



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Symulacja i modelowanie nanostruktury warstwy Al₂O₃ otrzymywanej w elektrolitach trójskładnikowych

Author: Marek Kubica

Citation style: Kubica Marek. (2014). Symulacja i modelowanie nanostruktury warstwy Al₂O₃ otrzymywanej w elektrolitach trójskładnikowych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Katedra Materiałoznawstwa

Marek Kubica

DYSERTACJA DOKTORSKA

Symulacja i modelowanie nanostruktury warstwy Al_2O_3
otrzymywanej w elektrolitach trójskładnikowych

Promotor:
Prof. UŚ, dr hab. Władysław Skoneczny

Katowice 2014

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi Prof. UŚ, dr hab. Władysławowi Skonecznemu za opiekę merytoryczną i cenne wskazówki przy pisaniu niniejszej dysertacji doktorskiej. Dziękuję również, za owocną i bezkonfliktową współpracę podczas studiów doktorskich, a także umożliwienie realizacji badań i pasji naukowych.

Składam podziękowania dla pracowników zespołu badawczego realizującego zadania związane z warstwami stosowanymi w skojarzeniach ślizgowych: dr Joanna Korzekwa, dr Marek Bara i dr Tomasz Kmita, z którymi miałem przyjemność współpracować i wymieniać się doświadczeniami.

Dziękuję pracownikom UŚ: dr hab. prof. UŚ Marianowi Kupce za pomoc w całym toku studiów doktoranckich, prof. dr hab. Marcinowi Mierzejewskiemu oraz dr inż. Piotrowi Dudzie za współpracę w projektach naukowych, a także prof. dr hab. Wiesławowi Banysiowi, prof. UŚ dr hab. Janowi Ilczukowi i dr Pawłowi Wawrzale za udzieloną pomoc i wsparcie.

Składam podziękowania pracownikom firmy Elbit za współpracę w ramach projektu DoktoRIS, a także prezentację profilu i technologii firmy.

Dziękuję Prof. Margaret Stack (University of Strathclyde, Glasgow) oraz Marinie Lyubchak (Sumy State University, Ukraina) za chęć współpracy, którą mam nadzieję uda się w przyszłości zrealizować.

Dziękuję naukowcom: Prof. Kenneth Holmberg (University of Gothenburg, Szwecja), dr inż. Jan Bis (prezes ProCAx), Prof. Jerzy Okrajni i dr inż. Henryk Bąkowski (PolSl., Polska), dr hab. Grzegorz Sułka (UJ, Polska), Prof. Takahisa Kato (University of Tokyo, Japonia), dr inż. Dariusz Rodzik (WAT, Polska), dr Elena Torskaya (RAS, Rosja), za ich pracę i pomoc.

Składam podziękowania członkom stowarzyszenia ProCAx, Polskiego Towarzystwa Tribologicznego, koła naukowego CAx (UŚ), oraz koła naukowego Mater-Tech (PolSl), za długoletnią współpracę. Firmom: Autodesk, Microsoft, Ansys, Siemens, za udostępnienie systemów operacyjnych i oprogramowania użytego na potrzeby niniejszej pracy.

Szczególne podziękowania składam mojej Mamie, a także najbliższej rodzinie za wsparcie i wszelaką pomoc.

Spis treści

1.	Wprowadzenie.....	5
2.	Część literaturowa.....	7
2.1	Zastosowanie warstwy Al_2O_3	7
2.2	Wytwarzanie warstw tlenkowych.....	11
2.3	Anodowanie aluminium i jego stopów.....	17
2.4	Elektrolity trójskładnikowe.....	21
2.5	Skład chemiczny warstwy tlenkowej i podłoża.....	22
2.6	Modele warstwy tlenkowej wytwarzanej metodą anodowania.....	25
2.7	Badania tribologiczne.....	29
2.8	Metoda elementów skończonych.....	33
2.9	Idea MES.....	33
2.10	Programowanie komputerowe.....	37
2.11	Analiza bibliografii.....	37
3.	Teza, cel i zakres pracy.....	39
3.1	Teza rozprawy doktorskiej.....	39
3.2	Cele pracy doktorskiej.....	39
3.3	Zakres i plan pracy.....	39
4.	Aparatura i metodyka badawcza.....	42
4.1	Materiał badawczy.....	42
4.2	Stanowisko do wytwarzania warstwy tlenkowej.....	44
4.3	Badanie morfologii i struktury.....	47
4.4	Badania topografii powierzchni.....	48
4.5	Komputerowa obróbka i analiza obrazu.....	49
4.6	Badania tribologiczne z użyciem MES.....	51
4.7	Tester tribologiczny RS 2007.....	53

