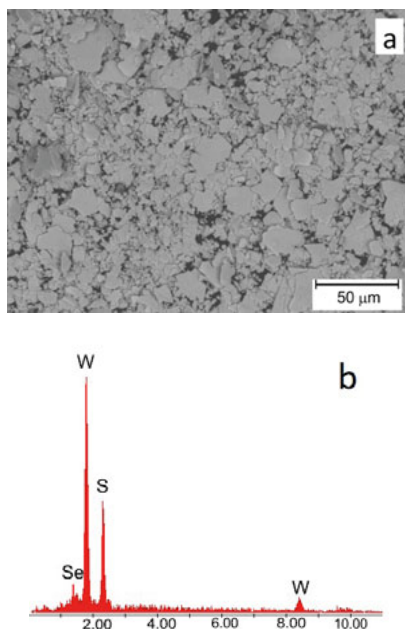
w 5% roztworze wodorotlenku potasu przez 40 minut, a następnie neutralizowano w 10% roztworze kwasu azotowego w celu odwrócenia reakcji trawienia. Zabiegi trawienia i neutralizacji zakończono płukaniem w wodzie destylowanej (Korzekwa, Bara, Karpisz, 2021).

## 7.2. Modyfikacja powłok tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3$ dwusiarczkiem wolframu 2H- $\text{WS}_2$

Do badań użyto proszku dwusiarczku wolframu 2H- $\text{WS}_2$  przygotowanego w formie warstwowej modyfikacji politypowej 2H (H – struktura heksagonalna). 2H oznacza, że atomy wolframu, kowalencyjnie powiązane w sześcioboczne pierścienie, przyjmują sekwencję ABAB przestrzennego usytuowania; następstwo powtarza się co drugą warstwę.

Warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką dwusiarczku wolframu 2H- $\text{WS}_2$  otrzymywane były poprzez dodanie do elektrolitu kwasów: siarkowego, ftalowego i szczawioowego (SFS) proszku 2H- $\text{WS}_2$  (Sigma-Aldrich, wielkość ziarna  $< 2 \mu\text{m}$ ) pokazanego na rys. 7.1.

Rys. 7.1. Obraz SEM (a) i analiza EDS (b) proszku 2H- $\text{WS}_2$



Źródło: Korzekwa et al., 2014 (wykorzystano za zgodą ASME; pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.).

Tabela 7.1. Warunki otrzymywania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  na stopie aluminium

| Oznaczenie próbek | Czas anodowania [min] | Zawartość $\text{WS}_2$ w 1 l elektrolitu [g] | Gęstość prądu J [A/dm <sup>2</sup> ] | Gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego $\sigma$ [Amin/dm <sup>2</sup> ] | Temperatura elektrolitu [K] | Elektrolit         | Artykuł  |
|-------------------|-----------------------|---|--------------------------------------|---|-----------------------------|--------------------|--|
| 1                 | 2                     | 3   | 4                                    | 5   | 6                           | 7                  | 8  |
| 1A                | 60                    | 0   | 3                                    | 180   | 303                         | SFS                |  |
| 1B                | 60                    | 10  | 3                                    | 180   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ | (Korzekwa, Skoneczny, 2009)  |
| 1C                | 60                    | 20  | 3                                    | 180   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 1D                | 60                    | 30  | 3                                    | 180   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2A                | 60                    | 30  | 2                                    | 120   | 293                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2B                | 60                    | 30  | 3                                    | 180   | 293                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2C/5O             | 60                    | 30  | 4                                    | 240   | 293                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2D                | 60                    | 30  | 2                                    | 120   | 298                         | SFS/ $\text{WS}_2$ | (Korzekwa, Skoneczny, 2010; Korzekwa, Skoneczny, Kaptacz, 2010; Korzekwa, Skoneczny, Wojnar, 2011) |
| 2E                | 60                    | 30  | 3                                    | 180   | 298                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2F                | 60                    | 30  | 4                                    | 240   | 298                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2G                | 60                    | 30  | 2                                    | 120   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2H                | 60                    | 30  | 3                                    | 180   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 2I                | 60                    | 30  | 4                                    | 240   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 3A                | 60                    | 0   | 4                                    | 240   | 298                         | SFS                |  |
| 3B                | 60                    | 0   | 4                                    | 240   | 303                         | SFS                |  |
| 3C                | 120                   | 30  | 2                                    | 240   | 298                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 3D                | 80                    | 30  | 3                                    | 240   | 298                         | SFS/ $\text{WS}_2$ | (Korzekwa, 2012)   |
| 3E                | 60                    | 30  | 4                                    | 240   | 298                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 3F                | 120                   | 30  | 2                                    | 240   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 3G                | 80                    | 30  | 3                                    | 240   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |
| 3H                | 60                    | 30  | 4                                    | 240   | 303                         | SFS/ $\text{WS}_2$ |  |

| 1  | 2   | 3  | 4 | 5   | 6   | 7                  | 8                           |
|----|-----|----|---|-----|-----|--------------------|-----------------------------|
| 4A | 60  | 10 | 4 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ | (Korzekwa, Skoneczny, 2012) |
| 4B | 60  | 20 | 4 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 4C | 60  | 30 | 4 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5A | 60  | 0  | 3 | 180 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5B | 60  | 10 | 3 | 180 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5C | 60  | 20 | 3 | 180 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5D | 60  | 30 | 3 | 180 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5E | 60  | 0  | 4 | 240 | 298 | SFS/ $\text{WS}_2$ | (Korzekwa et al, 2014)      |
| 5F | 120 | 30 | 2 | 240 | 298 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5G | 80  | 30 | 3 | 240 | 298 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5H | 60  | 30 | 4 | 240 | 298 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5I | 60  | 0  | 4 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5J | 120 | 30 | 2 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5K | 80  | 30 | 3 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5L | 60  | 30 | 4 | 240 | 303 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5M | 120 | 30 | 2 | 240 | 293 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |
| 5N | 80  | 30 | 3 | 240 | 293 | SFS/ $\text{WS}_2$ |                             |

Źródło: Opracowanie własne.

Warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  otrzymano w wyniku procesu anodowania stopu EN AW 5251 w warunkach opisanych w tabeli 7.1. Próbkę wytwarzano w elektrolicie trójskładnikowym stanowiącym roztwór kwasu siarkowego, ftalowego i szczawiowego (SFS) i w elektrolicie SFS zawierającym dodatek suchego smaru w postaci dwusiarczku wolframu ( $2\text{H-WS}_2$ ) w ilości 10, 20 i 30 g/l elektrolitu (SFS/ $\text{WS}_2$ ). Stosowano gęstość powierzchniową ładunku elektrycznego  $\sigma = 120, 180$  lub  $240 [\text{Amin}\cdot\text{dm}^{-2}]$ . Proces anodowania prowadzono prądem o natężeniu 2, 3 lub  $4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , w temperaturach 293, 298 lub 303 K. Do procesu anodowania użyto zasilacza DC GPR-25H30D GW Instek (IET labs, Inc, NY, US). Katodą procesu była płytka wykonana z ołowiu. W celu zapewnienia jednorodności zawiesiny i przeciwdziałania osadzaniu proszku  $2\text{H-WS}_2$  zastosowano mieszanie mechaniczne podczas procesu elektrolizy (Korzekwa, Skoneczny,

2019b). W tabeli zastosowano oznaczenie próbek w celu ułatwienia identyfikacji próbek opisywanych w dalszej części pracy.

### 7.3. Modyfikacja powłok tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanodwusiarczkiem wolframu IF- $\text{WS}_2$

Do badań użyto nanoproszku IF- $\text{WS}_2$ , przygotowanego w formie nieorganicznych fulerenopodobnych cząstek dwusiarczku wolframu  $\text{WS}_2$  (IF – ang. *inorganic fullerene-like*).

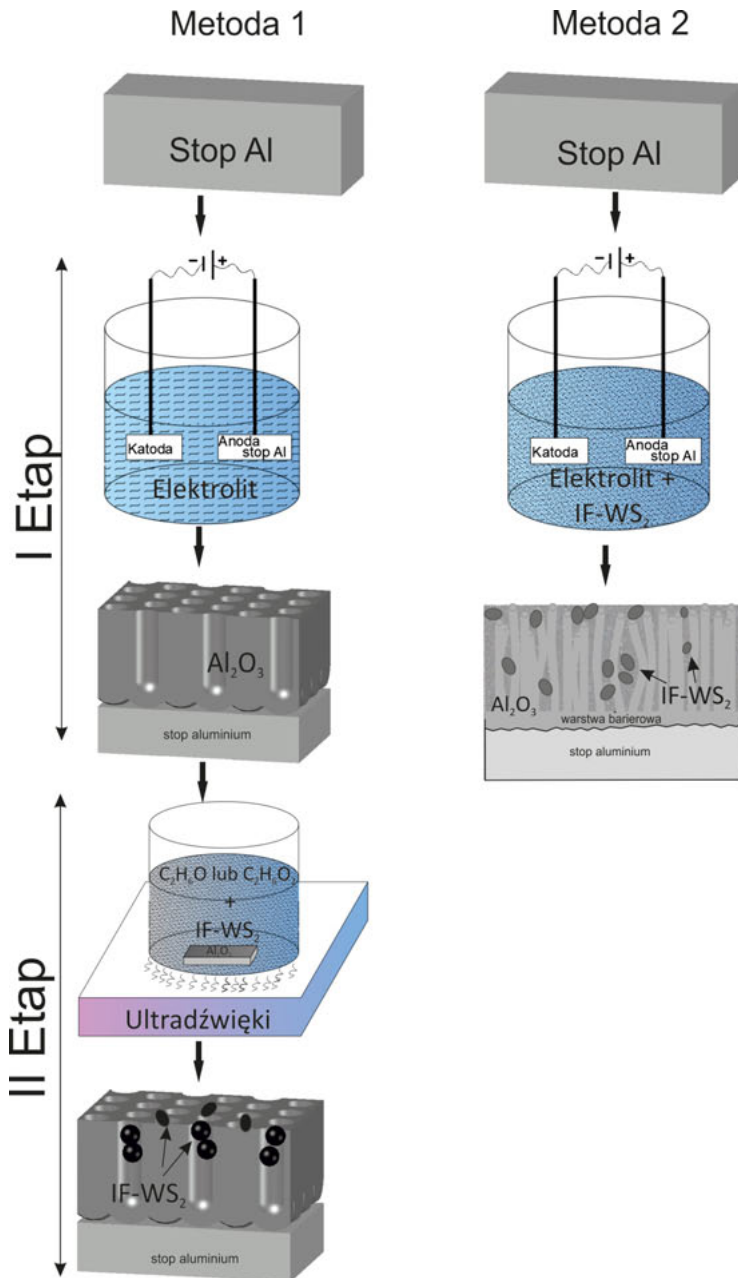
Do otrzymywania warstw tlenkowych z nanodwusiarczkiem wolframu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  wykorzystano nanoproszek laboratoryjny (2 g) otrzymany w ramach współpracy z Instytutem Naukowym Weizmana (Izrael), a otrzymany według procedury opisanej przez Feldmana (Feldman, 2000) oraz zakupiony komercyjny IF- $\text{WS}_2$  (NanoMaterials Ltd).

Warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  otrzymywano dwoma metodami.

Jedną z nich była metoda dwuetapowa (rys. 7.2), w której pierwszy etap polegał na uzyskaniu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podłożu stopu aluminium w procesie utleniania anodowego w trójskładnikowym roztworze składającym się z: kwasu siarkowego, ftalowego i szczawiowego (SFS). W drugim etapie procesu nanocząstki IF- $\text{WS}_2$  zostały wprowadzone do porowatej warstwy tlenku aluminium metodą powlekania zanurzeniowego. Dyspersję nanocząstek IF- $\text{WS}_2$  przeprowadzono w 35% obj. mieszaninie etanolu ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) w wodzie oraz 35% obj. mieszaninie glikolu etylenowego ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) w wodzie. W celu wprowadzenia nanocząstek IF- $\text{WS}_2$  w porowatą warstwę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proces osadzania przeprowadzono w kąpeli z wykorzystaniem ultradźwięków (Korzekwa et al., 2013; Pietraszek, Korzekwa, Goroshko, 2015; Korzekwa et al., 2016; Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko, 2018; Korzekwa, Skoneczny, 2018; ). Szczegóły dotyczące serii próbek przedstawiono w tabeli 7.2.

Druga metoda (rys. 7.2) polegała na otrzymaniu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  podczas elektROUTLENIANIA stopu aluminium, przeprowadzonego w trójskładnikowym roztworze kwasu siarkowego, adipinowego i szczawiowego (SAS) z domieszką komercyjnych nanocząstek IF- $\text{WS}_2$  (NanoMaterials Ltd) na litr elektrolitu. Proces twardego anodowania przeprowadzono przy gęstości prądu 3  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Zestawienie próbek przedstawiono w tabeli 7.3 (Korzekwa, Gądek-Moszczak, Bara, 2016; Korzekwa et al., 2019; Korzekwa, Fał, Gądek-Moszczak, 2021).

Rys. 7.2. Metody otrzymywania warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /IF- $\text{WS}_2$



Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 7.2. Warunki otrzymywania warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> na stopie aluminium metodą dwustopniową

| Oznaczenie próbek | Czas anodowania [min] | Gęstość prądu J [A/dm <sup>2</sup> ] | Gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego $\sigma$ [Amin/dm <sup>2</sup> ] | Temperatura elektrolitu [K] | Rodzaj IF-WS <sub>2</sub> | Mieszanina dyspersyjna                       | Artykuł   |
|-------------------|-----------------------|--------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|--|---|
| 1A_N              | 60                    | 3                                    | 180   | 303                         | lab. <sup>1</sup>         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | (Korzekwa et al., 2013; Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko, 2018)                                    |
| 1B_N              | 60                    | 3                                    | 180   | 303                         | lab.                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> |   |
| 2A_C              | 60                    | 3                                    | 180   | 303                         |                           |  | (Korzekwa, Gądek-Moszczak, Bara 2016; Korzekwa et al. 2016; Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko 2018) |
| 2B_N              | 60                    | 3                                    | 180   | 303                         | kom. <sup>2</sup>         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O              |   |
| 2C_N              | 60                    | 3                                    | 180   | 303                         | kom.                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> |   |

Źródło: Opracowanie własne.

Oznaczenia: lab.<sup>1</sup> – próbek laboratoryjny, kom.<sup>2</sup> – próbek komercyjny

Tabela 7.3. Warunki otrzymywania warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> na stopie aluminium w elektrolicie

| Oznaczenie próbek | Czas anodowania [min] | Zawartość IF-WS <sub>2</sub> w 1 l elektrolitu [g] | Gęstość prądu J [A/dm <sup>2</sup> ] | Gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego $\sigma$ [Amin/dm <sup>2</sup> ] | Temperatura elektrolitu [K] | Elektrolit             | Artykuł                               |
|-------------------|-----------------------|--|--------------------------------------|---|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| 1A_NE             | 30                    | 15   | 3                                    | 90  | 278                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> | (Korzekwa, Fał, Gądek-Moszczak, 2021) |
| 1B_NE             | 60                    | 15   | 3                                    | 180   | 278                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |
| 1C_NE             | 60                    | 15   | 3                                    | 180   | 303                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |
| 1D_NE             | 30                    | 15   | 3                                    | 90  | 278                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |
| 1E_NE             | 60                    | 15   | 3                                    | 180   | 278                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |
| 1F_NE             | 60                    | 15   | 3                                    | 180   | 303                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |
| 1G_NE             | 30                    | 15   | 3                                    | 90  | 303                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |
| 1H_NE             | 30                    | 15   | 3                                    | 90  | 303                         | SAS/IF-WS <sub>2</sub> |                                       |

|       |    |    |   |     |     |                       |                                       |
|-------|----|----|---|-----|-----|-----------------------|---------------------------------------|
| 2A_CE | 30 | 0  | 3 | 90  | 278 | SAS                   |                                       |
| 2B_NE | 60 | 15 | 3 | 180 | 278 | SAS/IF- $\text{WS}_2$ | (Korzekwa et al., 2019)               |
| 2C_NE | 30 | 15 | 3 | 90  | 303 | SAS/IF- $\text{WS}_2$ |                                       |
| 2D_CE | 60 | 0  | 3 | 180 | 303 | SAS                   |                                       |
| 3A_CE | 60 | 35 | 3 | 180 | 303 | SFS/IF- $\text{WS}_2$ | (Korzekwa, Gądek-Moszcak, Bara, 2016) |

Źródło: Opracowanie własne.

#### 7.4. Metoda zol-żel nakładania nanodwusiarczku wolframu IF- $\text{WS}_2$

Metodą zol-żel nakładania nanodwusiarczku wolframu IF- $\text{WS}_2$  realizowano sposób nakładania koloidalnego roztworu z nanoproszkiem IF- $\text{WS}_2$  na warstwę tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymaną wcześniej na stopie aluminium. Do przygotowania koloidalnego roztworu prekursora organicznego użyto 3-glicydoksypropylotrimetoksylsilanu  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$  (GLYMO, Sigma-Aldrich), wodnej krzemionki koloidalnej  $\text{SiO}_2$  (LUDOX 34% wag., Sigma-Aldrich), etanolu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oraz wody destylowanej  $\text{H}_2\text{O}$  w stosunku molowym: 0,15 : 0,5 : 0,5 : 2,5. Do całkowitej masy roztworu dodano 5% IF- $\text{WS}_2$  (NanoMaterials Ltd). Roztwór cieczy organicznej i nieorganicznej wymieszano i hydrolizowano przez 1 godzinę w temperaturze  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  przy użyciu mieszadła magnetycznego z prędkością 600 obr/min. Arkusz podłoża powlecano zanurzeniowo w zolu. W celu lepszej homogenizacji i dyspersji IF- $\text{WS}_2$  zastosowano obróbkę ultradźwiękami przez 30 min. Próbki poddano obróbce termicznej w  $150^\circ\text{C}$  w powietrzu (Korzekwa et al., 2018; Korzekwa, Skoneczny, 2019a). W dalszej pracy dla próbek otrzymanych metodą zol-żel przyjmuje się nazwę 1A\_kol.

Otrzymane opisanymi powyżej metodami powłoki tlenkowe z domieszką dwusiarczku wolframu poddawane były badaniom eksperymentalnym mającym na celu określenie morfologii, struktury oraz właściwości tarciovych i zużyciowych.



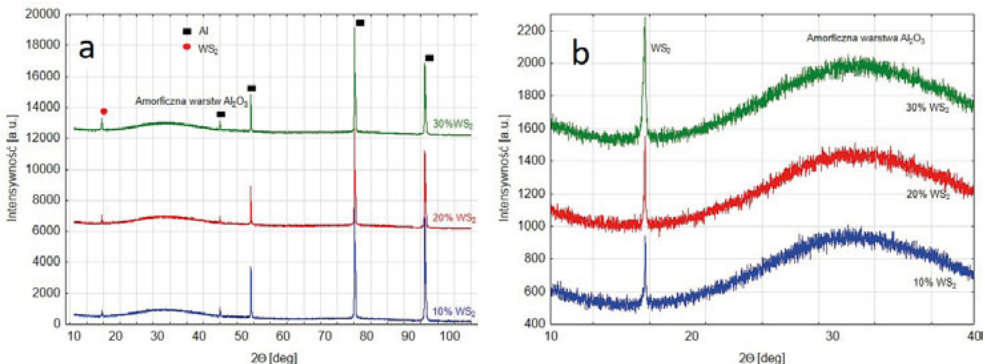
# 8. Metodyka i wyniki badań

## 8.1. Struktura krystaliczna i morfologia powłok tlenkowych

Obserwacje morfologii powłok prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL30 z przystawką EDS (Uniwersytet Jagielloński) lub JEOL JSM-7100 TTL LV (Uniwersytet Śląski). Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono zarówno na powierzchniach, jak i na przełomach warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ . Analizę strukturalną przeprowadzono na dyfraktometrze promieni rentgenowskich X'Pert Philips PW 3040/60 pracującym przy 30 mA i 40 kV, który był wyposażony w pionowy goniometr i kołyskę Eulera. Analizę dyfraktogramów wykonano przy użyciu programu komputerowego X'Pert HighScore Plus z wykorzystaniem bazy wzorców PDF-4. Oceny wielkości nanoporów oraz średnic nanowłókien dokonano systemem komputerowej analizy obrazu Aphelion (Wojnar, Kurzydłowski, Szala, 2002).

Na rys. 8.1 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie warstw kompozytowych dla próbek 4A, 4B i 4C. Głębokość wnikania promieni rentgenowskich wynosiła od 0,5 do 2 mm.

Rys. 8.1. Dyfraktogramy rentgenowskie warstw kompozytowych dla próbek 4A, 4B i 4C w całym zakresie kątowym (a), w zakresie  $10^\circ$ – $40^\circ$   $2\theta$  (b)



Źródło: Korzekwa, Skoneczny, 2012, CC BY.

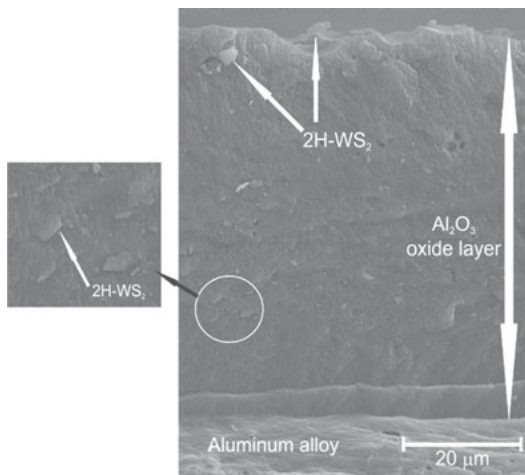
Grubość analizowanych warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  mieściła się w zakresie 47–50  $\mu\text{m}$ . Ponieważ głębokość wnikania promieni rentgenowskich jest większa niż grubość warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ , otrzymano na dyfraktoqramach mocne refleksy pochodzące od podłoża aluminium, zgodne z wzorcem o numerze 04-012-3402 PDF-4 oraz tzw. amorficzne halo (szeroki wzrost) pochodzący od amorficznej struktury tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W tabeli 8.1 zestawiono wartości intensywności dla trzech najwyższych refleksów pochodzących od podłoża aluminium oraz wartość najsilniejszego refleksu pochodzącego od dwusiarczku wolframu (PDF-4, nr 04-004-1904). Stwierdzono, że dwusiarczek wolframu posiada strukturę heksagonalną 2H. Pozostałe refleksy należące do dwusiarczku wolframu miały bardzo niską intensywność. Mogło to zostać spowodowane sterowaniem ziaren, czyli ułożeniem płaszczyzn krystalograficznych 3,087 Å (004), 2,060 Å (006), 1,544 Å (008), 1,235 Å (001) równoległe do siebie. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem zawartości dwusiarczku wolframu w kąpeli podczas anodowania rośnie intensywność refleksów, czyli wzrasta udział ilościowy proszku 2H- $\text{WS}_2$  w warstwie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korzekwa, Skoneczny, 2012).

Tabela 8.1. Wartości zliczeń dla najwyższych odbić podłoża aluminiowego i dwusiarczku wolframu

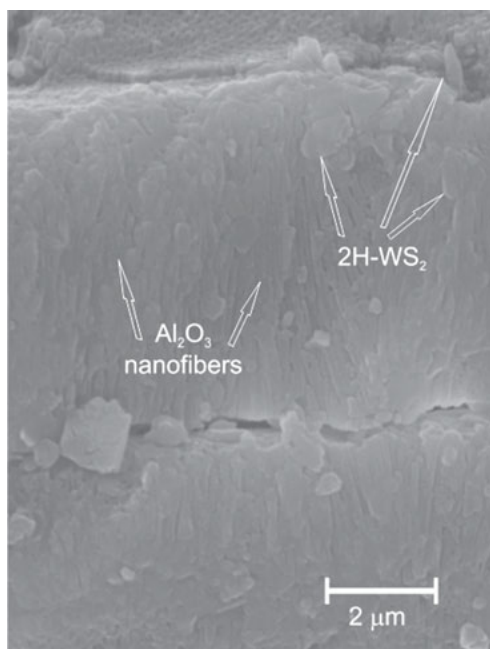
| odległość $d$ [Å]     | Próbka 4A | Próbka 4B | Próbka 4C |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
|                       | zliczenia | zliczenia | zliczenia |
| Al – 2,030            | 3138      | 2303      | 2156      |
| Al – 1,435            | 7369      | 6025      | 6565      |
| Al – 1,224            | 6633      | 4839      | 4121      |
| $\text{WS}_2$ – 6,166 | 299       | 522       | 717       |

Źródło: Korzekwa, Skoneczny, 2012, CC BY.

Na rys. 8.2 przedstawiono obraz SEM przełomu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  próbki 5D, natomiast na rys. 8.3 obraz SEM przełomu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  próbki 5B.

Rys. 8.2. Obraz SEM przełomu  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  próbki 5D

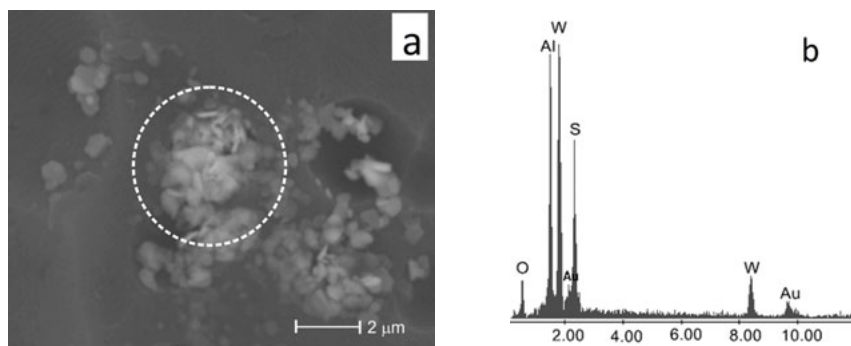
Źródło: Korzekwa et al., 2014 (wykorzystano za zgodą ASME, pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.).

Rys. 8.3. Obraz SEM przełomu  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  próbki 5B

Źródło: Korzekwa et al., 2014 (wykorzystano za zgodą ASME, pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.).

Na rys. 8.4.a pokazano obraz SEM zgrupowanych mikrocząstek 2H-WS<sub>2</sub> we wgłębieniach warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, natomiast na rys. 8.4.b przedstawiono analizę SEM/EDS wskazanego obszaru. Analiza ta wyraźnie wskazuje, że obserwowane cząstki są cząstkami 2H-WS<sub>2</sub>. Rys. 8.5 przedstawia obraz SEM wystającej cząstki 2H-WS<sub>2</sub> częściowo zakotwiczonej we włóknach tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korzekwa et al., 2014).

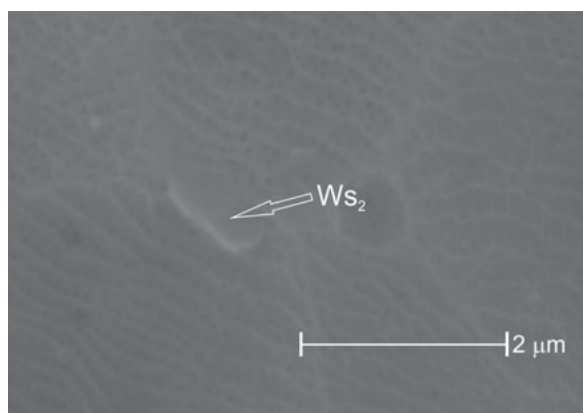
Rys. 8.4. Obraz SEM mikrocząstek 2H-WS<sub>2</sub> na powierzchni warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), EDS ze wskazanego obszaru (b)



Źródło: Korzekwa et al., 2014 (wykorzystano za zgodą ASME, pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.).

Warstwa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posiada zarówno w swojej mikrostrukturze, jak i na powierzchni zabudowane cząstki 2H-WS<sub>2</sub>.

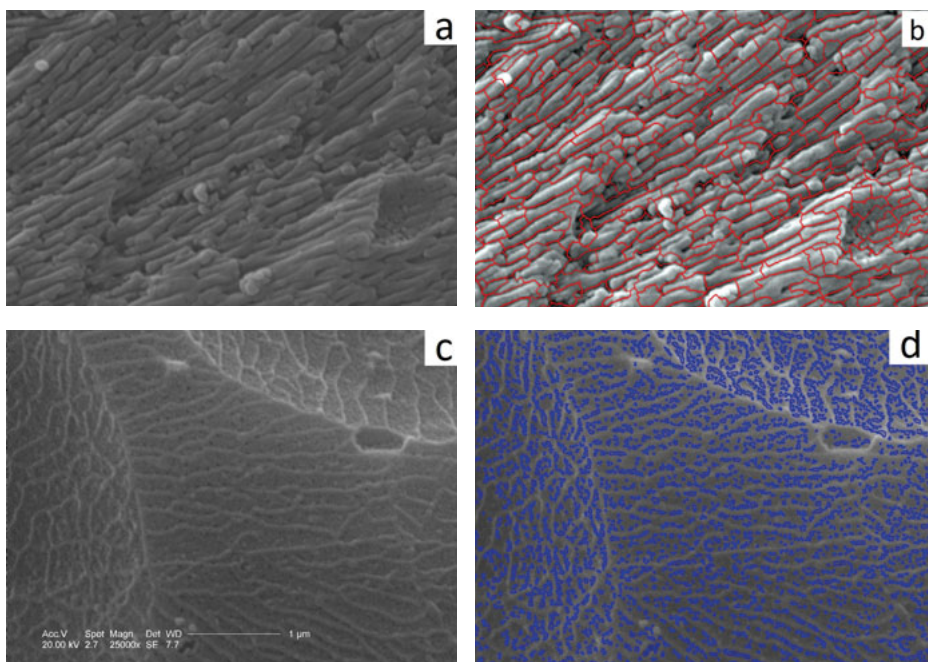
Rys. 8.5. Obraz SEM cząstki 2H-WS<sub>2</sub> wystającej z warstwy powierzchniowej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Źródło: Korzekwa et al., 2014 (wykorzystano za zgodą ASME, pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.).

Rys. 8.6 obrazuje nanowłókna tlenku aluminium wzrastające kolumnowo oraz luźno zdyspergowane cząstki proszku  $WS_2$ . W trakcie badań na wybranych próbkach przeprowadzono również analizę komputerową pozwalającą na wyznaczenie grubości nanowłókien oraz rozmiaru nanoporów występujących na powierzchni tlenku  $Al_2O_3$ . Przykładowe obrazy przełomu warstwy  $Al_2O_3/WS_2$  (próbka 2I) – rys. 8.6.a oraz powierzchni warstwy tlenku  $Al_2O_3/2H-WS_2$  (próbka 2B) – rys. 8.6.d posłużyły do wykonania komputerowej analizy obrazu oraz wykrycia nanowłókien tlenku  $Al_2O_3$  (rys. 8.6.b) oraz nanoporów warstwy (rys. 8.6.d) (Korzekwa, Skoneczny, Wojnar, 2011).

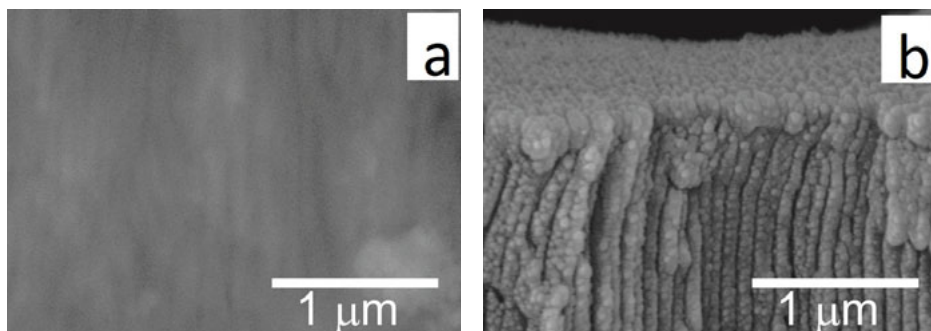
Rys. 8.6. Obraz wyjściowy przełomu warstwy  $Al_2O_3/2H-WS_2$  (próbka 2I) (a), detekcja granic nanowłókien  $Al_2O_3$ (b), obraz wyjściowy powierzchni warstwy  $Al_2O_3/2H-WS_2$  (próbka 2B) (c), detekcja granic nanoporów  $Al_2O_3$  (d)



Źródło: Korzekwa, Skoneczny, Wojnar, 2011, CC BY-SA.

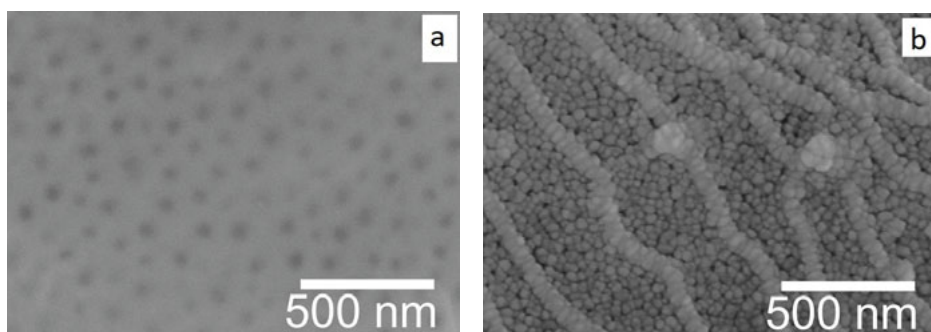
Do analizy warstw tlenkowych z domieszką  $WS_2$  zastosowano obserwacje ich przełomów napyłanych węglem (rys. 8.7.a) oraz złotem (rys. 8.7.b) i powierzchni napyłanych węglem (rys. 8.8.a) oraz złotem (rys. 8.8.b). Stwierdzono, że napylenie złotem ułatwia identyfikację nanowłókien, ale staje się jednocześnie czynnikiem wprowadzającym zmiany w rzeczywistych wielkościach nanoporów i nanowłókien. Napylenie węglem umożliwia identyfikację domieszkowanego dwusiarczku wolframu, co nie udawało się w przypadku napylenia złotem. Na rys. 8.9.a pokazano wbudowany w mikrostrukturę  $Al_2O_3$  nanoproszek IF- $WS_2$  wraz z analizą SEM/EDS (Korzekwa, Gądek-Moszczak, Bara, 2016).

Rys. 8.7. Obrazy SEM przełomu próbki 3A\_CE napyłanej węglem (a), napyłanej złotem (b)



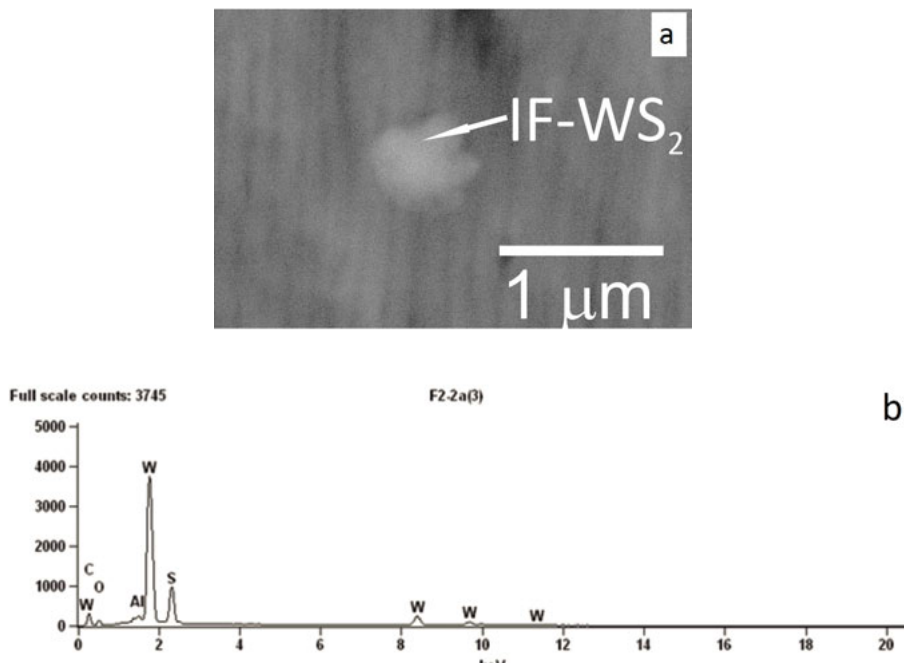
Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.8. Obrazy SEM powierzchni próbki 3A\_CE napyłanej węglem (a), napyłanej złotem (b)



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.9. Obraz SEM/ YAGBSE przełomu próbki 3A\_CE z widocznymi nanoziarnami IF-WS<sub>2</sub> (a), analiza EDS/SEM tego regionu (b)



Źródło: Opracowanie własne.

Stwierdzono, że w przypadku otrzymywania warstw w elektrolicie z domieszką 2H-WS<sub>2</sub> lub IF-WS<sub>2</sub> mechanizm tworzenia warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na powierzchni anody odbywa się zgodnie ze znanymi reakcjami elektrochemicznymi:

tworzenie się jonów Al<sup>3+</sup> (reakcja startu):

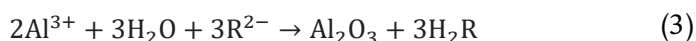
reakcja elektrodowa:



reakcja chemiczna:



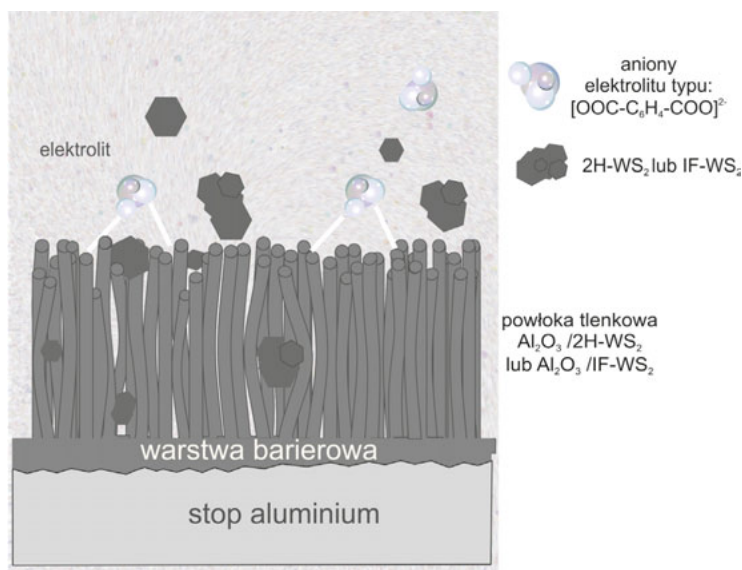
tworzenie się powłoki:



Anionami R<sup>2-</sup> mogą być: [OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COO]<sup>2-</sup> lub (COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Skoneczny, 2001).

Stwierdzono, że z tworzeniem się powłoki stałe cząstki 2H-WS<sub>2</sub> lub IF-WS<sub>2</sub> przenoszą się z elektrolitu na powierzchnię anody w wyniku migracji cząstek w polu elektrycznym, dyfuzji, a także mieszania kąpieli, a następnie luźno adsorbują na tej powierzchni i zostają otoczone anionami elektrolitu. Poszczególne etapy tworzenia warstwy przenikają się wzajemnie, tworząc warstwę tlenkową ze zdyspergowanymi w niej cząstkami proszku 2H-WS<sub>2</sub> lub IF-WS<sub>2</sub>, „rozpychającego” włókna aluminium i mogącego wpływać na rozmieszczenie włókien oraz na ich rozmiar. Model mechanizmu tworzenia warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ze zdyspergowanymi cząstkami 2H-WS<sub>2</sub> lub IF-WS<sub>2</sub> zaproponowano na rys. 8.10 (Korzekwa, Skoneczny, Wojnar, 2011; Korzekwa, Skoneczny, 2012).

Rys. 8.10. Model mechanizmu tworzenia warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2H-WS<sub>2</sub> lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub>

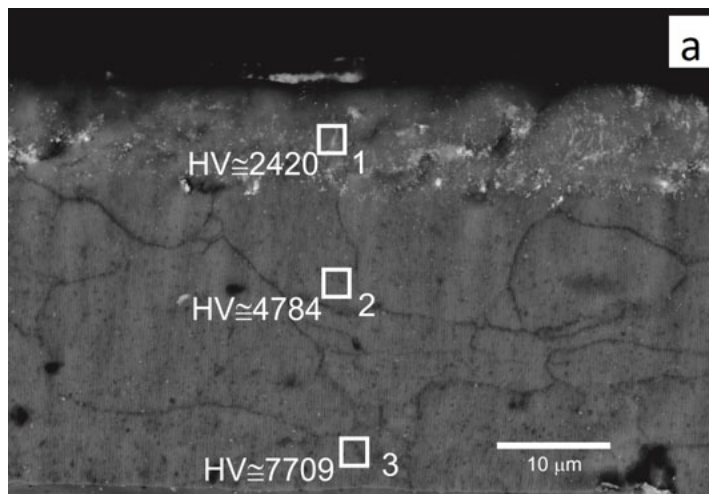


Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Korzekwa, Skoneczny, Wojnar, 2011, CC BY-SA.

W przypadku warstw tlenkowych otrzymywanych dwuetapowo mechanizm tworzenia warstwy z domieszką IF-WS<sub>2</sub> zależał od jakości zastosowanego proszku. W przypadku proszku otrzymywanego laboratoryjnie uzyskano warstwę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z nanoprozkiem IF-WS<sub>2</sub> umieszczonym przede wszystkim w górnej części warstwy tlenku, co pokazane zostało na przełomie próbek 1A\_N (rys. 8.11.a wraz z analizą ilościową rys. 8.11.b) oraz na powierzchni (rys. 8.12).



