Uniwersytet Morski w Gdyni

Wydział Mechaniczny



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Grzegorz Hajdukiewicz

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK OCHRONNYCH UZYSKANYCH METODĄ PLAZMOWEGO UTLENIANIA ELEKTROLITYCZNEGO (MAO) NA STOPACH ALUMINIUM AW-7020 I AW-5083

Promotor:

dr hab. inż. Lesław Kyzioł – prof. UMG (†20 IX 2021) dr hab. inż. Robert Starosta – prof. UMG

Promotor pomocniczy:

dr inż. Aleksander Komarov

Gdynia 2022

Pracę tę dedykuję pamięci zmarłego Pana dr. hab. inż. Lesława Kyzioła – profesora UMG.

Wyrażam ogromną wdzięczność Panu dr. hab. inż. **Robertowi Staroście** – profesorowi UMG za okazaną przychylność.

Panu dr. inż. Aleksandrowi Komarov gorąco dziękuję za przekazaną wiedzę oraz stworzenie możliwości współpracy z zespołem wspaniałych ludzi.

Spis treści	3
Wykaz akronimów i symboli	5
WPROWADZENIE	6
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
1. Plazmowe utlenianie elektrolityczne (MAO)	9
1.1. Model budowy powłoki Al ₂ O ₃ uzyskanej w procesie MAO	10
1.2. Podstawy procesu technologicznego MAO	15
1.3. Anodowanie stopów aluminium w elektrolitach kwasowych	17
1.4. Mechanizm powstawania powłoki tlenkowej w procesie MAO	24
1.5. Porównanie anodowania tradycyjnego z MAO	32
2. Charakterystyka stopów aluminium wybranych do badań	
2.1. Charakterystyka stopów grupy 5xxx (Al-Mg)	33
2.2. Charakterystyka stopów grupy 7xxx (Al-Zn-Mg)	34
3. Wykorzystanie obliczeń entropii metrycznej metodą Kołmogorowa-Synaia do	
określenia granicy plastyczności materiałów	
CZĘŚĆ BADAWCZA	46
4. Założenia do badań	46
4.1. Tezy naukowe pracy	47
4.2. Hipotezy badawcze pracy	47
4.3. Cele pracy	47
5. Metodyka badań i przygotowanie próbek	
5.1. Rodzaje badań	49
5.1.1. Metodyka badania właściwości mechanicznych	49
5.1.2. Metodyka badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych	50
5.1.3. Metodyka badania tribologicznego	50
5.2. Przygotowanie próbek do badań własnych	51
5.2.1. Materiały do wykonania próbek	51
5.2.2. Próbki do badania właściwości mechanicznych i właściwości wytrzymałościowo- korozyjnych	52
5.2.3. Próbki do badania tribologicznego	52
5.2.4. Pokrycie próbek powłokami Al ₂ O ₃ w procesie MAO	55
5.2.5. Badanie powłok Al ₂ O ₃ uzyskanych na próbkach	59

Spis treści

6. Badania właściwości mechanicznych wybranych stopów aluminium pokrytych	
powłokami uzyskanymi metodą MAO	75
6.1. Moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie	75
6.2. Liczba Poissona dla stopu AW-5083 pokrytego powłoką tlenkową	86
6.3. Wyznaczanie granicy plastyczności przy wykorzystaniu entropii metrycznej K-S	93
6.4. Analiza wyników i wnioski z badań właściwości mechanicznych	97
7. Badanie właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wybranych stopów	
aluminium pokrytych powłokami uzyskanymi metodą MAO	100
7.1. Przebieg badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych	100
7.2. Wyniki badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych	102
7.3. Analiza statystyczna wyników badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych	104
7.3.1. Analiza wyników badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopu AW-7020	105
7.3.2. Analiza wyników badania własciwości wytrzymałościowo-korozyjnego stopu AW-5083	114
7.4. Wnioski z badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami uzyskanymi metodą MAO	121
8. Badanie tribologiczne wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami	
or Dunning and Storm Jon Storkey, and and Storkey and	
uzyskanymi w procesie MAO	124
uzyskanymi w procesie MAO	124 124
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 149
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 149 159
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 139 159 163
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 149 159 163 167
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 139 159 163 167 169
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 139 139 163 163 167 169 175
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 139 159 163 167 167 169 175 185
 uzyskanymi w procesie MAO	124 124 128 132 136 139 139 139 139 139 167 163 167 167 185 187

d	- odległość między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi [Å]		
f	- częstotliwość ruchu w badaniu tribologicznym [Hz]		
р	- prawdopodobieństwo zdarzenia $0 \le p \le 1$		
S	- odchylenie standardowe		
t	- czas ruchu w badaniu tribologicznym [s]		
$\overline{\mathbf{X}}$	- oznaczenie wartości średniej		
А	- amplituda ruchu posuwisto-zwrotnego w badaniu tribologicznym [mm]		
ASTM	- Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (z j. ang.: American		
	Society for Testing and Materials)		
E	- moduł Younga [MPa]		
Ē	- natężenie pola elektrycznego		
F	- siła obciążająca w badaniu tribologicznym [N]		
K-S	- entropia metryczna Kołmogorowa-Sinaia		
MAO	- plazmowe utlenianie elektrolityczne (z j. ang.: Micro-Arc Oxydation),		
Ra	- średnia arytmetyczna rzędnych profilu [μm]		
Re	- granica plastyczności [MPa]		
R _{eK-S}	- granica plastyczności wyznaczona za pomocą obliczeń entropii metrycznej		
	Kołmogorowa-Sinaia [MPa]		
R _m	- wytrzymałość na rozciąganie [MPa]		
R _{p0,2}	- umowna (ekstensometryczna) granica plastyczności [MPa]		
Rz	 największa wysokość profilu chropowatości [µm] 		
S	- entropia		
SCC	- korozja naprężeniowa (z j. ang.: Stress Corrosion Cracking),		
α -Al ₂ O ₃	- (korund) odmiana polimorficzna Al ₂ O ₃ o trygonalnym układzie		
	krystalograficznym. Posiada twardość 9 w skali Mohsa i gęstość w zakresie		
	$3,9 \div 4,1 \text{ g/cm}^3$		
γ -Al ₂ O ₃	- odmiana polimorficzna Al ₂ O ₃ o spinelowej budowie sieci krystalograficznej.		
	Posiada gęstości w zakresie 3,9 ÷ 4,0 g/cm ³		
$\Delta 1$	 wydłużenie bezwzględne przy rozciąganiu [mm] 		
3	- wydłużenie względne przy rozciąganiu [1], [%]		
λc	 filtr tłumiący profilu chropowatości [µm] 		
μ	- współczynnik tarcia uzyskany w badaniu tribologicznym		
ν	- liczba Poisson'a		
$\nu_{\%}$	- współczynnika zmienności (współczynnika wariancji wyrażony w %)		
	$v_{\%} = (s / \bar{x}) * 100\%$		
ρ	- gęstość [kg/m ³]		
σ	- naprężenia normalne przy rozciąganiu [MPa]		

Wykaz akronimów i symboli

WPROWADZENIE

Aluminium i jego stopy wykazują atrakcyjne połączenie właściwości mechanicznych i fizycznych materiału, takich jak względnie wysoka sztywność (E) i niska gęstość (ρ). Dla konstruktorów, którzy zajmują się projektowaniem środków transportu i lekkich budowli stanowią one jedną z podstawowych grup materiałów wykorzystywanych w ich pracy. Od chwili opanowania technologii wytwarzania stopów aluminium trwa nieustannie proces ulepszania ich właściwości. Dokonywane są zmiany składu chemicznego stopów w celu poprawienia właściwości wytrzymałościowych materiałów [16, 32]. Podejmowane są również próby doskonalenia procesów technologicznych obróbki mechanicznej i cieplnej w celu zwiększenia wytrzymałości zmęczeniowej, zmęczeniowo-korozyjnej bądź udarności stopów aluminium [16, 27, 32, 40, 41].

Kolejnym, naturalnym krokiem rozwoju technologicznego wytwarzania i obróbki stopów aluminium było znalezienie sposobów na ulepszenie ich powierzchni. Jednym z sposobów, który pozwolił w istotny sposób modyfikować powierzchnię tych materiałów było zastosowanie oksydowania.

Oksydowanie stopów aluminium jest procesem szeroko stosowanym. Warstwa tlenkowa wytworzona metodą elektrolityczną na powierzchni czystego glinu lub jego stopów charakteryzuje się wysoką twardością, odpornością na zużycie tribologiczne oraz odpornością na korozję. Pokrycie uzyskane w procesie oksydowania ma nieporównywalnie większą przyczepność utrudniającą oderwanie powłoki od materiału rodzimego, niż innego rodzaju powłoki ochronne (np. powłoki malarskie) i techniczne [2, 54].

W warunkach przemysłowych zastosowanie znalazły głównie procesy oksydowania w elektrolitach kwasowych, które przez lata doskonalenia metod zostały znormalizowane (np. amerykańska norma wojskowa: MIL-A-8625). Obok tej metody od lat 70-tych XX wieku stosowane są na stopach aluminium pokrycia Al₂O₃ uzyskiwane metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego w elektrolitach zasadowych [2]. Angielskie nazwy plazmowego utleniania elektrolitycznego to: Plasma Electrolytic Oxydation (PEO); Micro-Arc Oxydation (MAO), Micro-Arc Dicharge Oxydation (MDO), Spark Anodising, Microplasma Oxydation, Anodic Spark Deposition (ASD). Każda z wyżej wymienionych nazw dotyczy dokładnie tego samego procesu [54]. W niniejszej pracy proces plazmowego utleniania elektrolitycznego postanowiono oznaczać akronimem literowym: MAO od angielskiej nazwy Micro-Arc Oxydation.

Istnieją liczne opracowania opisujące właściwości powłok uzyskanych metodą MAO na stopach aluminium grupy 2XXX i grupy 4XXX (durale i siluminy) w elektrolitach zasadowych [35, 36, 37]. Natomiast stosunkowo niewiele informacji uzyskać można na temat właściwości stopów aluminium stosowanych w okrętownictwie (np z grup 5XXX i 7XXX) po ich pokryciu powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO. Niewielka ilość dostępnych informacji dotyczy również właściwości korozyjnych i odporności na zużycie tribologiczne obu wymienionych wyżej grup stopów aluminium po ich pokryciu powłokami tlenkowymi uzyskanymi metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego, a w szczególności odporności na korozję w środowisku morskim.

Niniejsza praca jest próbą poszerzenia wiedzę o wybranych do badań stopach aluminium z grup 5XXX i 7XXX w kontekście ich ewentualnego wykorzystania w przemyśle okrętowym po nałożeniu na ich powierzchnię powłok tlenkowych uzyskanych w procesie MAO. Rozprawa doktorska składa się z części teoretycznej i części badawczej. Część teoretyczna powstała w wyniku zebrania informacji na temat plazmowego utleniania elektrolitycznego znajdujących się głównie w literaturze angielsko i rosyjskojęzycznej. Informacje te następnie poddano analizie i zestawiono z informacjami na temat klasycznego oksydowania stopów aluminium w elektrolitach kwasowych.

Część badawcza rozprawy oparta jest na wynikach badań wytrzymałościowych oraz tribologicznych wykonanych na próbkach pozyskanych z arkuszy blach obu wyżej wymienionych stopów aluminium. Część próbek pokryto powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO w elektrolicie zasadowym, którego bazą był wodny roztwór KOH i Na₂SiO. Pozostałą cześć pozostawiono bez pokrycia. W pracy opisano parametry procesu, za pomocą którego uzyskano powłoki Al₂O₃ dla obu wybranych stopów oddzielnie. W części tej opisano również właściwości fizyczne uzyskanych powłok w oparciu o wyniki badań wykonanych na: dyfraktometrze rentgenowskim, tribometrze uniwersalnym, mikroskopie optycznym, mikroskopie konfokalnym, elektronowym mikroskopie skaningowym.

Do określenia właściwości wytrzymałościowych wykorzystano wyniki badań uzyskanych w statycznych próbach rozciągania przeprowadzonych na dwóch grupach próbek tj. dla stopów w stanie dostawy przed i po działaniu wpływu środowiska korozyjnego (mgła solna) oraz stopów z pokryciem powłokami uzyskanymi w procesie MAO przed i po działaniu na próbki mgłą solną. Ponadto, wyniki badań ze statycznej próby rozciągania wykorzystano do określenia podstawowych właściwości wytrzymałościowych tj. modułów Younga E i umownych, ekstensometrycznych granic plastyczności R_{p0,2}. W rozdziale tym sprawdzono również, czy do określania granicy plastyczności obu wybranych stopów aluminium w stanie

dostawy i pokrytych powłokami tlenkowymi można zastosować metodę obliczenia entropii metrycznej Kołmogorowa-Sinaia (R_{eK-S}). Sprawdzenie to polegało na porównaniu obliczonych wartości R_{eK-S} z wartościami umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności $R_{p0,2}$ uzyskanymi z oprogramowania maszyny wytrzymałościowej [21, 22, 43, 66, 67].

Wyniki badań tribologicznych opisano uzyskanymi wartościami: chropowatości Ra i Rz, głębokościami powstałych ścieżek tarcia, współczynnikami tarcia µ oraz zmianami masy próbek i przeciwpróbek dla obu rodzajów materiału oddzielnie. Zużycie tribologiczne nałożonych powłok ceramicznych zilustrowano topografią powierzchni i chropowatością profili ścieżek tarcia.

Całość rozprawy zamyka podsumowanie, wnioski końcowe oraz bibliografia ze spisem rysunków i tabel.

Zakres pracy obejmuje:

- 1. Analizę obecnego stanu wiedzy z zakresu plazmowego utleniania elektrolitycznego stopów aluminium.
- Przygotowanie i pokrycie próbek z wybranych stopów aluminium powłoką tlenkową z wykorzystaniem metody plazmowego utleniania elektrolitycznego.
- Przeprowadzenie badań eksperymentalnych w celu określenia właściwości mechanicznych, wytrzymałościowo-korozyjnych i tribologicznych próbek z wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO.
- 4. Przeprowadzenie analizy uzyskanych wyników badań w tym analizy statystycznej.
- 5. Postawienie wniosków z pracy.
- Określenie kierunków dalszych prac badawczych związanych z problematyką plazmowego utleniania elektrolitycznego stopów aluminium wykorzystywanych w okrętownictwie.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Plazmowe utlenianie elektrolityczne (MAO)

Plazmowe utlenianie elektrolityczne (MAO) jest sposobem uzyskiwania twardych powłok konwersyjnych na metalach takich jak aluminium, magnez, tytan i na stopach tych metali [8, 63, 69, 75]. Zjawisko plazmowych wyładowań elektrycznych powstających na powierzchni metali zanurzonych w elektrolicie i poddanych działaniu dużego potencjału elektrodowego, zaobserwowano już w XIX wieku [69, 74]. Pierwsze praktyczne zastosowania tego procesu datuje się na lata 70-te XX wieku. Eksperymenty prowadzono równolegle w dwóch niezależnych ośrodkach badawczych w Stanach Zjednoczonych Ameryki i Związku Socjalistycznych Republik Radzieckich. W 1974 roku w USA [26] a następnie w 1976 w ZSRR [49] opatentowano tą metodę tworzenia powłok na stopach aluminium. Od tego czasu metodę MAO zaczęto też wykorzystywać przemysłowo.

W kolejnych latach aż do chwili obecnej trwają badania, które mają na celu udoskonalenie procesu MAO. Badania te prowadzone są równolegle przez niezależne ośrodki naukowe w takich krajach jak USA, Wielka Brytania, Rosja, Białoruś, Ukraina. Od początku XXI w. obserwuje się znaczący wzrost ilości publikacji naukowych dotyczących zagadnień związanych z plazmowym utlenianiem elektrolitycznym. Dla przykładu w ciągu 10 lat, tj. od roku 1995 do 2005 liczba artykułów dotykających problematyki plazmowego utleniania elektrolitycznego metali wzrosła z około 200 do około 600 rocznie [2]. Można z całą pewnością wiązać to z rozwojem i upowszechnieniem dostępu do nowoczesnych, cyfrowych narzędzi laboratoryjnych i analitycznych, które umożliwiają szybkie, precyzyjne badania oraz analizę złożonych zjawisk fizyko-chemicznych jakie występują przy nakładaniu powłok metodą MAO.



Rys. 1.1. Uproszczona linia czasu przedstawiająca rozwój metody MAO [2, 69]

Na Rys. 1.1 na osi czasu przedstawiono ważniejsze punkty w historii związanej z wdrażaniem metody nakładania powłok w drodze plazmowego utleniania elektrolitycznego. Początek XXI wieku to okres wzmożonych badań, które miały na celu udzielenie odpowiedzi na pytanie w jaki sposób można udoskonalić właściwości powłok ceramicznych uzyskanych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego. Jednym z kierunków badań jest zastosowanie dodatków do elektrolitu bazowego stosowanego przy oksydowaniu [1, 29, 37, 38, 72].

Równolegle z badaniami mającymi na celu doskonalenie technologii nakładania powłok metodą MAO prowadzone są testy właściwości pokrytych nimi powierzchni różnych stopów. Próby te to głównie badanie powłok w testach twardości [71] zużycia tribologicznego [68, 71] oraz badania odporności korozyjnej.

Stopniowy rozwój metody plazmowego utleniania elektrolitycznego od lat 70-ych XX wieku pozwolił na to, że w chwili obecnej w zastosowaniach przemysłowych uzyskuje się powłoki, które w istotny sposób poprawiają właściwości powierzchni metali lekkich, w tym stopów aluminium [35, 36].

Współcześnie metoda MAO uznawana jest kilku krajach jedną W za z przemysłowych metod pokrywania powierzchni metali na równi z metodami tradycyjnymi takimi jak: anodowanie w elektrolitach kwasowych, chromianowanie, fosforowanie, obróbka fluorkowa, nakładanie powłok malarskich, metalizowanie, pokrywanie powłokami z tworzyw sztucznych. Plazmowe utlenianie elektrolityczne powierzchni metali lekkich nie jest jednak metodą powszechnie stosowaną. Wiele liczących się ośrodków naukowych rozpoczyna dopiero badania zjawisk zachodzących w czasie realizacji procesów MAO [14, 31, 60].

Współcześnie badania te mają na celu przede wszystkim precyzyjnie opisać zjawiska fizyczne i chemiczne procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego w celu jego pełnej kontroli [48, 60]. Kontrola procesu elektrolizy niezbędna jest dla zachowania powtarzalności wyników, czyli utrzymania stałej jakości uzyskiwanych powłok na różnych metalach w tym również na stopach aluminium.

1.1. Model budowy powłoki Al₂O₃ uzyskanej w procesie MAO

Plazmowe utlenianie elektrolityczne (MAO) jest metodą, która pozwala na uzyskiwanie cienkich, twardych i silnie przylegających do materiału rodzimego powłok tlenkowych o stosunkowo małej porowatości [8, 62, 69]. Powłoki te charakteryzują się dużą twardością dochodząca do 2000 HV [37], a co za tym idzie znaczną odpornością na zużycie tribologiczne [68, 71, 72]. Model budowy powłoki uzyskanej metodą MAO przedstawiony jest na Rys. 1.2.



Rys. 1.2. Przekrój poprzeczny powłoki MAO z zaznaczonymi głównymi warstwami [54]

Patrząc od strony metalu, na którym uzyskiwana jest powłoka, wyszczególnia się następujące jej części: warstwę przejściową o grubości od 3 do 5 μ m (widoczna w powiększeniu na Rys. 1.3); szczelną, litą warstwę roboczą o grubości od 50 do 200 μ m oraz warstwę technologiczną, która jest porowata i ma grubość wynoszącą od 30 do 100 μ m.



Rys. 1.3. Obraz wycinka zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu aluminium AW-7020 z widoczną powłoką Al₂O₃. Obraz uzyskany na mikroskopie skaningowym Zeiss EVO MA 15 przy powiększeniu 518x. Na dodatkowym powiększeniu 6080x pokazano warstwę przejściową występującą pomiędzy metalem, a powłoką tlenkową

Powłoka uzyskana w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego może mieć grubość całkowitą wynoszącą do maksymalnie 250-300 μm [8]. W zastosowaniach przemysłowych grubość finalna powłoki jest cieńsza i wynosi zazwyczaj od 40 do 150 μm. Związane jest to z usunięciem części porowatej powłoki przez szlifowanie i polerowanie.

Warstwa technologiczna powłoki posiada liczne pory i pęknięcia przez co nie jest szczelna [7] i z punktu widzenia zastosowań technicznych nie jest ona pożądana. Grubość powłoki użytkowej zależy również od tego jak twardą chcemy mieć jej powierzchnię. Mikrotwardość powłoki uzyskanej metodą MAO zmienia się w zależności od odległości od materiału rodzimego. Związane jest to ściśle ze zmieniającym się w jej objętości udziałem twardej odmiany polimorficznej tlenku glinu, tj.: α-Al₂O₃ (korundu). Czysty korund posiada twardość 9 w skali Mohsa. Najwyższą twardość w tej skali wynoszącą 10 posiada krystaliczny diament.

Niektóre źródła [8] oprócz warstw przedstawionych na Rys. 1.2 wyróżniają w powłokach Al₂O₃ uzyskanych metodą MAO odpowiadające warstwom strefy. Warstwy rozróżnić można dzięki ich odmiennej budowie i strukturze widocznej uzbrojonym okiem. Strefy posiadają natomiast różną procentową zawartość poszczególnych odmian polimorficznych Al₂O₃. Na Rys. 1.4 przedstawiono strefy wyróżniane w powłoce MAO uzyskanej na stopie aluminium D16T (AlCuMg2).



Rys. 1.4. Zależność intensywności występowania linii α-Al₂O₃ i γ-Al₂O₃ w powłoce uzyskanej metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na stopie D16T (AlCuMg2) w zależności od odległości od materiału rodzimego [8]

W strefie międzyfazowej (przejściowej) oznaczonej na Rys. 1.4 w odległości od 0 do 50 μ m licząc od substratu, obserwujemy głównie amorficzną budowę powłoki Al₂O₃. W strefie tej w trzech wybranych punktach pomiarowych zarejestrowano za pomocą dyfraktometru RTG stosunkowo niewielką intensywność występowania linii struktur krystalicznych α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃, (średnio około 750 linii na 1 mm² badanej powierzchni).

Kolejną wyróżnioną strefą w analizowanej powłoce MAO jest strefa robocza, której granice oznaczono odpowiednio od 50 do ~130 µm patrząc od strony metalu. W strefie tej dokonano pomiaru intensywności występowania struktur krystalicznych α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃ w czterech niezależnych punktach. W punktach tych zarejestrowano kilkukrotnie wyższą intensywność występowania struktur krystalicznych Al₂O₃ badanej powierzchni niż w strefie międzyfazowej. W strefie roboczej wyraźnie dominuje występowanie odmiany polimorficznej α -Al₂O₃ nad odmianą γ -Al₂O₃. Maksimum występowania twardej, krystalicznej odmiany α -Al₂O₃ przypada na punkt pomiarowy zlokalizowany na setnym mikrometrze grubości badanej powierzchni). W strefie technologicznej, która na Rys. 1.4 oznaczona została od ~ 130 µm grubości powłoki liczonej od substratu dokonano pomiarów intensywności występowania struktur krystalicznych α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃ na mm² badanej powłoki w dwóch punktach.

W strefie technologicznej zarejestrowano spadek intensywności występowania struktur krystalicznych Al₂O₃ obu odmian polimorficznych względem intensywności ich występowania w strefie roboczej. Dominującą odmianą polimorficzną Al₂O₃ w strefie technologicznej badanej powłoki była odmiana γ -Al₂O₃ (~ 1450 linii na 1 mm² badanej powierzchni). Wyniki pomiaru intensywności występowania linii struktur krystalicznych na powierzchni badanej powłoki wykonane zostały dyfraktometrem RTG w dziewięciu kolejnych punktach pomiarowych zaznaczonych na Rys. 1.4. Punkty te posłużyły następnie do wykreślenia dwóch krzywych przebiegu intensywności występowania linii α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃ w całej grubości badanej powłoki Al₂O₃ uzyskanej metodą MAO na stopie D16T.

Na Rys. 1.5 przedstawiono dwie niezależne krzywe dla przykładowego stopu aluminium z krzemem (siluminu). Pierwsza krzywa oznaczona jako HV przedstawia rozkład mikrotwardości powłoki uzyskanej w procesie MAO w zależności od miejsca w powłoce, w którym dokonywano pomiaru. Druga krzywa oznaczona na Rys. 1.5 jako Pr przedstawia procentowy udział porów w każdej z warstw powłoki. Z przebiegu wykresu Pr na Rys. 1.5 widać, że warstwa międzyfazowa i warstwa technologiczna powłoki posiadają kilkukrotnie większy procentowy udział porów (pustek) w strukturze, niż część robocza (lita) powłoki.



Rys. 1.5. Rozkład mikrotwardości i porowatości w poszczególnych częściach powłoki MAO z naniesioną zawartością głównych składników tworzących powłokę MAO na stopie D16 [8]

Z przebiegu rozkładu mikrotwardości HV na Rys. 1.5 wynika, że najwyższe wartości mikrotwardości powłoka osiąga w warstwie roboczej, co pokrywa się z najwyższą intensywnością występowania linii twardej odmiany polimorficznej α-Al₂O₃ w tej części powłoki (Rys.1.4). Na Rys. 1.5 pokazano dodatkowo z jakich głównych składników składają się poszczególne warstwy powłoki uzyskiwanej metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego oraz podano przedziały grubości jakie mogą one przyjmować.

Na Rys. 1.6 przedstawiono morfologię powłoki MAO uzyskanej na stopie AlMgSi1. Widzimy tutaj schematyczny model powłoki MAO z trzema rodzajami defektów struktury: porami otwartymi, porami zamkniętymi oraz pęknięciami, które są pozostałością po kanałach rozładowania elektrycznego. Na Rys. 1.6 linią przerywaną zaznaczono umowną granicę pomiędzy warstwą technologiczną i warstwą roboczą powłoki. Na fotografii przekroju zaznaczono wielkimi literami M - metal (substrat), P - powłokę Al₂O₃, Ż – żywicę, w której zatopiono próbkę do wykonania zgładu poprzecznego. W dolnej części Rys. 1.6 przedstawiono pięć występujących po sobie obrazów ukazujących jak zmieniała się ilość defektów struktury powłoki zaczynając od jej powierzchni (głębokość szlifowania 0 μ m) przez kolejne poziomy szlifowania w głąb powłoki aż do 23 μ m.



Rys. 1.6. Morfologia powłoki Al₂O₃ uzyskanej metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na stopie aluminium AlMgSi1 [60]

1.2. Podstawy procesu technologicznego MAO

Przebieg procesu i oprzyrządowanie, w którym realizuje się wytworzenie warstwy tlenków aluminium metodą MAO, są podobne do stosowanych przy tradycyjnym anodowaniu. Zasadniczą różnicą są zakresy stosowanych potencjałów. Podczas anodowania tradycyjnego wykorzystuje się napięcia z zakresu od kilkudziesięciu woltów do maksymalnie 120 V w przypadku tzw. anodowania twardego [2, 54, 67].

W przypadku metody MAO napięcia robocze procesu mogą dochodzić do 1000 V. Na Rys. 1.7 przedstawiono schematycznie dwa różne stanowiska do nakładania powłok metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego. Do przeprowadzenia procesu anodowania metodą MAO potrzebne są dwie elektrody, do których przyłożony jest odpowiedni potencjał oraz elektrolit, który stanowią zwykle wodne roztwory alkaliczne.

Elektrolity w procesie MAO mogą być wzbogacane różnymi dodatkami wpływającymi na przebieg samego procesu oraz, co jest bardziej istotne, na właściwości otrzymywanych powłok np. na ich twardość [37, 38]. Bardzo często w elektrolizerach sam zbiornik na elektrolit stanowi jedną z elektrod Rys. 1.7.b). Wykonuje się go ze stali nierdzewnej odpornej na działanie substancji chemicznych po to, aby nie wchodził w reakcję z elektrolitem oraz z dodatkami stosowanymi do elektrolitu. Umieszczony w elektrolicie obiekt, na który nakład się powłokę tlenkową stanowi drugą elektrodę Rys. 1.7.a) i Rys. 1.7.b).



Rys. 1.7. Schematy stanowisk do plazmowego utleniania elektrolitycznego z różnymi sposobami chłodzenia i cyrkulacji elektrolitu [8,54]: a) cyrkulacja wymuszona za pomocą pompy, chłodzenie poprzez wymiennik ciepła, cyrkulacja za pomocą mieszadła; b) cyrkulacja i chłodzenie za pomocą sprężonego powietrza

W czasie trwania procesu MAO wydzielana jest duża ilość ciepła oraz powstaje znaczna ilość gazów. Zachodzi zatem konieczność schładzania elektrolitu oraz odprowadzania powstałych w elektrolizie gazów, które są produktem ubocznym procesu MAO. Odprowadzanie ciepła z elektrolitu realizuje się przez jego cyrkulację za pomocą pompy przez wymiennik ciepła Rys. 1.7.a). Mieszadło pełni tutaj rolę elementu, który ma zapewnić stały rozkład gradientu temperatury elektrolitu w objętości zbiornika. Istnieje też inny sposób na wymuszenie cyrkulacji i chłodzenie elektrolitu realizowany poprzez jego napowietrzanie od dolnej części zbiornika np. przez perforowane rurociągi, do których wtłacza się powietrze pod odpowiednim ciśnieniem. Powstające w procesie gazy odprowadzane są za pomocą wyciągów umieszczonych nad zbiornikami elektrolizerów Rys. 1.7.a) i Rys. 1.7.b). Napowietrzanie elektrolitu oprócz wymuszenia cyrkulacji w celu zachowywania stałej temperatury w całej objętości zbiornika z elektrolitem ułatwia również pozbycie się gazów powstających w czasie procesu MAO.

W zależności od efektu jaki chcemy uzyskać, proces MAO wykonuje się przez czas wynoszący od 300 s do 10800 s (3 godz.) przy gęstościach prądu rzędu 200 do 2000 A/m² i napięciach procesu dochodzących do 1000 V. Elektrolizie zawsze towarzyszy intensywne wydzielanie się gazów i miejscowe odparowanie metalu wywołane termochemicznym działaniem plazmy powstającej w mikrowyładowaniach łukowych. W związku z powyższym MAO jest procesem stosunkowo energochłonnym i przy zastosowaniach przemysłowych należy tą kwestię uwzględniać [62].

1.3. Anodowanie stopów aluminium w elektrolitach kwasowych

Anodowanie stopów aluminium w elektrolitach kwasowych nazywa się często anodowaniem tradycyjnym i jest ono stosowane w technice z powodzeniem od dziesiątków lat. Jako główne zalety oksydowania w elektrolitach kwasowych uznaje się względnie wysoką twardość uzyskiwanej powłoki, a przy tym jej odporność na ścieranie, obojętność chemiczną zapewniającą ochronę metalu przed mało agresywnym środowiskiem korozyjnym i warunkami atmosferycznymi. Inną zaletą jest duża przyczepność uniemożliwiająca oderwanie powłoki od podłoża. Powłoki uzyskiwane w wyniku anodowania tradycyjnego wykorzystywane są do dekoracyjnego barwienia detali wykonanych z aluminium [2, 54, 80].

Warstwa Al_2O_3 powstaje na aluminium jeśli metal ten zanurzony zostanie w odpowiednim elektrolicie i włączony w obwód elektryczny jako anoda. W elektrolicie muszą znajdować się aniony zawierające związany tlen, takie jak: SO_4^{2-} , $(COO)_2^{2-}$, PO_4^{3-} , BO_3^{3-} itp. stąd głównymi składnikami elektrolitów do anodowania tradycyjnego są: kwas siarkowy, kwas szczawiowy, kwas fosforowy, kwas chromowy i kwas borowy [2, 79].

Podczas anodowego utleniania aluminium w roztworze kwasów na anodzie zachodzi proces opisany sumarycznym równaniem:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-.$$
(1)

Warstewka tlenku glinu tworzy się w wyniku reakcji jonów Al^{3+} , które powstają na skutek przepływu prądu (4) z jonami: O^{2^-} , O^- lub OH⁻ powstającymi z reakcji rozkładu wody.

Na katodzie zachodzi wydzielanie gazowego wodoru:

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ przy pH >7, (2)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 przy pH <7. (3)

Jako podstawę procesu (rozpatrując go od strony fizycznej zjawiska bez wgłębiania się w szczegóły reakcji chemicznych) można przyjąć narastanie sieci jonów tlenowych od zewnętrznej strony cienkiej powłoki tlenkowej i wędrówkę jonów Al³⁺ od metalu przez tę warstwę do wolnych przestrzeni między jonami tlenu. Jony Al³⁺ przechodzą z sieci krystalicznej metalu pod działaniem pola elektrycznego o dużym natężeniu (4). Przy takim tłumaczeniu procesu narastania warstwy tlenkowej wyróżniamy następujące trzy etapy:

1) przejście jonów Al³⁺ do warstwy tlenkowej,

2) dyfuzję jonów Al³⁺ przez tlenek,

3) powłokotwórczą reakcję utleniania (5):

$$Al - 3e^{-} \rightarrow Al^{3+}, \tag{4}$$

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \to Al_2O_3.$$
 (5)

Każdy z wymienionych wyżej etapów wymaga pokonania pewnych barier energetycznych oraz czasu. Szybkość narastania warstwy Al₂O₃ jest warunkowana czasem trwania najwolniejszego etapu. W wyniku różnej szybkości poszczególnych etapów tworzenia warstwy tlenkowej nie wykazuje ona w swoim przekroju poprzecznym jednolitego składu chemicznego. Jak wynika z wyżej opisanego mechanizmu tworzenia powłoki posiada ona od strony metalu nadmiar jonów Al³⁺, które utkwiły w między-węzłach struktury Al₂O₃. Od strony elektrolitu obserwujemy w powłoce tlenkowej nadmiar jonów tlenowych O^{2–}, O[–].

Takie uproszczenie w opisie tworzenia warstwy tlenkowej na aluminium w tradycyjnym anodowaniu zastosować można kiedy opisuje się proces przeprowadzany w elektrolitach o znikomo małej zdolności wtórnego rozpuszczania. W rzeczywistości anodowanie przeprowadza się w elektrolitach technicznych o średniej zdolności rozpuszczania, a sam proces ma bardziej skomplikowany przebieg niż opisany powyżej. Zachodzą w nim równolegle złożone procesy fizyczne, elektrochemiczne oraz chemiczne [2].

Już w latach 30-tych XX w. S. Setoh i A. Miyata wyrazili pogląd [56], że powłoka tlenkowa na metalu uzyskana w drodze procesu elektrochemicznego składa się z dwóch warstw. Grubej warstwy zewnętrznej tworzącej się w procesie anodowania od strony elektrolitu, która jest silnie porowata, i która wzrasta na cienkiej, zwartej warstwie dielektrycznej (warstwie barierowej) co przedstawiono na Rys. 1.8 i na Rys. 1.9. Porowatość warstwy jest rezultatem wtórnych procesów związanych z rozpuszczjącym działaniem elektrolitu wykorzystywanego w procesie oraz z niszczącym oddziaływaniem prądu elektrycznego. Początkowo badacze S. Setoh i A. Miyata [56] przyjęli, że narastanie warstwy tlenkowej odbywa się jedynie w kierunku elektrolitu. W wyniku kolejnych przeprowadzonych badań okazało się jednak, że wzrost cienkiej warstwy zaporowej przebiega następująco: jony Al³⁺ i O^{2–} dyfundują w obu kierunkach z większym efektem w kierunku anody (metalu), co powoduje tworzenie się pod powłoką kolejnej cienkiej warstwy Al₂O₃.

Na wytworzonej i pogrubionej powłoce tlenkowej od strony elektrolitu w wyniku wzajemnego oddziaływania następuje częściowe rozpuszczenie się powłoki tlenkowej w elektrolicie wg równania:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
(6)

Prowadzi to do zmiany cienkiej warstwy zaporowej w grubą i silnie porowatą Rys. 1.10 z jednoczesnym formowaniem się kolejnej warstwy zaporowej od strony metalu Rys. 1.8.d).



Rys. 1.8. [54, 67] a) przebieg napięcia elektrolizy w czasie anodowania tradycyjnego przy stałej gęstości prądu, b) etapy narastania warstewki tlenkowej aluminium w czasie anodowania tradycyjnego przy stałej gęstości prądu



Rys. 1.9. Model powłoki tlenkowej wytworzony metodą tradycyjnego anodowania w kwasie fosforowym przy napięciu 120V [2]: 1 - por (pusta przestrzeń) w kształcie rurki; 2 - warstwa porowata powłoki Al₂O₃; 3 - warstwa zaporowa powłoki Al₂O₃; 4 - metal

Proces ten zachodzi ciągle w czasie trwania anodowania aż do chwili zdjęcia napięcia z elektrod. Powstałe w powłoce pory mają kształt stożka zwróconego wierzchołkiem do powierzchni metalu Rys. 1.13.e).

Analiza dyfrakcyjna powłoki tlenkowej uzyskanej metodą tradycyjną wykazuje, że ma ona zasadniczo strukturę amorficzną. Składa się z bezwodnego amorficznego Al₂O₃ o budowie γ-Al₂O₃ lub γ'-Al₂O₃. Stan polimorficzny tlenku glinu γ-Al₂O₃ jest formą przejściową pomiędzy dwiema formami α-Al₂O₃ natomiast γ'-Al₂O₃ otrzymuje się przez ogrzanie γ-Al₂O₃ do temperatury 650 °C. Stosowanie wyższych napięć procesu oraz większego rozcieńczenia elektrolitu kwasowego ułatwia formowanie się powłok tlenkowych o większej procentowej zawartości krystalicznego γ-Al₂O₃ w objętości powłoki, dzięki czemu można zwiększać jej twardość (anodowanie twarde) [2].



Rys. 1.10. Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu skaningowego przedstawiający otwarte pory powierzchni aluminium pokrytej Al₂O₃ uzyskanym w anodowaniu tradycyjnym [58]

W roztworach kwasu siarkowego H₂SO₄, szczawiowego H₂C₂O₄ oraz chromowego H₂CrO₄ uzyskuje się powłoki ochronne i dekoracyjne o grubościach $5 \div 60 \,\mu\text{m}$.

W roztworach kwasów siarkowego H_2SO_4 i szczawiowego $H_2C_2O_4$ stosując (tzw. anodowanie twarde) uzyskać można twarde do 600 HV [2] powłoki techniczne stanowiące mechaniczne zabezpieczenie metalu o grubości do nawet 150 µm.

W roztworze kwasu borowego H_3BO_3 wytwarza się na folii aluminiowej cienkie, lite powłoki dielektryczne o grubości $0,1 \div 1 \mu m$. Folie takie stosuje się do produkcji kondensatorów elektrycznych. W roztworach kwasu fosforowego H_3PO_4 wytwarza się cienkie warstwy tlenkowe o grubości od 1 ÷ 5 µm stanowiące podstawę pod powłoki lakiernicze, metalowe lub środki smarne i kleje. Rys. 1.11 przedstawia trzy metody uzyskania powłok dekoracyjnych na powierzchni elementów wykonanych z aluminium lub stopu aluminium z wykorzystaniem anodowania w elektrolitach kwasowych.



Rys. 1.11. Metody barwienia aluminium i stopów aluminium z wykorzystaniem powłok tlenkowych nanoszonych metodą anodowania tradycyjnego [80]: a) barwienie na kolor naturalny; b) barwienie elektrochemiczne; c) barwienie elektrochemiczne z modyfikacją porów w tlenku (intensyfikacja barwy)

Na Rys. 1.12 przedstawiono finalny efekt nakładania powłok dekoracyjnych z wykorzystaniem anodowania tradycyjnego na kształtowniki wykonane ze stopów aluminium.



Rys. 1.12. Przykład powłok dekoracyjnych uzyskanych na profilach aluminiowych z wykorzystaniem tradycyjnego anodowania i barwienia elektrochemicznego [81]

Metoda anodowania tradycyjnego w elektrolitach kwasowych przy szeregu zalet posiada również pewne ograniczenia. Największymi wadami tradycyjnego oksydowania jest grubość uzyskiwanej powłoki oraz jej względnie niska twardość. Grubość uzyskanej powłoki w tej metodzie to w praktyce maksymalnie 50 ÷ 70 μm (przy anodowaniu twardym do 150 μm) [2, 54, 79]. Inną istotną wadą anodowania tradycyjnego jest konieczność akceptacji pracochłonnego i silnie oddziaływującego na środowisko naturalne procesu przygotowywania powierzchni metalu. Proces przygotowania powierzchni aluminium do anodowania tradycyjnego składa się z kilku etapów, tj.: oczyszczania, odłuszczania, trawienia, chemicznego lub elektrochemicznego wybłyszczania oraz dekapowania Rys. 1.13.



Rys. 1.13. Poszczególne etapy przygotowanie powierzchni wyrobu wykonanego z aluminium lub jego stopu do anodowania tradycyjnego w elektrolicie kwasowym [80]: a) powierzchnia metalu przed oczyszczeniem,
b) powierzchnia metalu po odłuszczeniu i trawieniu, c) powierzchnia metalu po wybłyszczeniu,
d) powierzchnia metalu po dekapowaniu, e) powierzchnia metalu po anodowaniu

Oczyszczanie powierzchni metalu wykonuje się w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń występujących na jego powierzchni, które powstały w procesie obróbki mechanicznej, np. przy walcowaniu lub frezowaniu. Przeprowadza się je w parach lub emulsjach rozpuszczalników organicznych najczęściej czterochloroetylenu C₂Cl₄ nanoszonych metodą natrysku.

Odtłuszczanie powierzchni detali przeznaczonych do oksydowania ma na celu usuniecie z nich olejów i ich pochodnych. Do odtłuszczania aluminium można stosować roztwory

alkaliczne zawierające mieszaniny pirofosforanu sodowego Na₄P₂O₇ i metakrzemianu sodowego Na₂SiO₃. Oczyszczanie i odłuszczanie można również przeprowadzać elektrolitycznie w rozcieńczonym roztworze cyjanku KCN lub złożonych roztworach takich jak np.: roztwór węglanu sodowego z wodorotlenkiem sodowym i fosforanem trójsodowym (Na₂CO₃, NaOH, Na₃PO₄) oraz kalafonii.

Trawienie (satynowanie) powierzchni aluminium lub jego stopów przed anodowaniem ma na celu usunięcie samoistnej warstwy tlenkowej z powierzchni wyrobu oraz nadanie jej jednolicie matowego, dekoracyjnego wyglądu i zniwelowanie niewielkich wad po procesie tłoczenia lub walcowania, typu: smugi, pasy termiczne oraz delikatne zarysowania. Najprostszym sposobem trawienia powierzchni wyrobów aluminiowych jest kąpiel w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego NaOH. Innym środkiem do trawienia powierzchni aluminium, który poza wyrównaniem powierzchni również ją rozjaśnia, jest wodny roztwór kwasu azotowego HNO₃. Jeśli powierzchnia aluminium ma posiadać połysk wówczas nie stosujemy trawienia (satynowania), a stosujemy wybłyszczanie.

Wybłyszczanie chemiczne przeprowadza się za pomocą roztworów kwasów: fosforowego, siarkowego, azotowego, borowego (H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, H₃BO₃) z innymi dodatkami np. węglanem miedziowym trójwodnym (CuCO₃ + 3H₂O). Ostatnim etapem procesu przygotowania powierzchni metalu do anodowania tradycyjnego jest dekapowanie, którego celem jest ostateczne usunięcie cienkich warstw tlenkowych i osadów, jakie mogły pozostać po procesach trawienia satynowego lub wybłyszczania, a których usunięcie jest niezbędne dla osiągnięcia jednolitej strukturalnie powłoki tlenkowej.

Dopiero na tak przygotowaną powierzchnię aluminium lub stopu aluminium nakłada się warstwę tlenku w procesie anodowego utleniania w roztworach kwasowych [2, 80].

Oprócz skomplikowanego i pracochłonnego procesu przygotowywania powierzchni metalu do pokrycia warstwą tlenku aluminium jako wadę tradycyjnego anodowania należy również uznać energochłonność procesu. Wysokie zapotrzebowanie na energię wynika nie tylko z procesu samej elektrolizy, ale również z konieczności schładzania i utrzymywania temperatury elektrolitu często poniżej 0°C. Precyzyjne schładzanie i utrzymywanie temperatury w określonym przedziale wymaga stosowania zaawansowanych sterowników oraz specjalnych, izolowanych wanien elektrolitycznych.

Na przebieg procesu tradycyjnego anodowania duży wpływ mają dodatki stopowe zawarte w metalu, który poddawany jest utlenianiu. Dla przykładu, duża zawartość krzemu w stopie aluminium bardzo utrudnia uzyskanie metodą anodowania tradycyjnego trwałych powłok tlenkowych o wysokiej jakości [54].

1.4. Mechanizm powstawania powłoki tlenkowej w procesie MAO

W procesie anodowania tradycyjnego, który opisano w podrozdziale 1.3 uzyskujemy powłoki składające się z dwóch części. Cienkiej, litej, dielektrycznej warstwy barierowej oraz znacznie grubszej warstwy porowatej, która narasta na warstwie barierowej. Cienka warstwa barierowa przesuwa się w trakcie trwania procesu elektrolizy w kierunku metalu Rys. 1.13.e). Lita, cienka warstwa barierowa zbudowana z Al₂O₃ jest izolatorem i stanowi główną barierę dla przepływu prądu elektrycznego w czasie trwania procesu. Na warstwie barierowej występuje też największy spadek napięcia. Sam proces anodowania tradycyjnego jest tak prowadzony, aby napięcie przyłożone do elektrod miało wartość (poniżej wartości granicznej), która umożliwi - wykorzystując mikroskopijne defekty warstwy barierowej - przepływ prądu pomiędzy oksydowanym metalem a elektrolitem. Potencjał przyłożony do elektrod powoduje, że reakcje elektrolizy są podtrzymywane a warstwa barierowa może przesuwać się w kierunku substratu pozwalając jednocześnie narastać warstwie porowatej w odpowiedniej dla stężenia elektrolitu prędkości. Dzięki tak sterowanym parametrom procesu następuje wzrost grubości warstwy tlenkowej [54].