4.8	Węzeł tribologiczny kostka-płytki	55
4.9	Materiały próbek użytych w badaniach tribologicznych.....	55
5.	Analizy i badania mikroskopowe i topograficzne nanostruktury.....	59
5.1	Obserwacja wzrostu warstwy tlenkowej	59
5.2	Wpływ przygotowania podłoża na topografię powierzchni warstwy tlenkowej.....	62
5.3	Komputerowa analiza obrazu	66
5.4	Formowanie i modelowanie włókien nanostruktury	69
5.5	Podsumowanie.....	73
6.	Program do symulacji ułożenia włókien w nanostrukturze	75
6.1	Środowisko aplikacji	75
6.2	Rozwiązanie geometryczne modelu	76
6.3	Aplikacja komputerowa do symulacji ułożenia włókien.....	79
6.4	Podsumowanie.....	83
7.	Symulacja skojarzeń ślizgowych w komputerowych badaniach tribologicznych	85
7.1	Warunki brzegowe analizy MES	85
7.2	Siatka elementów skończonych.....	87
7.3	Symulacje tribologiczne MES	89
7.4	Stanowiskowe badania tribologiczne	96
7.5	Podsumowanie.....	96
8.	Wnioski	98
9.	Literatura	101
10.	Streszczenie.....	108

1. Wprowadzenie

Nanotechnologia i nanomateriały, a także inżynieria nanostruktur wchodzi w skład inżynierii materiałowej, która jest jednym z kierunków zamawianych znajdujących się na liście kierunków technicznych, matematycznych i przyrodniczych ustanowionych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Heurystyczne analizy SWOT dla nanotechnologii wskazują na jej wszechstronność zastosowania i możliwość uzyskania materiałów o niespotykanych właściwościach, czego skutkiem będzie polepszenie sytuacji ekonomicznej i dynamiczny rozwój cywilizacyjny. Jednym z najnowszych kierunków badawczych w zakresie nanotechnologii jest dziś nanotechnologia warstw powierzchniowych dla zastosowań w inżynierskich układach kinematycznych.

Nanostruktury tlenkowe wytwarzane na stopach aluminium cechują się dobrymi właściwościami fizyko-chemicznymi i mechanicznymi, dzięki czemu możliwe jest ich wykorzystanie w obciążonych węzłach tribologicznych pracujących w wysokich temperaturach. Odpowiednio wytworzone i użytkowane tribologiczne warstwy powierzchniowe pozwalają na znaczne obniżenie współczynnika tarcia, a co za tym idzie przedłużenie trwałości eksploatacyjnej narzędzi, części maszyn i urządzeń. Zastosowanie powłok anodowych wytwarzanych w elektrolitach trójskładnikowych w skojarzeniach tarcia technicznie suchego eliminuje potrzebę stosowania dodatkowych środków smarujących. Warstwy tlenku aluminium wytwarzane metodami elektrochemicznymi charakteryzują się specyficzną, amorficzną, kolumnową strukturą. W połączeniu z bardzo dobrą adhezją do podłoża, warstwy o takiej strukturze nie tylko skutecznie chronią powierzchnię aluminium przed korozją, ale mogą być stosowane dla licznych aplikacji w wielu dziedzinach techniki.

Warstwy tlenkowe wytwarzane na stopach aluminium należą do grupy materiałów ceramicznych o mocno rozwiniętej powierzchni, a ich właściwości są sterowane w szerokim zakresie i zależą od warunków wytwarzania.

Analiza zdjęć warstw tlenkowych na mikroskopach skaningowym i atomowym wspomaganą komputerową analizą obrazu (KAO), dała możliwość dokładnego zbadania wyglądu warstwy tlenkowej wytwarzanej w zmiennych warunkach procesu anodowania, a także prześledzenia mechanizmu formowania nanostruktury tlenkowej. Na podstawie otrzymanych danych zamodelowano trójwymiarową warstwę tlenkową w programie typu CAD.

Wykorzystanie programowania komputerowego w języku C++ i metody Monte Carlo umożliwiło utworzenie modelu symulującego ułożenie włókien w warstwie Al_2O_3

w zależności od parametrów zastosowanych w procesie wytwarzania warstwy tlenkowej. Budowany model jest uproszczoną wersją rzeczywistego układu i prezentuje zachodzący w warstwie proces układania włókien. Poszczególne założenia projektu informatycznego obejmowały: definicję problemu (zebranie danych i wyników), identyfikację planu działania, opracowanie metod rozwiązania zagadnienia, implementacja algorytmu, programowanie i test działania aplikacji.