Rys. 8.11. Obraz SEM/YAG-BSE przełomu i mikrotwardość wyznaczona dla próbki 1A\_N (a), analiza jakościowa przełomu we wskazanych miejscach (b)

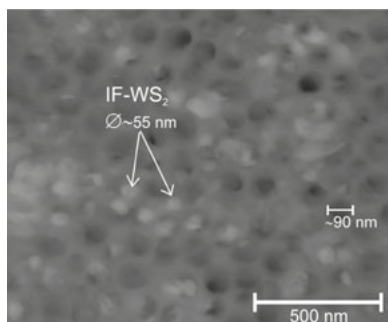


b

| <i>Points</i> | <i>Element Line</i> | <i>Atom %</i> | <i>Atom % Error</i> | <i>Formula</i> | <i>Compnd %</i> |
|---------------|---------------------|---------------|---------------------|----------------|-----------------|
| <b>1</b>      | <b>OK</b>           | 54.96         | ±0.75               | O              | 40.87           |
|               | <b>AlK</b>          | 41.96         | ±0.21               | Al             | 52.61           |
|               | <b>SK</b>           | 2.81          | ±0.08               | S              | 4.18            |
|               | <b>WL</b>           | 0.27          | ±0.05               | W              | 2.34            |
|               | <b>Total</b>        | 100.00        |                     |                | 100.00          |
| <b>2</b>      | <b>OK</b>           | 50.83         | ±0.71               | O              | 37.91           |
|               | <b>AlK</b>          | 48.13         | ±0.23               | Al             | 60.53           |
|               | <b>SK</b>           | 1.05          | ±0.07               | S              | 1.56            |
|               | <b>WL</b>           | 0.00          | ±0.00               | W              | 0.00            |
|               | <b>Total</b>        | 100.00        |                     |                | 100.00          |
| <b>3</b>      | <b>OK</b>           | 50.26         | ±0.70               | O              | 37.25           |
|               | <b>AlK</b>          | 48.31         | ±0.23               | Al             | 60.38           |
|               | <b>SK</b>           | 1.40          | ±0.07               | S              | 2.08            |
|               | <b>WL</b>           | 0.03          | ±0.05               | W              | 0.29            |
|               | <b>Total</b>        | 100.00        |                     |                | 100.00          |

Źródło: Korzekwa et al., 2013, dzięki uprzejmości John Wiley and Sons.

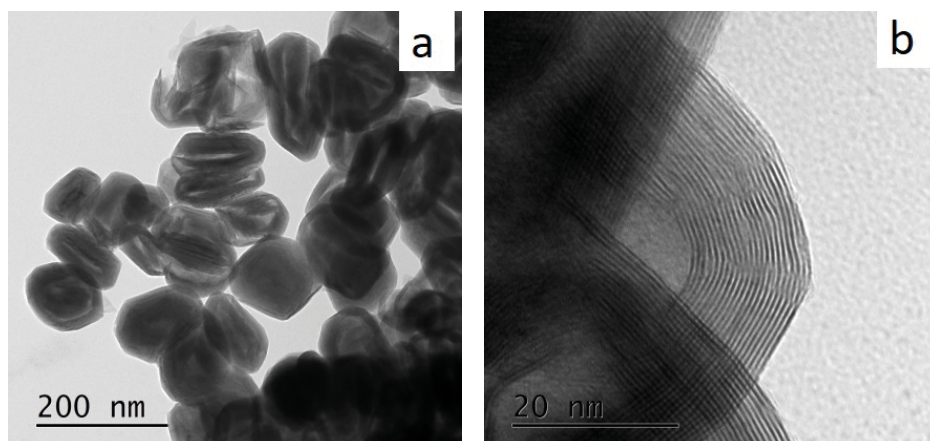
Rys. 8.12. Obraz SEM/YAG-BSE powierzchni próbki 1A\_N

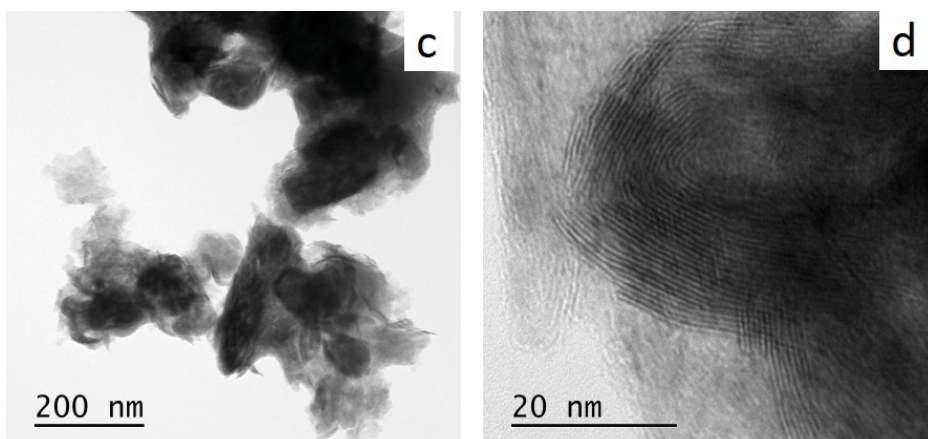


Źródło: Korzekwa et al., 2013, dzięki uprzejmości John Wiley and Sons.

W przypadku warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  otrzymywanych dwuetapowo badania na mikroskopie skaningowym nie ujawniały nanoproszku w przełomach próbek, a jedynie na ich powierzchni. Przeprowadzone badania i analiza obrazów TEM (rys. 8.13) dowiodły, że nanoproszki IF- $\text{WS}_2$  laboratoryjne (rys. 8.13.a i 8.13.b) i komercyjne (rys. 8.13.c i 8.13.d) mają tę samą strukturę krystaliczną i skład chemiczny. Dostępne w handlu proszki komercyjne są jednak na ogół większe, bardziej wydłużone i mają bardziej nieregularny kształt z postrzępioną linią graniczną. Mogą też mieć różną zdolność do tworzenia mocniej związanych aglomeratów, a możliwość wprowadzania nanocząsteczek do nanoporów warstwy tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest przez to trudniejsza (Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko, 2018).

Rys. 8.13. Obraz TEM próbki 1A\_N (a), próbki 1A\_N w wysokiej rozdzielczości (b), próbki 2B\_N (c), próbki 2B\_N w wysokiej rozdzielczości (d)

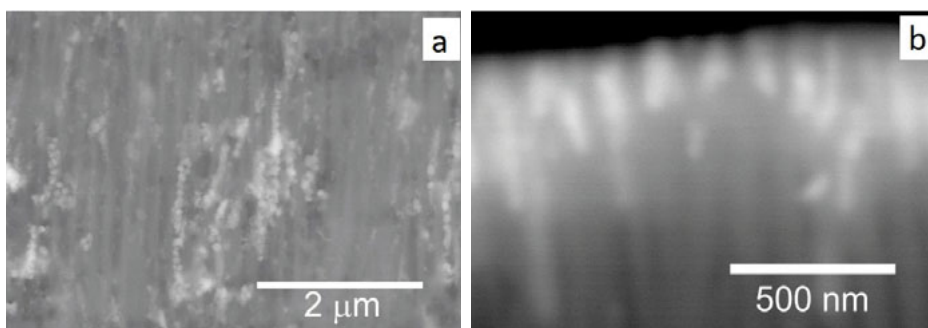




Źródło: Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko, 2018, dzięki uprzejmości SNCSC.

Wprowadzenie cząstek nanoproszku IF-WS<sub>2</sub> otrzymanego w warunkach laboratoryjnych w mikrostrukturę tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodą dwustopniową było możliwe (rys. 8.14.a) już na etapie procesu wytwarzania warstw. Nanoproszek IF-WS<sub>2</sub> komercyjny znajdujący się na powierzchni tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> został wprowadzony w nanopory tlenku aluminium dopiero pod wpływem siły tarcia podczas współpracy tribologicznej (rys. 8.14.b).

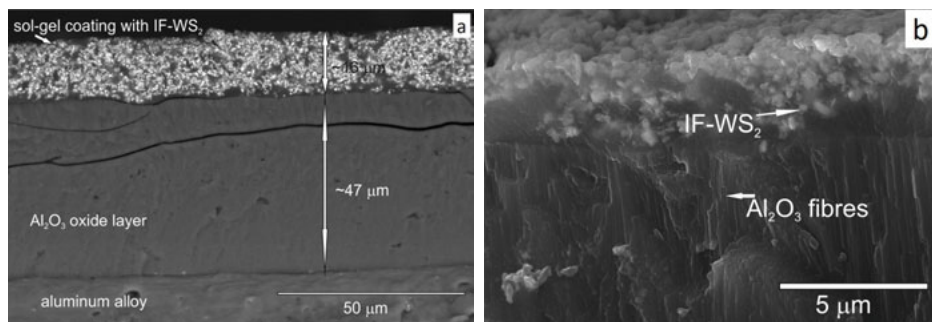
Rys. 8.14. Obraz SEM przełomu próbki 1A\_N (a), próbki 2B\_N (b)



Źródło: Korzekwa, Gądek-Moszczak, Zubko, 2018, dzięki uprzejmości SNCSC.

Na rys. 8.15 pokazano obrazy z mikroskopu skaningowego warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> otrzymanej metodą nakładania koloidalnego roztworu z nanoproszkiem komercyjnym IF-WS<sub>2</sub> na warstwę tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rys. 8.15. Obrazy SEM przełomu próbki 1A\_kol x1000 (a), x5000 (b)



Źródło: Korzekwa et al., 2018, CC BY.

Analiza fazowa oraz obserwacje mikroskopowe potwierdziły możliwość otrzymania warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką  $2\text{H-WS}_2$  lub  $\text{IF-WS}_2$  w elektrolizie. Podczas elektrolizy stałe cząstki  $2\text{H-WS}_2$  lub  $\text{IF-WS}_2$  przenoszą się z elektrolitu, luźno adsorbując się na powierzchnię włókien i tworząc warstwę tlenkową ze zdyspergowanymi cząstkami mikro- lub nanoproszku  $2\text{H-WS}_2$  lub  $\text{IF-WS}_2$ .

Metoda dwustopniowa pozwoliła na wprowadzenie  $\text{IF-WS}_2$  w mikro- lub nanopory wytworzonej uprzednio warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Przy czym charakter wprowadzenia nanoproszku był mocno uzależniony od jego jakości oraz od cieczy, która została wykorzystana do wprowadzenia cząstek w strukturę tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

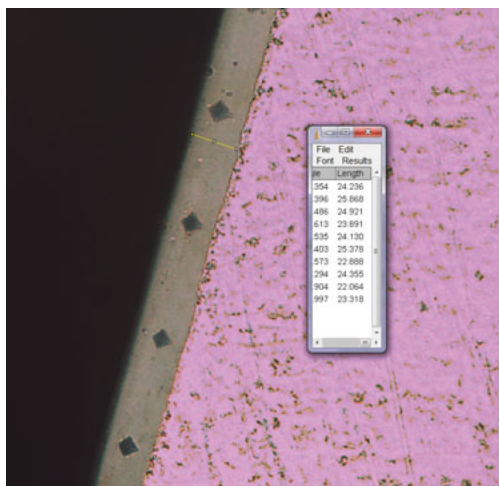
Metoda nakładania koloidalnego roztworu z nanoproszkiem komercyjnym  $\text{IF-WS}_2$  pokazała, iż możliwe jest naniesienie dodatkowej warstwy z nanolubrykantem na powierzchnię tlenku aluminium. Adhezja takiej subwarstwy do warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest jednak na tyle mała (Korzekwa et al., 2018), że warstwa ta nie będzie analizowana w dalszej części przedstawionych badań. Warto jednak dodać, że wskazanie możliwości otrzymania warstw tlenkowych tą metodą w niniejszym opracowaniu może stanowić inspirację do dalszych badań w tym zakresie.

## 8.2. Grubość powłok tlenkowych

Grubość warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  mierzono za pomocą miernika grubości Dualscope firmy Fischer, wykonując 10 pomiarów wzdłuż długości próbki. Miernik Dualscope działa w oparciu o metodę prądowo-wirową, z maksymalnym błędem

wynoszącym 1  $\mu\text{m}$ . Grubość powłok sprawdzano również na obrazach poprzecznych przekrojów (rys. 8.16) lub przełamów powłok tlenkowych (rys. 8.15.a).

Rys. 8.16. Przykładowy obraz z mikroskopu Neophot 21 wraz z przeprowadzonymi pomiarami grubości warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  (próbka 2C\_NE) w programie ImageJ



Źródło: Opracowanie własne.

Grubości warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymanych w elektrolicie z domieszką 2H- $\text{WS}_2$  przedstawiono na rysunku 8.17.a. Na rysunku 8.17.b przedstawiano wykres średnich krańcowych i 95% przedziału ufności dla grubości warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$ . Stałą wartością podczas procesu anodowania był czas wynoszący 60 minut.

W celu określenia wpływu warunków technologicznych na grubość warstwy tlenkowej przeprowadzono w programie Statistica analizę doświadczenia z trójwartościowymi wielkościami wejściowymi umożliwiającą ocenę efektów wpływu zmiennych wejściowych (temperatury i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego) na zmienne zależne – grubość warstwy. W ramach analizy doświadczenia dopasowano funkcję powierzchni odpowiedzi dla grubości warstw o wzorze (4), pokazaną na rysunku 8.18.a.

$$z = 0,0021x^2 + 0,0841y^2 - 0,518x - 49,3862y + 7315,3761 \quad (4)$$

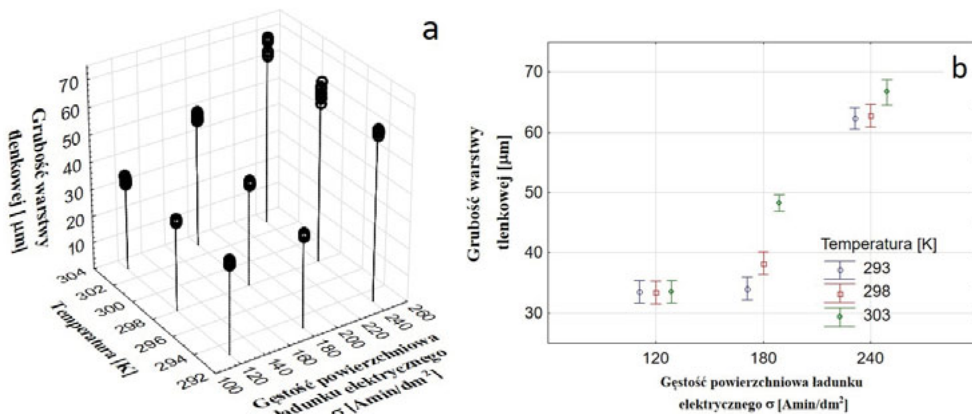
gdzie:

$z$  – grubość warstwy tlenkowej,

$x$  – gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego,

$y$  – temperatura elektrolitu.

Rys. 8.17. Wykres grubości warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  w zależności od temperatury elektrolitu i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego (a), wykres średnich krańcowych i 95% przedziału ufności dla grubości warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  (b)



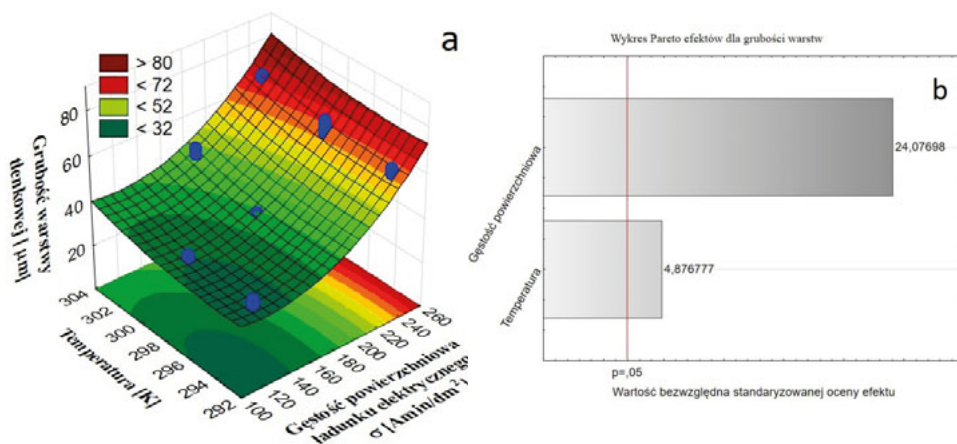
Źródło: Opracowanie własne.

Do analizy wpływu warunków wytwarzania warstw na ich grubość posłużono się wykresem Pareto efektów głównych, pokazującym zliczenia częstotliwości dla poziomów zmiennej nominalnej (rys. 8.18.b). Jeśli na wykresie Pareto słupki są przecięte linią odniesienia, ze statystycznego punktu widzenia oznacza to, że zmiany wielkości wyjściowej są istotne statystycznie na poziomie  $\alpha = 0,05$ , czyli są obarczone ryzykiem rzędu 5%, że wykazane efekty w rzeczywistości nie występują. Z dwóch analizowanych parametrów procesu wytwarzania warstw: temperatury i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego większy wpływ na grubość warstwy otrzymanych w tym samym czasie 60 minut ma gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego.

W przypadku porównania zależności grubości warstw od zawartości  $2\text{H-WS}_2$  w elektrolicie (rys. 8.19) otrzymanych w tych samych warunkach temperaturowo-prądowych nie stwierdzono znaczących różnic w grubości otrzymanych warstw.

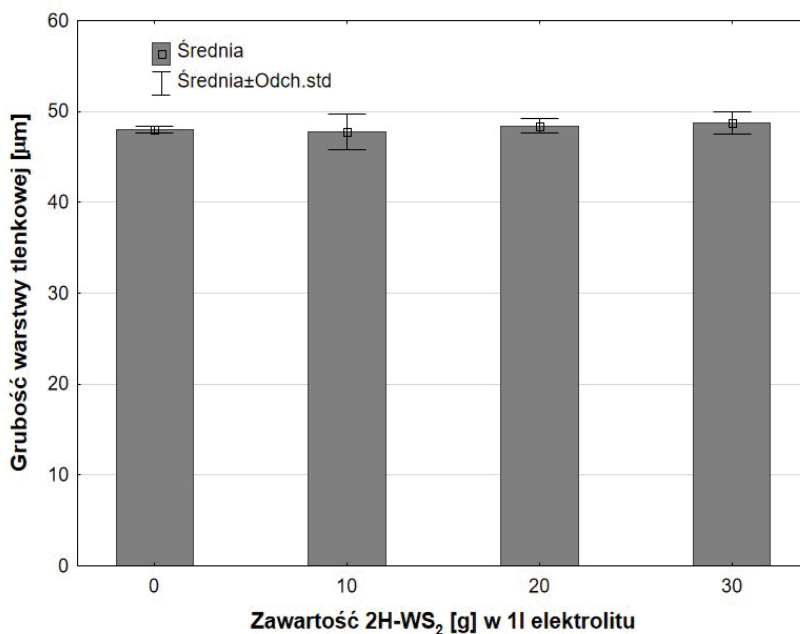
Przeanalizowano również wyniki pomiarów grubości warstw otrzymanych przy stałej wartości gęstości ładunku elektrycznego wynoszącej  $240 \text{ Amin/dm}^2$  oraz zmiennym czasie i temperaturze (rys. 8.20.a). Na rysunku 8.20.b pokazano wykresy średnich krańcowych oraz 95-procentowy przedział ufności dla otrzymanych warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$ .

Rys. 8.18. Dopasowanie funkcji powierzchni odpowiedzi dla grubości warstw w zależności od temperatury i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego (a), wykres Pareto efektów głównych dla grubości warstw (b)



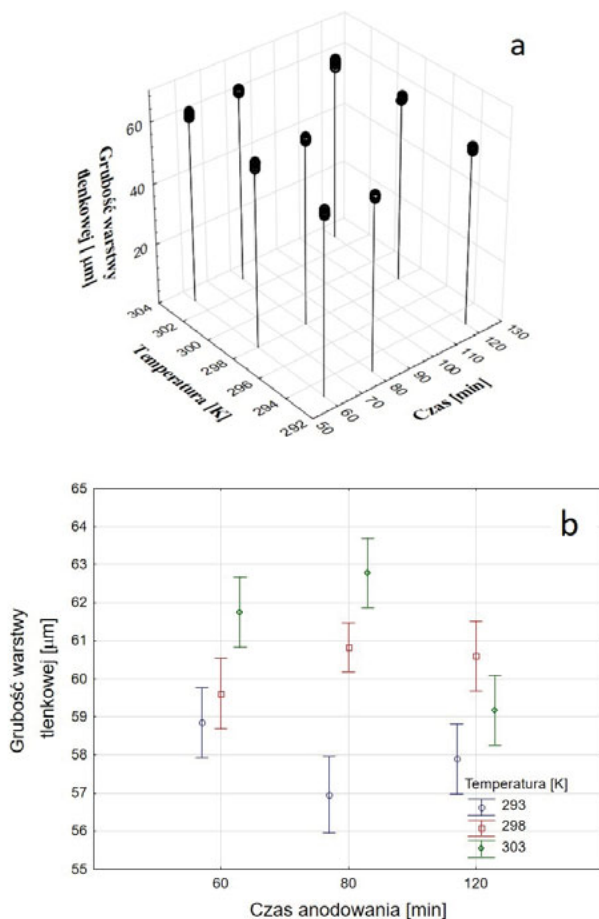
Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.19. Zależność grubości warstw od zawartości 2H-WS<sub>2</sub> w elektrolicie



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.20. Wykres grubości warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  w zależności od temperatury elektrolitu i czasu anodowania (a), wykres średnich krańcowych i 95-procentowego przedziału ufności dla grubości warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  (b)



Źródło: Opracowanie własne.

W ramach analizy doświadczenia dopasowano funkcję powierzchni odpowiedzi dla grubości warstw o wzorze (5), pokazaną na rys. 8.21.a.

$$z = -0,0006x^2 - 0,0297y^2 + 0,0945x + 18,0063y - 2674,3020 \quad (5)$$

gdzie:

$z$  – grubość warstwy tlenkowej,

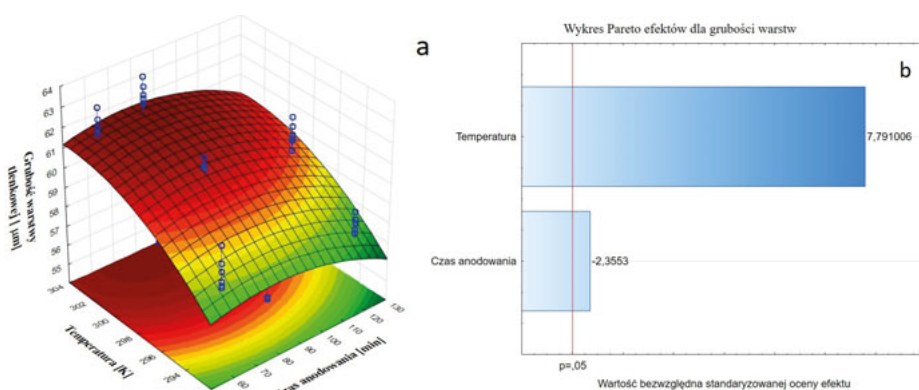
$x$  – czas anodowania,

$y$  – temperatura elektrolitu.



Na podstawie wykresu Pareto efektów głównych (rys. 8.21.b) wykazano, że temperatura elektrolitu ma większy wpływ na grubość warstw wytwarzanych przy stałej gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $240 \text{ Amin/dm}^2$  niż czas anodowania. Gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego związana jest z gęstością prądu. Dla zachowania stałej gęstości ładunku, gdy skraca się czas procesu, należy podnieść gęstość prądu i odwrotnie.

Rys. 8.21. Dopasowanie funkcji powierzchni odpowiedzi dla grubości warstw w zależności od temperatury i czasu anodowania (a), wykres Pareto efektów głównych dla grubości warstw (b)



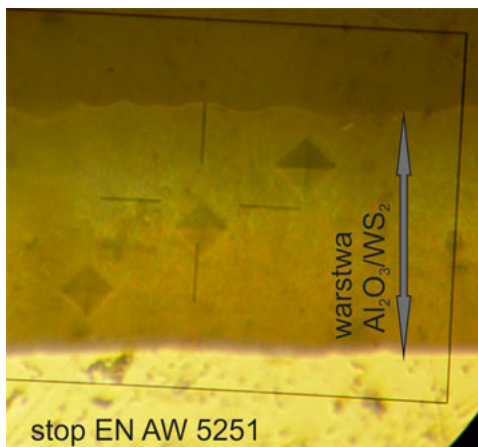
Źródło: Opracowanie własne.

Oprócz parametrów procesu wykazanych powyżej, tj. temperatury oraz gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego, należy wspomnieć, iż na grubość otrzymywanych warstw mogły mieć wpływ również intensywność mieszania elektrolitu, rodzaj proszku  $\text{WS}_2$  (2H lub IF) i obecność cząstek innych faz w stopie aluminium oddziałujących na lokalny rozkład prądu, a w konsekwencji i na morfologię tlenku.

### 8.3. Mikrotwardość powłok

Pomiary przeprowadzono na zglądach przekrojów poprzecznych warstw za pomocą mikrotwardościomierza z przystawką Hanemanna, stosując obciążenie 0,3 N. Mikrotwardość określono na podstawie zdjęć mikrosekcji wykonanych mikroskopem Neophot 21 (rys. 8.22). Pomiary i obliczenia mikrotwardości HV wykonano w oparciu o normę EN ISO 6507-1.

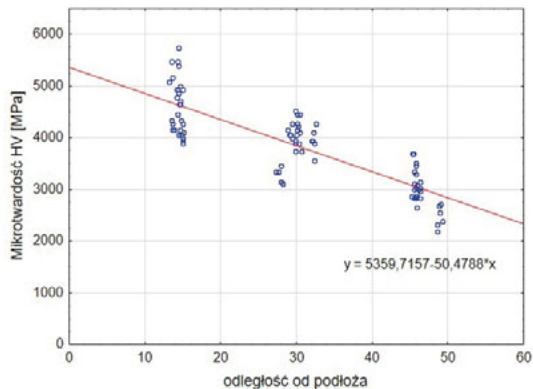
Rys. 8.22. Przykładowy obraz z mikroskopu Neophot 21 wykorzystywany do obliczeń mikrotwardości warstw (próbka 2H)



Źródło: Opracowanie własne.

Na rys. 8.23 przedstawiono przykładowy wykres zależności mikrotwardości warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  w zależności od odległości od podłoża stopu Al.

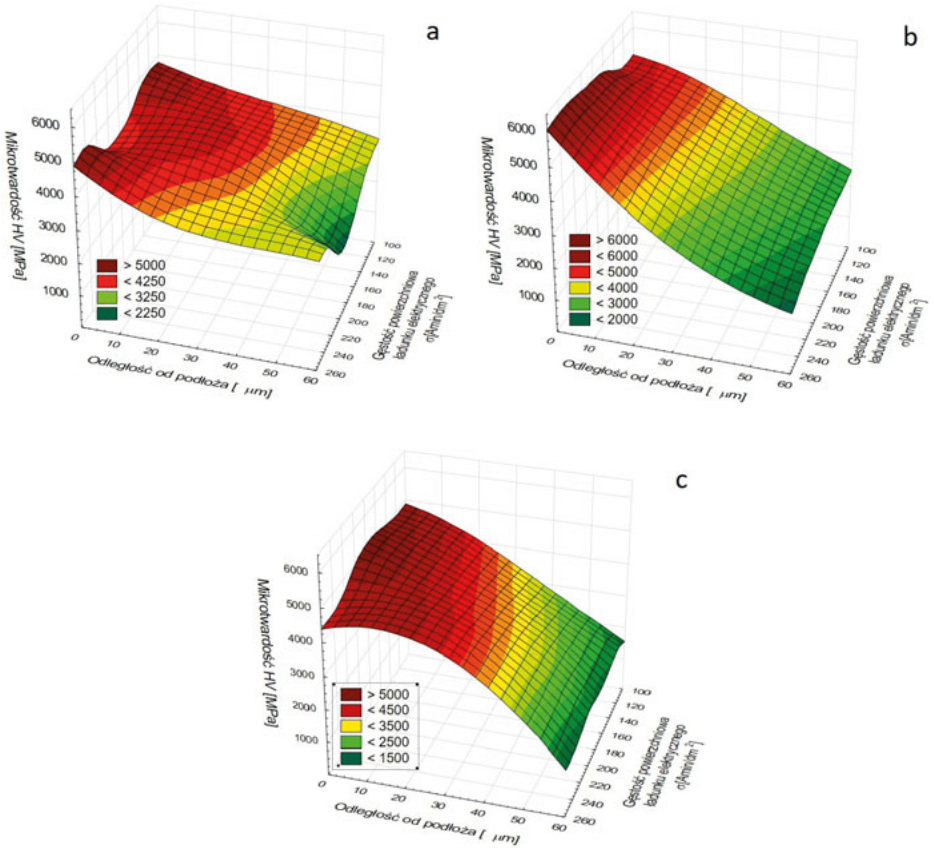
Rys. 8.23. Przykładowy wykres zależności mikrotwardości od odległości od podłoża dla próbki 2H



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.24 ilustruje wykresy powierzchniowe zależności mikrotwardości od odległości od podłoża i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego dla próbek 2A, 2B, 2C (a), próbek 2D, 2E, 2F (b), próbek 2G, 2H, 2I (c).

Rys. 8.24. Wykres powierzchniowy zależności mikrotwardości od odległości od podłoża i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego: próbki 2A, 2B, 2C (a), próbki 2D, 2E, 2F (b), próbki 2G, 2H, 2I (c)

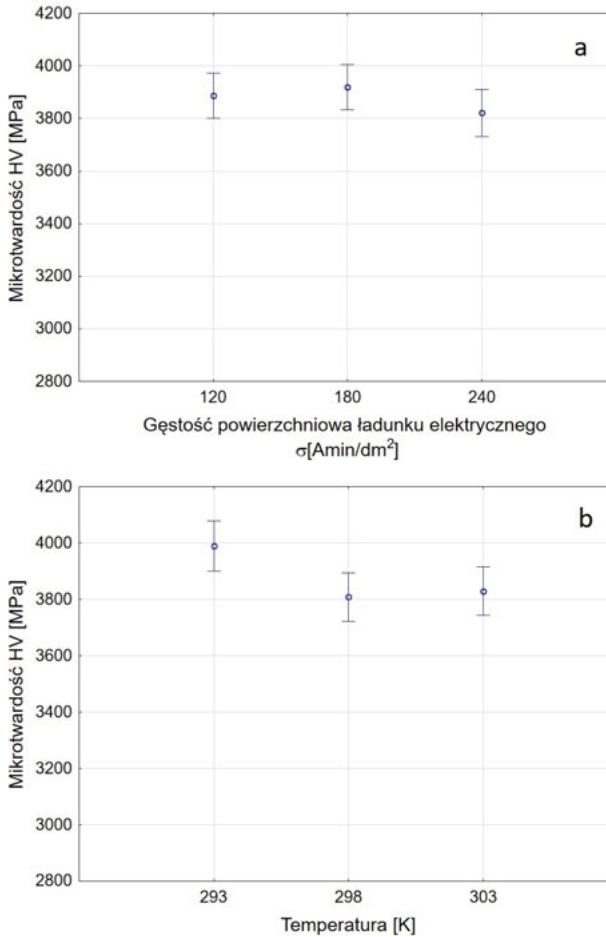


Źródło: Opracowanie własne.

Wyniki pomiaru mikrotwardości warstwy tlenkowej  $Al_2O_3/WS_2$  zależą od punktu pomiaru na grubości warstwy. Niezależnie od składu elektrolitu, w którym otrzymywana jest warstwa, gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego czy temperatury, zauważalny jest trend gradientowego charakteru mikrotwardości warstwy. Otrzymane warstwy tlenkowe wykazują spadek wartości mikrotwardości wraz z oddalaniem się od podłoża stopu aluminium. Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzono analizę badań doświadczalnych, a wyniki w postaci wykresów średnich krańcowych i 95-procentowego

przedziału ufności dla mikrotwardości warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  w zależności od gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego i temperatury przedstawiono odpowiednio na rys. 8.25.a i 8.25.b.

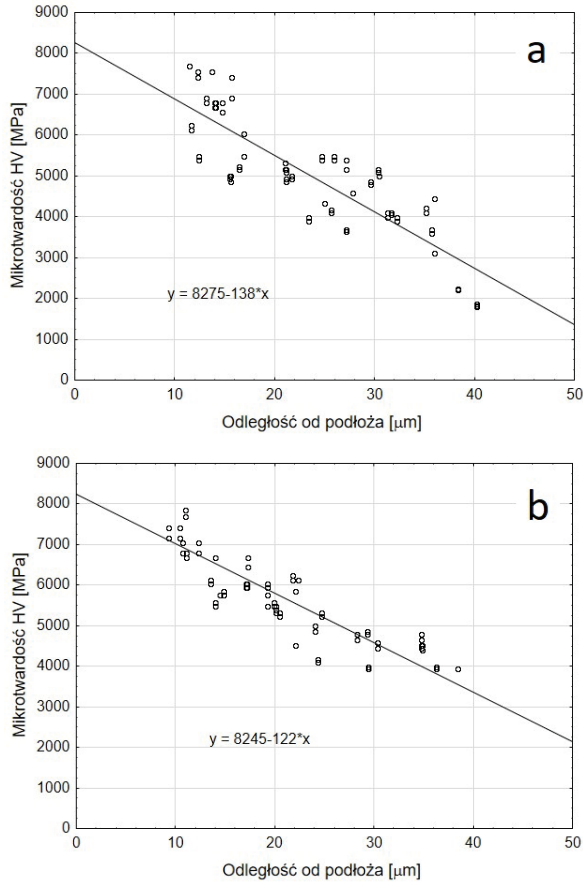
Rys. 8.25. Wykresy średnich krańcowych i 95-procentowego przedziału ufności dla mikrotwardości warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  w zależności od gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego (a), temperatury (b)



Źródło: Opracowanie własne.

Gradientową zależność mikrotwardości warstwy (rys. 8.26.a i 8.26.b) potwierdzono również w badaniach warstw 1A\_N i 1B\_N (Korzekwa et al., 2013).

Rys. 8.26. Wykres zależności mikrotwardości od odległości od podłoża 1A\_N (a), 1B\_N (b)



Źródło: Korzekwa et al., 2013, dzięki uprzejmości John Wiley and Sons.

W przypadku warstw z domieszką IF-WS<sub>2</sub> na podstawie analizy przeprowadzonej metodą Taguchiego stwierdzono, że duży wpływ na mikrotwardość ma temperatura elektrolitu, a następnie czas elektrolizy. Oczekiwany stosunek sygnału do szumu (S/N) wykazał, że optymalne warunki dla warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to: temperatura i czas elektrolizy odpowiednio 25 °C i 1 h oraz elektrolit z domieszką IF-WS<sub>2</sub> (Korzekwa et al., 2019).

Jak wykazały badania mikrotwardości warstw tlenkowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, niezależnie od domieszkowania elektrolitu 2H-WS<sub>2</sub> lub IF-WS<sub>2</sub> warstwy dowodzą spadku wartości mikrotwardości w zależności od odległości punktu pomiaru

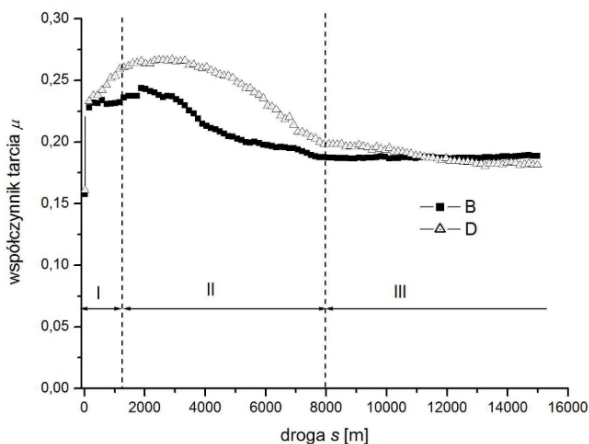
od podłoża stopu aluminium. Wartości mikrotwardości dla badanych warstw przy podłożu zaczynały się w niektórych przypadkach nawet od wartości mikrotwardości poniżej 8000 MPa i schodziły do wartości poniżej 1500 MPa przy powierzchni. Należy pamiętać, że przy współpracy tribologicznej to górna część warstwy powierzchniowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma największe znaczenie. Gradient mikrotwardości warstw tlenkowych uzależniony jest od budowy i rozmiarów ścianek nanowłókien tlenku aluminium, które przy podłożu stopu aluminium są najgrubsze i ściśle przylegają do siebie, stąd wysoka wartość mikrotwardości. Wraz ze wzrostem odległości od podłoża zmniejsza się ich średnica i wzrasta przestrzeń między nanowłóknami, co powoduje zmniejszenie wartości mikrotwardości (Korzekwa et al., 2019; Kędra et al., 2021).

#### 8.4. Ocena właściwości tribologicznych

Badania właściwości tribologicznych warstw powierzchniowych przeprowadzono za pomocą testera T-17 (Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Techniki Eksploatacji, Radom, Polska), typu trzpień-płytką, w ruchu posuwisto-zwrotnym. Testy przeprowadzono dla nacisku 0,5 MPa ze średnią prędkością poślizgu 0,2 m/s w warunkach tarcia technicznie suchego. Płytkę stanowiła prostokątna blaszka aluminiowa o powierzchni 0,1 dm<sup>2</sup>, trzpień o średnicy  $\varnothing = 9$  mm wykonany został z tworzywa sztucznego. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, przy wilgotności powietrza 30–35%  $\pm$  5%. Długość śladu ślizgowego wynosiła 40 mm. Dla badanych skojarzeń liniowe zależności współczynników tarcia w funkcji drogi tarcia (przykład rys. 8.27 – Korzekwa, 2012) podzielono na trzy obszary: I – początku tarcia, II – docierania, III – tarcia ustabilizowanego (zakres prostoliniowy). Średnia wartość współczynnika tarcia została obliczona z ustabilizowanego zakresu współpracy ślizgowej (obszar III). Stopień zużycia trzpienia polimerowego badano za pomocą wagi analitycznej WPA-60G (Radwag) z dokładnością  $\pm 0,1$  mg, przed każdym cyklem tarcia i po nim. Testy tribologiczne przeprowadzono dla różnych długości drogi tarcia dobieranej eksperymentalnie dla danego skojarzenia.

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania mające na celu rozpoznanie wpływu ilości proszku 2H-WS<sub>2</sub> dodawanego do elektrolitu na właściwości tribologicznej pary: próbka  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{H-WS}_2$  (próbki 1A, 1B, 1C, 1D), przeciwpróbka trzpień polimerowy PEEK/BG firmy Erta (Korzekwa, Skoneczny, 2009). Test tribologiczny składał się z 4 etapów po 1500 m (docieranie + 3 testy

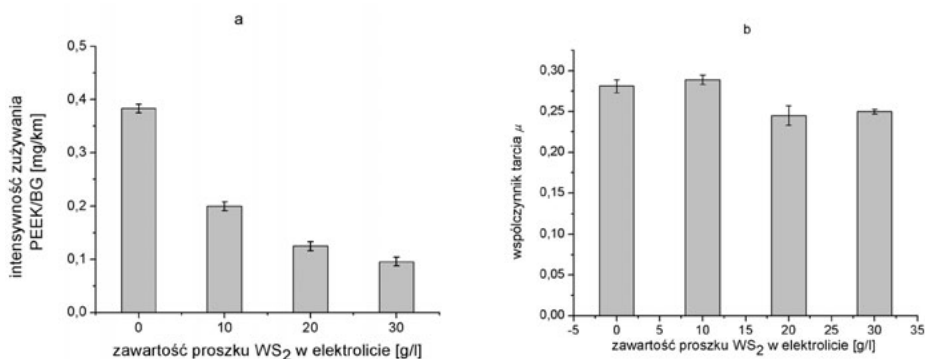
Rys. 8.27. Przykładowe zależności współczynników tarcia w funkcji drogi tarcia



Źródło: Korzekwa, 2012, CC BY-SA.

zasadnicze). Na rys. 8.28.a przedstawiono intensywność zużycia tworzywa PEEK/BG przy współpracy tribologicznej z warstwami 1A, 1B, 1C i 1D, natomiast na rys. 8.28.b wartości współczynnika tarcia dla badanych skojarzeń ślizgowych.

Rys. 8.28. Wykres zależności intensywności zużycia tworzywa PEEK/BG od ilości domieszki proszku  $WS_2$  (a), wartości współczynnika tarcia dla badanych skojarzeń ślizgowych (b)

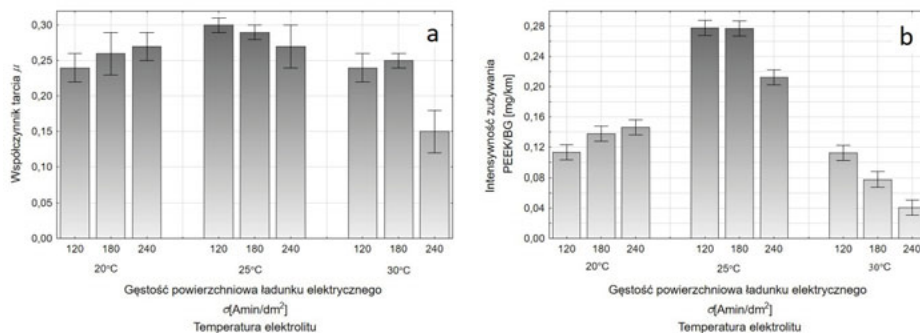


Źródło: Korzekwa, Skoneczny, 2009, CC BY-SA.

Z przedstawionych danych wynika, że wraz ze wzrostem zawartości proszku  $WS_2$  w elektrolicie zmniejsza się intensywność zużywania tworzywa PEEK/BG. Wartości współczynnika tarcia dla badanych skojarzeń bezolejowych wynosiły odpowiednio:  $\mu = 0,28$  dla 1A,  $\mu = 0,29$  dla 1B,  $\mu = 0,24$  dla 1C oraz  $\mu = 0,25$  dla 1D. Biorąc pod uwagę wartości odchylenia standardowego przedstawione na wykresach (rys. 8.28.a i b), można stwierdzić, że większa zawartość domieszki  $WS_2$  (20 i 30 g/l) wpływa korzystnie na zmniejszenie współczynnika tarcia (Korzekwa, Skoneczny, 2009).

Badania tarciovo-zużyciowe próbek 2A–2I posłużyły do ustalenia wpływu warunków technologicznych wytwarzania warstw  $Al_2O_3/WS_2$  na zmiany współczynnika tarcia i intensywność zużywania tworzywa PEEK/BG (Korzekwa, Skoneczny, 2010; Korzekwa, Skoneczny, Kaptacz, 2010). Wykresy zależności współczynnika tarcia i intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG w zależności od gęstości ładunku elektrycznego i temperatury podczas procesu elektrolizy przedstawiono odpowiednio na rys. 8.29.a i 8.29.b.