W chwili przekroczeniu wartości napięcia krytycznego procesu anodowania tradycyjnego, które zawiera się w przedziałe od 120V do 350V (dolną granice tego przedziału przyjmuje się jako wartość graniczną napięcia dla anodowania tradycyjnego - anodowania twardego), natężenie pola elektrycznego jest na tyle duże, że warstwa barierowa powłoki Al₂O₃ traci lokalnie swoje właściwości izolujące. Pojawiają się miejscowo przebicia elektryczne na drodze jonizacji zderzeniowej lub tunelowej. Objawia się to pojawianiem się na powierzchni anodowanego metalu drobnych iskier. Dalsze stopniowe zwiększenie napięcia procesu spowoduje, że zjawisko iskrzenia będzie stawało się intensywniejsze i pokryje całą powierzchnię oksydowanego elementu. Zjawisko to promuje wzrost warstwy tlenkowej Al₂O₃, której budowa jest już zupełnie inna, niż w przypadku powłok uzyskiwanych przy anodowaniu tradycyjnym. Zjawisko mikrowyładowań łukowych (z j. ang.: micro-arc) ma zasadniczy wpływ na mikrostrukturę powłoki tlenkowej i sprawia, że jest ona w znacznie większym stopniu lita, niż powłoka uzyskana w tradycyjnym anodowaniu [54]. Stąd też bierze się jedna z angielskich nazw tak prowadzonego procesu czyli Micro-Arc Oxydation (MAO).

Zjawisku elektrolizy wodnych roztworów towarzyszy szereg procesów elektrodowych, wśród których na szczególną uwagę zasługuje wydzielanie gazowego tlenu na anodzie i/lub utlenianie metalu (anody) oraz wydzielanie się wodoru na katodzie Rys. 1.14. Proces utleniania elektrochemicznego może prowadzić do rozpuszczenia powierzchni metalu lub do powstania

na niej warstewki tlenku tego metalu. Zależy to przede wszystkim od chemicznej aktywności elektrolitu w stosunku do materiału anody. Analizując proces elektrolizy w tradycyjnym anodowaniu wykonuje się pewne uproszczenie modelu i sprowadza się interakcję metalelektrolit do układu dwufazowego, (tj.: metal-elektrolit i tlenek-elektrolit) z pojedynczą granicą fazową, która składa się z podwójnie naładowanej warstwy. Towarzyszące zjawisku procesy uwalniania gazów w tym uproszczonym modelu są pomijane lub co najwyżej brane pod uwagę z zastosowaniem współczynników korekcyjnych.



Rys. 1.14. Procesy elektrodowe w elektrolizie roztworów wodnych [73]

Takie uproszczenie nie zawsze jest uzasadnione, ponieważ w określonych zastosowaniach i w określonych warunkach na wynik procesu elektrolizy w istotny sposób wpływają procesy zachodzące w gazowym środowisku otaczającym elektrodę, którą stanowi oksydowany materiał i /lub jego warstwy powierzchniowe [73].

Procesy elektrodowe z udziałem uwalnianych gazów, które przedstawiono na Rys. 1.14 wpływają na charakterystyki prądowo-napięciowe układu elektrochemicznego przedstawionego na Rys. 1.15, na którym widzimy dwie krzywe natężenie – napięcie procesu. Pierwsza z krzywych oznaczona jako (a) przedstawia interakcję metal-elektrolit, w którym uwalnia się gaz na powierzchni anody (tlen) lub katody (wodór). Druga krzywa oznaczona jako (b) przedstawia układ, w którym występuje tworzenie się warstwy tlenku na powierzchni metalu. Przy stosunkowo niskich napięciach kinetyka procesów elektrodowych dla obu krzywych (a) i (b) przebiega zgodnie z prawem Faradaya, a charakterystyka prądowonapięciowa zmienia się zgodnie z prawem Ohma, czyli wzrost napięcia prowadzi do proporcjonalnego wzrostu prądu. Na wykresach są to odpowiednio odcinki przebiegu $0-U_1$, dla układu oznaczonego jako (a) i $0-U_4$, dla układu oznaczonego jako (b). Po przekroczeniu wartości napięcia U_1 dla przebiegu (a) i wartości napięcia U_4 dla przebiegu (b) obie krzywe w istotny sposób zmieniają swój charakter.

W przypadku krzywej z wydzielaniem gazów na elektrodach oznaczonego jako (a), na odcinku U₁-U₂ wzrost przyłożonego do elektrod potencjału prowadzi do oscylacji prądu, której towarzyszy zjawisko luminescencji. Wzrost prądu jest ograniczony przez częściowe działanie ekranujące gazowych produktów reakcji (O₂, H₂) na powierzchni obu elektrod [73].



Rys. 1.15. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla dwóch rodzajów procesów elektrolizy plazmowej: a. rozwijające się w pobliżu powierzchni elektrody (metalu); b. zachodzące w warstwie dielektrycznej (tlenkowej) utworzonej na powierzchni elektrody (metalu) [8, 73]

W przebiegu wykresu oznaczonego jako (a) na Rys. 1.15 w obszarach, w których elektroda pozostaje w kontakcie z cieczą, gęstość prądu nadal rośnie, powodując miejscowe wrzenie i parowanie elektrolitu sąsiadującego z elektrodą. Po przejściu do punktu U₂ elektroda jest pokryta ciągłą, parową otoczką plazmową (z j. ang.: *vapour plasma envelope*) o niskiej przewodności elektrycznej. Prawie całe napięcie na ogniwie spada teraz w tym cienkim,

blisko-elektrodowym obszarze. Natężenie pola elektrycznego \vec{E} w tym miejscu osiąga wartość między 106 a 108 V/m, co jest wystarczające do zainicjowania procesów jonizacji w cienkiej powłoce parowej. Zjawisko jonizacji pojawia się początkowo jako gwałtowne iskrzenie w rozproszonych pęcherzykach gazowych, a następnie przekształca się w jednolitą poświatę w całej gazowej otoczce plazmowej.

Ze względu na stabilizację hydrodynamiczną powłoki parowej na odcinku od U₂ do U₃ wartość przepływającego w ogniwie prądu spada. Po przejściu przez punkt U₃ wyładowania jarzeniowe przechodzą w intensywne wyładowania łukowe, którym towarzyszy emisja akustyczna o niskiej częstotliwości.

Zachowanie układów oznaczonych na Rys. 1.15 jako (b) jest bardziej skomplikowane. Utworzona wcześniej warstwa pasywna zaczyna rozpuszczać się w punkcie U₄, co w praktyce odpowiada potencjałowi korozyjnemu materiału. Następnie w rejonie repasywacji U₄–U₅ narasta porowata warstwa tlenkowa, na której następuje teraz główny spadek napięcia procesu. W punkcie U₅ natężenie pola elektrycznego w warstewce tlenku osiąga krytyczną wartość, powyżej której powłoka jest przerywana przez jonizację zderzeniową lub tunelową. W tym przypadku obserwuje się zjawisko, w którym małe iskry przemieszczają się z duża szybkością po powierzchni warstwy tlenku, inicjując jej dalszy wzrost. W punkcie U₆ mechanizm jonizacji zderzeniowej jest wspomagany przez rozpoczynającą się termojonizację. W tym miejscu zaczynają powstawać wolniejsze i silniejsze wyładowania łukowe.

W obszarze od U₆-U₇ termojonizacja jest częściowo blokowana przez ładunek ujemny gromadzący się głównie w zagęszczającej się warstwie tlenkowej, co prowadzi do zaniku wyładowania (zwarcia do podłoża). Ten efekt blokowania decyduje o stosunkowo niskiej mocy i czasie trwania powstałych mikrowyładowań łukowych. Dzięki tym mikrowyładowaniom łukowym cienka powłoka jest stopniowo stapiana z pierwiastkami zawartymi w elektrolicie. Przez dalsze zwiększanie napięcia procesu (po minięciu punktu U₇) mikrowyładowania łukowe występują w całej warstwie tlenku i przenikają do metalu. W tym miejscu efekt blokowania ładunkiem ujemnym gromadzącym się w dielektrycznej warstwie nie występuje i mikrowyładowania łukowe przekształcają się w silne wyładowania łukowe, które zazwyczaj powodują destrukcyjne efekty, takie jak pękanie termiczne powstałej powłoki tlenkowej [73].

W praktycznej realizacji procesu MAO na stopach aluminium wyżej opisane przebiegi (a) i (b) procesów elektrodowych mogą zachodzić jednocześnie na sąsiadujących ze sobą obszarach powierzchni elektrody. Dwufazowy model elektrolizy metal-elektrolit i tlenekelektrolit spotykany zwykle przy opisie procesu anodowania tradycyjnego musimy zastąpić bardziej złożonym układem czterofazowym metal-tlenek (izolator)-gaz-elektrolit z wieloma współistniejącymi jednocześnie granicami faz. Po przekroczeniu napięć krytycznych U₁ i U₅ w obu analizowanych przebiegach procesu tworzą się dwie fazy o niskiej przewodności, tj. tlenek i gaz, na których występują największe spadki napięcia. Ponieważ rezystancja tych dwóch faz w czasie realizacji procesu MAO zmienia się nieustannie, bardzo trudno jest określić, w jakiej fazie inicjowane są zjawiska jonizacji w danej chwili [73].

Należy przyjąć, że w czasie realizacji procesu MAO mamy do czynienia zarówno z powstawaniem plazmy w pęcherzach parowych (szczególnie na początku procesu) jak i powstawaniem plazmy w warstwie tlenku. Kontrolowanie procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego realizowane jest poprzez stosowanie napięcia przemiennego lub impulsowego. Zmiana polaryzacji napięcia, bądź jego cykliczne przerwania uniemożliwiają występowanie i rozwijanie się silnych wyładowań łukowych. Dzięki takiej kontroli procesu może on przebiegać z mikrowyładowaniami łukowymi, które promują narastanie oczekiwanej warstwy litej tlenku.

Na Rys. 1.16 przedstawiono schemat tworzenia się warstwy tlenkowej Al₂O₃ przy udziale mikrowyładowań łukowych.



Rys. 1.16. Schemat syntezy Al₂O₃ podczas mikrowyładowania łukowego z zaznaczonym spadkiem napięcia na poszczególnych fazach. (P.W.E podwójna warstwa elektryczna [54]

Jak wykazano powyżej zjawisko mikrowyładowań łukowych ma decydujący wpływ na budowę powłoki tlenkowej i sprawia, że jej część wewnętrzna (od strony metalu) jest zwarta, szczelna i twarda. Powierzchnia powłoki jest natomiast silnie porowata i mniej twarda (Rys. 1.5). Na taką budowę powłoki bezpośredni wpływ ma sposób jej powstawania, który opisano poniżej.

Wzrost napięcia i prądu w początkowej fazie realizacji procesu nakładania powłoki widoczny na odcinku 0-U₂ na wykresie (a) Rys. 1.15 powoduje pojawienie się na powierzchni czystego metalu pęcherzy gazowych oraz pęcherzy parowych, które w wyniku wzrostu energii pola elektrycznego E w tym obszarze zamieniają się w pęcherze plazmy.

Dalszy wzrost napięcia ponad napięcie krytyczne (ponad punkt U₂ na Rys. 1.15) dla pary metal-elektrolit powoduje mikrowyładowania i rozrywanie pęcherzy plazmy. Ważnym jest, aby na tym etapie odpowiednio sterować wartościami prądu i napięcia procesu tak, żeby nie dopuścić do silnych wyładowań łukowych, a jedynie podtrzymywać niewielkie mikrowyładowania łukowe (micro-arc), które inicjują i promują wzrost warstwy tlenkowej. Na początku procesu elektrolizy jest to warstwa Al₂O₃ silnie zdefektowana. W późniejszym etapie nakładania powłoki, kiedy na metalu znajduje się już warstwa porowata tlenku o znacznej grubości (odcinek U₄–U₅ na wykresie (b) Rys. 1.15) przebieg (a) stopniowo ustępuje przebiegowi (b). Pęcherze plazmy tworzą się teraz nie tylko z pęcherzy gazowych i parowych w elektrolicie, ale również tworzą się z pęcherzy powstałych w warstwie żelu, który powstaje zgodnie z równaniami (10) \div (12).

W tym miejscu procesem MAO należy sterować tak, aby podtrzymywać mikrowyładowania łukowe przy powierzchni tlenku i nie pozwolić na ich zmianę w silne wyładowania do metalu, które mogą zniszczyć (przerwać) zbudowaną już warstwę tlenkową.

Po przekroczeniu napięcia krytycznego (punkt U₅ na Rys. 1.15) następują mikrowyładowania i rozrywanie pęcherzy plazmy. Temperatura wewnątrz każdego pojedynczego mikrowyładowania łukowego wynosi 16000 K \pm 3500 K [19]. Tak wysoka temperatura powoduje miejscowe stapianie się warstwy Al₂O₃ (Rys. 1.16), co z kolei pozwala na tworzenie się pęcherzy plazmy w samym tlenku. Mikrowyładowania łukowe przebiegają gwałtownie, a czas ich trwania waha się w granicach od 10 do 1000 µs [20]. Niska przewodność cieplna tlenku glinu powoduje, że wysoka temperatura wewnątrz pęcherza plazmy utrzymuje się na tyle długo, aby mogły zajść w pewnym jego obszarze przemiany fazowe amorficznych postaci Al₂O₃ w odmiany o budowie krystalicznej γ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃. Jest to zjawisko korzystne z uwagi na dużo wyższe właściwości wytrzymałościowe i twardość struktur krystalograficznych, w szczególności odmiany polimorficznej α -Al₂O₃ (korundu), która charakteryzuje się bardzo wysoką mikrotwardością dochodząca do 2000 HV.

Zjawisko mikrowyładowań łukowych zachodzących w czasie procesu MAO powoduje również lokalne stopienie materiału elektrody, o czym świadczy obecność pierwiastków stopowych z materiału elektrody w warstwie tlenku [8]. Mikrowyładowania powodują również stapianie z powłoką tlenkową pierwiastków pochodzących z elektrolitu w tym też specjalnie wprowadzanych do elektrolitu nanododatków [8, 37, 38]. Część porowata warstwy tlenkowej powstaje w wyniku nagłego wyrzucenia ciekłego Al₂O₃ z wnętrza pęcherza plazmy, które gwałtownie zastyga w kontakcie z zimnym elektrolitem u wylotu kanału wyładowania. Powstaje wówczas specyficzny mikropor w kształcie krateru (Rys. 1.17.c), który może następnie zostać zmodyfikowany przez kolejne wyrzucenia ciekłego tlenku z innego, sąsiedniego pęcherza plazmy uwalniającego płynny tlenek w kierunku elektrolitu. Na wzrost warstwy tlenkowej mają wpływ trzy jednocześnie występujące mechanizmy, będące w równowadze dynamicznej: elektrochemiczne tworzenie tlenku, chemiczne rozpuszczanie tlenku w elektrolicie (roztwarzanie) oraz wydzielanie tlenu [54].





Główne reakcje zachodzące na anodzie w roztworach alkalicznych można podzielić ze względu na miejsce ich występowania na [39, 54]:

- reakcje na granicy międzyfazowej metal-tlenek:

$$2Al + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 6e^-,$$
 (7)

$$A1 \rightarrow A1^{3+} + 3e^{-}, \tag{8}$$

- reakcje na granicy międzyfazowej tlenek – elektrolit:

$$4OH^{-} \rightarrow O_{2}^{\uparrow} + 2H_{2}O + 4e^{-}, \qquad (9)$$

$$Al_2O_3 + 2(x-3)OH^- + 3H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_x]_{zel}^{-n},$$
 (10)

$$\mathrm{Al}^{3+} + x\mathrm{OH}^{-} \to [\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{x}]_{\mathrm{\dot{z}el}^{-n}},\tag{11}$$

$$[\operatorname{Al}(\operatorname{OH})_x]_{\operatorname{\dot{z}el}^{-n}} \to \operatorname{Al}(\operatorname{OH})_3 + (x-3) \operatorname{OH}^-.$$
(12)

Reakcja (7) odpowiada za formowanie tlenku na granicy faz metal-tlenek. Dodatkowo, jony Al³⁺ powstałe w wyniku utleniania glinu (8) migrują przez warstwę tlenkową w kierunku granicy fazowej tlenku z elektrolitem, gdzie natychmiast ulegają hydrolizie (11), po której następuje wytrącanie glinu na powierzchni anody w postaci wodorotlenku, zgodnie z reakcją (12). Reakcja (9) związana jest z wydzielaniem gazowego tlenu na anodzie.

Z kolei według reakcji (10) następuje wtórne, chemiczne rozpuszczanie powstałego tlenku. Mikrowyładowanie powodują dehydratację powstałego na powierzchni wodorotlenku oraz rekrystalizację, prowadząc do powstania twardej warstwy ceramicznej Al₂O₃ [62].

Podczas procesu na katodzie zachodzi wydzielanie wodoru zgodnie z reakcją [39]:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2H_{ads} + 2OH^- \rightarrow H_2^{\uparrow} + 2OH^-.$$
(13)

Mimo wielu badań, nie stworzono jeszcze jednego modelu opisującego zjawiska fizyczne oraz reakcje elektrochemiczne występujące podczas realizacji procesu MAO. Trudności w precyzyjnym opisaniu plazmowego utleniania elektrolitycznego spowodowane są [19, 63]:

- krótkim czasem trwania i niewielkim obszarem mikrowyładowań łukowych,
- skomplikowanym, niejednorodnym, poczwórnym układem fazowym (metal, tlenek, elektrolit, gaz) z różnymi kombinacjami jednocześnie występujących granic międzyfazowych,
- brakiem występowania termodynamicznie stabilnej plazmy (krótkotrwałość istnienia pojedynczego pęcherza plazmowego),
- brakiem pewności co do miejsca inicjacji jonizacji (gaz, para, żel, tlenek).

1.5. Porównanie anodowania tradycyjnego z MAO

W Tab. 1.1 porównano jedną z metod tradycyjnego anodowania aluminium i jego stopów w elektrolitach kwasowych z metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego MAO. Do porównania wybrano anodowanie twarde z uwagi na to, że za pomocą tej metody uzyskuje się powłoki o największej twardości i największej grubości ze wszystkich metod anodowania aluminium w elektrolitach kwasowych [2, 8, 54, 37].

	Anodowanie twarde	MAO	
Metale	wybrane stopy aluminium	wszystkie stopy aluminium	
Elektrolity	kwasowe, średniostężone (pH<3)	alkaliczne (pH od 7 do 12)	
Naniecie procesu	stałe < 120V	stałe, zmienne, impulsowe	
		< 1000V	
Temperatura elektrolitu	-10°C do 0°C	15°C do 50°C	
Przygotowanie	energochłonne i pracochłonne: odtłuszczenie,	tulko odthuczczonia	
powierzchni metalu	trawienie, dekapowanie		
Grubość uzyskiwanej	do 70 um	do 300 um	
powłoki			
Struktura	regularna, porowata	nieregularna, lita (część technologiczna	
Structuru		porowata)	
Przyczepność powłoki do	znakomita	znakomita	
metalu	Zhakonita		
		do 2200 HV	
Mikrotwardość powłoki	do 600 HV	(do 2400 HV w przypadku zastosowania	
		nanododatków do elektrolitu)	
		warstwa technologiczna amorficzna	
	zasadniczo amorficzna z Al_2O_3 w stanie	z przeważającym udziałem ɣ-Al₂O₃;	
Budowa powłoki	polimorficznym	warstwa robocza wykazuje budowę	
	γ-Al ₂ O ₃ i γ'-Al ₂ O ₃ .	krystalograficzną z przeważającym udziałem	
		α-Al ₂ O ₃	
Odporność na ścieranie	średnia	bardzo wysoka	
Odporność na korozia	bardzo wysoka	bardzo wysoka	
	(zależy od środowiska)	(zależy od środowiska)	

Tab. 1.1. Porównanie właściwości powłok uzyskanych za pomocą anodowania twardego oraz MAO

2. Charakterystyka stopów aluminium wybranych do badań

Do badań własnych wybrano dwa stopy aluminium stosowane w okrętownictwie, tj.: stop AW-5083 z grupy 5XXX i stop AW-7020 z grupy 7XXX. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę obu grup stopów aluminium.

2.1. Charakterystyka stopów grupy 5xxx (Al-Mg)

Stopy Al-Mg zawierające Mg w ilości do 1,4% są roztworem stałym, a powyżej tej zawartości (do 14,9% Mg) roztworem stałym granicznym magnezu w aluminium z wtórnym wydzieleniem fazy międzymetalicznej Al₃Mg₂ (β). Z tego powodu uznaje się, że stopy do zawartości 1,4% Mg nie są obrabialne cieplnie. Przyjmuje się, że stopy zawierające Mg w przedziale 1,4 ÷ 5% nadają się do obróbki cieplnej natomiast zwierające powyżej 5% (w praktyce do 10%) są stopami odlewniczymi [66]. Stopy serii 5XXX charakteryzują się wysoką odpornością na korozję w szczególności na korozję w środowisku morskim. Jest to jeden z głównych powodów stosowania tej grupy materiałów w przemyśle okrętowym.

W przeszłości stosowano z powodzeniem stopy serii 5XXX do budowy kadłubów i nadbudówek niewielkich, lekkich jednostek pływających [3, 6, 42]. Aby stop Al-Mg posiadał dobre właściwości antykorozyjne nie może zawierać więcej niż 0,05% Cu. Z uwagi na to, że stopy serii 5XXX są stosunkowo wrażliwe na korozję naprężeniową to przed zastosowaniem w konstrukcji wskazanym jest, aby elementy wykonane z tego stopu poddać odprężeniu drogą obróbki cieplnej. Dodatki stopowe w postaci: Mn, V, Cr zabezpieczają stopy Al-Mg przed starzeniem (hamują zjawisko dyfuzji). Stwierdzono niewielki spadek wytrzymałości na rozciąganie konstrukcji spawanych ze stopów Al-Mg w stosunku do konstrukcji wykonanych z materiału litego. Badania stopów serii 5XXX wykazały, że stopy te są średnio wytrzymałe, a najwyższe wartości R_m, zależne od zawartości magnezu, sięgają do około 300 MPa [57]. Właściwości wytrzymałościowe stopów serii 5XXX na rozciąganie można zwiększyć w zakresie 10-15% poprzez obróbkę plastyczną na zimno [12].

W praktyce obróbka cieplna stopów Al-Mg sprowadza się najczęściej do wyżarzania ujednorodniającego, rekrystalizującego oraz odprężającego. Wyżarzanie odprężające prowadzi się w celu usunięcia naprężeń własnych, na przykład po spawaniu lub po obróbce plastycznej na zimno [18, 65].

W stopach grupy 5XXX zawartość magnezu w ilości 1 ÷ 9% zwiększa właściwości wytrzymałościowe i twardość [3]. Charakterystyki głównych właściwości

wytrzymałościowych stopów układu Al-Mg w stanie bez obróbki plastycznej (stanie miękkim) w zależności od zawartości magnezu, przedstawiono na Rys. 2.1.



Rys. 2.1. Właściwości wytrzymałościowe stopów układu Al-Mg w zależności od zawartości % Mg w stopie [6]

Na Rys. 2.1 obserwujemy dynamiczny wzrost R_m dla zawartości procentowej Mg od 1 do 5%. Po przekroczeniu 5% Mg krzywa wykresu R_m staje się bardziej płaska. Przebieg krzywej $R_{p0,2}$ zmienia swój charakter przy zawartości około 6% Mg i dalszy wzrost udziału tego pierwiastka w składzie stopów nie zwiększa istotnie granicy plastyczności materiału. Biorąc dodatkowo pod uwagę fakt, że stopy serii 5xxx nadają najlepiej się do obróbki cieplnej kiedy zawierają w swoim składzie Mg w ilości do ~5% maksymalnie [16, 66] to większość asortymentu wykonanego ze stopów serii 5XXX i dostępnego na rynku posiada w swoim składzie Mg w ilości nie przekraczającej 6%.

Właściwości plastyczne, które określa między innymi wydłużenie względne A_{10} , zmieniają się w zależności od procentowej zawartości magnezu w stopach serii 5xxx. W początkowym przebiegu krzywej A_{10} obserwujemy spadek wartości wydłużenia względnego. Stopy rodziny 5xxx posiadają najniższą wartość wydłużenia względnego A_{10} przy zawartości Mg wynoszącej ~ 3,5%. Powyżej tej wartości następuje wzrost plastyczności materiału.

Ważnym współczynnikiem dla stopów grupy 5XXX jest stosunek $R_{p0,2}/R_m$. Niska wartość tego współczynnika mieszcząca się w przedziale od 0,38 ÷ 0,52 określa dużą zdolność materiału do obróbki plastycznej [6].

2.2. Charakterystyka stopów grupy 7xxx (Al-Zn-Mg)

Stopy aluminium serii 7XXX zalicza się do stopów odlewniczych, które przeznaczone są do przeróbki plastycznej oraz utwardzania wydzieleniowego. W stanie surowym posiadają niezbyt wysokie właściwości wytrzymałościowe i dobrą, ogólną odporność na korozję [28].

Ich odporność na korozję naprężeniową (z j. angielskiego: SCC - Stress Corrosion Cracking), szczególnie w środowisku wody morskiej, jest mniejsza od odporności stopów Al-Mg (5XXX) [9, 10]. Cechą charakterystyczną stopów 7XXX jest ich zdolność do przechłodzenia przesyconego roztworu stałego, przy stosunkowo małych szybkościach chłodzenia. Cecha ta pozwala efektywnie umacniać tego typu stopy poprzez utwardzanie wydzieleniowe. Utwardzanie wydzieleniowe składa się z zabiegów przesycania i starzenia. Przesycanie polega na nagrzaniu stopu do temperatury powyżej linii - granicznej rozpuszczalności, utrzymaniu w tej temperaturze oraz gwałtownemu schłodzeniu. W wyniku intensywnej zmiany temperatury następuje rozpuszczanie cząstek drugiej fazy y i uzyskanie stopu posiadającego strukturę roztworu stałego α. Szybkość chłodzenia powinna być na tyle duża, aby zahamować proces wydzielania fazy y, tym samym zachować strukturę roztworu stałego w temperaturze otoczenia. Starzenie stopów 7XXX można przeprowadzać w temperaturach podwyższonych (do ~150°C) lub w temperaturze otoczenia (~20°C). Starzenie w temperaturach podwyższonych pozwala w bardzo istotny sposób przyspieszyć proces w stosunku do starzenia w temperaturze otoczenia. Przykładowo starzenie przyspieszone stopu AW-7020 w temperaturze otoczenia zajmuje około 90 dni. Starzenie tego samego stopu w temperaturze podwyższonej zajmuje zaledwie 6 dni [25]. Zastosowanie zróżnicowanych parametrów procesu utwardzania wydzieleniowego, dodatkowo połączenie go z odkształceniem na zimno umożliwia kształtowanie właściwości stopów Al-Zn-Mg w bardzo szerokim zakresie [25, 61] Po zabiegach przesycania i starzenia stopy serii 7XXX uznawane są za materiał wysokowytrzymały.

Stopy aluminium serii 7XXX Al-Zn-Mg-Cu charakteryzują się podatnością na korozję naprężeniową. W sytuacji, w której w składzie materiału nie występuje Cu odporność na korozję naprężeniową wzrasta i takie odmiany stopów serii 7XXX wykorzystuje się w przemyśle okrętowym [6]. Stopy z tej rodziny, zawierające Cu, mają z kolei najwyższą wytrzymałość i są wykorzystywane na materiały konstrukcyjne dla przemysłu lotniczego od dziesięcioleci [47].

Stopy aluminium z dodatkiem cynku i magnezu charakteryzują się wysokimi właściwościami mechanicznymi. Cynk tworzy z aluminium układ eutektyczny. W temperaturze 655 K (tj. 382°C) przy zawartości masowej 5% Al, występuje eutektyka składająca się z roztworu stałego granicznego aluminium w cynku α oraz roztworu stałego cynku w aluminium β . Maksymalna rozpuszczalność aluminium w cynku, w temperaturze eutektycznej wynosi od 0,8 ÷ 1,14%. Cynk zdecydowanie wpływa na właściwości mechaniczne i technologiczne aluminium [16]. Przetrzymywanie stopu po odlaniu we wlewkach kuziennych,

35

nawet przez kilka tygodni, nie powoduje spadku plastyczności tego materiału, co w znacznym stopniu ułatwia jego obróbkę plastyczną na zimno. Zawartość magnezu w tych stopach w ilości 0,4-0,8% powoduje, iż ich plastyczność utrzymuje się na stale wysokim poziomie, nawet po długotrwałym starzeniu. Zwiększenie łącznej zawartości cynku i magnezu powoduje wzrost właściwości wytrzymałościowych (Rys. 2.2) stopu przy jednoczesnym obniżeniu jego plastyczności (Rys. 2.3) [6, 11]. Stopy Al-Zn-Mg posiadają często w swoim składzie również niewielkie ilości innych pierwiastków stopowych.

Podwyższenie właściwości mechanicznych stopów Al-Zn-Mg można uzyskać przez modyfikowanie ich struktury cyrkonem i chromem [6]. Dodatek cyrkonu w stopie ma za zadanie hamować rozrost ziaren przez obecność np. Al₃Zr [46]. Znaczne zwiększenie wytrzymałości omawianych stopów można uzyskać przez dodanie miedzi w ilości przekraczającej 0,5%, jednakże powoduje to, że stopy te stają się niespawalne i nieodporne na korozję ogólną [5].



Rys. 2.2. Wpływ procentowej zawartości Zn i Mg na zmianę R_m i R_{p02} stopów Al-Zn-Mg [11]



Rys. 2.3. Wpływ procentowej zawartości Zn i Mg na zmianę plastyczności stopów Al-Zn-Mg [11]
3. Wykorzystanie obliczeń entropii metrycznej metodą Kołmogorowa– Synaia do określenia granicy plastyczności materiałów

Entropia termodynamiczna w ujęciu klasycznym opisuje stan układu i odnosi się do przepływem energii z wielkiej do małej skali. Druga zasada termodynamiki mówi o tym, że przyrost entropi izolowanego układu w nieodwracalnych procesach jest zawsze dodatni.

L. Boltzmann przedstawił statystyczną interpretację drugiej zasady termodynamiki. Zależność ta została wyrażona wzorem:

$$S = k \ln W, \tag{14}$$

gdzie: S oznacza entropię układu makroskopowego, k to stała Boltzmann'a, W stanowi liczbę sposobów na jakie makroskopowy stan termodynamiczny układu może być zrealizowany przez stany mikroskopowe. Boltzmann wykazał, że entropia stanu makroskopowego S jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa termodynamicznego tegoż stanu W. Oznacza to, że dynamika układu prowadzi do powstawania stanów coraz bardziej prawdopodobnych, dążąc do maksymalnej wartości prawdopodobieństwa termodynamicznego [21].

Związek pomiędzy mechaniką statystyczną, a teorią chaosu odzwierciedla pojęcie entropii metrycznej, które zostało wprowadzone przez Andrieja Kołmogorowa w 1959 r. [34]. Entropia metryczna Kołmogorowa – Sinaia (K-S) opisuje dynamikę zmiany układu [34, 59]. Entropia metryczna K-S, przeciwnie do entropii klasycznej, łączy się z przepływem energii w kierunku jej rozproszenia, tj. z małej do wielkiej skali. Rozpraszanie energii nigdy nie jest procesem ciągłym i monotonicznym. Entropia K-S jako pojęcie dynamiczne, jest jakby "ilością entropii na jednostkę czasu" i jest nieujemna [21], a jej wartość może wzrastać i opadać [33].

Metoda obliczania entropii metrycznej K-S w przypadku rozciąganych na maszynie wytrzymałościowej próbek, opiera się na założeniu, że zmiany wewnątrz materiału zachodzące na granicy przejścia struktury wewnętrznej materiału ze stanu sprężystego do stanu plastycznego (granica plastyczności) odpowiadają konkretnemu punktowi pomiarowemu w czasie badania [21]. Zmienna dynamika układu maszyna wytrzymałościowa - próbka i związany z tym chaos deterministyczny danych wywołuje zmienność entropii metrycznej, którą można uchwycić [17].

Istotą entropii metrycznej jest to, że ma ona charakter dynamiczny, ponieważ opisuje ruch układu, który jest znamienny dla procesów chaotycznych [64].

Entropia metryczna jest wartością określającą stopień stabilności układu i jest liczbowym sposobem opisania chaosu. Ten liczbowy sposób pozwala uchwycić charakterystyczny punkt jaki występuje przy rozciąganiu metali na maszynie wytrzymałościowej. Punkt ten odpowiada zmianie jakościowej zachodzącej wewnątrz rozciąganego materiału, tj. granicy plastyczności.

Metoda obliczeń entropii metrycznej K-S została zaproponowana w 2008 roku [21] jako uzupełnienie metody znormalizowanej [96] dla określenia granicy plastyczności dla materiałów izotropowych. W latach kolejnych poszukiwano możliwości wykorzystywania entropii metrycznej K-S do określania zmian zachodzących wewnątrz różnych materiałów, także anizotropowych [22, 43, 44, 53].

Wyznaczenie granicy plastyczności metodą entropii metrycznej K-S – przykład

Rys. 3.1 przedstawia wykres będący wynikiem statycznej próby rozciągania próbki wykonanej ze stopu aluminium AW-7020 [43]. Wykres ten nie unaocznia dynamiki procesu deformacji materiału pod wpływem zwiększającej się w czasie badania siły przyłożonej do próbki.



Rys 3.1. Wynik statycznej próby rozciągania próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w formie wykresu $\sigma = f(\varepsilon)$ [43]

Pokazane na Rys. 3.2 powiększenie wybranego fragmentu wykresu z Rys. 3.1 ukazuje rzeczywisty, dyskretny przebieg badania. Nierównomierne rozłożenie punktów tworzących

wykres na Rys. 3.2 ilustruje wewnętrzną dynamikę przebiegu statycznej próby rozciągania próbki.



Rys. 3.2. Powiększenie wybranego wycinka wykresu przedstawionego na Rys. 3.1.

Analiza dynamiki zjawiska łączy się zawsze z czasem występowania tego zjawiska (lub fragmentu zjawiska). Na wykresie $\sigma = f(\varepsilon)$ na Rys. 3.1 i Rys. 3.2 nie widzimy oznaczenia czasu na żadnej z osi. Dlatego też celowym jest pokazanie tego samego fragment krzywej rozciągania [43], w układzie $\sigma = f(t)$ Rys. 3.3.

Na osi odciętych Rys. 3.3 czas reprezentowany jest numerem kolejnego punktu pomiarowego w wybranym fragmencie badania. Odstęp pomiędzy każdym kolejnym punktem pomiarowym warunkuje ustawiana przez operatora częstotliwość próbkowania maszyny wytrzymałościowej, która w tym konkretnym przypadku wynosiła 50Hz (50 pomiarów wartości siły i wartości wydłużenia w każdej sekundzie badania) [43].

Statyczna próba rozciągania wybranej próbki odbyła się ze stałą prędkością przyrostu siły rozciągającej F. Wydłużenie rozciąganej próbki zarejestrowane zostało za pomocą ekstensometru. Danymi wejściowymi do obliczeń entropii metrycznej K-S był zbiór następujących po sobie wartości zarejestrowanego wydłużenia bezwzględnego próbki

wyrażonego w mm. Każda kolejna wartość wydłużenia rejestrowana była z dokładnością 1·10⁻⁵ mm i częstotliwością wynoszącą 50 Hz.



Rys. 3.3. Wycinek wykresu przedstawionego na Rys. 3.2 wyrażony w funkcji $\sigma = f(t)$

Rys. 3.4 przedstawia wykres $\varepsilon = f(t)$ dla wybranego fragmentu badania dokładnie tego samego, który przedstawiają wykresy znajdujące się na Rys. 3.2 i Rys. 3.3 Na Rys. 3.4 wydłużenie przedstawiono jako względne, procentowe dla spójności z Rys. 3.1.



Rys. 3.4. Wycinek wykresu przedstawionego na Rys. 3.2 wyrażony w funkcji $\varepsilon = f(t)$

Zbiór wartości wydłużenia bezwzględnego określonego w mm dla poszczególnych punktów pomiarowych, których w tym konkretnym, wybranym badaniu zarejestrowano 3300, można poddać obliczaniom entropii metrycznej metodą K-S.

Schemat obliczenia entropii metrycznej metodą K-S przedstawiono na Rys. 3.5. Obliczenie polega na podzieleniu uzyskanego zbioru 3300 wartości wydłużenia bezwzględnego na przedziały zawierające 100 kolejnych liczb odpowiadających 100 kolejno zarejestrowanym po sobie wartościom wydłużenia bezwzględnego próbki. Pierwszy przyjęty do obliczeń przedział rozpoczyna się od pierwszej zarejestrowanej wartości wydłużenia (pierwszy punkt pomiarowy) a kończy się setną zarejestrowaną wartością wydłużenia (setny punkt pomiarowy). Kolejny przedział 100 liczb zaczyna się od drugiej zarejestrowanej wartości wydłużenia (drugi punkt pomiarowy) i kończy się sto pierwszą zarejestrowaną wartością wydłużenia (sto pierwszy punkt pomiarowy). Każdy kolejny, przyjęty do obliczeń entropii metrycznej K-S przedział zaczyna się od kolejnego przesuniętego o 1 punktu pomiarowego i obejmuje 100 kolejnych wartości wydłużenia próbki zarejestrowanej w badaniu.



Rys. 3.5. Schemat obliczenie entropii metrycznej

Każdy 100 liczbowy przedział podzielony został na 4 podprzedziały, a następnie dla każdego przedziału policzono wartości entropi metrycznej według zasady określonej przez Kołmogorowa – Sinaia:

$$S = -\sum_{i=1}^{N} p_i \ln p_i \tag{15}$$

gdzie pi oznacza prawdopodobieństwo i – tego mikrostanu.

W celu wyjaśnienia sposobu obliczeń entropii metrycznej K-S w Tabeli 3.1 i na Rys. 3.6 przedstawiono jeden wybrany, kompletny 100 liczbowy przedział pochodzący z zbioru wartości wydłużenia bezwzględnego zarejestrowanych w analizowanym badaniu.



Rys. 3.6. Wybrany przedział 100 kolejnych punktów pomiarowych od pkt 1545 do pkt 1644 z naniesionymi punktami (zielone) odpowiadającymi zarejestrowanemu wydłużeniu bezwzględnemu Δl próbki [mm] oraz zaznaczoną wartością 1,187649626 entropii metrycznej K-S [-] obliczoną dla tego przedziału

Przyjęty przedział liczb to kolejne, następujące po sobie wartości pomiaru drogi ramienia ekstensometru Epsilon Model 3542 zamocowanego na rozciąganej próbce [43]. Wartości drogi uzyskane w punktach pomiarowych od nr 1545 do nr 1644. Wybrano ten konkretny przedział ponieważ policzona dla niego wartość entropii metrycznej K-S była lokalnym minimum o wartości wynoszącej 1,187649626 (Rys. 3.6 i Rys. 3.7) i minimum to uznane zostało za granicę plastyczności R_{eK-S} dla wybranej próbki. Najniższa zarejestrowana wartość wydłużenia bezwzględnego w tym przedziałe wynosiła 4,896541 · 10⁻³ mm, a najwyższa wartość 5,712322 10⁻³ mm. Przedział ten podzielono na cztery równe co do wartości (po 2,03945 10⁻⁴ mm), zamknięte jednostronnie, podprzedziały (podprzedziały od i=1 do N=4) oznaczone w Tab. 2 jako: I, II, III, IV. Następnie obliczono prawdopodobieństwo p_i, że element przyjętego przedziału należy do odpowiedniego podprzedziału Tab. 3.1.

Obliczone dla każdego z podprzedziałów prawdopodobieństwo p_i posłużyło ostatecznie do obliczenia entropii metrycznej S dla wybranego 100 liczbowego przedziału wg wzoru (15):

$$S = -\sum_{i=1}^{N=4} p_i \ln p_i = -(-0.3364855 - 0.3331081 - 0.2752558 - 0.2428002) = 1.187649626.$$

	ļ	orzyjęte 4 podprze	działy (od i=1 do N=	-4)
	I	II	III	IV
	min podprzedziału	min podprzedziału	min podprzedziału	min podprzedziału
	0,004896541≤	0,005100486<	0,005304432<	0,005508377<
przyjęty 100 liczbowy przedział	0,004896541; 0,00490039; 0,004903472; 0,004906807; 0,004910205; 0,004913593; 0,004912075; 0,004920547; 0,004924176; 0,004925474; 0,004931593; 0,004935448; 0,004931593; 0,004935448; 0,004935435; 0,004942894; 0,004953103; 0,004965410; 0,00495537; 0,004965443; 0,00495737; 0,004965435; 0,004967537; 0,004963548; 0,004967537; 0,004963548; 0,004967537; 0,004980161; 0,004991305; 0,00498165; 0,004991305; 0,004980164; 0,005001974; 0,00500248; 0,005001974; 0,00500248; 0,005016482; 0,005025866; 0,0050339706; 0,005032848; 0,0050339706; 0,005043774; 0,00504018; 0,005068362; 0,00505902; 0,005059934; 0,005072858; 0,005077746; 0,005010207;	0,005110292; 0,005121331; 0,005132399; 0,005143056; 0,005153437; 0,005153437; 0,005163431; 0,005190773; 0,005199151; 0,005207338; 0,005215578; 0,005223832; 0,00523832; 0,005240359; 0,005240359; 0,005248661; 0,005257378; 0,00526047; 0,005254838; 0,005254338; 0,005254338; 0,005254338; 0,005294294; 0,005304227;	0,005314512; 0,005325098; 0,005335913; 0,005347080; 0,005371809; 0,005385666; 0,005400743; 0,005416985; 0,00541978; 0,005451978; 0,005451978; 0,0054506605;	0,005524706; 0,005560955; 0,005560955; 0,005579141; 0,005616087; 0,00563496; 0,005654033; 0,005673221; 0,005673221; 0,005712322;
	max podprzedziału	max podprzedziału	max podprzedziału	max podprzedziału
	<0,005100480	<0,005504452	<0,005508577	≥0,003712322
p _i	0,53	0,22	0,14	0,11
In <i>p</i> i	-0,6348783	-1,5141277	-1,9661129	-2,2072749
p _i ln p _i	-0,3364855	-0,3331081	-0,2752558	-0,2428002
S		1,1876	49626	

Tab. 3.1. Szczegółowy sposób obliczenia entropii metrycznej K-S wg wzoru (15) dla wybranego 100liczbowego przedziału przedstawionego na Rys. 3.6.

Wartość obliczonej entropi S postanowiono przypisać do środkowego punktu w obliczanym przedziale, tj.: dla punktu pomiarowego nr 1594 patrz Rys. 3.6.

W celu obliczenia entropi metrycznej S dla wszystkich zarejestrowanych wartości wydłużenia wybranej próbki wykonuje się obliczenia w ww. sposób dla wszystkich 100 liczbowych przedziałów tego zbioru [43]. Ilość zarejestrowanych punktów pomiarowych w statycznej próbie rozciągania wybranej próbki wynosił 3300. Obliczono zatem entropię metryczną dla: 3300-100 = 3200 przedziałów. Uzyskane wartości entropii dla 3200 przedziałów utworzyły punktowy wykres entropii metrycznej przedstawiony na Rys. 3.7. Wykres ten zestawiono na Rys. 3.7 z wykresem wydłużenia $\varepsilon = f(t)$ tym razem przedstawionego jako wydłużenie względne %. Lokalne minimum entropii metrycznej K-S wynoszące

1,187649626 uznane zostało jako granica plastyczności R_{eK-S} i przypisane do 1594 punktu pomiarowego.



Rys. 3.7. Zaznaczone minimum entropi metrycznej K-S o wartości 1,1876449626 [-] przyjęte jako granica plastyczności próbki i odpowiadająca jej wartość wydłużenia względnego, procentowego

Punktowi pomiarowemu 1594 odpowiadało zarejestrowane za pomocą ekstensometru wydłużenie bezwzględne $\Delta I = 5,077746 \cdot 10^{-3}$ mm oraz wartość naprężenia równa 340,04 MPa (tj.: zarejestrowana przez maszynę wytrzymałościową w punkcie pomiarowym siła odniesiona do pierwotnego pola przekroju próbki). Na Rys. 3.8 umieszczono wykres rozciągania badanej próbki wraz z wykresem wydłużenia względnego, procentowego i zaznaczono na obu tych wykresach punkt pomiarowy nr 1594, w którym występuje granica plastyczności obliczoną za pomocą entropi metrycznej K-S. Dla porównania na Rys. 3.9 przedstawiono wynik graficznego sposobu wyznaczenia umownej, ekstensometrycznej granicy plastyczności R_{p02} uzyskany dla tej samej próbki za pomocą oprogramowania maszyny wytrzymałościowej, która wykonuje to zgodnie z założeniami normy EN ISO 6892-1. *Metale. Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej* [96].

W opisany wyżej sposób obliczono granice plastyczności R_{eK-S} dla wybranych próbek obu stopów aluminium. Uzyskane wartości przedstawiono w podrozdziale 6.3 niniejszej rozprawy w porównaniu z wartościami umownych granic plastyczności $R_{p0,2}$ uzyskanymi za pomocą metody graficznej zaimplementowanej w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej, na której wykonano badania statycznej próby rozciągania.



Rys. 3.8. Na wykresie σ = f(t) zaznaczono wartość 340,04 MPa odpowiadającą 1594 punktowi pomiarowemu, dla którego występuje granicy plastyczności obliczonej za pomocą entropi metrycznej K-S (lokalne minimum entropi i metrycznej K-S, Rys. 3.7)



Rys. 3.9. Graficzny sposób wyznaczenia umownej, ekstensometrycznej granicy plastyczności R_{p02} wybranej próbki uzyskane za pomocą oprogramowania systemowego maszyny wytrzymałościowej (sposób określony w normie EN ISO 6892-1)

CZĘŚĆ BADAWCZA

4. Założenia do badań

Po przeanalizowaniu informacji pochodzących z literatury źródłowej, które zebrano w części teoretycznej niniejszej rozprawy uznać należy, że zagadnienie plazmowego utleniania elektrolitycznego jest stosunkowo złożone. Wpływa na to przede wszystkim występowanie w procesie MAO poczwórnego układu fazowego (metal – tlenek – gaz - elektrolit) ze współistniejącymi jednocześnie granicami faz. W porównaniu do układu dwufazowego metal – elektrolit, z którym mamy do czynienia w przypadku anodowania tradycyjnego w elektrolitach kwasowych, metoda MAO przedstawia się jako proces skomplikowany. Ponadto nakładając na występujący w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego poczwórny układ fazowy niezliczoną kombinację par elektrolit (skład) – metal rodzimy (dodatki stopowe) uzyskujemy liczne kombinacje parametrów, którymi należy sterować w procesie technologicznym.

