

## Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska składa się obszernej analizy literaturowej dotyczącej aktualnego stanu wiedzy na temat warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzanych na stopach aluminium. Skupiono się głównie na: procesie anodowania stopów aluminium, rodzajach elektrolitów wykorzystywanych w anodowaniu, rodzajach anodowania, warstwach  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do zastosowań tribologicznych, technologii procesu anodowania i modelach warstw tlenkowych. Poświęcono również uwagę charakterystyce aluminium i jego stopów. W celu znalezienia sposobów modyfikacji warstw tlenkowych skupiono się na obróbce cieplno-chemicznej. Przegląd bibliograficzny objął również wnikliwą analizę dotyczącą zwilżalności powierzchni, kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej.

Część eksperymentalna pracy polegała na wytworzeniu warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podstawie trzech planów badawczych: dwóch planów Hartley'a oraz planu całkowitego (po wcześniejszym przygotowaniu próbek). Wszystkie warstwy tlenkowe zostały wytworzone metodą anodowania stałoprądowego stosując elektrolit trójskładnikowy. Na podstawie pierwszego Planu Hartley'a wytworzono warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dla trzech zmiennych parametrów anodowania (gęstość prądowa, czas procesu i temperatura elektrolitu). Drugi plan Hartley'a posłużył do wytworzenia warstw tlenkowych w stałej temperaturze elektrolitu (298 K), traktując jako zmienne: gęstość prądu, czas procesu oraz związki wykorzystane do obróbki cieplno-chemicznej po anodowaniu (woda destylowana, dwuchromian sodu, siarczan sodu). Na podstawie planu całkowitego wykonano próbki wykorzystując dwie zmienne anodowania (gęstość prądu, temperatura elektrolitu) oraz stały czas procesu wynoszący 20 minut.

Dla wszystkich wytworzonych warstw przeprowadzono pomiary grubości, kąta zwilżania powierzchni oraz obliczenia swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Warstwy wytworzone na podstawie Planu Hartley'a posłużyły do badań tribologicznych (przeprowadzonych na testerze T-17 w ruchu posuwisto-zwrotnym, w warunkach tarcia technicznie suchego) oraz stereometrycznych. Badania tribologiczne przyczyniły się do wyznaczenia współczynnika tarcia  $\mu$  oraz zużycia masowego tworzywa. W wyniku badań stereometrycznych wyznaczono parametry amplitudowe, krzywe nośności oraz obrazy izometryczne powierzchni. Warstwy anodowane na podstawie planu całkowitego posłużyły do badań sklerometrycznych i ich analizy stereometrycznej. Wyznaczono przekroje poprzeczne zarysowań oraz wartości parametrów  $f_1$  (spęcznienie materiału) i  $f_2$  (zagłębienie rysy), wyznaczając na ich podstawie proces zużycia warstwy. Dla wybranych warstw po teście zarysowania wykonano również zdjęcia z użyciem mikroskopu skaningowego w celu oceny rodzaju pęknięć. Dodatkowo dla wybranych warstw zrealizowano badania mikrotwardości, morfologii powierzchni wraz analizą obrazu, badania nanostruktury, składu chemicznego EDS oraz badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w celu identyfikacji składu fazowego.

Wyniki badań pozwoliły na określenie wpływu warunków wytwarzania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na zwilżalność powierzchni, a za co za tym idzie na właściwości tribologiczne. Poprzez zmianę parametrów wytwarzania warstw oraz obróbkę cieplno-chemiczną udało się ukształtować powierzchnie o skrajnie różnej zwilżalności. Wytworzono warstwy o właściwościach hydrofobowych (najwyższy kąt zwilżania zmierzony przy użyciu wody