Rys. 8.29. Wykresy zależności współczynnika tarcia (a) i intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG (b) w zależności od gęstości ładunku elektrycznego i temperatury podczas procesu elektrolizy



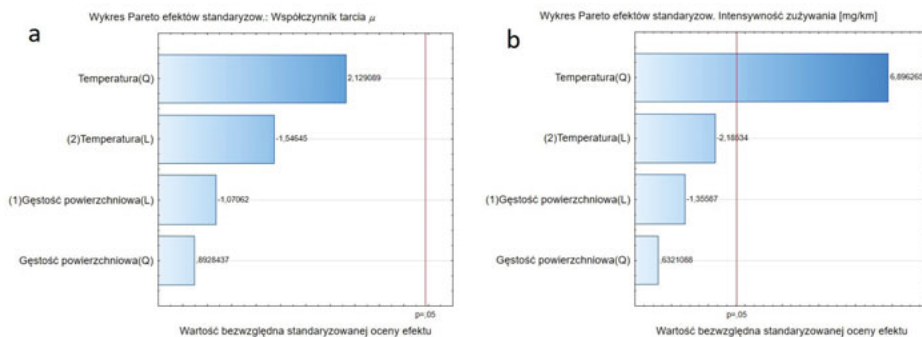
Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Korzekwa, Skoneczny, 2010, CC BY-SA.

W celu oceny wpływu warunków technologicznych elektrolizy na współczynnik tarcia i intensywność zużywania partnera tribologicznego przeprowadzono w programie Statistica analizę doświadczenia z trójwartościowymi wielkościami wejściowymi umożliwiającą ocenę efektów wpływu zmiennych wejściowych (temperatury i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego) na zmienne zależne – ww. parametry tarciovo-zużyciowe. Do zobrazowania



istotności wpływu parametrów wejściowych (technologicznych) na wielkości wyjściowe (współczynnik tarcia i intensywność zużywania) wykorzystano wykresy Pareto efektów standardowych. Na rys. 8.30.a i 8.30.b przedstawiono wykresy Pareto odpowiednio w odniesieniu do współczynnika tarcia i intensywności zużywania. Nie stwierdzono istotnego wpływu parametrów wejściowych – technologicznych na współczynnik tarcia (rys. 8.30.a), natomiast na rys. 8.30.b można zauważyć kwadratowy (Q) istotny efekt interakcji wielkości zmiennej wejściowej (temperatury) na intensywność zużycia tworzywa PEEK/BG. Dla parametrów wyjściowych dla próbek 2A–2I wykonano dopasowanie powierzchnią odpowiedzi, co pokazano na rys. 8.31.a i 8.31.b.

Rys. 8.30. Wykresy Pareto efektów standardowych dla współczynnika tarcia (a), intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG (b) dla próbek 2A–2I

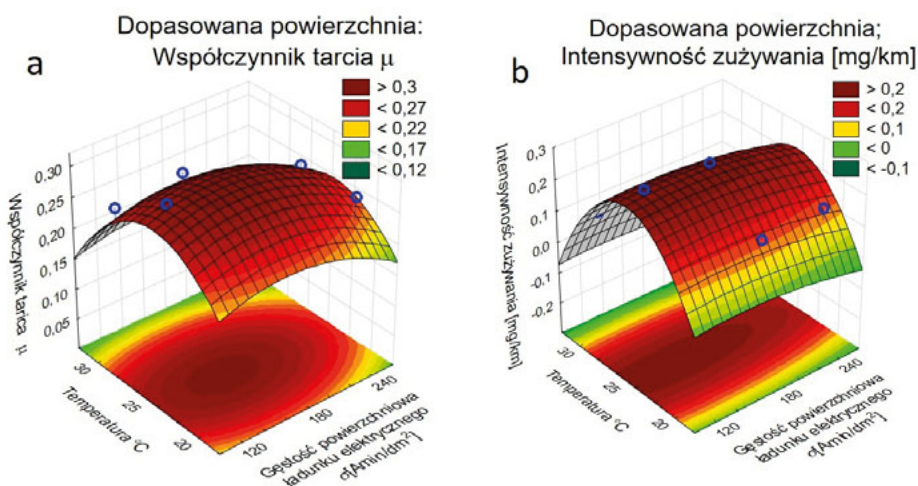


Źródło: Opracowanie własne.

Modele powierzchni odpowiedzi z badań tarciovo-zużyciowych wykonano w celu poszukiwań korelacji pomiędzy warunkami elektrolizy i parametrami struktury geometrycznej powierzchni będących tematem następnego podrozdziału niniejszej monografii. Na podstawie analizy wyników pomiarów współczynnika tarcia i intensywności zużywania partnera tribologicznego stwierdzono, że najkorzystniejsze warunki technologiczne do uzyskania oczekiwanego charakteru współpracy tribologicznej uzyskuje się dla warstw  $Al_2O_3/WS_2$  otrzymanych w temperaturze  $30\text{ }^\circ C$  i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $\sigma = 240\text{ Amin/dm}^2$ . Za wyborem tej temperatury procesu elektrolizy przemawia również fakt ekonomiczny przeprowadzenia procesu. Warstwy  $Al_2O_3/WS_2$  otrzymane przy małej gęstości powierzchniowej prądu anodowego

mają mniejszą porowatość, a zatem charakteryzują się zmniejszoną zdolnością utrzymywania się na powierzchni tworzącego się filmu ślizgowego. Dla takich warstw obserwowany jest mechanizm tribologiczny w postaci ścierania, po którym na warstwach wierzchnich tworzą się luźne produkty zużycia zwiększające współczynnik tarcia (Korzekwa et al., 2014).

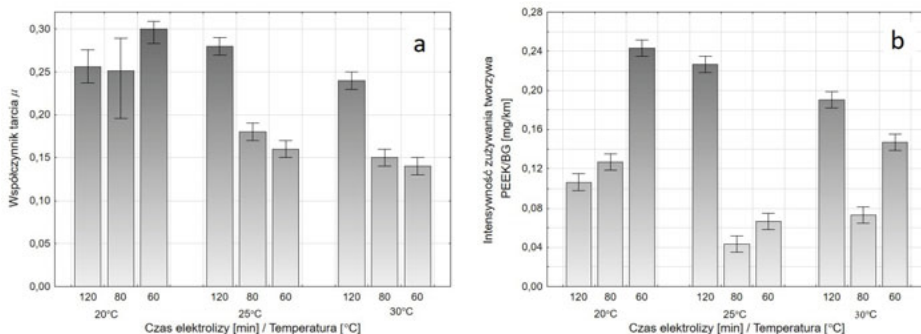
Rys. 8.31. Wykresy funkcji powierzchni odpowiedzi dla współczynnika tarcia (a), intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG (b) dla próbek 2A-2I



Źródło: Opracowanie własne.

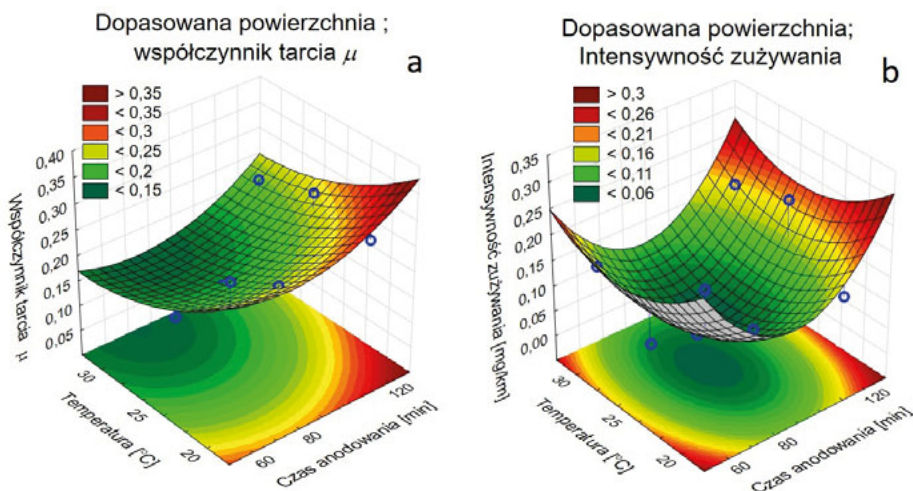
W celu pogłębienia badań kolejne próby modyfikacji przeprowadzono dla stałej gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$ . Modyfikację warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  przeprowadzono przy zastosowaniu zmiany czasu procesu 60, 80, 120 minut, w temperaturze elektrolitu 20, 25 i 30 °C – wybrane próbki z tabeli 7.1, z zakresu 5F-5O (Korzekwa, 2012; Korzekwa et al., 2014). Wykresy zależności współczynnika tarcia (a) i intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG (b) w zależności od czasu procesu i temperatury elektrolitu ilustruje rys. 8.32. Wykresy funkcji powierzchni odpowiedzi dla współczynnika tarcia i intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG pokazano odpowiednio na rys. 8.33.

Rys. 8.32. Wykresy zależności współczynnika tarcia (a) i intensywności zużycia tworzywa PEEK/BG (b) w zależności od czasu i temperatury procesu elektrolizy dla próbek otrzymanych przy stałej gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$ , z zakresu 5F-5O (tabela 7.1)



Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Korzekwa, 2012; Korzekwa et al, 2014, CC BY-SA.

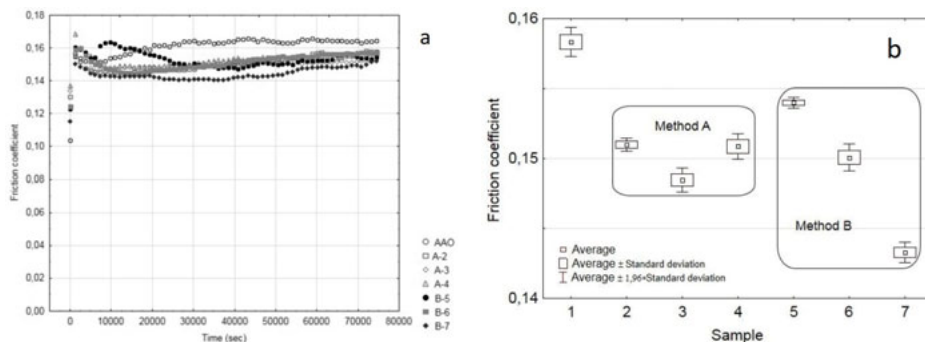
Rys. 8.33. Wykresy funkcji powierzchni odpowiedzi dla współczynnika tarcia (a), intensywności zużycia tworzywa PEEK/BG (b) dla próbek otrzymanych przy stałej gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$ , z zakresu 5F-5O (tabela 7.1)



Źródło: Opracowanie własne.

Warstwy wytworzone w temperaturze 25 i 30 °C przy stałej gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$  wykazują tendencję spadku współczynnika tarcia wraz ze skróceniem czasu elektrolizy. W przypadku intensywności zużywania nie można powiedzieć o żadnej tendencji.

Rys. 8.34. Zmienność współczynnika tarcia w funkcji czasu (a), średnia i odchylenie standardowe współczynnika tarcia dla badanych próbek (b)

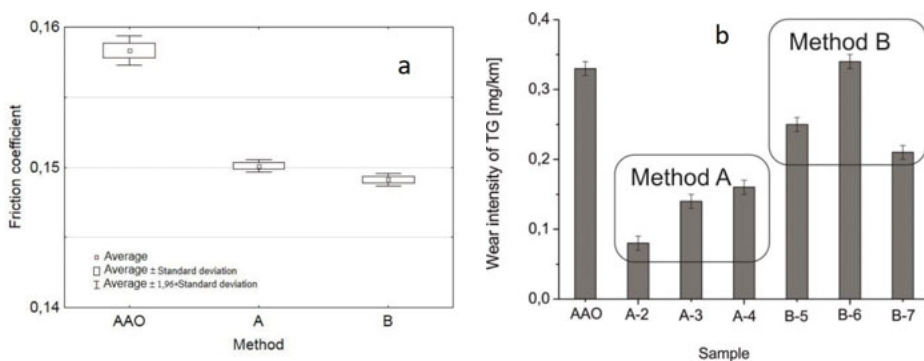


Źródło: Korzekwa et al., 2016, dzięki uprzejmości Inderscience.

Wyniki badań tarciowo-zużyciowych próbek otrzymanych metodą dwustopniową (tabela 7.2): 2A\_C (próbka 1), 2B\_N (metoda A, próbki nr 2, 3, 4), 2C\_N (metoda B, próbki nr 5, 6, 7) pokazano na rys. 8.34.a i rys. 8.34.b. Największą wartość współczynnika tarcia zaobserwowano dla pary ślizgowej, w której próbką była warstwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez modyfikacji. Najniższe wartości współczynnika tarcia uzyskano w przypadku pary ślizgowej: warstwa B-7 – trzpień TG15. Zależność  $\mu$  od drogi tarcia dla tej pary ma względną prostoliniowość przebiegu do 10 km, wtedy widać trend wzrostowy współczynnika tarcia. Inne próbki charakteryzowały się podobnym trendem, choć łagodniejszym. Na obecnym etapie analizy przebiegi współczynnika tarcia nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, która metoda otrzymywania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  pozwala na uzyskanie oczekiwanych rezultatów. Na rys. 8.34.b zestawiono wartości średnie, z odchyleniami standardowymi, współczynników tarcia dla tej serii próbek. Jak widać, powtarzalność wyników dla próbek otrzymanych metodą A jest większa. Wyniki uzyskane dla próbek otrzymanych metodą B mają większy rozrzut. Na rys. 8.35.a przedstawiono obliczone wartości współczynnika tarcia dla próbek przygotowanych metodami A i B. Średnie wartości współczynników tarcia

dla grup otrzymanych metodami A i B wyniosły odpowiednio  $\mu = 0,150$  i  $\mu = 0,149$ . Intensywność zużycia materiału partnera tribologicznego TG15 pokazano na rys. 8.35.b. Na podstawie zebranych wyników badań można stwierdzić, że zarówno dla warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  wytworzonych metodą A, jak i metodą B uzyskano niższe wartości intensywności zużycia tworzywa TG15 w porównaniu z warstwą niemodyfikowaną. Mniejsza wartość intensywności zużycia i mniejszy rozrzut danych predysponują warstwę  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  wytworzoną metodą A jako bardziej odpowiednią do styku ślizgowego w porównaniu z warstwą otrzymaną metodą B (Korzekwa et al., 2016).

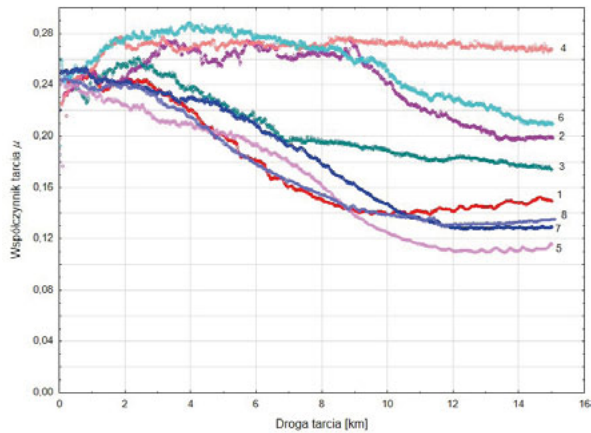
Rys. 8.35. Średnia i odchylenie standardowe współczynnika tarcia w odniesieniu do metody (a), wykres słupkowy intensywności zużycia tworzywa TG15 w odniesieniu do próbek (b)



Źródło: Korzekwa et al., 2016, dzięki uprzejmości Inderscience.

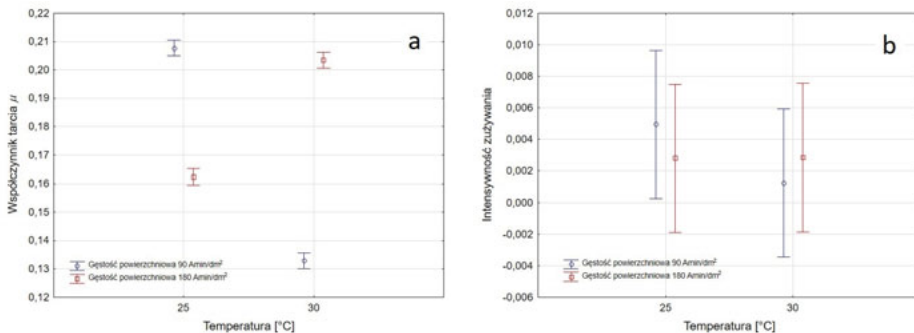
W ramach analizy właściwości tarciovo-zużyciowych próbek 1A\_NE do 1H\_NE oraz 2A-CE do 2D\_CE (tabela 7.3) przeprowadzono badania w oparciu o dwuwartościowy plan kompletny  $2^k$ , gdzie wielkościami wejściowymi były gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego oraz temperatura elektrolitu. Na rys. 8.36 przedstawiono wykresy zależności współczynnika tarcia od drogi dla serii próbek 1A\_NE–1H\_NE. Wykresy średnich krańcowych (rys. 8.37) wykonane w oparciu o analizę planu  $2^k$  pozwalają na uogólnienie obserwacji w taki sposób, że dla warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  przy gęstości powierzchniowej 90  $\text{Amin/dm}^2$  obserwuje się spadek współczynnika tarcia w zależności od rosnącej temperatury, podczas gdy przy gęstości powierzchniowej  $\sigma = 180 \text{ Amin/dm}^2$  obserwuje się trend odwrotny (Korzekwa, 2021c).

Rys. 8.36. Zależności współczynnika tarcia od drogi dla serii próbek 1A\_NE - 1H\_NE



Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Korzekwa, Fal, Gądek-Moszczak, 2021, CC BY.

Rys. 8.37. Wykresy średnich krańcowych dla współczynnika tarcia (a) i intensywności zużycia partnera tribologicznego (b) od temperatury elektrolitu tarcia dla serii próbek 1A\_NE - 1H\_NE



Źródło: Opracowanie własne.

Pomiary tarciovo-zużyciowe wykazały korzystny wpływ domieszkowania warstw tlenkowych proszkiem  $WS_2$  lub nanoproszkiem  $IF-WS_2$  niezależnie od metody wytwarzania warstw. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, w jakim stopniu dobór warunków technologicznych może wpłynąć na zmiany wartości współczynnika tarcia i intensywności zużycia partnera tribologicznego. Biorąc pod uwagę wartości charakterystyk tarciovo-zużyciowych

w połączeniu z kosztami wytwarzania warstw tlenkowych (energochłonnością i pracochłonnością), można zalecać wytwarzanie warstw w następujących warunkach technologicznych:

- w elektrolicie z domieszką 30g/l 2H-WS<sub>2</sub>, przy gęstości powierzchniowej 180 Amin/dm<sup>2</sup>, temperaturze elektrolitu 303K (30 °C);
- w przypadku domieszki IF-WS<sub>2</sub> w elektrolicie celowe jest zastosowanie gęstości powierzchniowej 90 Amin/dm<sup>2</sup> w temperaturze 303K (30 °C);
- w przypadku metody dwustopniowej otrzymywania warstw tlenkowych zaleca się gęstość powierzchniową 180 Amin/dm<sup>2</sup>, temperaturę elektrolitu 303K (30 °C) oraz wykorzystanie mieszaniny etanolu do wprowadzenia nanocząstek IF-WS<sub>2</sub> (wysokiej laboratoryjnej jakości) do mikrostruktury tlenku.

Przedstawiona w niniejszym podrozdziale komputerowa analiza planów dwu- i trójwartościowych zostanie wykorzystana w kolejnych rozdziałach do połączenia wyników badań współczynnika tarcia i intensywności zużycia z analizą struktury geometrycznej powierzchni oraz do opisu występujących korelacji.

## 8.5. Charakterystyka struktury geometrycznej powierzchni powłok

Opis struktury geometrycznej powierzchni (SGP) powłok przeprowadzono poprzez analizę zależności pomiędzy wyjściową strukturą SGP podłoża stopu aluminium a strukturą powierzchni powłok po procesie utleniania i po testach tribologicznych. Określono wartości odchyłki chropowatości profili (2D) lub danych stereometrii (3D). Do charakterystyki SGP posłużono się parametrami amplitudowymi, podstawowymi:  $S_q$ ,  $S_t$  (lub  $R_a$  i  $S_a$ ), pomocniczymi:  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$ ,  $S_{sk}$  oraz funkcjonalnymi, pomocniczymi:  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (Oczos, Liubimov, 2008). Wskaźniki funkcjonalne umożliwiają scharakteryzowanie stref powierzchni zaangażowanych w zjawiska smarowania, zużycia i kontaktu.  $S_{bi}$  – wskaźnik nośności powierzchni, podobnie jak  $S_{pk}$  charakteryzuje górną strefę powierzchni zaangażowaną w zjawiska zużycia.  $S_{ci}$  – wskaźnik retencji płynu rdzenia powierzchniowego charakteryzuje główną objętość pustki działającą jako rezerwuuar smaru.  $S_{vi}$  – wskaźnik retencji płynów w dolinie powierzchniowej, podobnie jak  $S_{vk}$  charakteryzuje pustą objętość najgłębszych dolin i może być wykorzystany do analizy miary zdolności utrzymywania płynu przez powierzchnie ślizgowe (Blateyron, 2013). Parametr  $S_k$  może być wykorzystywany

do określenia miary efektywnej głębokości chropowatości po wstępnym okresie docierania. Parametr  $S_{pk}$  pomaga natomiast w określeniu odporności powierzchni na ścieranie, małe jego wartości świadczą o jej dużej odporności. Parametr  $S_{sk}$  (współczynnik asymetrii) informuje o charakterze powierzchni oraz stopniu zaokrąglenia wierzchołków wzniesień, ujemne jego wartości ilustrują płaskowyzowe ukształtowanie powierzchni (Niemczewska-Wójcik, Mańkowska-Snopczyńska, Piekoszewski, 2014).

Badania powierzchni powłok tlenkowych wykonano na dwóch profilometrach.

Część próbek poddano badaniom 3D z użyciem profilografometru stykowego Talysurf 3D Taylor Hobson, z dokładnością 2%. Wyniki pomiarów opracowano za pomocą oprogramowania Talymap Universal 3D. Analizę stereometryczną przeprowadzono na powierzchni o wymiarach 2 mm × 2 mm.

Część topografii powierzchni mierzono z użyciem interferometru świetlnego Talysurf CCI Lite (soczewka 5x, rozdzielczość wysokości 0,01 nm). Odstępstwa próbkowania w prostopadłych kierunkach wynosiły 3,3 μm.

W tabeli 8.2 przedstawiono wybrane parametry struktury geometrycznej powierzchni warstw tlenkowych przed procesem tarcia z wybranym tworzywem polimerowym i po tarcu.

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania SGP dla próbek otrzymanych w elektrolicie z różną zawartością dwusiarczku wolframu podczas procesu utleniania. Próbki poddano analizie SGP przed procesem tarcia z polimerem PEEK/BG i po nim (Korzekwa, Skoneczny, 2009).

Wykresy zależności parametrów podstawowych i pomocniczych dla warstw tlenkowych 1A–1D przedstawiono odpowiednio na rysunkach:  $S_q$ ,  $S_b$ ,  $S_{sk}$  (rys. 8.38.a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (rys. 8.38.b) oraz  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  (rys. 8.39). Współpraca tribologiczna spowodowała zmniejszenie parametru  $S_q$  dla wszystkich skojarzeń i  $S_t$  dla trzech. Dla próbki 1C wartość  $S_t$  nieznacznie wzrosła. Zachowanie to jest bezpośrednio związane ze stanem powierzchni tlenkowej wynikającym z procesu zużywania warstwy tlenkowej i partnera tribologicznego na twardej powierzchni tlenku  $Al_2O_3$ . Parametry krzywych Abbotta-Firestone'a  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  (rys. 8.39) pokazują, że parametry  $S_k$  i  $S_{pk}$  dla warstw z domieszką  $WS_2$  maleją po współpracy tribologicznej. Parametr  $S_k$  efektywnej głębokości chropowatości charakteryzuje górną część powierzchni, która szybko ulegnie wytarciu po rozpoczęciu współpracy. Zmniejszenie wartości parametru  $S_{pk}$  dla warstw z domieszką  $WS_2$  sugeruje natomiast wzrost odporności powierzchni na ścieranie



Tabela 8.2. Wybrane parametry struktury geometrycznej powierzchni tlenków przed współpracą tribologiczną i po niej

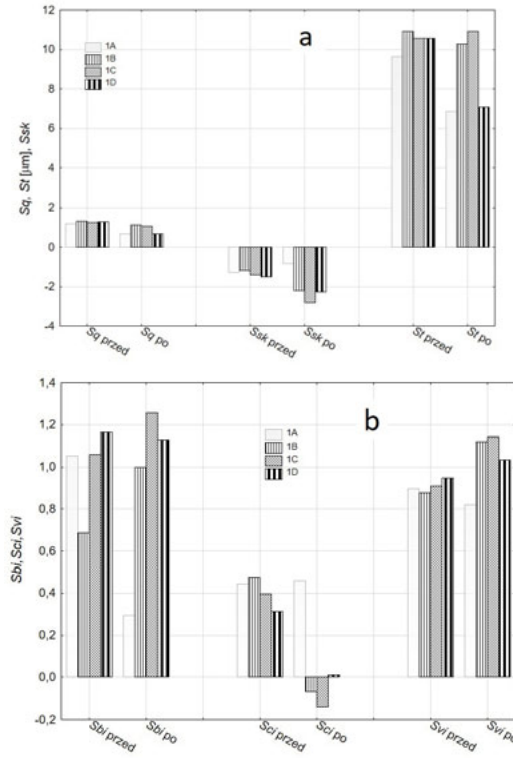
|       | $S_q$ [ $\mu\text{m}$ ] |        | $S_t$ [ $\mu\text{m}$ ] |        | $S_{sk}$ |       | $S_k$ [ $\mu\text{m}$ ] |       | $S_{pk}$ [ $\mu\text{m}$ ] |       | $S_{rk}$ [ $\mu\text{m}$ ] |       | $S_{bi}$ |       | $S_{ci}$ |        | $S_o$ |    |
|-------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|----------|-------|-------------------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|----------|-------|----------|--------|-------|----|
|       | przed                   | po     | przed                   | po     | przed    | po    | przed                   | po    | przed                      | po    | przed                      | po    | przed    | po    | przed    | po     | przed | po |
| 1,176 | 0,687                   | 9,648  | 6,864                   | -1,291 | -0,825   | 2,422 | 1,153                   | 0,510 | 0,660                      | 2,086 | 1,142                      | 1,051 | 0,295    | 0,444 | 0,460    | 0,895  | 0,820 |    |
| 1,302 | 1,125                   | 10,912 | 10,288                  | -1,195 | -2,220   | 2,706 | 1,337                   | 0,593 | 0,390                      | 2,245 | 2,475                      | 0,686 | 1,000    | 0,475 | -0,070   | 0,879  | 1,120 |    |
| 1,256 | 1,073                   | 10,576 | 10,928                  | -1,395 | -2,809   | 2,506 | 1,333                   | 0,496 | 0,337                      | 2,276 | 2,410                      | 1,060 | 1,256    | 0,397 | -0,138   | 0,9105 | 1,143 |    |
| 1,277 | 0,667                   | 10,576 | 7,088                   | -1,496 | -2,270   | 2,464 | 0,893                   | 0,435 | 0,206                      | 2,413 | 1,350                      | 1,165 | 1,130    | 0,313 | 0,011    | 0,948  | 1,032 |    |
| 1,019 | 1,034                   | 9,552  | 9,072                   | -1,841 | -2,038   | 1,958 | 1,705                   | 0,434 | 0,328                      | 1,977 | 1,950                      | 1,053 | 1,551    | 1,032 | 0,871    | 0,185  | 0,188 |    |
| 1,140 | 1,175                   | 11,248 | 11,264                  | -1,968 | -2,136   | 2,126 | 2,219                   | 0,541 | 0,358                      | 2,223 | 2,294                      | 0,919 | 1,115    | 1,017 | 0,938    | 0,187  | 0,186 |    |
| 1,063 | 0,642                   | 10,48  | 6,656                   | -2,103 | -2,850   | 1,907 | 1,111                   | 0,540 | 0,382                      | 2,137 | 1,241                      | 0,939 | 0,914    | 1,025 | 1,046    | 0,190  | 0,188 |    |
| 1,143 | 0,759                   | 10,144 | 7,488                   | -1,625 | -2,151   | 2,262 | 1,235                   | 0,516 | 0,325                      | 2,140 | 1,467                      | 1,139 | 1,193    | 1,072 | 0,933    | 0,182  | 0,193 |    |
| 0,900 | 0,559                   | 9,248  | 5,360                   | -1,796 | -1,205   | 1,831 | 0,991                   | 0,481 | 0,490                      | 1,656 | 1,041                      | 0,751 | 0,486    | 1,102 | 1,176    | 0,173  | 0,188 |    |
| 1,130 | 0,590                   | 10,272 | 6,496                   | -1,793 | -2,270   | 2,044 | 0,994                   | 0,536 | 0,292                      | 2,237 | 1,222                      | 0,900 | 1,067    | 1,007 | 0,982    | 0,193  | 0,193 |    |
| 1,296 | 0,916                   | 11,248 | 9,344                   | -1,535 | -2,850   | 2,553 | 1,093                   | 0,544 | 0,409                      | 2,469 | 2,279                      | 0,910 | 1,003    | 0,375 | -0,146   | 0,933  | 1,201 |    |
| 1,277 | 0,667                   | 10,576 | 7,088                   | -1,496 | -2,362   | 2,464 | 0,893                   | 0,435 | 0,206                      | 2,413 | 1,350                      | 1,165 | 1,130    | 0,313 | 0,0107   | 0,948  | 1,032 |    |
| 1,549 | 1,156                   | 12,256 | 9,392                   | -1,540 | -2,514   | 2,880 | 0,920                   | 0,490 | 0,147                      | 2,950 | 2,743                      | 1,498 | 2,564    | 0,264 | -0,434   | 0,962  | 1,248 |    |
| 1,110 | 0,453                   | 8,848  | 5,824                   | -1,295 | -3,372   | 2,283 | 0,670                   | 0,603 | 0,326                      | 1,952 | 0,987                      | 0,881 | 0,814    | 0,490 | 0,358    | 0,882  | 0,905 |    |
| 1,238 | 0,686                   | 8,928  | 5,376                   | -1,576 | -1,255   | 2,348 | 1,236                   | 0,517 | 0,354                      | 2,458 | 1,228                      | 1,401 | 0,727    | 0,302 | 0,400    | 0,978  | 0,911 |    |
| 1,056 | 0,535                   | 8,480  | 5,024                   | -1,524 | -1,341   | 2,128 | 1,025                   | 0,520 | 0,365                      | 2,035 | 0,990                      | 1,102 | 0,473    | 0,436 | 0,480    | 0,922  | 0,916 |    |
| 1,081 | 0,515                   | 8,336  | 5,360                   | -1,319 | -1,411   | 2,301 | 1,024                   | 0,485 | 0,389                      | 1,942 | 0,970                      | 1,151 | 0,676    | 0,491 | 0,615    | 0,883  | 0,860 |    |
| 1,039 | 0,711                   | 8,304  | 7,248                   | -1,641 | -3,317   | 2,018 | 0,870                   | 0,444 | 0,282                      | 2,005 | 1,849                      | 1,308 | 1,354    | 0,351 | -0,166   | 0,947  | 1,181 |    |
| 1,063 | 1,128                   | 8,864  | 8,224                   | -1,593 | -2,035   | 2,154 | 1,406                   | 0,447 | 0,301                      | 2,021 | 2,435                      | 1,193 | 1,720    | 0,403 | -0,104   | 0,914  | 1,101 |    |
| 1,069 | 0,570                   | 8,864  | 6,912                   | -1,355 | -4,165   | 2,189 | 0,705                   | 0,529 | 0,237                      | 1,940 | 1,416                      | 0,674 | 1,312    | 0,477 | -0,011   | 0,896  | 1,007 |    |
| 1,212 | 0,774                   | 9,232  | 6,080                   | -1,633 | -1,902   | 2,234 | 1,228                   | 0,511 | 0,285                      | 2,471 | 1,604                      | 1,151 | 1,553    | 0,262 | 0,129    | 1,004  | 1,044 |    |
| 1,063 | 0,642                   | 10,48  | 6,656                   | -2,103 | -2,850   | 1,907 | 1,111                   | 0,540 | 0,382                      | 2,137 | 1,241                      | 0,939 | 0,914    | 1,025 | 1,046    | 0,190  | 0,188 |    |

$S_o$  – średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni;  $S_t$  – wysokość nierówności;  $S_{sk}$  – wysokość chropowatości rdzenia;  $S_{pk}$  – zredukowana wysokość wzniesień;  
 $S_{rk}$  – zredukowana głębokość wgłębienia;  $S_{bi}$  – wskaźnik powierzchni nośnej;  $S_{ci}$  – wskaźnik zatrzymania cieczy przez rdzeń;  $S_{vi}$  – wskaźnik zatrzymania cieczy przez wgłębienia.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Korzekwa, Skoneczny, 2009; Korzekwa, Skoneczny, 2010; Korzekwa, Skoneczny, Kaptacz, 2010; Korzekwa, 2012, CC BY.

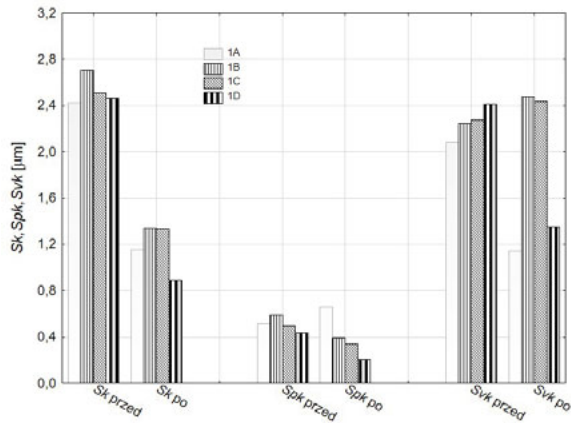
podczas docierania. W przypadku wskaźnika  $S_{bi}$  widoczne są różnice w jego wielkości i brak wyraźnej tendencji spadkowej lub wzrostowej. Dla próbek 1A i 1D  $S_{bi}$  po współpracy tribologicznej maleje (przy czym dla próbki 1D nieznacznie), natomiast dla próbek 1B i 1C rośnie. Wzrost parametru  $S_{bi}$  świadczy o wzroście powierzchni nośnej, można zatem przyjąć, że dla warstw z domieszką  $WS_2$  wartość ta nie ulega zmianie lub wzrasta po współpracy tribologicznej. Wskaźnik retencji płynu rdzenia powierzchniowego  $S_{ci}$  charakteryzuje główną objętość pustki działającą jako rezerwuuar dla smaru; wraz ze wzrostem zawartości  $WS_2$  w strukturze tlenku  $Al_2O_3$  jego wartość malała. Po współpracy tribologicznej dla warstw z  $WS_2$   $S_{ci}$  malało, sugerując słabsze możliwości zatrzymania smaru stałego w strefie rdzenia. Taki stan może być spowodowany zarówno poprzez wytarcie wierzchołkowych nierówności, jak i przez wypełnianie objętości pustki rdzenia filmem ślizgowym z tworzywa sztucznego złączonym z luźnymi cząstkami  $WS_2$ , dostarczonymi w trakcie procesu tribologicznego w miejsce styku współpracujących powierzchni. W dolinie powierzchniowej  $S_{vi}$  zwiększała się wartość wskaźnika retencji płynów charakteryzującego pustą objętość najgłębszych dolin, wraz ze wzrostem zawartości  $WS_2$ . Po współpracy tribologicznej wszystkie warstwy z domieszką  $WS_2$  charakteryzował wzrost parametru  $S_{vi}$ , co świadczy o polepszeniu zdolności utrzymywania płynu (w tym przypadku smaru stałego) przez powierzchnie ślizgowe. Zmiana wartości parametrów  $S_{ci}$  i  $S_{vi}$  koreluje z malejącą intensywnością zużywania partnera tribologicznego oraz niższą wartością współczynnika tarcia wraz ze wzrostem  $WS_2$  w warstwie  $Al_2O_3$ , sugerując zmiany w charakterze tarcia na bardziej ślizgowe. Na rys. 8.40 pokazano obrazy izometryczne (3D) warstwy tlenkowej dla próbek 1A i 1D przed tarciami (odpowiednio a i c) oraz warstwy tlenkowej dla próbek 1A i 1D z naniesionym po tarcu filmem ślizgowym (odpowiednio b i d). Ujemny  $S_{sk}$  dla wszystkich próbek świadczy o płaskowyżowym ukształtowaniu powierzchni. Po współpracy tribologicznej dla warstw z domieszką  $WS_2$  jego wartości ulegają dalszemu zmniejszeniu – płaskowyżowe ukształtowanie powierzchni związane jest w tym przypadku z utworzonym na powierzchni filmem ślizgowym.

Rys. 8.38. Wykres parametrów SGP:  $S_q$ ,  $S_t$  i  $S_{sk}$  (a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (b) dla próbek 1A-1D



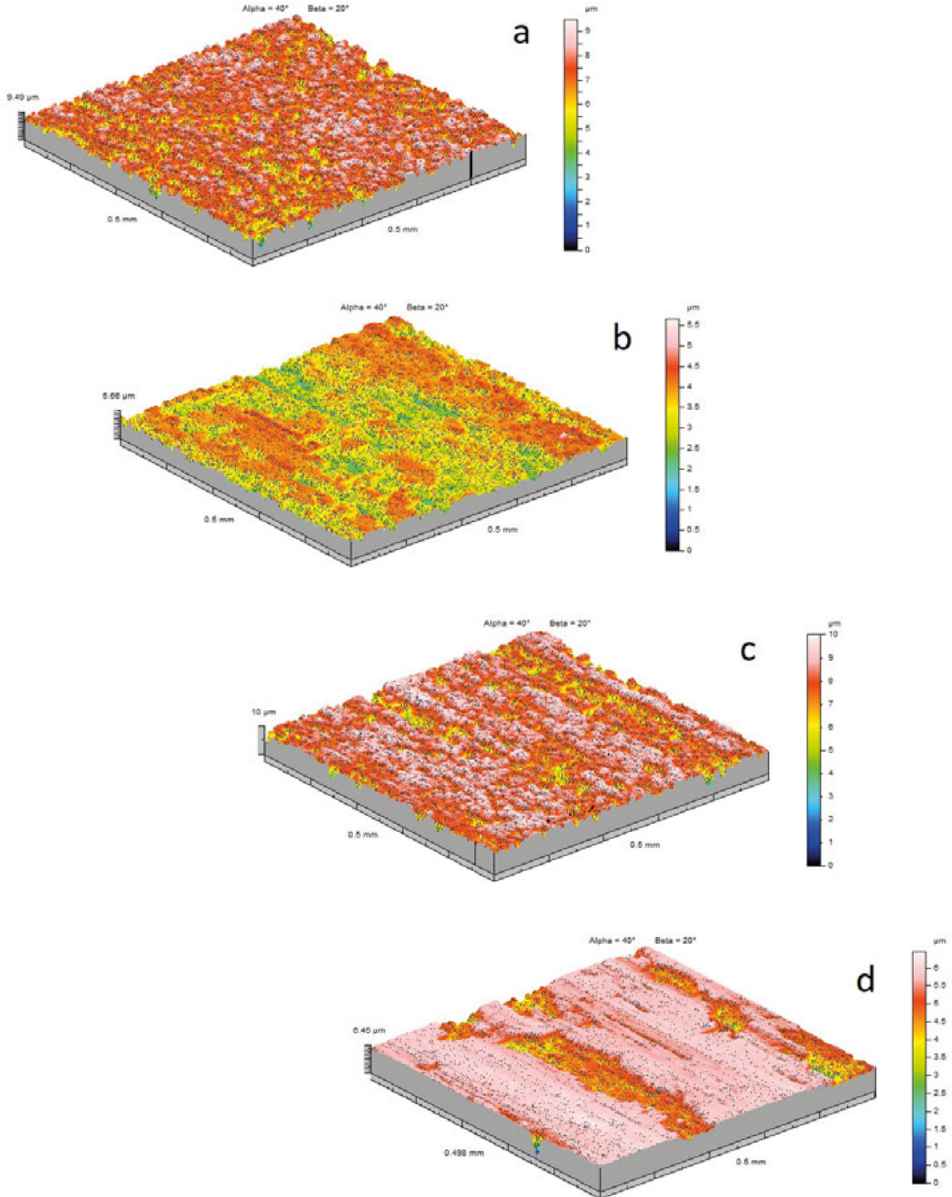
Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.39. Parametry krzywych Abbotta-Firestone'a dla próbek 1A-1D



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.40. Obraz izometryczny (3D) warstwy tlenkowej dla próbek 1A i 1D przed tarciem (odpowiednio a i c) oraz warstwy tlenkowej dla próbek 1A i 1D z naniesionym po tarciu filmem ślizgowym (odpowiednio b i d)

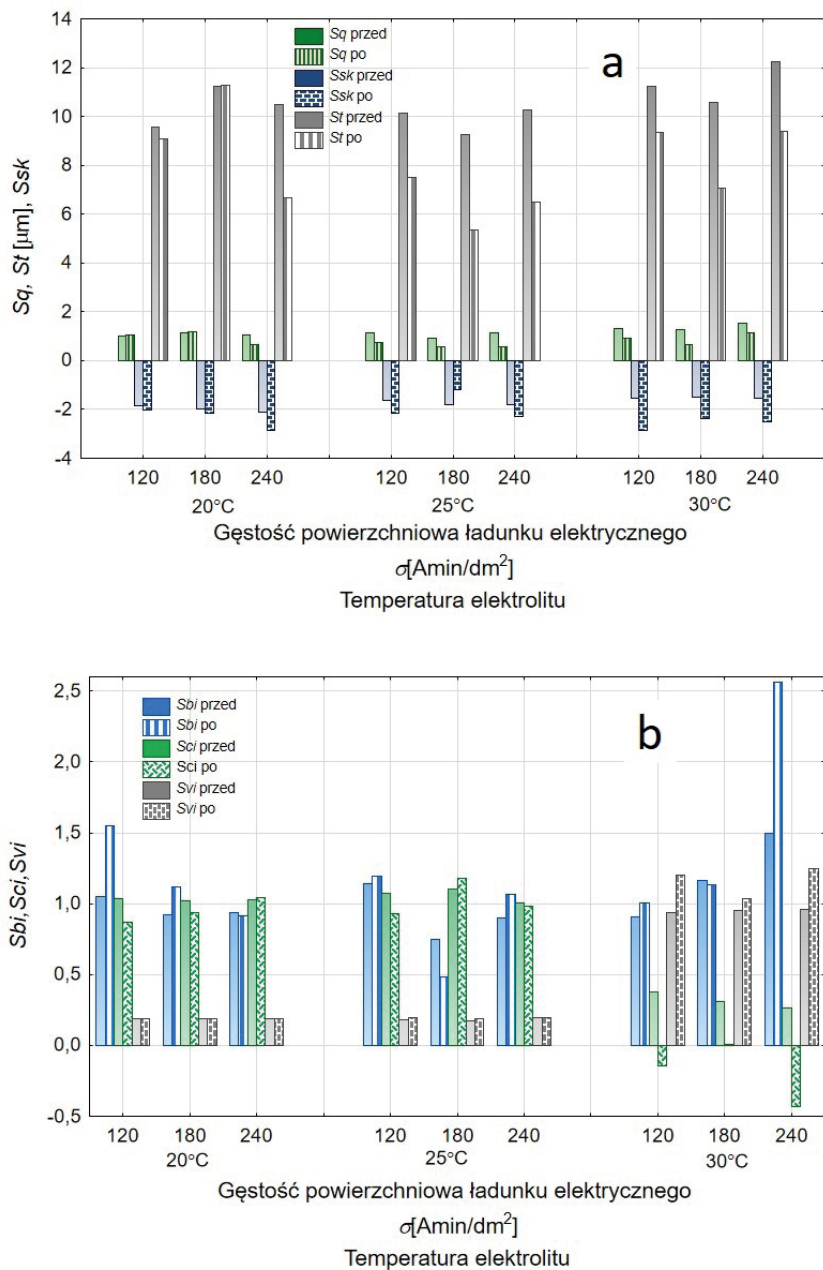


Źródło: Korzekwa, Skoneczny, 2009, CC BY-SA.