Intensywny rozwój elektronicznych maszyn cyfrowych dzięki ciągłemu zwiększaniu mocy obliczeniowych układów scalonych pozwolił na wykorzystanie komputera na potrzeby rozwiązania skomplikowanych zagadnień i badań z użyciem modelowania i symulacji numerycznych. Metody numeryczne są dziedziną rozwijającą się bardzo prędko dzięki ogromnym możliwościom i zastosowaniom. Kenneth Wilson noblista z dziedziny fizyki uznał je za jeden z podstawowych wzorców rozwoju nowoczesnej nauki. Najczęściej stosowana w obliczeniach inżynierskich metoda elementów skończonych (MES) umożliwia wykonanie analiz naprężeń, odkształceń, przemieszczeń również dla zagadnień tribologicznych.

Głównym celem badań była analiza zaawansowanych nanomateriałów ceramicznych i kompozytowych do zastosowania w układach mechatronicznych, mechanicznych i tribologicznych, jako części maszyn i urządzeń, usprawnienie technologii wytwarzania powłok oraz poznanie mechanizmów ich powstawania, od których zależą charakterystyki właściwości fizyko-mechanicznych i tribologicznych.

Przeprowadzone badania wykonane zostały w zakresie zadania 55 poz. 482 i 484 stypendium doktoranckiego UPGOW, a także w ramach projektu „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”. Działalność badawcza doktoranta została również najwyższej oceniona w projekcie „Współpraca drogą do innowacji”.

2. Część literaturowa

2.1 Zastosowanie warstwy Al₂O₃

Wśród priorytetowych kierunków badawczych formułujących strategiczne obszary badawcze i technologiczne dla Polski, określonych w dokumentach strategicznych publikowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego wyróżniono m.in.: nowe materiały i technologie oraz nanotechnologie [1].

Nanotechnologia to nowa dziedzina badań, która ma szansę doprowadzić do największego skoku technologicznego w historii ludzkości. Rządy takich państw jak Stany Zjednoczone, Japonia, Francja, Chiny wspierają duże narodowe programy rozwoju nanotechnologii upatrując w tej dziedzinie szansy na rozwój technologiczny i ogromnych możliwości późniejszej aplikacji. Szacuje się, że światowy rynek produkcji nanotechnologicznej jest obecnie wart około 250 miliardów dolarów, a przed rokiem 2015 może osiągnąć kwotę blisko 3 bilionów dolarów. Dane statystyczne pokazują, że z roku na rok wykorzystanie nanotechnologii na całym świecie rośnie, a jak wynika z przeprowadzonej analizy narodowej strategii dla Polski w najbliższych latach ok. 15% produktów w naszym kraju będzie wytworzonych z udziałem nanotechnologii [2].

Analiza SWOT nanotechnologii w projekcie FORSURF „Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych” wskazuje między innymi na wszechstronność jej zastosowań ze względu na własności (ocena 10/10), możliwość uzyskania produktów o nowych, niespotykanych własnościach (10/10). Szanse nanotechnologii wg. SWOT to między innymi: polepszenie sytuacji ekonomicznej (7/10) i dynamiczny rozwój cywilizacyjny (7/10). Wyniki raportu wskazują, że w dziedzinie nanotechnologii przeważają „mocne strony” i „większe szanse” [3]

W ramach projektu scenariusze rozwoju technologii nowoczesnych materiałów metalicznych, ceramicznych i kompozytowych „FOREMAT” dokonano przeglądu dokumentów strategicznych: branżowych, regionalnych i krajowych. Jako priorytetowe kierunki badań w obszarze zaawansowanych materiałów i rozwoju technologii nowoczesnych materiałów metalicznych, ceramicznych i kompozytowych wymieniono:

- materiały kompozytowe, o osnowie ceramicznej, metalicznej i polimerowej,

- nanokompozyty w formie warstw oraz zbrojonych cząstkami lub włóknami o rozmiarach w skali nano,
- nanoproszki i technologie ich syntezy i modyfikacji oraz technologie hybrydowe,
- powłoki, warstwy i powłoki głównie w kierunku modyfikacji warstwy wierzchniej pod kątem poprawy właściwości korozyjnych oraz aplikacji w medycynie, elektronice i fotowoltanice [4].