Zalety powłok tlenkowych uzyskanych w procesie MAO, tzn.: ich wysoka twardość, stosunkowo duża grubość oraz szczelność (niewielka ilość porów i pęknięć występujących w części roboczej powłoki) przekonują jednak wielu do podjęcia wysiłku w celu ich użytkowego wykorzystania na powierzchni stopów aluminium.

Jak wynika z przeglądu, dostępnej literatury dotyczącej plazmowego utleniania elektrolitycznego metali lekkich, zagadnienie to jest w dalszym ciągu przedmiotem intensywnych badań. Obecnie główny wysiłek naukowców skierowany jest na pogłębienie wiedzy na temat zjawisk fizyko-chemicznych zachodzących podczas realizacji procesu MAO [4, 31, 60] na różnych materiałach rodzimych [4, 14, 70, 76] i w obecności dodatków wprowadzonych do elektrolitu [14, 30, 38]. Wpisując się w aktualny, światowy trend prowadzonych badań nad właściwościami powłok tlenkowych uzyskiwanych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na różnych materiałach substratu, postanowiono w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, sprawdzić czy istnieje efektywny użytkowo sposób pokrywania powłokami tlenkowymi MAO dwóch wybranych stopów aluminium stosowanych w przemyśle okrętowym, tj.: AW-5083 i AW-7020. Następnie po uzyskaniu powłok Al₂O₃ na wybranych materiałach postanowiono spróbować odpowiedzieć na pytania: jak te powłoki konwersyjne wpływają na zmianę właściwości tribologicznych obu wybranych stopów aluminium. Dodatkowo w ramach pracy, wykorzystując posiadane

46

zaplecze instrumentalne, przeprowadzono badania struktury i właściwości mechanicznych samych powłok tlenkowych uzyskanych na wybranych do badań materiałach.

4.1. Tezy naukowe pracy

Wnioski wynikające z przeglądu literatury zebrane w części teoretycznej niniejszej rozprawy doktorskiej pozwoliły na postawienie tezy głównej pracy zgodnie, z którą stopy aluminium AW-5083 i AW-7020 można pokrywać użytecznymi z punktu widzenia eksploatacyjnego powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego. W celu potwierdzenia użyteczności tak uzyskanych, konwersyjnych powłok tlenkowych sformułowano trzy szczegółowe tezy naukowe pracy:

- 1. Zastosowanie metody MAO wpływa na zmianę mikrostruktury powłok konwersyjnych uzyskanych na stopach aluminium w tym na zmniejszenie ich porowatości.
- 2. Usunięcie wierzchniej, porowatej warstwy technologicznej powłoki zapewnia możliwie najlepsze właściwości eksploatacyjne powłok tlenkowych MAO.
- Ze względu na mniejszą porowatość powłok tlenkowych uzyskanych metodą MAO w stosunku do powłok uzyskiwanych w procesie anodowania tradycyjnego, uzyskuje się zwiększoną odporność stopów aluminium na korozję wżerową.

4.2. Hipotezy badawcze pracy

Sformułowane powyżej tezy naukowe pracy oraz wnioski wynikające z analizy literatury pozwoliły postawić następujące hipotezy badawcze:

- Pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO nie wpływa niekorzystnie na właściwości eksploatacyjne tych materiałów w szczególności w środowisku zawierającym jony chloru.
- Pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami tlenkowymi metodą MAO w sposób istotny poprawia właściwości tribologiczne tych materiałów.

4.3. Cele pracy

Sformułowane tezy naukowe pracy oraz postawione hipotezy badawcze pozwoliły wytypować ważne czynniki, które mogły dać wstępną ocenę przydatności eksploatacyjnej uzyskanych kompozytów jakim stają się stopy aluminium pokryte konwersyjnymi, ceramicznymi powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO. Do czynników tych zaliczono:

- zmianę właściwości mechanicznych stopów aluminium pokrytych powłoką Al₂O₃ uzyskaną metodą MAO;
- odporność na korozję w środowisku morskim wybranych stopów pokrytych powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO,
- zmianę właściwości tribologicznych powierzchni stopów uzyskane po ich pokryciu Al₂O₃ w procesie MAO.

Czynniki te pozwoliły następnie określić cele poznawcze oraz cel użytkowy pracy.

Celami poznawczymi pracy są:

- Określenie czy pokrycie stopów AW-7020 i AW-5083 konwersyjnymi powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO zmienia właściwości mechaniczne tych metali.
- Określenie wpływu powłok Al₂O₃ uzyskanych metodą MAO na stopach AW-5083 i AW-7020 na odporność wytrzymałościowo-korozyjną tych materiałów.
- 3. Określenie wpływu pokrycia powierzchnie ww. stopów aluminium powłokami tlenkowymi MAO na zużycie tribologiczne tych stopów.

Celem użytkowym pracy jest opracowanie podstaw procesu technologicznego pokrywania stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami uzyskanymi metodą MAO.

5. Metodyka badań i przygotowanie próbek

Cele poznawcze pracy zdeterminowały rodzaje przeprowadzonych badań oraz sposób przygotowania próbek z wybranych stopów aluminium.

5.1. Rodzaje badań

Do realizacji celów niniejszej pracy zaplanowano i przeprowadzono następujące badania własne:

- Badanie właściwości mechanicznych próbek wykonanych ze stopów AW-5083 i AW-7020 po ich pokryciu powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO.
- Badanie właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopów AW-5083 i AW-7020 pokrytych powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO.
- Badanie tribologiczne próbek wykonanych ze stopów AW-5083 i AW-7020 po ich pokryciu powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO.

5.1.1. Metodyka badania właściwości mechanicznych

W czasie statycznej próby rozciągania próbek wykonanych z obu wybranych do badań stopów aluminium, pokrytych i nie pokrytych warstwą tlenkową, zarejestrowano i porównano wartości modułów Younga E. Ponadto, z arkusza blachy ze stopu AW-5083, z której wykonano próbki do statycznej próby rozciągania oraz do badań tribologicznych, wykonano 2 belki o przekroju prostokątnym. Jedną z belek pokryto w jej środkowej części powłoką Al₂O₃ metodą MAO zachowując parametry procesu identyczne, jak dla próbek do statycznej próby rozciągania i próbek do badań tribologicznych. Następnie obie belki poddano badaniom, których celem było wyznaczenie liczby Poissona v przy wykorzystaniu tensometrii elektrooporowej w zginaniu czteropunktowym. Wyżej wymienione stałe materiałowe E i v zestawiono następnie ze sobą i porównano.

Dodatkowo w czasie wykonywania statycznej próby rozciągania każdej z badanych próbek obu stopów ze stanu dostawy oraz pokrytych tlenkiem, których nie poddawano działaniu środowiska korozyjnego, zarejestrowano wydłużenie ekstensometryczne w funkcji czasu badania. Dane te następnie użyto do wyznaczenia granic plastyczności tych próbek za pomocą entropii metrycznej K-S w sposób opisany w podrozdziale 3.1. Otrzymane wartości R_{eK-S} poszczególnych próbek porównano z wartościami R_{p0,2} otrzymanymi z maszyny wytrzymałościowej.

5.1.2. Metodyka badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych

Badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych zaplanowano i zrealizowano z wykorzystaniem statycznej próby rozciągania metali w temperaturze pokojowej wg zaleceń normy PN-EN ISO 6892-1 [96] jako badania porównawcze. Połowę próbek z obu wybranych stopów aluminium pokryto powłoką Al₂O₃ w procesie MAO. Następnie wszystkie próbki podzielono na cztery grupy. W każdej grupie znalazły się próbki wykonane z obu stopów pokryte i niepokryte tlenkiem. Jedną z grup odłożono do badań bez wpływu środowiska korozyjnego (materiał porównawczy). Pozostałe trzy grupy próbek poddano działaniu przyśpieszonej korozji w sztucznej atmosferze wg zaleceń normy PN-EN ISO 16701: odpowiednio drugą grupę próbek przez okres 30 dób, trzecią grupę próbek przez okres 60 dób i czwartą grupę próbek przez okres 120 dób.

Po wykonaniu każdego zaplanowanego cyklu czasowego oddziaływania korozyjnego na próbki przeprowadzono statyczną próbę ich rozciągania zachowując identyczne parametry badania dla każdej grupy.

Badania miały wykazać ewentualny wpływ pokrycia powłoką tlenkową obu wybranych stopów aluminium na podatność na korozję w środowisku morskim w zależności od czasu ekspozycji na środowisko korozyjne oraz odpowiedź jak pokrycie powłoką tlenkową uzyskana w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego zmienia właściwości wytrzymałościowo-korozyjne obu wybranych stopów aluminium w stosunku do właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopów nie pokrytych.

5.1.3. Metodyka badania tribologicznego

Badania tribologiczne zaplanowano i zrealizowano w ten sposób, że ze stopów AW-5083 i AW-7020 wykonano po dwie próbki. Po jednej z próbek każdego materiału pozostawiono w stanie dostawy (bez pokrywania tlenkiem). Pozostałe próbki pokryto powłoką Al₂O₃ metodą MAO przy zachowaniu parametrów procesu identycznych jak dla próbek przygotowanych do statycznej próby rozciągania.

Próbki pokryte i niepokryte szlifowano i polerowano w taki sposób, aby z próbek pokrytych tlenkiem usunąć warstwę technologiczną uzyskanej powłoki, a próbki niepokryte doprowadzić do chropowatości parametrami zbliżonej do chropowatości polerowanych próbek pokrytych powłoką.

Następnie wszystkie próbki poddano badaniom tribologicznym na tribometrze uniwersalnym w tarciu w ruchu posuwisto-zwrotnym z wykorzystaniem przeciwpróbek

50

wykonanych ze stali wysokochromowej 440C i Al₂O_{3.} Badania na tribometrze przeprowadzono w tarciu suchym i z wykorzystaniem przemysłowego oleju syntetycznego IA-40 i IA-20.

Badania miały wykazać jakie wartości przyjmą współczynniki tarcia, ile zarejestruje się ubytku masy próbek oraz jakie uzyska się głębokości ścieżek tarcia dla odpowiednich par materiałów w tarciu suchym i tarciu ze smarowaniem. Badania te miały wykazać stopień zmiany właściwości tribologicznych powierzchni obu stopów po ich pokryciu powłokami tlenkowymi względem właściwości tribologicznych powierzchni stopów w stanie dostawy.

5.2. Przygotowanie próbek do badań własnych

5.2.1. Materiały do wykonania próbek

Do wykonania próbek do badań właściwości mechanicznych, właściwości wytrzymałościowokorozyjnych i właściwości tribologicznych wybrano blachę jakościową gatunku AW-7020 F35 (skład chemiczny blachy przedstawiono w Tab. 5.1) oraz blachę frezowaną ze stopu AW-5083 (skład chemiczny blachy przedstawiono w Tab. 5.2).

gatunek materiału				skł	ad chen	niczny [[%]				nr wytopu	normy
	Zn	Mg	Cr	Zr	Ti	Fe	Si	Cu	Mn	Al		
7020 F35	4,11	1,03	0,18	0,13	0,032	0,21	0,11	0,10	0,16	reszta	1-12-9007	EN AW 7020, EN 10204:2004

Tab. 5.1. Skład chemiczny blachy jakościowej ze stopu AW-7020

Składy chemiczne obu wybranych blach określono za pomocą optycznego spektrometru emisyjnego Solaris CCD Plus. Wartość procentową poszczególnych pierwiastków stopowych wyliczono jako średnią arytmetyczną z pięciu niezależnych pomiarów wykonanych na fragmentach arkuszy blach, z których następnie wykonano wszystkie próbki do badań właściwości mechanicznych, właściwości wytrzymałościowo - korozyjnych oraz badań tribologicznych.

gatunek materiału				sk	ład che	miczny	[%]				deklaracja zgodności	Normy
5083	Mg	Mn	Fe	Si	Cu	Cr	Zn	Ti	Ga	Al	1141807/55125/	
	4,27	0,31	0,35	0,28	0,04	0,06	0,01	0,02	003	reszta	2018	EN AW-5083

Tab. 5.2. Skład chemiczny blachy frezowanej ze stopu AW-5083

5.2.2. Próbki do badania właściwości mechanicznych i właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych

Próbki do badań właściwości mechanicznych i właściwości wytrzymałościowokorozyjnych z obu wybranych arkuszy blach ze stopu AW-5083 i AW-7020 wykonano metodą obróbki skrawaniem zgodnie z zaleceniami określonymi w normie PN-EN ISO 6892-1. *Metale. Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej* [96] w taki sposób, że osie symetrii gotowych próbek były zgodne z kierunkiem walcownia blach. Rys. 5.1. i Rys. 5.2. przedstawiają kształt wykonanych próbek.



Rys. 5.1. Geometria próbek do rozciągania wg zaleceń normy PN-EN ISO 6892-1 [96]



Rys. 5.2. Próbka ze stopu AW-7020 w stanie dostawy oznaczona przed statyczną próbą rozciągania

Wykonane próbki ze stopu AW-7020 i AW-5083 podzielono następnie na dwie grupy. Pierwszą grupę pozostawiono jako próbki w stanie dostawy bez żadnej dodatkowej obróbki i bez pokrywania tlenkiem. Drugą grupę próbek przygotowano do pokrycia powłoką Al₂O₃ metodą MAO.

Do badań porównawczych właściwości mechanicznych, tj. określenia liczby Poissona w próbie czteropunktowego zginania przygotowano z ww. blachy frezowanej ze stopu AW-5083 dwie belki o wymiarach początkowych wynoszących 700 x 40 x 12 mm (długość, szerokość, wysokość). Jedną z tak przygotowanych belek pozostawiono w stanie dostawy drugą przygotowano do częściowego pokrycia powłoką Al₂O₃ w procesie MAO.

5.2.3. Próbki do badania tribologicznego

Do wytworzenia próbek, które posłużyły następnie do badań tribologicznych wybrano fragment blach obu stopów, z których wykonano wcześniej próbki do badań właściwości mechanicznych i właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych. Skład chemiczny blachy jakościowej gatunku AW-7020 F35 wykonanej wg normy EN-AW 7020 przedstawiono w Tab. 5.1, natomiast skład chemiczny blachy frezowanej ze stopu AW-5083 wykonanej wg normy EN AW-5083 przedstawiono w Tab. 5.2.

Kształt i wymiary próbek do badania tribologicznego dostosowano do rozstawu uchwytów uniwersalnego tribometru RTEC Instruments. Próbki wykonano w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 40x20x12 mm (długość, szerokość, wysokość) Rys. 5.3.



Rys. 5.3. Próbki wykonane ze stopu AW-5083 przygotowywane do badań tribologicznych. Po lewej stronie próbka bez pokrycia po prawej próbka pokryta powłoką Al₂O₃ po polerowaniu

Wysokość próbek 12 mm odpowiadała grubości arkuszy blach, z których były one pozyskane. Próbki podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowiły próbki wykonane z obu wybranych do badań stopów aluminium w stanie dostawy, które poddano szlifowaniu i polerowaniu z wykorzystaniem past diamentowych o stopniowo zmniejszającej się średnicy zawartego w nich ścierniwa. Pasta diamentowa do uzyskania finalnej chropowatości powierzchni próbek zawierała ścierniwo o średnicy od 3 do 5 µm. Na Rys. 5.4 przedstawiono wycinek powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy po szlifowaniu i polerowaniu.



Rys. 5.4. Obraz wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 bez pokrycia (stan dostawy) przeznaczonej do badań tribologicznych po szlifowaniu i polerowaniu. Widoczne, ciemne linie to rysy pozostałe po użyciu diamentowej pasty polerskiej. Mikroskop Olimpus OLS40-SU, powiększenie 50x

Powierzchnia polerowanego i niepokrytego tlenkiem stopu AW-7020 posiadała twardość wynoszącą 130 HV10. Pomiar twardości wykonano za pomocą przyrządu alphaDUR II z użyciem głowicy UCI i obciążeniem pomiarowym 98N (obciążenie masą 10 kg stąd oznaczenie HV10). Twardość stopu określono również za pomocą mikrotwardościomierza Futer-Tech model FM-800 z użyciem obciążenia 50g/10s. Uzyskana wartość mikrotwardości to 129 HV.

Na Rys. 5.5 przedstawiono wycinek powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy, po jej szlifowaniu i polerowaniu. Na powierzchni widoczne są ciemne linie, które są pozostałością po polerowaniu diamentową pastą polerską o średnicach drobin ściernych wynoszących od 3 do 5 µm. Powierzchnia próbki ze stopu AW-5083 po wypolerowaniu osiągnęła twardość wynoszącą 80 HV10. Pomiar twardości powierzchni alphaDUR wykonano za pomocą przyrządu Π Z użyciem głowicy UCI i obciążeniem pomiarowym 98N. Twardość stopu określono również za pomocą mikrotwardościomierza Futer-Tech model FM-800 z użyciem obciążenia 50g/10s. Uzyskana wartość mikrotwardości to 79,9 HV.



Rys. 5.5. Obraz wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez pokrycia (stan dostawy) przeznaczonej do badań tribologicznych po szlifowaniu i polerowaniu. Mikroskop Olimpus OLS40-SU, powiększenie 50x

Po szlifowaniu i polerowaniu próbek przeznaczonych do badań tribologicznych w stanie dostawy wykonano pomiar chropowatości ich powierzchni. Do pomiaru wykorzystano mikroskop konfokalny Olympus typu OLS40-SU z oprogramowaniem LEXT OLS4100 w wersji 3.1.7.14 przy powiększeniu 50x.

Rys. 5.6 przedstawia wyniki pomiaru chropowatości polerowanej powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy. Uzyskane wartości chropowatości powierzchni próbki wynosiły odpowiednio: $Ra = 0.05 \mu m$, $Rz = 0.56 \mu m$.

~~~~	~~~~~		-	m			~~~	m	~~~		~
								1			_
15.4 35.9	553 73.7	92.1	110.6	128.0	247.4	145.8	194.2	392.7	221.5	239.5	
Setting informatio	n			Analys	is param	eter					1
Analysis date	1/17/2020 10:5	59:37 AM		Rp		0.200 te	n Rv		0.35	Imut Pi	
Evaluation length	258	μm	- 1	Ra		0.559 14	n] Rc		0.21	(um) ().	
Cutoff	λc 80.000	μm	- 1	Rt		0.689 1	n] Ra		0.05	13 Dumb	
	λs	μm	- 1	Rq		0.081 be	n Rak		-1.43	15	
	λf 125.000	μm		Rhu		8.227	Ram		14.25	19 Jum	
Filter	Gaussian Filter			RAg		3.584 11	Rõe		0.08	IS Duml	
Analysis parameter Obiective lens	R parameter x50			Raur	10	0.000 1%	Rajas		0.37	3 (um)	

**Rys. 5.6.** Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej po szlifowaniu i polerowaniu

Na Rys. 5.7. przedstawiono wyniki pomiaru chropowatości polerowanej powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy. Uzyskane wartości chropowatości powierzchni wynosiły odpowiednio:  $Ra = 0,13 \mu m$ ,  $Rz = 0,84 \mu m$ .

				1	0					
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	v	~~~	~~	m	mm	~	~		~~~	~
			110.0	1000	100 A	101.2			tere.	
197		444 L	Contraction of the local distribution of the	Have	24.5 2004	409.2	(1111)			
Setting informatio	n		1	Analy	sis parameter					ľ
Analysis date	1/17/2020 10:4	8:24 AM		Rp	0.346 [um]	Rv		0.49	3 Dami	L
Evaluation length	258	μm	- 1	Rz	0.840 lum	Rc		0.41	[mu] 0.	L
Cutoff	λc 80.000	μm	- 1	Rt	1.167 (um)	Ra		0.12	15 [um]	L
	λs -	μm	- 1	Rq	0.163 lum]	Rsk		-0.73	2	L
	λf 125.000	μm	- H	Rku	3.612	Ram		11.90	5 tum)	L
ilter	Gaussian Filter			RAq	7.895 11	Råc		0.21	3 tunt	L
Analysis parameter	R parameter			Pour	100.000 mil	Brite		0.60	first O	L

Rys. 5.7. Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej po szlifowaniu i polerowaniu

5.2.4. Pokrycie próbek powłokami Al2O3 w procesie MAO

Część próbek wykonanych ze stopu AW-5083 i AW-7020 przeznaczonych do badań właściwości mechanicznych i badań właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wykonanych wg sposobu opisanego w podrozdziale 5.2.2 przeznaczono do nałożenia powłok ceramicznych Al₂O₃ w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego. W każdej z tych próbek przeznaczonych do pokrycia wykonano szczelinę na jednym z końców, aby zapewnić

właściwy styk z aluminiowym, izolowanym przewodem elektrycznym doprowadzających prąd w czasie procesu elektrolizy. Próbki zostały następnie odtłuszczone w 70% wodnym roztworze etanolu (C₂H₅OH). Tak przygotowane próbki poddano procesowi nakładania powłok metodą MAO w elektrolicie bazowym stanowiącym wodny roztwór 2 g KOH i 4 g Na₂SiO₃ na 1 litr wody destylowanej. Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego przebiegał przy prądzie zmiennym o częstotliwości 50 Hz. Próbki w czasie realizacji procesu poddano zarówno polaryzacji anodowej, jak i katodowej z przewagą procesów anodowych. Parametry procesu dobrano na podstawie całkowitego pola powierzchni próbek zanurzonych w elektrolicie.

• Próbki do statycznej próby rozciągania wykonane ze stopu AW-7020

Procesowi nakładania powłok Al₂O₃ metodą MAO na próbki wykonane ze stopu AW-7020 poddawano jednocześnie dwie próbki. Łączne pole powierzchni czynnej dwóch zanurzonych w elektrolicie próbek ze stopu AW-7020 wynosiło 1,33 dm². Parametry procesu w początkowej fazie nakładania powłoki wynosiły: U = 260 V, I = 43 A (32,3 A/dm²). Po 5 minutach trwania procesu, tj. po zakończeniu fazy początkowej, parametry procesu ustabilizowano na wartościach U = 270 V, I = 40 A (30,1 A/dm²). Czas nakładania powłoki wynosił 90 minut dla każdego wsadu próbek. Rys. 5.8 przedstawia jedną z próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bezpośrednio po wyjęciu z elektrolizera przed rozłączeniem jej z przewodem elektrycznym.



Rys. 5.8. Próbka wykonane ze stopu AW-7020 pokryta powłoką Al₂O₃ bezpośrednio po wyjęciu z elektrolizera

Rys. 5.9 przedstawia grupę próbek wykonanych ze stopu AW-7020 po odtłuszczeniu przed pokryciem powłokami Al₂O₃. Rys. 5.10 przedstawia próbki wykonane ze stopu AW-7020 po ich pokryciu powłokami Al₂O₃ w procesie MAO. Rys. 5.11 przedstawia grupę próbek wykonanych ze stopu AW-5083 po nałożeniu powłok tlenkowych w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego. Na końcach części próbek widocznych po prawej

stronie Rys. 5.9, Rys. 5.10 i Rys. 5.11 widoczne są szczeliny, w których zakute były przewody doprowadzające prąd w czasie procesu elektrolizy.



Rys. 5.9. Próbki wykonane ze stopu AW-7020 przed pokryciem powłokami Al₂O₃



Rys. 5.10. Próbki wykonane ze stopu AW-7020 po pokryciu powłokami Al₂O₃ w procesie MAO

• Próbki do statycznej próby rozciągania wykonane ze stopu AW-5083

W przypadku próbek wykonanych ze stopu AW-5083 zdecydowano się nie pokrywać ich części uchwytowych (zostały one odizolowane od elektrolitu w czasie realizacji procesu). Dzięki zmniejszeniu pola powierzchni przeznaczonej do pokrycia Al₂O₃ nakładanie powłok na próbki wykonane ze stopu AW-5083 możliwe było dla czterech próbek jednocześnie. Łączne pole powierzchni czynnej czterech zanurzonych w elektrolicie próbek wykonanych ze stopu AW-5083 wynosiło 1,3 dm². Parametry procesu w początkowej fazie nakładania powłoki: U = 290 V,I = 40 A (30,8 A/dm²). Po zakończeniu fazy początkowej, która trwała 5 minut, parametry procesu ustabilizowano na wartościach U = 280 V, I = 35 A (26,9 A/dm²).

Czas nakładania powłoki wynosił 90 minut dla każdego wsadu próbek. Rys. 5.11 przedstawia próbki wykonane ze stopu AW-5083 po nałożeniu powłok Al₂O₃ w procesie MAO.



Rys. 5.11. Próbki wykonane ze stopu AW-5083 po pokryciu powłokami Al₂O₃ w procesie MAO

• Próbka ze stopu AW-5083 przeznaczona do wyznaczenia liczby Poissona

Próbka wykonana w kształcie belki o wymiarach 700x40x12 mm pokryta została powłoką Al₂O₃ na czterech ścianach, w środkowej części, na długości 120 mm (Rys. 5.12). Pole powierzchni czynnej próbki zanurzonej w elektrolicie wynosiło 1,25 dm². Parametry procesu w początkowej fazie nakładania powłoki: U = 290 V, I = 39 A (31,2 A/dm²). Po 5 minutach trwania procesu, tj. po zakończeniu fazy początkowej, ustabilizowano na wartościach U = 280V, I = 35 A (28 A/dm²). Czas nakładania powłoki na próbkę wynosił 90 minut.



Rys. 5.12. Belkę wykonana ze stopy AW-5083 pokryta częściowo powłoką tlenkową po szlifowaniu i polerowaniu

Te z próbek do badań tribologicznych, które zostały wykonane wg sposobu opisanego w podrozdziale 5.2.3 i zostały przeznaczone do pokrycia powłokami Al₂O₃, po ich odtłuszczeniu poddano procesowi MAO w elektrolicie bazowym stanowiącym wodny roztwór 2 g KOH i 4 g Na₂SiO₃ na 1 litr wody destylowanej.

Procesy plazmowego utleniania elektrolitycznego próbek wykonanych ze stopów AW-7020 i AW-5083 przeznaczonych do badań tribologicznych przebiegały analogicznie do procesów pokrywania próbek do badań właściwości mechanicznych i badań właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych. Proces MAO przebiegał przy prądzie zmiennym o częstotliwości 50 Hz. Próbki w czasie realizacji procesu poddano zarówno polaryzacji anodowej, jak i katodowej z przewagą procesów anodowych. Parametry procesu dobrano na podstawie całkowitego pola powierzchni próbek zanurzonych w elektrolicie.

• Próbka wykonana ze stopu AW-7020

Łączne pole powierzchni zanurzonej w elektrolicie próbki wynosiło 0,304 dm² Parametry procesu w początkowej fazie nakładania powłoki: U = 270 V, I = 12 (39,5 A/dm²). Po 5 minutach trwania procesu, tj. po zakończeniu fazy początkowej, parametry procesu ustabilizowano na wartościach U = 270 V, I = 10 A (32,9 A/dm²). Czas nakładania powłoki wynosił 90 minut.

• Próbka wykonana ze stopu AW-5083

Łączne pole powierzchni zanurzonej w elektrolicie próbki wynosiło 0,304 dm² Parametry procesu w początkowej fazie nakładania powłoki: U = 270 V, I = 12 (39,5 A/dm²). Po 5 minutach trwania procesu, tj. po zakończeniu fazy początkowej, parametry procesu ustabilizowano na wartościach U = 270 V, I = 10 A (32,9 A/dm²). Czas nakładania powłoki na każdą z próbek wynosił 90 minut.

5.2.5. Badanie powłok Al₂O₃ uzyskanych na próbkach

Po zakończeniu nakładania Al_2O_3 na próbki przeprowadzono badania wybranych właściwości powstałych powłok. W pierwszej kolejności dokonano pomiaru ich grubości na obu użytych stopach aluminium. Następnie określono procentowy udział zawartości poszczególnych odmian polimorficznych tlenku aluminium, tj.: α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃ na powierzchni powstałych powłok. Dla określenia struktury pokrycia wykonano badania mikroskopowe. Na koniec wykonano pomiary mikrotwardości powstałych powłok oraz chropowatość powierzchni próbek do badań tribologicznych.

• Pomiar grubości uzyskanych powłok

Po zakończeniu nakładania powłok Al₂O₃ na próbkach do badań właściwości mechanicznych i badań właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wybrano losowo po

jednej, pokrytej tlenkiem próbce z obu rodzajów użytych stopów. Wybrane próbki przecięto prostopadle do osi w ich części równoległej. Następnie wykonano zgłady poprzeczne przeciętych próbek. Na wykonanych zgładach zmierzono grubość uzyskanej powłoki za pomocą mikroskopu optycznego MIM-8 przy powiększeniu 350x. W przypadku stopu AW-7020 zmierzona grubość uzyskanej powłoki Al₂O₃ wynosiła do 90 µm (Rys. 5.13). Na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 zmierzona grubość uzyskanej powłoki wynosiła do 85 µm (Rys. 5.14).



Rys. 5.13. Grubości powłoki Al₂O₃ uzyskanej w procesie MAO na próbce wykonanej ze stopu AW-7020



Rys. 5.14. Grubości powłoki Al₂O₃ uzyskanej w procesie MAO na próbce wykonanej ze stopu AW-5083

• Określenie składu powierzchni uzyskanych powłok

W celu określenia procentowego udziału głównych odmian polimorficznych tlenku aluminium na powierzchni uzyskanych powłok, tj.: udziału α-Al₂O₃ i γ-Al₂O₃ wykonano badania dyfraktometrem rentgenowskim typu DRON-3M, który posiada lampę z anodą miedziową jako źródło promieniowania CuKα wytwarzanego przy napięciu 27 kV i prądzie 12 mA. Skanowanie przeprowadzono dla kątów dyfrakcji 2θ pomiędzy 24° a 65° ze skokiem 0,1° i czasem ekspozycji 15 s w każdym punkcie.

Rys. 5.15 przedstawia obraz częściowej analizy powierzchni powłoki Al₂O₃ uzyskanej na próbce wykonanej ze stopu AW-7020 w zakresie kątów dyfrakcji 2 θ od 42° a 47,5°. Oznaczona na Rys. 5.15 wartość d wynosząca 2,0849 [Å] odpowiada zawartości stanu polimorficznego α -Al₂O₃, natomiast wartość d wynosząca 1,9811 [Å] odpowiada zawartości stanu polimorficznego χ -Al₂O₃ w powłoce tlenkowej uzyskanej na próbce ze stopu AW-7020.



Rys. 5.15. Obraz częściowej analizy dyfrakcyjnej powłoki uzyskanej na stopie AW-7020 w zakresie kątów dyfrakcji 2θ od 42° a 47,5° uzyskany z oprogramowania urządzenia DRON-3M

Rys. 5.16 przedstawia obraz szerszej analizy powierzchni powłoki Al₂O₃ uzyskanej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w zakresie kątów dyfrakcji 20 od 24° do 60°. Wartości d wyrażona w [Å] zarejestrowane przez urządzenie w czasie badania porównuje się z tablicami wzorcowymi sporządzanymi dla próbek struktur krystalograficznych. Pole powierzchni zawarte na wykresie pomiędzy czerwoną linią tła (Rys. 5.15 i Rys. 5.16), a opisanym odpowiednią liczbą - szczytem odpowiada zawartości danej struktury krystalograficznej przypisanej dla tej liczby.



Rys. 5.16. Obraz analizy dyfrakcyjnej powłoki uzyskanej na stopie AW-5083 w zakresie kątów dyfrakcji 2θ od 24° a 60° uzyskany z oprogramowania urządzenia DRON-3M

Na podstawie danych uzyskanych za pomocą urządzenia DRON-3M przeprowadzono analizę dyfrakcyjną składu powierzchni powłok tlenkowych powstałych w procesach MAO opisanych w podrozdziale 5.2.4 na próbkach wykonanych ze stopu AW-7020 i AW-5083.

W wyniku porównania uzyskanych przy pomiarach dyfraktometrem rentgenowskim typu DRON-3M wartości odległości między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi d przy wykorzystaniu dostępnych tablic (pochodzących z bazy International Centre for Diffraction Data) określono procentowy udział głównych odmian polimorficznych Al₂O₃ na powierzchni otrzymanych powłok. Uzyskano następujące wartości:

- dla powierzchni powłoki Al₂O₃ powstałej na próbce ze stopu AW-7020:
 - $-\alpha$ -Al₂O₃ ~ 9,16%,
 - $-\gamma$ -Al₂O₃ ~ 90,84%,
- dla powierzchni powłoki Al₂O₃ powstałej na próbce ze stopu AW-5083:
 - $-\alpha$ -Al₂O₃ ~ 5,68%,
 - γ -Al₂O₃ ~ 94,32%.

Badanie mikroskopowe struktury uzyskanych powłok

W celu określenia jakości struktury powstałych powłok tlenkowych, przygotowane wcześniej zgłady poprzeczne próbek ze stopu AW-7020 i AW-5083 poddano badaniu za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss EVO MA15. Na Rys. 5.17 widoczne są trzy fragmenty próbek z wykonanymi zgładami poprzecznymi umieszczone w komorze próżniowej mikroskopu skaningowego przed wykonaniem badania.



Rys. 5.17. Fotografia przedstawia trzy fragmenty próbek z wykonanymi zgładami poprzecznymi, które umieszczono wewnątrz komory próżniowej elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss EVO MA15

Rys. 5.18 przedstawia obraz zgładu poprzecznego próbki ze stopu AW-5083 wykonany na elektronowym mikroskopie skaningowym przy powiększeniu 61x. Na fotografii dokładnie widoczny jest kołowy zarys przekroju porzecznego próbki oraz nałożona na nią ciągła powłoka Al₂O₃.



Rys. 5.18. Obraz wycinka zgładu poprzecznego próbki ze stopu AW-5083

Rys. 5.19 przedstawia obraz części zgładu poprzecznego próbki ze stopu AW-5083 wykonany na elektronowym mikroskopie skaningowym przy powiększeniu 559x. Na fotografii umieszczono pomiar grubości powłoki w losowo wybranym miejscu wykonany za pomocą oprogramowania mikroskopu Zeiss EVO MA15.



Rys. 5.19. Obraz wycinka zgładu poprzecznego pokrytej powłoką tlenkową próbki ze stopu AW-5083

Na zdjęciu, na zewnętrznej technologicznej warstwie powłoki widoczne są liczne nierówności będące naturalnym wynikiem gwałtownego stygnięcia powstających w procesie MAO tlenków w kontakcie z chłodnym elektrolitem. Specyficzną, nierówną powierzchnię zewnętrzną (warstwę technologiczną) powłoki tlenkowej uzyskanej na próbkach ze stopu AW-5083 ilustruje Rys. 5.20. Jest to obraz prostopadły powierzchni powłoki uzyskany za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego uzyskany przy powiększeniu 780x.



Rys. 5.20. Obraz prostopadły powierzchni powłoki Al₂O₃ na próbce ze stopu AW-5083

Na Rys. 5.21 widoczna jest warstwa przejściowa występująca pomiędzy stopem AW-5083, a powstałą na nim powłoką Al₂O₃. Warstwa przejściowa powstaje każdorazowo w czasie realizacji procesu MAO bez względu na rodzaj użytego substratu.



Rys. 5.21. Warstwa przejściowa powstała w procesie pokrywania próbek ze stopu AW-5083

Dla porównania na Rys. 5.22 przedstawiono warstwę przejściową powstałą na próbce ze stopu AW-7020 w czasie nakładania powłoki tlenkowej metodą MAO.



Rys. 5.22. Warstwa przejściowa powstała w procesie pokrywania próbek ze stopu AW-7020

Na Rys. 5.23 i Rys. 5.24 przedstawiono wycinek zgładu poprzecznego pokrytej powłoką Al₂O₃ próbki wykonanej ze stopu AW-7020. Obraz uzyskano z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego przy powiększeniu 967x. Na zdjęciach wyraźnie widoczna jest część powłoki z pęknięciami (warstwa technologiczna). Obraz mikroskopowy zgładu ujawnił nieszczelności tej części powłoki tlenkowej. Jednocześnie na Rys. 5.23 i Rys. 5.24 widzimy, że w warstwie litej (roboczej) powłoka Al₂O₃ jest zwarta i pozbawiona widocznych pęknięć.



Rys. 5.23. Obraz wycinka zgładu porzecznego próbki ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO. Na powłoce Al₂O₃ zaznaczono umowną linię rozgraniczająca dwie warstwy powłoki: roboczą i technologiczną

Większość przemysłowych zastosowań elementów pokrytych powłokami uzyskanymi w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego wymaga szlifowania warstwy technologicznej powłoki.



Rys. 5.24. Obraz wycinka zgładu porzecznego próbki ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO. Na powłoce Al₂O₃ zaznaczono wyraźne głębokie pęknięcia warstwy technologicznej

Usunięcie nieszczelnej, spękanej i porowatej warstwy technologicznej daje dwie korzyści. Pierwszą z nich jest pozbycie się stosunkowo miękkiej, składającej się głównie z γ -Al₂O₃, części powłoki tlenkowej. Ta część powłoki zawiera liczne defekty i pęknięcia. W przypadku wybranych do badań materiałów powierzchnia zewnętrzna warstwy technologicznej powłoki posiadała zawartość γ -Al₂O₃ wynoszącą odpowiednio 90,84% dla stopu AW-7020 i 94,32% dla stopu AW-5083. Drugą korzyścią wynikająca z usunięcia warstwy technologicznej jest zwiększenie twardości powłoki poprzez odkrycie litej, twardej warstwy roboczej składającej się w przeważającej części z korundu α -Al₂O₃.

Uzyskane po szlifowaniu i polerowaniu wartości mikrotwardości powłok tlenkowych powstałych na obu wybranych stopach aluminium przedstawiono w dalszej części niniejszej pracy w opisie powłok uzyskanych na próbkach przygotowanych do badania tribologicznego.

Na Rys. 5.25 przedstawiono wycinek zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al₂O₃. Obraz uzyskano z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss EVO MA15 przy powiększeniu 813x. Na zdjęciu zaznaczono linią przerywaną umowną granicę pomiędzy warstwami powłoki, tj. warstwą roboczą i warstwą technologiczną.



Rys. 5.25. Obraz wycinka zgładu porzecznego próbki ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO

Podobnie jak dla wyżej opisanego stopu AW-7020 również tutaj obraz mikroskopowy zgładu ujawnił litą i zwartą strukturę warstwy roboczej powłoki (od strony metalu). Różny skład chemiczny obu stopów, tj obecność ponad 4% Zn (Tab. 5.1) w stopie AW-7020 i zawartość ponad 4% Mg w stopie AW-5083 (Tab. 5.2) spowodował, że praktycznie identyczne parametry procesu opisane w podrozdziale 5.2.4 pozwoliły uzyskać nieco inną budowę fizyczną powłok tlenkowych. Różnice ujawniły się w zawartości procentowej poszczególnych odmian amorficznych tlenku glinu, ale również w budowie powłoki. Porównując ze sobą Rys. 5.24 i Rys. 5.25 zauważono, że warstwa technologiczna uzyskana na stopie AW-7020 posiadała głębsze pęknięcia niż warstwa technologiczna uzyskana na stopie AW-7083.

• Pomiar mikrotwardości uzyskanych powłok

Pomiary mikrotwardości uzyskanych na obu stopach aluminium powłok tlenkowych wykonano na przygotowanych wcześniej zgładach poprzecznych wykorzystanych do pomiarów grubości pokrycia. Powłok na próbkach, z których wykonano zgłady nie szlifowano i nie polerowano. Do pomiaru twardości powłok użyto mikrotwardościomierza Futer-Tech model FM-800. Parametry badania w każdym punkcie pomiaru mikrotwardości były jednakowe, tj.: obciążenie 50 g, czas działania obciążenia na powierzchnię 10 s. Rys. 5.26. przedstawia fragment zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową. Na powierzchni zgładu widoczne są odciski diamentowego próbnika o kształcie ostrosłupa czworokątnego powstałe w wyniku badania mikrotwardości powłoki oraz mikrotwardości stopu w bezpośrednim sąsiedztwie powłoki.



Rys. 5.26. Fragment zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową z widocznymi odciskami po pomiarze mikrotwardości

Na Rys. 5.27 przedstawiono fotografię panelu sterująco mikrotwardościomierza, na którym widoczny jest zarejestrowany pomiar jednego z odcisków próbnika w powłoce tlenkowej na próbce ze stopu AW-7020. Odcisk ten wyróżniony został również na Rys. 5.26 poprzez zwymiarowanie jednej z jego przekątnych. Środek geometryczny odcisku, dla którego zmierzona wartość mikrotwardości wynosiła 1536 HV znajdował się w odległości wynoszącej 18 µm od warstwy przejściowej AW-7020/Al₂O₃.

196 TES	T MODE		
D1 7.75 D2 7.79	μm μm	1535	
HV	1535.	8 ні	
DWELL TIME	50gf) (CO 10 sec) (X	50 STAF	T
RESET CLA			•

Rys. 5.27. Zarejestrowany za pomocą mikrotwardościomierza Futer-Tech model FM-800 wynik pomiaru mikrotwardości w jednym z punktów powłoki tlenkowej MAO uzyskany na próbce wykonanej z AW-7020

Rys. 5.28 przedstawia rozkład mikrotwardości powłoki powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-7020 w zależności od odległości od warstwy przejściowej.



Rys. 5.28. Rozkład mikrotwardości powłoki tlenkowej MAO uzyskanej na zgładzie poprzecznym próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w zależności od odległości od warstwy przejściowej

Z uwagi na to, że powłoka tlenkowa na próbce wykonanej ze stopu AW-7020 przygotowanej do badania tribologicznego była szlifowana i polerowano (patrz podrozdział 5.2.3) do grubości wynoszącej 40 µm (odległość 40 µm od substratu oznaczono czerwoną linią na Rys. 5.28), z wykresu rozkładu mikrotwardości przyjęto do dalszej analizy, że posiadała ona twardość wynoszącą 1360 HV. Na Rys. 5.29 przedstawiono fragment zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową.



Rys. 5.29. Fragment zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoka tlenkową z widocznymi odciskami po pomiarze mikrotwardości

Na powierzchni zgładu widoczne są odciski powstałe w trakcie wykonywania pomiarów mikrotwardości powłoki Al₂O₃. Przekątna jednego z odcisków diamentowego próbnika została na rysunku zwymiarowana. Środek geometryczny tego odcisku znajdował się w odległości 16 µm od warstwy przejściowej Al₂O₃/AW-5083. Mikrotwardość jaką uzyskała powłoka w tym punkcie pomiarowym przyjęła wartość wynoszącą 1048 HV.

Rys. 5.30 przedstawia rozkład mikrotwardości powłoki powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w zależności od odległości od warstwy przejściowej. Próbkę pokrytą powłoką Al₂O₃ wykonaną ze stopu AW-5083, którą przeznaczono do badania tribologicznego szlifowano i polerowano do grubości powłoki wynoszącej 45 μm (odległość 45 μm od substratu oznaczono na Rys. 5.30 czerwoną linią).

Z wykresu rozkładu mikrotwardości do dalszej analizy w badaniu tribologicznym przyjęto, że powłoka tlenkowa uzyskana na stopie aluminium AW-5083 posiadała twardość wynoszącą 780 HV.



Rys. 5.30. Rozkład mikrotwardości powłoki tlenkowej MAO uzyskanej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083

• Pomiar chropowatości powierzchni uzyskanych powłok

Po zakończeniu procesu nakładania powłok na próbkach przeznaczonych do badania tribologicznego przed ich szlifowaniem i polerowaniem wykonano pomiary grubości uzyskanych powłok tlenkowych metodą nieniszczącą z wykorzystaniem przyrządu Konstanta typ K5. Na obu stopach uzyskano powłoki o grubości średniej wynoszącej 90 µm (średnia z pomiarów w 10 punktach na każdej z próbek).

Na Rys. 5.31 przedstawiono obraz prostopadły wycinka powierzchni próbki przeznaczonej do badania tribologicznego wykonanej ze stopu AW-5083 po jej pokryciu powłoką tlenkową w procesie MAO przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni. Obraz

uzyskano z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego firmy Olympus typ OLS40-SU z oprogramowaniem LEXT OLS4100 w wersji 3.1.7.14 przy powiększeniu 50x.

Na Rys. 5.32 przedstawiono obraz tego samego fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al₂O₃, który przedstawia Rys. 5.31. Ciemne obszary z Rys. 5.31 to zagłębienia w powłoce, które na Rys. 5.32 wyróżnione są kolorem granatowym i zielonym. Jasne, wypukłe obszary z Rys. 5.31 na Rys. 5.32 wyróżnione są kolorami od żółtego do czerwonego. Na Rys. 5.32 widoczny jest również wynik pomiaru wysokości "Height" lokalnej wypukłości powierzchni powłoki.



Rys. 5.31. Obraz prostopadły wycinka powierzchni powłoki Al₂O₃, nałożonej na próbkę ze stopu AW-5083 przeznaczonej do badania tribologicznego przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni



Rys. 5.32. Obraz wycinka powierzchni powłoki Al₂O₃, nałożonej na próbkę ze stopu AW-5083 przeznaczoną do badania tribologicznego przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni

Wysokość nierówności zmierzona została w płaszczyźnie pomiarowej widocznej na rzucie aksonometrycznym Rys. 5.32 (ta sama płaszczyzna pomiarowa zaznaczona jest żółtą linią na Rys. 5.31). Zmierzona wysokość nierówności wynosiła 48,843 µm, licząc od najniżej położonego punktu znajdującego się w płaszczyźnie pomiarowej. Pomiar wysokości nierówności posłużył do określenia grubości warstwy technologicznej powłoki tlenkowej jaką należy szlifować.

Pokryte Al_2O_3 próbki przeznaczone do badania tribologicznego poddano szlifowaniu, a następnie polerowaniu z wykorzystaniem past diamentowych o zmniejszających się stopniowo średnicach drobin ścierniwa. Pasta diamentowa do uzyskania finalnej chropowatości powierzchni próbek pokrytych powłokami tlenkowymi zawierała ścierniwo o średnicy od 3 do 5 µm. Powłoki na próbkach po szlifowaniu i polerowaniu uzyskały grubości wynoszącą odpowiednio: 40 µm dla próbki wykonanej ze stopu AW-7020 i 45 µm dla próbki wykonanej ze stopu AW-5083.

Pomiaru grubości powłok po szlifowaniu i polerowaniu dokonano podobnie jak wcześniej metodą nieniszczącą z wykorzystaniem przyrządu Konstanta typ K5. Na Rys. 5.33 widoczny jest przekrój porzeczny powłoki z zaznaczoną białą linią określającą powierzchnię, do której zebrano (przez szlifowanie i polerowanie) warstwę technologiczną powłoki tlenkowej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 przeznaczonej do badania tribologicznego.



Rys. 5.33. Obraz fragmentu przekroju poprzecznego powłoki Al₂O₃, nałożonej na próbkę ze stopu AW-5083 z zaznaczoną powierzchnią do jakiej zebrano warstwę technologiczną. Mikroskop optyczny powiększenie 350x

Kolejne dwa rysunki wykonane zostały za pomocą mikroskopu konfokalnego. Rys. 5.34 przedstawia wycinek obrazu prostopadłego powierzchni powłoki uzyskanej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 po jej szlifowaniu i polerowaniu. Rys. 5.35 przedstawia wycinek obrazu prostopadłego powierzchni powłoki uzyskanej na próbce wykonanej ze stopu
AW-7020 po jej szlifowaniu i polerowaniu. Ciemne obszary na obu fotografiach przedstawiają niewielkie, pozostałe po szlifowaniu zagłębienia w powłoce.



Rys. 5.34. Obraz prostopadły wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al₂O₃ po szlifowaniu i polerowaniu. Mikroskop Olympus OLS40-SU, powiększenie 50x



Rys. 5.35. Obraz prostopadły wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką Al₂O₃ po szlifowaniu i polerowaniu. Mikroskop Olympus OLS40-SU, powiększenie 50x

Po szlifowaniu i polerowaniu powierzchni powłok uzyskanych na próbkach przeznaczonych do badania tribologicznego wykonano pomiary ich chropowatości.

Dwa kolejne rysunki to zrzuty ekranowe z oprogramowania mikroskopu konfokalnego, które przedstawiają uzyskane wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbek. Rys. 5.36 przedstawia wyniki uzyskane przy pomiarze chropowatości powierzchni pokrytej tlenkiem próbki wykonanej ze stopu AW-5083. Uzyskane wartości chropowatości dla tej powierzchni wynosiły odpowiednio: $Ra = 1,14 \mu m$, $Rz = 6,62 \mu m$.