Wykresy zależności parametrów SGP dla próbek 2A–2I przedstawiono odpowiednio na rysunkach:  $S_q$ ,  $S_b$ ,  $S_{sk}$  (rys. 8.41.a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (rys. 8.41.b) oraz  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  (rys. 8.42). W celu analizy wpływu warunków technologicznych na parametry struktury SGP przeprowadzono przy użyciu programu Statistica analizę doświadczenia z trójwartościowymi wielkościami wejściowymi umożliwiającą ocenę efektów wpływu zmiennych wejściowych (temperatury i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego) na zmienne zależne – ww. parametry struktury. Do zobrazowania istotności wpływu parametrów wejściowych (technologicznych) na wielkości wyjściowe (zmienne SGP) wykorzystano wykresy Pareto efektów standardowych. Na rys. 8.43 przedstawiono wykresy Pareto tylko dla parametrów  $S_q$  (a),  $S_k$  (b),  $S_{ci}$  (c),  $S_{vi}$  (d) dla próbek 2A–2I, na których zaobserwowano istotny wpływ warunków otrzymywania warstw na parametry SGP. Na rys. 8.43.a i 8.43.b można zauważyć liniowy (L), istotny efekt interakcji wielkości zmiennej wejściowej (temperatury) na parametry zależne  $S_q$  i  $S_k$  w zależności od poszczególnych poziomów drugiej zmiennej wejściowej – gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego. W przypadku wyników przedstawionych na rys. 8.43.c i 8.43.d obok efektu liniowego (L) zauważono również kwadratowy (Q) istotny efekt interakcji wielkości zmiennej wejściowej (temperatury) na parametry zależne  $S_q$  i  $S_k$  w zależności od gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego. Dla parametrów istotnie zależnych od warunków technologicznych procesu elektrolizy dla próbek 2A–2I wykonano dopasowanie modelu z powierzchnią odpowiedzi i uwidoczniono je na rys. 8.44.a–d. Wartość parametru  $S_q$  zmieniała się istotnie pod wpływem temperatury (rys. 8.43.a). Najwyższe jego wartości zanotowano dla warstw otrzymywanych w temperaturze 30°C (rys. 8.41.a i rys. 8.44.a). W większości przypadków parametr ten, podobnie jak  $S_b$ , malał po współpracy tribologicznej, z wyjątkiem próbki 2B, gdzie zmienił się nieznacznie (rys. 8.41.a i tab. 8.2). Parametr  $S_k$  krzywych Abbotta-Firestone’a również zmieniał się istotnie pod wpływem temperatury (rys. 8.43.b) i podobnie jak dla  $S_q$ , najwyższe jego wartości zanotowano dla warstw otrzymywanych w temperaturze 30 °C (rys. 8.44.b). Wartości parametru  $S_k$  maleją po współpracy tribologicznej z wyjątkiem próbki 2B, podobnie jak maleją wartości parametrów  $S_{pk}$  (z niewielkim wyjątkiem dla 2E) i  $S_{vk}$  (tutaj wyjątek dla 2B) – rys. 8.41. Dla większości próbek górna część powierzchni warstw ulega wytarciu po rozpoczęciu pracy ( $S_k$ ) oraz w zasadzie dla każdej powierzchni wzrasta odporność na ścieranie podczas docierania ( $S_{pk}$ ). Ujemny  $S_{sk}$  (rys. 8.41.a) dla wszystkich próbek świadczy o płaskowyzowym ukształtowaniu

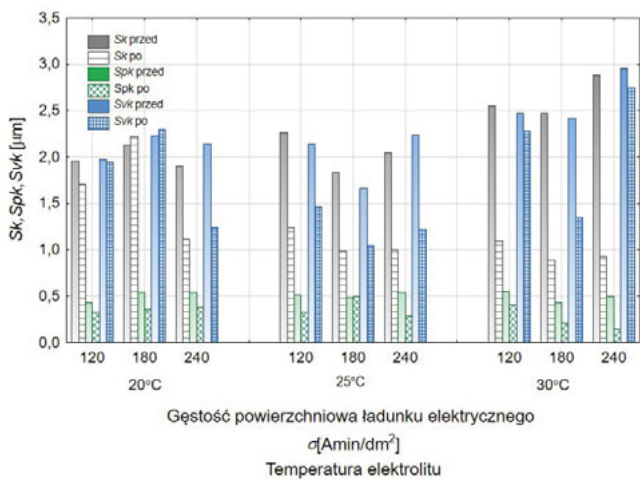
powierzchni. Po współpracy tribologicznej dla warstw 2A–2I (z wyjątkiem 2E) jego wartości ulegają dalszemu zmniejszeniu, co związane jest z tworzeniem się na powierzchni mniej lub bardziej jednorodnego filmu ślizgowego. Jak pokazano na wykresach Pareto (rys. 8.43.c i 8.43.d), parametrami pomocniczymi, które w sposób istotny reagowały na temperaturę wytwarzania warstw, były odpowiednio  $S_{ci}$  i  $S_{vi}$ . Wartości wskaźnika retencji płynu rdzenia powierzchniowego  $S_{ci}$  były najniższe w przypadku warstw otrzymanych w temperaturze 30 °C (rys. 8.44.c). Po współpracy tribologicznej dla niemal wszystkich warstw (z wyjątkiem 2C i 2E)  $S_{ci}$  malało (rys. 8.41.b). Wartości wskaźnika charakteryzującego pustą objętość najgłębszych dolin  $S_{vi}$  były najwyższe dla temperatury elektrolizy wynoszącej 30 °C (rys. 8.44.d). Po współpracy tribologicznej wzrost parametru  $S_{vi}$  widoczny był w szczególności dla warstw otrzymanych w temperaturze 30 °C (rys. 8.41.b). Szukając zależności pomiędzy współczynnikiem tarcia i parametrami SGP, zauważyć można pewną korelację pomiędzy wykresami funkcji powierzchni odpowiedzi dla współczynnika tarcia (rys. 8.29.a) a wykresami funkcji odpowiedzi dla analizowanych parametrów SGP (rys. 8.44.a–d). Najwyższe wartości współczynnika tarcia i intensywności zużycia PEEK/BG korelują z najniższymi wartościami  $S_q$ ,  $S_k$ ,  $S_{vi}$  (rys. 8.44.a, 8.44.b i 8.44.d) i najwyższymi  $S_{ci}$  (rys. 8.44.c). Jak wynika z obserwacji, w przypadku tarcia technicznie suchego wysoki parametr  $S_{ci}$ , czyli największa wartość objętości pustki oraz najniższy wskaźnik retencji płynów w dolinie powierzchniowej  $S_{vi}$ , jak również niski parametr  $S_{vk}$  charakteryzujący pustą objętość najgłębszych dolin, nie są korzystne dla parametrów tarciovo-zużyciowych w skojarzeniach tribologicznych  $Al_2O_3/2H-WS_2$  – tworzywo PEEK/BG. W przypadku wskaźnika  $S_{bi}$  widoczne są różnice w jego wielkości i trudno mówić tutaj o jednoznacznej tendencji dla próbek zarówno przed współpracą tribologiczną, jak i po niej. Na rys. 8.45 pokazano obrazy izometryczne (3D) warstw tlenkowych otrzymanych w skrajnych warunkach procesu technologicznego dla próbek 2A i 2I przed tarciem (odpowiednio a i c) oraz warstw tlenkowych dla próbek 2A i 2I z naniesionym po tarcu filmem ślizgowym (odpowiednio b i d).

Rys. 8.41. Wykres parametrów SGP:  $S_q$ ,  $S_t$  i  $S_{sk}$  (a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (b) dla próbek 2A-2I



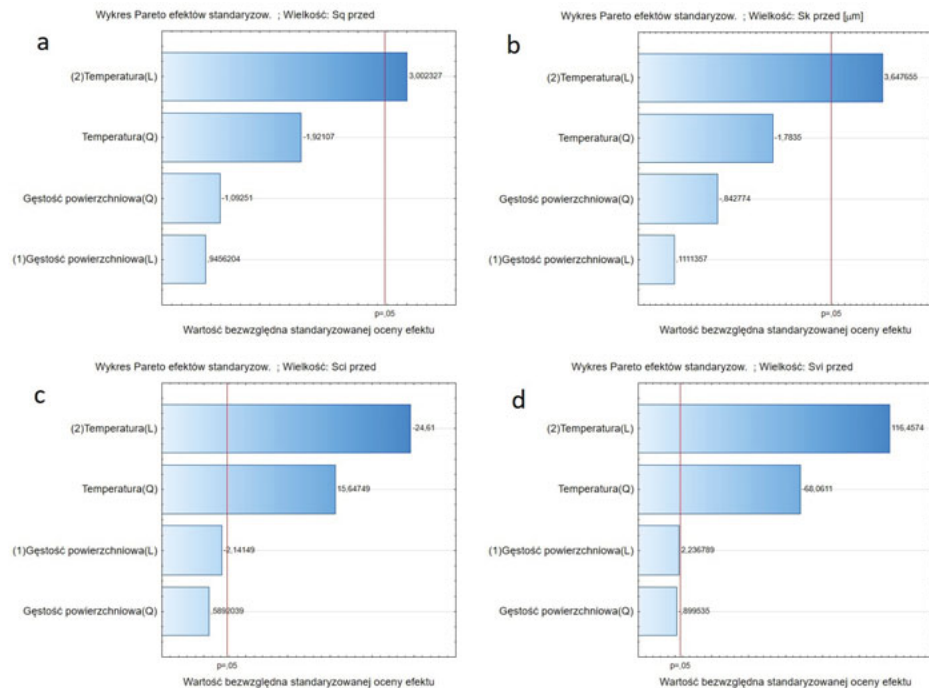
Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.42. Parametry krzywych Abbotta-Firestone'a dla próbek 2A-2I



Źródło: Opracowanie własne.

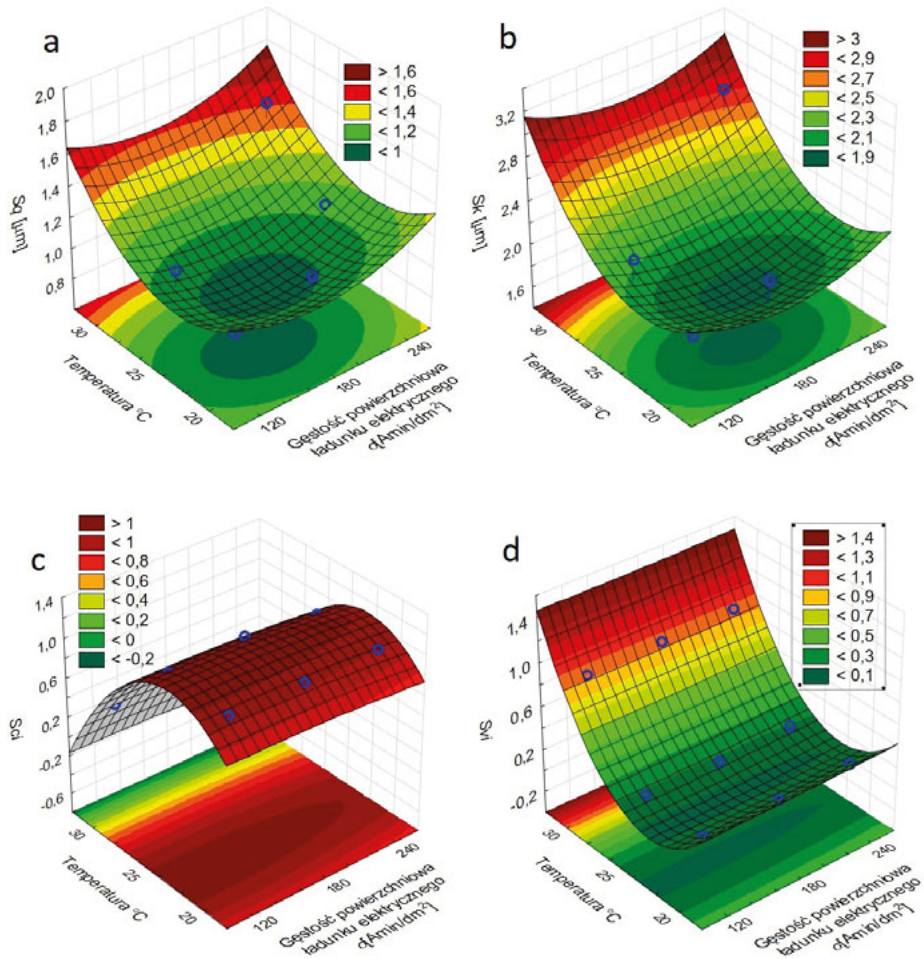
Rys. 8.43. Wykresy Pareto efektów standardowych dla wskaźników  $S_q$  (a),  $S_k$  (b),  $S_{ci}$  (c),  $S_{vi}$  (d) dla próbek 2A-2I



Źródło: Opracowanie własne.

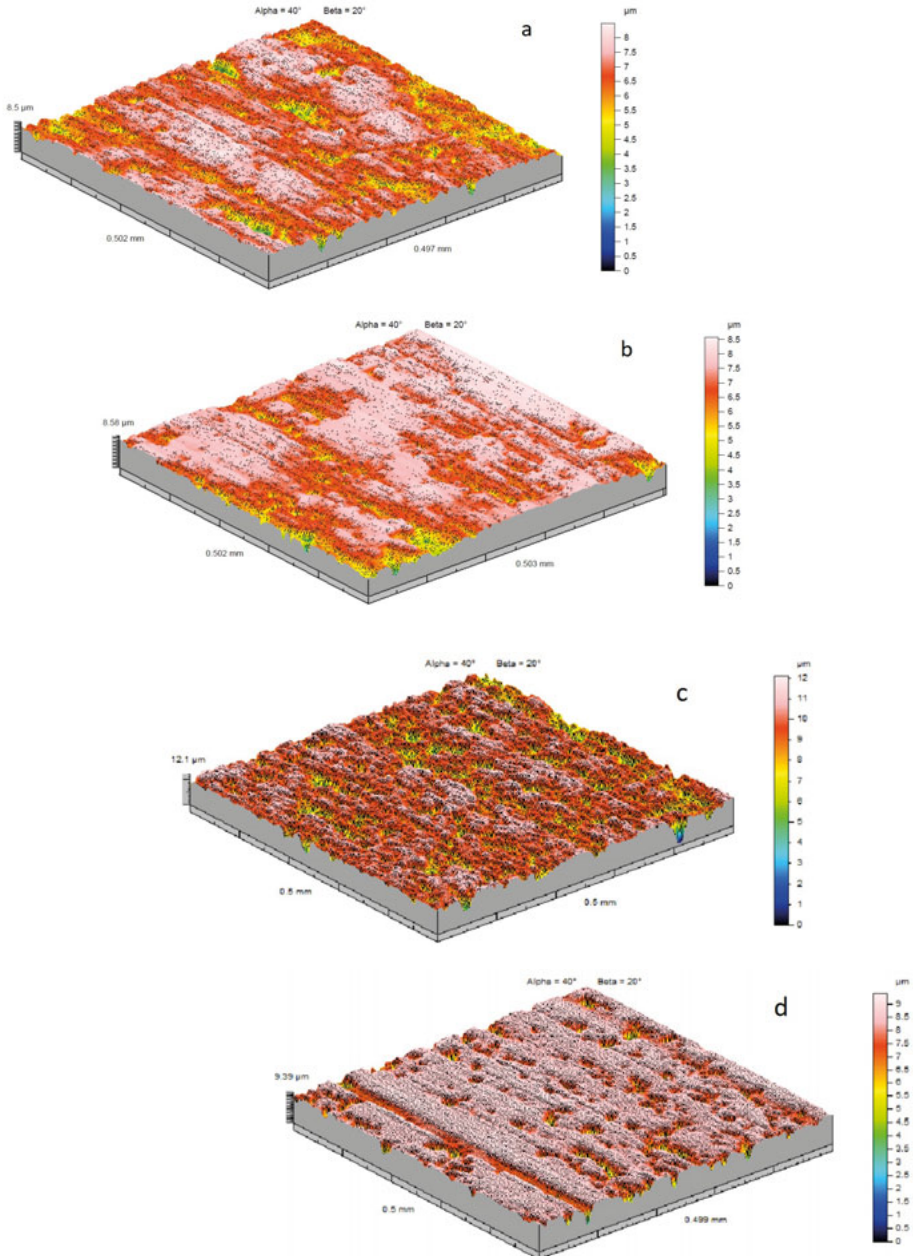


Rys. 8.44. Wykresy funkcji powierzchni odpowiedzi dla wskaźników  $S_q$  (a),  $S_k$  (b),  $S_{ci}$  (c),  $S_{vi}$  (d) dla próbek 2A–2I



Źródło: Opracowanie własne.

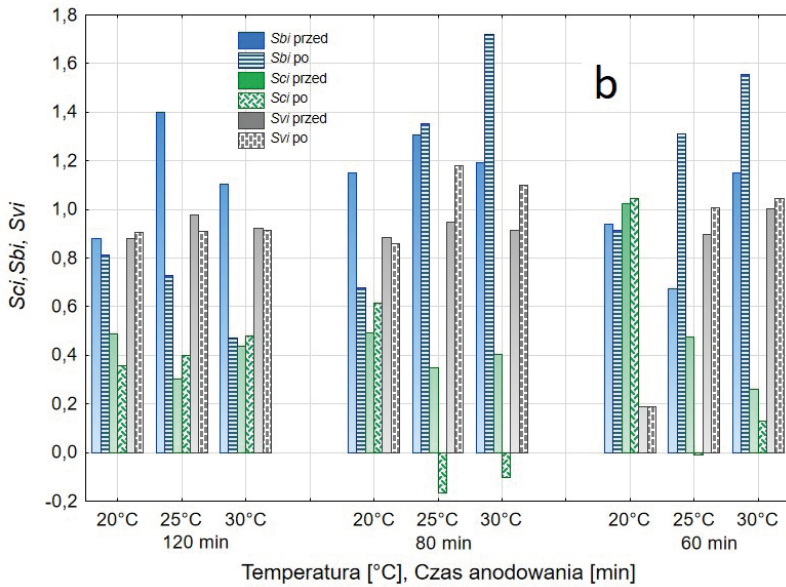
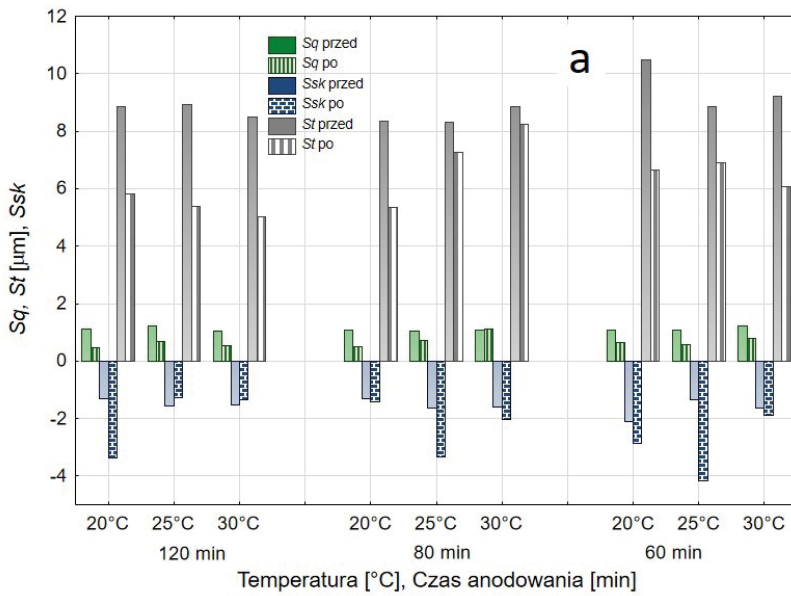
Rys. 8.45. Obraz izometryczny (3D) warstwy tlenkowej dla próbek 2A i 2I przed tarciem (odpowiednio a i c) oraz warstwy tlenkowej dla próbek 2A i 2I z naniesionym po tarciu filmem ślizgowym (odpowiednio b i d)



Źródło: Korzekwa, Skoneczny, Kaptacz, 2010, CC BY-SA.

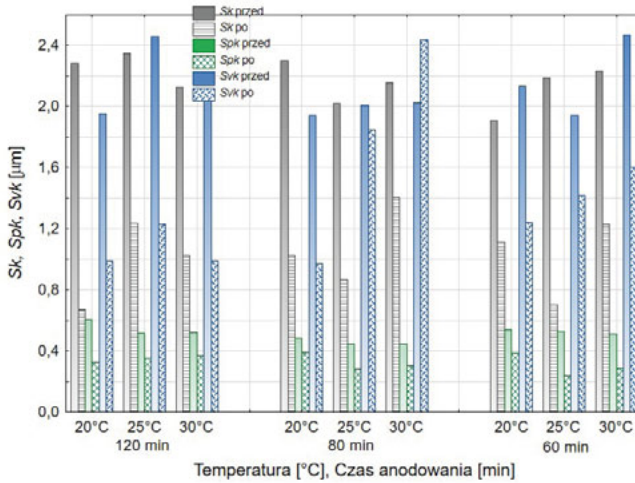
Wyniki analizy parametrów SGP dla warstw otrzymanych przy stałej gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$ , przy zmieniającym się czasie i temperaturze procesu przedstawiono w tabeli 8.2. Wykresy zależności parametrów SGP dla próbek 5F–5O przedstawiono odpowiednio na rysunkach:  $S_q$ ,  $S_t$ ,  $S_{sk}$  (rys. 8.46.a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (rys. 8.46.b) oraz  $S_{kr}$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  (rys. 8.47). Wartość parametru  $S_q$ , podobnie jak  $S_t$ , malała po współpracy tribologicznej (wyjątek dla  $S_q$  stanowi próbka 5G) (rys. 8.46.a). Ujemny  $S_{sk}$  dla wszystkich próbek świadczy o płaskowyzowym ukształtowaniu powierzchni (rys. 8.46.a). Analiza doświadczenia z trójwartościowymi wielkościami wejściowymi (czas i temperatura procesu) wykazała, że istotny wpływ parametrów wejściowych widoczny jest tylko na jednym z analizowanych parametrów wyjściowych ( $S_{pk}$ ), co pokazano przy użyciu wykresu Pareto na rys. 8.48.a. Można na nim zauważyć liniowy (L) istotny efekt interakcji wielkości zmiennej wejściowej (temperatury) na parametr  $S_{pk}$  w zależności od poszczególnych poziomów drugiej zmiennej wejściowej – czasu anodowania oraz kwadratowy (Q), istotny efekt interakcji wielkości zmiennej wejściowej (czasu) w zależności od temperatury. Dla parametru  $S_{pk}$  istotnie zależnego od warunków technologicznych procesu przedstawiono dopasowanie modelu z powierzchnią odpowiedzi (rys. 8.48.b). Wartości parametrów  $S_{kr}$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  maleją po współpracy tribologicznej (z wyjątkiem próbki 5K dla  $S_{vk}$ ). We wszystkich zatem próbkach górna część powierzchni warstw ulega wytarciu po rozpoczęciu pracy ( $S_k$ ) oraz w każdej z nich wzrasta odporność na ścieranie podczas docierania ( $S_{pk}$ ). Parametry pomocnicze nie wykazywały żadnych tendencji spadkowych lub wzrostowych i trudno na tej podstawie wyciągać wnioski o wpływie warunków technologicznych na te właśnie wskaźniki. Poszukując zbieżności w wykresach funkcji powierzchni odpowiedzi parametrów tarciovo-zużyciowych (rys. 8.32) oraz w wykresach funkcji powierzchni odpowiedzi parametrów SGP istotnie zmieniających się pod wpływem warunków technologicznych, można stwierdzić dla tej serii próbek, że najwyższe wartości parametru  $S_{pk}$  odpowiadają najwyższym wartościom współczynnika tarcia i intensywności zużyciwania partnera tribologicznego.

Rys. 8.46. Wykres parametrów SGP:  $S_q$ ,  $S_t$  i  $S_{sk}$  (a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (b) dla próbek otrzymanych przy stałej wartości  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$ , 5E-5O



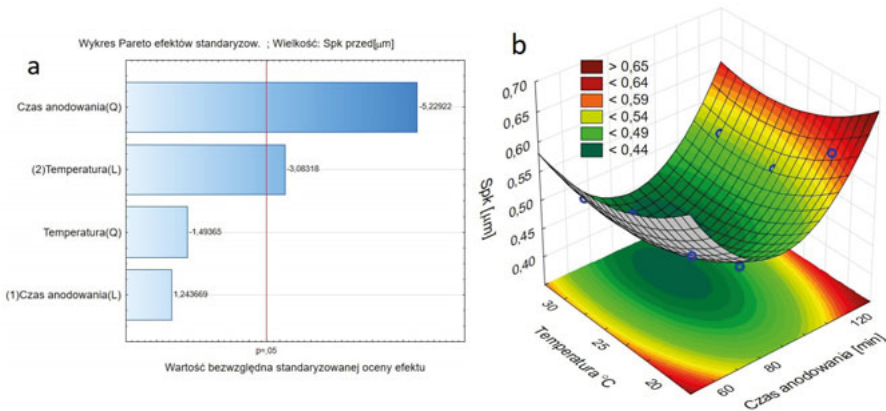
Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.47. Parametry krzywych Abbotta-Firestone'a dla próbek otrzymanych przy stałej wartości  $\sigma = 240 \text{ Amin/dm}^2$ , 5F-5O



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.48. Wykres Pareto efektów standardowych (a), funkcji powierzchni odpowiedzi (b) dla wskaźnika  $S_{pk}$  dla próbek serii 5F-5O

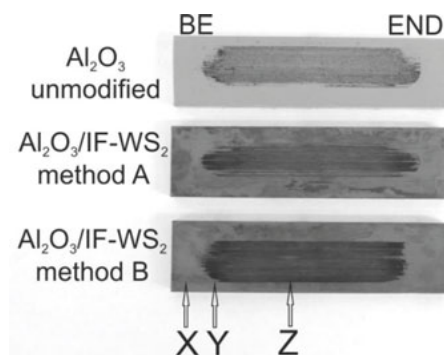


Źródło: Opracowanie własne.

Analizę struktury geometrycznej powierzchni dla warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$  otrzymanych metodą dwustopniową 2A\_C, 2B\_N i 2C\_N (tabela 7.2) przeprowadzono na podstawie wybranych parametrów z normy ISO 25178:

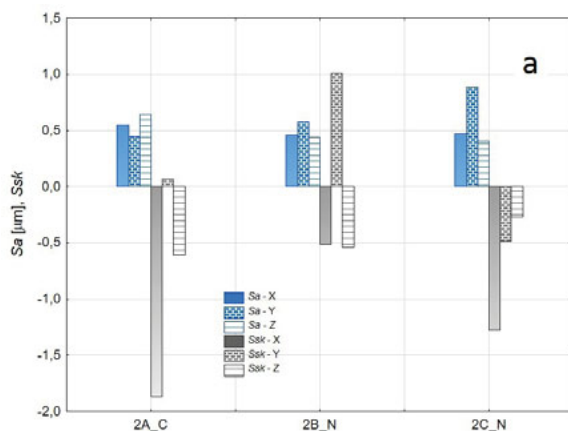
parametrów wysokościowych  $S_a$ ,  $S_{sk}$  i  $S_{ku}$ , parametrów funkcjonalnych:  $S_{pk}$ ,  $S_{sk}$ ,  $S_{vk}$ , parametrów przestrzennych:  $S_{al}$  i  $S_{tr}$ , parametrów cechy  $S_{pd}$  a także parametru  $R_a$  z normy ISO 4287, przedstawionych w tab. 8.3. Zbadano trzy rodzaje powierzchni: X – powierzchnia przed próbą tribologiczną, Y – powierzchnia w obszarze zużycia adhezyjnego oraz Z – powierzchnia po teście tribologicznym w środkowym obszarze tarcia toru (zużycie ścierne) pokazane na rys. 8.49 (Korzekwa et al. 2016). Na rys. 8.50.a i 8.50.b przedstawiono wybrane z wyżej wymienionych parametrów.

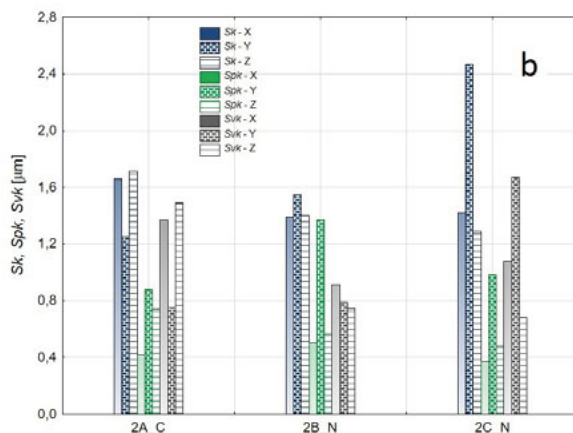
Rys. 8.49. Miejsca pomiaru topografii powierzchni, X – powierzchnia przed badaniem tribologicznym, Y – powierzchnia z obszarem zużycia adhezyjnego oraz Z – powierzchnia po teście tribologicznym w środkowym obszarze tarcia toru



Źródło: Korzekwa et al, 2016, dzięki uprzejmości Inderscience.

Rys. 8.50. Parametry  $S_a$  i  $S_{sk}$  (a) krzywych Abbotta-Firestone'a (b) dla próbek otrzymanych metodą dwustopniową





Źródło: Opracowanie własne.

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w tab. 8.3 oraz na rys. 8.50 powierzchnie próbek niemodyfikowanego tlenku przed tarcieniem charakteryzowały się największymi wartościami parametrów opisujących wysokość:  $S_a$ ,  $R_a$ ,  $S_k$  i  $S_{vk}$  oraz największą długością autokorelacji powierzchni  $S_{al}$ . Powierzchnia ta charakteryzowała się również najniższą wartością parametru skośności  $S_{sk}$  oraz najwyższą wartością kurtozy  $S_{ku}$ . Powierzchnie próbek przed tarcieniem otrzymane metodą dwustopniową w etanolu (2B\_N) i glikolu etylenowym (2C\_N) charakteryzowały się podobnymi wartościami parametrów  $S_a$ ,  $R_a$ ,  $S_k$ , natomiast różnice występowały między parametrami  $S_{sk}$ ,  $S_p/S_z$ ,  $S_{tr}$  i  $S_{pd}$ . Po teście tribologicznym powierzchnia warstwy niezmodyfikowanej (2A\_C) ma wyższą wartość wysokości chropowatości i kurtozy, a najmniejsze wartości skośności i współczynnika pustki. Jest to zatem bardziej wyrównana powierzchnia niż powierzchnia zmodyfikowana. Topografie powierzchni warstw zmodyfikowanych nanoproszkiem IF-WS<sub>2</sub> są podobne; różnią się tylko parametrami  $S_{pd}$ ,  $S_{tr}$ ,  $S_{sk}$ ,  $S_{al}$ . Powierzchnia 2B\_N otrzymana w etanolu ma największe zagęszczenie pików i parametr tekstury, co oznacza, że wykazuje największą jednorodność. Również utworzony film ślizgowy ma silną anizotropię (w jednym kierunku) z dużą gęstością pików (Korzekwa et al., 2016).

Tabela 8.4 przedstawia wyniki pomiarów SGP dla warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> otrzymanych w kąpeli elektrolitu z dodatkiem nanoproszku WS<sub>2</sub>. Wykresy zależności parametrów SGP dla próbek 1A\_NE-1H\_NE przedstawiono odpowiednio na rysunkach:  $S_q$ ,  $S_v$ ,  $S_{sk}$  (rys. 8.51.a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (rys. 8.51.b) oraz  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  (rys. 8.52). Wartość parametru  $S_q$  podobnie jak  $S_v$  malała po współpracy

Tabela 8.3. Parametry struktury geometrycznej dla próbek 2A\_C, 2B\_N, 2C\_N

| Parametry SGP                | 2A_C  | 2B_N   | 2C_N                         | 2A_C   | 2B_N   | 2C_N                   | 2A_C   | 2B_N   | 2C_N   |
|------------------------------|-------|--------|------------------------------|--------|--------|------------------------|--------|--------|--------|
| S <sub>a</sub>               | 0,551 | 0,46   | 0,472                        | 0,441  | 0,578  | 0,884                  | 0,645  | 0,44   | 0,407  |
| R <sub>a</sub>               | 0,453 | 0,368  | 0,366                        | 0,379  | 0,509  | 0,781                  | 0,635  | 0,363  | 0,394  |
| S <sub>k</sub>               | 1,66  | 1,39   | 1,42                         | 1,25   | 1,55   | 2,47                   | 1,71   | 1,4    | 1,29   |
| S <sub>sk</sub>              | 1,37  | 0,916  | 1,08                         | 0,749  | 0,79   | 1,67                   | 1,49   | 0,745  | 0,682  |
| S <sub>al</sub>              | 0,077 | 0,045  | 0,061                        | 0,251  | 0,0515 | 0,066                  | 0,0963 | 0,0515 | 0,0483 |
| S <sub>pd</sub>              | 72,5  | 74,3   | 56,2                         | 33,5   | 128    | 94,6                   | 45,3   | 199    | 418    |
| S <sub>tr</sub>              | 0,107 | 0,16   | 0,106                        | 0,34   | 0,0489 | 0,135                  | 0,157  | 0,0588 | 0,0483 |
| S <sub>sk</sub>              | -1,87 | -0,514 | -1,28                        | 0,0675 | 1,01   | -0,49                  | -0,608 | -0,537 | -0,267 |
| S <sub>ku</sub>              | 14,2  | 11,2   | 9,81                         | 7      | 6,52   | 3,83                   | 4,68   | 7,67   | 4,6    |
| S <sub>pk</sub>              | 0,417 | 0,501  | 0,369                        | 0,878  | 1,37   | 0,981                  | 0,739  | 0,567  | 0,479  |
| S <sub>p/S<sub>z</sub></sub> | 0,33  | 0,54   | 0,48                         | 0,6    | 0,53   | 0,44                   | 0,56   | 0,29   | 0,48   |
| <b>Przed tarciami - X</b>    |       |        | <b>Zużycie adhezyjne - Y</b> |        |        | <b>Po tarciami - Z</b> |        |        |        |

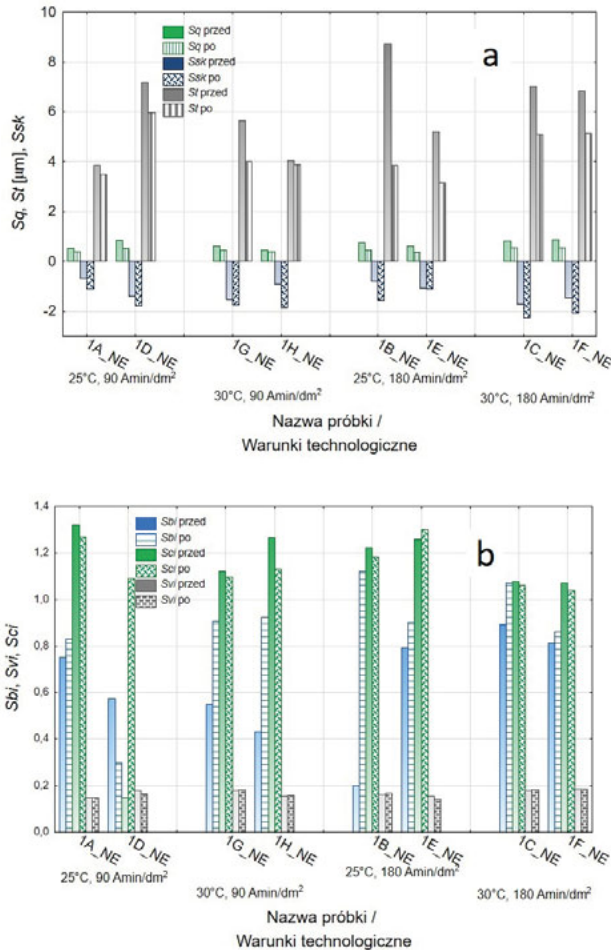
S<sub>a</sub> – średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości powierzchni; R<sub>a</sub> – średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości profilu; S<sub>k</sub> – wysokość chropowatości rdzenia, S<sub>sk</sub> – zredukowana głębokość wgłębień; S<sub>al</sub> – długość odcinka najszybszego zanikania autokorelacji; S<sub>pd</sub> – gęstość wierzchołków; S<sub>tr</sub> – wskaźnik tekstury powierzchni; S<sub>k</sub> – współczynnik asymetrii powierzchni; S<sub>ku</sub> – współczynnik nachylenia powierzchni; S<sub>pk</sub> – zredukowana wysokość wzniesień; S<sub>p</sub> – wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni; S<sub>z</sub> – wysokość chropowatości według 10 punktów.

Źródło: Korzekwa et al., 2016, dzięki uprzejmości Inderscience.



tribologicznej (rys. 8.51). Ujemny  $S_{sk}$  dla wszystkich próbek świadczy o płasko-  
 wyżowym ukształtowaniu powierzchni (rys. 8.51). Analiza wyników doświad-  
 czenia z dwuwartościowymi wielkościami wejściowymi (gęstość powierzchniowa  
 ładunku elektrycznego i temperatura elektrolitu) wykazała, że istotny wpływ  
 parametrów wejściowych widoczny jest tylko na jednym z analizowanych para-  
 metrów wyjściowych ( $S_k$ ), co pokazano przy użyciu wykresu Pareto (rys. 8.53.a).  
 Na tym samym wykresie można ponadto zauważyć wpływ na  $S_k$  istotnego  
 efektu interakcji wielkości zmiennej wejściowej (gęstości powierzchniowej)

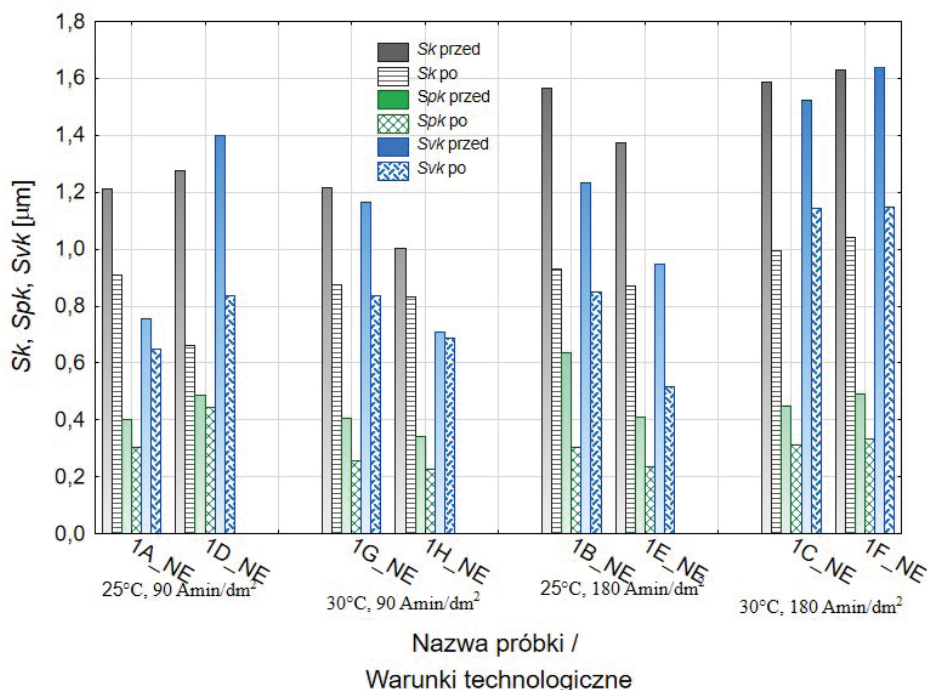
Rys. 8.51. Wykres parametrów SGP:  $S_q$ ,  $S_t$  i  $S_{sk}$  (a),  $S_{bi}$ ,  $S_{ci}$ ,  $S_{vi}$  (b) dla próbek otrzymana-  
 nych w kąpeli z IF-WS<sub>2</sub>, 1A\_NE-1H\_NE



Źródło: Opracowanie własne.