Nanotechnologia powoli zaczyna opuszczać laboratoria i rozpoczyna swoją ekspansję w kierunku produktów rynkowych dających zysk przedsiębiorcom. Wiele z możliwych zastosowań nie doczekała się jeszcze wdrożenia do masowej produkcji, ale w niektórych dziedzinach produkty wykorzystujące nanotechnologie już istnieją i są dostępne w zakupie. Dzięki szerokiej możliwości zastosowania wyrobów z rozszerzonymi możliwościami użytkowania sprawia, że w zasadzie każdy nowy produkt nanotechnologiczny może zostać wykorzystany w sferze rynkowych potrzeb.

Nanotechnologia, nanomateriały, a także inżynieria nanostruktur wchodzi w skład inżynierii materiałowej, która jest jednym z kierunków zamawianych znajdujących się na liście kierunków technicznych, ustanowionych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Jest to kierunek o kluczowym znaczeniu dla gospodarki opartej na wiedzy istotny dla rozwoju konkurencyjnej i innowacyjnej gospodarki.

Narodowy Program Foresight Polska 2020, którego celem jest kształtowanie polityki naukowej i innowacyjnej w kierunku Gospodarki Opartej na Wiedzy zawiera opracowaną listę rekomendowanych technologii, które ze względu na już zakumulowany potencjał naukowo-badawczy i kapitał intelektualny stwarzają szansę wdrożeń prowadzących do powstania konkurencyjnych lub niszowych gałęzi gospodarki. Na listę rekomendowanych technologii wpisano:

- nową generację materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych oraz technologii inżynierii powierzchni, w tym nanomateriały i nanotechnologie;
- rozwój mikro- i nanotechnologii materiałów amorficznych, polimerowych, ceramicznych i kompozytowych, który zapewni osiągnięcie standardów światowych.

Jako makropriorytety badawczo-rozwojowe Foresight wymienia między innymi:

- materiały i warstwy niskotarciowe;

- materiały konstrukcyjne ze zmodyfikowaną warstwą wierzchnią oraz materiały warstwowe z użyciem polimerów;
- nowe koncepcyjnie materiały funkcjonalne (izotropowe, gradientowe, cienkowarstwowe) oparte na nanotechnologii oraz procesy syntezy warstw dla mechatroniki;
- nanomateriały oraz nanotechnologie tworzą bazę technologiczną wytwarzania mechatronicznych podzespołów wykonawczych nowej;
- cienkie warstwy funkcjonalne, które stworzą bazę technologiczną dla wytwarzania czujników oraz niskotarciowych skojarzeń ciernych w wymiarze mikro- i manometrycznym;
- nowe materiały o wysokim ilorazie wytrzymałości do gęstości (np. monokryształy, kompozyty) oraz warstwy niskotarciowe i żaroodporne nowej generacji pozwolą obniżyć zużycie paliwa i emisję spalin w transporcie i przemyśle [3, 4].

Wymienione wyżej cele mogą być realizowane poprzez badania i wytwarzanie powłok na stopach aluminium. Warstwy Al_2O_3 są stosowane:

- do antykorozyjnego i mechanicznego zabezpieczenia powierzchni metalu;
- w celach zdobniczych - charakterystyczna faktura, trwałe i nieścieralne powłoki kolorowe;
- w celu wytworzenia warstwy izolacyjnej na folii aluminiowej, którą można potem stosować do produkcji kondensatorów;
- dla poprawy odporności na ścieranie, zmniejszenia współczynnika tarcia, a także ograniczenia zużycia materiału.

Jako stosowane w przemyśle przykłady zastosowań warstw tlenkowych można wymienić [5]:

- cylindry bezolejowych siłowników pneumatycznych;
- tłoki w silnikach;
- turbiny gazowe;
- sprężarki tłokowe;
- jako powłoki elektroizolacyjne;
- jako gładź cylindra sprężarek bezolejowych;
- na szyby i szyberdachy;

- na ekranach ciekłokrystalicznych;
- w amortyzatorach;
- w katalizatorach;
- w zaworach;
- w różnego typu przekładniach;
- wyposażenie wojskowe (np. latarki taktyczne, celowniki optyczne i kolimatorowe, laserowe wskaźniki celu);
- jako osnowę dla fazy dyspersyjnej przy wytwarzaniu kompozytowych warstw powierzchniowych na podłożu stopów aluminium;
- jako materiał dla skojarzeń ślizgowych w warunkach tarcia technicznie suchego;
- wszędzie tam gdzie chcemy uzyskać trwały kolor na metalu i jego stopach;
- nanokrystaliczne układy warstwowe mogą mieć zastosowanie w układach elektronicznych lub jako materiały o gigantycznym i tunelowym magneto oporze;
- jako ochronę podłoża przed korozją i zużyciem mechanicznym;
- dekoracyjne wykończenie powierzchni często łączone z barwieniem warstwy;
- jako podkład pod powłoki lakiernicze, metalowe lub płynne środki smarne;
- na matryce do wytwarzania nanorurek.