~~~	-1 m	how	N	m	w	w	~~	m	~~~~	w	-
	S	0						U		~~	
11. M.S	101 101	82.3	110.8	129 8	342.4	105.8	1842	202.7	mi	138.8	
Setting informatio	n		1	Analy	sis para	meter					I
Analysis date	1/15/2020 10:2	8:26 AM		Rp		2.853 br	Rv		3.76	SB turnt	I
Evaluation length	258	μm	- H	Rr		6.620 Lm	t Re		4.05	to turns	I
Cutoff	λc 80.000	μm	- H	RI		10.188 bm	Ra		1.14	13 Birni	I
	λs	μm	- 1	Rq		1.454 pm	a Rak		-0.67	70	I
	λf 125.000	μm	- 1	Rhu		2.871	Rsm		29.87	75 (um)	I
Filter Gaussian Filter			- H	RAg		53.742 11	Rôc		2.11	4 turni	I
Analysis parameter	R parameter		- 1	Rau		100.000	Ratis		4.65	50 turnt	I
the second se	THE R.									· · ·	11

**Rys. 5.36.** Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową Al₂O₃ po szlifowaniu i polerowaniu powierzchni

Na Rys. 5.37 przedstawiono wyniki pomiaru chropowatości szlifowanej i polerowanej powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką Al₂O₃. Uzyskane z pomiarów wartości chropowatości dla powierzchni próbki pokrytej tlenkiem wynosiły: Ra = 0,31  $\mu$ m, Rz = 1,57  $\mu$ m.





# 6. Badania właściwości mechanicznych wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami uzyskanymi metodą MAO

Celem badania właściwości mechanicznych stopów AW-7020 i AW-5083 pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego było udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy powłoki konwersyjne MAO nałożone na powierzchnię obu badanych stopów zmienią w sposób istotny ich właściwości mechaniczne.

### 6.1. Moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie

W wyniku przeprowadzenia statycznego rozciągania próbek wg założeń PN-EN ISO 6892-1 [96] wykonanych ze stopów AW-5083 i AW-7020 w stanie dostawy oraz pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO zauważono, że na pokrytych tlenkiem próbkach wykonanych z obu ww. stopów następuje zmiana wartości modułów Younga względem materiału bez pokrycia. W przypadku stopu AW-7020 nałożenie powłok spowodowało wzrost średniej wartości modułu Younga z 71,5 GPa do 73 GPa (Tab. 6.1). Dla stopu AW-5083 zauważono wzrost średniej wartości modułu Younga z 70 GPa, dla próbek ze stanu dostawy, do 71 GPa dla próbek pokrytych powłokami Al₂O₃ (Tab. 6.1).

		dla	E	dla f	R _{p0.2}	dla	I R _m		
	nr próbki	E [GPa]	⊼ [GPa]	R _{p0.2} [MPa]	⊤ [MPa]	R _m [MPa]	⊤ [MPa]	d₀ [mm]	S ₀ [mm²]
AW-7020 stan	1J	72	71,5	369	367,5	412	412	7,97	49,89
dostawy	2J	71		366		412		7,93	49,39
AW-7020 pokryte	1	73	73	355	355,5	393	393,5	8,05	50,83
Al ₂ O ₃	30	73		356		394		8,05	50 <i>,</i> 93
AW-5083 stan	14A	70	70	137	137	232	233,5	8,04	50,77
dostawy	15A	70		137		235		8,00	50,27
AW-5083 pokryte	1P	71	71	143	146	229	228,5	7,96	49,76
$AI_2O_3$	2P	71		149		228		7,98	50,01

Tab. 6.1. Wyniki statycznego rozciągania próbek wykonanych ze stopów: AW-7020 i AW-5083 w staniedostawy oraz pokrytych powłoką Al2O3

Przygotowane zgodnie z PN-EN ISO 6892-1 [96] próbki o przekroju okrągłym posiadały stosunkowo niewielką średnicę początkową wynoszącą  $d_0 = ~ 8 \text{ mm}$  (Tab. 6.1). Próbka w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego traci częściowo materiał rodzimy, którego miejsce zajmuje Al₂O₃. Zjawisko to spowodowane jest mechanizmem tworzenia się konwersyjnych powłok tlenkowych. Rys. 6.1 przedstawia schemat ideowy zmiany wymiarów

próbki wykonanej ze stopu aluminium po nałożeniu powłoki tlenkowej w procesie MAO. Początkowa średnica próbki wykonanej ze stopu aluminium wynosi d₀.



do = d1 + (1 do 1,5)grubości powłoki



W czasie trwania procesu MAO w elektrolizerze pod wpływem przepływającego przez materiał prądu następuje konwersja materiału rodzimego próbki i składników zawartych w elektrolicie w powłokę Al₂O₃. Po nałożeniu powłoki średnica zewnętrzna próbki wynosi d₂. W pokrytej tlenkiem próbce wewnętrzna średnica materiału rodzimego jest mniejsza, niż pierwotna średnica d₀ i wynosi d₁. Z doświadczeń w aplikacjach przemysłowych procesu MAO wykonywanych na częściach maszyn i urządzeń zmianę d₀ na d₁ można opisać zależnością d₀ = d₁ + (1 do 1,5) grubości uzyskanej powłoki [8]. Wartość zmienna zależy od rodzaju materiału rodzimego, rodzaju zastosowanego elektrolitu i zawartych w nim dodatków oraz parametrów procesu, w szczególności czasu nakładania powłoki.

W wyniku pomiarów wykonanych na próbkach wybranych do badań stopów, tj.: AW-7020 i AW-5083 zauważono, że zmiana d₀ na d₁ przebiegała wg zależności:

$$d_0 = d_1 + 1,33 \text{ grubości uzyskanej powłoki.}$$
(16)

Rys. 6.2 przedstawia zmianę wymiarów wybranej próbki (próbka nr 1 z Tab. 6.1) wykonanej ze stopu AW-7020.



**Rys. 6.2.** Wymiary części równoległej próbki nr 1 wykonanej ze stopu AW-7020 a) przed nałożeniem powłoki; b) po nałożeniu powłoki Al₂O₃

Próbka nr 1 posiadała średnicę początkową d₀ wynoszącą 8,05 mm. Po poddaniu próbki procesowi plazmowego utleniania elektrolitycznego, uzyskano na niej powłokę tlenkową o grubości 90  $\mu$ m. Zmierzona średnica zewnętrzna próbki po nałożeniu Al₂O₃ wynosiła d₂ = 8,11 mm. Biorąc pod uwagę uzyskaną grubość powłoki wynoszącą 0,09 mm wyliczono, że zmiana d₀ na d₁ przebiegła według zależności:

 $8,05 = d_1 + 1,33 \cdot 0,09 \text{ mm}, \text{ stad: } d_1 = 8,05 \text{ mm} - 1,33 \cdot 0,09 \text{ mm} = ~ 8,05 - 0,12 \text{ mm} = ~ 7,93 \text{ mm}.$ 

Zmniejszenie się w trakcie trwania procesu nakładania powłoki tlenkowej średnicy materiału rodzimego z początkowej  $d_0 = 8,05$  mm do średnicy  $d_1 = 7,93$  mm nie pozostało bez wpływu na zmianę właściwości wytrzymałościowych powstałego kompozytu. Na Rys. 6.3 przedstawiono wykresy rozciągania dwóch wybranych próbek wykonanych ze stopu AW-7020, tj. pokrytej powłoką tlenkową próbki nr 1 i próbki bez pokrycia o nr 1J. W obu przypadkach do oprogramowania maszyny wytrzymałościowej wprowadzono jako średnicę początkową wymiar próbki uzyskany po jej toczeniu, czyli średnicę czystego aluminium. W przypadku próbki nr 1 była to wartość  $d_0 = 8,05$  mm a w przypadku próbki nr 1J była to wartość  $d_0 = 7.97$  mm (Tab. 6.1).



**Rys. 6.3.** Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych z stopu AW-7020. Próbka nr 1J bez powłoki (stan dostawy), próbka nr 1 z nałożoną powłoką Al₂O₃

Zanotowano wyraźną różnicę wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  obu wybranych próbek. Próbka nr 1J wykonana ze stopu AW-7020 w stanie dostawy uzyskała

 $R_m = 412$  MPa, próbka nr 1 wykonana z tego samego stopu, ale pokryta powłoką  $Al_2O_3$  uzyskała  $R_m = 393$  MPa (Tab. 6.1).

Oprogramowanie maszyny wytrzymałościowej Zwick&Roell testXpert II w wersji 3.61 pozwala wprowadzać korektę wymiarów początkowych próbki po badaniu i daje dodatkowo możliwość ponownego przeliczenia próby dla skorygowanych danych. Wykorzystując tą funkcjonalność oprogramowania postanowiono uzyskać dodatkowy wykres krzywej rozciągania dla próbki nr 1 tj. pokrytej powłoką tlenkową wprowadzając jako średnicę początkową wartość 8,11 mm, czyli wymiar uwzględniający również grubość nałożonej na próbkę powłoki Al₂O₃.

Rys. 6.4 przedstawia uzyskany dodatkowy wykres dla próbki nr 1. Po wprowadzaniu nowej wartości średnicy początkowej wynoszącej 8,11 mm i ponownym przeliczeniu próby uzyskano dla próbki nr 1 wartość  $R_m = 387$  MPa.



**Rys. 6.4.** Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych z AW-7020. Próbka nr 1J bez powłoki (stan dostawy), dwa wykresy dla próbki nr 1 po nałożeniu powłoki Al₂O₃ (czerwona linia ciągła to wykres uzyskany w próbie rozciągania, granatowa linia przerywana to wykres uzyskany w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej dla zmienionej średnicy początkowej)

Po uzyskaniu wyników dla wybranych próbek wykonanych ze stopu AW-7020 sprawdzono, jak zmieniają się wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083, po ich pokryciu powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO. Do porównania wybrano dwie próbki. Próbkę wykonaną ze stopu AW-5083 w stanie dostawy o nr 15A i próbkę pokrytą powłoką tlenkową o nr 2P (Tab. 6.1). Próbka o nr 15A posiadała

średnicę początkową d₀ wynoszącą 8,00 mm. Próbka o nr 2P przed pokryciem powłoką tlenkową posiadała średnicę d₀ = 7,98 mm, po pokryciu powłoką tlenkową o grubości 0,085 mm uzyskała średnicę d₂ = 8,04 mm. Uwzględniając opisaną wyżej zależność (16) wyliczono, że wymiar d₁ próbki nr 2P wynosił ~ 7,87 mm.

Na Rys. 6.5 przedstawiono krzywe rozciągania próbek nr 15A i 2P oraz dodatkowy wykres rozciągania uzyskany za pomocą oprogramowania systemowego maszyny wytrzymałościowej dla próbki nr 2P z uwzględnieniem grubości uzyskanej powłoki tlenkowej.



**Rys. 6.5.** Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083. Próbka nr 15A bez powłoki (stan dostawy), dwa wykresy rozciągania dla próbki nr 2P po nałożeniu powłoki Al₂O₃ (zielona linia ciągła to wykres uzyskany w próbie rozciągania i granatowa linia przerywana to wykres uzyskany w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej dla zmienionej średnicy początkowej)

Dla wybranej pary próbek wykonanych ze stopu AW-5083 zarejestrowano różnicę wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ . Próbka nr 15A wykonana z tego materiału w stanie dostawy uzyskała  $R_m = 235$  MPa, próbka nr 2P wykonana ze stopu AW-5083, ale pokryta powłoką Al₂O₃ uzyskała  $R_m = 228$  MPa (Tab. 6.1). Po wprowadzeniu w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej korekty średnicy d₀ dla próbki nr 2P z wartości 7,98 mm do wartości 8,04 mm uzyskano dodatkowy wykres rozciągania, który na Rys. 6.5 wyróżniono granatową linią przerywaną. Korekta ta, uwzględniająca grubość nałożonej na próbkę powłoki tlenkowej, spowodowała dalszy spadek  $R_m$  do wartości 224 MPa.

Analizując wykresy krzywych rozciągania obu badanych stopów aluminium zwrócono uwagę na odmienny charakter ich przebiegu. Szczególne zainteresowanie wzbudził przebieg krzywych rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 po ich pokryciu powłokami Al₂O₃.

Na Rys. 6.6 powiększono fragmenty dwóch analizowanych wcześniej krzywych rozciągania próbek: 15A (stan dostawy) i 2P (pokryta powłoką tlenkową), wykonanych ze stopu AW-5083. Na powiększonym fragmencie wykresu statycznego rozciągania próbki 2P pojawił się charakterystyczny punkt przy naprężeniu  $\sigma = 193$  MPa.



**Rys. 6.6.** Powiększone fragmenty wykresów rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083. Próbka nr 15A bez powłoki (stan dostawy), próbka nr 2P po nałożeniu powłoki Al₂O₃

Punkt ten oznaczony na wykresie cyfrą 1 odpowiadał momentowi badania, w którym na powłoce tlenkowej rozciąganej próbki nr 2P pojawiły się pierwsze widoczne pęknięcia. Badania statycznej próby rozciągania wybranych próbek rejestrowano za pomocą kamery wideo. Cztery kadry pochodzące z filmu zarejestrowanego w czasie rozciągania próbki nr 2P przyporządkowano wybranym etapom badania i oznaczono momenty ich występowania na wykresie statycznej próby rozciągania przedmiotowej próbki, który znajduje się na Rys. 6.7. Pierwszy kadr filmu umieszczony na Rys. 6.7 oznaczony literą a), przedstawia próbkę przed pojawieniem się pęknięć na pokrywającej ją powłoce Al₂O₃. Kolejny kadr, oznaczony literą b), przedstawia pierwsze zauważone pęknięcia pojawiające się na powłoce tlenkowej rozciąganej próbki nr 2P. Moment ten odpowiadał punktowi oznaczonemu cyfrą 1 na Rys. 6.6.



**Rys. 6.7.** Krzywa rozciągania próbki nr 2P wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoka tlenkową z nałożonymi fragmentami kadrów pochodzącymi z filmu zarejestrowanego w statycznej próby rozciągania. Fragmenty kadrów ilustrują stan powierzchni powłoki rozciąganej próbki nr 2P w kilku wybranych punktach badania

Kolejne dwa kadry oznaczone literami c) i d) przedstawiają propagację pęknięć powłoki tlenkowej nałożonej na próbkę wykonaną ze stopu AW-5083 w dalszym przebiegu statycznej próby rozciągania próbki nr 2P. Nierównomierność przebiegu wykresu statycznej próby rozciągania próbki nr 2P rozpoczynała się w momencie powstania pierwszych, widocznych na powierzchni powłoki tlenkowej pęknięć i nasilała się wraz z ich propagacją. Rys. 6.8 przedstawia krzywe rozciągania wszystkich badanych próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez ich numerowego oznaczenia. Rys. 6.8 pokazuje, że wszystkie pokryte powłoką Al₂O₃ próbki wykonane ze stopu AW-5083 poddane statycznemu rozciąganiu wykazują podobny charakter przebiegu badania. Widoczna na Rys. 6.8 nierównomierność przebiegu krzywych rozciągania wskazuje na dynamiczny charakter procesu niszczenia tych próbek.



**Rys. 6.8.** Zebrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 pokrytych powłokami Al₂O₃ bez oznaczenia nr próbek

Analizując przebiegi krzywych rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020, pokrytych powłokami tlenkowymi (Rys. 6.9 bez numerowego oznaczenia próbek), które posiadały średnicę początkową podobnie jak próbki wykonane ze stopu AW-5083 wynoszącą  $d_0 \sim 8$  mm nie zauważono na nich występowania charakterystycznego punktu związanego z początkiem pękania nałożonych powłok tlenkowych.



**Rys. 6.9.** Zebrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłokami  $Al_2O_3$  z wyróżnioną wartością  $R_m$  uzyskaną dla próbka nr 1

Wykresy statycznej próby rozciągania pokrytych tlenkiem próbek wykonanych ze stopu AW-7020 posiadały równomierny przebieg w całym zakresie badania, w przeciwieństwie do nierównomiernego przebiegu krzywych rozciągania pokrytych tlenkiem próbek wykonanych ze stopu AW-5083 Rys. 6.8.

Na Rys. 6.10 przedstawiono trzy wybrane kadry pochodzące z filmu zarejestrowanego w czasie wykonywania statycznego rozciągania próbki nr 1 wykonanej ze stopu AW-7020, którą pokryto powłoką tlenkową. Kadry przyporządkowano wybranym etapom badania i zaznaczono moment ich rejestracji na krzywej rozciągania próbki nr 1. Pierwszy kadr oznaczony na Rys. 6.10 literą a) przedstawia powierzchnię powłoki nałożoną na próbkę bez widocznych na niej pęknięć. Kadr oznaczony na rysunku literą b) przedstawia moment badania, w którym na powierzchni powłoki pojawiają się pierwsze wyraźne pęknięcia. Kadr oznaczony na rysunku literą c) odpowiada kolejnemu etapowi rozciągania próbki. Widoczne są na nim kolejne, postępujące pęknięci powłoki Al₂O₃.



**Rys. 6.10.** Krzywa rozciągania próbki nr 1 wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoka tlenkową z nałożonymi fragmentami kadrów pochodzącymi z filmu zarejestrowanego w statycznej próby rozciągania. Fragmenty kadrów ilustrują stan powierzchni powłoki rozciąganej próbki nr 1 w kilku wybranych punktach badania

Krzywa rozciągania próbki nr 1 nie wykazuje nierównomierności przebiegu. Przebieg krzywej rozciągania zbliżony jest charakterem do wykresów rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 w stanie dostawy bez powłok tlenkowych.

Na Rys. 6.11 zestawiono ze sobą dwie wybrane krzywe rozciągania próbek pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO na obu badanych stopach aluminium. Widoczna na Rys. 6.11 krzywa rozciągania pokrytej powłoką tlenkową próbki wykonanej ze stopu AW-7020 nie wykazuje nierównomierności przebiegu w całym zakresie badania.

Krzywa rozciągania próbki nr 2P wykonanej ze stopu AW-5083 nie wykazywała nierównomierności przebiegu do chwili pojawienia się pierwszych pęknięć na powierzchni nałożonej na nią powłoki tlenkowej. Od chwili wystąpienia pierwszych widocznych pęknięć powierzchni powłoki Al₂O₃ (moment ten oznaczono na krzywej cyfrą 1) odkształcenie rejestrowane za pomocą ekstensometru wykazywało dynamiczny charakter przebiegu aż do zniszczenia próbki.



**Rys. 6.11.** Wykresy statycznej próby rozciągania pokrytych powłoką Al₂O₃ próbek: nr 1 – wykonanej ze stopu AW-7020, nr 2P – wykonanej ze stopu AW-5083

### 6.2. Liczba Poissona dla stopu AW-5083 pokrytego powłoką tlenkową

Biorąc pod uwagę właściwości wytrzymałościowe wybranych do badań stopów aluminium AW-7020 i AW-5083 [77, 78] oraz uwzględniając wyniki uzyskane w czasie statycznej próby rozciągania próbek pokrytych powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego przedstawione w podrozdziale 6.1 postanowiono sprawdzić, czy pokrycie stosunkowo cienką powłoką tlenkową (po szlifowaniu i polerowaniu grubość wynosiła 0,045 mm) uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego będzie miało wpływ na liczbę Poissona na obiekcie o większych wymiarach niż próbki, na których przeprowadzono statyczną próbę rozciągania.

Do określenia i porównania liczb Poissona materiału ze stanu dostawy i materiału pokrytego powłoką tlenkową postanowiono przyjąć dwie belki wykonane ze stopu AW-5083. Materiał ten wykazywał zmieniony charakter przebiegu krzywej rozciągania próbek o średnicy d₀ ~ 8 mm po ich pokryciu powłoką tlenkową w stosunku do przebiegu krzywych rozciągania materiału w stanie dostawy.

Przyjęte do badań porównawczych belki miały wymiary 700x40x12 mm i pozyskane zostały z tego samego arkusza blachy frezowanej AW-5083 co próbki wykonane do wszystkich pozostałych badań.

Liczba Poissona v określono w próbie czteropunktowego zginania obu belek z wykorzystaniem tensometrii elektrooporowej. Schemat sposobu obciążenia belek przedstawia Rys. 6.12.



**Rys. 6.12.** Schemat obciążenia belek w próbie czteropunktowego zginania: L = 600mm, a = 150 mm, b = 40mm, h = 12 mm, P - zmieniające się w przedziale od 0 do 167,3 N w 15 krokach

W tym celu na obu belkach wykonanych ze stopu AW-5083, tj. pokrytej powłoką tlenkową oraz tej pozostawionej w stanie dostawy naklejono po osiem tensometrów w sposób, jak na Rys. 6.13. Naklejone tensometry oporowe połączono w dwa układy pełnego mostka wg schematu elektrycznego przedstawionego na Rys. 6.14.



**Rys. 6.13.** Sposób oklejenia belek wykonanych ze stopu AW-5083 tensometrami oporowymi: a) belka w stanie dostawy, b) belka pokryta powłoką Al₂O₃

Tensometry oznaczone na Rys. 6.13 i Rys. 6.14 jako T1, T2, T1', T2' wykorzystano w czasie badania do pomiaru odkształceń występujących prostopadle do osi zginanej belki.



**Rys. 6.14.** Sposób połączenia tensometrów: a) do pomiaru odkształcenia występującego prostopadle do osi zginanej belki, b) do pomiaru odkształcenia występującego wzdłuż osi zginanej belki

Tensometry oznaczone na Rys. 6.13 i Rys. 6.14 jako T₃, T₄, T₃', T₄' wykorzystano do pomiaru odkształceń występujących w osi zginanej belki. Do rejestracji wyników wykorzystano odpowiednio skalibrowany rejestrator cyfrowy typu CL 460 produkcji ZEPWN.

Na Rys. 6.15 przedstawiono stanowisko do pomiaru odkształceń w próbie czteropunktowego zginania z umieszczoną na nim belką wykonaną ze stopu AW-5083 w stanie dostawy.



Rys. 6.15. Stanowisko do próby czteropunktowego zginania z belką ze stopu AW-5083 w stanie dostawy

Wyznaczenie liczby Poissona v w próbie czteropunktowego zginania przeprowadzono obciążając statycznie każdą z belek w 16 krokach od 0 do 167,3 N. Po każdym kroku rejestrowano wskazania obu kanałów rejestratora tj. wartości  $\varepsilon_{m1i}$  oraz  $\varepsilon_{m2i}$ .

Uzyskane w badaniu wyniki dla belki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy przedstawiono w Tab. 6.2, a dla belki wykonanej ze stopu AW-5083, którą pokryto powłoką tlenkową w Tab. 6.3. Dla belki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy w trakcie badania uzyskano wartość średniej liczby Poissona  $v_{\text{sr.}} = 0,327$ . Dla belki wykonanej ze stopu AW-5083, którą w części środkowej pokryto powłoką tlenkową, uzyskano w wyniku badania wartość średnią liczby Poissona  $v_{\text{sr.}} = 0,317$ .

Lp.	Pi	٤ _{m1i}	ε _{m2i}	f _{czujnik} zegarowy	Vi	f _{obliczone}
	[N]	[µm/m]	[µm/m]	[mm]	[1]	[mm]
0	0	0	0	0	-	0
1	16,4	19,5	6,4	0,12	0,32649	0,13
2	26,5	31,4	10,2	0,20	0,32643	0,21
3	36,7	43,4	14,2	0,29	0,32665	0,29
4	46,7	55,4	18,2	0,36	0,32798	0,36
5	56,7	67,5	22,0	0,44	0,32652	0,44
6	66,9	79,6	26,0	0,52	0,32642	0,52
7	76,9	92,1	30,1	0,59	0,32635	0,60
8	87,0	103,9	33,9	0,68	0,32650	0,68
9	96,9	116,1	37,9	0,75	0,32633	0,76
10	107,0	128,0	41,8	0,83	0,32635	0,83
11	117,0	140,0	45,7	0,91	0,32645	0,91
12	127,1	152,3	49,7	0,98	0,32637	0,99
13	137,2	164,4	53,6	1,06	0,32618	1,07
14	147,3	176,3	57,6	1,14	0,32655	1,15
15	157,2	188,2	61,5	1,21	0,32675	1,23
16	167,3	200,4	65,4	1,29	0,32650	1,30
					Vśr. = ∑v _{i-n} /n	
					Vśr. = <b>0,32655</b>	

Tab. 6.2. Wyniki z próby wyznaczenia liczby Poissona dla belki wykonanej ze stopu AW-5083(stan dostawy) z wykorzystaniem tensometrów oporowych

**Tab. 6.3.** Wyniki z próby wyznaczenia liczby Poissona dla belki wykonanej ze stopu AW-5083pokrytej powłoką Al₂O₃ z wykorzystaniem tensometrów oporowych

Lp.	Pi	٤ _{m1i}	ε _{m2i}	f _{czujnik} zegarowy	Vi	f _{obliczone}
	[N]	[µm/m]	[µm/m]	[mm]	[1]	[mm]
0	0	0	0	0	-	0
1	16,4	18,39	5,46	0,12	0,29690	0,12
2	26,5	29,34	9,02	0,2	0,30743	0,20
3	36,7	41,27	12,92	0,28	0,31306	0,28
4	46,7	52,5	16,5	0,35	0,31429	0,35
5	56,7	63,9	20,2	0,43	0,31612	0,43
6	66,9	75,45	23,9	0,51	0,31677	0,50
7	76,9	87	27,69	0,58	0,31828	0,58
8	87,0	98,29	31,35	0,66	0,31895	0,66
9	96,9	109,52	34,99	0,735	0,31949	0,73
10	107,0	120,99	38,74	0,81	0,32019	0,81
11	117,0	132,5	42,44	0,89	0,32030	0,88
12	127,1	143,78	46,11	0,96	0,32070	0,96
13	137,2	155,4	49,87	1,04	0,32091	1,04
14	147,3	166,83	53 <i>,</i> 58	1,11	0,32117	1,11
15	157,2	178,19	57,27	1,18	0,32140	1,19
16	167,3	189,67	61,02	1,26	0,32172	1,26
					Vśr. = ∑v _{i-n} /n	
					Vśr. = <b>0,31673</b>	

Uzyskane w badaniu wyniki pomiarów poddano analizie statystycznej w następującej konfiguracji:

- próba 1 belka wykonana ze stopu AW-5083 (liczność próby 16, Tab. 6.2).
- próba 2 belka wykonana ze stopu AW-5083 pokryta powłoka tlenkową (liczność próby 16, Tab. 6.3).

W pierwszym kroku za pomocą narzędzia opartego na metodzie Shapiro-Wilka wbudowanego w oprogramowanie Statystka w wersji 13.3 określono jakimi rozkładami charakteryzują się każda z prób [55]. Otrzymane histogramy rozkładów próby nr 1 i próby nr 2 przedstawiają odpowiednio Rys. 6.16 i Rys. 6.17.



Rys. 6.16. Histogram rozkładu zmiennych w badaniu belki w stanie dostawy



Rys. 6.17. Histogram rozkładu zmiennych w badaniu belki pokrytej powłoką tlenkową

W kolejnym kroku uwzględniając fakt, że histogramy rozkładu obu prób przedstawione na Rys. 6.16 i Rys. 6.17 nie były normalne do dalszej analizy przyjęto, że właściwym będzie posłużenie się testami nieparametrycznymi, które nie wymagają założenia o spełnieniu warunku normalności rozkładu [55].

Ponieważ belka ze stopu aluminium pokryta powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO jest materiałem innym niż stop AW-5083 w stanie dostawy przyjęto założenie, że n = 16 zmiennych próby pierwszej i n = 16 zmiennych próby drugiej są wzajemnie niezależne. Biorąc pod uwagę, histogramy rozkładu obu prób do analizy wykorzystano trzy różne testy porównawcze dla dwóch grup zmiennych niezależnych,, tj.: test U Manna-Whitney'a, test Kołmogorowa-Smirnowa oraz test serii Walda-Wolfowitza [55]. Uzyskany w teście wynik przedstawiono w Tab. 6.4, Tab. 6.5 i Tab. 6.6.

Zmienne niezależne	suma rang próba 1	suma rang próba 2	р	n ważnych próba 1	n ważnych próba 2	dokładność p
próba 1 próba 2	392,0000	136,0000	0,000001546	16	16	0,00000003

Tab. 6.4. Wyniki testu U Manna-Whitneya dla prób niezależnych

Obliczone w teście U Manna-Whitney'a prawdopodobieństwo p wyniosło 0,000001546 jest mniejsze od złożonego progu istotności  $p_v = 0,05$ . Świadczy to o występowaniu istotnych różnic statystycznych pomiędzy badanymi próbami (próba 1 i próba 2 nie pochodzą z jednej populacji).

zmienne niezależne	maksymalna ujemna (różnica)	maksymalna dodatnia (różnica)	s próba 1	s próba 2	р	n ważnych próba 1	n ważnych próba 2
próba 1 próba 2	0,00	1,0000	0,000404	0,006526	p < 0,001	16	16

Tab. 6.5. Wyniki testu Kołmogorowa-Smirnowa dla prób niezależnych

Obliczone za pomocą testu Kołmogorowa-Smirnowa prawdopodobieństwo p jest mniejsze od wartości 0,001 i mniejsze od złożonego progu istotności  $p_v = 0,05$ , a co za tym idzie według autorów testu zmienne próby 1 i zmienne próby 2 są istotne statystycznie.

zmienne niezależne	średnia próba 1	Średnia próba 2	р	n ważnych próba 1	n ważnych próba 2	liczba serii
próba 1 próba 2	0,326551	0,316730	0,00000070	16	16	2

Tab. 6.6. Wyniki testu serii Walda-Wolfowitza dla prób niezależnych

Obliczone w teście serii Walda-Wolfowitza prawdopodobieństwo p wynosiło 0,000000070 i podobnie jak w dwóch wcześniejszych testach jest mniejsze od złożonego progu istotności  $p_v = 0,05$  co świadczy o występowaniu istotnych różnić statystycznych dla obu badanych grup zmiennych niezależnych.

Wynik porównań wszystkich trzech testów statystycznych, przeprowadzonych na zmiennych niezależnych próby 1 i próby 2 nie wykluczają się wzajemnie i potwierdzają, że pomiary wartości liczby Poissona dla belki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy i pokrytej powłoka nie był przypadkowe.

Dwa kolejne rysunki zawierają wykresy ramka-wąsy, które pokazują zakresy zmiennych obu badanych grup. Według źródła [55] dla zmiennych niezależnych, dla których histogramy rozkładu nie są normalne do porównywania i analizowania wyników powinno używać się raczej wartości mediany niż średniej. Na Rys. 6.18 przedstawiono wykres ramka-wąsy dla ukazania różnic mediany próby pierwszej i mediany próby drugiej.



Rys. 6.18. Wykres ramka-wąsy ilustrujący różnice mediany próby 1 i mediany próby 2

Oprócz przedstawienia różnic median obu badanych grup zmiennych program Statystyka w wersji 13.3 pozwala również na sporządzanie wykresów ramka-wąsy przedstawiających średnie dla badanych grup zmiennych. Na Rys. 6.19 przedstawiono wykres ramka-wąsy ukazujący średnią próby 1 i średnią próby 2.



Rys. 6.19. Wykres ramka-wąsy ilustrujący różnice średnich próby 1 i mediany próby 2

## 6.3. Wyznaczanie granicy plastyczności przy wykorzystaniu entropii metrycznej K-S

W związku z tym, że próbki wykonane ze stopu AW-5083, które pokryto powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO wykazywały odmienny charakter przebiegu krzywych rozciągania w stosunku do krzywych rozciągania próbek wykonanych z tego samego stopu, ale bez pokrycia powłoka tlenkową, zrodziły się pytania:

• Czy specyficzny kompozyt, jakim staje się stop aluminium pokryty cienką i twardą powłoką Al₂O₃ można traktować tak samo, jak materiał izotropowy substratu przy wyznaczaniu umownej granicy plastyczności?

• Czy podobnie jak dla materiałów izotropowych [43, 53], także w przypadku stopów aluminium pokrytych powłokami Al₂O₃ można stosować obliczenia entropii metrycznej K-S do określenia naprężeń, przy których w strukturze wewnętrznej materiału następuje przejście ze stanu sprężystego do stanu plastycznego (granica plastyczności) [44, 52]?

W celu udzielenia odpowiedzi na ww. pytania postanowiono dla wybranych próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i AW-5083 w stanie dostawy i pokrytych powłokami tlenkowymi wyznaczyć umowne granice plastyczności. Do wyznaczenia granic plastyczności użyto dwóch metod. Jako pierwszą wykorzystano tradycyjną, graficzną metodę do wyznaczania  $R_{p0,2}$  opisaną w normie PN-EN ISO 6892-1 [96]. Do tego celu użyto oprogramowania systemowego maszyny wytrzymałościowej Zwick&Roell testXpert II w wersji 3.61. Jako drugą metodę określenia granicy plastyczności tych samych próbek wykorzystano obliczenia entropii metrycznej Kołmogorowa-Synaia ( $R_{eK-S}$ ).

Źródłem danych, które poddano obliczeniom entropii metrycznej K-S były zbiory zarejestrowanych w czasie statycznej próby rozciągania odkształceń bezwzględnych próbek uzyskane za pomocą ekstensometru Epsilon model 3542. Do samych obliczeń wykorzystano przygotowany specjalnie w tym celu program komputerowy Entropia K-S w wersji 1.10 [50].

Na przykładzie próbki nr 2P wykonanej ze stopu AW-5083, którą pokryto powłoką tlenkową, przedstawiono koleje kroki badania w celu określenia  $R_{p0,2}$  i  $R_{eK-S.}$  Rys. 6.20 pochodzi z oprogramowania maszyny wytrzymałościowej i przedstawia fragment krzywej rozciągania próbki nr 2P. Na rysunku tym widać linie pomocnicze służące do graficznego wyznaczenia umownej, ekstensometrycznej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  która dla przedmiotowej próbki wynosiła 149,43 MPa.



**Rys. 6.20.** Graficzny sposób wyznaczenia R_{p0,2} przez oprogramowanie maszyny wytrzymałościowej na przykładzie próbki nr 2P

Rys. 6.21 pochodzi z programu Entropia K-S i przedstawia wykresy entropii metrycznej K-S oraz wykres odkształcenia bezwzględnego ∆1.



**Rys. 6.21.** Wykresy entropii metrycznej K-S i odkształcenia bezwzględnego ∆l w funkcji następujących po sobie punktów pomiarowych dla próbki nr 2P

Obie krzywe na Rys. 6.21 przedstawiono w funkcji następujących po sobie punktów pomiarowych, czyli de facto w funkcji czasu. Maszyna wytrzymałościowa rejestrowała wartości odkształcenia z ekstensometru i wartość siły z czujnika siły z częstotliwością próbkowania wynoszącą 50 Hz. Na Rysunku 6.21 wskazano strzałką widoczne, lokalne obniżenie wartości entropii metrycznej w początkowym przebiegu jej wykresu. To lokalne minimum entropii metrycznej spowodowane jest zmianą dynamiki rejestrowanych w czasie badania danych wejściowych. W tym konkretnym przypadku danymi wejściowymi jest zbiór odkształceń bezwzględnych Δl próbki rejestrowanych za pomocą ekstensometru.

Rys. 6.22 przedstawia powiększony fragment przebiegu krzywej entropii metrycznej K-S z Rys. 6.21. Fragment ten to lokalne minimum, które ujawniło się w początkowym przebiegu wykresu entropii metrycznej K-S. Na Rys. 6.22 na krzywej oznaczono strzałką punkt pomiarowy badania nr 1530, przy którym wystąpiło lokalne minimum entropii K-S oraz podano jej wartość wynoszącą około 2,282.



Rys. 6.22. Powiększony fragment wykresy entropii metrycznej K-S próbki nr 2P

Następnie na krzywą rozciągania  $\sigma(\Delta l)$  próbki nr 2P pochodzącą z oprogramowania maszyny wytrzymałościowej Rys. 6.19 naniesiono punkt badania nr 1530 i odczytano dla niego wartość naprężenia, która wyniosła 135,70 MPa. Odczytaną wartość naprężenia przyjęto jako R_{eK-S}, tj. granicę plastyczności wyznaczoną za pomocą obliczeń entropii metrycznej K-S dla próbki nr 2P.



**Rys. 6.23.** Krzywa rozciągania  $\sigma(\Delta l)$  próbki nr 2P z oznaczonym pkt badania nr 1530 i odpowiadającą temu punktowi wartością  $\sigma$ 

Dla pozostałych próbek wykonanych z obu badanych stopów aluminium granice plastyczności  $R_{eK-S}$  obliczono w analogiczny sposób. W Tab. 6.7. zestawiono ze sobą uzyskane wartości granic plastyczności:  $R_{p0,2}$  i  $R_{eK-S}$  dla wybranych do badania próbek.

	stan	nr		R _{p0,2} MPa		R _{eK-S} MPa
stop	powierzchni	próbki	wartość	nr punktu pomiarowego	wartość	nr punktu pomiarowego
	stan dostawy	1J	368,91	4811	360,72	4077
AW-7020		2J	369,49	4846	367,69	4472
	Al ₂ O ₂	1	wartość         pomiarowego         wartość         po           J         368,91         4811         360,72           J         369,49         4846         367,69           L         355,48         5078         337,63           O         355,66         4904         330,83           IA         137,26         2794         137,25           A         137,08         2663         136,75	4194		
	7 11203	30	355,66	4904	330,83	3895
	stan dostawy	14A	137,26	2794	137,25	2775
AW-5083		15A	137,08	2663	136,75	2627
	Al2O3	1P	143,34	2573	128,93	1445
	2203	2P	149,43	2627	135,70	1530

Tab. 6.7. Wartości granic plastyczności: R_{p0,2} i R_{eK-S} uzyskane dla próbek nr: 1J, 2J, 1, 3O, 14A, 15A, 1P, 2P

### 6.4. Analiza wyników i wnioski z badań właściwości mechanicznych

Dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i pokrytych powłoką Al₂O₃ w procesie MAO średnia wartość modułu Younga E wyniosła 73 GPa. Dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 w stanie dostawy średnia wartość modułu E wyniosła 71,5 GPa (Tab. 6.1). Z porównania tych dwóch wartości wynika, że stop ten po pokryciu powłoką tlenkową zyskuje wyższą sztywność. Dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083 wzrost średniej wartości modułu E był nieco mniejszy i wyniósł 1 GPa. Średnie wartości modułu E wzrosło z wartości 70 GPa dla próbek ze stanu dostawy do 71 GPa dla próbek pokrytych Al₂O₃ (Tab. 6.1). Wzrosty wartości modułów Younga uzyskane dla próbek pokrytych powłokami tlenkowymi wynikają z dwóch faktów. Pierwszym z nich jest to, że czysty α-Al₂O₃ posiada wartość modułu Younga wynoszącą do 370 GPa [83, 85] co jest wartością kilkukrotnie przewyższającą wartość modułu Younga stopu AW-7020 w stanie dostawy, tj. 70 GPa. Pomimo tego, że grubość nie szlifowanych powłok tlenkowych naniesionych na próbki ze stopu AW-7020 dla których przeprowadzono statyczne próby rozciągania wynosiła zaledwie 90 µm (Rys. 5.13) to przy średnicy początkowej próbek wynoszącej d₀ ~ 8mm spowodowała ona wzrost sztywności pokrytego nią materiału. Dla stopu AW-5083 zarejestrowano również wzrost średniej wartości modułu E z 70 GPa do 71 GPa.

Drugim faktem mającym wpływ na wzrost wartości modułów Younga próbek wykonanych ze stopów aluminium pokrytych powłokami MAO jest bardzo silne przywieranie powłok do substratu. Wg źródła [8] powłoka konwersyjna Al₂O₃ uzyskana w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego przywiera silnie do materiału, na którym powstaje. Aby móc oddzielić ją od stopu wymagane jest użycie siły, która wytworzy naprężenie rzędu 200÷250 MPa w zależności od składu substratu i dodatków wprowadzonych do elektrolitu.

Podsumowując: silne przywieranie powłoki tlenkowej uzyskanej w procesie MAO do stopu aluminium, na którym ona powstaje, oraz wysoka wartość modułu Younga, którą posiada α-Al₂O₃ (korund) zawarty w powłoce, powoduje zauważalny wzrost wartości modułu E próbek pokrytych powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO względem wartości modułu E próbek wykonanych z tych stopów w stanie dostawy (bez pokrycia tlenkiem).

Dla obu wybranych do badań stopów aluminium **wytrzymałość na rozciąganie R**_m próbek pokrytych powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego obniża się. Dla stopu AW-7020 zarejestrowano spadek średniej wartości R_m z 412 MPa dla próbek ze stanu dostawy do 393,5 MPa dla próbek pokrytych powłokami tlenkowymi (Tab. 6.1). W przypadku stopu AW-5083 zanotowano obniżenie średniej wartości R_m z wartości 233,5 MPa uzyskanej dla próbek w stanie dostawy do 228,5 MPa dla próbek pokrytych Al₂O₃ (Tab. 6.1). Obniżenie wartości R_m wynika z faktu, że w procesie tworzenia się konwersyjnych powłok tlenkowych MAO część materiału substratu zostaje zastąpiona tlenkiem aluminium (mechanizm opisany w podrozdziale 6.1). Powstające w procesie MAO powłoki tylko w części swojej objętości składają się ze stosunkowo wytrzymałego α-Al₂O₃, którego R_m to zaledwie 60 MPa [51].

Właściwości poszczególnych odmian polimorficznych tlenku aluminium, który w części zastępuje materiał substratu powoduje obniżenie łącznej wartości  $R_m$  powstałego kompozytu w stosunku do  $R_m$  materiału wyjściowego. Dzieje się tak pomimo wzrostu średnicy zewnętrznej próbki po jej pokryciu powłoką MAO. Próbki ze stopu AW-7020 w stanie dostawy osiągnęły w statycznej próbie rozciągania średnią wartość  $R_m = 412$  MPa. Po pokryciu próbek powłokami tlenkowymi  $R_m$  tych próbek osiągnęło średnie wartości wynoszące 393,5 MPa. Zarejestrowano obniżenie wartości o 4,5%.

W przypadku próbek wykonanych ze stopu AW-5083 uzyskano w statycznej próbie rozciągania średnią wartość  $R_m$  wynoszącą 233,5 MPa, a po pokryciu próbek powłoka  $\alpha$ -Al₂O₃ zanotowano spadek średniej wartości  $R_m$  do 228,5 MPa, tj o 2,14% (Tab. 6.1).

Powłoki tlenkowe MAO uzyskane na obu wybranych stopach aluminium posiadają wysoką mikrotwardość (Rys. 5.28 i Rys. 5.30) i względnie wysoką wytrzymałość na rozciąganie. Powłoki te silnie przywierają do substratu, na którym są tworzone [8]. Co za tym

idzie, powłoki tlenkowe uzyskane w procesie MAO tworzą sztywne i twarde okrycie materiału rodzimego. Wyniki badania **liczby Poissona** pokazują, że powstała na stopie AW-5083 powłoka zmienia wartości v względem materiału w stanie dostawy.

Wyniki eksperymentu przeprowadzonego na dwóch belkach wykonanych ze stopu AW-5083 o przekroju prostokątnym 40x12 mm, jednej w stanie dostawy i drugiej pokrytej powłoką Al₂O₃ MAO o grubości wynoszącej 45  $\mu$ m (po szlifowaniu i polerowaniu) pokazują, że nawet elementy o znacznie większych rozmiarach, niż próbki przygotowane do statycznej próby rozciągania wykazują uchwytną zmianę współczynnika v. W czasie badania belka wykonana ze stopu AW-5083 w stanie dostawy uzyskała wartość vśr. = 0,327 (Tab. 6.2). Wartość ta pokrywa się z powszechnie dostępnymi danymi dla stopu aluminium PA 13 (AlMg4,5Mn0,7) [84, 88], tj. wartością v = 0,33. Wartość średnia liczby Poissona dla belki wykonanej ze stopu AW-5083, którą częściowo pokryto powłoką tlenkową to v_{śr}. = 0,317 (Tab. 6.3).

Kolejnymi wielkościami otrzymanymi w wyniku badań próbek pokrytych powłoką tlenkową uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego, które postanowiono porównać do wielkości uzyskanych dla próbek ze stanu dostawy to wartości **granic plastyczności**:

- umownej, ekstensometrycznej granicy plastyczności R_{p0,2},

- granicy plastyczności ReK-S wyznaczonej za pomocą obliczeń entropii metrycznej K-S.

Z badań wykonanych na grupie wybranych próbek wykonanych z obu stopów aluminium w stanie dostawy i pokrytych powłokami tlenkowymi wynika, że jest możliwym określanie granicy plastyczności metodą obliczenia entropi metrycznej K-S dla obu materiałów, także po ich pokryciu powłokami MAO.