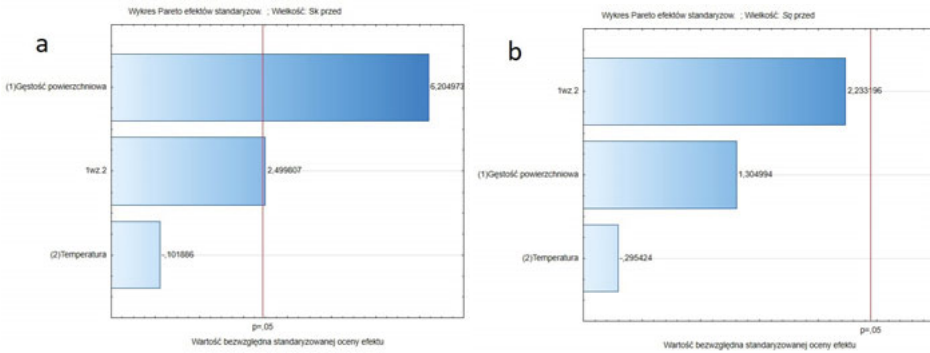
w zależności od temperatury (1wz2). Na rys. 8.53.b pokazano przykładowy wykres Pareto, dla wielkości  $S_q$ , dla której analiza doświadczenia nie wykazała istotnego wpływu parametrów wejściowych. Dla ww. parametrów na rys. 8.54 przedstawiono wykresy średnich krańcowych w zależności od temperatury i gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego. Wartości parametrów  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  po współpracy tribologicznej (rys. 8.52) maleją dla całej serii próbek 1A\_NE-1H\_NE. We wszystkich zatem próbkach górna część powierzchni warstw ulega wytarciui po rozpoczęciu współpracy ( $S_k$ ) oraz w każdej z nich wzrasta odporność na ścieranie podczas docierania ( $S_{pk}$ ). Parametr pomocniczy  $S_{bi}$  wykazywał wzrost po tarciu dla wszystkich próbek z wyjątkiem 1D\_NE. Parametr  $S_{ci}$  malał z wyjątkiem 1D\_NE i 1E\_NE (rys. 8.51.b). W przypadku  $S_{vi}$  trudno mówić o trendzie, gdyż parametry po tarciu oscylowały wokół wartości przed tarciem.

Rys. 8.52. Parametry krzywych Abbotta-Firestone'a dla próbek otrzymanych dla próbek otrzymanych w kąpeli z IF-WS2, 1A\_NE-1H\_NE



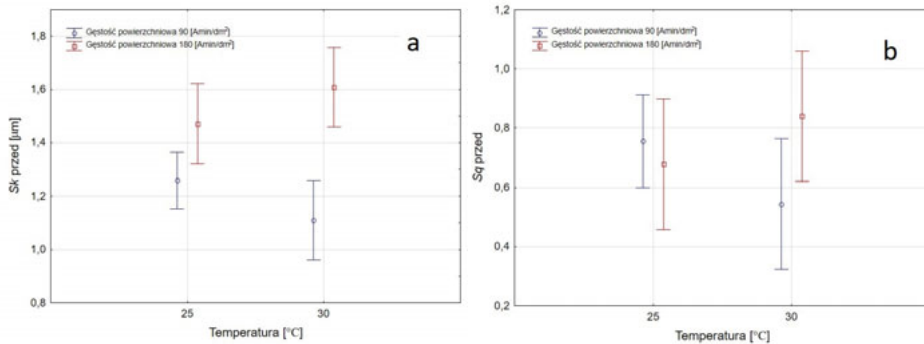
Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.53. Wykres Pareto efektów standardowych dla wskaźnika  $S_k$  (a),  $S_q$  dla próbek serii 1A\_NE-1H\_NE (b)



Źródło: Opracowanie własne.

Rys. 8.54. Wykres średnich krańcowych dla wskaźnika  $S_k$  (a),  $S_q$  dla próbek serii 1A\_NE-1H\_NE (b)



Źródło: Opracowanie własne.

Analiza struktury geometrycznej powierzchni z wykorzystaniem planów dwu- i trójwartościowych umożliwiła wyznaczenie pewnych zależności pomiędzy wybranymi parametrami głównymi i pomocniczymi a warunkami procesu technologicznego wykorzystanego do otrzymania prezentowanych serii próbek, a także wyznaczenie zależności pomiędzy parametrami struktury geometrycznej powierzchni przed współpracą tribologiczną i po niej. Zaletą zastosowania porównania parametrów podstawowych i pomocniczych było wykazanie zmienności, która występuje dla wybranych parametrów w zależności od zawartości

Tabela 8.4 Wybrane parametry struktury geometrycznej powierzchni tlenków przed współpracą tribologiczną i po niej

| Nazwa próbki | $S_q$ |       | $S_t$ |       | $S_{bi}$ |       | $S_{ci}$ |       | $S_{vi}$ |       | $S_k$ |       | $S_{pk}$ |       | $S_{vk}$ |       | $S_{sk}$ |        |
|--------------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|--------|
|              | przed | po    | przed | po    | przed    | po    | przed    | po    | przed    | po    | przed | po    | przed    | po    | przed    | po    | przed    | po     |
| 1A_NE        | 0,528 | 0,408 | 3,850 | 3,500 | 0,750    | 0,831 | 1,323    | 1,271 | 0,146    | 0,149 | 1,213 | 0,910 | 0,401    | 0,305 | 0,757    | 0,648 | -0,702   | -1,103 |
| 1D_NE        | 0,832 | 0,520 | 7,200 | 5,968 | 0,574    | 0,300 | 0,146    | 1,093 | 0,177    | 0,163 | 1,274 | 0,660 | 0,488    | 0,444 | 1,400    | 0,838 | -1,401   | -1,774 |
| 1G_NE        | 0,630 | 0,453 | 5,657 | 4,001 | 0,549    | 0,906 | 1,123    | 1,099 | 0,179    | 0,181 | 1,216 | 0,876 | 0,406    | 0,258 | 1,166    | 0,837 | -1,514   | -1,739 |
| 1H_NE        | 0,456 | 0,399 | 4,032 | 3,872 | 0,433    | 0,924 | 1,265    | 1,134 | 0,156    | 0,159 | 1,004 | 0,832 | 0,341    | 0,228 | 0,708    | 0,688 | -0,926   | -1,851 |
| 1B_NE        | 0,751 | 0,466 | 8,707 | 3,856 | 0,200    | 1,122 | 1,221    | 1,185 | 0,160    | 0,167 | 1,567 | 0,929 | 0,636    | 0,304 | 1,232    | 0,850 | -0,790   | -1,564 |
| 1E_NE        | 0,604 | 0,366 | 5,188 | 3,163 | 0,792    | 0,904 | 1,261    | 1,302 | 0,155    | 0,142 | 1,375 | 0,870 | 0,408    | 0,233 | 0,946    | 0,516 | -1,084   | -1,092 |
| 1C_NE        | 0,811 | 0,546 | 7,015 | 5,088 | 0,894    | 1,071 | 1,076    | 1,059 | 0,179    | 0,181 | 1,585 | 0,992 | 0,446    | 0,312 | 1,522    | 1,146 | -1,708   | -2,267 |
| 1F_NE        | 0,870 | 0,568 | 6,825 | 5,144 | 0,814    | 0,863 | 1,072    | 1,040 | 0,187    | 0,186 | 1,631 | 1,039 | 0,492    | 0,332 | 1,638    | 1,146 | -1,458   | -2,079 |

$S_q$  – średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni;  $S_t$  – wysokość nierówności;  $S_{bi}$  – wskaźnik powierzchni nośnej;  $S_{ci}$  – wskaźnik zatrzymania cieczy przez rdzeń;  $S_{vi}$  – wskaźnik zatrzymania cieczy przez wgłębienia;  $S_k$  – wysokość chropowatości rdzenia;  $S_{pk}$  – zredukowana wysokość wzniesień;  $S_{vk}$  – zredukowana głębokość wgłębień;  $S_{sk}$  – współczynnik asymetrii powierzchni

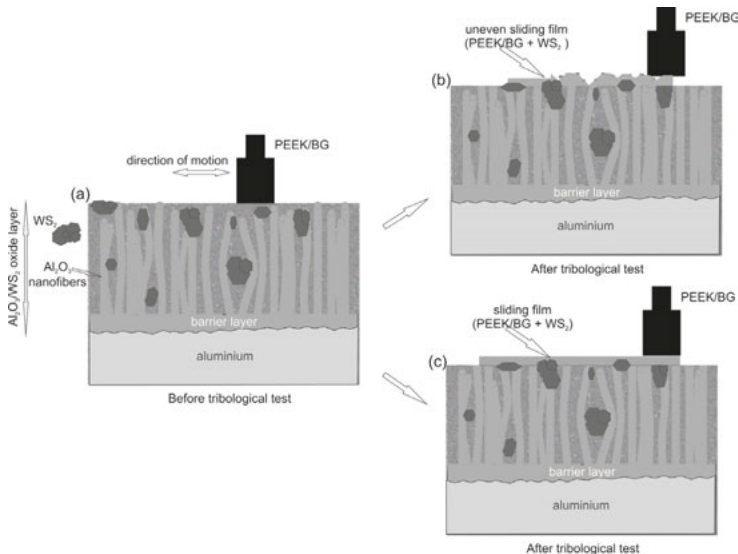
Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Korzekwa et al., 2019; Korzekwa, Fal, Gądek-Moszczak, 2021, CC BY.

$WS_2$  w warstwie, gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego, czasu anodowania czy temperatury. Wyznaczone wyraźne systematyczne trendy zależności w części analizowanych parametrów stanowią cenną pomoc w wyjaśnieniu zmian zachodzących na powierzchni warstw w wyniku współpracy tribologicznej z wybranym partnerem tribologicznym, wskazując jednocześnie na potencjalne ich wykorzystanie przy wyjaśnianiu charakteru współpracy elementów pary tribologicznej.

Przykładem wyjaśniającym charakter współpracy pary tribologicznej  $Al_2O_3/WS_2$  z tworzywem PEEK BG jest schemat pokazany na rys. 8.55.

W zależności od warunków procesu technologicznego zmienia się morfologia warstwy tlenkowej, co ma wpływ na charakter współpracy pary tribologicznej  $Al_2O_3/WS_2$  – PEEK/BG. Na rys. 8.55.a przedstawiono schemat skojarzenia warstwy tlenkowej  $Al_2O_3/WS_2$  z tworzywem PEEK/BG przed współpracą tribologiczną. W pierwszej fazie następuje zużycie ściernych chropowatości powierzchni zarówno w warstwie  $Al_2O_3/WS_2$ , jak i na powierzchni materiału PEEK/BG. W zależności od mikrostruktury warstwy wierzchniej  $Al_2O_3/WS_2$  tworzące się tribochemiczne produkty zużycia stają się „luźnym materiałem” pomiędzy powierzchniami ściernymi i następuje dalsze ścieranie.

Rys. 8.55. Schemat mechanizmu działania pary tribologicznej  $Al_2O_3/WS_2$  – PEEK/BG



Źródło: Korzekwa et al., 2014; wykorzystano za zgodą ASME; pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.

Rys. 8.55.b oddaje charakter tarcia wywołującego ścieranie bardziej miękkiego tworzywa PEEK/BG podczas współpracy tribologicznej. Słabo rozwinięta morfologia (zbyt mała mikro- i nanoporowatość) warstw tlenkowych otrzymana przy niskich wartościach powierzchniowego ładunku elektrycznego i niskiej temperaturze uniemożliwia utworzenie stabilnego filmu ślizgowego. Powstałe produkty zużycia podczas tarcia granicznego przyczyniają się do wzrostu współczynnika tarcia.

Przy wyższych wartościach powierzchniowego ładunku elektrycznego morfologia warstwy tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  lepiej utrzymuje w mikro- i mezoporach warstwy utworzonej w wyniku współpracy tribologicznej jednorodny film ślizgowy składający się z tworzywa PEEK/BG i dostarczonego przez warstwę modyfikatora  $\text{WS}_2$ . W tym przypadku występuje tarcie ślizgowe (rys. 8.55.c) (Korzekwa et al., 2014).

## 8.6. Ocena właściwości użytkowych powłok tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$

Celem oceny było wykazanie wpływu technologii otrzymywania powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  na właściwości użytkowe siłownika pneumatycznego w rzeczywistym układzie pneumatycznym sterowanym elektromagnetycznie. Informacje zawarte w niniejszym rozdziale po raz pierwszy zostały opisane i opublikowane w artykule naukowym (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021) na warunkach międzynarodowego uznania autorstwa 4.0 (CC BY 4.0). W niniejszej monografii przytoczono najważniejsze elementy tego artykułu w odniesieniu do prezentowanego tematu pracy.

Cylinder siłownika pneumatycznego przygotowano zgodnie z normą ISO 6431. Jako uszczelki zgarniające (niebieskie) zastosowano uszczelki tłoka (CPP Prema SA, Polska) (Prema, 2021). Są to uszczelnienia poliuretanowe o wysokiej odporności na ścieranie, co warunkuje długotrwałą pracę w warunkach bezolejowych. Jako uszczelkę prowadzącą (czarną) zastosowano pierścień z tworzywa T5W.

Anodowe powłoki tlenkowe wytworzono na powierzchni cylindrów o średnicy wewnętrznej  $\varnothing = 40 \times 10^{-3}$  m i długości  $87 \times 10^{-3}$  m wykonanych z rury ze stopu aluminium ENAW-6063. Wewnętrzne powierzchnie gładzi cylindrów trawiono w wodnych roztworach KOH w czasie 40 minut i  $\text{HNO}_3$  w czasie 10 minut, a następnie poddano twardemu anodowaniu w wieloskładnikowym elektrolicie stanowiącym wodny roztwór kwasów: siarkowego, ftalowego

i szczawiowego (SFS) (Korzekwa et al., 2014). Anodowaniu przy użyciu stabilizowanego zasilacza GPR-25H30D poddano dwa cylindry. Jedną powłokę na cylindrze otrzymano poprzez anodowanie jego wewnętrznej powierzchni w elektrolicie SFS, drugą powłokę – w elektrolicie SFS z dodatkiem proszku  $2H-WS_2$  (Graphene Supermarket, Megantech, rozmiar ziarna  $< 0,4-1 \mu m$ ), w ilości 30 g/l (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021). Dla przejrzystości przyjęto następującą nomenklaturę: C1 – cylinder z wytworzoną powłoką  $Al_2O_3$  oraz C2 – cylinder z wytworzoną powłoką  $Al_2O_3/WS_2$ .

Stanowisko badawcze składało się z dwóch siłowników, których cylindry stanowiły opisany powyżej materiał badań. Stanowisko laboratoryjne do badań eksploatacyjnych siłowników pneumatycznych jest rzeczywistym układem pneumatycznym sterowanym elektromagnetycznie. Dodatkowo system został zaprojektowany jako stanowisko do badań zużycia gładzi cylindrowych oraz do badań uszczelnienia tłoka w siłownikach pneumatycznych pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego. Stanowisko składa się z podzespołów pneumatycznych: kompresora, zespołu filtrująco-reduktorowego, dwóch siłowników tłokowych dwustronnego działania oraz zaworu rozdzielającego 5/2 sterowanego cewkami za pomocą czujników kontaktronowych zainstalowanych na siłowniku. Stanowisko badawcze umożliwiła ciągłą pracę siłowników w układzie równoległym. Do wytworzenia sprężonego powietrza używano sprężarki bezolejowej Gentilin Compact-air 280. Podczas badań siłowniki były zasilane sprężonym powietrzem o ciśnieniu 0,5 MPa. Pomiarów ciśnienia w komorach siłowników dokonywano za pośrednictwem przetworników ciśnienia Aplisens AS. W celu pomiaru temperatury w okolicy strefy tarcia w cylindrach siłowników zostały wykonane otwory nieprzelotowe, wiercone na głębokość równą grubości ściany cylindra. Otwory znajdowały się w połowie długości cylindrów. Do pomiaru temperatury zastosowano termopary typu K, które umieszczono na stałe w przygotowanych otworach. Jedną z termopar do pomiaru temperatury otoczenia umieszczono w okolicy siłowników. Zarówno ciśnienie w komorach siłowników, jak i temperaturę mierzono przy użyciu analogowo-cyfrowego przetwornika Spider8. Podczas pomiarów ciśnienia w komorach siłowników zastosowano próbkowanie 200 Hz, natomiast przy pomiarze temperatury próbkowanie 1 Hz. Akwizycja danych pomiarowych była realizowana przy zastosowaniu programu Catman 4,5. Testy eksploatacyjne wykonywano w czasie 180 godzin. Początkowa prędkość obu siłowników wynosiła ok. 0,4 km/h.

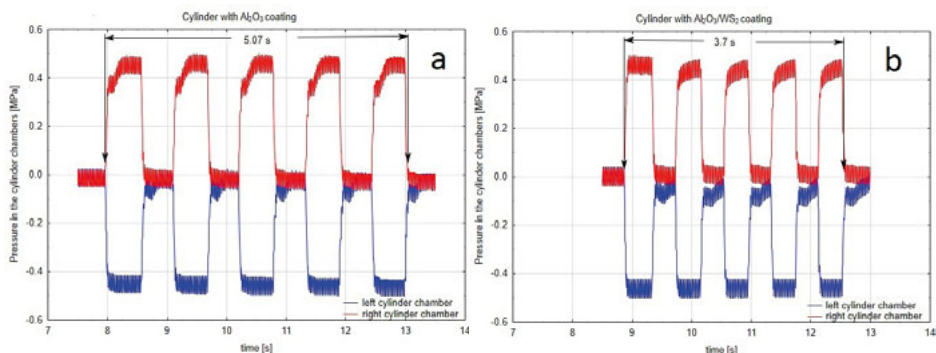
Wszystkie uszczelnienia współpracujące ślizgowo z warstwami tlenkowymi zarówno przed testem, jak i po teście były ważone na wadze WPA 60. Po zakończonych badaniach stanowiskowych siłowniki zostały zdemontowane, cylindry przecięte i poddane dalszym badaniom. Badania struktury i morfologii powierzchni warstw przeprowadzono elektronowym mikroskopem skaningowym Hitachi S-4700 z systemem EDS Noran Vantage przy powiększeniach 35–25000x. W celu prawidłowej obserwacji warstwy tlenkowe zostały napyłone węglem przy użyciu turbomolekularnej napyłarki węglowej. Warstwa węgla umożliwia wyładowanie odbijających się elektronów i ich odprowadzenie podczas badań. Badania struktury geometrycznej powierzchni (SGP) wykonano w celu określenia parametrów chropowatości oraz struktury geometrycznej powierzchni przed testem eksploatacyjnym i po nim. Pomiary wykonano metodą skaningu systematycznego z użyciem profilografometru stykowego Form TalySurf Series 2 50i. Wyznaczono podstawowe parametry stereometryczne z grupy amplitudowej oraz krzywej Abbotta-Firestone'a. Szczegółowy opis zawarto w pracy: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021.

W pierwszych godzinach testów oba siłowniki zasilano powietrzem o takim samym ciśnieniu, aby pracowały równomiernie. Stwierdzono, że po ok. 80 h prędkość tłoczyska siłownika C1 zmniejszała się z czasem testu w wyniku zwiększającego się tarcia. Na rys. 8.56.a i b pokazano wykresy wartości ciśnienia panującego w komorach cylindrów siłowników w trakcie pracy tłoka. Przykładowo pokazano wykres rozkładu ciśnienia podczas pięciu cykli pracy tłoków w tulejach cylindrycznych C1 (rys. 8.56.a) oraz C2 (rys. 8.56.b). W pierwszej chwili po przesterowaniu zaworu rozdzielającego ciśnienie w komorze siłownika po lewej stronie tłoka (cykl wysuwania tłoka) gwałtownie wzrasta do wartości ok. 0,4 MPa (wykres czerwony). Po tym gwałtownym wzroście następuje wypłaszczenie krzywej ciśnienia wynikające z zastosowanego w siłownikach systemu regulowanej amortyzacji pneumatycznej. Zastosowany system powoduje wyhamowywanie tłoka w końcowych fazach ruchu, co objawia się nagłymi skokami ciśnienia widocznymi na wykresach, aż do wartości 0,5 MPa. W chwili, gdy tłok siłownika osiągnie skrajne położenie, system BSPT (bezstykowa sygnalizacja położenia tłoka) zamontowany w tłoku siłownika za pośrednictwem kontaktronu przekazuje sygnał do cewki zaworu rozdzielającego. Następuje przesterowanie zaworu rozdzielającego. Ciśnienie sterowania kierowane jest do komory siłownika po prawej stronie tłoka (cykl wsuwania tłoka). W tym czasie powietrze z komory siłownika po lewej stronie tłoka jest usuwane



do atmosfery, co jest widoczne na wykresie czerwonym jako gwałtowny spadek ciśnienia, aż do wartości 0 MPa. W końcowej fazie tego ruchu znów następuje wyhamowywanie tłoka, co objawia się skokami ciśnienia. Wykresy w kolorze niebieskim pokazują wartości ciśnienia w komorze po przeciwległej stronie tłoka. W chwili, gdy w komorze po lewej stronie tłoka ciśnienie wzrasta (wykres czerwony), w komorze po prawej stronie tłoka ciśnienie maleje (przetwornik wyzerowany przed rozpoczęciem ruchu wskazuje podciśnienie). Oba wykresy wykazują podobny przebieg, co wskazuje na tożsamy charakter pracy tłoka. Na podstawie wykreślonych wykresów wyznaczono czasy dla pięciu cykli pracy tłoka. Czas pięciu cykli dla cylindra C1 wynosił ok. 5,07 s, podczas gdy dla cylindra C2 czas ten wynosił 3,7 s. Opory ruchu w cylindrze C1 wynikające z braku zastosowania dodatku  $WS_2$  do struktury warstwy spowodowały wzrost czasu pracy tłoka o ok. 27% (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021).

Rys. 8.56. Wykres ciśnienia w cylindrze (a) z powłoką  $Al_2O_3$  – C1, (b) z powłoką  $Al_2O_3 / WS_2$  – C2

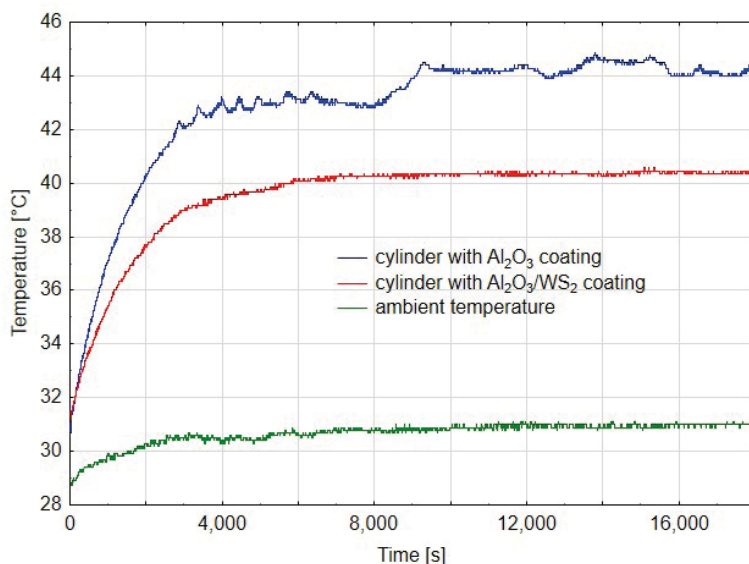


Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Na rys. 8.57 – rys. 8.59 przedstawiono wykresy temperatury mierzonej na cylindrach, w okolicy strefy tarcia odpowiednio po 14 h, 80 h i 180 h pracy silowników. Wykresy zostały wykonane dla pierwszej fazy testu, kiedy silowniki pracowały równomiernie, następnie po 80 h, kiedy zauważono zmianę prędkości tłoczyska silownika C1, oraz po 180 h w końcowym etapie przeprowadzonego doświadczenia. Na wykresach oprócz temperatury mierzonej na cylindrach widoczna jest również temperatura otoczenia. Na rys. 8.57 temperatura mierzona dla cylindra C1 charakteryzuje się nieregularnym przebiegiem, co związane

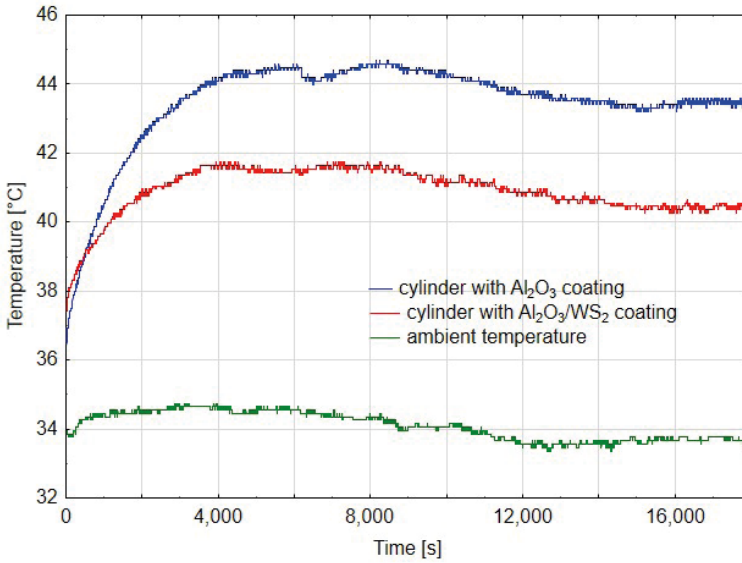
jest ze skokami wartości temperatury w początkowej fazie docierania dwóch elementów. Przyjmując, że temperatura dla C1 wynosiła średnio 44 °C, a dla C2 40 °C, można wykazać, że temperatura w cylindrze C2 była o ok. 9% niższa niż w C1. W przypadku pomiarów temperatury cylindrów po 80 h pracy (rys. 8.58), gdy zauważalne były pierwsze różnice w prędkości ruchu tłoczyska obu siłowników, średnia wartość ustabilizowanej temperatury dla C1 wynosiła 44 °C, a dla C2 wynosiła 41°C, co było wartością o ok. 7% niższą w porównaniu z C1. Oba wykresy wykazują przebieg liniowy, co sugeruje dotarcie się elementów węzła ślizgowego. Po 180 h pracy (rys. 8.59) różnica temperatury pracy siłowników wynosiła ok. 2%, jednakże bardzo nieregularny cykl pracy cylindra C1 wynikający z dużych oporów ruchu tłoka siłownika wykluczył go z dalszych badań, które zakończono również dla cylindra C2. Jak można wywnioskować z rys. 8.57 – rys. 8.59, również temperatura otoczenia wpływała na pomiar temperatury w cylindrach. Dla wyższej temperatury otoczenia temperatura mierzona w cylindrach również była wyższa. Trend jednak został zachowany i dzięki temu można wyciągnąć wnioski przy porównywaniu wartości temperatury panującej w okolicy strefy tarcia, które stanowiły jeden z głównych celów badania (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021).

Rys. 8.57. Wykres zmiany temperatury w funkcji czasu po 14 godzinach pracy cylindrów



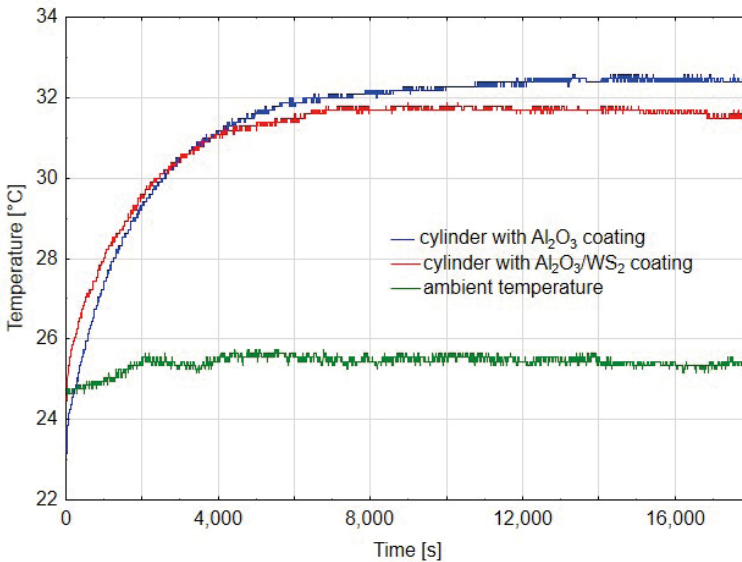
Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.58. Wykres zmiany temperatury w funkcji czasu po 80 godzinach pracy cylindrów



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

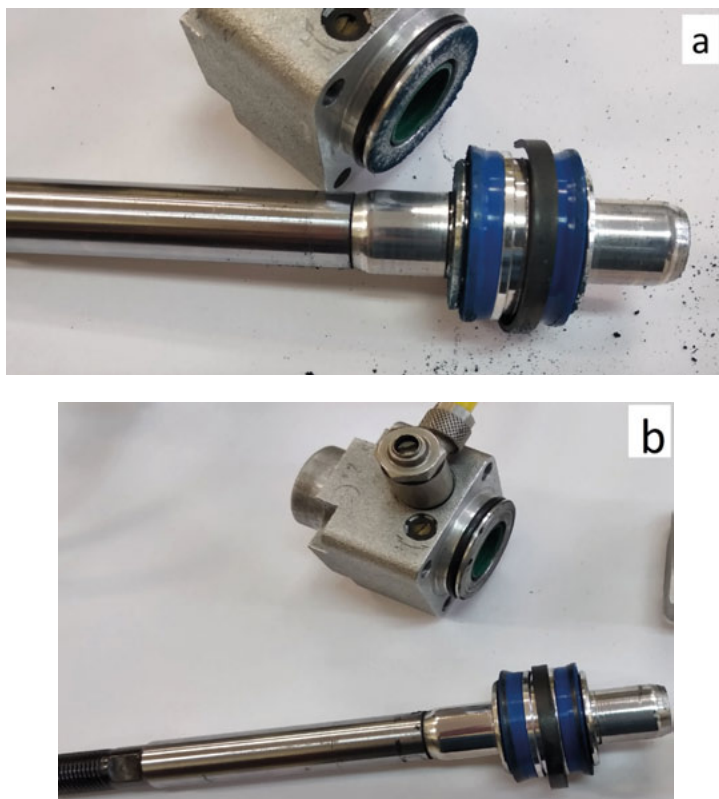
Rys. 8.59. Wykres zmiany temperatury w funkcji czasu po 180 godzinach pracy cylindrów



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Po zakończonych badaniach stanowiskowych układ badawczy rozmontowano, a widoczne makroskopowo różnice pokazano na rys. 8.60.a i 8.60.b. Po demontażu siłownika z cylindrem C1 zauważono produkty zużycia uszczelek tłoka (rys. 8.60.a). W przypadku siłownika C2 nie zauważono śladów takiego zużycia (rys. 8.60.b).

Rys. 8.60. Zdjęcia rozłożonych siłowników (a) C1; (b) C2



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Na rys. 8.61 pokazano zdjęcia cylindrów po demontażu układu. Lewa strona zdjęcia pokazuje cylinder C1 z widocznymi niebieskimi produktami zużycia pochodzącymi od poliuretanowej uszczelki zgarniającej. Efekt taki jest wynikiem znacznych oporów ruchu i ścierno-adhezyjnego zużywania się uszczelki w cylindrze C1, co z kolei wynika z braku warstwy smarowej umożliwiającej poślizg uszczelek zgarniających po gładzi cylindra (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021).

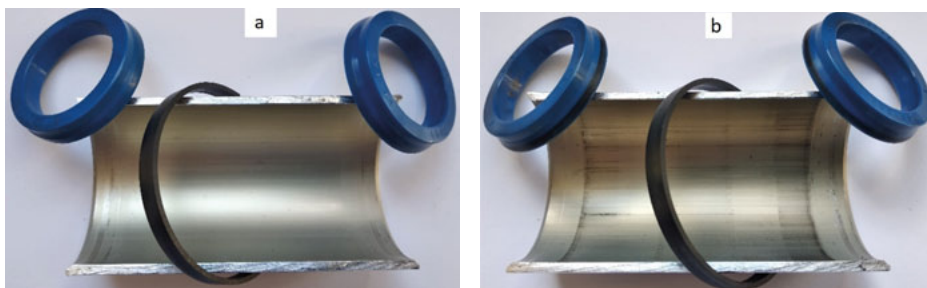
Rys. 8.61. Widok cylindrów C1 (po lewej) oraz C2 (po prawej)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Na rys. 8.62.a pokazano zdjęcia przeciętych cylindrów oraz uszczelk współpracujących z ich wewnętrznymi powierzchniami. Główną różnicą makroskopową obserwowaną na tych fotografiach jest występowanie czarnego obszaru zarówno na gładzi cylindra C2, jak i na współpracujących z nią niebieskich uszczelkach zgarniających (rys. 8.62.b).

Rys. 8.62. Przecięte cylindry C1 (a) oraz C2 (b) wraz ze współpracującymi z nimi: uszczelką tłoka (czarną) i uszczelkami zgarniającymi (niebieskimi)



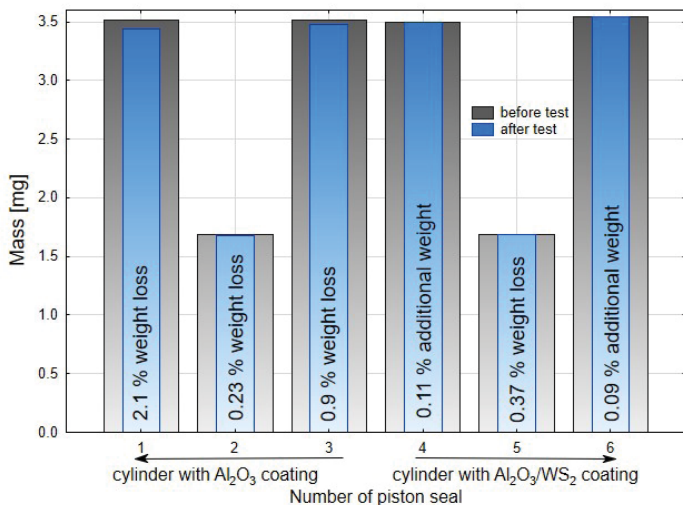
Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Czarny obszar na gładzi cylindra C2 jest to tzw. film ślizgowy. Został utworzony w wyniku współpracy ślizgowej uszczelki prowadzącej tłoka wykonanej z tworzywa T5W z powierzchnią warstwy  $Al_2O_3/WS_2$ . Powstawanie takiego filmu ślizgowego w skojarzeniach ślizgowych pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego jest ściśle związane z procesem zużywania się tworzywa sztucznego i przenoszenia go na powierzchnie warstw tlenkowych. Współpraca uszczelk zgarniających z gładzią cylindra C2 spowodowała przeniesienie

tworzywa T5W również na powierzchni niebieskich uszczelnień zgarniających. Spowodowało to prawidłową pracę elementów układu ślizgowego tego silownika. Naniesienie filmu ślizgowego na gładź cylindra C2 było możliwe dzięki wstępnemu smarowaniu, które wynikało z dodatku  $WS_2$  do elektrolitu SFS przy wytwarzaniu warstwy tlenkowej na gładzi cylindra. Smar stały w postaci  $WS_2$  wprowadzony do struktury warstwy  $Al_2O_3/WS_2$  spowodował wstępny poślizg uszczelzek zgarniających na warstwie tlenkowej, obniżając opory ruchu i zużywanie się tych uszczelzek, jak to miało miejsce w cylindrze C1 silownika.

Na rys. 8.63 przedstawiono wykres zużycia masowego uszczelzek – masa uszczelki przed badaniem stanowiskowym (słupki szare), masa uszczelki po badaniu stanowiskowym (słupki niebieskie). We wszystkich trzech uszczelkach współpracujących z cylindrem C1 zaobserwowano ubytek masy. Dla lewej uszczelki zgarniającej zarejestrowano ok. 2,1% ubytek masy, a dla prawej ok. 0,9% masy początkowej. Uszczelka prowadząca tłoka zużyła się ok. 0,23% po współpracy z warstwą  $Al_2O_3$  cylindra C1 w stosunku do swojej początkowej masy. W przypadku uszczelki współpracujących z cylindrem C2 zarejestrowano masę wyższą od początkowej o ok. 0,11% dla lewej uszczelki oraz 0,09% dla prawej uszczelki zgarniającej. Związane jest to z naniesioną czarną warstwą tworzywa T5W. Uszczelka prowadząca tłoka zużyła się ok. 0,37% po współpracy z powierzchnią cylindra C2 w odniesieniu do swojej początkowej masy.

Rys. 8.63. Wykresy masy uszczelki przed testem stanowiskowym i po nim

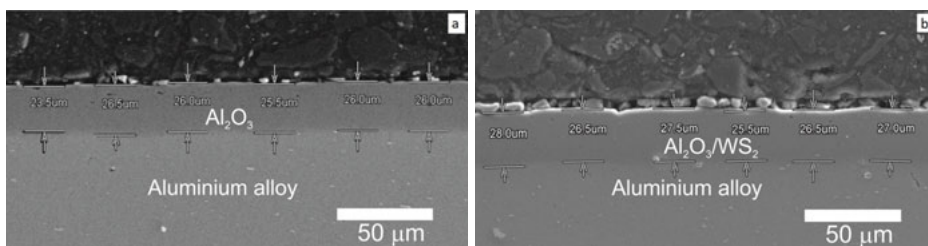


Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Wyniki przeprowadzonych badań wagowych są potwierdzeniem obserwacji makroskopowych po zakończonych badaniach stanowiskowych.

Na rys. 8.64 pokazano grubość warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej na cylindrze C1 (rys. 8.64.a) oraz grubość warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  wytworzonej na cylindrze C2 (rys. 8.64.b). Grubość warstwy na cylindrze C1 wynosiła ok.  $25,58 \pm 1,07 \mu\text{m}$ , a na cylindrze C2 około  $26,83 \pm 0,87 \mu\text{m}$ .

Rys. 8.64. Obraz SEM przekroju poprzecznego cylindra C1 (a) i C2 (b) z pomiarem grubości powłoki

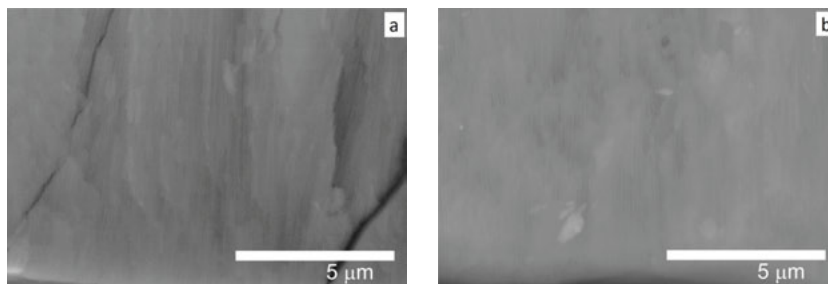


Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Biorąc pod uwagę błąd wynikający z metody pomiaru oraz odchylenie standardowe, można stwierdzić, że obie warstwy charakteryzowały się podobną grubością. Grubość warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej na podłożach stopów aluminium równa około  $25 \mu\text{m}$  jest wystarczająca do współpracy tribologicznej w układach tarcia technicznie suchego z tworzywami sztucznymi.

Na rys. 8.65 przedstawiono przełomy warstw wytworzonych na gładziach cylindrów. Zarówno na cylindrze C1, jak i C2 zaobserwować można typową strukturę podłużnych włókien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

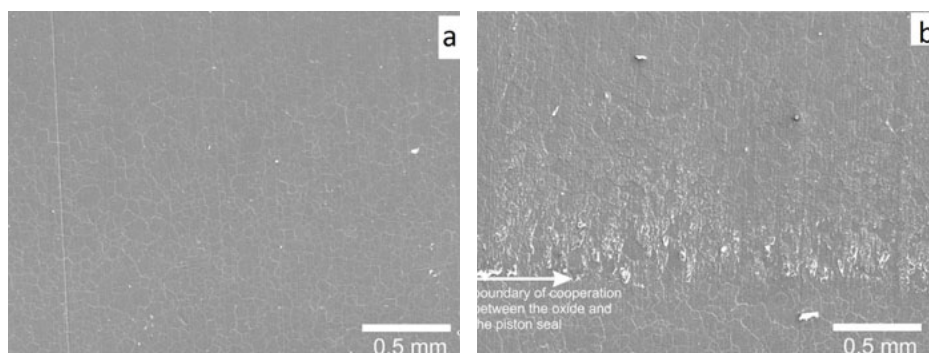
Rys. 8.65. Obraz SEM przełomu cylindra C1 (a), C2 (b) – powiększenie 10000x



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Na rysunkach od 8.66 do 8.68 przedstawiono powierzchnię gładzi cylindrów po teście eksploatacyjnym. Na rys. 8.66.b zaznaczono wyraźną granicę pomiędzy obszarem współpracy tribologicznej uszczelki zgarniającej z cylindrem C2 a obszarem, gdzie można obserwować warstwę spoza tego obszaru. Część obszaru współpracy w przypadku cylindra C2 charakteryzuje się naniesionym filmem ślizgowym dobrze widocznym jako czarny obszar na rys. 8.62.b. Zjawiska tego nie obserwujemy w przypadku cylindra C1, co również jest potwierdzeniem obserwacji makroskopowych. Na obrazach widoczna jest też siatka ziaren odzwierciedlających mikrostrukturę podłoża stopu aluminium, którą przedstawiono także na rys. 8.67 przy powiększeniu 500x. Na rys. 8.67.a i 8.67.b wykonanych dla powiększenia 25000x zaobserwowano typową dla warstw tlenkowych  $Al_2O_3$  nanoporowatą morfologię powierzchni. Jak wykazały badania dla grubości warstw  $Al_2O_3$  ok. 25  $\mu m$ , obok typowej morfologii powierzchni widocznej przy dużych powiększeniach można przy mniejszych powiększeniach doskonale obserwować mikrostrukturę podłoża stopu aluminium, na której wzrasta amorficzna warstwa tlenku aluminium. Granice ziaren aluminium stają się źródłem nierówności powstałych na powierzchni tlenku aluminium.