Użycie warstwy tlenkowej Al_2O_3 w skojarzeniach tarcia technicznie suchego powoduje zastąpienie smarującego środka olejowego wytworzoną cienką powłoką, co jest rozwiązaniem znacznie bardziej ekologicznym, gdyż użyty w skojarzeniach olejowych środek smarujący nie podlega procesowi recyklingu, trzeba go odpowiednio utylizować i składować, natomiast aluminium i jego stopy, na których wytwarzane są warstwy tlenkowe to materiały podlegające łatwemu recyklingowi poprzez przetopienie. Stosowanie cienkich warstw ochronnych powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia, dzięki czemu nie potrzebujemy, aż tak dużej siły, której osiągnięcie wiąże się z produkcją znacznej ilości energii. Obecnie znaczna jej część produkowana jest w procesie spalania węgla, co powoduje zwiększoną emisję CO_2 i wzrost efektu cieplarnianego. Zmniejszenie współczynnika tarcia powoduje obniżenie zużycia ilości energii, zatem można je uznać za działanie proekologiczne, chroniące środowisko i pomagające spełnić warunki protokołu przyjętego w Kioto [6] mówiącego o emisji gazów cieplarnianych, a także realizowaniu bieżących dyrektyw UE o emisji CO_2 . W wielu przypadkach tarcie jest zjawiskiem negatywnym powodującym zużycie części maszyn i

urządzeń, dlatego jego obniżenie oznacza redukcję kosztów wymiany i eksploatacji maszyn, szczególnie tam gdzie dostęp i naprawa są utrudnione.

2.2 Wytwarzanie warstw tlenkowych

Rozwój przemysłu i nowych technologii, a także ciągły postęp produkcji i wytwarzania maszyn i urządzeń, a także poszukiwanie coraz to bardziej trwałych i odpornych na zużycie materiałów często wiąże się z wprowadzaniem modyfikacji dla istniejących już materiałów bazowych czy układów w których pracują. Prężnie rozwijającą się nauką w tej dziedzinie jest inżynieria powierzchni materiałów, której głównym celem jest badanie aspektów związanych z formowaniem, wzrostem, wytwarzaniem i eksploatacją warstw powierzchniowych. Zgodnie z definicją warstwa wierzchnia jest warstwą materiału ograniczoną przez powierzchnię przedmiotu rdzenia, obejmującą obszar materiału w głąb od powierzchni. Jej właściwości różnią się od właściwości materiału na którym została wytworzona. Powłoka ma budowę warstwową i odnosi się do warstwy metalu lub jego stopu, materiału ceramicznego, tworzywa sztucznego, farby, lakieru, emalii lub innych materiałów. Jest ona trwale naniesiona na powierzchnię materiału metalowego. Połączenie warstwy wierzchniej z powłoką tworzy warstwę powierzchniową. Warstwami powierzchniowymi nazywa się zarówno struktury powstałe w sposób naturalny jak i te wytworzone sztucznie dla osiągnięcia odpowiednich właściwości technicznych czy dekoracyjnych dla wybranych zastosowań [7]. Warstwy powierzchniowe można wytworzyć następującymi metodami:

1. Metody mechaniczne - wykorzystywany jest w nich nacisk lub energia kinetyczna narzędzia albo swobodnych cząstek celem umocnienia warstwy wierzchniej metalu, lub otrzymania powłoki na zimnym metalu podłoża, przez: nagniatanie naporowe lub udarowe.
2. Metody ciepłno-mechaniczne - wykorzystuje się w nich połączone oddziaływanie ciepła i nacisku celem otrzymania powłok i warstw wierzchnich, poprzez: natryskiwanie (cieplne, płomieniowe, detonacyjne); powlekanie przedmiotów, platerowanie powierzchni i utwardzanie detonacyjne metalu.
3. Metody cieplne – wykorzystywane w zjawiskach związanych z oddziaływaniem ciepła na metale: hartowanie, odpuszczanie, wyżarzanie, nadtapianie, napawanie, natapianie i powlekanie zanurzeniowe.
4. Metody ciepłno-chemiczne - wykorzystują połączenie oddziaływania ciepła i aktywnego ośrodka chemicznego. W procesie tym stosuje się: nasycanie dyfuzyjne. Procesy

wspomagane należą do technik nowej generacji. Wyróżnia się w nich metody CVD i PACVD.