Analizując wyniki zebrane w Tab. 6.7 zauważono, że obliczone metodą entropii metrycznej K-S wartości  $R_{eK-S}$  dla każdej z badanych próbek są niższe, niż odpowiadające im wartości umownej, ekstensometrycznej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ . Oznacza to, że występowały one wcześniej (niższe nr punktów pomiarowych) niż umowne, ekstensometryczne granice plastyczności, które wyrysowywało oprogramowanie systemowe maszyny wytrzymałościowej. W tym miejscu należy raz jeszcze podkreślić, że obliczone na podstawie danych eksperymentalnych (wydłużenie bezwzględne próbek mierzone za pomocą ekstensometru) wartości entropii metrycznej i jej lokalne minima sygnalizują jednoznacznie zmiany jakościowe zachodzące wewnątrz badanego materiału.

## 7. Badanie właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami uzyskanymi metodą MAO

Celem badania właściwości wytrzymałościowo–korozyjnych było udzielenie odpowiedzi na pytanie czy pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO nie wpływa niekorzystnie na właściwości eksploatacyjne tych materiałów w szczególności w środowisku zawierającym jony chloru.

### 7.1. Przebieg badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych

Badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych zaplanowano i zrealizowano z wykorzystaniem statycznej próby rozciągania metali w temperaturze pokojowej wg zaleceń normy PN-EN ISO 6892-1 [96] jako badania porównawcze. Połowę próbek z obu wybranych stopów aluminium pokryto powłoką Al₂O₃ w procesie MAO. Następnie wszystkie próbki podzielono na cztery grupy. W każdej grupie znalazły się próbki wykonane z obu stopów pokryte i niepokryte tlenkiem. Jedną z grup przeznaczono do badań bez wpływu środowiska korozyjnego (materiał porównawczy). Pozostałe trzy grupy próbek poddano działaniu przyśpieszonej korozji w sztucznej atmosferze w oparciu o główne założenia zdefiniowane w normie PN-EN ISO 16701:2015-08 "*Korozja metali i stopów. Korozja w sztucznych atmosferach. Przyspieszone badania korozyjne w kontrolowanych warunkach wilgotności i cyklicznego natrysku roztworem soli"* [95].

Głównym elementem stanowiska (Rys. 7.1) do przyśpieszonych badań korozyjnych w sztucznej atmosferze był zbiornik wykonany z polimetakrylanu metylu (PMMA) o pojemności 250 dm³ z pokrywą. Na czas badania zbiornik wypełniano 61 dm³ wodnego, 3,5% roztworu NaCl, w którym za pomocą grzałki utrzymywano stałą temperaturę 35°C. Natrysk realizowano zasysając z dna zbiornika wodny roztwór NaCl za pomocą eżektora zasilanego sprężonym powietrzem pochodzącym ze zbiornika bezolejowej sprężarki.

Sprężone powietrze w zbiorniku sprężarki w czasie badania posiadało maksymalne ciśnienie wynoszące 0,1 MPa, które redukowane było przed eżektorem do ciśnienia o wartości 0,006 MPa. Rozpylony za pomocą eżektora wodny roztwór solny pozostawał wewnątrz zamkniętego pokrywą zbiornika (widoczna na Rys. 7.2 mgła), a po skropleniu powracał na jego dno.

Pomiaru wilgotności względnej wewnątrz zbiornika dokonywano okresowo za pomocą przyrządu Wöhler RF 220. Ubytki roztworu NaCl uzupełniano w czasie trwania fazy suszenia próbek.



Rys. 7.1. Stanowisko do przyśpieszonych badań korozyjnych: 1) zbiornik, 2) grzałka, 3) eżektor powietrzny, 4) stojak, 5) przewód doprowadzający sprężone powietrze, 6) 3,5% roztwór wodny NaCl,
7) próbki ze stopu AW 7020 pokryte powłoką Al₂O₃, 8) próbki ze stopu AW-7020 w stanie dostawy



**Rys. 7.2.** Stanowisko do przyśpieszonych badań korozyjnych w czasie fazy natrysku 3,5% wodnym roztworem NaCl na próbki

Próbki z czterech grup, tj.:

- ze stopu AW-7020, materiał w stanie dostawy,
- ze stopu AW-7020, które pokryto powłoką Al₂O₃ w procesie MAO,

- ze stopu AW-5083, materiał w stanie dostawy,

- ze stopu AW-5083, które pokryto powłoką Al₂O₃ w procesie MAO,

umieszczone zostały w dwóch turach (oddzielnych dla każdego ze stopów aluminium) w zbiorniku i poddane działaniu rozpylonego, 3,5% roztworu wodnego NaCl o temp. 35°C natryskiwanego przez kolejno 30, 60 i 120 dób (720, 1440 i 2880 godzin) wg cyklu "B" określonego w pkt. 6.2.2 normy PN-EN ISO 16701:2015-08 [95].

Po każdym zakończonym etapie oddziaływania korozyjnego na próbki, tj.: po 30, po 60 i 120 dobach, ze zbiornika zabierano część z każdej grupy próbek i poddawano ją statycznej próbie rozciągania wg normy PN-EN ISO 6892-1:2016-09 [96] na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick&Roell typ MPMD P10B [91] z ekstensometrem Epsilon model 3542 [92] (Rys. 7.3). Wyniki statycznej próby rozciągania zarejestrowano za pomocą oprogramowania firmy Zwick&Roell testXpert II w wersji 3.61.



**Rys. 7.3.** Próbka ze stopu AW-5083 po 120 dobach oddziaływania korozyjnego w uchwytach maszyny wytrzymałościowej z umieszczonym na niej ekstensometrem Epsilon model 3542

## 7.2. Wyniki badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych

Wyniki statycznego rozciągania próbek wykonanych z obu wybranych do badań stopów aluminium, w stanie dostawy oraz pokrytych powłoką tlenkową uzyskaną metoda MAO po działaniu na nie środowiskiem korozyjnym w sztucznej atmosferze, w kontrolowanych warunkach wilgotności i cyklicznego natrysku roztworem soli zestawiono w Tab. 7.1.