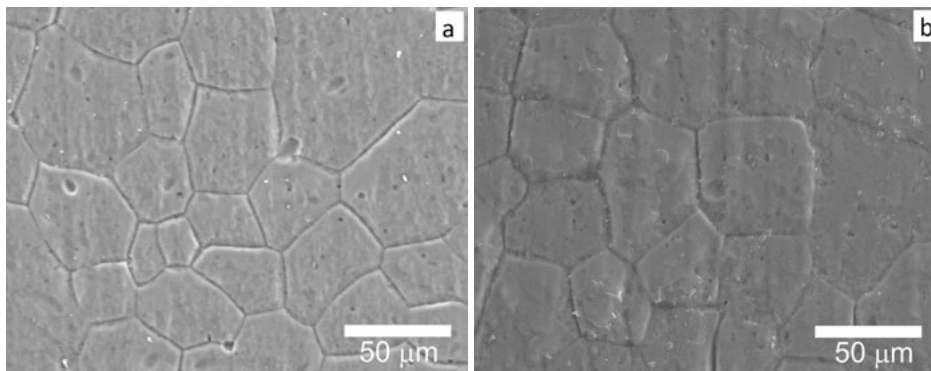
Rys. 8.66. Obraz SEM powierzchni warstw po teście tribologicznym (a) cylinder C1, (b) cylinder C2 – powiększenie 35x



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

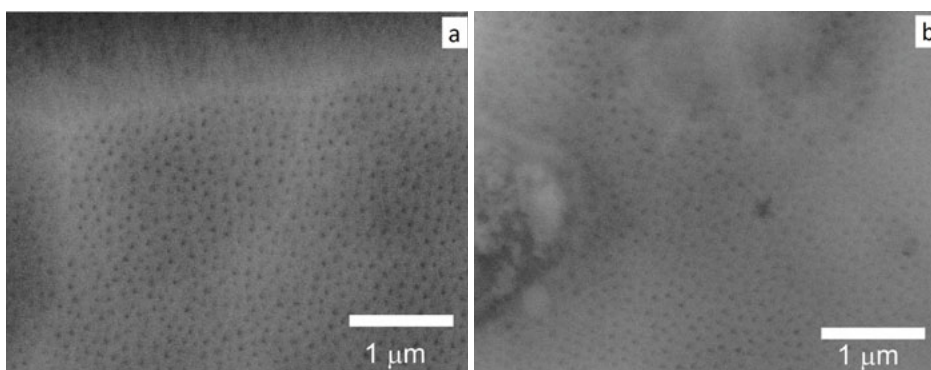


Rys. 8.67. Obraz SEM powierzchni warstw po teście tribologicznym (a) cylinder C1, (b) cylinder C2 – powiększenie 500x



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.68. Obraz SEM powierzchni warstw po teście tribologicznym (a) cylinder C1, (b) cylinder C2 – powiększenie 25000x

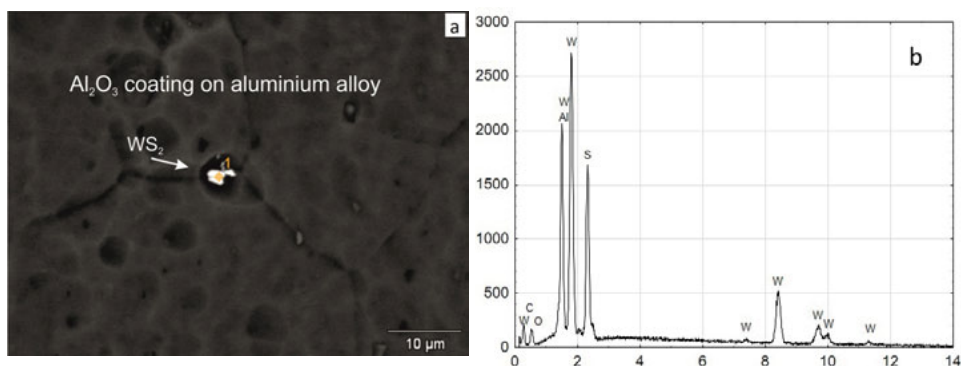


Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Widoczne granice ziaren na warstwach są efektem działania roztworów KOH i  $\text{HNO}_3$  na powierzchnię stopu oraz dziedziczenia cech podłoża przez formujące się warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Takie zjawisko zostało również potwierdzone w badaniach (Bara, 2014).

Na rys. 8.69.a pokazano zdjęcie SEM YAGBSE wykonane z użyciem elektronów wstecznie rozproszonych. Tylko przy użyciu tego typu identyfikacji możliwe było ujawnienie występującego na powierzchni warstwy tlenkowej modyfikatora w postaci proszku dwusiarczku wolframu  $\text{WS}_2$  – rys. 8.69.b.

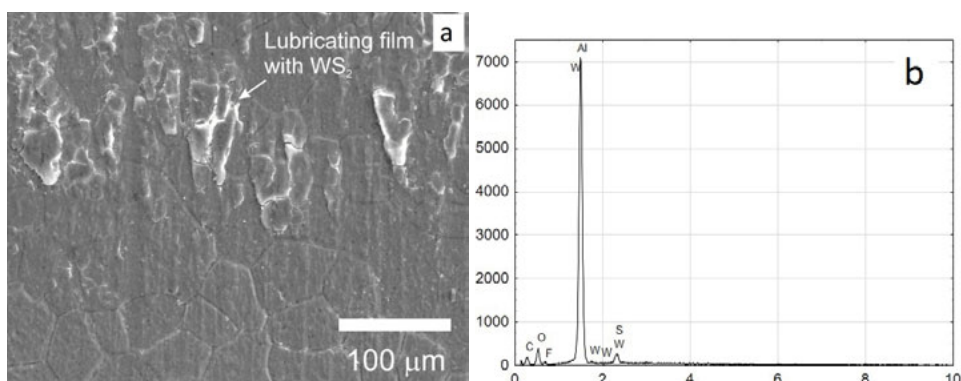
Rys. 8.69. Obraz SEM YAGBSE cylindra C2 (a), spektrum EDS obszaru wskazanego na zdjęciu a (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Analizę jakościową EDS przeprowadzono również dla powstałego filmu ślizgowego na wewnętrznej gładzi cylindra C2 – rys. 8.70. Ograniczenie skanowanego obszaru dla analizy EDS do małego obszaru wskazanego na rys. 8.70.a pozwala na ujawnienie występowania dwusiarczku wolframu w utworzonym filmie ślizgowym (rys. 8.70.b). Jak pokazują przeprowadzone badania, aby ujawnić występowanie lubrykantu  $WS_2$  w filmie ślizgowym osadzonym na warstwie  $Al_2O_3$ , niezbędne jest przeprowadzenie wnikliwej analizy jakościowej SEM/EDS.

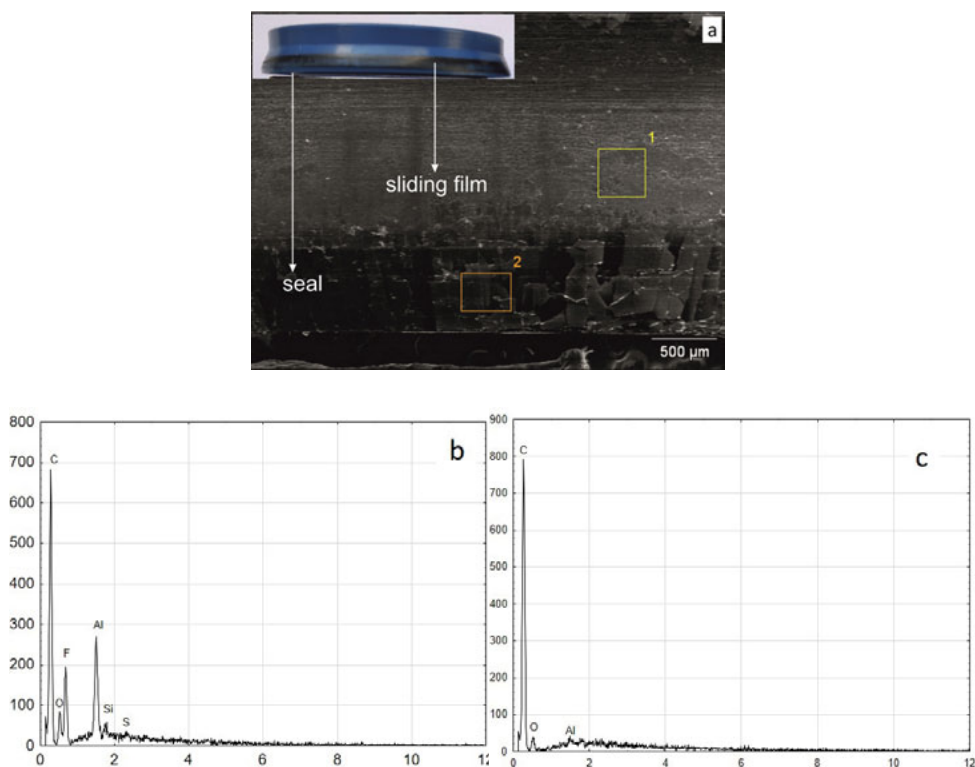
Rys. 8.70. Powierzchnia warstwy  $Al_2O_3/WS_2$  (cylinder C2) na granicy obszarów współpracy tribologicznej z utworzonym filmem ślizgowym zawierającym cząstki  $WS_2$  (a), spektrum EDS obszaru wskazanego na zdjęciu a (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

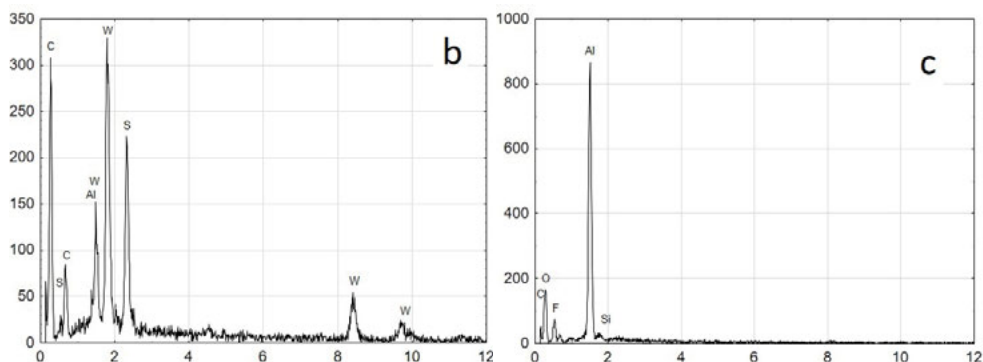
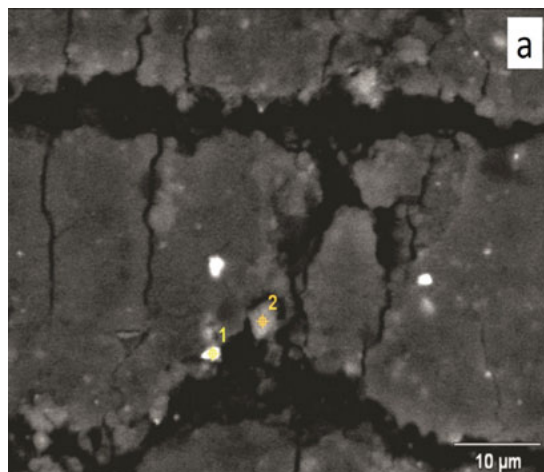
Rys. 8.71.a pokazuje obraz SEM obszarów uszczelki zgarniającej współpracującej z gładzią cylindra C2 z naniesionym filmem ślizgowym. Jak wykazała analiza EDS, film ślizgowy naniesiony na uszczelkę składa się z pierwiastków materiału uszczelki zgarniającej, uszczelki prowadzącej tłoka oraz produktów zużycia warstwy  $Al_2O_3$  (rys. 8.71.a oraz rys. 8.71.c). Badania przeprowadzone dla obszaru pokazanego na rys. 8.72.a ujawniają również, że w filmie ślizgowym na uszczelce zgarniającej znajdują się wbudowane drobinki lubrykantu  $WS_2$  (rys. 8.72.b). Ślady wynikające ze współpracy tribologicznej C1 i C2 są różne. Zakłada się, że dla gładzi cylindra C2 występuje bardziej ślizgowy charakter tarcia, a poślizg między powierzchniami współpracujących elementów poprawia obecność lubrykantu  $WS_2$ .

Rys. 8.71. Obraz SEM obszarów uszczelki zgarniającej współpracującej w gładzi cylindra C2 z naniesionym filmem ślizgowym (a), spektrum EDS wskazanego obszaru nr 1 (b), spektrum EDS wskazanego obszaru nr 2 (c)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.72. Obraz SEM powiększonego obszaru filmu ślizowego utworzonego na uszczelce współpracującej z cylindrem C2 (a), spektrum EDS obszaru nr 1 (b), spektrum EDS obszaru nr 2 (c)

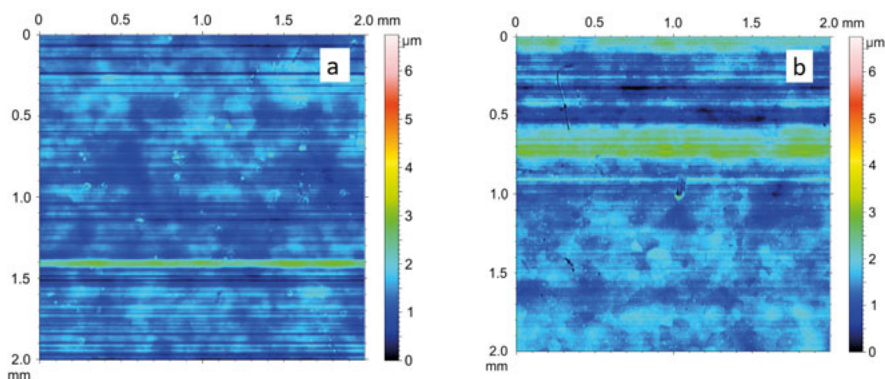


Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Obraz stereometryczny 2D powierzchni materiału cylindrów przed obróbką przedstawiono na rys. 8.73.a. Widoczne na nim poprzeczne zarysowania są charakterystyczne dla procesu technologicznego wytwarzania rury, z której przygotowano cylindry. Pod pasem poziomych nierówności można zauważyć delikatną siatkę ziaren stopu aluminium. Na rys. 8.73.b pokazano powierzchnię wewnętrzną gładzi cylindra po trawieniu, przygotowaną do procesu utleniania elektrochemicznego. W efekcie trawienia na obrazie 2D siatka ziaren stopu aluminium jest bardziej zauważalna. Rys. 8.74.a i rys. 8.75.a przedstawiają

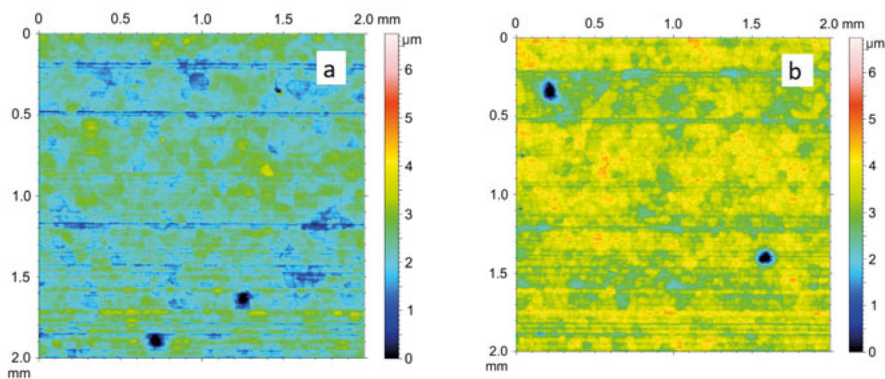
obrazy 2D warstw tlenkowych wytworzonych odpowiednio na wewnętrznych gładziach cylindrów C1 i C2 po obróbce elektrochemicznej, natomiast rys. 8.74.b i rys. 8.75.b ilustrują odpowiednio obrazy 2D warstw tlenkowych na gładziach cylindrów C1 i C2 po współpracy tribologicznej. Otrzymane obrazy 2D obok zakresu występujących nierówności badanych powierzchni ukazały mikrostrukturę podłoża, jaką jest siatka ziaren stopu aluminium.

Rys. 8.73. Obrazy SGP 2D cylindra przed trawieniem (a), po trawieniu (b)



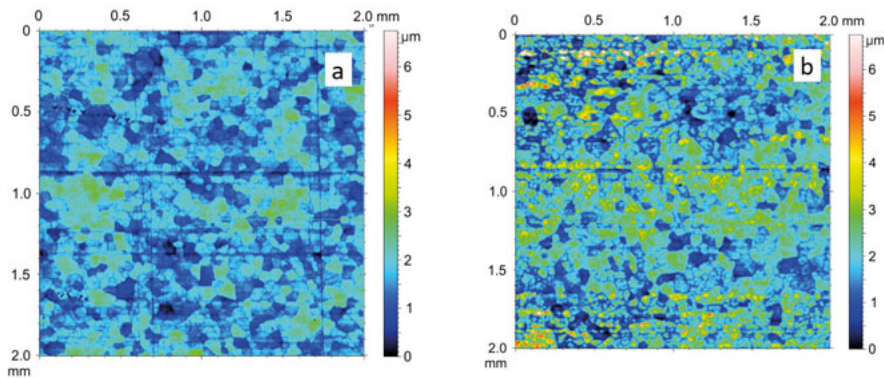
Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.74. Obrazy SGP 2D warstwy wytworzonej na wewnętrznej gładzi cylindra C1 – powierzchnia przed tarcieniem (a), powierzchnia po tarcieniu (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.75. Obrazy SGP 2D warstwy wytworzonej na wewnętrznej gładzi cylindra C2 – powierzchnia przed tarcem (a), powierzchnia po tarcu (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

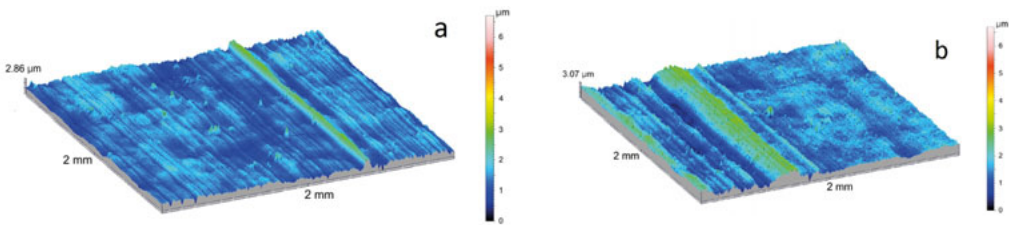
Parametry amplitudowe badanych powierzchni zebrano w tab. 8.5 oraz częściowo pokazano na wykresach – rys. 8.79. Wizualizację 3D powierzchni geometrycznej mierzonych elementów pokazano na rys. 8.76–8.77. Analiza topografii powierzchni wykazała, że materiał wyjściowy charakteryzował się najniższym parametrem średniego odchylenia chropowatości powierzchni  $S_q = 0,36 \mu\text{m}$ , a trawienie przygotowujące powierzchnie do utleniania zwiększyło ten parametr do wartości  $S_q = 0,47 \mu\text{m}$ . Utlenianie gładzi cylindra C1 w elektrolicie SFS nie wpłynęło znacząco na średnią wartość  $S_q$ , która wyniosła  $0,46 \mu\text{m}$ , natomiast utlenienie cylindra C2 w elektrolicie SFS z dodatkiem  $\text{WS}_2$  podwyższyło nieco wartość  $S_q$  do  $0,54 \mu\text{m}$ . Parametry  $S_{sk}$  i  $S_{ku}$  określają odpowiednio asymetrię (skośność) oraz nachylenie powierzchni (kurtoza) i są wrażliwe na duże pojedyncze ekstrema. Ujemne wartości współczynnika skośności  $S_{sk} = -0,5$  i  $S_{sk} = -0,15$  otrzymano odpowiednio dla gładzi cylindrów C1 i C2 przed współpracą tribologiczną. Po współpracy tribologicznej parametr ten uległ zmianie i wyniósł odpowiednio dla C1:  $S_{sk} = -0,78$  oraz dla C2:  $S_{sk} = 1,02$ . Ujemna skośność badanych warstw wskazuje na powierzchnie warstw o charakterze plateau, co dobrze uwidaczniają obrazy izometryczne rys. 8.77.a i 8.77.b oraz rys. 8.78.a. Wartości kurtozy wynosiły odpowiednio  $S_{ku} = 4,38 \mu\text{m}$  i  $S_{ku} = 2,8 \mu\text{m}$  dla C1 i C2 przed testem oraz  $S_{ku} = 7,16 \mu\text{m}$  i  $S_{ku} = 6,12 \mu\text{m}$  dla C1 i C2 po teście tribologicznym. Wzrost parametru  $S_{ku}$  mierzonego dla powierzchni po teście tribologicznym świadczy o tym, że współpraca tribologiczna zarówno gładzi

cyindra C1, jak i C2 spowodowała zwiększenie występowania wysokich i ostrych wierzchołków, co szczególnie widoczne jest na rys. 8.78.b.

Analiza parametrów  $S_p$  i  $S_v$  lub  $S_p$  i  $S_z$  daje informację o kształcie profilu i pozwala wnioskować o odporności badanej powierzchni na ścieranie. Gładź cylindra C1 przed testem charakteryzowała się współczynnikiem pustki  $S_p/S_z \ll 0.5$  (tab. 8.5). Sugeruje to, że nierówności powierzchni warstwy  $Al_2O_3$  charakteryzowały się zaokrągleniem wierzchołków, co z kolei zwiększyło jej odporność na ścieranie. W przypadku gładzi cylindra C2 stosunek  $S_p/S_z > 0.5$  (tab. 8.5), co wskazuje, że jego początkowa odporność na ścieranie była mniejsza. Po teście tribologicznym powierzchnie warstw zarówno na cylindrze C1, jak i C2 charakteryzowały się wartością współczynnika pustki  $S_p/S_z \gg 0.5$ , a zatem odporność na ścieranie gładzi tych obu cylindrów się zmniejszyła.

Powierzchnia współpracy po teście stanowiskowym dla cylindra C2 charakteryzowała się wyższym parametrem chropowatości ( $S_q$ ) i skośności ( $S_{sk}$ ), nieco wyższym parametrem wypełnienia pustki ( $S_v/S_z$ ) oraz wyższym parametrem średniej wartości bezwzględnych wysokości pięciu najwyższych wierzchołków oraz pięciu najniższych wgłębień w obrębie obszaru próbkowania ( $S_z$ ), w porównaniu z powierzchnią gładzi cylindra C1. Obserwowane na obrazie izometrycznym (rys. 8.78.b) właściwości powierzchni gładzi cylindra C2 po teście tribologicznym związane są z utworzonym filmem ślizgowym, który wpłynął na jednokierunkowość i dużą gęstość ostrych wzniesień tej powierzchni.

Rys. 8.76. Obrazy SGP 3D cylindra – powierzchnia przed trawieniem (a), powierzchnia po trawieniu (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Tabela 8.5. Parametry amplitudowe struktury geometrycznej powierzchni przed tarciami i po nim

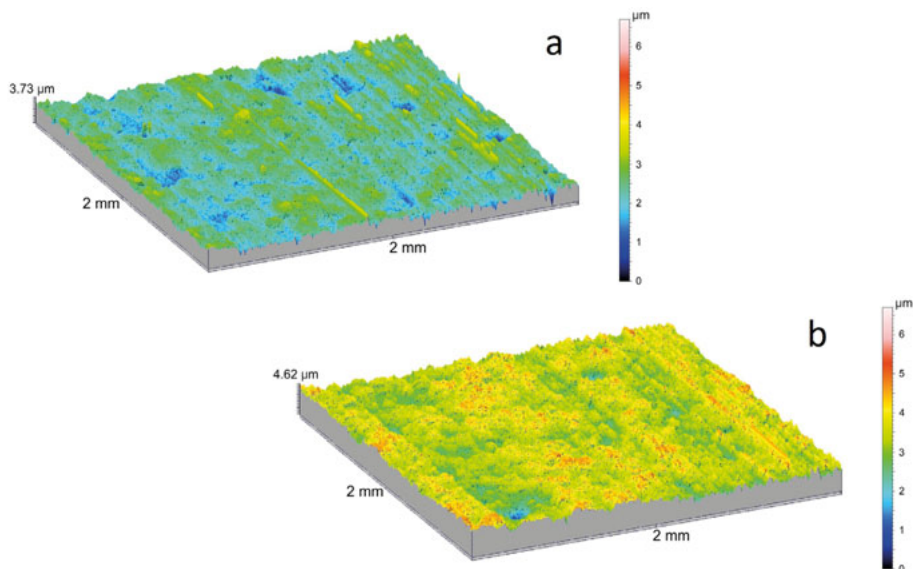
| Cylinder                | $S_q$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_{sk}$ | $S_{ku}$ | $S_p$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_v$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_z$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_p/S_z$ | $S_q$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_{sk}$ | $S_{ku}$ | $S_p$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_v$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_z$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_p/S_z$ |
|-------------------------|----------------------------|----------|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|----------|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|
|                         | Po teście                  |          |          |                            |                            |                            |           |                            |          |          |                            |                            |                            |           |
| <b>Przed trawieniem</b> | 0,36                       | 0,44     | 5,93     | 1,68                       | 1,30                       | 2,91                       | 0,58      | -                          | -        | -        | -                          | -                          | -                          | -         |
| <b>Po trawieniu</b>     | 0,47                       | 0,47     | 4,16     | 1,71                       | 1,54                       | 3,18                       | 0,54      | -                          | -        | -        | -                          | -                          | -                          | -         |
| <b>C1</b>               | 0,46                       | -0,5     | 4,38     | 1,54                       | 2,29                       | 3,70                       | 0,42      | 0,51                       | -0,78    | 7,16     | 2,88                       | 3,44                       | 3,97                       | 0,72      |
| <b>C2</b>               | 0,54                       | -0,15    | 2,8      | 1,95                       | 1,62                       | 3,49                       | 0,56      | 0,9                        | 1,02     | 6,12     | 5,92                       | 2,08                       | 7,76                       | 0,76      |

$S_q$  – średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni;  $S_{sk}$  – współczynnik asymetrii powierzchni;  $S_{ku}$  – współczynnik skupienia (kurtoza);  
 $S_p$  – wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni;  $S_v$  – maksymalna głębokość wgłębienia powierzchni;  $S_z$  – wysokość chropowatości według 10 punktów

Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

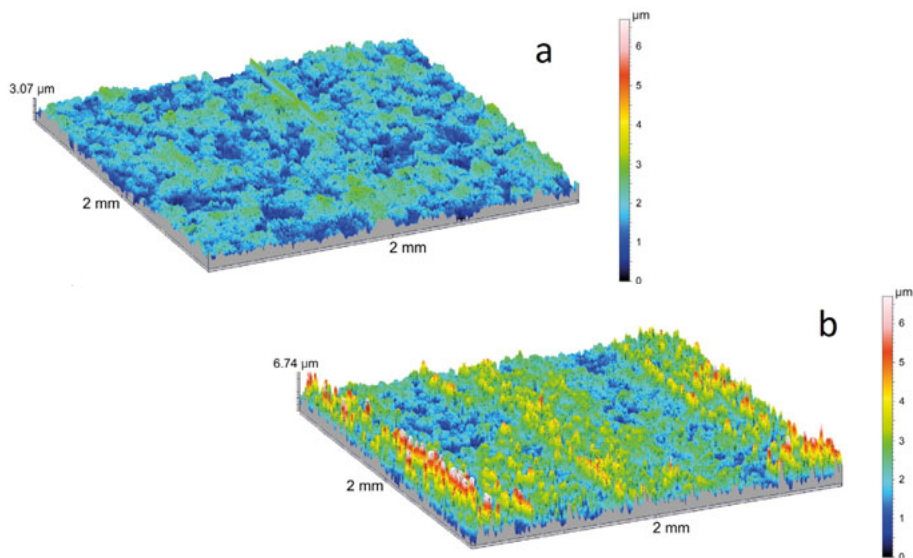


Rys. 8.77. Obrazy SGP 3D cylindra C1 – powierzchnia przed tarcieniem (a), powierzchnia po tarcieniu (b)



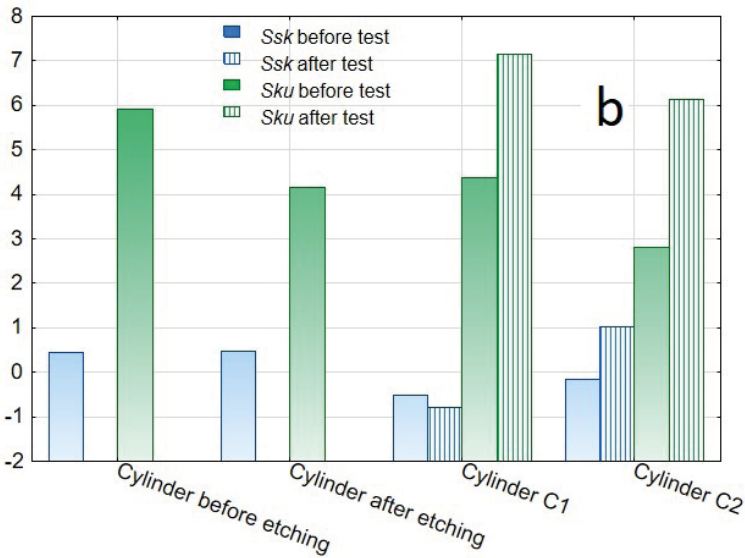
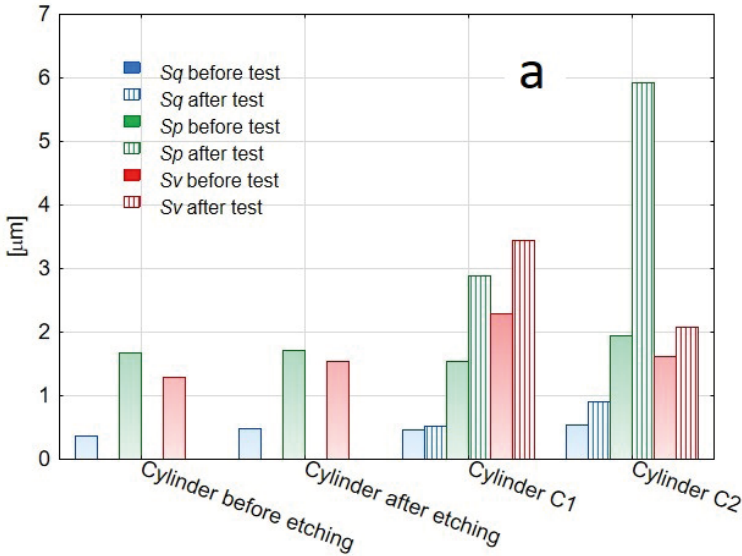
Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.78. Obrazy SGP 3D cylindra C2 – powierzchnia przed tarcieniem (a), powierzchnia po tarcieniu (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.79. Parametry amplitudowe struktury geometrycznej powierzchni próbek przed testem (a) i po nim (b)



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

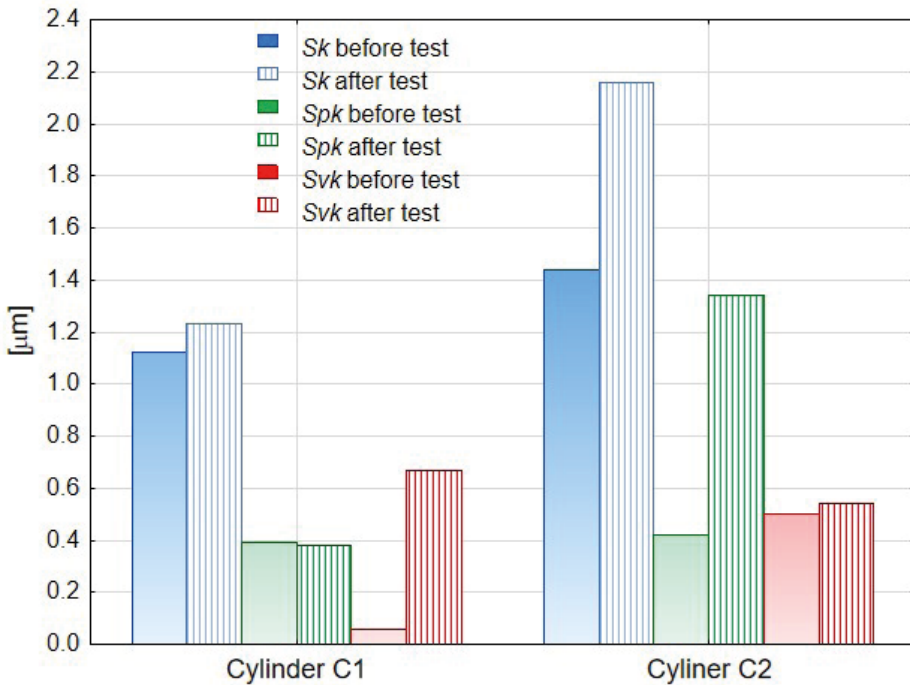
W tab. 8.6 przedstawiono parametry krzywej Abbotta-Firestone'a określone dla powierzchni gładzi cylindrów przed testem stanowiskowym i po nim, a na rys. 8.80 wizualizację ich wartości. Zarówno dla cylindra C1, jak i C2 zanotowano wzrost wartości parametru  $S_k$  po przeprowadzonym teście. Parametr  $S_k$  opisuje nominalną chropowatość (wysokość chropowatości rdzenia) i może stanowić miarę efektywnej głębokości chropowatości po wstępnym okresie docierania. Parametr  $S_k$  charakteryzuje właściwości tribologiczne przedmiotów obrabianych podczas okresu stanu ustalonego. Parametr  $S_{pk}$  określa odporność powierzchni na ścieranie, przy czym małe jego wartości świadczą o jej dużej odporności. Według otrzymanego wyniku większą odpornością na ścieranie po teście wykazał się cylinder C1. Jest to najprawdopodobniej związane z faktem, że na powierzchni cylindra C2 utworzył się film ślizgowy, który powodował lepszy poślizg uszczelnień tłoka podczas pracy siłowników. Jednocześnie jego odporność na ścieranie była mniejsza. Parametr  $S_{vk}$  jest z kolei miarą zdolności utrzymywania smaru przez powierzchnie ślizgowe. Parametr ten był wyższy po tarciu dla gładzi cylindra C1. Można to tłumaczyć tym, że niska wartość parametru  $S_{vk}$  dla cylindra C1 po utlenianiu związana jest z powierzchnią typu plateau, na której w wyniku współpracy z uszczelkami zgarniającymi powstały głębsze bruzdy, które nie zostały jednak wypełnione filmem ślizgowym, tak jak w przypadku warstwy modyfikowanej  $WS_2$  na gładzi cylindra C2 (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021).

Tabela 8.6. Parametry krzywej Abbotta-Firestone'a powierzchni warstw na gładziach cylindrów przed interakcją tribologiczną i po niej

| Cylinder | $S_k$ [ $\mu\text{m}$ ] |           | $S_{pk}$ [ $\mu\text{m}$ ] |           | $S_{vk}$ [ $\mu\text{m}$ ] |           |
|----------|-------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
|          | Przed testem            | Po teście | Przed testem               | Po teście | Przed testem               | Po teście |
| C1       | 1,12                    | 1,23      | 0,39                       | 0,38      | 0,58                       | 0,67      |
| C2       | 1,44                    | 2,16      | 0,42                       | 1,34      | 0,50                       | 0,54      |

Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Rys. 8.80. Parametry krzywej Abbotta-Firestone'a powierzchni warstw na gładziach cylindrów przed testem trybologicznym i po nim



Źródło: Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021, CC BY.

Przedstawione wyniki badań oraz ich analiza potwierdzają zasadność modyfikacji warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dwusiarczkiem wolframu  $2\text{H-WS}_2$  w celu zwiększenia trwałości eksploatacyjnej siłowników pneumatycznych z gładzią tlenkową, zasilanych powietrzem niesmarowanym mgłą olejową. Modyfikacja dwusiarczkiem wolframu warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przyczyniła się do powstania filmu ślizgowego na gładzi cylindra modyfikowanego  $\text{WS}_2$  oraz na uszczelkach zgarniających z nim współpracujących, co przekłada się na równomierną pracę tłoka podczas 180-godzinnej pracy siłownika. Siłownik z warstwą niemodyfikowaną wykazywał się nieregularną pracą już po ok. 70 godzinach. Zwiększone opory ruchu tłoka wywołane brakiem smarowania w siłowniku niemodyfikowanym przyczyniły się do nadmiernego zużycia uszczelki zgarniającej oraz pierścienia prowadzącego tłoka w wyniku współpracy tribologicznej. Większe opory ruchu są również powodem wyższej temperatury w strefie tarcia tego siłownika. Lepsze

właściwości ślizgowe gładzi cylindra modyfikowanego wynikają z obecności dyspersji dwusiarczku wolframu  $2\text{H-WS}_2$  na powierzchni warstwy wytworzonej w wyniku anodowania stopu aluminium w elektrolicie z dodatkiem tego smaru stałego. Obecność  $2\text{H-WS}_2$  na powierzchni warstwy tlenkowej ułatwia nakładanie się filmu ślizgowego na współpracujących elementach i pozwala na zmianę charakteru pracy pary ślizgowej. Mimo wyższych wartości parametrów chropowatości powierzchni wykazanych dla gładzi cylindra modyfikowanego struktura geometryczna powierzchni warstwy modyfikowanej  $2\text{H-WS}_2$  pozostaje korzystna dla zastosowań tribologicznych w bezolejowych układach kinematycznych (Korzekwa, Bara, Kaptacz, 2021).



## 9. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie analizy wyników badań struktury i morfologii powierzchni, pomiarów grubości warstw, pomiarów mikrotwardości, właściwości tarciovych i zużyciowych oraz charakterystyki struktury geometrycznej powierzchni warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych dwusiarczkiem wolframu otrzymanych na stopie aluminium EN-AW 5251 można dokonać następujących uogólnień:

- Otrzymywanie warstw tlenkowych z domieszką dwusiarczku wolframu podczas procesu elektrolizy skutkuje tworzeniem się powłoki tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wraz ze stałymi, zdyspergowanymi pomiędzy włóknami tlenku aluminium cząstkami  $2\text{H-WS}_2$  lub  $\text{IF-WS}_2$ .
- Otrzymywanie warstw tlenkowych metodą dwustopniową pokazało, że możliwe jest wprowadzenie nanoproszku  $\text{IF-WS}_2$  w nanopory i mikropory w przypowierzchniowej części warstwy tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przy czym znaczącą rolę w sposobie wprowadzenia  $\text{IF-WS}_2$  ma jakość nanolubrykantu oraz medium wykorzystane do jego wprowadzenia w strukturę tlenku.
- Grubość warstw tlenku aluminium modyfikowanych  $\text{WS}_2$  jest stosunkowo łatwo otrzymywana w zakresie od  $\sim 32$  do  $\sim 68$   $\mu\text{m}$  i zależy głównie od temperatury oraz gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego (zależnego od czasu procesu). Warstwy o tej grubości mogą być wykorzystywane do zastosowań w skojarzeniach tribologicznych.
- Mikrotwardość warstw tlenkowych z domieszką  $2\text{H-WS}_2$  i  $\text{IF-WS}_2$  zależała od temperatury i czasu procesu technologicznego oraz maleje od podłoża do powierzchni warstwy w zakresie 8–1,5 MPa. Gradient mikrotwardości warstw tlenkowych uzależniony jest od budowy i rozmiarów ścianek nanowłókien tlenku aluminium. Ścianki nanowłókien są przy podłożu stopu najgrubsze i zmniejszają się wraz z odległością od podłoża. Domieszkowanie warstw tlenkowych proszkiem  $\text{WS}_2$  lub nanoproszkiem  $\text{IF-WS}_2$  ma korzystny wpływ na ich charakterystyki tarciovo-zużyciowe niezależnie od metody wytwarzania warstw. Doborem warunków technologicznych (gęstością

powierzchniową ładunku elektrycznego, temperaturą i czasem elektrolizy, a także sposobem wprowadzania i jakością modyfikatora) podczas otrzymywania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką modyfikatora można wpływać na wartości współczynnika tarcia i intensywność zużywania przeciwpróbki według potrzeb aplikacyjnych.

- Analiza struktury geometrycznej powierzchni oparta na porównaniu parametrów podstawowych i pomocniczych wsparła wykazanie zmienności SGP, która występuje dla wybranych parametrów w zależności od zawartości  $\text{WS}_2$  w warstwie, gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego, czasu anodowania czy temperatury. Wskazane systematyczne trendy zależności wielkości parametrów SGP przyczyniły się do wyjaśnienia zmian zachodzących na powierzchni warstw w wyniku współpracy tribologicznej w wybranym skojarzeniu.



## 10. Obszary dalszych badań

Ze względu na wysoki stosunek wytrzymałości do masy materiału, odporność na korozję oraz cenę coraz większa gama stopów aluminium jest brana pod uwagę przy budowie maszyn i urządzeń w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, spożywczym i farmaceutycznym. Wraz z nowymi modyfikacjami materiału podłoża, jakim są stopy aluminium, pojawiają się nowe wyzwania w doborze i optymalizacji parametrów procesu otrzymywania warstw tlenkowych na tych stopach. Konieczne wydaje się zwrócenie szczególnej uwagi na badania i analizy mikroporowatości i nanoporowatości warstwy tlenkowej, gdyż oba rodzaje porowatości występują w warstwie i mogą być wykorzystywane jako rezerwuary dla modyfikatorów, np. w celu uzyskania pożądanych właściwości tribologicznych warstwy.

Kolejnym wyzwaniem jest opracowanie komputerowej, ilościowej analizy obrazu, która oprócz nano- i mikroporowatości uwzględni także kształt oraz rozmiar widocznych kraterów i lameli występujących na powierzchni warstwy tlenkowej.

W przyszłych pracach można badać również, czy wyniki badań dla jednego stopu można przenieść i powtórzyć dla większej liczby stopów aluminium. Dodatkowym zadaniem przy modyfikowaniu warstw tlenkowych za pomocą stałych środków smarnych lub innych metali jest sprawdzanie wpływu wielkości i jakości modyfikatorów na właściwości warstwy. Konieczne wydaje się poszukiwanie możliwości rozbijania modyfikatorów połączonych w aglomeraty i otrzymywania jednorodnej zawiesiny umożliwiającej wprowadzenie modyfikatorów w nanoporowatą warstwę tlenku. Opracowanie technologii syntezy nanoprošków w utworzonej wcześniej warstwie tlenkowej jako sposobu wytwarzania nanokompozytów także wydaje się ciekawym zadaniem. Otwarty pozostaje obszar badawczy zjawisk towarzyszących współpracy tribologicznej i związane z nim procesy selekcji oraz testowania współpracujących materiałów. Selekcja dotyczyć może doboru przeciwpróbki dla modyfikowanej warstwy tlenkowej czy wyboru testera tribologicznego.