wyniósł  $95,33 \pm 3,86^\circ$ ) oraz o właściwościach silnie hydrofilowych (najniższy kąt zwilżania zmierzony przy użyciu wody wyniósł  $8,62 \pm 2,02^\circ$ ). Najwyższą zwilżalnością powierzchni charakteryzowały się próbki poddane obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu (kąty zwilżania dla wszystkich próbek wyniosły poniżej  $27,44 \pm 4,13^\circ$ ). Próbki te charakteryzował również najwyższy współczynnik tarcia  $\mu$  (powyżej 0,2), najniższa wartość intensywności zużywania tworzywa tribopartnera (poniżej  $26 \mu\text{g}/\text{km}$ ), najwyższa chropowatość powierzchni (najwyższe parametry amplitudowe) oraz najwyższy współczynnik  $S_{vk}$  (odpowiedzialny za współpracę ślizgową). Zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej przyczyniło się również do zwiększenia mikrotwardości warstw o ponad 1000 MPa, najwyższa wartość została osiągnięta dla warstwy poddanej obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu. Warstwy wytworzone w wyniku obróbki cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu wykazały pojawienie się w składzie fazowym obecności węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ( $\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$ ) oraz tlenku chromu sodu ( $\text{NaCrO}_2$ ) będącego pochodną tlenku chromu wykorzystywanego w powierzchniach samosmarujących.

## Summary

This doctoral dissertation consists of an extensive literature analysis on the current state of knowledge on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers produced on aluminum alloys. The main focus was on: the anodizing process of aluminum alloys, types of electrolytes used in anodizing, types of anodizing, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers for tribological applications, technology of the anodizing process and models of oxide layers. Attention has also been paid to the characteristics of aluminum and its alloys. In order to find ways to modify the oxide layers, the focus was on thermo-chemical treatment. The bibliographic review also included an in-depth analysis of surface wettability, contact angles and surface free energy.

The experimental part of the work consisted in the production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on the basis of three research plans: two Hartley's plans and the total plan (after preparation of samples). All the oxide layers were produced by the direct current anodizing method using a three-component electrolyte. Based on the first Hartley Plan, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers were produced for three variable anodizing parameters (current density, process time and electrolyte temperature). Hartley's second plan was used to create oxide layers at a constant electrolyte temperature (298 K), treating as variables: current density, process time and compounds used for thermo-chemical treatment after anodizing (distilled water, sodium dichromate, sodium sulfate). Based on the overall plan, samples were made using two anodizing variables (current density, electrolyte temperature) and a constant process time of 20 minutes.

For all produced layers, measurements of the thickness, the contact angle of the surface and the calculation of the surface free energy (SFE) were carried out. The layers produced on the basis of the Hartley Plan were used for tribological tests (carried out on the T-17 tester in reciprocating motion, under dry friction conditions) and for stereometric tests. The tribological tests contributed to the determination of the friction coefficient  $\mu$  and the mass wear of the material. As a result of stereometric tests, amplitude parameters, load-bearing curves and isometric images of the surface were determined. The anodized layers on the basis of the total plan were used for sclerometric studies and their stereometric analysis. The cross-sections of the scratches and the values of the parameters f1 (material swelling) and f2 (crack depth) were determined, on their basis the layer wear process was determined. For selected layers, after the scratch test, photos were also taken using a scanning microscope to assess the type of cracks. Additionally, for selected layers, tests of microhardness, surface morphology with image analysis, nanostructure tests, EDS chemical composition and X-ray diffraction (XRD) tests were carried out to identify the phase composition.

The results of the research allowed to determine the influence of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer production conditions on the surface wettability, and thus on the tribological properties. By changing the parameters of layer production and thermo-chemical treatment, it was possible to shape surfaces with extremely different wettability. The layers were produced with hydrophobic properties (the highest contact angle with water was  $95.33 \pm 3.86^\circ$ ) and with strongly hydrophilic properties (the lowest contact angle with water was  $8.62 \pm 2.02^\circ$ ). The highest surface wettability was characteristic for the samples subjected to thermo-chemical treatment in sodium dichromate solution (the contact angles for all samples were below  $27.44 \pm 4.13^\circ$ ). These samples were also characterized by the highest coefficient of friction  $\mu$

(above 0.2), the lowest value of the wear intensity of the tribopartner material (below 26  $\mu\text{g}/\text{km}$ ), the highest surface roughness (the highest amplitude parameters) and the highest  $S_{vk}$  coefficient (responsible for sliding cooperation). The use of sodium dichromate for thermo-chemical treatment also contributed to increasing the microhardness of the layers by over 1000 MPa, the highest value was achieved for the layer subjected to thermo-chemical treatment in sodium sulphate solution. The layers produced as a result of thermo-chemical treatment in a sodium dichromate solution showed the presence of sodium dihydroxy aluminum carbonate ( $\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$ ) and sodium chromium oxide ( $\text{NaCrO}_2$ ), a derivative of chromium oxide used in self-lubricating surfaces, in the phase composition.