	czas										
	działania		_	_		_					_
	środowiska	nr	E	R _{p0,2}	R _m	Fm	A ₅₀	L _c	L ₀	d ₀	S ₀
	korozyjnego	próbki	[GPa]	[MPa]	[MPa]	[KN]	[%]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm²]
	[doby]	-									
	0	1J	72	369	412	20,5	12,9	60	50	7,97	49,89
_	Ū	2J	71	366	412	20,3	12,0	60	50	7,93	49,39
Ŵ		1K	72	366	409	20,5	13,3	60	50	7,99	50,14
sta	30	2K	72	366	408	20,5	14,4	60	50	8,00	50,27
မီ		3К	71	365	408	20,4	13,9	60	50	7,97	49,89
tan		4K	71	362	405	20,6	13,7	60	50	8,04	50,77
s) 0	60	5K	71	363	405	20,5	12,9	60	50	8,04	50,77
702		6K	72	361	405	20,3	12,5	60	50	7,99	50,14
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	-	7K	69	360	403	20,5	12,8	60	50	8,05	50,90
Ā	120	8K	69	361	403	20,1	10,8	60	50	7,98	50,01
		9К	69	360	403	20,2	12,6	60	50	7,99	50,14
	0	1	73	355	393	20,0	12,8	60	50	8,05	50,83
	-	30	73	356	394	20,1	12,8	60	50	8,05	50,93
1 ₂ O ₃		1A	73	355	389	19,8	12,2	60	50	8,05	50,88
e A	30	2A	73	354	393	19,8	10,8	60	50	8,02	50,45
ryt		3A	73	354	389	20,0	12,4	60	50	8,10	51,53
yoc		4A	72	358	393	19,9	10,7	60	50	8,02	50,52
201	60	1B	73	351	389	19,8	12,2	60	50	8,06	51,02
.70		2B	73	354	391	19,9	11,9	60	50	8,05	50,90
Ň		3B	73	353	390	19,8	10,6	60	50	8,04	50,77
4	120	10	73	356	393	20,0	12,8	60	50	8,04	50,81
		20	72	357	393	20,2	10,7	60	50	8,10	51,47
	0	14A	70	137	232	11,77	5,6	60	50	8,04	50,77
رک م		15A	70	137	235	11,81	5,6	60	50	8,00	50,27
stav	20	16A	69	134	230	11,82	5,1	60	50	8,02	50,52
qo	30	17A	69	135	229	11,50	4,9	60	50	8,00	50,27
an		18A	69	136	229	12,08	5,2	60	50	8,05	50,90
s (st	60	19A	68	128	214	10,82	3,7	60	50	8,03	50,64
083	60	20A	68	129	226	11,45	4,9	60	50	8,04	50,71
<-5		21A	68	130	214	10,79	3,8	60	50	8,01	50,39
A	120	22A	67	115	209	10,69	4,2	60	50	8,08	51,28
		23A	67	120	223	11,45	4,9	60	50	8,09	51,40
	0	1P	71	143	229	11,40	5,5	60	50	7,96	49,76
õ		2P	71	149	228	11,39	5,1	60	50	7,98	50,01
Al2	20	4P	71	143	228	11,44	5,4	60	50	8,00	50,27
yte	50	5P	71	148	228	11,57	5,4	60	50	8,03	50,64
okr		6P	71	146	227	11,22	5,4	60	50	7,94	49,51
3 p	60	7P	70	148	229	11,39	5,3	60	50	7,96	49,76
508	00	8P	71	144	230	11,45	5,6	60	50	7,96	49,76
~~~		9P	70	146	230	11,45	5,2	60	50	7,96	49,76
Ā	120	10P	71	131	226	11,52	5,6	60	50	8,05	50,90
		11P	72	129	228	11,65	5,8	60	50	8,06	51,02

**Tab. 7.1.** Wyniki statycznego rozciągania próbek wykonanych ze stopów: AW-7020 i AW-5083 w stanie dostawy oraz pokrytych powłoką Al₂O₃ po uprzednim poddaniu ich przyśpieszonej korozji w sztucznej atmosferze odpowiednio przez: 0, 30, 60 i 120 dób

## 7.3. Analiza statystyczna wyników badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych

Z uwagi na liczność prób w poszczególnych grupach próbek analiza statystyczna wyników sprowadziła się do obliczenia wartości średniej  $\bar{x}$ , odchylenia standardowego s oraz współczynnika zmienności v_% (współczynnika wariancji wyrażonego w %) dla uzyskanych modułów Younga E, granicy wytrzymałości R_m oraz umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności R_{p0,2} dla każdej grupy próbek [15, 23]. Za jednakowe próbki uznano takie, które wykonano z tego samego materiału z pokryciem powłoką tlenkową lub bez pokrycia, i które poddano działaniu środowiska korozyjnego przez jednakowy czas. Obliczone wartości średnich  $\bar{x}$ , odchyleń standardowych s oraz współczynnika zmienności v_% dla E, R_m i R_{p0,2} w poszczególnych grupach zebrano w Tab. 7.2. dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i Tab. 7.3. dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083.

	dowiska Joby]			dla E	Ē			dla R _r	n			dla R	p0,2	
	czas działania śro korozyjnego [c	nr próbki	E [GPa]	x [GPa]	S	v% [%]	R _m [MPa]	⊼ [GPa]	S	۷%	R _{p0.2} [MPa]	⊼ [GPa]	S	v% [%]
	0	1J	72	71,50	0,50	0,70	412	412,00	0,00	0,00	369	367,5	1,50	0,40
		2J	71		,		412		,	,	366			
(yw		1K	72				409				366			
sta	30	2K	72	71,67	0,47	0,70	408	408,33	0,47	0,10	366	365,67	0,47	0,10
opu		3K	71				408				365			
star		4K	71				405				362			
-7020 (5	5K	71	71,33	0,47	0,70	405	405,00	0,00	0,00	363	362,00	0,82	0,20	
	6K	72				405				361				
AW		7K	69				403				360			
	120	8K	69	69,00	0,00	0,00	403	403,00	0,00	0,00	361	360,33	0,47	0,10
		9K	69				403				360			
	0	1	73	73,00	0,00	0,00	393	393,50	0,50	0,10	355	355,50	0,50	0,10
		30	73				394				356			
2O3		1A	73				389				355			
Ā	30	2A	73	73,00	0,00	0,00	393	390,33	1,89	0,50	354	354,33	0,47	0,10
cryte		3A	73				389				354			
pok		4A	72				393				358			
120	60	1B	73	72,67	0,47	0,60	389	391,00	1,63	0,40	351	354,33	2,87	0,80
1-70		2B	73				391				354			
AΝ		3B	73				390				353			
120	10	73	72,67	0,47	0,60	393	392,00	1,41	0,40	356	355,33	1,70	0,50	
		20	72				393				357			

Tab. 7.2. Analiza statystyczna wyników rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020

środowiska				dla I	E			dla R	m			dla R _p	a R _{p0,2}			
	czas działania śro korozyjnego [d	nr próbki	E [GPa]	x [GPa]	S	v% [%]	R _m [MPa]	x [GPa]	S	v% [%]	R _{p0.2} [MPa]	x [GPa]	S	v% [%]		
	0	14A	70	70,00	0,00	0,00	232	233,50	1,50	0,60	137	137,00	0,00	0,00		
(		15A	70	-			235		-		137			-		
awy		16A	69				230				134					
dost	30	17A	69	69,00	0,00	0,00	229	229,33	0,47	0,20	135	135,00	0,82	0,60		
an c		18A	69				229				136					
5083 (st		19A	68				214				128					
	60	20A	68	68,00	0,00	0,00	226	218,00	5,66	2,60	129	129,00	0,82	0,60		
-W		21A	68				214				130					
A	120	22A	67	67,00	0,00	0,00	209	216,10	7,00	3,20	115	117,50	2,50	2,10		
		23A	67				223				120					
	0	1P	71	71,00	0,00	0,00	229	228,50	0,50	0,20	143	146,00	3,00	2,10		
3		2P	71				228				149					
٥²١٨		4P	71				228				143					
rte ∕	30	5P	71	71,00	0,00	0,00	228	227,67	0,47	0,20	148	145,67	2,05	1,40		
okry		6P	71				227				146					
3 p(		7P	70				229				148					
9083 9	60	8P	71	70,33	0,47	0,70	230	229,67	0,47	0,20	144	146,00	1,63	1,10		
-W4		9P	70				230				146					
1	120	10P	71	71,50	0,50	0,70	226	227,00	1,00	0,40	131	130,00	1,00	0,80		
		11P	72				228				129					

Tab. 7.3. Analiza statystyczna wyników rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083

## 7.3.1. Analiza wyników badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopu AW-7020

Wyniki statycznej próby rozciągania w temperaturze pokojowej próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z obliczonymi współczynnikami zmienności v_% przedstawiono w Tab. 7.2.

Dla trzech parametrów wytrzymałościowych poddanych analizie statystycznej, tj.: E,  $R_m$ i  $R_{p0,2}$  w poszczególnych grupach próbek uzyskano wartości współczynnika zmienności z zakresu od 0 do 0,8 %. Maksymalna wartość v_% wystąpiła dla wyników ekstensometrycznej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  w grupie próbek pokrytych powłoką tlenkową po 60 dniach oddziaływania środowiska korozyjnego. Ponieważ liczność prób badań własnych w poszczególnych grupach próbek wynosiła od 2 do 3 postanowiono porównać uzyskane wyniki z dostępnymi danymi statystycznymi z prób wytrzymałościowych przeprowadzonych na prętach ze stopów aluminium o średnicach od  $0 \div 30$  mm. W literaturze [15, 23] współczynniki zmienności v_% dla E, R_m i R_{p0,2} prętów aluminiowych o średnicy do 30 mm przyjmują wartości w przedziale od 0 % do 9,8%.

Uzyskane w badaniach własnych stopu AW-7020 współczynniki zmienności  $v_{\%}$  dla E,  $R_m$  i  $R_{p0,2}$  zawierały się w przedziale od 0 do 0,8 % uznano je zatem za nieodbiegające od wartości uzyskiwanych w innych, podobnych badaniach wytrzymałościowych i poddano dalszej analizie.

Na Rys. 7.4 przedstawiono wykresy statycznego rozciągania wszystkich próbek wykonanych ze stopu AW-7020, które nie zostały pokryte powłoka tlenkową. Rys. 7.4 pochodzi z oprogramowania testXpert II w wersji 3.61 maszyny wytrzymałościowej Zwick&Roell typu MPMD P10B. Wśród wykresów znajdują się krzywe rozciągania próbek ze stanu dostawy (nie poddane korozji przyśpieszonej w sztucznej atmosferze) oraz próbek, które poddano działaniu korozji przez 30, 60 i 120 dób.



**Rys. 7.4.** Zestawienie krzywych statycznej próby rozciągania dla próbek ze stopu AW-7020 w stanie dostawy poddanych działaniu środowiska korozyjnego przez 0, 30, 60 i 120 dób

Rys. 7.5 przedstawia powiększony fragment krzywych rozciągania znajdujących się na Rys. 7.4. Oznaczenie próbek na Rys. 7.4 i Rys. 7.5 jest zgodne z numeracją próbek zawartą w Tab. 7.1 i Tab. 7.2. Powiększenie krzywych na Rys. 7.5 pozwala uchwycić uzyskane wartości granicy wytrzymałości R_m dla poszczególnych próbek. Stop AW-7020 jest powszechnie znanym i przebadanym materiałem. Zatem znane są jego właściwości wytrzymałościowe i wytrzymałościowo-korozyjne. W niniejszej rozprawie doktorskiej zdecydowano się umieścić wyniki badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopu AW-7020 jako materiału porównawczego do analizy wyników właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopu AW-7020 pokrytego powłoką konwersyjną Al₂O₃ uzyskaną w procesie MAO.



Rys. 7.5. Powiększenie wycinka krzywych rozciągania z Rys. 7.4

Na Rys. 7.5 widzimy, że próbki nie poddane działaniu środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze oznaczone 1J i 2J uzyskały najwyższą wartość  $R_m$  ze wszystkich próbek nie pokrytych powłoką tlenkową. Z danych zawartych w Tab. 7.1 i Tab. 7.2 odczytać można, że wartość  $R_m$  dla tych próbek wynosiła 412 MPa.

Na rysunku widzimy również, że najniższą wartość R_m uzyskała grupa próbek poddanych działaniu środowiska korozyjnego przez 120 dób. Próbki te oznaczono jako 7K, 8K, 9K i osiągnęły wartość R_m wynoszącą 403 MPa. Próbki poddane działaniu środowiska korozyjnego przez 60 dób, które oznaczono 4K, 5K, 6K uzyskały wartość R_m wynoszącą 405 MPa. Próbki 1K, 2K, 3K, które poddane były korozji przez 30 dób uzyskały średnią wartość R_m wynosząca 408,33 MPa.

Przyjmując wartość  $R_m$  wynoszącą dla próbek ze stanu dostawy 412 MPa jako wartość odniesienia wynoszącą 100% to zrejestrowany spadek  $R_m$  po 120 dobach wynosił 2,43%.

Na Rys. 7.6 przedstawiono linią kropkowaną wielomianową funkcję drugiego stopnia, która opisuje trend zmiany wartości  $R_m$  w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i nie pokrytych powłoką tlenkową. Funkcja ta przyjmuje

postać  $R_m = 0,0006x^2 - 015x + 412$  gdzie x oznacza czas ekspozycji na korozję wyrażony w dobach. Krzywa trendu spłaszcza się wraz ze wzrostem czasu działania środowiska korozyjnego.



**Rys. 7.6.** trend zmiany średnich wartości R_m w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 w stanie dostawy

Na Rys. 7.7 zestawiono ze sobą krzywe rozciągania wybranych próbek ze stopu AW-7020, które nie zostały pokryte powłokami tlenkowymi. Na rysunku widzimy krzywe rozciągania czterech próbek i tak kolejno: próbka 1J nie poddana odziaływaniu atmosfery korozyjnej, próbka 1K poddana działaniu środowiska korozyjnemu przez 30 dób, próbka 6K po 60 dobach odziaływania na nią atmosfery korozyjnej oraz próbka 9K po 120 dobach. Krzywe rozciągania na Rys. 7.7 zachowują jednolity charakter z wyraźnie widocznym spadkiem wartości granicy plastyczności dla tego stopu w zależności od czasu działania korozji. W takim ujęciu krzywych rozciągania nie widzimy natomiast specjalnej różnicy w kątach nachylenia części liniowych wykresów do osi poziomej, czyli zmiany modułów Younga E. Zmianę tą można zaobserwować natomiast na Rys. 7.8, na którym umieszczono wykres zmiany średnich wartości modułów Younga E w funkcji czasu działania korozji na niepokryte tlenkiem próbki wykonane ze stopu AW-7020.


**Rys. 7.7**. Wybrane krzywe statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej

Na Rys. 7.8. umieszczono linię trendu opisującą zmianę średnich wartości modułów Younga. Linia trendu opisana jest funkcją wielomianową drugiego stopnia  $E = -0,0003x^2 + 0,015x + 71,497$  gdzie x oznacza czas ekspozycji na korozję wyrażony w dobach. Wartość średnia modułu Younga w początkowej fazie oddziaływani środowiskiem korozyjnym (30 i 60 dób) na próbki ze stopu AW-7020 zasadniczo nie zmienia wartości względem próbek wykonanych ze stopu w stanie dostawy. Po 120 dobach wartość modułu Younga obniża się z 71,5 GPa do 69 GPa.



**Rys. 7.8.** Trend zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej

Na Rys. 7.9 zilustrowano zmianę wartości średnich umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności w zależności od czasu działania środowiska korozyjnego na niepokryte powłoką tlenkową próbki wykonane ze stopu AW-7020. Na rysunku linią kropkowaną zaznaczono linię trendu opisującą tę zmianę. Linię trendu stanowi funkcja wielomianowa drugiego stopnia  $R_{p0,2} = 0,0004x^2 - 0,011x + 367,81$ .

Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji próbek wykonanych ze stopu AW-7020 na środowisko korozyjne obserwujemy spadek wartości średniej  $R_{p0,2}$ . Po 120 dobach działania środowiska korozyjnego na próbki wykonane z tego materiału wartość średnia umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności obniżyła się z 367,5 MPa do 360,33 MPa, tj. o 1,95%.



**Rys. 7.9.** Trend zmiany średnich wartości umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na środowisko korozyjne próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej

Na Rys. 7.10 przedstawiono krzywe statycznego rozciągania próbek wykonane ze stopu AW-7020, które zostały pokryte powłoką tlenkową uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego. Wśród wykresów znajdują się krzywe rozciągania próbek nie poddanych działaniu korozji przyśpieszonej w sztucznej atmosferze oraz próbek, które poddano jej działaniu przez 30, 60 i 120 dób. Na osi pionowej wykresu zaznaczono maksymalną wartość  $R_m = 394$  MPa jaką uzyskała próbka nr 30 czyli próbka wykonana ze stopu AW-7020, pokryta powłoką tlenkową, i której nie poddano działaniu korozji.

W tym miejscu na szczególną uwagę zasługuje fakt, że wartość ta (394 MPa) jest niższa od wartości średniej uzyskanej dla próbek niepokrytych powłokami i niepoddanych działaniu środowiska korozyjnego tj. 412 MPa (krzywa 1J na Rys. 7.7). Różnica ta, czyli 18 MPa, może

wynikać z mechanizmu tworzenia się tlenkowej powłoki konwersyjnej MAO na stopach aluminium opisanego w podrozdziale 6.1 niniejszej rozprawy doktorskiej.



**Rys. 7.10.** Zestawienie krzywych statycznej próby rozciągania dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO i poddanych działaniu środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze przez 0, 30, 60 i 120 dób

Na Rys. 7.11 zestawiono ze sobą krzywe rozciągania wybranych próbek ze stopu AW-7020, które zostały pokryte powłokami tlenkowymi MAO. Na Rys. 7.11 widzimy krzywe statycznego rozciągania czterech próbek i tak kolejno: próbka oznaczona 1 niepoddana odziaływaniu atmosfery korozyjnej, próbka 2A poddana działaniu środowiska korozyjnego przez 30 dób, próbka 3A po 60 dobach odziaływania atmosfery korozyjnej i próbka 2O poddana działaniu środowiska korozyjnego przez 120 dób.

Zestawione ze sobą wykresy pokazują, że długość oddziaływania środowiska korozyjnego na pokryte tlenkiem próbki nie wpływa znacząco na wartości uzyskiwanych przez nie granic wytrzymałości R_m, które zawierają się w przedziale 390÷394 MPa.

Wykresy rozciągania czterech wybranych próbek zachowują również zbliżoną długość części liniowej co pozwala wnioskować, że posiadają one zbliżone wartości granicy plastyczności, co znajduje potwierdzenie w wartościach R_{p0,2} zawartych w Tab. 7.1 i Tab. 7.2.

Moduły Younga próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i pokrytych powłoką  $Al_2O_3$ poddanych działaniu środowiska korozyjnego przyjęły praktycznie stałą wartość E oscylującą wokół wartości 73 GPa. Należy przy tym zwrócić uwagę, że wartość średnia modułu Younga E dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłoką  $Al_2O_3$  uzyskaną w procesie MAO wynosi ~73 GPa i jest wyższa niż wartość średnia modułu Younga E = 71,5 GPa, jaką w przeprowadzonym badaniu uzyskały próbki wykonane ze stopu AW-7020 w stanie dostawy. Pokazuje to, że pokrycie powłoką tlenkowa pręta o średnicy 8 mm wykonanego z tego stopu zmienia zauważalnie jego sztywność.



**Rys. 7.11.** Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z powłokami tlenkowymi po oddziaływaniu na nie środowiska korozyjnego przez 0, 30, 60 i 120 dób

Na Rys. 7.12 pokazano trend zmiany średnich wartości  $R_m$  w funkcji czasu oddziaływania środowiska korozyjnego na próbki wykonane ze stopu AW-7020 i pokryte powłoką tlenkową. Linę trendu opisującego tą zmianę stanowi funkcja liniowa o równaniu  $R_m = -0,0062x + 392,03$  gdzie x oznacza czas działania korozji wyrażony w dobach.



**Rys. 7.12.** Trend zmiany średnich wartości R_m w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłokami tlenkowymi

Na Rys. 7.13 pokazano trend zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu oddziaływania środowiska korozyjnego na próbki wykonane ze stopu AW-7020 i pokryte powłoką tlenkową MAO. Linia trendu opisującego tę zmianę stanowi funkcja liniowa o równaniu E = -0,0031x + 73 gdzie x oznacza czas działania korozji wyrażony w dobach.



**Rys. 7.13.** Trend zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z powłokami tlenkowymi

Rys. 7.14 przedstawia zmianę średnich wartości umownych (ekstensometrycznych) granicy plastyczności próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i pokrytych powłokami tlenkowymi w funkcji czasu działania środowiska korozyjnego na te próbki. Linę trendu opisującego tą zmianę stanowi funkcja liniowa o równaniu  $R_{p0,2} = 0,0008x + 354,83$  gdzie x oznacza czas działania korozji wyrażony w dobach.



**Rys. 7.14.** Trend zmiany średnich wartości umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z powłokami tlenkowymi

## 7.3.2. Analiza wyników badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych stopu AW-5083

Wyniki statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z obliczonymi współczynnikami zmienności  $v_{\%}$  przedstawiono w Tab. 7.3. Dla trzech wielkości poddanych analizie statystycznej, tj.: E, R_m i R_{p0,2} w poszczególnych grupach próbek uzyskano wartości współczynnika zmienności w zakresie od 0 do 3,2%. Maksymalna wartość  $v_{\%}$  wystąpiła dla wyników wytrzymałości na rozciąganie R_m w grupie próbek ze stanu dostawy po 120 dniach oddziaływania na nie środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze. Ponieważ liczność prób badań własnych w poszczególnych grupach próbek wynosiła od 2 do 3 postanowiono (podobnie jak miało to miejsce przy analizie wyników stopu AW-7020) porównać uzyskane wyniki z dostępnymi danymi statystycznymi z prób wytrzymałościowych przeprowadzonych na prętach ze stopów aluminium o średnicach od 0 ÷ 30 mm. W literaturze [15, 23] współczynniki zmienności  $v_{\%}$  dla E, R_m i R_{p0,2} prętów aluminiowych o średnicy do 30 mm przyjmują wartości w przedziale od 0 % do 9,8%. Uzyskane w badaniach własnych stopu AW-7020 współczynniki zmienności  $v_{\%}$  dla E, R_m i R_{p0,2} zawierały się w przedziale od 0 do 3,2% uznano je zatem za nieodbiegające od wartości uzyskiwanych w innych, podobnych badaniach wytrzymałościowych i poddano dalszej analizie.

Na Rys. 7.15 przedstawiono wykresy statycznego rozciągania wszystkich próbek wykonanych ze stopu AW-5083, które nie zostały pokryte powłokami tlenkowymi.



**Rys. 7.15.** Krzywe statycznej próby rozciągania próbek ze stopu AW-5083 w stanie dostawy poddanych działaniu korozji przyspieszonej w sztucznej atmosferze przez 0, 30, 60 i 120 dób

Na Rys. 7.15 znajdują się krzywe rozciągania próbek ze stanu dostawy (nie poddane działaniu środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze) oraz próbki, które poddano działaniu atmosfery korozyjnej przez 30, 60 i 120 dób.

Na Rys. 7.15 widoczne są wartości  $R_m$  osiągnięte przez poszczególne próbki. W czasie badania ujawnił się spadek średnich wartości  $R_m$  (Tab. 7.3), który wyniósł w stosunku do średniej wartości  $R_m$  próbek niepoddanych korozji odpowiednio:

- 1,79% dla próbek, na które oddziaływało środowisko korozyjne przez 30 dób;
- 6,64% dla próbek, na które oddziaływało środowisko korozyjne przez 60 dób;
- 7,49% dla próbek poddanych działaniu atmosfery korozyjnej przez 120 dób.



**Rys. 7.16.** Wykres zmiany średnich wartości R_m w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej

Na Rys. 7.16 linią kropkowaną przedstawiono linię trendu zmiany  $R_m$  w funkcji czasu ekspozycji na korozję niepokrytych próbek wykonanych ze stopu AW-5083. Linia opisana jest wielomianową funkcje drugiego stopnia o równaniu  $R_m = 0,0013x^2 - 0,3198x + 234,65$  gdzie x oznacza czas ekspozycji na korozję wyrażony w dobach.

Na Rys. 7.17 przedstawiono krzywe rozciągania wybranych próbek wykonanych ze stopu AW-5083, których nie pokryto powłokami tlenkowymi. Na rysunku widzimy krzywe rozciągania czterech próbek, i tak kolejno: próbka 15A niepoddana działaniu atmosfery korozyjnej, próbka 17A poddana działaniu środowiska korozyjnego przez 30 dób, próbka 21A po 60 dobach odziaływania atmosfery korozyjnej oraz próbka 22A poddana działaniu atmosfery korozyjnej przez 120 dób.

Na Rys. 7.17 widać wyraźny spadek wartości R_m próbek, które poddano działaniu środowiska korozyjnego względem wartości R_m próbki oznaczonej 15A, której nie poddano działaniu atmosfery korozyjnej.



**Rys. 7.17.** Wybrane krzywe statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej poddane działaniu środowiska korozyjnego przez czas 0,30, 60 i 120 dób

Na Rys. 7.18 umieszczono trend zmiany średnich wartości modułów Younga E w funkcji czasu działania środowiska korozyjnego na niepokryte tlenkiem próbki wykonane ze stopu AW-5083. Trend zmiany opisuje funkcja wielomianowa drugiego stopnia  $E = 0,0001x^2 + 0,0405x + 70,027$  gdzie x oznacza czas ekspozycji na korozję wyrażony w dobach.



**Rys. 7.18**. Wykres trendu zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłok tlenkowych

Średnia wartość E obniżyła się z 70 GPa dla próbek ze stanu dostawy do 67 GPa po 120 dobach oddziaływania na próbki środowiskiem korozyjnym, tj. o 4,29%.

Na Rys. 7.19 przedstawiono trend zmiany wartości średnich umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności w zależności od czasu działania środowiska korozyjnego na niepokryte powłoką tlenkową próbki wykonane ze stopu AW-5083. Trend opisano wielomianową funkcją drugiego stopnia  $R_{p0,2} = -0,0006x^2 - 0,089x + 137,34$ . Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji próbek wykonanych ze stopu AW-5083 na środowisko korozyjne obserwujemy stały spadek wartości średniej  $R_{p0,2}$ . Po 120 dobach działania środowiska korozyjnego na próbki wartość średnia ekstensometrycznej granicy plastyczności obniżyła się ze 137 MPa do 117,5 MPa, tj. o 14,23%.



**Rys. 7.19.** Wykres zmiany średnich wartości ekstensometrycznych granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej

Na Rys. 7.20 przedstawiono krzywe statycznego rozciągania próbek wykonane ze stopu AW-5083, które zostały pokryte powłoką tlenkową uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego. Wśród wykresów znajdują się krzywe rozciągania próbek nie poddanych działaniu korozji przyśpieszonej w sztucznej atmosferze oraz próbek, które poddano jej działaniu przez 30, 60 i 120 dób. Szczególną uwagę zwraca odmienny charakter przebiegu krzywych w stosunku do przebiegu krzywych próbek niepokrytych warstwą tlenkową dla tego materiału. Mechanizm powstawania tej różnicy wyjaśniono w podrozdziale 6.1 niniejszej pracy.



**Rys. 7.20.** Zestawienie krzywych statycznej próby rozciągania dla próbek ze stopu AW-5083 pokrytych Al₂O₃ poddanych działaniu korozji przyspieszonej w sztucznej atmosferze przez 0, 30, 60 i 120 dób

Na Rys. 7.20 widzimy, że w przypadku próbek wykonanych ze stopu AW-5083 i pokrytych powłokami Al₂O₃ różnice wartości R_m, osiągniętych przez poszczególne próbki, które poddano wcześniej działaniu przyśpieszonej korozji nie są tak wyraźne jak w przypadku próbek wykonanych z tego samego stopu, ale nie pokrytych warstwą tlenków (Rys. 7.15).

Na Rys. 7.21 przedstawiono cztery wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083, które pokryte zostały Al₂O₃. Próbki nr 1P nie poddano działaniu środowiska korozyjnego, próbkę nr 4P poddano działaniu atmosfery korozyjnej przez 30 dób, próbkę nr 8P przez 60 dób, a próbkę nr 10P poddana działaniu środowiska korozyjnego przez 120 dób. Na Rys. 7.22 linią kropkowaną zaznaczono funkcję liniową, która opisuje linię trendu zmiany wartości  $R_m$  w funkcji czasu ekspozycji na korozję pokrytych powłoką Al₂O₃ próbek wykonanych ze stopu AW-5083. Funkcja ta wyrażona jest równaniem  $R_m = -0,0094x + 228,7$  gdzie x oznacza czas ekspozycji na korozję wyrażony w dobach.



**Rys. 7.21.** Wybrane krzywe statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami Al₂O₃, które poddano działaniu środowiska korozyjnego przez 0,30,60 i 120 dób



**Rys. 7.22.** Wykres zmiany średnich wartości R_m w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami tlenkowymi

Na Rys. 7.23 przedstawiono zmianę średnich wartości modułu Younga w funkcji czasu oddziaływania środowiska korozyjnego na próbki wykonanych ze stopu AW-5083 pokryte powłokami Al₂O₃. Linia trendu opisującego tę zmianę stanowi funkcja liniowa o równaniu E = 0,0036x + 70,766 gdzie x oznacza czas działania korozji wyrażony w dobach.



**Rys. 7.23.** Wykres zmiany średniej wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami tlenkowymi

Na Rys. 7.24 przedstawiono zmianę średnich wartości umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności w zależności od czasu działania środowiska korozyjnego na pokryte powłokami tlenkowymi próbki wykonane ze stopu AW-5083. Na rysunku linią kropkowaną zaznaczono trend opisujący tę zmianę. Linię trendu stanowi funkcja wielomianową drugiego stopnia  $R_{p0,2} = -0,002x^2 - 0,1107x + 145,49$ .



**Rys. 7.24.** Wykres zmiany średniej wartości umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami tlenkowymi

W początkowej fazie oddziaływania na próbki środowiskiem korozyjnym wartości średnie  $R_{p0,2}$  zasadniczo nie zmieniają się. Po 120 dobach oddziaływania środowiska korozyjnego na próbki wartość średnia umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności obniżyła się z wartości 146 MPa do 130 MPa, tj. o 10,96%. Spadek ten uwidacznia się również w nieco innym przebiegu krzywych statycznej próby rozciągania, niż zarejestrowanych dla próbek, na które oddziaływano korozją przez 0, 30 i 60 dób. Rys. 7.20 i Rys. 7.21 pokazują wyraźnie krótsze odcinki części równoległej krzywych rozciągania dla próbek poddawanych korozji przez 120 dób.

### 7.4. Wnioski z badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami uzyskanymi metodą MAO

Podsumowując analizę wyników badań właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych obu wybranych stopów aluminium przeprowadzoną w podrozdziałach 7.3.1 i 7.3.2 wysunąć można następujące wnioski:

- Pokrycie próbek wykonanych ze stopu AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO zwiększa nieznacznie sztywność tego materiału. Po pokryciu stopu zauważono niewielki wzrost średniej wartości modułu Younga E z 71,5 GPa do 73 GPa (Tab.7.2). Jednocześnie zarejestrowano, że dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020, które pokryto powłokami tlenkowymi nie ma zasadniczo utraty średnich wartości modułu E po poddaniu tych próbek działaniu środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze. Wartość średnia modułu Younga dla pokrytych tlenkiem próbek obniżyła się po 60 i 120 dobach oddziaływania środowiska korozyjnego z wartości 73 GPa do 72,67 GPa, tj. o zaledwie 0,5%. Zauważono, że po 120 dobach działania korozji na próbki wykonane ze stopu AW-7020, których nie pokryto powłokami tlenkowymi, spadek średniej wartości modułu Younga był procentowo większy i wynosił 3,5% (obniżenie z wartości 71,5 GPa do wartości 69 GPa (Rys. 7.8).
- 2. Pokrycie próbek wykonanych ze stopu AW-5083 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego zwiększa nieznacznie sztywność tego materiału. Pokrycie stopu zwiększyło średnią wartość moduł Younga z 70 GPa do 71 GPa, tj. o 1,4% (Tab. 7.3). Podobnie jak dla stopu AW-7020 zauważono, że próbki wykonane ze stopu AW-5083, które pokryto powłokami tlenkowymi nie traciły istotnie średniej wartości modułu E po poddaniu ich działaniu środowiska korozyjnego w sztucznej

atmosferze (Rys. 7.23). Jednocześnie zarejestrowano, że próbki wykonane ze stopu AW-5083, których nie pokryto powłokami Al₂O₃ zmieniły swoją sztywność w wyniku oddziaływania na nie środowiska korozyjnego. Średnie wartości modułów Younga dla próbek nie pokrytych zmieniły się po 30 dobach oddziaływania na nie atmosferą korozyjną z wartości 70 GPa do 69 GPa tj. o 1,4%, po 60 dobach z wartości 70 GPa do 68 GPa, tj. o 2,9% oraz po 120 dobach z wartości 70 GPa do 67 GPa, to jest o 4,3% (Rys. 7.18).

- 3. Pokrycie próbek wykonanych ze stopu AW-7020 powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO zapobiega spadkowi średnich wartości granicy wytrzymałości R_m tych próbek po poddaniu ich działaniu przyśpieszonej korozji w sztucznej atmosferze. Zarejestrowano (Tab. 7.2 i Rys. 7.12), że próbki wykonane z tego materiału po pokryciu powłoką Al₂O₃ nie zmieniają uzyskiwanych wartości R_m pomimo oddziaływania na nie środowiska korozyjnego. Uzyskana wartość średnia R_m dla próbek, na które nałożono powłoki wynosiła 393,5 MPa i uległa obniżeniu do wartości 392 MPa po 120 dobach przebywania w sztucznej atmosferze korozyjnej, tj. o 0,4%. Jednocześnie zaobserwowano, że dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 nie pokrytych tlenkiem średnie wartości R_m obniżyły się odpowiednio: po 30 dobach oddziaływania środowiska korozyjnego z wartości 412 MPa do 408,33 MPa, tj. o 0,9%, po 60 dobach z wartości 412 MPa do 405 MPa, tj. o 1,7% oraz po 120 dobach z wartości 412 MPa do 403 MPa to jest o 2,2% (Rys. 7.6).
- 4. Po nałożeniu powłok Al₂O₃ uzyskanych w drodze plazmowego utleniania elektrolitycznego na próbki wykonane ze stopu AW-5083 zaobserwowano (Tab. 7.3 i Rys. 7.22) podobnie jak dla stopu AW-7020, że próbki wykonane z tego materiału po pokryciu powłoką Al₂O₃ nie zmieniają właściwie wartości R_m pod wpływem działania środowiska korozyjnego. Uzyskana wartość średnia R_m dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083, na które nałożono powłoki wynosiła 228,5 MPa i uległa nieznacznemu obniżeniu do wartości 227 MPa po 120 dobach oddziaływania atmosfery korozyjnej, tj. o około 0,7%. Jednocześnie zaobserwowano, że dla próbek wykonanych z tego materiału i nie pokrytych tlenkiem wartości R_m obniżyły się odpowiednio: po 30 dobach oddziaływania na nie środowiska korozyjnego z 233,5 MPa do 229,33 MPa, tj. o 1,8%, po 60 dobach z wartości 233,5 MPa do 218 MPa czyli o 6,6% oraz po 120 dobach z wartości 233,5 MPa do 216 MPa to jest o 7,5% (Tab. 7.3 i Rys. 7.16).
- 5. Pokrycie próbek wykonanych ze stopu AW-7020 powłokami Al₂O₃, a następnie poddanie ich działaniu środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze nie zmieniło w sposób istotny średnich wartości umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności R_{p0,2} uzyskanego materiału. Wartości średnie R_{p0,2} uzyskane w wyniku statycznej próby

rozciągania poddanych korozji próbek oscylowały w zakresie od 354,33 MPa (próbki po 30 i 60 dobach oddziaływania na nie środowiska korozyjnego) do 355,5 MPa (próbki nie poddane działaniu atmosfery korozyjnej oraz próbki po 120 dobach). Próbki wykonane ze stopu AW-7020 i nie pokryte powłokami tlenkowymi wykazywały większe obniżenie średnich wartości umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  wraz ze wzrostem czasu działania na nie środowiska korozyjnego. Zrejestrowano, że po 30 dobach oddziaływania atmosferą korozyjną na próbki wartość średnia  $R_{p0,2}$  obniżyła się z 367,5 MPa do 365,67 MPa to jest o 0,5%, po 60 dobach z wartości 367,5 MPa do 362 MPa czyli o 1,5% a po 120 dobach z 367,5 MPa do 360,33 MPa, czyli o około 2%.

6. Pokrycie próbek wykonanych ze stopu AW-5083 powłokami Al₂O₃ nie zmieniło w sposób istotny średnich wartości umownej (ekstensometrycznej) granicy plastyczności R_{p0,2} materiału poddanego działaniu środowiska korozyjnego przez 30 i 60 dób względem próbek, których nie poddano działaniu takiego śroowiska. Dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083, które poddano działaniu atmosfery korozyjnej przez 120 dób zarejestrowano spadek średnich wartości R_{p0,2} ze 146 MPa do 130 MPa to jest o 11% (Tab. 7.3 i Rys. 7.24). Jednocześnie dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083, których nie pokryto powłokami tlenkowymi w procesie MAO, a które poddano działaniu środowiska korozyjnego zaobserwowano stały spadek wartości średnich R_{p0,2}. W czasie badań zrejestrowano, że po 30 dobach oddziaływania atmosferą korozyjną na próbki wartość średnia R_{p0,2} obniżyła się z 137 MPa do 135 MPa to jest o 1,5%, po 60 dobach z wartości 137 MPa do 129 MPa czyli o 5,8% a po 120 dobach z 137 MPa do 117,5 MPa to jest o 14,2%.

# 8. Badanie tribologiczne wybranych stopów aluminium pokrytych powłokami uzyskanymi w procesie MAO

Celem badania tribologicznego było określenie wartości współczynników tarcia oraz zużycia tribologicznego stopów aluminium AW-7020 i AW-5083 pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO w tarciu suchym i z wykorzystaniem syntetycznego, przemysłowego, oleju w ruchu posuwisto-zwrotnym, a następnie porównanie uzyskanych wyników z analogicznymi wynikami badania próbek nie pokrytych powłokami (stopy aluminium w stanie dostawy). Jako materiał przeciwpróbek w badaniu tribologicznym wykorzystano kulki ze stali 440C oraz z Al₂O₃.

#### 8.1. Przebieg badania tribologicznego

Badania tribologiczne powierzchni stopów aluminium AW-7020 i AW-5083 przeprowadzono na przygotowanych wcześniej próbkach w stanie dostawy i próbkach pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (patrz podrozdział 5.2 - Przygotowanie próbek). Badania tribologiczne przeprowadzono na uniwersalnym tribometrze firmy RTEC Instruments (Rys. 8.1).



Rys. 8.1. Uniwersalny tribometr firmy RTEC Instruments

Znając mikrotwardość powierzchni próbek pokrytych powłokami Al₂O₃, które przygotowano do badania tribologicznego, tj.: pokryty tlenkiem stop AW-7020 - 1360 HV, pokryty tlenkiem stop AW-5083 - 780 HV, zdecydowano się przy wyborze przeciwpróbek na dwa ich rodzaje. Pierwszy rodzaj przeciwpróbki o twardościach mniejszej i drugi rodzaj przeciwpróbki o twardości większej niż mikrotwardość uzyskanych na próbkach powłok. Ostatecznie do badania tribologicznego przyjęto dwa rodzaje materiałów przeciwpróbek:

- kulkę ze stali 440C o średnicy Ø 12,7 (1/2") i twardości 57,3 HRC (640 HV),

- kulkę z Al₂O₃ o średnicy  $\emptyset$  6,35 (1/4") i twardości 23 GPa (2300 HV).

Do badania zużycia tribologicznego powierzchni próbek przyjęto ruch posuwistozwrotny trzpienia tribometru z osadzoną w nim przeciwpróbką. Dla zachowania powtarzalności wyników dla próbek pokrytych i nie pokrytych powłokami tlenkowymi przyjęto, że kierunek ruchu posuwisto-zwrotnego na powierzchni próbek będzie prostopadły do kierunku walcowania blach, z których wykonano próbki (Rys. 8.2).



**Rys. 8.2.** Próbki wykonane ze stopu AW-7020 przygotowywane do badań tribologicznych. Po lewej stronie próbka bez pokrycia po prawej próbka pokryta powłoką Al₂O₃. Na próbkach literą "a" oznaczono kierunek przyjętego ruchu posuwisto-zwrotnego trzpienia tribometru, literą "b" oznaczono kierunek walcowania blachy, z których wykonano próbki

Parametry ruchu trzpienia z kulką przeciwpróbki w badaniu ustalono w następujący sposób:

sposod:

- częstotliwości ruchu f = 6 Hz;

- amplituda ruchu (długość ścieżki) A = 10 mm.

Parametrami zmiennymi w czasie badania tribologicznego były:

- obciążenie osiowe trzpienia z kulką F [N],
- czas ruchu trzpienia z kulką t [s].

Badanie tribologiczne przeprowadzono dla dwóch wariantów:

- w tarciu suchym,
- w tarciu z wykorzystaniem przemysłowych olejów syntetycznych: I-20A
  i I-40A (parametry użytych w badaniu olejów przedstawiono w Tab. 8.1
  w podrozdziale 8.1.2)

Do badań w zależności od kombinacji par materiałów oraz w zależności, czy tarcie następowało w obecności oleju smarnego czy bez, przyjęto różne obciążenia osiowe trzpienia z osadzonymi w nim przeciwpróbkami. Początkowo założono, że badanie przeprowadzone będzie dla stałego t = 9000 s. Jednak dla próbek ze stanu dostawy (bez powłok) w tarciu na sucho, które wykazały silne zużycie ścierne powierzchni (zatarcie) badanie przeprowadzono w krótszym przedziale czasowym.

W Tab. 8.2 i Tab. 8.3 (podrozdział 8.2) przedstawiono parametry badania dla każdej badanej pary próbka-przeciwpróbka.

Grubość powłoki tlenkowej MAO na próbce przeznaczonej do badania tribologicznego wykonanej ze stopu AW-7020, po szlifowaniu i polerowaniu wynosiła 40 µm. Grubość powłoki tlenkowej MAO na próbce przeznaczonej do badania tribologicznego wykonanej ze stopu AW-5083, po szlifowaniu i polerowaniu wynosiła 45 µm.

Każdą z przygotowanych próbek poddano czterem próbom tarcia. Dwóm próbom w tarciu suchym i dwóm próbom w tarciu w obecności oleju, wykorzystując przeciwpróbki ze stali 440C i Al₂O_{3.}

Dla każdej z próbek uzyskano po 4 ścieżki tarcia. Łącznie na czterech próbkach uzyskano 16 ścieżek tarcia.

Próbki oraz przeciwpróbki przed każdym kolejnym badaniem oczyszczano dokładnie 70% roztworem alkoholu etylowego i ważono za pomocą wagi laboratoryjnej z dokładnością do 5 x  $10^{-5}$ g.

Dla każdej z szesnastu uzyskanych ścieżek tarcia w wybranej płaszczyźnie prostopadłej do kierunku ruchu trzpień/kulka sporządzono profil powierzchni ścieżki wg schematu przedstawionego na Rys. 8.3. Dla wszystkich uzyskanych profili powierzchni ścieżek tarcia określono następujące wartości: największe zagłębienie ścieżki mierzone od wypolerowanej powierzchni próbki do dna zagłębienia, chropowatość powierzchni dna ścieżki opisaną uprzywilejowanymi parametrami chropowatości, tj.: Ra oraz Rz. Do określenia parametrów Ra i Rz wykorzystano mikroskop konfokalny OLS40-SU z oprogramowaniem LEXT OLS4100 w wersji 3.1.7.14 (Rys. 8.4).

126

W ustawieniach oprogramowania mikroskopu przyjęto jednakowe stałe wartości filtra profilu chropowatości  $\lambda_c = 80 \mu m$ . Powiększenie optyczne mikroskopu do określenia parametrów Ra, Rz, były jednakowe dla każdego badanego profilu i wynosiło 50x. Uzyskane wyniki badania tribologicznego przedstawiono w Tab. 8.2 dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 i Tab. 8.3 dla próbek wykonanych ze stopu AW-5083.



**Rys. 8.3.** Schemat przedstawiający składowe struktury geometrycznej powierzchni występujące w analizie wyników badania tribologicznego [45]



**Rys. 8.4.** Mikroskop konfokalny firmy Olympus typ OLS40-SU. Na stole roboczym mikroskopu widoczna próbka ze stopu AW-5083 w stanie dostawy

Za pomocą oprogramowania systemowego tribometru RTEC Instruments w badaniu tribologicznym dla poszczególnych par materiałów określono: współczynniki tarcia  $\mu$  oraz przemieszczenia pionowe (wzdłuż osi "z") trzpienia tribometru z osadzoną przeciwpróbką. Na Rys. 8.5 przedstawiono wynik pomiaru współczynnika tarcia uzyskany z uniwersalnego tribometru RTEC Instruments w czasie badania pokrytej powłoką Al₂O₃ próbki wykonanej ze stopu AW-5083 i przeciwpróbki wykonanej z Al₂O₃ w tarciu ze smarowaniem olejem IA-20. Na rysunku zaznaczono fazę 1 badania tribologicznego, tj. fazę docieranie pary próbka - przeciwpróbka oraz fazę 2 badania, dla których określono wartości współczynnika tarcia  $\mu$  oddzielnie.



**Rys. 8.5.** Wykres zmiany współczynnika tarcia w czasie badania tribologicznego w tarciu ze smarowaniem próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃. Na rysunku zaznaczono granicę obszarów fazy 1 i 2 badania tribologicznego

W dwóch kolejnych podrozdziałach na przykładzie dwóch, wybranych par próbka przeciwpróbka przedstawiono kolejne kroki badania, które ilustrują w skrócie metodę jaką posłużono się do uzyskania wyników zebranych w Tab. 8.2 i Tab. 8.3, które znajdują się w podrozdziale 8.2 niniejszej pracy. Rysunki opisujące poszczególne kroki badania pochodzą z oprogramowania LEXT OLS4100 mikroskopu konfokalnego Olympus OLS40-SU, oprogramowania systemowego uniwersalnego tribometru RTEC Instruments i optycznego mikroskopu MIM 8.

#### 8.1.1. Badanie tribologiczne przy tarciu suchym

Rys. 8.6 przedstawia próbkę wykonaną ze stopu AW-7020 pokrytą powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO zamocowaną w uchwytach tribometru po badaniu tribologicznym z tarciem suchym. Na powierzchni próbki widoczny jest materiał pochodzący ze zużycia tribologicznego kulki wykonanej ze stali 440C. Rysunek pokazuje też wyraźnie zaznaczoną ścieżkę tarcia powstałą w czasie badania.



**Rys. 8.6.** Próbki wykonane ze stopu AW-7020 pokryta powłoką Al₂O₃ po badaniu tribologicznym z tarciem suchym z kulką przeciwpróbki wykonaną ze stali 440C

Rys. 8.7.a przedstawia dwudziestokrotnie powiększony obraz powierzchni kulki stanowiącej przeciwpróbkę wykonaną ze stali 440C po badaniu tribologicznym z tarciem suchym z powierzchnią próbki wykonanej ze stopu AW-7020, pokrytej powłoką tlenkową przedstawioną na Rys. 8.7.b. Powierzchnia kulki wykazała wyraźne ścierne zużycie tribologiczne. Luźny materiał pochodzący z suchego tarcia kulką wykonaną ze stali 440C o powłokę Al₂O₃ uzyskaną na stopie AW-7020 widoczny jest na Rys. 8.6. Parametry badania tribologicznego wybranej pary materiałów, tj. próbki przedstawionej na Rys. 8.7.b i przeciwpróbki widocznej na Rys. 8.7.a to: A = 10 mm, f = 6 Hz, F = 5 N, t = 9000 s, droga jaką pokonała kulka przeciwpróbki po badanej powierzchni próbki wynosiła L = 1080 m.



**Rys. 8.7.** Widok powierzchni pary tribologicznej: a) powierzchnia przeciwpróbki wykonanej ze stali 440C b) powierzchnia próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką tlenkową po badaniu tribologicznym z tarciem suchym

Rys. 8.8 przedstawia wykres pochodzący z oprogramowania systemowego uniwersalnego tribometru RTEC Instruments, który przedstawia zmianę wartości współczynnika tarcia µ w czasie badania tribologicznego dla wybranej pary: próbka ze stopu AW-7020 pokryta Al₂O₃ i przeciwpróbka ze stali 440C.



**Rys. 8.8.** Wykres zmiany współczynnika tarcia μ w czasie badania tribologicznego z tarciem suchym próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką tlenkową z przeciwpróbką wykonaną ze stali 440C

Na Rys. 8.9 przedstawiano przemieszczenie trzpienia tribometru uniwersalnego z osadzoną w nim kulką przeciwpróbki wzdłuż pionowej osi badania "z". Przemieszczenie to jest wynikiem ścierania się materiału próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową i ścierania się materiału przeciwpróbki wykonanej ze stali 440C, jakie nastąpiło podczas wzajemnego ich tarcia. Wartość zarejestrowanego przemieszczenia trzpienia tribometru wzdłuż osi pionowej badania oraz zmiana mas próbki i przeciwpróbki są miarą zużycia tribologicznego. W tym przypadku zmierzone przemieszczenie wynosiło 0,069 mm.



**Rys. 8.9.** Przemieszczenie pionowe trzpienia tribometru zarejestrowane w czasie badania tribologicznego próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką tlenkową w tarciu na sucho z przeciwpróbką wykonaną ze stali 440C

Na Rys. 8.10 przedstawiono wynik pomiaru powstałego w badaniu tribologicznym profilu ścieżki tarcia. Próbka wykonana ze stopu AW-7020 z powłoką Al₂O₃, materiał przeciwpróbki kulka ze stali 440C. Profil nie wykazywał wyraźnego zagłębienia w środkowej części ścieżki jaki obserwuje się zazwyczaj jako wynik tarcia kulką przeciwpróbki po materiale o podobnej twardości lub kiedy materiał kulki posiada wyższa twardość od materiału próbki. Zmierzona szerokość powstałej ścieżki tarcia wynosiła 2013 µm i była dobrze widoczna na powierzchni próbki bez użycia przyrządów optycznych (Rys. 8.6).



**Rys. 8.10.** Profil ścieżki tarcia dla próbki ze stopu AW-7020 z powłoką Al₂O₃ po badaniu tribologicznym z tarciem suchym, przeciwpróbka - kulka ze stali 440C

Taki stan zużycia próbki jest typowy dla pary składającej się z twardej powierzchni próbki (1360 HV) i znacznie mniej twardego materiału przeciwpróbki (640 HV). Na Rys. 8.7.a widoczny jest stosunkowo niewielki ubytek masy próbki zarejestrowany w badaniu (Tab. 8.2 podrozdział 8.2).

Na Rys. 8.11 przedstawiono wynik pomiaru chropowatości dna ścieżki tarcia uzyskany po badaniu tribologicznym wybranej, analizowanej pary, tj. próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkowa uzyskaną metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego i tarciem suchym pomiędzy próbką i przeciwpróbką, tj.: kulką o średnicy 12,7 mm (1/2") wykonaną ze stali 440C. Uzyskane w wyniku pomiarów wartości chropowatości wynosiły:  $Ra = 0,10 \mu m$ ,  $Rz = 1,28 \mu m$ .



**Rys. 8.11.** Wynik pomiaru chropowatości dna ścieżki tarcia próbki ze stopu AW-7020 z powłoką Al₂O₃ po badaniu tribologicznym z tarciem suchym, przeciwpróbka - kulka ze stali 440C

#### 8.1.2. Badanie tribologiczne przy tarciu ze smarowaniem

Badania zużycia tribologicznego próbek wykonanych ze stopów AW-7020 i AW-5083 bez powłok tlenkowych przy tarciu ze smarowaniem przeprowadzono w obecności oleju przemysłowego, syntetycznego, bez dodatków uszlachetniających o oznaczeniu producenta I-40A. Natomiast w przypadku próbek ze stopu aluminium z powłokami Al₂O₃, próby zużycia tribologicznego ze smarowaniem przeprowadzono w obecności oleju przemysłowego, syntetycznego, bez dodatków o oznaczeniu producenta I-20A. W Tab. 8.1 przedstawiono parametry olejów zastosowanych do badań tribologicznych, które określono na podstawie norm badawczych Amerykańskiego Stowarzyszenia Badań i Materiałów (ASTM).

parametr	norma badawcza	I-20A	I-40A	
ISO Viscosity Grade (oznaczenie wg ISO)		32	68	
gęstość w 20 °C, kg/m³	ASTM D 1500	871	882	
lepkość kinematyczna w 40 °C, mm²/s	ASTM D 445	31,2	65,8	
temperatura zapłonu , COC, °C	ASTM D 92	222	236	
temperatura płynięcia, °C	ASTM D 97	-15	- 15	
liczba zasadowa, mg KOH/1g oleju	ASTM D 664	0,01	0,01	
zawartość popiołów, %	ASTM D 482	0,005	0,005	

**Tab. 8.1.** Parametry olejów użytych w badaniu tribologicznym wg specyfikacjiprzedsiębiorstwa GazpromNEFT [82]

Rys. 8.12 przedstawia próbkę wykonaną ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej zamocowaną w uchwytach tribometru uniwersalnego firmy RTEC Instruments przed badaniem tribologicznym przy tarciu ze smarowaniem. Na powierzchni próbki widoczny jest naniesiony syntetyczny olej przemysłowy I-40A. W trzpieniu tribometru osadzono kulkę przeciwpróbki wykonaną z Al₂O₃ (jasna powierzchnia kulki widoczna w odbiciu na powierzchni wypolerowanej próbki).



**Rys. 8.12.** Próbka wykonana ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej przed badaniem tribologicznym przy tarciu ze smarowaniem z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃

Na Rys. 8.13.a przedstawiono powierzchnię przeciwpróbki wykonaną z Al₂O₃ po badaniu tribologicznym przy tarciu ze smarowaniem w obecności oleju I-40A w parze z próbką wykonaną z niepokrytego powłoką tlenkową stopu AW-5083, której powierzchnię po badaniu przedstawia Rys. 8.13.b.



**Rys. 8.13.** Widok powierzchni pary tribologicznej: a) powierzchnia przeciwpróbki wykonanej z Al₂O₃, b) powierzchnia próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej po badaniu tribologicznym przy tarciu ze smarowaniem

Parametry badania tribologicznego wybranej pary materiałów, tj. próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy przedstawionej na Rys. 8.13.b oraz przeciwpróbki wykonanej z Al₂O₃, przedstawionej na Rys. 8.13.a to: A = 10 mm, f = 6 Hz, F = 20 N, t = 9000 s, droga jaką pokonała kulka przeciwpróbki po badanej powierzchni próbki wynosiła L = 1080 m. Rys. 8.14 uzyskano za pomocą oprogramowania systemowego tribometru RTEC Instruments. Na rysunku widzimy zmianę wartości współczynnika tarcia  $\mu$  w funkcji czasu badania dla wybranej pary, tj.: próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy i przeciwpróbki wykonanej z Al₂O₃.



**Rys. 8.14.** Wykres zmiany współczynnika tarcia  $\mu$  w czasie badania tribologicznego przy tarciu ze smarowaniem próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃

Rys. 8.15 przedstawia przemieszczenie trzpienia tribometru uniwersalnego z osadzoną w nim kulką przeciwpróbki wzdłuż pionowej osi badania.



**Rys. 8.15.** Przemieszczenie pionowe trzpienia tribometru zarejestrowane w czasie badania tribologicznego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 przy tarciu ze smarowaniem z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃

W przypadku analizowanej pary materiałów zarejestrowane w czasie badania przemieszczenie trzpienia z osadzoną w nim przeciwpróbką w górę osi "z" wynosiło + 0,0076 mm i było najprawdopodobniej wynikiem odkładania się na powierzchni twardej kulki wykonanej z Al₂O₃ o twardości 2300HV materiału ścieranej próbki.

Na Rys. 8.16 przedstawiono wynik pomiaru powstałego w badaniu tribologicznym profilu ścieżki tarcia.



**Rys. 8.16.** Kształt profilu ścieżki tarcia dla próbki ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym ze smarowaniem, przeciwpróbka - kulka z Al₂O₃

Próbka wykonana ze stopu AW-5083 w stanie dostawy poddana tarciu w obecności oleju przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ wykazała wyraźne zużycie w swojej środkowej części. Zużycie o takim charakterze świadczy o znacznie wyższej twardości użytego do badania materiału przeciwpróbki względem materiału badanego. Zmierzone zagłębienie (Height) wynosiło 3,5 µm. Szerokość powstałej w badaniu ścieżki tarcia wyniosła 370 µm.

Rys. 8.17 przedstawia wyniki pomiaru chropowatości dna ścieżki tarcia uzyskany po badaniu tribologicznym wyżej opisanej pary materiałów, tj. próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej w tarciu ze smarowaniem z przeciwpróbką, tj.: kulką o średnicy 6,35 mm (1/4") wykonaną z Al₂O₃. Uzyskane w wyniku pomiarów wartości chropowatości wynosiły odpowiednio: Ra = 0,08µm, Rz = 0,54 µm.



**Rys. 8.17.** Wynik pomiaru chropowatości dna ścieżki tarcia dla próbki ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym ze smarowaniem, przeciwpróbka - kulka z Al₂O₃

#### 8.2. Wyniki badania tribologicznego

Wyniki badania tribologicznego przedstawiono w formie tabelarycznej. W Tab. 8.2 zebrano wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-7020. W Tab. 8.3 zestawiono wynik badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-5083.

materiał rodzimy próbki (substrat)	powierzchnia próbki / grubość powłoki, µm	wpróbki / mm	smarnego	parai w	netry ba ruchu p	adania t oosuwist	ribologic to-zwrotn	znego lym	uzyskane wynik badania																
		tteriał przeci średnica,	laczenie olej	olituda , mm	siła 7, N	otliwość , Hz	badania t, s	iroga L, m	ek masy óbk, g	ek masy obk, g ek masy lki, g	bokość ki tarcia ght, µm	chropo dna ś tar	watość cieżki cia	łczynnik w 1 fazie idania eranie) μ	czynnik w 2 fazie ania µ	ieszczenie pienia ometru si z, mm	uwag								
		m	0ZI	IZO	0ZT	OZL	OZI	OZI	OZI	1ZO	0ZI	0ZL	0ZL	am A		częst f	czas	, C	ubyt pr	ubyt kı	głę ścież "Hi	Ra, μm	Rz, μm	wspó tarcia ba (doci	wspó tarcia bao
stop AW-7020 (AlZn4,5Mg1) blacha walcowana	AW-7020	stal 440C/ 12,7	-	10	5	6	300	36	0,00135	±0,00005*	33,0	1,35	7,70	-	-	-	130HV/ 640HV/ zatarcie								
		Al2O3/ 6,35	-	10	3	6	300	36	0,00100	±0,00005*	25,2	0,84	5,48	-	-	-	130HV/ 2300HV/ zatarcie								
	powłoka Al2O3 MAO/45	stal 440C/ 12,7	-	10	5	6	9000	1080	0,00230	0,00165	0,1	0,10	1,28	0,80÷0,88	0,88÷0,94	-0,066	1360HV /640HV								
		Al2O3/ 6,35	-	10	3	6	9000	1080	0,00135	±0,00005*	3,2	0,15	2,03	0,42+0,52	0,52+0,57	+0,002	1360HV/ 2300HV								
	AW-7020	stal 440C/ 12,7	IA-40	10	20	6	9000	1080	0,00020	$\pm 0,00005*$	2,8	0,44	2,53	0,072÷0,089	0,068-0,078	-0,019	130HV/ 640HV/ olej								
		Al2O3/ 6,35	IA-40	10	20	6	9000	1080	0,00030	±0,00005*	1,9	0,80	4,83	0,094÷0,096	0,092+0,096	-0,006	130HV/ 2300HV/ olej								
	powłoka Al2O3 MAO/45	stal 440C/ 12,7	IA-20	10	20	6	9000	1080	±0,00005*	±0,00005*	0,3	0,03	0,33	0,084÷0,096	0,076÷0,084	-0,002	1360HV/ 640HV/ olej								
		powłok: MAC	powłoka MAC	powłoka MAO	Al ₂ O ₃ / 6,35	IA-20	10	20	6	9000	1080	±0,00005*	±0,00005*	0,7	0,54	2,61	0,105÷0,120	0,116+0,122	-0,008	1360HV/ 2300HV/ olej					

**Tab. 8.2.** Wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-7020

(* zmierzona wartość mieściła się poniżej dokładności pomiarowej urządzenia)

materiał rodzimy próbki (substrat)	powierzchnia próbki / grubość powłoki, µm	wpróbki / mm	smarnego	parar w	netry ba ruchu p	adania t osuwist	ribologic o-zwrotn	znego iym	uzyskane wynik badania									
		teriał przeci średnica,	aczenie olej	olituda mm	sila F, N	utliwość , Hz	czas badania t, s	droga L, m	k masy bki, g	ek masy wpróbki, g	ookość ki tarcia ght, μm	chropowatość dna ścieżki tarcia		czynnik w 1 fazie lania ranie) μ	lczynnik w 2 fazie ania μ	eszczenie pienia ometru		
		IMa	ozn	am] A		częst f			ubyte pró	ubyte przeci	głęł ścież "Hig	Ra, μm	Rz, μm	wspó tarcia ba (docie	wspó tarcia bac	przemi trz trib		
stop AW-5083 (AlMg4,5Mn0,7) blacha frezowana	AW-5083	stal 440C/ 12,7	-	10	5	6	3780	453,6	0,00240	±0,00005*	121,4	0,54	3,46	-	-	-	80HV/ 640HV/ zatarcie	
		Al2O3 /6,35	-	10	3	6	4020	482,4	0,00215	±0,00005*	110,8	1,26	7,21	-	-	-	80HV/ 2300HV/ zatarcie	
	powłoka Al2O3 MAO/45	stal 440C/ 12,7	-	10	5	6	3800	456	0,00065	0,00020	7,6	0,70	3,73	0,75÷0,78	0,82÷0,83	-0,0386	780HV/ 640HV	
		Al2O3 /6,35	-	10	3	6	4200	504	0,00040	±0,00005*	3,7	0,09	0,73	0,43÷0,54	0,58÷0,60	+0,0021	780HV/ 2300HV	