Analiza planów dwu- i trójwartościowych przeprowadzonych w prezentowanym cyklu osobnych badań wkracza w zagadnienia połączenia wpływu kilku czynników wejściowych ustalanych na różnych poziomach wartości na kilka wielkości wyjściowych. Ta wieloczynnikowa analiza prowadzonych badań niesie za sobą wiele trudności fizycznego modelowania i jednoznacznego matematycznego opisu. O ile prostsza byłaby inżynieria powierzchni, gdyby po wprowadzeniu do komputera wybranego stopu aluminium, warunków procesu technologicznego oraz rodzaju modyfikatora warstwy tlenkowej otrzymywało się na ekranie symulację właściwości mechanicznych jeszcze nieznaną warstwy?

Obecnie powstają już publikacje przedstawiające wyniki modelowania komputerowego, które dobrze korelują z rzeczywistością, modele te są jednak zawsze oparte na podstawowych danych badawczych, bez uwzględnienia kwestii powtarzalności procesu lub wyników badań, nieoparte odpowiednią liczbą wykonanych eksperymentów, często niestety z przyczyn ekonomicznych. Przyszłe badania nad przedmiotowymi domieszkowanymi warstwami tlenkowymi mogą również dotyczyć rozwiązywania problemów związanych z przeniesieniem wyników badań laboratoryjnych do potencjalnych zastosowań w przemyśle.

W 1932 roku Setoh i Miyata (Setoh, Miyata 1932) napisali: „The anodic aluminum oxide has been extensively studied, and even so, the mechanism of anodic oxidation of aluminum is still not fully established”. Jak wspomniała Runge (Runge, 2018), nawet dzisiaj to stwierdzenie jest powtarzane w całej literaturze na temat anodowania i pozostaje płaszczyzną szeregu naukowych dyskusji (Korzekwa, 2023).

Niniejsza monografia dotycząca modyfikacji anodowych powłok tlenkowych dwusiarczkiem wolframu nie straciła na aktualności, a w połączeniu z nowymi sposobami nanoszenia i wprowadzania różnych modyfikatorów do struktury tlenkowej otwiera nowe perspektywy zastosowania powłok tlenkowych.

## Literatura

- Aerts T, Dimogerontakis T, De Graeve I, Fransaeer J, Terryn H., 2007, *Influence of the Anodizing Temperature on the Porosity and the Mechanical Properties of the Porous Anodic Oxide Film*, Surface and Coatings Technology, vol. 201(16-17), s. 7310-7317. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.044>.
- Akinci Z.B., Ürgen M., 2014, *A Simple Method for the Production of AAO Templates for DC Electrodeposition of Nanostructures*, ECS Electrochemistry Letters, vol. 3(10), s. 1-5. <https://doi.org/10.1149/2.0011411eel>.
- Arurault L., 2008, *Pilling-Bedworth Ratio of Thick Anodic Aluminium Porous Films Prepared at High Voltages in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Based Electrolyte*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 86(1), s. 51-54. <https://doi.org/10.1179/174591908X264365>.
- Banerjee P., Perez I., Henn-Lecordier L., Lee S.B., Rubloff G.W., 2009, *Nanotubular Metal-Insulator-Metal Capacitor Arrays for Energy Storage*, Nature Nanotech, vol. 4, s. 292-296. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.37>.
- Bara M., 2009, *Struktura i właściwości ceramiczno-grafitowych warstw powierzchniowych otrzymanych metodą duplex. Praca doktorska*, Uniwersytet Śląski, Katowice. <https://www.sbc.org.pl/dlibra/publication/23746>.
- Bara M., 2014, *Ocena wpływu przygotowania podłoża na właściwości tribologiczne nanoceramicznych warstw tlenkowych*, Tribologia, vol. 4, s. 9-20. [https://doi.org/rebus.us.edu.pl/bitstream/20.500.12128/19614/1/Bara\\_Ocena\\_wplywu\\_przygotowania.pdf](https://doi.org/rebus.us.edu.pl/bitstream/20.500.12128/19614/1/Bara_Ocena_wplywu_przygotowania.pdf).
- Bara M., Dwornicka R., 2019, *Tribological Properties of Oxide Coatings Produced on EN AW-5251 Alloy Using Different Distances between Electrodes*, Quality Production Improvement - QPI, vol. 1(1), s. 400-405. <https://doi.org/10.2478/cqpi-2019-0054>.
- Bara M., Kmita T., Korzekwa J., 2016, *Microstructure and Properties of Composite Coatings Obtained on Aluminium Alloys*, Archives of Metallurgy and Materials, vol. 61(3). <https://doi.org/10.1515/amm-2016-0238>.

- Bara M., Kubica M., 2014, *Influence of Substrate Preparation on the Shaping of the Topography of the Surface of Nanoceramic Oxide Layers*, Applied Surface Science, vol. 293, s. 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.158>.
- Bara M., Kulig S., Korzekwa J., 2019, *The Influence of Distance between Electrodes Used in Anodizing Process on the Properties of Aluminum Oxide Coatings*, in: METAL 2019 – 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings.
- Bara M., Niedźwiedź M., Skoneczny W., 2019, *Influence of Anodizing Parameters on Surface Morphology and Surface-Free Energy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers Produced on EN AW-5251 Alloy*, Materials, vol. 12(5). <https://doi.org/10.3390/ma12050695>.
- Bara M., Skoneczny W., 2008, *Properties of Composite Aluminium Oxide-Graphite Layers Obtained by an Electrolytic Method*, Advances in Manufacturing Science and Technology, vol. 32(3), s. 61–68.
- Bara M., Skoneczny W., Hajduga M., 2009, *Ceramic-Graphite Surface Layers Obtained by the Duplex Method on an Aluminium Alloy Substrate*, Chemical and Process Engineering – Inżynieria Chemiczna i Procesowa, vol. 30, s. 431–442.
- Bara M., Służalek G., Wistuba H., 2010, *Tribological Properties of Aluminium Oxide Layer Modified by Carbon*, Tribologia, vol. 3, s. 11–20.
- Behzadi F., Moradi M., Karimi-Alavijeh H.R., Gharavi A., 2014, *The Effect of Anodization Voltage and Surface Morphology on the Capacitance Properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Nanocapacitors*, Vacuum, vol. 99, s. 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.05.025>.
- Benea L., Dumitrascu V., 2019, *Enhancement in Sustained Friction and Wear Resistance of Nanoporous Aluminum Oxide Films Obtained by Controlled Electrochemical Oxidation Process*, RSC Advances, vol. 9(43), s. 25056–25063. <https://doi.org/10.1039/c9ra05702a>.
- Bengough G., Stuart J.M., 1923, *Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys*, patent brytyjski 223.995, zgłoszony 2 sierpnia 1923.
- Bengough G.D., Sutton H., 1926, *The Protection of Aluminium and Its Alloys against Corrosion by Anodic Oxidation*, Engineering, vol. 122, s. 274.
- Bensalah W., Elleuch K., Feki M., DePetris-Wery M., Ayedi H.F., 2009, *Comparative Study of Mechanical and Tribological Properties of Alumina Coatings Formed on Aluminium in Various Conditions*, Materials and Design, vol. 30, s. 3731–3737. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.02.005>.
- Biestek T., Weber J., 1968, *Powłoki konwersyjne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.

- Blateyron F., 2013, *The Areal Field Parameters*, in: *Characterisation of Areal Surface Texture*, ed. R. Leach, Springer, Heidelberg–New York–Dordrecht–London, s. 15–45. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36458-7>.
- Brace A.W., 2000, *The technology of anodizing aluminium (3rd ed.)*, Interall Srl, Modena.
- Brace A.W., 2011, *Lattice Defects Model of Anodic Coating Formation on Aluminium*, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 89(3), s. 155–161. <https://doi.org/10.1179/174591911X13013062414016>.
- Brace A.W., Peek R., 1956, *Production and Properties of Opaque Coating by Anodic Oxidation in Chromic Acid Anodizing*, *Transaction of the IMF*, vol. 34:1, s. 232–252. <https://doi.org/10.1080/00202967.1956.11869727>.
- Bruera F.A., Kramer G.R., Vera M.L., Ares A.E., 2019, *Synthesis and Morphological Characterization of Nanoporous Aluminum Oxide Films by Using a Single Anodization Step*, *Coatings*, vol. 9(2)(115), s. 1–12. <https://doi.org/10.3390/coatings9020115>.
- Brzózka A., Brudzisz A., Hnida K., Sulka G.D., 2015, *Chemical and Structural Modifications of Nanoporous Alumina and Its Optical Properties*, *Springer Series in Materials Science*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-20346-1\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-20346-1_8).
- Burakowski T., Wierzchoń T., 1995, *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Burakowski T., Wierzchoń T., 1999, *Surface Engineering of Metals Principles, Equipment, Technologies*, CRC Press LLC, CRS Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C.
- Cheng T.C., Chou C.C., 2015, *The Electrical and Mechanical Properties of Porous Anodic 6061-T6 Aluminum Alloy Oxide Film*, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, s. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2015/371405>.
- Chi C.S., Lee J.H., Kim I., Oh H.J., 2015, *Effects of Microstructure of Aluminum Substrate on Ordered Nanopore Arrays in Anodic Alumina*, *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 31(7), s. 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.019>.
- Ciulli E., 2019, *Tribology and Industry: From the Origins to 4.0*, *Frontiers in Mechanical Engineering*, vol. 5 (September), s. 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00055>.
- Csokán P., 1964, *Some Observations on the Growth Mechanism of Hard Anodic Oxide Coatings on Aluminium*, *Transactions of the IMF*, vol. 41(1), s. 51–56. <https://doi.org/10.1080/00202967.1964.11869884>.
- Csokán P., Hollo M., 1961, *Beitrag zur Frage des Bildungsmechanismus von anodische Erzeugten Hartoxydschichten*, *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 12, s. 288.

- Curran J.A., Kalkanci H., Magurova Y., Clyne T.W., 2007, *Mullite-Rich Plasma Electrolytic Oxide Coatings for Thermal Barrier Applications*, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, s. 8683–8687.
- Das B., Garman C., 2006, *Capacitance-Voltage Characterization of Thin Film Nanoporous Alumina Templates*, *Microelectronics Journal*, vol. 37(8), s. 695–699. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.12.004>.
- Despić A., Parkhutik V.P., 1989, *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic Oxide*, *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 20(20), s. 401–503. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8762-6\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8762-6_6).
- Despić A., Parkhutik V.P., 2010, *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic Oxide*, *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, s. 603–641. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.3.603>.
- Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W., 1968, *Anodic Oxide Films on Aluminum I. Introduction*, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 41(1), s. 1–41.
- Dobrzański L., 2002, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Donahue C.J., Exline J.A., 2014, *Anodizing and Coloring Aluminum Alloys*, *Journal of Chemical Education*, vol. 91(5), s. 711–715. <https://doi.org/10.1021/ed3005598>.
- Duan Y.F., Liu J.W., Wang P., 2022, *Effect of In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> on Characteristics of Al-Li Alloy MAO Coating*, *Surface Engineering*, vol. 38(4), s. 440–447. <https://doi.org/10.1080/02670844.2022.2087955>.
- Elsner G., 1943, *Schichtwachstum und Massenveränderung bei der elektrolytische Oxidation des Aluminiums*, *Aluminium*, vol. 25(310).
- Escobar J., Arurault L., Turq V., 2012, *Improvement of the Tribological Behavior of PTFE-Anodic Film Composites Prepared on 1050 Aluminum Substrate*, *Applied Surface Science*, vol. 258(20), s. 8199–8208. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.022>.
- European Aluminium, 2022, *VISION 2050 | A vision for strategic, low carbon and competitive aluminium*, European Aluminium. [https://doi.org/european-aluminium.eu/wp-content/uploads/2022/10/sample\\_vision-2050-low-carbon-strategy\\_20190401.pdf](https://doi.org/european-aluminium.eu/wp-content/uploads/2022/10/sample_vision-2050-low-carbon-strategy_20190401.pdf).
- Eyre T.S., 1976, *Wear Characteristics of Metals*, *Tribology International*, vol. 9(5), s. 203–212. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(76\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0301-679X(76)90077-3).

- Fang Z., Cao J., Guan Y., 2020, *Corrosion Prevention and Control During Manufacturing*, Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-1932-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1932-1_9).
- Feldman Y., Zak A., Popovitz-Biro R., Tenne R., 2000, *New Reactor for Production of Tungsten Disulfide Hollow Onion-like (Inorganic Fullerene-like) Nanoparticles*, Solid State Sciences, vol. 2(6), s. 663–672. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)01070-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01070-0).
- Fernandes P.M.V., Brincoveanu O., Pantazi A., Petica A., Pereira C.M., Fernando Silva A., Enachescu M., Anicai L., 2022, *Nanoporous Anodic Alumina Layers Obtained from Novel Deep Eutectic Solvent Formulations*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 0(0), s. 1–10. <https://doi.org/10.1080/00202967.2022.2105571>.
- Fori B., Taberna P.L., Arurault L., Bonino J.P., 2014, *Decisive Influence of Colloidal Suspension Conductivity during Electrophoretic Impregnation of Porous Anodic Film Supported on 1050 Aluminium Substrate*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 413, s. 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.011>.
- Fratila-Apachitei L.E., Duszczyc J., Katgerman L., 2003a, *AlSi(Cu) Anodic Oxide Layers Formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at Low Temperature Using Different Current Waveforms*, Surface and Coatings Technology, vol. 165(3), s. 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00733-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00733-8).
- Fratila-Apachitei L.E., Duszczyc J., Katgerman L., 2003b, *Vickers Microhardness of AlSi(Cu) Anodic Oxide Layers Formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at Low Temperature*, Surface and Coatings Technology, vol. 165(3), s. 309–315. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00750-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00750-8).
- Furneaux R.C., Rigby W.R., Davidson A.P., 1989, *The Formation of Controlled-Porosity Membranes from Anodically Oxidized Aluminium*, Nature, s. 147–149. <https://doi.org/10.1038/337147a0>.
- Gabe D.R., 2002, *Hard Anodizing – What Do We Mean by Hard?*, Metal Finishing, vol. 100(11–12), s. 52–58.
- Gastón-García B., García-Lecina E., Díaz-Fuentes M., Díez J.A., Müller C., 2011, *Sulphuric Acid Anodising of EN AC-46500 Cast Aluminium Alloy*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 89(6), s. 312–319. <https://doi.org/10.1179/174591911X13167804921037>.
- Gębarowski W., Pietrzyk S., 2014, *Growth Characteristics of the Oxide Layer on Aluminium in the Process of Plasma Electrolytic Oxidation*, Archives of Metallurgy and Materials, vol. 59(1), s. 407–411. <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0070>.

- Gilbert F., Dubé D., Ghali E., Tremblay R., 2014, *Influence of Stirring Conditions on Hard Anodising of Aluminium A6061-T6 Shapes*, Canadian Metallurgical Quarterly [preprint]. <https://doi.org/10.1179/1879139514Y.0000000125>.
- Gordovskaya I.V., Hashimoto T., Walton J., Curioni M., Thompson G.E., Skeldon P., 2014, *Development of Cerium-Rich Layers on Anodic Films Formed on Pure Aluminium and AA7075 T6 Alloy*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 161(14), s. C601–C606. <https://doi.org/10.1149/2.0091501jes>.
- Górecka R., Polański Z., 1983, *Metrologia warstwy wierzchniej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Guezmil M., Bensalah W., Khalladi A., Elleuch K., Depetris-Wery M., Ayedi H.F., 2014, *Effect of Test Parameters on the Friction Behaviour of Anodized Aluminium Alloy*, International Scholarly Research Notices, vol. 2014, s. 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/795745>.
- Guezmil M., Bensalah W., Khalladi A., Elleuch K., Depetris-Wery M., Ayedi H.F., 2015, *Friction Coefficient and Microhardness of Anodized Aluminum Alloys under Different Elaboration Conditions*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 25(6), s. 1950–1960. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63803-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63803-1).
- Habazaki H., Nishimura R., Okitsu K., Inoue H., Kiriyaama I., Kataoka F., Sakairi M., Takahashi H., 2014, *The Effects of Film Thickness and Incorporated Anions on Pitting Corrosion of Aluminum with Barrier-Type Oxide Films Formed in Neutral Borate and Phosphate Electrolytes*, Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 18(2), s. 369–376. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2192-2>.
- Hamdy A.S., 2006, *Corrosion Protection of Aluminum Composites by Silicate/Cerate Conversion Coating*, Surface and Coatings Technology, vol. 200(12–13), s. 3786–3792. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.012>.
- Harakas G.N., 2018, *Production of Colorful Aluminum Keepsakes and Gas Sensing Smart Materials: Anodizing, Dyeing, and Etching Small Aluminum Parts on a Budget*, Journal of Chemical Education, vol. 95(7), s. 1187–1191. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00817>.
- Holmberg K., Erdemir A., 2017, *Influence of Tribology on Global Energy Consumption, Costs and Emissions*, Friction, vol. 5(3), s. 263–284. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.
- Hu N., Ge S., Fang L., 2011, *Tribological Properties of Nano-Porous Anodic Aluminium Oxide Template*, Journal of Central South University of Technology, vol. 18, s. 1004–1008. <https://doi.org/10.1007/s11771-011-0794-3>.
- Jani A.M.M., Kempson I.M., Losic D., Voelcker N.H., 2010, *Dressing in Layers: Layering Surface Functionalities in Nanoporous Aluminum Oxide Membranes*, Angewandte



- Chemie – International Edition, vol. 49(43), s. 7933–7937. <https://doi.org/10.1002/anie.201002504>.
- Jani A.M.M., Losic D., Voelcker N.H., 2013, *Nanoporous Anodic Aluminium Oxide: Advances in Surface Engineering and Emerging Applications*, Progress in Materials Science, vol. 58(5), s. 636–704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.
- Jędrusik M., Dębowska A., Kopia A., Petrzak P., Kocłęga D., Kalemba-Rec I., 2016, *Characterization of Oxide Layers Made on Aluminum Alloy 7075 by Different Methods*, Metallurgy and Foundry Engineering, vol. 42(3), s. 187. <https://doi.org/10.7494/mafe.2016.42.3.187>.
- Jia Y., Zhou H., Luo P., Luo S., Chen J., Kuang Y., 2006, *Preparation and Characteristics of Well-Aligned Macroporous Films on Aluminum by High Voltage Anodization in Mixed Acid*, Surface and Coatings Technology, vol. 201(3–4), s. 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.144>.
- Kamali S., Dehghan F., Mardanpour H.S., Alirezaei S., 2021, *The Microstructure and Optical Properties of Novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag Composite Coating*, Surface Engineering, vol. 37(8), s. 953–962. <https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1840826>.
- Kato K., 2011, *Industrial Tribology in the Past and Future*, Tribology Online, vol. 6(1), s. 1–9. <https://doi.org/10.2474/trol.6.1>.
- Kendig M., Jeanjaquet S., Addison R., Waldrop J., 2001, *Role of Hexavalent Chromium in the Inhibition of Corrosion of Aluminum Alloys*, Surface and Coatings Technology, vol. 140(1), s. 58–66. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01099-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01099-4).
- Kessentini I., Zouari S., Bakir A., Bargui M., 2018, *Comparative Study of Mechanical and Tribological Properties of Alumina Coatings Formed on 5754 Aluminium Alloy under Various Conditions*, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, vol. 54(5), s. 524–533. <https://doi.org/10.3103/S106837551805006X>.
- Kędra A., Koziarz M., Kmita T., Bochenek D., Kaptacz S., Barylski A., Korzekwa J., 2021, *Assessment of the Morphology, Microstructure, Stereometric and Tribological Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface Layers Produced Electrolytically with the Alternating Current Method in the Presence of Molybdenum Disulfide*, Tribology Online, vol. 16(4), s. 223–235. <https://doi.org/10.2474/trol.16.223>.
- Kim H.S., Kim D.H., Lee W., Cho S.J., Hahn J.H., Ahn H.S., 2010, *Tribological Properties of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Film*, Surface and Coatings Technology, vol. 205(5), s. 1431–1437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.056>.
- Kim Y. Do, Choi S., Kim A., Lee W., 2020, *Ionic Current Rectification of Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) with a Barrier Oxide Layer*, ACS Nano, vol. 14(10), s. 13727–13738. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05954>.

- Kmita T., Bara M., 2012, *Surface Oxide Layers with an Increased Carbon Content for Applications in Oil-Less Tribological Systems*, Chemical and Process Engineering – Inżynieria Chemiczna i Procesowa, vol. 33(3), s. 479–486. <https://doi.org/10.2478/v10176-012-0040-z>.
- Kmita T., Skoneczny W., 2010a, *Increase of Operational Durability of a Plastic Material-Oxide Coating Couple as a Result of the Application of a Pulsed Anodizing Process*, Eksploatacja i Niezawodność, vol. 45(1), s. 77–82.
- Kmita T., Skoneczny W., 2010b, *Wpływ zawartości dwusiarczku molibdenu w elektrolicie na właściwości tribologiczne anodowych powłok tlenkowych*, Tribologia, vol. 3, s. 105–113. [https://rebus.us.edu.pl/bitstream/20.500.12128/19680/1/Kmita\\_Wplyw\\_parametrow\\_procesu\\_2014.pdf](https://rebus.us.edu.pl/bitstream/20.500.12128/19680/1/Kmita_Wplyw_parametrow_procesu_2014.pdf).
- Kocabaş M., Örnek C., Curioni M., Cansever N., 2019, *Nickel Fluoride as a Surface Activation Agent for Electroless Nickel Coating of Anodized AA1050 Aluminum Alloy*, Surface and Coatings Technology, vol. 364 (January), s. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.003>.
- Kolics A., Waszczuk P., Gáncs L., Németh Z., Wieckowski A., 2000, *Enhancement and Inhibition of Phosphate Deposition on Aluminum*, Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 3(8), s. 369–372. <https://doi.org/10.1149/1.1391151>.
- Korzekwa J., 2012, *Charakterystyki tribologiczne pary ślizgowej: warstwa  $Al_2O_3/WS_2$  – tworzywo sztuczne PEEK/BG*, Tribologia, vol. 6, s. 51–60.
- Korzekwa J., 2023, *Modification of the Structure and Properties of Oxide Layers on Aluminium Alloys: A Review*, Reviews on Advanced Materials Science, vol. 62(1), s. 20230108. <https://doi.org/10.1515/rams-2023-0108>.
- Korzekwa J., Bara M., Kaptacz S., 2021,  *$Al_2O_3/WS_2$  Surface Layers Produced on the Basis of Aluminum Alloys for Applications in Oil-Free Kinematic Systems*, Materials, vol. 14(7738), s. 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma14247738>.
- Korzekwa J., Bara M., Karpisz D., 2021, *Sample Preparation Methodology of the  $Al_2O_3$  Surface Layers for Self-Lubricating Sliding Pair*, WCCM-ECCOMAS2020, Scipedia. [https://www.scipedia.com/public/Korzekwa\\_et\\_al\\_2021a](https://www.scipedia.com/public/Korzekwa_et_al_2021a).
- Korzekwa J., Bara M., Pietraszek J., Pawlus P., 2016, *Tribological Behaviour of  $Al_2O_3/Inorganic Fullerene-like WS_2$  Composite Layer Sliding against Plastic*, International Journal of Surface Science and Engineering, vol. 10(6), s. 570–584.
- Korzekwa J., Dercz G., Wiczorek P., Gądek-Moszczak A., 2018, *Sol-Gel Coatings with IF- $WS_2$  on Aluminum Oxide Layer*, in: METAL 2018 – 27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, Ostrawa, s. 1139–1144.

- Korzekwa J., Fal M., Gądek-Moszczak A., 2021, *DOE Application for Analysis of Tribological Properties of the  $Al_2O_3/IF-WS_2$  Surface Layers*, *Open Engineering*, vol. 11(1), s. 171–181. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0012>.
- Korzekwa J., Gądek-Moszczak A., Bara M., 2016, *The Influence of Sample Preparation on SEM Measurements of Anodic Oxide Layers*, *Practical Metallography*, vol. 53(1), s. 36–49. <https://doi.org/10.3139/147.110367>.
- Korzekwa J., Gądek-Moszczak A., Bara M., Bochenek D., 2019, *Analysis of the Properties of the  $Al_2O_3 / IF-WS_2$  Surface Layers Obtained in Three-Component' Electrolyte*, in: *METAL 2019 – 28th International Conference on Metallurgy and Materials*, Conference Proceedings, Ostrawa, s. 1068–1073.
- Korzekwa J., Gądek-Moszczak A., Zubko M., 2018, *Influence of the Size of Nanoparticles on the Microstructure of Oxide Coatings*, *Materials Science*, vol. 53(5), s. 709–716. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0127-x>.
- Korzekwa J., Skoneczny W., 2009, *Właściwości tribologiczne warstwy  $Al_2O_3$  modyfikowanej dwusiarczkiem wolframu we współpracy z tworzywem PEEK/BG*, *Tribologia*, vol. 4, s. 79–88.
- Korzekwa J., Skoneczny W., 2010, *Wpływ temperatury i prądu anodowania na zmiany właściwości tribologicznych pary ślizgowej  $Al_2O_3/WS_2$  – PEEK/BG*, *Tribologia*, vol. 231(3), s. 115–124.
- Korzekwa J., Skoneczny W., 2012, *XRD and SEM Study of  $Al_2O_3/WS_2$  Nanostructures*, in: *NANOCON 2012 – Conference Proceedings, 4th International Conference*, s. 826–831.
- Korzekwa J., Skoneczny W., 2018, *Sposób wytwarzania warstw tlenkowych wzbogaconych nanolubrykantem na aluminium lub jego stopach*, Patent Polski, nr Pat. 229587, nr zgłoszenia P407927, zgłoszony 17.04.2014. <https://api-ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/api/collection/2c5ae366dc1a1fc4e2d6c6d6e7acce2c#search=407927>.
- Korzekwa J., Skoneczny W., 2019a, *Sposób wytwarzania podwójnej warstwy wierzchniej na elemencie wykonanym z aluminium lub jego stopu*, Patent Polski, nr Pat. 233337, zgłoszony 17.04.2014. <https://api-ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/api/collection/ccb289db7c137df85f4b11b57b21e7cc#search=407930>.
- Korzekwa J., Skoneczny W., 2019b, *Sposób wytwarzania warstw kompozytowych na aluminium lub jego stopach*, Patent Polski, nr Pat. 233108, nr zgłoszenia P.407928 zgłoszony 17.04.2014. <https://api-ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/api/collection/ccb289db7c137df85f4b11b57b21e7cc#search=407930>

- Korzekwa J., Skoneczny W., Dercz G., Bara M., 2014, *Wear Mechanism of  $Al_2O_3/WS_2$  with PEEK/BG Plastic*, Journal of Tribology, vol. 136(1). <https://doi.org/10.1115/1.4024938>.
- Korzekwa J., Skoneczny W., Kaptacz S., 2010, *The Impact of the Conditions of Obtaining  $Al_2O_3/WS_2$  Layers on Their Tribological Properties*, Logistyka, vol. 6, w materiałach konferencyjnych 13th International Conference Computer Systems Aided Science, Industry and Transport „TRANSCOMP 2009”.
- Korzekwa J., Skoneczny W., Wojnar L., 2011, *Wpływ parametrów elektroosadzania na zmiany nanostruktury warstw  $Al_2O_3/WS_2$  o przeznaczeniu tribologicznym*, Czasopismo Techniczne, vol. 15, s. 11–19.
- Korzekwa J., Tenne R., Skoneczny W., Dercz G., 2013, *Two-Step Method for Preparation of  $Al_2O_3/IF-WS_2$  Nanoparticles Composite Coating*, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, vol. 210(11), s. 2292–2297. <https://doi.org/10.1002/pssa.201329320>.
- Kozhukhova A.E., du Preez S.P., Bessarabov D.G., 2019, *Preparation of Anodized Aluminium Oxide at High Temperatures Using Low Purity Aluminium (Al6082)*, Surface and Coatings Technology, vol. 378 (August), s. 124970. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124970>.
- Kujirai T., Ueki S., 1923, *Rust prevention method for aluminum and aluminum alloys*, Patent Japoński nr 61920.
- Kula P., 2000, *Inżynieria warstwy wierzchniej*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.
- Kumeria T., Rahman M.M., Santos A., Ferré-Borrull J., Marsal L.F., Losic D., 2014, *Structural and Optical Nanoengineering of Nanoporous Anodic Alumina Rugate Filters for Real-Time and Label-Free Biosensing Applications*, Analytical Chemistry, vol. 86(3), s. 1837–1844. <https://doi.org/10.1021/ac500069f>.
- Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J., Schwarz T., Rabending K., 1987, *Coloured ANOF Layers on Aluminium*, Crystal Research and Technology, vol. 22, s. 53–58.
- Kwiatkowski L., Tomassi P., 2009, *Powłoki konwersyjne na blachach aluminiowych – technologie wytwarzania i metody badań*, Inżynieria Powierzchni, vol. 1, s. 36–45.
- Kwolek P., 2017, *Hard Anodic Coatings on Aluminum Alloys*, Advances in Manufacturing Science and Technology, vol. 41(3), s. 35–46. <https://doi.org/10.2478/amst-2017-0016>.
- Kwolek P., Drapała D., Krupa K., Oblój A., Tokarski T., Sieniawski J., 2020, *Mechanical Properties of a Pulsed Anodised 5005 Aluminium Alloy*, Surface and Coatings Technology, vol. 383, s. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125233>.

- Kwolek P., Krupa K., Oblój A., Kocurek P., Wierzbińska M., Sieniawski J., 2018, *Tribological Properties of the Oxide Coatings Produced onto 6061-T6 Aluminum Alloy in the Hard Anodizing Process*, Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 27(7), s. 3268–3275. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3421-8>.
- Lee G.S., Choi J.H., Choi Y.C., Bu S.D., Lee Y.Z., 2011, *Tribological Effects of Pores on an Anodized Al Alloy Surface as Lubricant Reservoir*, Current Applied Physics, vol. 11 (5 SUPPL.), s. S182–S186. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.057>.
- Lee J.S., Gu G.H., Kim H., Jeong K.S., Bae J., Suh J.S., 2001, *Growth of Carbon Nanotubes on Anodic Aluminum Oxide Templates: Fabrication of a Tube-in-Tube and Linearly Joined Tube*, Chemistry of Materials, vol. 13(7), s. 2387–2391.
- Lee W., 2015, *Structural Engineering of Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) and Applications*, Springer Series in Materials Science. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8_4).
- Lee W., Park S.J., 2014, *Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures*, Chemical Reviews, vol. 114(15), s. 7487–7556. <https://doi.org/10.1021/cr500002z>.
- Legutko S., 2007, *Eksploatacja maszyn*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań.
- Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S., 2019, *Complex Influence of Temperature on Oxalic Acid Anodizing of Aluminium*, Electrochimica Acta, vol. 319, s. 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.111>.
- Levendusky T.L., Askin A.L., Guthrie J.D., Vega L.F., Robare K.M., Zediak C., Lee W.C., Sohi J., 2012, *Corrosion Resistant Aluminum Alloy Substrates and Methods of Producing the Same*. <https://patents.justia.com/patent/8309237>.
- Lewsey B.C., 1952, *Anodic Oxidation and Colouring of Aluminium*, Electroplating and Metal Spraying, vol. 8.
- Li A.P., Müller F., Bimer A., Nielsch K., Gösele U., 1998, *Hexagonal Pore Arrays with a 50–420 Nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina*, Journal of Applied Physics, vol. 84(11), s. 6023–6026. <https://doi.org/10.1063/1.368911>.
- Li D., Zhao L., Jiang C., Lu J.G., 2010, *Formation of Anodic Aluminum Oxide with Serrated Nanochannels*, Nano Letters, vol. 10(8), s. 2766–2771. <https://doi.org/10.1021/nl1004493>.
- Li W., Lei S., Xia Y., Amirfazli A., Lu Y., 2020, *Effects of Technological Parameters on the Morphological, Microstructural and Mechanical Behavior of Micro-Arc Oxidation*

- Coatings on Al Substrates*, *Materiali in Tehnologije*, vol. 54(3), s. 283–292. <https://doi.org/10.17222/MIT.2019.024>.
- Li Y.D., Zhang Y., Li S.M., Zhao P.Z., 2016, *Influence of Adipic Acid on Anodic Film Formation and Corrosion Resistance of 2024 Aluminum Alloy*, *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China (English Edition)*. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64137-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64137-7).
- Liew K.W., Chia S.Y., Kok C.K., Low K.O., 2013, *Evaluation on Tribological Design Coatings of  $Al_2O_3$ , Ni-P-PTFE and  $MoS_2$  on Aluminium Alloy 7075 under Oil Lubrication*, *Materials and Design*, vol. 48, s. 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.010>.
- Losic D., 2009, *Preparation of Porous Anodic Alumina with Periodically Perforated Pores*, *Langmuir*, vol. 25(10), s. 5426–5431. <https://doi.org/10.1021/la804281v>.
- Lu C., Shi P., Yang J., Jia J., Xie E., Sun Y., 2020, *Effects of Surface Texturing on the Tribological Behaviors of PEO/PTFE Coating on Aluminum Alloy for Heavy-Load and Long-Performance Applications*, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9(6), s. 12149–12156. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.008>.
- Maejima M., Saruwatari K., Takaya M., 2000, *Friction Behaviour of Anodic Oxide Film on Aluminum Impregnated with Molybdenum Sulfide Compounds*, *Surface and Coatings Technology*, vol. 132(2–3), s. 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00849-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00849-5).
- Mahmoud E.R.I., Algahtani A., Tirth V., 2021, *Study on Microstructure Characterisation of Three Different Surface Coating Techniques on 6082 – T6 Aluminum Alloy*, *Metals and Materials International*, vol. 27(10), s. 4002–4013. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00825-3>.
- Martínez-Viademonte M.P., Abrahami S.T., Hack T., Burchardt M., Terryn H., 2020, *A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection*, *Coatings*, vol. 10(11), s. 1–30. <https://doi.org/10.3390/coatings10111106>.
- Mason R.B., Slender C.J., 1947, *Anodic Reactions of Aluminum and Its Alloys in Sulfuric and Oxalic Acid Electrolytes*, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 39(12), s. 1602–1607. <https://doi.org/10.1021/ie50456a020>.
- Masuda H., Fukuda K., 1995, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*, *Science*, vol. 268 (June), s. 1466–1468.
- Masuda H., Hasegawa F., Ono S., 1997, *Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution*, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144(5), s. L127–L130. <https://doi.org/10.1149/1.1837634>.

- Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Gonzalez J., Pardo A., Merino M.C., 2017, *Recent Advances in Energy Efficient PEO Processing of Aluminium Alloys*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), vol. 27(7), s. 1439–1454. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60166-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60166-3).
- Michal P., Vagaská A., Gombár M., Kmec J., Spišák E., Badida M., 2014, *Prediction of the Effect of Chemical Composition of Electrolyte on the Thickness of Anodic Aluminium Oxide Layer*, International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, vol. 8(1), s. 152–155.
- Michal P., Vagaská A., Gombár M., Kmec J., Spišák E., Kučerka D., 2015, *Usage of Neural Network to Predict Aluminium Oxide Layer Thickness*, Scientific World Journal, vol. 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/253568>.
- Michalska-Domańska M., Norek M., Stępniewski W.J., Budner B., 2013, *Fabrication of High Quality Anodic Aluminum Oxide (AAO) on Low Purity Aluminum – A Comparative Study with the AAO Produced on High Purity Aluminum*, Electrochimica Acta, vol. 105, s. 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.160>.
- Michalska-Domańska M., Stępniewski W.J., Salerno M., 2018, *Effect of Inter-Electrode Separation in the Fabrication of Nanoporous Alumina by Anodization*, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 823(May), s. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.05.038>.
- Military Specification (MIL)–A–8625F: Anodic Coatings for Aluminum and aluminum Alloys*, 1993, Lakehurst, NJ. [http://everyspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-A/MIL-A-8625F\\_2377/](http://everyspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-A/MIL-A-8625F_2377/).
- Modic F., 1963, *Neuere Erfahrungen auf dem Gebiet der anodischen Oxydation von Aluminium in Chromsaure*, Aluminium, vol. 39, s. 169.
- Niedźwiedz M., 2020, *Type of Wear of Aluminium Oxide Layers Depending on Manufacturing Parameters*, Tribologia, vol. 294(6), s. 39–44. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.8334>.
- Niedźwiedz M., Bara M., Barylski A., 2022, *Dependence of the Surface Morphology and Micromechanical and Sclerometric Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers on the Parameters of Anodizing Aluminum Alloy*, Materials, vol. 15(8482), s. 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma15238482>
- Niedźwiedz M., Bara M., Skoneczny W., 2018, *The Influence of Surface Free Energy on Tribological Properties of Oxide Layer Formed on Aluminium Alloy EN AW-5251*, Tribologia. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.7536>.
- Niedźwiedz M., Bara M., Skoneczny W., 2019, *Comparative Study on the Energy Condition of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Layer on the Aluminum Alloy*, in: Proceedings 28th International

- Conference on Metallurgy and Materials, s. 1115–1120. <https://doi.org/10.37904/metal.2019.883>.
- Niedźwiedz M., Bara M., Skoneczny W., Kaptacz S., Dercz G., 2022a, *Influence of Anodizing Parameters on Tribological Properties and Wettability of  $Al_2O_3$  Layers Produced on the EN AW-5251 Aluminum Alloy*, *Materials*, vol. 15(21), s. 7732. <https://doi.org/10.3390/ma15217732>.
- Niedźwiedz M., Skoneczny W., Bara M., 2020a, *Influence of Conditions for Production and Thermo-Chemical Treatment of  $Al_2O_3$  Coatings on Wettability and Energy State of Their Surface*, *Coatings*, vol. 10(681), s. 16. <https://doi.org/10.3390/coatings10070681>.
- Niedźwiedz M., Skoneczny W., Bara M., 2020b, *The Influence of Anodic Alumina Coating Nanostructure Produced on EN AW-5251 Alloy on Type of Tribological Wear Process*, *Coatings*, vol. 10(2). <https://doi.org/10.3390/coatings10020105>.
- Niedźwiedz M., Skoneczny W., Bara M., Bulej V., 2022b, *Tribological Properties of  $Al_2O_3$  Layers after Thermo-Chemical Treatment*, *Tribologia – Finnish Journal of Tribology*, vol. 39(1–2), s. 4–16.
- Niedźwiedz M., Skoneczny W., Bara M., Dercz G., 2021, *Thin  $Al_2O_3$  Coatings Produced by Electrochemical Method, Subjected to Thermo-Chemical Treatment*, *Coatings*, vol. 11(1294), s. 1–14. <https://doi.org/10.3390/coatings11111294>.
- Niemczewska-Wójcik M., Mańkowska-Snopczyńska A., Piekoszewski W., 2014, *The Influence of the Surface Geometric Structure of a Titanium Alloy on the Tribological Characteristics of a Polymeric Component*, *Tribologia*, vol. 6, s. 97–112.
- Noor A.M.T., Shahira L., Kanao F., Syazwani M., Mohd Z.F.H., Mohd S.M.Y., Yazid Y., Intan S.O., 2022, *Surface and Tribological Properties of Oxide Films on Aluminium Alloy through Fly-Ash Reinforcement*, *Coatings*, vol. 12(256), s. 1–19. <https://doi.org/10.3390/coatings12020256>.
- Oczó K.E., Liubimov V., 2008, *Rozważania nad istotnością parametrów struktury geometrycznej powierzchni w układzie 3D*, *Mechanik*, vol. 81(3), s. 129–137.
- Olmo R. del, Mohedano M., Visser P., Matykina E., Arrabal R., 2020, *Flash-PEO Coatings Loaded with Corrosion Inhibitors on AA2024*, *Surface and Coatings Technology*, vol. 402 (July), s. 126317. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126317>.
- Palibroda E., Indrea E., 1994, *On the Aluminium Hard Anodization and the Critical Value  $V^*$  of the Barrier Layer Voltage*, *Thin Solid Films*, vol. 240(1–2), s. 88–91. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90700-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90700-5).
- Paszeczko M., Kindrachuk M., red., 2017, *Tribologia*, Politechnika Lubelska, Lublin. <https://bc.pollub.pl/dlibra/docmetadata?showContent=true&id=13242>.



- Picas J.A., Forn A., Rupérez E., Baile M.T., Martín E., 2007, *Hard Anodizing of Aluminium Matrix Composite A6061/ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub> for Wear and Corrosion Resistance Improvement*, Plasma Processes and Polymers, vol. 4(SUPPL.1), s. 579–583. <https://doi.org/10.1002/ppap.200731409>.
- Pietraszek J., Korzekwa J., Goroshko A., 2015, *The Principal Component Analysis of Tribological Tests of Surface Layers Modified with IF-WS<sub>2</sub> Nanoparticles*, Solid State Phenomena. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.235.9>.
- Posmyk A., 2002, *Kształowanie właściwości tribologicznych warstw wierzchnich na bazie aluminium*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Posmyk A., 2019, *Influence of Aluminium Oxidation on Insulation Properties of Oxide Coating*, Surface Engineering, vol. 35(7), s. 573–577. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1542054>.
- Posmyk A., Wistuba H., 2008, *Ceramic Composite Layers with Glassy Nanocarbon*, Composites, vol. R8(1), s. 31–35.
- Posmyk A., Wistuba H., 2011, *Composite Layers with Ceramic Matrix Modified with Glassy Carbon Destined for Oil-Less Sliding Pairings*, Archives of Metallurgy and Materials, vol. 56(4), s. 909–917. <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0100-2>.
- Prema, 2021, *Catalog card. Siłowniki pneumatyczne D40-D320*. <https://www.prema.pl/oferta/10.015F.0020A>.
- Premchand C., Hariprasad S., Saikiran A., Lokeshkumar E., Manojkumar P., Ravisankar B., Venkataraman B., Rameshbabu N., 2021, *Assessment of Corrosion and Scratch Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation and Hard Anodized Coatings Fabricated on AA7075-T6*, Transactions of the Indian Institute of Metals, vol. 74(8), s. 1991–2002. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02289-4>.
- Qin X., Zhang J., Meng X., Deng C., Zhang L., Ding G., Zeng H., Xu X., 2015, *Preparation and Analysis of Anodic Aluminum Oxide Films with Continuously Tunable Interpore Distances*, Applied Surface Science, vol. 328, s. 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.048>.
- Rahman M.M., Marsal L.F., Pallarès J., Ferré-Borrull J., 2013, *Tuning the Photonic Stop Bands of Nanoporous Anodic Alumina-Based Distributed Bragg Reflectors by Pore Widening*, ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 5(24), s. 13375–13381. <https://doi.org/10.1021/am4043118>.
- Rajendra A., Parmar B.J., Sharma A.K., Bhojraj H., Nayak M.M., Rajanna K., 2005, *Hard Anodisation of Aluminium and Its Application to Sensorics*, Surface Engineering, vol. 21(3), s. 193–197. <https://doi.org/10.1179/174329405X50000>.

- Remešová M., Tkachenko S., Kvarda D., Ročňáková I., Gollas B., Menelaou M., Čelko L., Kaiser J., 2020, *Effects of Anodizing Conditions and the Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE Particles on the Microstructure and the Mechanical Properties of Porous Anodic Coatings on the AA1050 Aluminium Alloy*, Applied Surface Science, vol. 513 (August 2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145780>.
- Roy P., Berger S., Schmuki P., 2011, *TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications*, Angewandte Chemie – International Edition, vol. 50(13), s. 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- Rummel T., 1936, *Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten*, Z. Physik, vol. 99(518).
- Runge J.M., 2002, *Continued Development in Chrome-Free Anodic Oxide Finishes for Aluminum: Evaluation of Selected Mechanical Properties*, American Electroplaters and Surface Finishers Society Aerospace/Aircraft Forum, Argonne, IL. [http://comp.cote.com/\\_papers/download/Aerospace2002.pdf](http://comp.cote.com/_papers/download/Aerospace2002.pdf).
- Runge J.M., 2015, *Enhancing Anodic Aluminum Oxide for Bonding Applications San Diego, California*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 3(4), s. 233–240.
- Runge J.M., 2018, *The Metallurgy of Anodizing Aluminum: Connecting Science to Practice*, Springer.
- Sadeler R., 2006, *Effect of a Commercial Hard Anodizing on the Fatigue Property of a 2014-T6 Aluminium Alloy*, Journal of Materials Science, s. 5803–5809. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0725-0>.
- Santecchia E., Cabibbo M., Magid A., Hamouda S., Musharavati F., Popelka A., Spigarelli S., 2020, *Dry Sliding Tribological Properties of a Hard Anodized AA6082 Aluminum Alloy*.
- Santos A., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L.F., 2011, *Hierarchical Nanoporous Anodic Alumina Templates by Asymmetric Two-Step Anodization*, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, vol. 208(3), s. 668–674. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026435>.
- Sawyer W.G., Blanchet T.A., 1999, *Lubrication of Mo, W, and Their Alloys with H<sub>2</sub>S Gas Admixtures to Room Temperature Air*, Wear, vol. 225–229(I), s. 581–586. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00020-4).
- Schenk M., 1948, *Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation: Ein Handbuch und Ratgeber für den Praktiker*, A. Francke Verlag, Bern.
- Schwirn K., Lee W., Hillebrand R., Steinhart M., Nielsch K., Gösele U., 2008, *Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hard Anodization*, ACS Nano, vol. 2(2), s. 302–310. <https://doi.org/10.1021/nn7001322>.

- Serbiński W., 2003, *Warstwy powierzchniowe (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytwarzane na aluminium i jego stopach*, Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- Setoh S., Miyata A., 1929, *Electrolytic Oxydation of Aluminium and Its Industrial Applications*, Proceedings of World Engineering Congress, Tokyo, vol. 22, s. 73–100.
- Setoh S., Miyata A., 1932, *Effect of Concentration of the Electrolyte on the Formation of Anodic Film*, Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, vol. 19(396).
- Sharma A.K., Bhojraj H., Narayanamurthy H., Patki A. V., 1998, *Hard Anodizing Behavior of Aluminum Alloy DTD 5124 Containing Varying Amounts of Impurities under Different Electrolytic Conditions*, Plating and Surface Finishing, vol. 85(7), s. 55–59.
- Sheasby P.G., Scott B.A., 2013, *Coatings Produced by Anodic Oxidation*, Corrosion: Third Edition, vol. 2, s. 15:3–15:21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052351-4.50118-7>.
- Shingubara S., Morimoto K., Sakaue H., Takahagi T., 2004, *Self-Organization of a Porous Alumina Nanohole Array Using a Sulfuric/Oxalic Acid Mixture as Electrolyte*, The Electrochemical Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 7(3), s. E15–E17.
- Sieber M., Morgenstern R., Lampke T., 2016, *Anodic Oxidation of the AlCu<sub>4</sub>Mg<sub>1</sub> Aluminium Alloy with Dynamic Current Control*, Surface and Coatings Technology, vol. 302, s. 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.043>.
- Sieber M., Morgenstern R., Scharf I., Lampke T., 2018a, *Effect of Nitric and Oxalic Acid Addition on Hard Anodizing of AlCu<sub>4</sub>Mg<sub>1</sub> in Sulphuric Acid*, Metals, vol. 8(2), s. 1–15. <https://doi.org/10.3390/met8020139>.
- Sieber M., Simchen F., Morgenstern R., Scharf I., Lampke T., 2018b, *Plasma Electrolytic Oxidation of High-Strength Aluminium Alloys—Substrate Effect on Wear and Corrosion Performance*, Metals, vol. 8(5), s. 1–17. <https://doi.org/10.3390/met8050356>.
- Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T., 2020, *Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—an Overview of the Process and Applications*, Coatings, vol. 10(7). <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>.
- Skeldon P., Wang H.W., Thompson G.E., 1997, *Formation and Characterization of Self-Lubricating MoS<sub>2</sub> Precursor Films on Anodized Aluminium*, Wear, vol. 206(1–2), s. 187–196. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07350-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07350-4).
- Skominas V., Timinskas A., Jagminas A., Češūniene A., Kurtinaitene M., Matulionis E., 2002, *The Use of Fluoborate Immersion Solution in Preparation of Anodised Aluminium for Metal Deposition in the Oxide Pores*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 80(5), s. 150–153. <https://doi.org/10.1080/00202967.2002.11871456>.

- Skoneczny W., 2001, *Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego*, Wydawnicwto Politechniki Łódzkiej filii w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała.
- Skoneczny W., Bara M., 2006, *Nawęglanie warstw tlenkowych otrzymanych metodą anodowania twardego*, *Inżynieria Materiałowa*, vol. 27(5), s. 1224–1227.
- Skoneczny W., Bara M., 2007, *Aluminium Oxide Composite Layers Obtained by the Electrochemical Method in the Presence of Graphite*, *Materials Science – Poland*, vol. 25(4), s. 1053–1062.
- Skoneczny W., Kaptacz S., Barylski A., Kmita T., 2018, *Analysis of Tribological Properties of Selected PTFE-Based Polymer Composites in a Sliding Interaction with Aluminium Oxide ( $Al_2O_3$ )*, *Tribologia*, vol. 280(4), s. 107–112. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.7550>.
- Skoneczny W., Niedźwiedź M., Bara M., 2018, *The Effect of Production Parameters of Oxide Layers on Their Nanostructure, Nanomorphology, and Surface Free Energy*, *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 8(11). <https://doi.org/10.3390/app8112251>.
- Snogan F., Blanc C., Mankowski G., Pébère N., 2002, *Characterisation of Sealed Anodic Films on 7050 T74 and 2214 T6 Aluminium Alloys*, *Surface and Coatings Technology*, vol. 154(1), s. 94–103. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01717-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01717-0).
- Sorrentino A., 2018, *Tribology of Self-Lubricating Polymer Nanocomposites*, *Self-Lubricating Composites*, s. 105–131. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-56528-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-56528-5_4).
- Sowa M., Olesiński A., Szumski B., Maciej A., Bik M., Jeleń P., Sitarz M., Simka W., 2022, *Electrochemical Characterization of Anti-Corrosion Coatings Formed on 6061 Aluminium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in the Corrosion Inhibitor-Enriched Aqueous Solutions*, *Electrochimica Acta*, vol. 424 (February). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140652>.
- Stratford K.N., Subramanian C., 1995, *Surface Engineering: An Enabling Technology for Manufacturing Industry*, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 53, s. 393–403.
- Sulka G.D., 2008, *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>.
- Sulka G.D., Hnida K., 2012, *Distributed Bragg Reflector Based on Porous Anodic Alumina Fabricated by Pulse Anodization*, *Nanotechnology*, vol. 23(7). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/7/075303>.
- Sulka G.D., Stepniowski W.J., 2009, *Structural Features of Self-Organized Nanopore Arrays Formed by Anodization of Aluminum in Oxalic Acid at Relatively High*

- Temperatures*, *Electrochimica Acta*, vol. 54(14), s. 3683–3691. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.046>.
- Surowska B., 2002, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, s. 6–144.
- Šekularac G., Kovač J., Milošev I., 2020, *Prolonged Protection, by Zirconium Conversion Coatings, of  $AlSi_7Mg_{0.3}$  Aluminium Alloy in Chloride Solution*, *Corrosion Science*, vol. 169 (December 2019), s. 108615. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108615>.
- Szeptycka B., 2013, *Streszczenia artykułów z zakresu galwanotechniki opublikowanych w czasopiśmie „Inżynieria Powierzchni”*, *Biuletyn Galwanotechnika*, vol. 25(40), s. 22–24.
- Szkodo M., Stanisławska A., Komarov A., Bolewski Ł., 2021, *Effect of MAO Coatings on Cavitation Erosion and Tribological Properties of 5056 and 7075 Aluminium Alloys*, *Wear*, vol. 474–475 (September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203709>.
- Szulc S., Stefko A., 1976, *Obróbka powierzchniowa części maszyn. Podstawy fizyczne i wpływ na własności użytkowe*, WNT, Warszawa.
- Ścieżka S., Żołnierz M., 2012, *Eksploatacja maszyn. Cz. 1, Trwałość eksploatacyjna i regeneracja elementów maszyn*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Tajima S., 1970, *Anodic Oxidation of Aluminum*, *Advances in Corrosion Science and Technology*, s. 229–362. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8252-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8252-6_4).
- Takaya M., Hashimoto K., Toda Y., Maejima M., 2003, *Novel Tribological Properties of Anodic Oxide Coating of Aluminum Impregnated with Iodine Compound*, *Surface and Coatings Technology*, vol. 169–170, s. 160–162. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00218-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00218-4).
- Tao X., Jianmin C., Jiazheng Z., Hongxin D., 1996, *The Pore-Enlargement and Self-Lubrication Treatment of Anodic Oxide Film of Aluminum*, *Wear*, vol. 196(1–2), s. 214–218. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)06904-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)06904-6).
- Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G., 1992, *Polyhedral and Cylindrical Structures of Tungsten Disulphide*, *Nature*, vol. 360, s. 444–446. <https://doi.org/10.1038/360444a0>.
- Terryn H., Vereecken J., 1991, *Surface Engineering of Aluminium and Its Alloys*, EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy – Present and Future, s. 473–480. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-3684-6\\_51](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3684-6_51).
- Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K., Sakairi M., Skeldon P., Zhou X., Wood G.C., 1999, *Anodizing of Aluminium Alloys*, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, vol. 71(3), s. 228–238.

- Tomashov N.D., 1946, *Anodizing and Its Uses in Engine Construction*, Light Metals, vol. 9, s. 429–438.
- Tomassi P., Buczko Z., 2016, *Aluminum Anodic Oxide AAO as a Template for Formation of Metal Nanostructures*, in: *Electroplating of Nanostructures*, ed. M. Aliofkhaezrai, IntechOpen, s. 75–102. <https://doi.org/10.5772/61263>.
- Tomassi P., Buczko Z., Olkowicz K., 2018, *The Influence of Anodic Oxidation Parameters on the Growth Rate of Oxide Coatings on Aluminium*, Surface Engineering, vol. 23 (1), s. 43–49. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0011.8030>.
- Tomassi P., Buczko Z., Żółciak T., 2014, *Wytwarzanie i badanie anodowych warstw tlenkowych na aluminium do zastosowań w nanotechnologii*, Inżynieria Materiałowa, vol. 6, s. 556–559.
- Tsyntsaru N., Kavas B., Sort J., Urgen M., Celis J.P., 2014, *Mechanical and Frictional Behaviour of Nano-Porous Anodized Aluminium*, Materials Chemistry and Physics, vol. 148 (3), s. 887–895. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.066>.
- Tu J.P., Jiang C.X., Guo S.Y., Zhao X.B., Fu M.F., 2005, *Tribological Properties of Aligned Film of Amorphous Carbon Nanorods on AAO Membrane in Different Environments*, Wear, vol. 259(1–6), s. 759–764. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.015>.
- Voevodin A.A., Zabinski J.S., 2005, *Nanocomposite and Nanostructured Tribological Materials for Space Applications*, Composites Science and Technology, vol. 65 (5 SPEC. ISS.), s. 741–748. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.10.008>.
- Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A., 2009, *Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) for Production of Anodised Coatings on Lightweight Metal (Al, Mg, Ti) Alloys*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 87(3), s. 122–135. <https://doi.org/10.1179/174591908X372482>.
- Wang H.W., Skeldon P., Thompson G.E., 1997, *Development and Tribological Assessment of Self-Lubricating Anodic Films on Aluminium*, Surface and Coatings Technology, vol. 88(1–3), s. 269–273. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02935-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02935-0).
- Wang J.M., Tsai D.S., Tsai J.T., Chou C.C., 2017, *Coloring the Aluminum Alloy Surface in Plasma Electrolytic Oxidation with the Green Pigment Colloid*, Surface and Coatings Technology, vol. 321, s. 164–170.
- Wang P., Li J.P., Guo Y.C., Yang Z., Wang J.L., 2016, *Ceramic Coating Formation on High Si Containing Al Alloy by PEO Process*, Surface Engineering, vol. 32(6), s. 428–434. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000003>.
- Wang Y., Guan L., He Z., Tan J., Singh H., Hayat M.D., Yao C., 2021, *Preparation and Characterization of AAO/Ni/Ni Superhydrophobic Coatings on Aluminium Alloys*, Surface Engineering, vol. 37(10), s. 1246–1254. <https://doi.org/10.1080/02670844.2021.1902110>.

- Wei X.W., Deng L.H., 2010, *Preparation of PTFE Composite Anodic Film on Aluminium Alloy 6061 Using Electrophoretic Process*, Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces, vol. 4(2), s. 74–76. <https://doi.org/10.1179/175158310X12678019274327>.
- Wieleba W., 2013, *Bezobsługowe łożyska ślizgowe z polimerów termoplastycznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. <https://www.dbc.wroc.pl/dlibra/publication/34545/edition/31367/content?ref=desc>.
- Wojnar L., Kurzydłowski K.J., Szala J., 2002, *Praktyka analizy obrazu*, Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków
- Wong C., Moji Y., 1990, *Method for Anodizing Aluminum*, Seattle, Washington. [www.freepatentsonline.com/4894127.html](http://www.freepatentsonline.com/4894127.html).
- Xiang N., Song R.G., Wang C., Mao Q.Z., Ge Y.J., Ding J.H., 2016, *Formation of Corrosion Resistant Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminium Alloy with Addition of Sodium Tungstate Species*, Corrosion Engineering Science and Technology, vol. 51(2), s. 146–154. <https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000040>.
- Yanagishita T., Kondo T., Nishio K., Masuda H., 2008, *Optimization of Antireflection Structures of Polymer Based on Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 26(6), s. 1856–1859. <https://doi.org/10.1116/1.2998731>.
- Yerokhin A., Khan R.H.U., 2010, *Anodising of Light Alloys*, Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys, s. 83–109. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.83>.
- Yi A., Li W., Du J., Mu S., 2012, *Preparation and Properties of Chrome-Free Colored Ti/Zr Based Conversion Coating on Aluminum Alloy*, Applied Surface Science, vol. 258(16), s. 5960–5964. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.045>.
- Zak A., Feldman Y., Lyakhovitskaya V., Leitus G., Popovitz-Biro R., Wachtel E., Cohen H., Reich S., Tenne R., 2002, *Alkali Metal Intercalated Fullerene-like MS<sub>2</sub> (M = W, Mo) Nanoparticles and Their Properties*, Journal of the American Chemical Society, vol. 124(17), s. 4747–4758. <https://doi.org/10.1021/ja012060q>.
- Zaleski K., Matuszak J., Zaleski R., 2018, *Metrologia warstwy wierzchniej*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Zaraska L., Sulka G.D., Jaskuła M., 2010, *The Effect of N-Alcohols on Porous Anodic Alumina Formed by Self-Organized Two-Step Anodizing of Aluminum in Phosphoric Acid*, Surface and Coatings Technology, vol. 204(11), s. 1729–1737. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.051>.
- Zaraska L., Sulka G.D., Jaskuła M., 2011, *Anodic Alumina Membranes with Defined Pore Diameters and Thicknesses Obtained by Adjusting the Anodizing Duration and Pore*

- Opening/Widening Time*, Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 15(11-12), s. 2427-2436. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1471-z>.
- Zhao X., Wei G., Meng X., Zhang A., 2014, *High Performance Alumina Films Prepared by Direct Current plus Pulse Anodisation*, Surface Engineering, vol. 30(7), s. 455-459. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000258>.
- Zheng W.J., Fei G.T., Wang B., De Zhang L., 2009, *Modulation of Transmission Spectra of Anodized Alumina Membrane Distributed Bragg Reflector by Controlling Anodization Temperature*, Nanoscale Research Letters, vol. 4(7), s. 665-667. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9289-7>.
- Zhong X., Wu X., Jia Y., Liu Y., 2013, *Self-Repairing Vanadium-Zirconium Composite Conversion Coating for Aluminum Alloys*, Applied Surface Science, vol. 280, s. 489-493. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.015>.
- Zhuang J.J., Guo Y.Q., Xiang N., Lu X.Y., Hu Q., Song R.G., 2016, *Sliding Wear Behaviour and Microstructure of PEO Coatings Formed on Aluminium Alloy*, Materials Science and Technology (United Kingdom), vol. 32(15), s. 1559-1566. <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1132031>.
- Zubillaga O., Cano F.J., Azkarate I., Imbuluzqueta G., Insausti M., 2009, *Polyaniline and Nanoparticle Containing Anodic Films for Corrosion Protection of 2024T3 Aluminium Alloy*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 87(6), s. 315-319. <https://doi.org/10.1179/174591909X12550026459529>.



## Nota bibliograficzna

### Uznania:

- Rys. 2.1 został przedrukowany z publikacji: Burakowski T., Wierzchoń T., 1995, *Inżynieria powierzchni metali*, red. E. Czarzasta, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, za zgodą PWN.
- Rys. 4.1 został przedrukowany z publikacji: Bara M., Skoneczny W., Hajduga M., 2009, *Ceramic-Graphite Surface Layers Obtained by the Duplex Method on an Aluminium Alloy Substrate*, Chemical and Process Engineering – Inżynieria Chemiczna i Procesowa, vol. 30, s. 431–442, za zgodą czasopisma PAN.
- Rys. 7.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.55 zostały przedrukowane z publikacji: Korzekwa J., Skoneczny W., Dercz G., Bara M., 2014, *Wear Mechanism of  $Al_2O_3/WS_2$  with PEEK/BG Plastic*, Journal of Tribology, vol. 136(1). <https://doi.org/10.1115/1.4024938>, wykorzystano za zgodą ASME; pozwolenie przekazane za pośrednictwem Copyright Clearance Center, Inc.
- Rys. 8.11, 8.12 i 8.26 zostały przedrukowane z publikacji: Korzekwa J., Tenne R., Skoneczny W., Dercz G., 2013, *Two-Step Method for Preparation of  $Al_2O_3/IF-WS_2$  Nanoparticles Composite Coating*, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, vol. 210(11), s. 2292–2297. <https://doi.org/10.1002/pssa.201329320>, za zgodą udzieloną w ramach licencji przez John Wiley and Sons.
- Rys. 8. 13 i 8.14 zostały przedrukowane z publikacji: Korzekwa J., Gądek-Moszczak A., Zubko M., 2018, *Influence of the Size of Nanoparticles on the Microstructure of Oxide Coatings*, Materials Science, vol. 53(5), s. 709–716. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0127-x>, za zgodą udzieloną w ramach licencji Springer Nature.
- Rys. 8.34, 8.35, 8.49 zostały przedrukowane z publikacji: Korzekwa J., Bara M., Pietraszek J., Pawlus P., 2016, *Tribological Behaviour of  $Al_2O_3/Inorganic Fullerene-like WS_2$  Composite Layer Sliding against Plastic*, International Journal of Surface Science and Engineering, vol. 10(6), s. 570–584, za zgodą udzieloną przez Inderscience, która zastrzega sobie prawa autorskie dla ponownego wykorzystania.



## Indeks osobowy

Indeks obejmuje nazwiska występujące w tekście głównym. Pominięto nazwiska z bibliografii z uwagi na liczbę publikacji z wieloma autorami.

- Aerts Tim 44  
Akinci Zekiye Beril 23  
Algahtani Ali 21  
Arurault Laurent 20, 21, 29, 39
- Banerjee Parag 23  
Bara Marek 9, 21–23, 27, 29, 30, 37–39, 44,  
48, 51, 53, 54, 60, 108–131  
Behzadi Fahimeh 23  
Benea Lidia 37  
Bengough Guy Dunstan 19  
Bensalah Walid 44  
Bessarabov Dmitri 37, 44  
Berger Steffen 23  
Biestek Tadeusz 21  
Blateyron François 85  
Brace Arthur William 19, 22, 24  
Bruera Florencia Alejandra 22, 23  
Brzózka Agnieszka 23  
Buczko Zofia 23, 44  
Burakowski Tadeusz 13, 14
- Cao Jingyi 20  
Cheng Tsung-Chieh 44  
Chi Choong-Soo 22  
Chou Chu-Chiang 44  
Ciulli Enrico 41  
Csokán Pal 21  
Curran James 25
- Das Biswajit 23  
Davidson A.P. 23  
Deng L.H. 29
- Despić Aleksandar 25  
Diggle John 24  
Dobrzański Leszek 17  
Donahue Craig 22  
Downie T.C. 25  
Duan Yan Fei 25  
Dumitrascu Valentin 37  
Duszczyk Jurek 37  
Dwornicka Renata 23
- Elssner G. 21  
Erdemir Ali 41  
Escobar Julien 29, 39  
Exline Jennifer 22  
Eyre Terry 35
- Fal Michał 51, 53, 84, 106  
Fang Liang 29, 39  
Fang Zhigang 20  
Feldman Yishay 31, 51  
Fernandes Paula Vale 22  
Fori Benoit 23  
Fratila-Apachitei Lidy Elena 37  
Fukuda Kenji 20, 22  
Furieux R.C. 23
- Garman Christopher 23  
Gądek-Moszczak Aneta 31, 39, 51, 53, 54,  
60, 64, 65, 84, 106  
Gastón-García Beatriz 22  
Ge Shi-rong 29, 39  
Gębarowski Wojciech 25  
Gilbert Francis 44

- Gordovskaya Irina 32, 33, 37  
 Goroshko Andrii 51  
 Goulding C.W. 25  
 Górecka Roma 13  
 Guan Yong 20  
 Guezmil Mahdi 36, 37
- Habazaki Hiroki 25  
 Hajduga Maciej 29, 30  
 Hamdy Abdel Salam 24  
 Harakas George 20  
 Hasegwa Fumio 20  
 Hnida Katarzyna 23  
 Hollo M. 21  
 Holmberg Kenneth 41  
 Hu Ning-ning 29, 39
- Indrea Emil 21
- Jani Abdul Mutalib Md 23, 37  
 Jaskuła Marian 23  
 Jędrusik Mateusz 25  
 Jia Yufei 37
- Kamali Sima 32  
 Kaptacz Sławomir 49, 78, 87, 96, 108–131  
 Katgerman Laurens 37  
 Kato Koji 41  
 Karpisz Dariusz 48  
 Kendig Martin 24  
 Kessentini I. 23  
 Kędra Adrian 44, 76  
 Khan R.H.U.18, 20, 21  
 Kim Do Yun 23  
 Kim Hyo-sang 37  
 Kindrachuk Myroslav 40  
 Kmita Tomasz 9, 23, 27, 29, 37, 44  
 Kocabaş Mustafa 37  
 Kolics Artur 24  
 Korzekwa Joanna 18, 19, 21, 23, 31, 32, 39,  
 42, 44, 48–51, 53–60, 62–66, 74–78,  
 80–84, 86, 87, 90, 96, 100, 101, 102,  
 106–131, 136  
 Kovač Janez 24  
 Kozhukhova Alina 37, 44  
 Kubica Marek 37
- Kujirai Tsunetaro 22  
 Kula Piotr 13, 14  
 Kulig Sławomir 21, 23  
 Kumeria Tushar 23  
 Kurze P. 25  
 Kurzydłowski Krzysztof 55  
 Kwolek Przemysław 21, 23, 25, 37, 44
- Lampke Thomas 22  
 Lee Gyu-Sun 9  
 Lee Jin Seung 28  
 Lee Woo 18, 21, 23  
 Legutko Stanisław 36  
 Leontiev Alexey 22  
 Levendusky Thomas 21  
 Lewsey B.C. 19  
 Li An-Ping 20  
 Li Dongdong 23  
 Li Wen 25, 37  
 Li Ying-Dong 44  
 Liew Kia Wai 37  
 Liu Ji Wei 25  
 Losic Dusan 23, 37,  
 Lu Cheng 25
- Maejima Masatsugu 9, 27  
 Mahmoud Essam 21  
 Mańkowska-Snopczyńska Anita 86  
 Martínez-Viademonte Marina Paz 23, 25  
 Mason Ralph 20-22  
 Masuda Hideki 20, 22  
 Matuszak Jakub 13  
 Matykina Endzhe 25  
 Michal Peter 21, 22  
 Michalska-Domańska Marta 22, 23  
 Milošev Ingrid 24  
 Miyata Akira 21, 22, 136  
 Modic F. 19  
 Moji Yukimori 20  
 Morgenstern Roy 22
- Napolskii Kirill 22  
 Niedźwiedź Mateusz 23, 37  
 Niemczewska-Wójcik Magdalena 86  
 Noor Ayuma Mat Tahir 33, 39

- Oczoś Kazimierz 85  
 Olkowicz Klaudia 23, 44  
 Olmo Ruben del 25  
 Ono Sachiko 20
- Palibroda Evelina 21, 150  
 Park Sang-Joon 18, 21, 23  
 Parkhutik Vitaly 25  
 Paszczko Mychajło 40  
 Peek R. 19  
 Picas Josep 37  
 Piekoszewski Witold 86  
 Pietraszek Jacek 51  
 Pietrzyk Stanisław 25  
 Polański Zbigniew 13  
 Posmyk Andrzej 9, 23, 28, 44  
 Preez Stephanus Petrus 37, 44  
 Premchand Chennampali 21
- Qin Xiufang 22
- Rahman Mohammad Mahbubur 23  
 Rajendra Alevoor 21  
 Remešová Michaela 44  
 Rigby W.R. 23  
 Roslyakov Ilya 22  
 Roy Poulomi 23  
 Rummel T. 21  
 Runge Jude 10, 20, 21–25, 136
- Sadeler Recep 22  
 Salerno Marco 22, 23  
 Santeccchia Eleonora 37  
 Santos Abel 23  
 Saruwatari Kohichi 9, 27  
 Sawyer Gregory 31  
 Schenk Max 21  
 Schmuki Patrik 23  
 Schwirn Kathrin 22, 23  
 Scott B. 21  
 Šekularac Gavrilo 24  
 Serbiński Waldemar 14  
 Setoh Shoji 21, 22, 136  
 Sharma Anand Kumar 44  
 Sheasby P.G. 21  
 Shingubara Shoso 25
- Sieber Maximilian 22, 25, 37, 44  
 Simchen Frank 25  
 Skeldon Peter 28, 38  
 Skominas Vilhelmas 22  
 Skoneczny Władysław 9, 13, 21, 23, 29, 30,  
 32, 37, 44, 49–51, 54–56, 59, 61, 62,  
 76–78, 86, 87, 90, 96  
 Slender Charles 20–22  
 Służalek Grzegorz 38  
 Snogan Fanny 44  
 Sorrentino Andrea 31  
 Sowa Maciej 25  
 Stefko Andrzej 14  
 Stępniewski Wojciech 22, 23  
 Stratford Kenneth 13  
 Stuart J.M. 19  
 Subramanian C. 13  
 Sulka Grzegorz 23–25  
 Surowska Barbara 17  
 Sutton H. 19  
 Szala Janusz 55  
 Szeptycka Benigna 44  
 Szkodo Marek 37  
 Szulc Stanisław 14
- Ścieżka Stanisław 35, 36
- Tajima Sakae 20–22  
 Takaya Matsufumi 9, 27, 38  
 Tao Xu 9, 28, 38  
 Tenne Reshef 31  
 Terryn Herman 18  
 Thompson George 25, 28, 38  
 Tirth Vineet 21  
 Tomashov N.D. 21  
 Tomassi Piotr 23, 24, 44  
 Tsyntsaru Natalia 44  
 Tu Jiangping 30, 39  
 Turq Viviane 29, 39
- Ueki Sakae 22  
 Ürgen Mustafa 23
- Vereecken Jean 18  
 Voelcker Nicolas 23, 37  
 Voevodin Andrey 31

Walsh Frank 25  
 Wang Hong 28, 38  
 Wang Jian-Mao 25  
 Wang Ping 25  
 Wang Yuxin 32, 37  
 Weber Jerzy 21  
 Wei Xiao Wei 29  
 Wieleba Wojciech 43  
 Wierzchoń Tadeusz 13–15, 17  
 Wistuba Henryk 28, 38  
 Wojnar Leszek 55, 59, 62  
 Wong Chun-Ming 20

Xiang N 25

Yanagishita Takashi 23  
 Yerokhin Aleksey 18, 20, 21  
 Yi AiHua 24

Zak Alla 31  
 Zaleski Kazimierz 13  
 Zaleski Radosław 13  
 Zaraska Leszek 23  
 Zhao Xingyan 21  
 Zheng Wen Jun 23  
 Zhong Xin 24  
 Zhuang J.J. 25  
 Zubillaga Oihana 32, 37  
 Zubko Maciej 31, 51, 53, 64, 65

Żołnierz Marcel 35, 36  
 Żółciak Tadeusz 23, 44

## Streszczenie

Zagadnienia opisane w monografii dotyczą kształtowania struktury i właściwości powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych dwusiarczkiem wolframu  $\text{WS}_2$ , wytwarzanych na stopach aluminium, w celu poprawienia właściwości ślizgowych w kinematycznych, bezolejowych węzłach tarcia.

Istotnym problemem eksploatacyjnym jest zapewnienie wysokiej trwałości i niezawodności trudno serwisowalnych lub kosztownych elementów maszyn, w których występują współpracujące pary kinematyczne. Zużywanie części maszyn i urządzeń można ograniczać m.in. poprzez właściwy dobór par trących oraz odpowiednie projektowanie i wytwarzanie materiałów do ich produkcji. Dużą rolę odgrywa zapewnienie odpowiedniej jakości warstw wierzchnich współpracujących elementów.

Wykorzystanie między innymi lekkiego aluminium i jego stopów jest jednym z głównych wymagań dzisiejszego przemysłu ze względu na ekonomiczne i środowiskowe aspekty jego zastosowania. Wykorzystując nowe technologie powierzchni na aluminium i jego stopach, dąży się do zmniejszenia negatywnych skutków tarcia i ochrony przed zużyciem elementów maszyn i urządzeń wykonanych z tego materiału. Doskonałą odporność na zużycie i korozję zapewniają m.in. anodowe powłoki tlenkowe.

Właściwości mechaniczne i tribologiczne powłok tlenkowych zależą od procesu ich wytwarzania, począwszy od rodzaju stopu aluminium, na którym wytwarzana jest powłoka, rodzaju elektrolitu, jego temperatury czy warunków prądowo-czasowych procesu technologicznego. Właściwości te można również modyfikować, wprowadzając w strukturę powłok tlenkowych różne modyfikatory. Modyfikując powłokę tlenkową, można zmieniać wielkości porów, odstęp między porami i grubości porowatej powłoki tlenkowej. Oceny właściwości eksploatacyjnych anodowych warstw tlenkowych można dokonywać wielowymiarowo. Wskaźnikami ułatwiającymi wybór oczekiwanej warstwy mogą być m.in. ich struktura i morfologia powierzchni, grubość, mikrotwardość, właściwości tribologiczne, struktura geometryczna powierzchni, naprężenia własne czy adhezja do podłoża.

W niniejszym opracowaniu zarówno analiza i charakterystyka przygotowanego materiału badań, jak i właściwości pary trącej wymagały przeprowadzenia szeregu badań strukturalnych, technologicznych, eksperymentalnych i eksploatacyjnych definiujących inżynierię powierzchni powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych dwusiarczkiem wolframu.

Celem pracy było określenie zjawisk i przedstawienie wyników badań dotyczących możliwości modyfikacji dwusiarczkiem wolframu powierzchni powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymanych na stopie aluminium oraz dostarczenie informacji na temat skojarzeń tych powłok z tworzywami sztucznymi, które mogą posłużyć do tworzenia kinematycznych węzłów tarcia o zadanych cechach eksploatacyjnych.

Pracę podzielono na dziesięć rozdziałów o konstrukcji chronologiczno-problemowej. W rozdziale 1 zawarto przedmowę. W rozdziale 2 przedstawiono ogólne aspekty kształtowania warstw powierzchniowych. W rozdziałach 3 i 4 omówiono metody otrzymywania anodowych warstw powierzchniowych na stopach aluminium oraz ich modyfikacji różnymi domieszkami. W rozdziale 5 przytoczono procesy zużywania warstw powierzchniowych z podziałem na rodzaje zużywania tribologicznego i metody zapobiegania zużyciu. W rozdziale 6 dokonano podsumowania dotychczasowej literatury z zakresu otrzymywania warstw powierzchniowych na stopach aluminium. Uzasadniono także potrzebę poszukiwań nowych technologii powierzchni, materiałów i smarowania w obliczu potrzeb opracowań technologii kontroli tarcia i zużycia, wpływających na zmniejszenie strat energii. W rozdziale tym przedstawiono również tezy i cele podjętych badań autorki. Stwierdzono m.in., że modyfikacje powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mikro- lub nanoproszkiem  $\text{WS}_2$  pozwalają na wprowadzenie w strukturę warstwy tlenkowej lubrykantu w postaci smaru stałego umożliwiającego poprawienie parametrów tarciovo-zużyciowych zaproponowanych skojarzeń tribologicznych. W rozdziałach 7–8 opisano wyniki oryginalnych badań autorki o charakterze empirycznym, w tym opisy technologii otrzymywania i modyfikacji dwusiarczkiem wolframu warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywanych na stopie aluminium, opisy metodyki badań, przebiegu procesu badawczego oraz wyniki badań eksperymentalnych i eksploatacyjnych warstw tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką  $\text{WS}_2$ . Wyniki badań eksploatacyjnych oraz ich analiza dowodzą słuszności modyfikacji warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dwusiarczkiem wolframu 2H- $\text{WS}_2$  w celu zwiększenia trwałości eksploatacyjnej siłowników pneumatycznych. W rozdziale 9 dokonano podsumowania i przedstawiono



wnioski płynące z przeprowadzonych badań eksperymentalnych. Propozycje potencjalnych przyszłych kierunków badań w prezentowanym temacie przedstawiono w rozdziale 10.

Przyjęta w pracy metodyka badań obejmująca cały cykl rozważań teoretycznych, prac technologicznych, badań i ich analiz wskazuje szczegółowe wnioski poznawcze, pozwala na optymalizację funkcjonowania badanych węzłów tarcia, a także aplikację modyfikowanej dwusiarczkiem wolframu powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w rzeczywistym układzie siłownika pneumatycznego. Przedstawione badania koncepcji projektowania i wytwarzania nowych powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką dwusiarczku wolframu o dobrych właściwościach tarciovo-zużyciowych w zaproponowanych bezolejowych, kinematycznych węzłach tarcia poszerzają możliwości wykorzystania powłok tlenkowych w produkcji elementów maszyn wykonywanych ze stopów aluminium.



# Summary

## **Modifications of $\text{Al}_2\text{O}_3$ oxide coatings with tungsten disulfide produced on aluminum alloys**

The issues described in the monograph concern the formation of the structure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide coatings doped with tungsten disulfide  $\text{WS}_2$ , produced on aluminum alloys, to improve the sliding properties in kinematic, oil-free friction nodes.

An important operational problem is to ensure high durability and reliability of difficult to service or expensive machine elements with cooperating kinematic pairs. The wear and tear of machine parts and devices can be reduced, e.g. through the proper selection of friction pairs and the appropriate design and production of materials for their production. Ensuring the appropriate quality of the surface layers of the cooperating elements plays an important role.

The use of, among others, light aluminum and its alloys is one of the main requirements of today's industry due to the economic and environmental aspects of its use. By using new surface technologies on aluminum and its alloys, efforts are made to reduce the negative effects of friction and to protect against wear of machine elements and devices made of this material. Excellent wear and corrosion resistance are ensured by, among others, anodic oxide coatings.

The mechanical and tribological properties of oxide coatings depend on the process of their production, starting from the type of aluminum alloy on which the coating is produced, the type of electrolyte, its temperature, or current-time conditions of the technological process. These properties can also be modified by introducing various modifiers into the structure of the oxide coatings. By modifying the oxide coating, the pore size, pore spacing, and thickness of the porous oxide coating can be varied. Evaluation of the operational properties of anodic oxide layers can be made in many dimensions. Indicators facilitating the selection of the expected layer may include, among others: their structure

and surface morphology, thickness, microhardness, tribological properties, surface geometrical structure, residual stresses, or adhesion to the substrate.

In this study, the analysis and characterization of the prepared test material as well as the properties of the rubbing pair required a series of structural, technological, experimental, and operational tests defining the surface engineering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide coatings doped with tungsten disulfide.

The aim of this work was to determine the phenomena and present the results of research on the possibility of modifying the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide coatings obtained on aluminum alloy with tungsten disulfide, and to provide information on the associations of these coatings with plastics, which can be used to create kinematic friction nodes with given operational characteristics.

This work is divided into ten chapters with a chronological and problematic structure. Chapter 1 includes a foreword. Chapter 2 presents general aspects of shaping surface layers. Chapters 3 and 4 discuss the methods of obtaining anodic surface layers on aluminum alloys and their modification with various admixtures. Chapter 5 presents the processes of wear of surface layers divided into types of tribological wear and methods of wear prevention. Chapter 6 summarizes the existing literature on the preparation of surface layers on aluminum alloys. The need to search for new technologies of surfaces, materials and lubrication was also justified in the face of the need to develop friction and wear control technologies, affecting the reduction of energy losses. This chapter also presents theses and goals of the author's research. It was found, among others, that modifications of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide coatings with micro or nano  $\text{WS}_2$  powder allow for the introduction of a lubricant in the form of a solid lubricant into the structure of the oxide layer, enabling the improvement of the friction and wear parameters of the proposed tribological associations. Chapters 7–8 describe the results of the author's original empirical research, including descriptions of the technology for obtaining and modifying  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide layers obtained on aluminum alloy with tungsten disulfide, descriptions of the research methodology, the course of the research process and the results of experimental and operational tests of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide layers with an admixture of  $\text{WS}_2$ . The results of operational tests and their analysis prove the validity of modifying  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers with tungsten disulfide  $2\text{H-WS}_2$  to increase the service life of pneumatic actuators. Chapter 9 summarizes and presents conclusions from the conducted experimental research. Proposals for potential future research directions in the presented topic are presented in Chapter 10.

The research methodology adopted in the work, covering the entire cycle of theoretical considerations, technological works, research, and their analyses, indicates detailed cognitive conclusions, allows for optimization of the functioning of the tested friction nodes, as well as the application of a tungsten disulfide-modified layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in a real pneumatic actuator system. The presented studies on the concept of designing and producing new  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers with an admixture of tungsten disulfide, with good friction and wear properties in the proposed oil-free, kinematic friction nodes, broaden the possibilities of using oxide layers in the production of machine elements made of aluminum alloys.

Redaktor  
Katarzyna Wyrwas

Projekt okładki  
Tomasz Tomczuk

Korekta  
Adriana Szaforz

Łamanie  
Tomasz Kielkowski

Redaktor inicjujący  
Przemysław Pieniążek

Copyright © 2024 by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

Wersją referencyjną publikacji jest wydanie elektroniczne  
Publikacja na licencji Creative Commons  
Uznanie autorstwa-Na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)



<https://orcid.org/0000-0002-3289-4526>  
Korzekwa, Joanna  
Modyfikacje dwusiarczkiem wolframu  
powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanych  
na stopach aluminium / Joanna Korzekwa.  
Wydanie I. – Katowice : Wydawnictwo  
Uniwersytetu Śląskiego, 2024

<https://doi.org/10.31261/PN.4203>  
ISBN 978-83-226-4385-3  
(wersja elektroniczna)

Wydawca  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice  
<https://wydawnictwo.us.edu.pl>  
e-mail: [wydawnictwo@us.edu.pl](mailto:wydawnictwo@us.edu.pl)

Wydanie I. Ark. druk. 10,75. Ark. wyd. 10,00. PN 4203.

Monografia dotyczy kształtowania struktury i właściwości powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych dwusiarczkiem wolframu  $\text{WS}_2$ , wytwarzanych na stopach aluminium, w celu poprawienia właściwości ślizgowych w kinematycznych, bezolejowych węzłach tarcia.

W pracy przedstawiono zarówno analizę i charakterystykę przygotowanego materiału badań, jak i właściwości pary trącej, oparte na przeprowadzeniu szeregu badań strukturalnych, technologicznych, eksperymentalnych i eksploatacyjnych definiujących inżynierię powierzchni powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowanych  $\text{WS}_2$ . Przyjęta metodyka badań umożliwiła określenie szczegółowych wniosków poznawczych oraz optymalizację funkcjonowania badanych węzłów tarcia, wskazała również aspekty aplikacyjne modyfikowanej  $\text{WS}_2$  powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w rzeczywistym układzie siłownika pneumatycznego.

Egzemplarz bezpłatny

ISBN 978-83-226-4385-3



9 788322 643853

Więcej o książce