	AW-5083	stal 440C/ 12,7	IA-40	10	20	6	9000	1080	±0,00005*	±0,00005*	2,6	0,15	1,33	0,078÷0,080	0,077÷0,080	-0,0108	80HV/ 640HV/ olej	
		Al2O3 /6,35	IA-40	10	20	6	9000	1080	±0,00005*	±0,00005*	3,5	0,08	0,54	0,087÷0,089	0,084÷0,086	+0,0076	80HV/ 2300HV/ olej	
	powłoka Al2O3 MAO/45	stal 440C/ 12,7	IA-20	10	20	6	9000	1080	0,00020	±0,00005*	5,1	0,71	4,91	0,100÷0,114	0,115÷0,122	-0,0029	780HV/ 640HV/ olej	
		Al2O3 /6,35	IA-20	10	20	6	9000	1080	0,00045	0,00050	3,7	0,33	3,02	0,113+0,128	0,112÷0,117	-0,0041	780HV/ 2300HV/ olej	

Tab. 8.3. Wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-5083

(* zmierzona wartość mieściła się poniżej dokładności pomiarowej urządzenia)

#### 8.3. Analiza wyników badania tribologicznego

Z uwagi na odmienny skład chemiczny i duże różnice we właściwościach wytrzymałościowych jakimi charakteryzują się wybrane do badań stopy aluminium AW-7020, AW-5083, a także uwzględniając różnice w twardości uzyskanych na metalach powłok tlenkowych wyniki badania tribologicznego postanowiono przeanalizować dla każdego stopu oddzielnie. Do opisu wyników badań wykorzystano pojęcia tribologiczne zaczerpnięte z norm [93, 94].

#### 8.3.1. Analiza wyników badania tribologicznego stopu AW-7020

Wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-7020 w stanie dostawy i pokrytych powłoką tlenkową uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego przedstawiono w Tab. 8.2.

#### • Tarcie suche

Przy tarciu suchym próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy, której twardość powierzchni wynosiła 130 HV z przeciwpróbką ze stali 440C (kulka Ø 12,7 mm) posiadającą twardość powierzchni wynoszącą 640 HV oraz przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ (kulka Ø 6,35 mm) o twardości 2300 HV zaobserwowano od początku badań bardzo intensywny, nieustabilizowany proces zużywania materiału próbki.

Z uwagi na intensywność oraz patologiczny (awaryjny) charakter zużycia powierzchni próbki zdecydowano się zakończyć obie próby po czasie 300 s i przebyciu przez przeciwpróbki po powierzchni badanego stopu dróg o długości 36 m. Twardość kulki stalowej była ponad czterokrotnie wyższa niż twardość badanej powierzchni stopu, a twardość kulki wykonanej z korundu blisko osiemnastokrotnie wyższa niż twardość powierzchni badanego stopu. Takie stosunki twardości materiałów w tarciu bez smarowania spowodował, że zużycie tribologiczne w czasie próby miało charakter ścierny z wystąpieniem silnego bruzdowania i mikroskrawania powierzchni badanego metalu.

Rys. 8.18 przedstawia wynik pomiaru powstałego w badaniu tribologicznym profilu ścieżki tarcia oraz stan zużycia powierzchni próbki przy tarciu suchym kulką ze stali 440C. Na rysunku oznaczono głębokość "Height" powstałej ścieżki tarcia wynoszącą 33,0 μm. Na obrazie fragmentu powierzchni badanego stopu widoczna jest część ścieżki tarcia z wyraźnymi, licznymi bruzdami.

139

W czasie tarcia obciążenie pionowe trzpienia tribometru wynosiło F = 5N. Ubytek masy próbki po 300 s badania wynosił 0,00135 g, ubytku masy kulki stalowej nie zarejestrowano (dokładność wagi laboratoryjnej 0,00005 g). Z uwagi na nieustabilizowany charakter tarcia odstąpiono od określenia współczynników tarcia  $\mu$ , zarówno pierwszej jak i drugiej fazy badania tribologicznego. Określono jedynie chropowatość powstałego profilu Ra = 1,35 µm i Rz = 7,70 µm.



**Rys. 8.18**. Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym przy tarciu suchym z przeciwpróbką ze stali 440C

Rys. 8.19 przedstawia wynik pomiaru powstałego w badaniu tribologicznym profilu ścieżki tarcia oraz stan zużycia powierzchni próbki po tarciu suchym kulką wykonaną z Al₂O₃. Na rysunku oznaczono głębokość "Height" powstałego profilu ścieżki tarcia, która wynosiła 25,2 μm. Na obrazie widoczny jest fragment ścieżki tarcia z wyraźnymi śladami mikroskrawania i bruzdowania. Podobnie jak dla analizowanej wyżej pary materiałów przez

nieustabilizowany, charakter tarcia odstąpiono od określenia współczynników tarcia  $\mu$  (pierwszej i drugiej fazy badania tribologicznego). Określono natomiast chropowatość powstałego profilu Ra = 0,84  $\mu$ m i Rz = 5,48  $\mu$ m.



**Rys. 8.19.** Wynik pomiaru ścieżki tarcia powstałej na powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym przy tarciu suchym z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃

W tarciu suchym próbki wykonanej ze stopu AW-7020, którą pokryto powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO (1360 HV) z kulką wykonaną ze stali 440C (640 HV) w pierwszej fazie badania tribologicznego zarejestrowano stopniowy wzrost wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,8 do wartości 0,88. Wartość  $\mu$  = 0,88 wystąpiła po czasie badania wynoszącym ~1800 s (Rys. 8.8 w podrozdziale 8.1.1).

Od tej chwili badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia µ zmieniał się w przedziale od 0,88 do 0,94. Pierwsza i druga faza badania tribologicznego pomimo braku smarowania charakteryzowały się stabilnym przebiegiem (Rys. 8.8 w podrozdziale 8.1.1) Z uwagi na stabilny charakter zużycia powierzchni próbki zdecydowano się pomimo braku smarowania przeprowadzić badanie tribologiczne w całym, założonym przedziale czasu, tj. przez 9000 s. W tym czasie trzpień tribometru z przeciwpróbką stalową pokonał po powierzchni badanej, pokrytej tlenkiem próbki drogę 1080 m.

Stan zużycia tribologicznego badanej pary materiałów zaobserwować można na Rys. 8.7 i Rys. 8.10 Na rysunkach tych widoczne są wyraźne rysy powstałe na twardej powłoce tlenkowej próbki oraz znaczne zużycie powierzchni kulki stalowej.

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,0023 g oraz istotny ubytek masy kulki stalowej wynoszący 0,00165 g.

Głębokość powstałego w badaniu profilu ścieżki tarcia (Rys. 8.10) wynosiła 0,1 μm. Niewielka głębokość profilu ścieżki wynika z faktu, że powierzchnia pokrytej tlenkiem próbki miała ponad dwukrotnie wyższą twardość względem twardości kulki stalowej (odpowiednio 1360 HV/640 HV). Taki stosunek twardości trących się bez smarowania materiałów daje w efekcie stosunkowo wysoki współczynnik tarcia μ oscylujący w przedziale od 0,88 do 0,94.

Zmierzone na próbce wielkości chropowatości powstałego profilu ścieżki tarcia wynosiła  $Ra = 0,10 \ \mu m$  i  $Rz = 1,28 \ \mu m$ .

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że pokrycie powierzchni stopu AW-7020 powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO spowodowało, że w tarciu suchym z twardym gatunkiem stali 440C nastąpiło jedynie nieznaczne zużycie "zmodyfikowanej" powierzchni stopu. Po 9000 s tarcia suchego względnie twardą (640 HV) kulką stalową po powierzchni pokrytego powłoką Al₂O₃ (1360 HV) stosunkowo miękkiego stopu aluminium (130 HV) powstało na jego powierzchni niewielkie (0,1 µm), gładkie (Ra = 0,10 µm, Rz = 1,28 µm) zagłębienie. Dla porównania tarcie tą samą kulka stalową (640 HV) po powierzchni stopu AW-7020 (130 HV) bez powłoki tlenkowej przez czas zaledwie 300 s i pokonaniu przez kulkę po powierzchni próbki drogi 36 m (przy pozostałych identycznych parametrach badania tribologicznego, tj.: F = 5 N, f = 6 Hz, A = 10 mm) spowodowało powstanie ponad trzystu krotnie głębszej ścieżki tarcia (33,0 µm).

W tarciu na sucho próbki wykonanej ze stopu AW-7020 (130 HV), pokrytej powłoką tlenkową (1360 HV) z kulką wykonaną z Al₂O₃ (2300 HV) o średnicy 6,35 mm zarejestrowano w pierwszej fazie badania tribologicznego stopniowy wzrost wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,42 do wartości 0,52 (patrz Rys. 8.35.a na str. 161). Wartość  $\mu$  = 0,52 osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~1000 s. Od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,52 do 0,57.

Pierwsza i druga faza badania tribologicznego charakteryzowały się stabilnym przebiegiem w związku z tym badanie przeprowadzono przez 9000 s. W tym czasie trzpień tribometru z przeciwpróbką z korundu pokonał po powierzchni badanej, pokrytej tlenkiem próbki drogę 1080 m.

Fragment powstałej w badaniu ścieżki tarcia przedstawia Rys. 8.20.



**Rys. 8.20.** Wycinek ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową po badaniu tribologicznym przy tarciu suchym z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃

Głębokość powstałego w badaniu profilu ścieżki tarcia wynosiła 3,2  $\mu$ m, a jej chropowatość: Ra = 0,15  $\mu$ m, Rz = 2,03  $\mu$ m. W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,00135 g. Ubytku masy kulki wykonanej z Al₂O₃ nie zarejestrowano.

Powstanie większego zagłębienia na powierzchni stopu pokrytego powłoka tlenkową przy tarciu suchym kulką wykonaną z Al₂O₃ w stosunku do głębokości ścieżki powstałej w tarciu z kulką stalową wynika z blisko czterokrotnie wyższej twardości kulki wykonanej z korundu w stosunku do kulki ze stali (odpowiednio 2300 HV/640 HV).

Stosunek twardości powłoki Al₂O₃ pokrywającej próbkę do twardości kulki wykonanej z Al₂O₃ wynosił 1360 HV/2300 HV (wyższa twardość kulki wynikała z wyższej procentowej zawartości, stanu polimorficznego α-Al₂O₃ w jej strukturze).

Tarcie pary Al₂O₃-Al₂O₃ o ww. stosunku twardości skutkowała uzyskaniem współczynnika tarcia μ oscylującego w przedziale od 0,52 do 0,57. Wartość współczynnika tarcia μ zbliżona jest do wartości współczynnika tarcia suchego pary stal-stal.

Na uwagę zasługuje natomiast fakt, że pokrycie powierzchni stopu AW-7020 powłoką tlenkową MAO spowodowało, że przy tarciu suchym z bardzo twardym materiałem jakim jest korund, nastąpiło nieznaczne zużycie powierzchni próbki. Po 9000 s tarcia bez smarowania

twardą (2300 HV), kulką z Al₂O₃ po powierzchni pokrytego powłoką Al₂O₃ (1360 HV) miękkiego stopu aluminium powstało na jego powierzchni stosunkowo płytkie (3,2 µm), gładkie (Ra = 1,15 µm, Rz = 2,03 µm) zagłębienie. Dla porównania tarcie tą samą kulka wykonaną z korundu (2300 HV) po powierzchni stopu w stanie dostawy (130 HV) przez czas 300 s, w którym kulka pokonała drogę wynoszącą zaledwie 36 m (przy pozostałych identycznych parametrach badania tribologicznego, tj.: F = 3 N, f = 6 Hz, A = 10 mm) spowodowało powstanie blisko ośmiokrotnie głębszej ścieżki tarcia (25,2 µm).

#### • Tarcie ze smarowaniem

W tarciu ze smarowaniem przy użyciu przemysłowego, syntetycznego oleju IA-40 próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy (130 HV) z przeciwpróbką wykonaną ze stali 440C (640 HV) zaobserwowano stabilny przebieg procesu zużywania się materiałów w całym, założonym czasie badania wynoszącym 9000 s. W tym czasie kulka stalowa pokonała po powierzchni stopu dystans 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm), a obciążenie przeciwpróbki osadzonej w trzpieniu tribometru siłą pionową F wynosiło 20 N.

W pierwszej fazie badania tribologicznego zarejestrowano stopniowy spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,089 do wartości 0,072. Wartość  $\mu$  = 0,072 osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~1800 s. Od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,068 do 0,078 (patrz Rys. 8.35.b na str. 161).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 2,8  $\mu$ m. Zmierzona chropowatość powierzchnia profilu to Ra = 0,44  $\mu$ m, Rz = 2,53  $\mu$ m.

Na Rys. 8.21 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-7020 po badaniu tribologicznym z widoczną ścieżką tarcia.



**Rys. 8.21.** Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką ze stali 440C przy tarciu ze smarowaniem
Na uwagę zasługują bardzo dobre właściwości smarne oleju IA-40. Zastosowanie tego środka smarnego pozwoliło uzyskać bardzo niski współczynnik tarcia  $\mu$  wynoszący około 0,07 dla pary materiałów o stosunku twardości powierzchnio wynoszącym 130 HV / 640 HV w całym czasie trwania badania tribologicznego (9000 s).

Ślady zużycia ściernego (mikroskrawania) na powierzchni próbki stanowiły około 20% szerokości powstałej ścieżki i wynikały z ponad czterokrotnie wyższej twardości powierzchni kulki stalowej.

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,00020 g. Ubytku masy kulki stalowej nie zarejestrowano.

Największa zmierzona głębokość powstałego profilu wynosiła 2,8 µm i była ponad jedenastokrotnie mniejsza niż głębokość ścieżki tarcia powstałej w badaniu bez smarowania olejem (ponad 33 µm, Rys. 8.18) dla tej samej pary metali, przy użyciu czterokrotnie większej siły obciążającej 20 N (w tarciu na sucho 5 N) i w czasie badania wynoszącym 9000 s (w tarciu na sucho zaledwie 300 s).

Podczas tarciu ze smarowaniem olejem IA-40 próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy (130 HV) z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ (2300 HV) pomimo ogromnej dysproporcji w twardości powierzchni trących się materiałów zaobserwowano stabilny przebieg procesu tarcia w całym, założonym czasie badania wynoszącym 9000 s. W tym czasie kulka wykonana z korundu pokonała po powierzchni stopu dystans 1080 m (f = 6Hz, A = 10 mm), a obciążenie przeciwpróbki osadzonej w trzpieniu tribometru siłą pionową F wynosiło 20 N.

W pierwszej fazie badania tribologicznego zarejestrowano stopniowy spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,096 do wartości 0,094. Wartość  $\mu$  = 0,094 osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~950 s. Od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,092 do 0,096 (patrz Rys. 8.35.c na str. 161).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 1,923  $\mu$ m. Zmierzona chropowatość powierzchni profilu to Ra = 0,80  $\mu$ m, Rz = 4,83  $\mu$ m.

Na Rys. 8.22 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-7020 po badaniu tribologicznym z bardzo wyraźnie zarysowaną ścieżką tarcia powstałą w wyniku tarcia kulką wykonaną z Al₂O₃. Ścieżka na całej szerokości posiada ślady ściernego zużycia pomimo zastosowania syntetycznego oleju smarnego IA-40. Obecne wyraźne ślady mikroskrawania są wynikiem bardzo dużej dysproporcji twardości obu trących się o siebie powierzchni (130 HV / 2300 HV).

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,00030 g. Ubytku masy przeciwpróbki wykonanej z Al₂O₃ nie zarejestrowano.

Obecność oleju smarnego IA-40 pozwoliła uzyskać w badaniu stosunkowo niski współczynnik tarcia wynoszący średnio 0,094.



**Rys. 8.22**. Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ przy tarciu ze smarowaniem

Głębokość powstałego w badaniu tribologicznym profilu ścieżki tarcia to 1,9 μm, co stanowi wartość ponad dwunastokrotnie mniejszą niż głębokość profilu ścieżki tarcia tej samej pary materiałów powstałej przy tarciu suchym (ponad 25 μm, Rys. 8.19) przy użyciu blisko siedmiokrotnie większej siły obciążającej 20 N (w tarciu suchym 3 N) i w trzydziestokrotnie dłuższym czasie trwania procesu 9000 s (w tarciu suchym 300 s).

Podczas tarcia z wykorzystaniem przemysłowego, syntetycznego oleju smarnego IA-20 próbki wykonanej ze stopu AW-7020, którą pokryto powłoka tlenkową uzyskaną w procesie MAO (1360 HV) z kulką wykonaną ze stali 440C (640 HV) zaobserwowano stabilny przebieg procesu tarcia w całym, założonym czasie badania wynoszącym 9000 s. W tym czasie kulka stalowa pokonała po powierzchni stopu drogę wynoszącą 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm), a obciążenie kulki osadzonej w trzpieniu tribometru siłą pionową F wynosiło 20 N.

W początkowej fazie badania zarejestrowano spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,096 do wartości 0,084. Wartość  $\mu = 0,084$  osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~1950 s. Od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,076 do 0,084 (patrz Rys. 8.35.d na str. 161).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 0,3  $\mu$ m. Zmierzona chropowatość powierzchni profilu to Ra = 0,03  $\mu$ m, Rz = 0,33  $\mu$ m.

Na Rys. 8.23 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-7020 pokrytego tlenkiem po badaniu tribologicznym przy tarciu kulką stalową 440C ze smarowaniem. Na rysunku pokazano zmierzoną głębokość "Height" powstałego profilu ścieżki tarcia. Ścieżka tarcia posiada niewielką ilość rys, które są wynikiem mikroskrawania.



**Rys. 8.23.** Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką Al₂O₃ po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką stalową 440C przy tarciu ze smarowaniem To niewielkie zużycie ścierne próbki wynika z ponad dwukrotnie wyższej twardości powierzchni powłoki Al₂O₃ nałożonej na próbkę ze stopu aluminium w stosunku do twardości powierzchni stalowej kulki użytej jako przeciwpróbka (1360 HV / 640 HV).

W badaniu nie zarejestrowano ubytków masy próbki i masy kulki.

Nieliczne rysy powstałe na posiadającej większą twardość powierzchni próbki widoczne na Rys. 8.23 są efektem mikroskrawania tej powierzchni twardymi narostami (Rys. 8.24) materiału powłoki tlenkowej naniesionymi na powierzchnię kulki stalowej.

Na szczególną uwagę w tym miejscu zasługują uzyskane wyniki chropowatości powierzchni powstałego profilu ścieżki tarcia. Otrzymane wartości  $Ra = 0.03 \mu m$ , Rz = 0.33

 $\mu$ m są niższe niż wartości chropowatości jakie posiadała powierzchnia powłoki przed badaniem tribologicznym po polerowaniu pastą diamentową odpowiednio Ra = 0,31  $\mu$ m, Rz = 1,57  $\mu$ m (Rys. 5.37).



Rys. 8.24. Zagłębianie się i przesuwanie narostu materiału w czasie tarcia [90]

Powierzchnia pokrytej tlenkiem próbki została w czasie 9000 s tarcia w obecności oleju IA-20 w swoisty sposób polerowana przez przemieszczającą się po niej powierzchnię stalowej kulki z naniesionymi na nią narostami.

Podczas tarciu ze smarowaniem próbki wykonanej ze stopu AW-7020, pokrytej powłoką tlenkową (1360 HV) z kulką wykonaną z Al₂O₃ (2300 HV) w całym, założonym czasie badania wynoszącym 9000 s zaobserwowano stabilny przebieg procesu zużywania się powierzchni. W tym czasie kulka wykonana z korundu pokonała po powierzchni pokrytego powłoką tlenkową stopu drogę wynoszącą 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm), a obciążenie przeciwpróbki siłą pionową F wynosiło 20 N.

W pierwszej fazie badania zarejestrowano wzrost wartości współczynnika tarcia  $\mu z 0,105$  do 0,120. Wartość współczynnika tarcia  $\mu = 0,105$  osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~2000 s i od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,116 do 0,122.

W badaniu zarejestrowano głębokość ścieżki tarcia wynoszącą 0,69 µm.

Na Rys. 8.25 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-7020 pokrytego tlenkiem po badaniu tribologicznym w tarciu ze smarowaniem kulką wykonaną z Al₂O₃.

Powstała w badaniu tribologicznym ścieżka tarcia nie wykazywała rys będących efektem mikroskrawania. Trąca po powierzchni stopu AW-7020 pokrytego powłoką tlenkową w obecności oleju IA-20 kulka z Al₂O₃ posiadająca blisko dwukrotnie większą twardość powierzchni spowodowała powstanie wgniotu o głębokości maksymalnej 0,698 μm.

Powstanie dwukrotnie głębszej ścieżki tarcia 0,7 μm w stosunku do głębokości ścieżki tarcia uzyskanej za pomocą kulki stalowej 440C (0,3 μm) wynika z dwukrotnie mniejszej

średnicy oraz z blisko czterokrotnie wyższej twardości kulki korundowej w stosunku do kulki stalowej. Pozostałe parametry badania obu porównywanych przypadków pozostawały identyczne: t = 9000s, F = 20N, f = 6Hz, A = 10 mm, olej IA-20.



**Rys. 8.25**. Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoka tlenkową MAO po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ przy tarciu ze smarowaniem

Uzyskana dla pary Al₂O₃-Al₂O₃ wartość współczynnika tarcia kinetycznego ze smarowaniem w przedziale 0,116-0,122 zbliżona jest do wartości analogicznego współczynnika tarcia pary szkło-szkło, który oscyluje w przedziale 0,09-0,12 [89].

#### 8.3.2. Analiza wyników badania tribologicznego stopu AW-5083

Wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-5083 w stanie dostawy i pokrytych powłoką tlenkową uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego przedstawiono w Tab. 8.3.

#### • Tarcie suche

Podczas tarcia suchego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy o twardości powierzchni wynoszącej 80 HV z przeciwpróbką ze stali 440C (kulka Ø 12,7 mm) posiadającą twardość powierzchni wynoszącą 640 HV oraz przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ (kulka Ø 6,35 mm) o twardości 2300 HV zaobserwowano od początku badania intensywne, nieustabilizowane zużywanie się powierzchni próbki. Z uwagi na awaryjny charakter zużycia zdecydowano się zakończyć oba badanie po skróconym czasie.

Twardość kulki stalowej była ośmiokrotnie wyższa niż twardość badanej powierzchni stopu. Twardość kulki wykonanej z korundu była natomiast blisko dwudziestodziewięciokrotnie wyższa niż twardość powierzchni próbki. Takie stosunki twardości materiałów podczas tarcia bez smarowania spowodowały, że zużycie tribologiczne w czasie obu prób miało charakter ścierny z wystąpieniem silnego bruzdowania i mikroskrawania powierzchni badanego stopu.

Rys. 8.26 przedstawia obraz powierzchni ścieżki tarcia suchego pary kulka ze stali 440C i próbki wykonanej z AW-5083 w stanie dostawy. Na rysunku oznaczono głębokość "Height" powstałej ścieżki tarcia wynoszącą 121,4 µm. Ubytek masy próbki po 3780 s badania wynosił 0,00240 g. Ubytku masy kulki stalowej nie zarejestrowano.

Z uwagi na nieustabilizowany, patologiczny charakter zużycia materiałów odstąpiono od określenia współczynników tarcia  $\mu$  pierwszej i drugiej fazy badania tribologicznego. Określono jedynie chropowatość powstałego profilu Ra = 0,54 µm, Rz = 3,46 µm.

Rys. 8.27 przedstawia obraz powierzchni ścieżki tarcia suchego pary kulka wykonana z Al₂O₃ i próbka ze stopu AW-5083 w stanie dostawy. Na rysunku oznaczono głębokość "Height" powstałej ścieżki tarcia wynoszącą 110,786 μm. Ubytek masy próbki po 4020 s badania wynosił 0,00215 g. Ubytku masy kulki wykonanej z Al₂O₃ nie zarejestrowano.

Podobnie jak dla analizowanej wyżej pary materiałów przez nieustabilizowany, patologiczny charakter zużycia odstąpiono od określenia współczynników tarcia  $\mu$  pierwszej i drugiej fazy badania tribologicznego. Określono natomiast chropowatość powstałego profilu Ra = 1,26  $\mu$ m, Rz = 7,21  $\mu$ m.



**Rys. 8.26.** Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką ze stali 440C podczas tarcia suchego





Kulka wykonana z korundu w czasie badania wyżłobiła na powierzchni stopu AW-5083 ścieżkę tarcia o mniejszej głębokości niż kulka stalowa mająca większą średnicę i mniejszą twardość. To zjawisko tłumaczy użycie wyższej wartości siły F obciążającej trzpień tribometru w czasie badania tarcia z kulką stalową przy pozostałych zbliżonych parametrach badania.

Podczas tarciu bez smarowania próbki wykonanej ze stopu AW-5083, którą pokryto powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO (780 HV) z kulką wykonaną ze stali 440C (640 HV) zarejestrowano w pierwszej fazie badania tribologicznego stopniowy wzrost wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,75 do wartości 0,78. Wartość  $\mu$  = 0,78 wystąpiła po czasie badania wynoszącym ~ 1820 s. Od tej chwili badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,82 do 0,83 (patrz Rys. 8.36.a na str. 162).

Pierwsza i druga faza badania tribologicznego charakteryzowały się stabilnym przebiegiem. Z uwagi na chęć porównania wyników z wynikami uzyskanymi dla próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez pokrycia powłoką tlenkową zdecydowano się zakończyć badanie po czasie 3800 s. W tym czasie trzpień tribometru z przeciwpróbką pokonał po

powierzchni badanej, pokrytej tlenkiem próbki drogę 456 m. Pozostałe parametry badania były następujące: F = 5 N, f = 6 Hz, A = 10 mm.

Stan zużycia tribologicznego próbki przedstawiono na Rys. 8.28. Na rysunku tym widoczne są wyraźne rysy powstałe na twardej powłoce tlenkowej próbki.

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,00065 g oraz ubytek masy kulki stalowej wynoszący 0,00020 g.

Głębokość powstałego w badaniu profilu ścieżki tarcia wynosiła 7,5  $\mu m.$ 



**Rys. 8.28.** Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoka Al₂O₃ po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką stalową 440C przy suchym tarciu

Liczne widoczne na rysunku rysy oraz stosunkowo głęboki profil ścieżki tarcia wynika z faktu, że powłoka tlenkowa uzyskana na stopie AW-5083 posiadała twardość zbliżoną do twardości kulki stalowej (780 HV/640 HV), a tarcie odbywało się bez smarowania. Zmierzone na próbce wielkości chropowatości powstałego profilu ścieżki tarcia to  $Ra = 0.70 \mu m i Rz = 3.73 \mu m$ .

Po 3800 s tarcia bez smarowania kulką stalową (640 HV) po powierzchni pokrytego powłoką Al₂O₃ (780 HV) miękkiego stopu aluminium (80 HV) powstał na jego powierzchni ślad o głębokości 7,5 µm. Dla porównania tarcie tą samą kulka stalową (640 HV) po powierzchni stopu AW-5083 (80 HV) bez powłoki tlenkowej przez czas 3780 s i pokonaniu przez kulkę po powierzchni próbki drogi 453,6 m (przy pozostałych identycznych parametrach badania, tj.: F = 5 N, f = 6 Hz, A = 10 mm) spowodowało powstanie ponad szesnastokrotnie głębszej ścieżki tarcia 121,4 µm.

Podczas tarcia suchego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 (80 HV) i pokrytej powłoką tlenkową (780 HV) z kulką o średnicy 6,35 mm wykonaną z Al₂O₃ (2300 HV) w pierwszej fazie badania tribologicznego zarejestrowano stopniowy spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,54 do wartości 0,43. Wartość  $\mu = 0,43$  uzyskana została po czasie badania wynoszącym ~1800 s i od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,52 do 0,57 (patrz Rys. 8.36.b na str. 162). Pierwsza i druga faza badania tribologicznego charakteryzowały się stabilnym przebiegiem, jednak z uwagi na plan eksperymentu, tj. porównanie wyników z tymi, które uzyskano dla próbki AW-5083 w stanie dostawy badanie zakończono po 4200 s. W tym czasie trzpień tribometru z przeciwpróbką z korundu pokonał po powierzchni badanej, pokrytej tlenkiem próbki drogę 504 m. Pozostałe parametry badania były następujące: F = 3 N, *f* = 6 Hz, A = 10 mm.

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,0004 g, ubytku masy kulki nie zarejestrowano.

Fragment powstałej w badaniu profilu ścieżki tarcia z wynikiem pomiaru jego głębokości przedstawia Rys. 8.29.



**Rys. 8.29.** Profilu ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej | powłoką tlenkową po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ przy tarciu suchym

Głębokość powstałego w badaniu profilu ścieżki tarcia wynosiła 3,74  $\mu$ m, a chropowatość jego powierzchni: R_a = 0,09  $\mu$ m, R_z = 0,73  $\mu$ m. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na ww. wartość głębokości profilu ścieżki tarcia, która jest blisko trzydziestokrotnie mniejsza niż głębokość profilu ścieżki tarcia powstałego na próbce ze stopu AW-5083 w stanie dostawy przy tarciu suchym z kulką wykonaną z Al₂O₃ (3,7  $\mu$ m / 110,8  $\mu$ m).

#### • Tarcie ze smarowaniem

Podczas tarcia ze smarowaniem przemysłowym olejem IA-40, próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy (80 HV) z kulką stalową 440C (640 HV) zaobserwowano stabilny przebieg procesu zużywania się materiałów w całym, założonym czasie badania wynoszącym 9000 s. W tym czasie kulka stalowa pokonała po powierzchni stopu dystans 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm), a obciążenie siłą pionową F przeciwpróbki osadzonej w trzpieniu tribometru wynosiło 20 N.

Na Rys. 8.30 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-5083 po badaniu tribologicznym z zarejestrowanym wynikiem pomiaru głębokości profilu.



**Rys. 8.30.** Profil ścieżki tarcia powstały na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z stali 440C podczas tarcia ze smar. olejem IA-40

W bardzo krótkiej pierwszej fazie badania tribologicznego zarejestrowano stopniowy spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,080 do wartości 0,078. Wartość  $\mu$  = 0,079 osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~ 220 s i od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,077 do 0,080 (patrz Rys. 8.36.c na str. 162).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 2,6  $\mu$ m. Zmierzona chropowatość powierzchnia profilu: Ra = 0,15  $\mu$ m, Rz = 1,33  $\mu$ m.

Na uwagę zasługują bardzo dobre właściwości smarne oleju IA-40. Zastosowanie tego środka smarnego pozwoliło uzyskać bardzo niski współczynnik tarcia μ wynoszący średnio 0,078 dla pary materiałów o dużej dysproporcji twardości powierzchni (80 HV/ 640 HV) w całym czasie trwania badania tribologicznego (9000 s).

Ślady mikroskrawania na powierzchni próbki stanowiły od 20 do 25% szerokości powstałej ścieżki tarcia i wynikały z ośmiokrotnie wyższej twardości powierzchni kulki stalowej w stosunku do twardości stopu aluminium.

W badaniu nie zarejestrowano ubytku masy próbki i masy kulki.

Największa zmierzona głębokość powstałego profilu wynosiła 2,6 µm i była ponad 46 razy mniejsza niż głębokość ścieżki tarcia powstałej w badaniu bez smarowania (ponad 121 µm, Rys. 8.26.) dla tej samej pary metali, przy użyciu czterokrotnie większej siły obciążającej 20 N (obciążenie wynosiło 5 N) i w czasie badania wynoszącym 9000 s (przy tarciu suchym 3780 s).

Podczas tarcia ze smarowaniem olejem IA-40 próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy (80 HV) z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ (2300 HV) pomimo blisko 29-okrotnie większej twardości powierzchni trących się materiałów zaobserwowano stabilny przebieg procesu tarcia w całym, zaplanowanym czasie badania wynoszącym 9000 s. W tym czasie kulka wykonana z korundu pokonała po powierzchni stopu dystans 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm), a obciążenie przeciwpróbki osadzonej w trzpieniu tribometru siłą pionową F wynosiło 20 N.

W pierwszej fazie badania tribologicznego zarejestrowano stopniowy spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,089 do wartości 0,087. Wartość  $\mu$  = 0,087 osiągnięta została po stosunkowo krótkim czasie badania wynoszącym ~400 s i od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,084 do 0,086 (Rys. 8.14).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 3,5  $\mu$ m (Rys. 8.16). Zmierzona chropowatość powierzchni profilu to Ra = 0,08  $\mu$ m, Rz = 0,54  $\mu$ m.

Na Rys. 8.13 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-5083 po badaniu tribologicznym z wyraźnie zarysowaną ścieżką tarcia oraz powierzchnię przeciwpróbki wykonanej z Al₂O₃. Na Rys. 8.13.b widoczne jest, że powstała ścieżka tarcia w środkowej części posiada wyraźny wgniot i nie nosi śladów zużycia ściernego. Wgniot wywołany został przez duży nacisk jednostkowy twardej kulki na powierzchnię plastycznego stopu o niskiej twardości.

Symetrycznie na bokach powstałej ścieżki tarcia obserwujemy natomiast wyraźne ślady zużycia ściernego (mikroskrawania). W tych miejscach nacisk jednostkowy kulki korundowej na powierzchnię metalu był znacznie mniejszy, niż w części środkowej przez co powierzchnia stopu AW-5083 nie przemieściła się, a została poddana skrawaniu i bruzdowaniu. Taki wgniot stopu może tłumaczyć brak zarejestrowanego ubytku masy próbki oraz stosunkowo małe wartości uzyskanej chropowatości profilu ścieżki tarcia.

Obecność oleju smarnego IA-40 pozwoliła uzyskać w badaniu stosunkowo niski współczynnik tarcia wynoszący średnio 0,085.

Głębokość powstałego w badaniu tribologicznym profilu ścieżki tarcia wynosiła 3,5 μm co stanowi wartość ponad trzydziestokrotnie mniejszą, niż głębokość profilu tej samej pary materiałów powstałej w suchym tarciu (ponad 110 μm, Rys. 8.27) przy użyciu blisko siedmiokrotnie większej siły obciążającej 20 N (w suchym tarciu 3 N) i w ponad dwukrotnie dłuższym czasie trwania procesu 9000 s (w tarciu na sucho 4200 s).

W tarciu z użyciem oleju smarnego IA-20 próbki wykonanej ze stopu AW-5083, którą pokryto powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO (780 HV) z kulką wykonaną ze stali 440C (640 HV) zaobserwowano stabilny przebieg procesu tarcia w całym, zaplanowanym czasie badania wynoszącym 9000 s. W tym czasie kulka stalowa pokonała po powierzchni stopu 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm), a obciążenie kulki osadzonej w trzpieniu tribometru siłą pionową F wynosiło 20 N.

W początkowej fazie badania zarejestrowano spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu$  z wartości 0,114 do wartości 0,110. Wartość  $\mu$  = 0,110 osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~200 s i od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,115 do 0,122 (patrz Rys. 8.36.d na str. 162).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 5,1  $\mu$ m. Zmierzona chropowatość powierzchnia profilu to Ra = 0,71  $\mu$ m, Rz = 4,91  $\mu$ m.

Na Rys. 8.31 przedstawiono fragment powierzchni stopu AW-5083 pokrytego tlenkiem po badaniu tribologicznym z kulką stalową 440C przy tarciu ze smarowaniem. Na rysunku

widoczna jest zmierzona głębokość "Height" powstałego profilu ścieżki tarcia. Ścieżka tarcia posiada rysy, które są wynikiem mikroskrawania. Te ślady zużycia ściernego próbki wynikają ze zbliżonej twardości trących się materiałów (780 HV / 640 HV).

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,00020 g. Ubytku masy kulki nie zarejestrowano.

Ubytek masy próbki to wynik mikroskrawania powierzchni powłoki narostami nabudowanymi na powierzchni kulki stalowej. Wartość uzyskanego kinetycznego współczynnika tarcia pary stal-powłoka tlenkowa µ wynosząca średnio 0,117 jest nieco wyższa, niż wartość współczynnika tarcia kinetycznego ze smarowaniem pary stal-stal, który przyjmuje wartość 0,081 [89].



**Rys. 8.31**. Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al₂O₃ po badaniu tribologicznym przy tarciu z kulką stalową 440C w obecności oleju IA-20

Podczas tarciu ze smarowaniem w obecności oleju IA-20 próbki wykonanej ze stopu AW-5083, pokrytej powłoką tlenkową (780 HV) z kulką wykonaną z Al₂O₃ (2300 HV) w całym, zaplanowanym czasie badania wynoszącym 9000 s zaobserwowano stabilny przebieg procesu zużywania się powierzchni. W tym czasie kulka wykonana z korundu pokonała po powierzchni pokrytego powłoka tlenkową stopu AW-5083 drogę 1080 m (f = 6 Hz, A = 10 mm). Obciążenie siłą pionową F kulki osadzonej w trzpieniu tribometru wynosiło 20 N.

W początkowej fazie badania zarejestrowano spadek wartości współczynnika tarcia  $\mu z 0,128$  do 0,113. Wartość  $\mu = 0,113$  osiągnięta została po czasie badania wynoszącym ~1650 s i od tego momentu badanie przeszło w fazę drugą, dla której współczynnik tarcia  $\mu$  zmieniał się w przedziale od 0,112 do 0,117 (Rys. 8.5).

W badaniu zarejestrowano głębokość powstałego profilu ścieżki tarcia wynoszącą 3,7 μm. Na Rys. 8.32 przedstawiono fragment powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytego tlenkiem po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al₂O₃ przy tarciu ze smarowaniem. Powstała w badaniu tribologicznym ścieżka tarcia nosi ślady zużycia ściernego. Powstałe w badaniu rysy są efektem mikroskrawania pokrytej tlenkiem powierzchni stopu o twardości 780 HV kulką korundową posiadającą blisko trzykrotnie większą twardość powierzchni wynoszącą 2300 HV.



**Rys. 8.32.** Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoka tlenkową MAO po badaniu tribologicznym z kulką wykonaną z Al₂O₃ przy tarciu w obecności oleju IA-20

Zmierzona chropowatość powierzchni profilu wynosiła  $Ra = 0.33 \mu m$ ,  $Rz = 3.02 \mu m$ .

W badaniu zarejestrowano ubytek masy próbki wynoszący 0,00045 g. Ubytku masy kulki nie zarejestrowano. Ubytek masy próbki był ponad dwukrotnie większy, niż ubytek masy tej samej próbki po tarciu kulka stalową. To stosunkowo duże zużycie ścierne powłoki tlenkowej jest również efektem zastosowania w badaniu bardzo twardej przeciwpróbki o niewielkiej średnicy.

Uzyskana dla pary Al₂O₃-Al₂O₃ wartość współczynnika tarcia kinetycznego ze smarowaniem w przedziale 0,112-0,117 zbliżona jest do wartości współczynnika tarcia kinetycznego ze smarowaniem pary szkło-szkło, który oscyluje w przedziale 0,09-0,12 [89].

### 8.4. Wnioski z badania tribologicznego

Podsumowując porównawcze badania tribologiczne próbek wykonanych ze stopów aluminium AW-7020 i AW-5083 w stanie dostawy oraz pokrytych powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego wysunąć można następujące wnioski:

- Pokrycie stopu AW-7020 powłoką tlenkową MAO, którą następnie szlifuje się do odsłonięcia warstwy technologicznej zwiększa twardość powierzchni metalu ponad dziesięciokrotnie, tj. z wartości 130 HV do wartości 1360 HV.
- Pokrycie stopu AW-5083 powłoką tlenkową MAO, którą następnie obrabia się do głębokości warstwy technologicznej zwiększa twardość powierzchni materiału blisko dziesięciokrotnie, tj. z wartości 80 HV do wartości 780 HV.
- 3. Wyższa twardość powłoki tlenkowej MAO uzyskanej na powierzchni stopu AW-7020 w stosunku do twardości powłoki uzyskanej na powierzchni stopu AW-5083 przy zachowaniu zbliżonych parametrów procesu anodowania i użyciu elektrolitu o identycznym składzie, wynika z wyższej procentowej zawartości α-Al₂O₃ w powłoce uzyskanej na pierwszym z wymienionych materiałów.
- Zawartość procentowa α-Al₂O₃ w powłoce tlenkowej uzyskanej w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego jest pochodną składu chemicznego pokrywanego stopu aluminium.
- 5. Oba poddane badaniom metale wykazują zwiększoną odporność na zużycie tribologiczne po pokryciu ich powierzchni powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO. Zwiększenie odporności na zużycie tribologiczne obserwuje się zarówno w tarciu suchym, jak i w tarciu ze smarowaniem w obecności syntetycznych olejów przemysłowych.

Rys. 8.33 i 8.34 przedstawiają fotografie powierzchni próbek obu stopów po badaniu tribologicznym. Na próbce pokrytej powłoką tlenkową nieuzbrojonym okiem widoczna jest jedna ścieżka tarcia (brązowy ślad) po suchym tarciu kulką stalową 440C. Widoczne są również ślady zwilżenia olejem smarnym powstałe w badaniu. W obszarach tych bez skorzystania

z powiększających przyrządów optycznych nie jesteśmy w stanie dostrzec powstałych ścieżek tarcia. Na próbce wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy (po prawej stronie Rys. 8.33) ścieżki tarcia powstałe w badaniu na sucho i ze smarowaniem widoczne są nieuzbrojonym okiem.



**Rys. 8.33.** Próbki wykonane ze stopu AW-7020 wykorzystane do badania tribologicznego. Po lewej stronie rysunku próbka pokryta powłoką Al₂O₃, po prawej stronie próbka w stanie dostawy

Na Rys. 8.34 przedstawione są próbki wykonane ze stopu AW-5083. Z lewej strony rysunku widoczna jest próbka pokryta powłoką Al₂O₃ uzyskaną w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego, z prawej strony próbka w stanie dostawy.

Na Rys. 8.34 na próbce pokrytej powłoką tlenkową nieuzbrojonym okiem widoczna jest wyraźnie jedna ścieżka tarcia (brązowa linia). Jest to ślad po suchym tarciu kulką stalową 440C. Na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy widoczne są bez użycia mikroskopu wszystkie cztery ścieżki tarcia powstałe w badaniu tribologicznym.



Rys. 8.34. Próbki wykonane ze stopu AW-5083 po badaniu tribologicznym



**Rys. 8.35.** Wykres zmiany współczynnika tarcia w czasie badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-7020



**Rys. 8.36.** Wykres zmiany współczynnika tarcia w czasie badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-5083

# PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Podsumowując rozważania zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej, należy raz jeszcze powrócić do pytań, które sformułowano na początku jako problemy badawcze do rozpoznania, tj. czy stopy aluminium AW-7020 i AW-5083 wykorzystywane w przemyśle okrętowym można z powodzeniem pokrywać konwersyjnymi powłokami Al₂O₃ wykorzystując metodę plazmowego utleniania elektrolitycznego? Jeśli tak, to w jaki sposób zmienią się właściwości tych stopów, kiedy pokryjemy je powłokami tlenkowymi? I najważniejsze, z praktycznego punktu widzenia, pytanie: do czego ewentualnie można zastosować tak uzyskany materiał?

Studium teoretyczne zagadnienia plazmowego utleniania elektrolitycznego zawarte w części teoretycznej oraz eksperymenty opisane w części badawczej rozprawy doktorskiej były oczywistą próbą odpowiedzi na postawione wyżej pytania. Jednak przy zgłębianiu zagadnienia tworzenia powłok tlenkowych w procesie MAO na wybranych stopach aluminium pojawiło się kilka pytań dodatkowych. Poszukiwanie odpowiedzi na te pytania pozwoliło sformułować wnioski uzupełniające oraz stwierdzenia uogólniające zawarte w podsumowaniach poszczególnych rozdziałów niniejszej pracy.

Z danych uzyskanych w czasie przygotowywania próbek do badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych i tribologicznych wynika, że pokrycie obu wybranych do badań stopów aluminium powłokami tlenkowymi MAO nie odbiega zasadniczo od procesu pokrycia innych stopów aluminium. Przygotowanie powierzchni próbek, skład chemiczny elektrolitu oraz parametry procesu zbliżone są do tych stosowanych dla odlewniczych stopów aluminium.

Wyniki badań mikroskopowych struktury powłok uzyskanych na obu wybranych stopach aluminium potwierdzają pierwszą sformułowaną tezę naukową pracy, tj. fakt, że zastosowanie metody MAO w istotny sposób wpływa na zmianę mikrostruktury powłok konwersyjnych uzyskanych na wybranych do badań stopach aluminium w stosunku do metody anodowania tradycyjnego, w tym przede wszystkim na zmniejszenie ich porowatości w części użytkowej (roboczej) powłoki MAO.

Z analizy danych uzyskanych w badaniu właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych wynika, że stopy aluminium AW-7020 i AW-5083 pokryte powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO nie tracą odporności w wyniku oddziaływania na nie środowiskiem korozyjnym w taki sposób jak metale w stanie dostawy.

163

Analizując wyniki badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych zauważono przede wszystkim to, że obniżanie się wartości R_m dla próbek pokrytych powłoką tlenkową MAO w stosunku do obniżania się wartości R_m próbek bez pokrycia w funkcji czasu działania środowiska korozyjnego, jest mniej dynamiczne.

W tym miejscu należy jednak zwrócić uwagę, że  $R_m$  próbek, które zostały pokryte powłoką tlenkową ulega obniżeniu w stosunku do  $R_m$  próbek ze stanu dostawy. Wynika to z charakter procesu, tj. z faktu, że konwersyjna powłoka tlenkowa MAO powstaje kosztem materiału substratu.  $R_m$  powłoki może być niższe, niż  $R_m$  materiału, na którym powstaje. Jest to w szczególności dobrze widoczne na elementach konstrukcyjnych o niewielkich wymiarach i wykonanych ze stosunkowo wytrzymałego stopu. W badaniach własnych ujawniło się to wyraźnie po pokryciu powłokami tlenkowymi stopu AW-7020. W niewielkich elementach konstrukcyjnych udział pola przekroju powłoki tlenkowej MAO zaczyna oddziaływać na wytrzymałość całego elementu (przykład części równoległej próbek do statycznej próby rozciągania o średnicy d₀ ~ 8 mm).

Chcąc wykorzystywać proces plazmowego utleniania elektrolitycznego do utwardzenia powierzchni części maszyn o niewielkich wymiarach, które wykonuje się z wysokowytrzymałych stopów konstrukcyjnych np. AW-7020, należy uwzględniać opisane wyżej zjawisko.

Wniosek ten można również uogólnić dla wszystkich wysokowytrzymałych materiałów, których powierzchnie poddają się modyfikacji w procesie MAO.

Kolejną prawidłowością, którą zauważono analizując wyniki badań właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych obu stopów aluminium było to, że pokrycie powłoką  $Al_2O_3$  uzyskaną w procesie MAO zmienia wartości umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  tych materiałów. Próbki bez pokrycia tlenkiem obniżały wartość  $R_{p0,2}$  w funkcji czasu oddziaływania sztucznego środowiska korozyjnego w sposób bardziej dynamiczny, niż miało to miejsce dla próbek pokrytych tlenkiem.

W badaniu właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych zauważono również, że pokrycie powłoką tlenkową obu badanych stopów aluminium zwiększa nieznacznie sztywność tych materiałów.

W porównawczych badaniach właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych zauważono również, że oddziaływanie środowiskiem korozyjnym na próbki powoduje spadek wartości modułów Younga przede wszystkim dla próbek ze stanu dostawy. Próbki pokryte powłoką Al₂O₃ uzyskaną w procesie MAO zachowują zasadniczo wartości E nawet po 120 dobach oddziaływania środowiska korozyjnego na ich powierzchnię.

Biorąc pod uwagę powyższe potwierdzić można w tym miejscu trzecią tezę naukową niniejszej pracy, tj. fakt że ze względu na mniejszą porowatość powłok tlenkowych uzyskanych metodą MAO w stosunku do powłok uzyskiwanych w procesie anodowania tradycyjnego zwiększają one (powłoki tlenkowe MAO) odporność obu wybranych stopów aluminium na korozję wżerową.

Analizując całość wyników badania właściwości wytrzymałościowo – korozyjnych zawartych w Tab. 7.1 uznać można, że pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO nie wpływa niekorzystnie na właściwości eksploatacyjne tych materiałów w szczególności w środowisku zawierającym jony chloru czym udowadniamy pierwszą hipotezę badawczą niniejszej pracy.

Kolejną cechą, którą charakteryzują się badane stopy aluminium pokryte powłokami tlenkowymi uzyskanymi w procesie MAO, jest stosunkowo silne przywieranie powstałej powłoki do powierzchni substratu. W wyniku rozciągania pokrytych tlenkiem próbek ze stopu AW-5083 zauważono, że pierwsze widoczne na powierzchni powłoki pęknięcia występują przy wartości naprężeń wynoszących ~ 193 MPa. W wyniku rozciągania pokrytych tlenkiem próbek ze stopu AW-7020 zauważono natomiast, że pierwsze widoczne na powierzchni powłoki pęknięcia występują przy wartości naprężeń wynoszących ~ 195 MPa.

W przypadku stopu AW-5083 193 MPa to wartość znacznie wyższa, niż granica plastyczności R_{p0,2} i R_{eK-S} stopu w stanie dostawy ~ 137 MPa.

Ta cecha powłoki powoduje, że w całym zakresie naprężeń dopuszczalnych (na rozciągania, na ściskania, na skręcania, a także złożonych stanów naprężeń) dla stopu AW-5083 można spodziewać się pełnej użyteczności zmodyfikowanej powierzchni.

W przypadku stopu AW-7020 195 MPa to wartość niższa, niż granica plastyczności  $R_{p0,2}$ i  $R_{eK-S}$  stopu w stanie dostawy ~ 368 MPa.

Z uwagi na odmienne (wyższe) właściwości wytrzymałościowe stopu AW-7020 względem właściwości wytrzymałościowych stopu AW-5083 potrzebne są dalsze szczegółowe badania mechaniki pękania powłoki tlenkowej uzyskanej metoda MAO na AW-7020.

Najistotniejszą, z punktu widzenia użytkowego, zmianę właściwości obu badanych stopów aluminium zauważono badając mikrotwardości uzyskanych powierzchni powłok tlenkowych. W obu przypadkach zarejestrowano około dziesięciokrotny wzrost twardości powierzchni próbek po ich pokryciu.

Wartości te były różne dla obu stopów i były wynikiem odmiennego składu chemicznego metali. W tym miejscu sformułować można wniosek, że stop AW-7020, na którym uzyskano

165

powłokę o twardości warstwy roboczej wynoszącej 1360 HV zawdzięcza tą twardość obecności w jego składzie 4,11% cynku.

Na próbce wykonanej ze stop AW-5083 uzyskano powłokę, której część robocza uzyskała mikrotwardość wynosząca 780 HV. Twardość ta była wynikiem obecności w składzie ponad 4,27% magnezu oraz 0,31% manganu. Pierwiastki te maja bezpośredni wpływ na wyższy procentowy udział γ-Al₂O₃ w powłoce tlenkowej, w stosunku do powłoki uzyskanej na stopie z zawartością cynku.

Zwiększona twardość powierzchni obu stopów aluminium (po odsłonięciu warstwy roboczej) ukazana na Rys. 5.28 i Rys. 5.30 weryfikuje pozytywnie i potwierdza drugą tezę niniejszej rozprawy, tj.: potwierdza konieczności usunięcia wierzchniej, porowatej warstwy technologicznej powłoki w celu zapewnienie możliwie najlepszych właściwości eksploatacyjnych powłok tlenkowych MAO.

Wyniki badania tribologicznego zebrane w Tab. 8.2 i w Tab. 8.3 oraz przeanalizowane w podrozdziałach 8.3.1 i 8.3.2 udowadniają drugą hipotezę badawczą niniejszej pracy, tj. fakt, że pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami tlenkowymi metodą MAO w sposób istotny poprawia właściwości tribologiczne tych materiałów.

W trakcie przetwarzania i analizy wyników badania właściwości wytrzymałościowokorozyjnych potwierdzono możliwość wyznaczania granicy plastyczności  $R_{eK-S}$ z wykorzystaniem metody obliczeń entropii metrycznej K-S dla obu wybranych stopów aluminium, także po ich pokryciu powłokami tlenkowymi uzyskanymi metodą MAO.

# WNIOSKI KOŃCOWE

Otrzymane wyniki badań własnych właściwości mechanicznych i właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych obu wybranych stopów aluminium po ich pokryciu powłokami MAO oraz analiza tych wyników pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- 1. Pokrycie stopów AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ w procesie MAO nie wpływa znacząco na obniżenie wartości Rm tych materiałów.
- Powłoki Al₂O₃ uzyskane metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na powierzchni stopów AW-5083 i AW-7020 podwyższają nieznacznie wartości modułów Younga E tych materiałów.
- W przypadku stopu AW-5083 zarejestrowano niewielkie obniżenie wartości liczby Poisson'a v po pokryciu jego powierzchni tlenkiem Al₂O₃ uzyskanym metodą MAO.
- Pokrycie stopów AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ w procesie MAO podwyższa nieznacznie wartość umownej granicy plastyczności pierwszego stopu i obniża nieznacznie wartość granicy plastyczności drugiego.
- 5. Powłoki Al₂O₃ uzyskane metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na powierzchni stopów AW-5083 i AW-7020 powodują, że materiały te wykazują mniej dynamiczne obniżanie się wartości: wytrzymałości na rozciąganie Rm, umownych granic plastyczności R_{p0,2} oraz modułów Younga E w funkcji czasu działania na nie środowiska korozyjnego w stosunku do stopów bez pokrycia powłoka tlenkową.

Powyższe wnioski pozwalają uznać, że pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO nie wpływa niekorzystnie na właściwości eksploatacyjne tych materiałów w szczególności w środowisku zawierającym jony chloru czym wydaje się, że udowodniono pierwszą hipotezę badawczą niniejszej pracy.

Otrzymane wyniki badań tribologicznych oraz analiza tych wyników pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Powłoki tlenkowe uzyskiwane w procesie MAO zwiększają w sposób istotny twardość powierzchni obu wymienionych wyżej stopów aluminium (uogólniając około dziesięciokrotnie).
- Zwiększona twardość powierzchni pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO stopów AW-7020 i AW-5083 poprawia w bardzo istotny sposób właściwości tribologiczne obu materiałów zarówno w tarciu suchym jak i w tarciu ze smarowaniem.

Wnioski te pozwalają uznać, że pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO w sposób istotny poprawia właściwości tribologiczne tych materiałów czym udowodniono wyraźnie drugą hipotezę badawczą niniejszej pracy.

W dalszym ciągu aktualne pozostaje jednak pytanie do czego można zastosować elementy konstrukcyjne wykonane z wybranych do badań stopów aluminium, które pokryto powłokami tlenkowymi?

Biorąc pod uwagę specyfikę procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego oraz to, że pokrywane tlenkiem powierzchnie nie mogą być zbyt duże (powierzchnie o dużych wymiarach wymagają stosowania szeregu elektrod pomocniczych, co istotnie komplikuje sterowanie procesem anodowania) można zawęzić pole zastosowania procesu MAO dla kilku grup elementów konstrukcyjnych.

W opinii autora takimi elementami konstrukcyjnymi mogą być np: kluzy, przepusty, rolki i bębny cumownicze niedużych jednostek z kadłubami wykonanymi z badanych stopów aluminium. Bębny i rolki stosowane we wciągarkach lotniczych także jednostek operujących nad morzem. Inną grupą elementów konstrukcyjnych, w których można zastosować pokrycie powłokami tlenkowymi uzyskanymi metodą MAO to elementy pośrednie w lekkich urządzeniach transportowych, np. rolki transporterów taśmowych, bieżnie pokryw i włazów, przylgnie, ślizgi w pojazdach samochodowych oraz lekkich, amagnetycznych jednostek pływających.



**Rys. 9.1.** Przykład elementu konstrukcyjnego jednostki pływającej, w którym wykorzystano nakładanie powłok metodą MAO [82]

### **Bibliografia**

- [1] Awad S.H.: Study on AL2O3 duplex coatings deposited by new micro-arc oxidation (MAO) process using natural additives of rice hushes ash (RHA) and porcelanite rocks of pre-anodized 6061 AL alloys. International Journal of Mechanical Engineering and Technology, pp. 1640-1654, February Volume 10, Issue 2, 2019.
- [2] Biestek T., Weber J.: *Powłoki Konwersyjne*. WNT, Warszawa, 1968.
- [3] Bujanowicz Z., Cudny K., Wincza M.: *Stopy aluminium w budownictwie okrętowym*. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk, 1971.
- [4] Cheng Y., Zhang Q., Zhu Z., Tu W.: Skeldon P.: Potential and morphological transitions during bipolar plasma electrolytic oxidation of tantalum in silicate electrolyte. Ceramics International, Vol 9, No 46, 2020.
- [5] Cudny K.: *Wpływ składu chemicznego na spawalność stopów Al-Mg i Al-Zn-Mg*. Zeszyty Naukowe WSMW, nr 4, Gdynia, 1983.
- [6] Cudny K., Puchaczewski N.: *Stopy metali na kadłuby okrętowe i obiekty oceanotechniczne*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1995.
- [7] Curran J.A., Clyne T.W.: *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*. Acta Materialia, No 54, pp. 1985-1993, 2006.
- [8] Суминов И. В., Белкин П. Н., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л. Борисов А. М.: Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Техносфера, Moskwa, 2011.
- [9] Czechowski M.: *Badania odporności na korozję stopów układu Al-Zn-Mg i ich złączy spawanych* Konferencja Naukowo-Techniczna. Nowe materiały nowe technologie materiałowe w przemyśle okrętowym i maszynowym. Szczecin, 1998.
- [10] Czechowski M.: Podatność na niszczenie środowiskowe złączy stopów Al-Mg spajanych wybranymi metodami. Prace Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia, 2009.
- [11] Czechowski M.: Wpływ obróbki cieplnej i polaryzacji elektrochemicznej na naprężeniowe pękanie korozyjne stopów Al-Zn-Mg przeznaczonych na kadłuby okrętowe, Rozprawa doktorska. Akademia Marynarki Wojennej, Gdynia, 1993.
- [12] Czechowski M., Cicholska M.: *Materiałoznawstwo okrętowe*. Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia, 2008.
- [13] Fattah-Alhosseini A., Molaei M., Attarzadeh N., Babaei K., Attarzadeh F.: On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review. Ceramics International, vol 46, no 13, pp. 20587-20607, 2020.
- [14] Fattah-Alhosseini A., Babaei K., Molaei M, *Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment of zinc and its alloys: A review.* Surfaces and Interfaces, No 18, 2020.
- [15] Ferenc J.: Zmienność losowa lokalnych cech wytrzymałościowych wybranych stopów aluminium. Rozprawa Doktorska. Politechnika Krakowska, Kraków, 2016.
- [16] Davis J. R.: *Aluminum and aluminum alloys*. The Materials International Society, Ohio, 2004.

- [17] Dietrich L., Garbacz G.: Analysis of Experimental Data with Chaos Taken into Account. XXI Sympozjum Mechaniki Eksperymentalnej Ciała Stałego, Warszawa, 2004.
- [18] Dudzik K.: Analiza możliwości zastosowania zgrzewania tarciowego metodą FSW elementów konstrukcji okrętowych wykonanych ze stopów AW-7020. Rozprawa Doktorska. Akademia Morska w Gdyni, Gdynia, 2012.
- [19] Dunleavy C. S., Golosnoy I. O., Curran J. A., Clyne T. W.: *Characterisation* of discharge events during plasma electrolytic oxidation. Surface & Coatings Technology, Vol 203, No 22, pp. 3410-3419, 2009.
- [20] Dunleavy C. S., Clyne T., Clyne T.W.: *Self-similar scaling*. Surface, Vol 206, pp. 1051-1061, 2011.
- [21] Garbacz G.: *Przetwarzanie danych doświadczalnych z uwzględnieniem ich chaotycznego charakteru*. Rozprawa Doktorska. Warszawa: Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2008.
- [22] Garbacz G., Kyzioł L.: Application of metric entropy to determine properties of structural materials. Polimeros, Vol 03, 2020.
- [23] Gwóźdź M. Konstrukcje aluminiowe. Projektowanie według Eurokodu 9. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2014.
- [24] Hajdukiewicz G.: Analiza porównawcza metod pomiaru wydłużenia w czasie wykonywania statycznej próby rozciągania metali. Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, p. 65-72, nr 105, Gdynia, 2018.
- [25] Hajdukiewicz G.: Impact of the type of quench aging after hyperqunching on the mechanical strenght properties of AW-7020 alloy. Journal of Kones powertrain and transport, tom Vol.25, No 2, pp. 141-148, 2018.
- [26] Hradcovsky R. J., Headan S.: *Process for forming coating comprising a silicate on valve group metals.* D&M Technologies, Nowy Jork, 1974.
- [27] Jurczak W.: Właściwości mechaniczne i korozyjne stopu AlZn5Mg1 po modyfikacji pierwiastkami stopowymi. Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej, tom XLVII, nr 3, str. 21-31, Gdynia, 2013.
- [28] Jurczak W.: *Passive Corrosion Protection of Al-Zn-Mg alloy in Seawater*. Nase More International Journal of Maritime Science & Technology, Dubrovnik, 2019.
- [29] Kaseem M., Hoon Min J., Gun Ko Y.: Corrosion behavior of Al-1% Mg-0.85%Si alloy coated by micro-arc-oxidation using TiO2 Na2MnO4 additives. Role of current density. Journal of Alloys and Compounds, pp. 448-455, Vol 723, 2017.
- [30] Kassem M., Dikici B.: Optimization of Surface Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating by Organic Additives: A Review. Coatings, Vol 4, No 11, 2021.
- [31] Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Gun Ko Y.: *Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure and performance.* Progress in Materials Science, 2021.
- [32] Kaufman J. G., Rooy E. L.: *Aluminium Alloy Castings. Properties, Processes and Applications.* American Foundry Society, ASM International, 2004.

- [33] Kawan C.: *Metric Entropy of Nonautonomous Dynamical*. Nonautonomous and Stochastic Dynamical Systems, pp. 26-52, 2013.
- [34] Kolgomorov A. N.: *Entropy per unit Time as a Metric Invariant of Automorphism.* Doklady of Russian Academy of Sciences, tom 124, pp. 754-755, Moskwa, 1959.
- [35] Komarov A. I., Shostak A. M., Komarova V. I.: *Production of brake devices with oxidoceramical coatings of operating surfaces.* Remont, Vosstanovlenie, Modernizatsiya, pp. 28-32, No 3, 2004.
- [36] Komarov A.I., Goman A. M., Komarova V. I., Shostak V.N.: Oxidoceramics on the mirror and aluminium cylinder without Sockets. Avtomobilnoya Promyshlennost, pp. 36-40, No 2 2005.
- [37] Komarov A. I., Komarova V.I., Rud A. D., Kuskova N. I.: Intensification of Microplasma Discharges in the Formation of Ceramic Coating on Aluminium Alloys Exposed to Carbon Nanoparticles. Remont, Vosstanovlenie, Modernizatsiya, No 3, pp. 28-32, 2004.
- [38] Komarov A. I., Vityaz P. A., Komarova V. I.: *The role of fullerene soot in the structure formation of MAO coatings*. Nanomechanics Science and Technology. An International Journal, No 4, pp. 1-9, 2013.
- [39] Koroleva E., Thompson G. E., Hollrigl G., Bloeck M.: *Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: effect of secound phase material.* Corrosion Scince, vol 41, No 8, pp. 1475-1495, 1999.
- [40] Kyzioł L.: Wpływ obróbki cieplnej na odporność na korozję naprężeniową i wytrzymałość zmęczeniowo-korozyjną stopów AlMg6 i AlZn5Mg1ZrCr przeznaczonych na kadłuby okrętowe. Praca doktorska. Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni, Gdynia, 1990.
- [41] Kyzioł L., Czapczyk K.: *Influence of heat treatment on stress corrosion resistance of EN AW-AIZn5Mg1,5CuZr alloy, Solid State Phenomena.* Mechatronic System and Materials, No 199, pp. 424-429, 2013.
- [42] Kyzioł L.: *Wpływ polaryzacji elektrochemicznej na pękanie korozyjne stopu układu Al-Mg*. Autobusy, nr 6, str. 960-963, Radom, 2016.
- [43] Kyzioł L., Hajdukiewicz G.: Zastosowanie metody entropii metrycznej Kołmogorowa-Sinaia do wyznaczenia granicy plastyczności na przykładzie stopu EN AW-7020. Journal of Konbin, tom vol. 49, No Iss. 3, pp. 241-269, 2019.
- [44] Kyzioł L., Panasiuk K., Hajdukiewicz G., Dudzik K.: Acoustic Emission and K-S Metric Entropy as Methods for Determining Mechanical Properties of Composite Materials. Sensors, No 21,145, pp. 2-15, 2021.
- [45] Krawczyk-Dembicka E.: *Parametry struktury geometrycznej powierzchni*. Białystok: Politechnika Białostocka, Białystok, 2015.
- [46] Król J., Senderski J., Dumańska M., Lech-Grega M., Stuczyński T. Zamkotowicz Z.: Wpływ dodatku cyrkonu na strukturę wysokowytrzymałych stopów aluminium. Materiały z VII Międzynarodowej Konferencji Aluminium 2000, Krynica, 2000.
- [47] Kwak Z., Rzadkosz S., Garbacz-Klempka A., Krok W.: *Wpływ dodatków stopowych na mikrostrukturę i właściwości stopów serii 7XXX*. Archives of Foundry Engineering, .tom. 14, nr 17/4, str. 83-88, 2014.

- [48] Likhanov V. A., Skryabin M. L.: *The study of oxide films on the surface of a piston*. Earth and Environmental Science, 2019.
- [49] Makarov G. A.: *Method for forming anodes of electrolytic capacitors*, Moskwa, 1976.
- [50] Mrugała Ł., Hajdukiewicz G.: *Program komputerowy Entropia K-S wersja 1.10*, Gdańsk, 2021.
- [51] Mujtaba I, Zhuchen T., Jianglin Y., Hafiz A. Q., Xuemei S., Jin X.: *Enhanced* physical properties of  $\gamma$ -Al₂O₃-rGO hybrids prepared by solvothermal and hot-press processing. RSC Advances, pp. 8329-8337, 2018.
- [52] Panasiuk K: Analiza właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych z recyklatem poliestrowo-szklanym. Rozprawa Doktorska, Uniwersytet Morski w Gdyni, Gdynia, 2019.
- [53] Panasiuk K., Kyzioł L, Dudzik K., Hajdukiewicz G.: *Application of the acoustic emission method and Kolmogorov-Sinai metric entropy in determining the yield point in aluminium alloy.* Materials, vol 13, pp. 1-15, 1386, 2020.
- [54] Pietrzak S., Gębarowski W.: *Plazmowe utlenianie elektrolityczne aluminium. Zarys technologii procesu.* Rudy Metale, tom R57, nr 4, pp. 237-242, 2012.
- [55] Rabiej M.: *Analizy statystyczne z programami Statistica i Excel.* Helion, Gliwice, 2018.
- [56] Runge J. M.: *A Brief History of Anodizing Aluminum*. Springer International Publishing, The Metallurgy of Anodizing Aluminum, pp. 189-236, 2018.
- [57] Saha P.: *Aluminum extrusion technology*. ASM International, Ohio, 2000.
- [58] Sakaue H., Ishii K.: *Optimization of Anodized Aluminum Pressure Sensitive Paint*. Sensor, pp. 6836-6847, No10, 2010.
- [59] Sinai Y. G.: *On the Notion of Entropy of a Dynamical System*. Doklady of Russian Academy of Science, Vol 124, pp. 768-771, Moskwa, 1959.
- [60] Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T.: Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation An Overview of the Process and Applications. Coatings, vol 628, No 10(7), 2020.
- [61] Skrzypek S. J., Przybyłowicz K.: *Inżynieria metali i ich stopów*. Wydawnictwo AGH str. 246-255, Kraków, 2012.
- [62] Snizhko L., Yerokhin A., Pilkington A., Gurevina N. L., Misnyankin D. O., Leyland A., Matthews A.: *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions.* Electrochimica Acta, pp. 2085-2095, Maj Volume 49, 2004.
- [63] Sundararajan G., Rama Krishna L.: *Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology*. Surface and Coatings Technology, pp. 269-277, Vol 167, 2003.
- [64] Tempczyk M. *Teoria chaosu dla odważnych*.PWN, Warszawa, 2002.
- [65] Tokarski M.: Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie. Wydawnictwo "Śląsk", 1985.
- [66] Totten G. E., MacKenzie D. S.: *Handbook of Aluminum vol.1,* "*Physical metallurgy and processes.* pp. 385-480, 2003.

- [67] Totten G. E., MacKenzie D. S.: *Handbook of Aluminium. Vol 2. Alloy Production and Materials Manufacturing.* Marcel Dekker Inc., NewYork, 2003.
- [68] Treviño M., Garza-Montes-de-Oca N. F., Pérez A, Hernández-Rodríguez M. A. L., Juárez A., Colás R.: *Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation*. Surface & Coatings Technology, pp. 2213-2219, 2012.
- [69] Walsh F. C., Low C. T., Wood R. K., Stevens K. T., Archer J, Poeton A. R., Ryder A.: *Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys.* Transactions of the Institute of Metal Finishing, pp. 122-135, 2009.
- [70] Wasekar N. P., Jyothirmayi A., Sundararajan G.: *Influence of prior corrosion on the high cycle fatigue behavior of microarc oxydation coated 6061-T6 Aluminium alloy.* International Journal of Fatigue, pp. 1268-1276, vol 33, 2011.
- [71] Wheeler J. M., Curran J. A., Shrestha S.: *Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052*. Surface and Coatings Technology, pp. 480-488, 8 Volume 207, 2012.
- [72] Vityaz P. A., Komarov A. I., Komarova V. I., Kuznetsova T. A.: *Peculiarities of triboformation of wear resistant layers on the surface of a MAO coating modified by fullerenes.* Journal of Friction and Wear,, pp. 231-241, vol 4, No 32, 2011.
- [73] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J.: *Plasma electrolysis* for surface engineering. Surface and Coatings, pp. 73-93, Vol 122, No 2-3, 1999.
- [74] Yerokhin A. L.: *Preface*. Surface and Coatings Technology, Vol 199, No 2 i 3, pp. 119-120, 1999.
- [75] Yerokhin A. L., Snizhko L. O., Gurevina N. L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A.: Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, pp. 2110-2120, Vol 36, 2003.
- [76] Zehra T., Kaseem M., Hossain S., Ko Y. G: Fabrication of a Protective Hybrid Coating Composed of TiO₂, MoO₂, and SiO₂ by Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium. Metals, Vol 11, No 1182, 2021.
- [77] Żuk D., Hajdukiewicz G., Abramczyk N.: Simultion test of static tensil testing of the AW 5083 alloy. International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). Vol. 12, Issue 4, 2021.
- [78] Żuk D., Hajdukiewicz G.: *Modeling of a Three-Point Bend Test of a Beam Made of AW 5083 Alloy. Scientific* Journal of Gdynia Maritime University, Issue: 116, Gdynia, 2021.
- [79] *Anodowanie Aluminium AGH*: <u>http://www.chfie.agh.edu.pl/hydro/10.pdf</u> (data uzyskania dostępu: 10.10.2020 r.)
- [80] *Anodowanie* ROSA Stanisław Rosa: <u>https://rosa.pl/anodownia</u> (data uzyskania dostępu: 05.10.2020 r.)
- [81] *Forum aluminium*: <u>http://forumaluminium.pl/pl/forum/3/topic=14</u> (data uzyskania dostępu: 12.10.2020 r.)

- [82] GazpromNEFT, https://gazpromneft-oil.ru/en , https://gazpromneft-oil.ru/uploads/storage/59/09/e7f9580018cab1509029e0c3bf131a2e0eceee28.pdf. (data uzyskania dostępu: 13.03.2022 r.)
- [83] *Inceramics S.A.*, https://inceramics.com.pl/pobierz.html (data uzyskania dostępu: 06.05.2021 r.)
- [84] *Kronos EDM centrum dystrybucji. https://*www.kronosedm.pl/aluminium-pa13-aw-5083. (data uzyskania dostępu: 02.05.2021 r.)
- [85] MatWeb. <u>https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID</u>= 0654701067d147e88e8a38c646dda195&ckck=1 (data uzyskania dostępu 13.03.2022 r.).
- [86] MatWeb. <u>https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=</u> c8c56ad547ae4cfabad15977bfb537f1&ckck=1. (data uzyskania dostępu 13.03.2022 r.).
- [87] *Plasma electrolytic oxidation of titanium:* https://www.research.manchester.ac.uk/portal/en/theses/plasma-electrolyticoxidation-of-titanium(2c6b1bcb-9749-4220-aff9-98ddf9532bed).html (data uzyskania dostępu: 22.10.2020 r.).
- [88] *Tabal hurtownia wyrobów metalowych, Tabal sp. z o.o.* https://hurtownia.tabal.pl/stop-5083-gatunek-pa13,266.html?sLang=pl. (data uzyskania dostępu: 02.05.2021 r.)
- [89] The Engineering ToolBox, Friction and Friction Coefficients. https://www.engineeringtoolbox.com/friction-coefficients-d_778.html (data uzyskania dostępu 13.03.2022 r.)
- [90] *Tribologia.eu. Tarcie ciał stałych. <u>http://www.tribologia.eu/ptt/try/tr04.htm</u> (data uzyskania dostępu 13.03.2022 r.).*
- [91] Zwick&Roell. Podręcznik obsługi maszyny wytrzymałościowej MPMD P10B v. 09.2015., Ulm, 2015.
- [92] Zwick&Roell. Podręcznik obsługi ekstensometru Epsilon 3542, Ulm, 2015.
- [93] Norma ASTM G 40-10b: *Standard Terminology Relating Wear and Erosion*, West Conshohocken: ASTM, 2010.
- [94] Norma PKN PN-M-04301:1991 Tribologia Terminologia podstawowa. Warszawa, 1991.
- [95] Norma PKN, PN-EN ISO 16701:2015-08 Korozja metali i stopów. Korozja w sztucznych atmosferach. Przyśpieszone badania korozyjne w kontrolowanych warunkach wilgotności i cyklicznego natrysku soli. Warszawa, 2015.
- [96] Norma PKN, PN-EN ISO 6892-1:2020-05. Metale. Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej. Warszawa, 2020.

# Spis rysunków

1	<b>Rys. 1.1.</b> Uproszczona linia czasu przedstawiająca rozwój metody MAO [2, 69]	str. 9
2	<b>Rys. 1.2.</b> Przekrój poprzeczny powłoki MAO z zaznaczonymi głównymi warstwami [54]	str. 11
3	<b>Rys. 1.3</b> . Obraz wycinka zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu aluminium AW-7020 z widoczną powłoką Al ₂ O ₃ . Obraz uzyskany na mikroskopie skaningowym Zeiss EVO MA 15 przy powiększeniu 518x. Na dodatkowym powiększeniu 6080x pokazano warstwę przejściową występującą pomiędzy metalem, a powłoką tlenkową	str. 11
4	<b>Rys. 1.4.</b> Zależność intensywności występowania linii α-Al ₂ O ₃ i γ-Al ₂ O ₃ w powłoce uzyskanej metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na stopie D16T (AlCuMg2) w zależności od odległości od materiału rodzimego [8]	str. 12
5	<b>Rys. 1.5.</b> Rozkład mikrotwardości i porowatości w poszczególnych częściach powłoki MAO z naniesioną zawartością głównych składników tworzących powłokę MAO na stopie D16 [8]	str. 14
6	<b>Rys. 1.6.</b> Morfologia powłoki Al ₂ O ₃ uzyskanej metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego na stopie aluminium AlMgSi1 [60]	str. 15
7	<b>Rys. 1.7.</b> Schematy stanowisk do plazmowego utleniania elektrolitycznego z różnymi sposobami chłodzenia i cyrkulacji elektrolitu [8,54]: a) cyrkulacja wymuszona za pomocą pompy, chłodzenie poprzez wymiennik ciepła, cyrkulacja za pomocą mieszadła; b) cyrkulacja i chłodzenie za pomocą sprężonego powietrza	str. 16
8	<b>Rys. 1.8.</b> [54, 67] a) przebieg napięcia elektrolizy w czasie anodowania tradycyjnego przy stałej gęstości prądu, b) etapy narastania warstewki tlenkowej aluminium w czasie anodowania tradycyjnego przy stałej gęstości prądu	str. 19
9	<b>Rys. 1.9.</b> Model powłoki tlenkowej wytworzony metodą tradycyjnego anodowania w kwasie fosforowym przy napięciu 120V [2]: 1 - por (pusta przestrzeń) w kształcie rurki; 2 - warstwa porowata powłoki Al ₂ O ₃ ; 3 - warstwa zaporowa powłoki Al ₂ O ₃ ; 4 - metal	str. 19
10	<b>Rys. 1.10.</b> Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu skaningowego przedstawiający otwarte pory powierzchni aluminium pokrytej Al ₂ O ₃ uzyskanym w anodowaniu tradycyjnym [58]	str. 20
11	<b>Rys. 1.11.</b> Metody barwienia aluminium i stopów aluminium z wykorzystaniem powłok tlenkowych nanoszonych metodą anodowania tradycyjnego [80]: a) barwienie na kolor naturalny; b) barwienie elektrochemiczne; c) barwienie elektrochemiczne z modyfikacją porów w tlenku (intensyfikacja barwy)	str. 21
12	<b>Rys. 1.12.</b> Przykład powłok dekoracyjnych uzyskanych na profilach aluminiowych z wykorzystaniem tradycyjnego anodowania i barwienia elektrochemicznego [81]	str. 21

13	<b>Rys. 1.13.</b> Poszczególne etapy przygotowanie powierzchni wyrobu wykonanego z aluminium lub jego stopu do anodowania tradycyjnego w elektrolicie kwasowym [80]: a) powierzchnia metalu przed oczyszczeniem; b) powierzchnia metalu po odłuszczeniu i trawieniu; c) powierzchnia metalu po wybłyszczeniu; d) powierzchnia metalu po dekapowaniu; e) powierzchnia metalu po anodowaniu	str. 22
14	<b>Rys. 1.14.</b> Procesy elektrodowe w elektrolizie roztworów wodnych [73]	str. 25
15	<b>Rys. 1.15.</b> Charakterystyki prądowo-napięciowe dla dwóch rodzajów procesów elektrolizy plazmowej: a. rozwijające się w pobliżu powierzchni elektrody (metalu); b. zachodzące w warstwie dielektrycznej (tlenkowej) utworzonej na powierzchni elektrody (metalu) [8, 73]	str. 26
16	<b>Rys. 1.16</b> . Schemat syntezy Al ₂ O ₃ podczas mikrowyładowania łukowego z zaznaczonymspadkiem napięcia na poszczególnych fazach. (P.W.E podwójna warstwa elektryczna [54]	str. 28
17	<b>Rys. 1.17.</b> Schemat powstawania mikroporów na powierzchni powłoki tlenkowej uzyskiwanej metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego [87]: a) powstanie pęcherza plazm; b) przekroczenie napięcia krytycznego i mikrowyładowanie łukowe z rozerwaniem pęcherza plazmy; c) powstanie krateru po zastygnięciu płynnego tlenku w chłodnym elektrolicie	str. 30
18	<b>Rys. 2.1.</b> Właściwości wytrzymałościowe stopów układu Al-Mg w zależności od zawartości % Mg w stopie [6]	str. 34
19	<b>Rys. 2.2.</b> Wpływ procentowej zawartości Zn i Mg na zmianę R _m i R _{p02} stopów Al-Zn-Mg [11]	str. 36
20	<b>Rys. 2.3.</b> Wpływ procentowej zawartości Zn i Mg na zmianę plastyczności stopów Al-Zn-Mg [11]	str. 36
21	<b>Rys 3.1.</b> Wynik statycznej próby rozciągania próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w formie wykresu $\sigma = f(\epsilon)$ [43]	str. 38
22	<b>Rys. 3.2.</b> Powiększenie wybranego wycinka wykresu przedstawionego na Rys. 3.1	str. 39
23	<b>Rys. 3.3.</b> Wycinek wykresu przedstawionego na Rys. 3.2 wyrażony w funkcji $\sigma = f(t)$	str. 40
24	<b>Rys. 3.4.</b> Wycinek wykresu przedstawionego na Rys. 3.2 wyrażony w funkcji $\varepsilon = f(t)$	str. 40
25	Rys. 3.5. Schemat obliczenie entropii metrycznej	str. 41
26	<b>Rys. 3.6.</b> Wybrany przedział 100 kolejnych punktów pomiarowych od pkt 1545 do pkt 1644 z naniesionymi punktami (zielone) odpowiadającymi zarejestrowanemu wydłużeniu bezwzględnemu Δl próbki [mm] oraz zaznaczoną wartością 1,187649626 entropii metrycznej K-S [-] obliczoną dla tego przedziału	str. 42

27	<b>Rys. 3.7.</b> Zaznaczone minimum entropi metrycznej K-S o wartości 1,1876449626 [-] przyjęte jako granica plastyczności próbki i odpowiadająca jej wartość wydłużenia względnego, procentowego	str. 44
28	<b>Rys. 3.8.</b> Na wykresie $\sigma = f(t)$ zaznaczono wartość 340,04 MPa odpowiadającą 1594 punktowi pomiarowemu, dla którego występuje granicy plastyczności obliczonej za pomocą entropi metrycznej K-S (lokalne minimum entropi i metrycznej K-S, Rys. 3.7)	str. 45
29	<b>Rys. 3.9.</b> Graficzny sposób wyznaczenia umownej, ekstensometrycznej granicy plastyczności $R_{p02}$ wybranej próbki uzyskane za pomocą oprogramowania systemowego maszyny wytrzymałościowej (sposób określony w normie EN ISO 6892-1)	str. 45
30	<b>Rys. 5.1.</b> Geometria próbek do rozciągania wg zaleceń normy PN-EN ISO 6892-1 [96]	str. 52
31	<b>Rys. 5.2.</b> Próbka ze stopu AW-7020 w stanie dostawy oznaczona przed statyczną próbą rozciągania	str. 52
32	<b>Rys. 5.3.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-5083 przygotowywane do badań tribologicznych. Po lewej stronie próbka bez pokrycia po prawej próbka pokryta powłoką Al ₂ O ₃ po polerowaniu	str. 53
33	<b>Rys. 5.4.</b> Obraz wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 bez pokrycia (stan dostawy) przeznaczonej do badań tribologicznych po szlifowaniu i polerowaniu. Widoczne, ciemne linie to rysy pozostałe po użyciu diamentowej pasty polerskiej. Mikroskop Olimpus OLS40-SU, powiększenie 50x	str. 53
34	<b>Rys. 5.5</b> . Obraz wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW- 5083 bez pokrycia (stan dostawy) przeznaczonej do badań tribologicznych po szlifowaniu i polerowaniu. Mikroskop Olimpus OLS40-SU, powiększenie 50x	str. 54
35	<b>Rys. 5.6.</b> Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej po szlifowaniu i polerowaniu	str. 55
36	<b>Rys. 5.7.</b> Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej po szlifowaniu i polerowaniu	str. 55
37	<b>Rys. 5.8</b> . Próbka wykonane ze stopu AW-7020 pokryta powłoką Al ₂ O ₃ bezpośrednio po wyjęciu z elektrolizera	str. 56
38	<b>Rys. 5.9.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-7020 przed pokryciem powłokami Al ₂ O ₃	str. 57
39	<b>Rys. 5.10.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-7020 po pokryciu powłokami Al ₂ O ₃ w procesie MAO	str. 57
40	<b>Rys. 5.11.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-5083 po pokryciu powłokami Al ₂ O ₃ w procesie MAO	str. 58
41	<b>Rys. 5.12</b> . Belkę wykonana ze stopy AW-5083 pokryta częściowo powłoką tlenkową po szlifowaniu i polerowaniu	str. 58
42	<b>Rys. 5.13</b> . Grubości powłoki Al ₂ O ₃ uzyskanej w procesie MAO na próbce wykonanej ze stopu AW-7020	str. 60

43	<b>Rys. 5.14</b> . Grubości powłoki Al ₂ O ₃ uzyskanej w procesie MAO na próbce wykonanej ze stopu AW-5083	str. 60
44	<b>Rys. 5.15.</b> Obraz częściowej analizy dyfrakcyjnej powłoki uzyskanej na stopie AW-7020 w zakresie kątów dyfrakcji 2θ od 42° a 47,5° uzyskany z oprogramowania urządzenia DRON-3M	str. 61
45	<b>Rys. 5.16.</b> Obraz analizy dyfrakcyjnej powłoki uzyskanej na stopie AW-5083 w zakresie kątów dyfrakcji 2θ od 24° a 60° uzyskany z oprogramowania urządzenia DRON-3M	str. 61
46	<b>Rys. 5.17.</b> Fotografia przedstawia trzy fragmenty próbek z wykonanymi zgładami poprzecznymi, które umieszczono wewnątrz komory próżniowej elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss EVO MA15	str. 62
47	<b>Rys. 5.18.</b> Obraz wycinka zgładu poprzecznego próbki ze stopu AW- 5083	str. 63
48	<b>Rys. 5.19.</b> Obraz wycinka zgładu poprzecznego pokrytej powłoką tlenkową próbki ze stopu AW-5083	str. 63
49	<b>Rys. 5.20.</b> Obraz prostopadły powierzchni powłoki Al ₂ O ₃ na próbce ze stopu AW-5083	str. 64
50	<b>Rys. 5.21.</b> Warstwa przejściowa powstała w procesie pokrywania próbek ze stopu AW-5083	str. 64
51	<b>Rys. 5.22.</b> Warstwa przejściowa powstała w procesie pokrywania próbek ze stopu AW-7020	str. 65
52	<b>Rys. 5.23.</b> Obraz wycinka zgładu porzecznego próbki ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO. Na powłoce Al ₂ O ₃ zaznaczono umowną linię rozgraniczająca dwie warstwy powłoki: roboczą i technologiczną	str. 65
53	<b>Rys. 5.24.</b> Obraz wycinka zgładu porzecznego próbki ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO. Na powłoce Al ₂ O ₃ zaznaczono wyraźne głębokie pęknięcia warstwy technologicznej	str. 66
54	<b>Rys. 5.25.</b> Obraz wycinka zgładu porzecznego próbki ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową uzyskaną w procesie MAO	str. 67
55	<b>Rys. 5.26.</b> Fragment zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową z widocznymi odciskami po pomiarze mikrotwardości	str. 68
56	<b>Rys. 5.27.</b> Zarejestrowany za pomocą mikrotwardościomierza Futer- Tech model FM-800 wynik pomiaru mikrotwardości w jednym z punktów powłoki tlenkowej MAO uzyskany na próbce wykonanej z AW-7020	str. 68
57	<b>Rys. 5.28.</b> Rozkład mikrotwardości powłoki tlenkowej MAO uzyskanej na zgładzie poprzecznym próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w zależności od odległości od warstwy przejściowej	str. 69
58	<b>Rys. 5.29</b> . Fragment zgładu poprzecznego próbki wykonanej ze stopu AW-5083pokrytej powłoka tlenkową z widocznymi odciskami po pomiarze mikrotwardości	str. 69

59	<b>Rys. 5.30.</b> Rozkład mikrotwardości powłoki tlenkowej MAO uzyskanej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083	str. 70
60	<b>Rys. 5.31.</b> Obraz prostopadły wycinka powierzchni powłoki Al ₂ O ₃ , nałożonej na próbkę ze stopu AW-5083 przeznaczonej do badania tribologicznego przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni	str. 71
61	<b>Rys. 5.32.</b> Obraz wycinka powierzchni powłoki Al ₂ O ₃ , nałożonej na próbkę ze stopu AW-5083 przeznaczoną do badania tribologicznego przed szlifowaniem i polerowaniem powierzchni	str. 71
62	<b>Rys. 5.33.</b> Obraz fragmentu przekroju poprzecznego powłoki Al ₂ O ₃ , nałożonej na próbkę ze stopu AW-5083 z zaznaczoną powierzchnią do jakiej zebrano warstwę technologiczną. Mikroskop optyczny powiększenie 350x	str. 72
63	<b>Rys. 5.34.</b> Obraz prostopadły wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al ₂ O ₃ po szlifowaniu i polerowaniu. Mikroskop Olympus OLS40-SU, powiększenie 50x	str. 73
64	<b>Rys. 5.35.</b> Obraz prostopadły wycinka powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką Al ₂ O ₃ po szlifowaniu i polerowaniu. Mikroskop Olympus OLS40-SU, powiększenie 50x	str. 73
65	<b>Rys. 5.36.</b> Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową Al ₂ O ₃ po szlifowaniu i polerowaniu	str. 74
66	<b>Rys. 5.37.</b> Wynik pomiaru chropowatości powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową Al ₂ O ₃ po szlifowaniu i polerowaniu powierzchni	str. 74
67	<b>Rys. 6.1.</b> Schemat zmiany wymiaru próbki o przekroju okrągłym po nałożeniu powłoki tlenkowej w procesie MAO: a.) próbka przed nałożeniem powłoki Al ₂ O ₃ ; b) próbka po nałożeniu powłoki Al ₂ O ₃	str. 76
68	<b>Rys. 6.2.</b> Wymiary części równoległej próbki nr 1 wykonanej ze stopu AW-7020 a.) przed nałożeniem powłoki; b) po nałożeniu powłoki Al ₂ O ₃	str. 76
69	<b>Rys. 6.3.</b> Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych z stopu AW-7020. Próbka nr 1J bez powłoki (stan dostawy), próbka nr 1 po nałożeniu powłoki Al ₂ O ₃	str. 77
70	<b>Rys. 6.4.</b> Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych z AW-7020. Próbka nr 1J bez powłoki (stan dostawy), dwa wykresy dla próbki nr 1 po nałożeniu powłoki Al ₂ O ₃ (czerwona linia ciągłą to wykres uzyskany w próbie rozciągania i granatowa linia przerywana to wykres uzyskany w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej dla zmienionej średnicy początkowej)	str. 78
71	<b>Rys. 6.5.</b> Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083. Próbka nr 15A bez powłoki (stan dostawy), dwa wykresy rozciągania dla próbki nr 2P po nałożeniu powłoki Al ₂ O ₃ (zielona linia ciągłą to wykres uzyskany w próbie rozciągania i granatowa linia przerywana to wykres uzyskany w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej dla zmienionej średnicy początkowej)	str. 79

72	<b>Rys. 6.6.</b> Powiększone fragmenty wykresów rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083. Próbka nr 15A bez powłoki (stan dostawy), próbka nr 2P po nałożeniu powłoki Al ₂ O ₃	str. 80
73	<b>Rys. 6.7.</b> Krzywa rozciągania próbki nr 2P wykonanej ze stopu AW- 5083 pokrytej powłoka tlenkową z nałożonymi fragmentami kadrów pochodzącymi z filmu zarejestrowanego w statycznej próby rozciągania. Fragmenty kadrów ilustrują stan powierzchni powłoki rozciąganej próbki nr 2P w kilku wybranych punktach badania	str. 81
74	<b>Rys. 6.8.</b> Zebrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 pokrytych powłokami Al ₂ O ₃ bez oznaczenia nr próbek	str. 82
75	<b>Rys. 6.9.</b> Zebrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłokami Al ₂ O ₃ z wyróżnioną próbka nr 1	str. 83
76	<b>Rys. 6.10.</b> Krzywa rozciągania próbki nr 1 wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoka tlenkową z nałożonymi fragmentami kadrów pochodzącymi z filmu zarejestrowanego w statycznej próby rozciągania. Fragmenty kadrów ilustrują stan powierzchni powłoki rozciąganej próbki nr 1 w kilku wybranych punktach badania	str. 84
77	<b>Rys. 6.11.</b> Wykresy statycznej próby rozciągania pokrytych powłoką Al ₂ O ₃ próbek: nr 1 – wykonanej ze stopu AW-7020, nr 2P – wykonanej ze stopu AW-5083	str. 85
78	<b>Rys. 6.12.</b> Schemat obciążenia belek w próbie czteropunktowego zginania: L=600mm, a=150 mm, b=40mm, h=12 mm, P – zmieniające się w przedziale od 0 do 167,3 N w 15 krokach	str. 86
79	<b>Rys. 6.13.</b> Sposób oklejenia belek wykonanych ze stopu AW-5083 tensometrami oporowymi: a belka w stanie dostawy, b. – belka pokryta powłoką Al ₂ O ₃	str. 87
80	<b>Rys. 6.14.</b> Sposób połączenia tensometrów: a. do pomiaru odkształcenia występującego prostopadle do osi zginanej belki; b. do pomiaru odkształcenia występującego wzdłuż osi zginanej belki	str. 87
81	<b>Rys. 6.15.</b> Stanowisko do próby czteropunktowego zginania z belką ze stopu AW-5083 w stanie dostawy	str. 88
82	<b>Rys. 6.16.</b> Histogram rozkładu zmiennych w badaniu belki w stanie dostawy	str. 90
83	<b>Rys. 6.17.</b> Histogram rozkładu zmiennych w badaniu belki pokrytej powłoką tlenkową	str. 90
84	<b>Rys. 6.18.</b> Wykres ramka-wąsy ilustrujący różnice mediany próby 1 i mediany próby 2	str. 92
85	<b>Rys. 6.19.</b> Wykres ramka-wąsy ilustrujący różnice średnich próby 1 i mediany próby 2	str. 93
86	<b>Rys. 6.20.</b> Graficzny sposób wyznaczenia R _{p0,2} przez oprogramowanie maszyny wytrzymałościowej na przykładzie próbki nr 2P	str. 94
87	<b>Rys. 6.21.</b> Wykresy entropii metrycznej K-S i odkształcenia bezwzględnego ε w funkcji następujących po sobie punktów pomiarowych dla próbki nr 2P	str. 95
-----	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------
88	<b>Rys. 6.22.</b> Powiększony fragment wykresy entropii metrycznej K-S próbki nr 2P	str. 96
89	<b>Rys. 6.23.</b> Krzywa rozciągania $\sigma(\varepsilon)$ próbki nr 2P z oznaczonym pkt badania nr 1530 i odpowiadającymi temu punktowi wartościami $\sigma$ i $\varepsilon$	str. 96
90	<ul> <li>Rys. 7.1. Stanowisko do przyśpieszonych badań korozyjnych:</li> <li>1 - zbiornik, 2 – grzałka, 3 – eżektor powietrzny,</li> <li>4 – stojak, 5 – przewód doprowadzający sprężone powietrze, 6 – 3,5 % roztwór wodny NaCl, 7- próbki ze stopu AW 7020 pokryte powłoką Al₂O₃, 8 – próbki ze stopu AW-7020 w stanie dostawy</li> </ul>	str. 101
91	<b>Rys. 7.2.</b> Stanowisko do przyśpieszonych badań korozyjnych w czasie fazy natrysku 3,5%, wodnym roztworem NaCl na próbki	str. 101
92	<b>Rys. 7.3.</b> Próbka ze stopu AW-5083 po 120 dobach oddziaływania korozyjnego w uchwytach maszyny wytrzymałościowej z umieszczonym na niej ekstensometrem Epsilon model 3542	str. 102
93	<b>Rys. 7.4.</b> Zestawienie krzywych statycznej próby rozciągania dla próbek ze stopu AW-7020 w stanie dostawy poddanych działaniu korozji przyspieszonej przez 0, 30, 60 i 120 dób.	str. 106
94	<b>Rys. 7.5.</b> Powiększenie wycinka krzywych rozciągania z Rys. 7.4.	str. 107
95	<b>Rys. 7.6.</b> Trend zmiany średnich wartości $R_m$ w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 w stanie dostawy	str. 108
96	<b>Rys. 7.7.</b> Wybrane krzywe statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej	str. 109
97	<b>Rys. 7.8.</b> Trend zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej	str. 109
98	<b>Rys. 7.9.</b> Trend zmiany średnich wartości umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na środowisko korozyjne próbek wykonanych ze stopu AW-7020 bez powłoki tlenkowej	str. 110
99	<b>Rys. 7.10.</b> Zestawienie krzywych statycznej próby rozciągania dla próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłokami Al ₂ O ₃ uzyskanymi w procesie MAO i poddanych działaniu środowiska korozyjnegow sztucznej atmosferze przez 0, 30, 60 i 120 dób	str. 111
100	<b>Rys. 7.11.</b> Wybrane krzywe rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z powłokami tlenkowymi po oddziaływaniu na nie środowiska korozyjnego przez 0, 30, 60 i 120 dób	str. 112
101	<b>Rys. 7.12.</b> Trend zmiany średnich wartości R _m w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 pokrytych powłokami tlenkowymi	str. 112

102	<b>Rys. 7.13.</b> Trend zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z powłokami tlenkowymi	str. 113
103	<b>Rys. 7.14.</b> Trend zmiany średnich wartości umownych (ekstensometrycznych) granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-7020 z powłokami tlenkowymi	str. 113
104	<b>Rys. 7.15.</b> Krzywe statycznej próby rozciągania próbek ze stopu AW-5083 w stanie dostawy poddanych działaniu korozji przyspieszonej w sztucznej atmosferze przez 0, 30, 60 i 120 dób	str. 114
105	<b>Rys. 7.16.</b> Wykres zmiany średnich wartości $R_m$ w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej	str. 115
106	<b>Rys. 7.17.</b> Wybrane krzywe statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej poddane działaniu środowiska korozyjnego przez czas 0,30, 60 i 120 dób	str. 116
107	<b>Rys. 7.18.</b> Wykres trendu zmiany średnich wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłok tlenkowych	str. 116
108	<b>Rys. 7.19.</b> Wykres zmiany średnich wartości ekstensometrycznych granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej	str. 117
109	<b>Rys. 7.20.</b> Zestawienie krzywych statycznej próby rozciągania dla próbek ze stopu AW-5083 pokrytych Al ₂ O ₃ poddanych działaniu korozji przyspieszonej w sztucznej atmosferze przez 0, 30, 60 i 120 dób	str. 118
110	<b>Rys. 7.21.</b> Wybrane krzywe statycznej próby rozciągania próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami Al ₂ O ₃ , które poddano działaniu środowiska korozyjnego przez 0,30,60 i 120 dób	str. 119
111	<b>Rys. 7.22.</b> Wykres zmiany średnich wartości R _m w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami tlenkowymi.	str. 119
112	<b>Rys. 7.23.</b> Wykres zmiany średniej wartości modułów Younga w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami tlenkowymi	str. 120
113	<b>Rys. 7.24.</b> Wykres zmiany średniej wartości umownej (ekstensometrycznej) granic plastyczności w funkcji czasu ekspozycji na korozję próbek wykonanych ze stopu AW-5083 z powłokami tlenkowymi	str. 120
114	Rys. 8.1. Uniwersalny tribometr firmy RTEC Instruments	str. 124

115	<b>Rys. 8.2.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-7020 przygotowywane do badań tribologicznych. Po lewej stronie próbka bez pokrycia po prawej próbka pokryta powłoką Al ₂ O ₃ . Na próbkach literą "a" oznaczono kierunek przyjętego ruchu posuwisto-zwrotnego trzpienia tribometru, literą "b" oznaczono kierunek walcowania blachy,z których wykonano próbki	str. 125
116	<b>Rys. 8.3.</b> Schemat przedstawiający składowe struktury geometrycznej powierzchni występujące w analizie wyników badania tribologicznego	str. 127
117	<b>Rys. 8.4.</b> Mikroskop konfokalny firmy Olympus typ OLS40-SU. Na stole roboczym mikroskopu widoczna próbka ze stopu AW-5083 w stanie dostawy	str. 127
118	<b>Rys. 8.5.</b> Wykres zmiany współczynnika tarcia w czasie badania tribologicznego w tarciu ze smarowaniem próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃ . Na rysunku zaznaczono granicę obszarów fazy 1 i 2 badania tribologicznego	str. 128
119	<b>Rys. 8.6.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-7020 pokryta powłoką Al ₂ O ₃ po badaniu tribologicznym w tarciu suchym z kulką przeciwpróbki wykonaną ze stali 440C	str. 129
120	<b>Rys. 8.7.</b> Widok powierzchni pary tribologicznej: a) powierzchnia przeciwpróbki wykonanej ze stali 440C, b) powierzchnia próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką tlenkową po badaniu tribologicznym z tarciem suchym	str. 129
121	<b>Rys. 8.8.</b> Wykres zmiany współczynnika tarcia µ w czasie badania tribologicznego z tarciem suchym próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką tlenkową z przeciwpróbką wykonaną ze stali 440C	str. 130
122	<b>Rys. 8.9.</b> Przemieszczenie pionowe trzpienia tribometru zarejestrowane w czasie badania tribologicznego próbki wykonanej ze stopu AW-7020 z powłoką tlenkową w tarciu suchym z przeciwpróbką wykonaną ze stali	str. 130
123	<b>Rys. 8.10.</b> Profil ścieżki tarcia dla próbki ze stopu AW-7020 z powłoką Al ₂ O ₃ po badaniu tribologicznym z tarciem suchym, przeciwpróbka - kulka ze stali 440C	str. 131
124	<b>Rys. 8.11.</b> Wynik pomiaru chropowatości dna ścieżki tarcia próbki ze stopu AW-7020 z powłoką Al ₂ O ₃ po badaniu tribologicznym z tarciem suchym, przeciwpróbka - kulka ze stali 440C	str. 132
125	<b>Rys. 8.12.</b> Próbka wykonana ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej przed badaniem tribologicznym przy tarciu ze smarowaniem z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃	str. 133
126	<b>Rys. 8.13.</b> Widok powierzchni pary tribologicznej: a) powierzchnia przeciwpróbki wykonanej z Al ₂ O ₃ , b) powierzchnia próbki wykonanej ze stopu AW-5083 bez powłoki tlenkowej po badaniu tribologicznym przy tarciu ze smarowaniem	str. 134

127	<b>Rys. 8.14.</b> Wykres zmiany współczynnika tarcia µ w czasie badania tribologicznego przy tarciu ze smarowaniem próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃	str. 134
128	<b>Rys. 8.15.</b> Przemieszczenie pionowe trzpienia tribometru zarejestrowane w czasie badania tribologicznego próbki wykonanej ze stopu AW-5083 w tarciu ze smarowaniem z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃	str. 135
129	<b>Rys. 8.16.</b> Kształt profilu ścieżki tarcia dla próbki ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym ze smarowaniem, przeciwpróbka i kulka z Al ₂ O ₃	str. 135
130	<b>Rys. 8.17.</b> Wynik pomiaru chropowatości dna ścieżki tarcia dla próbki ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym ze smarowaniem, przeciwpróbka - kulka z Al ₂ O ₃	str. 136
131	<b>Rys. 8.18.</b> Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym przy tarciu suchym z przeciwpróbką ze stali 440C	str. 140
132	<b>Rys. 8.19.</b> Wynik pomiaru ścieżki tarcia powstałej na powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym przy tarciu suchym z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃	str. 141
133	<b>Rys. 8.20.</b> Wycinek ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką tlenkową po badaniu tribologicznym przy tarciu suchym z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃	str. 143
134	<b>Rys. 8.21.</b> Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką ze stali 440C przy tarciu ze smarowaniem	str. 144
135	<b>Rys. 8.22.</b> Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃ przy tarciu ze smarowaniem	str. 146
136	<b>Rys. 8.23.</b> Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoką Al ₂ O ₃ po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką stalową 440C przy tarciu ze smarowaniem	str. 147
137	<b>Rys. 8.24.</b> Zagłębianie się i przesuwanie narostu materiału w czasie tarcia [90]	str. 148
138	<b>Rys. 8.25.</b> Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-7020 pokrytej powłoka tlenkową MAO po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃ przy tarciu ze smarowaniem	str. 149
139	<b>Rys. 8.26.</b> Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką ze stali 440C podczas tarcia suchego	str. 150
140	<b>Rys. 8.27.</b> Wynik pomiaru ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-50830 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃ podczas tarcia suchego	str. 151

141	<b>Rys. 8.28.</b> Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al ₂ O ₃ po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką stalową 440C przy suchym tarciu	str. 152
142	<b>Rys. 8.29.</b> Profilu ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką tlenkową po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z Al ₂ O ₃ przy tarciu suchym	str. 153
143	<b>Rys. 8.30.</b> Profil ścieżki tarcia powstały na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 w stanie dostawy po badaniu tribologicznym z przeciwpróbką wykonaną z stali 440C podczas tarcia ze smar. olejem IA-40	str. 154
144	<b>Rys. 8.31.</b> Wynik pomiaru profilu ścieżki tarcia powstałej na próbce wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al ₂ O ₃ po badaniu tribologicznym przy tarciu z kulką stalową 440C w obecności oleju IA-20	str. 157
145	<b>Rys. 8.32.</b> Obraz fragmentu powierzchni próbki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoka tlenkową MAO po badaniu tribologicznym z kulką wykonaną z Al ₂ O ₃ przy tarciu w obecności oleju IA-20	str. 158
146	<b>Rys. 8.33.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-7020 wykorzystane do badania tribologicznego. Po lewej stronie rysunku próbka pokryta powłoką Al ₂ O ₃ , po prawej stronie próbka w stanie dostawy	str. 160
147	<b>Rys. 8.34.</b> Próbki wykonane ze stopu AW-5083 po badaniu tribologicznym	str. 160
148	<b>Rys. 8.35.</b> Wykres zmiany współczynnika tarcia w czasie badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-7020	str. 161
149	<b>Rys. 8.36.</b> Wykres zmiany współczynnika tarcia w czasie badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-5083	str.162
150	<b>Rys. 9.1.</b> Przykład elementu konstrukcyjnego jednostki pływającej, w którym wykorzystano nakładanie powłok	str.168

# Spis tabel

1	<b>Tab. 1.1.</b> Porównanie właściwości powłok uzyskanych za pomocąanodowania twardego oraz MAO	str. 32
2	<b>Tab. 3.1</b> . Szczegółowy sposób obliczenia entropii metrycznej K-S wg wzoru (15) dla wybranego 100 liczbowego przedziału przedstawionego na Rys. 3.6	str. 43
3	Tab. 5.1. Skład chemiczny blachy jakościowej ze stopu AW-7020	str. 51
4	Tab. 5.2. Skład chemiczny blachy frezowanej ze stopu AW-5083	str. 51
5	<b>Tab. 6.1.</b> Wyniki statycznego rozciągania próbek wykonanych ze stopów: AW-7020 i AW-5083 w stanie dostawy oraz pokrytych powłoką Al ₂ O ₃	str. 75
6	<b>Tab. 6.2.</b> Wyniki z próby wyznaczenia liczby Poissona dla belki wykonanej ze stopu AW-5083 (stan dostawy) z wykorzystaniem tensometrów oporowych	str. 89

7	<b>Tab. 6.3.</b> Wyniki z próby wyznaczenia liczby Poissona dla belki wykonanej ze stopu AW-5083 pokrytej powłoką Al ₂ O ₃ z wykorzystaniem tensometrów oporowych	str. 89
8	Tab. 6.4. Wyniki testu U Manna-Whitneya dla prób niezależnych	str. 91
9	Tab. 6.5. Wyniki testu Kołmogorowa-Smirnowa dla prób niezależnych	str. 91
10	Tab. 6.6. Wyniki testu serii Walda-Wolfowitza dla prób niezależnych	str. 91
11	<b>Tab. 6.7.</b> Wartości granic plastyczności: R _{p0,2} i R _{eK-S} uzyskane dla próbek nr: 1J, 2J, 1, 3O, 14A, 15A, 1P, 2P	str. 97
12	<b>Tab. 7.1.</b> Wyniki statycznego rozciągania próbek wykonanych ze stopów: AW-7020 i AW-5083 w stanie dostawy oraz pokrytych powłoką Al ₂ O ₃ po uprzednim poddaniu ich przyśpieszonej korozji w sztucznej atmosferze odpowiednio przez: 0, 30, 60 i 120 dób	str. 103
13	<b>Tab. 7.2.</b> Analiza statystyczna wyników rozciągania próbek wykonanychze stopu AW-7020	str. 104
14	<b>Tab. 7.3.</b> Analiza statystyczna wyników rozciągania próbek wykonanychze stopu AW-5083	str. 105
15	<b>Tab. 8.1.</b> Parametry olejów użytych w badaniu tribologicznym wg specyfikacji przedsiębiorstwa GazpromNEFT [88]	str. 133
16	<b>Tab. 8.2.</b> Wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-7020	str. 137
17	<b>Tab. 8.3.</b> Wyniki badania tribologicznego próbek wykonanych ze stopu AW-5083	str. 138

#### **STRESZCZENIE**

## BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK OCHRONNYCH UZYSKANYCH METODĄ PLAZMOWEGO UTLENIANIA ELEKTROLITYCZNEGO (MAO) NA STOPACH ALUMINIUM AW-7020 I AW-5083

W niniejszej pracy przedstawiano analizę właściwości dwóch wybranych stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 po pokryciu ich powierzchni powłokami tlenkowymi Al₂O₃ wytworzonymi metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (MAO). Pracę podzielono na część teoretyczną oraz część badawczą.

We wstępie do pracy zwrócono uwagę na stosunkowo niewielką ilość dostępnych opracowań dotyczących plazmowego utleniania elektrolitycznego stopów aluminium stosowanych w okrętownictwie (np grup 5XXX i 7XXX).

W części teoretycznej zaprezentowano aktualny stan wiedzy na temat plazmowego utleniania elektrolitycznego metali lekkich ze szczególnym uwzględnieniem stopów aluminium. W ramach przeglądu literatury porównano ze sobą właściwości powłok tlenkowych uzyskiwanych na stopach aluminium za pomocą metody oksydowania tradycyjnego (w elektrolitach kwasowych) z właściwościami powłok tlenkowych uzyskiwanych w procesie MAO. Jako największe zalety powłok uzyskiwanych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego nad powłokami otrzymywanymi w procesie oksydowania tradycyjnego wymieniono: większą grubość powłok ich mniejszą porowatość oraz znacznie większą twardość wynikającą z faktu, że w ich skład wchodzi bardzo twarda odmiana polimorficzna tlenku aluminium tj. α-Al₂O₃ (korund).

Wnioski wynikające z przeglądu literatury pozwoliły na postawienie tezy głównej pracy zgodnie, z którą stopy aluminium AW-5083 i AW-7020 obok innych metali lekkich można pokrywać użytecznymi z punktu widzenia eksploatacyjnego powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO. W celu potwierdzenia użyteczności uzyskanych, konwersyjnych powłok tlenkowych na stopach AW-5083 i AW-7020 sformułowano tezy szczegółowe, hipotezy badawcze oraz cele pracy.

W części badawczej pracy przedstawiono metodykę badań własnych oraz sposób przygotowania próbek, a także wyniki badań morfologii, składu i mikrotwardości uzyskanych na próbkach powłok Al₂O₃. Przy wyborze rodzajów badań skupiono się na możliwościach udowodnienia hipotez badawczych rozprawy, to jest tego, że:

- pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami Al₂O₃ uzyskanymi w procesie MAO nie wpływa niekorzystnie na właściwości eksploatacyjne tych materiałów w szczególności w środowisku zawierającym jony chloru,
- pokrycie stopów aluminium AW-5083 i AW-7020 powłokami tlenkowymi metodą MAO w sposób istotny poprawia właściwości tribologiczne tych materiałów.

Przeprowadzone badania własne próbek wykonanych z ww. stopów aluminium w stanie dostawy i pokrytych powłokami tlenkowymi Al₂O₃ MAO to: badania właściwości mechanicznych próbek pokrytych tlenkiem i porównanie ich do właściwości próbek ze stopu w stanie dostawy (określenie i porównanie: modułów Younga E, liczb Poissona v, wytrzymałości na rozciąganie Rm, granic plastyczności R_{p0,2} i R_{eK-S}); badania właściwości wytrzymałościowo-korozyjnych próbek, na które nałożono powłoki Al₂O₃ (uchwycenie zmian E, Rm, R_{p0,2} w zależności od czasu oddziaływania na próbki środowiska korozyjnego w sztucznej atmosferze); badania tribologiczne próbek pokrytych powłokami tlenkowymi MAO (określenie: współczynników tarcia µ, wartości Ra, Rz oraz głębokości profilów ścieżek tarcia, zmian masy próbek i przeciwpróbek).

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono że:

- Al₂O₃ powstałe w wyniku plazmowego utleniania elektrolitycznego na powierzchni stopów AW-7020 i AW-5083 tworzy lite, szczelne i silnie przywierającą do podłoża powłoki, które dzięki chemicznej obojętności Al₂O₃ zwiększają potencjalną odporność stopów na korozję wżerową, również w środowisku zawierającym jony chloru.
- Powłoki tlenkowe uzyskiwane w procesie MAO zwiększają w sposób istotny twardość powierzchni obu wymienionych wyżej stopów aluminium (uogólniając około dziesięciokrotnie).
- Zwiększona twardość powierzchni pokrytych powłokami Al₂O₃ uzyskanymi metodą MAO stopów AW-7020 i AW-5083 poprawia w bardzo istotny sposób właściwości tribologiczne obu materiałów zarówno przy tarciu suchym jak i przy tarciu ze smarowaniem olejem przemysłowym.
- Istnieje możliwość wyznaczania granicy plastyczności stopów AW-5083 i AW-7020 z wykorzystaniem metody obliczeń entropii metrycznej K-S, także po ich pokryciu powłokami tlenkowymi uzyskanymi metodą MAO.

#### ABSTRACT

### TESTING THE PROPERTIES OF PROTECTIVE COATINGS OBTAINED BY THE METHOD OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (MAO) ON AW-7020 AND AW-5083 ALUMINUM ALLOYS

This paper presents an analysis of the properties of two selected aluminum alloys AW-5083 and AW-7020 after covering their surfaces with  $Al_2O_3$  oxide coatings produced by the plasma electrolytic oxidation (MAO) method. The work was divided into the theoretical part and the research part.

In the introduction to the work, attention was drawn to a relatively small numer of available studies on plasma electrolytic oxidation of aluminum alloys used in shipbuilding (e.g. 5XXX and 7XXX groups).

The theoretical part presents the current state of knowledge on plasma electrolytic oxidation of light metals, with particular emphasis on aluminum alloys. As part of the literature review, the properties of oxide coatings obtained on aluminum alloys using the traditional oxidation method (in acid electrolytes) were compared with the properties of oxide coatings obtained in the MAO process. The greatest advantages of the coatings obtained by the plasma electrolytic oxidation method over the coatings obtained in the traditional oxidation process are: greater coating thickness, lower porosity and much greater hardness resulting from the fact that they contain a very hard polymorphic form of aluminum oxide, i.e.  $\alpha$ -Al₂O₃ (corundum).

The conclusions from the literature review allowed for the formulation of the main thesis, according to which the AW-5083 and AW-7020 aluminum alloys, along with other light metals, can be covered with Al₂O₃ coatings obtained in the MAO process, which are useful from the operational point of view. In order to confirm the usefulness of the obtained conversion oxide coatings on the AW-5083 and AW-7020 alloys, detailed theses, research hypotheses and work objectives were formulated.

The research part of the work presents the methodology of own research and the method of sample preparation, as well as the results of morphology, composition and microhardness tests obtained on samples of Al2O3 coatings. When selecting the types of research, the focus was on the possibilities of proving the research hypotheses of the dissertation, that is:

 covering of AW-5083 and AW-7020 aluminum alloys with Al2O3 coatings obtained in the MAO process does not adversely affect the operational properties of these materials, especially in an environment containing chlorine ions,  coating of AW-5083 and AW-7020 aluminum alloys with oxide coatings using the MAO method significantly improves the tribological properties of these materials.

The tests of samples made of the above-mentioned of aluminum alloys as delivered and coated with Al₂O₃ MAO oxide coatings: testing the mechanical properties of the samples coated with oxide and comparing them to the properties of the samples from the alloy as delivered (determination and comparison of: Young's E modulus, Poisson numbers v, tensile strength  $R_m$ , yield strength  $R_{p0.2}$  and  $R_{eK-S}$ ); testing the strength and corrosion properties of samples with Al₂O₃ coatings (capturing changes in E,  $R_m$ ,  $R_{p0.2}$  depending on the time of exposure to the samples of the corrosive environment in an artificial atmosphere); tribological tests of samples covered with MAO oxide coatings (determination of: friction coefficients  $\mu$ , Ra, Rz values and depth of friction path profiles, changes in sample mass and counter-samples).

On the basis of the obtained test results, it was found that::

- Al₂O₃ coating resulting from plasma electrolytic oxidation on the surface of AW-7020 and AW-5083 alloys creates solid, tight and strongly adhering coatings, which due to the chemical inertness of Al₂O₃ increase the potential resistance of the alloys to pitting corrosion, also in the environment containing chlorine ions.
- Oxide coatings obtained in the MAO process significantly increase the hardness of the surface of both of the above-mentioned aluminum alloys (generalising about ten times).
- Increased hardness of surfaces covered with Al₂O₃ coatings obtained by the MAO method of AW-7020 and AW-5083 alloys significantly improves the tribological properties of both materials, both in dry friction and in friction with industrial oil lubrication.
- It is possible to determine the yield strength of AW-5083 and AW-7020 alloys using the K-S metric entropy calculation method, also after covering them with oxide coatings obtained with the MAO method.