5. Metody elektrochemiczne i chemiczne - wykorzystywane celem wytworzenia powłoki metalowej lub niemetalowej na powierzchni metalu dzieli się na:

- redukcję elektrochemiczną (powłoki elektrolityczne i konwersyjne);
- redukcję chemiczną (powłoki chemiczne i konwersyjne);
- reakcję chemiczną (powłoki malarskie);

Osadzanie elektrolityczne (galwaniczne) to pokrywanie powierzchni metalu stanowiącego katodę w procesie elektrolizy, jonami metalu zawartymi w elektrolicie odpowiednio dobranych kwasów, które ulegają redukcji i formują powłokę, podczas przepływu prądu stałego przez elektrolit.

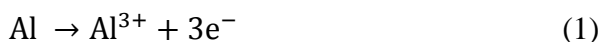
6. Metody fizyczne - służą do wytwarzania warstwy wierzchniej, wykorzystując różne zjawiska fizyczne, przebiegające pod obniżonym ciśnieniem, często z udziałem jonów, jak: naporowanie, napylenie, rozpylenie, implantowanie jonów lub pierwiastków metali i niemetalu, czy osadzanie z fazy gazowej [8-10].

Aluminium i jego stopy pokrywają się na powietrzu warstewką tlenkową o znacznej odporności chemicznej, która zabezpiecza metal i jego stopy przed dalszym postępowaniem procesu utleniania. Powstała podczas tego procesu cienka (do 0,01 μm) warstwa pasywacyjna nie ma jednak żadnego technicznego znaczenia dla zastosowań tribologicznych. Dlatego warstwy tlenkowe wytwarzane są sztucznie poprzez anodowanie twarde w procesie elektrolitycznym dzięki czemu są bardziej odporne niż te powstające naturalnie, a także zapewniają odporność korozyjną w zakresie pH 4-9 [11-13].

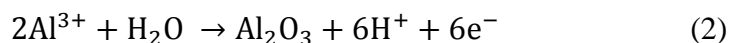
Zupełnie nowe podejście badawcze jakim jest nanotechnologia odnosi się do zrozumienia i doskonalenia właściwości materiałów w skali nano, w której materiały mogą wykazywać zupełnie inne niż znane dotychczas właściwości. Nanotechnologia warstw powierzchniowych jest połączeniem stosowania wyników badań z dziedziny inżynierii powierzchni skupiającej się na poszukiwaniu i wytwarzaniu różnorodnych nanostruktur, a także zastosowania nowoczesnych nanomateriałów w tym nanoproszków w celu modyfikacji i poprawy właściwości wytwarzanych powłok. Anodowe konwersyjne warstwy tlenkowe otrzymywane w procesie elektroosadzania są elementami składowymi wielu różnorodnych nanostruktur, takich jak: kryształy foniczne, metamateriały i mikroelementy [14-18].

Anodowanie twarde polega na osadzaniu metali lub stopów w wyniku przeprowadzonego procesu elektrolitycznego i redukcji jonów osadzanych metali, pochodzących z kąpieli galwanicznej. Elektrolizer w którym przeprowadzany jest proces zbudowany jest z anody i katody, które zanurzone są w roztworze elektrolitu [19]. W początkowym etapie przepływu prądu, w układzie Al (anoda)-elektrolit-katoda, powstaje cienka zwarta warstewka Al_2O_3 (tzw. warstwa barierowa), która następnie przekształca się w warstwę porowatą. Warstwa zaporowa tworzy się na skutek migracji jonów Al^{3+} w polu elektrycznym i ich reakcji z jonami O^{2-} lub OH^- z wytworzeniem bezwodnego Al_2O_3 . Podstawowe reakcje chemiczne zachodzące w procesie wytwarzania warstwy Al_2O_3 poprzez anodowanie można sformułować w następujący sposób [20-25]:

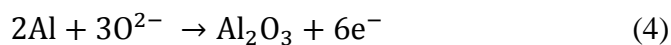
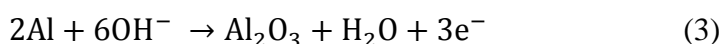
Główna reakcja związana z początkiem powstawania warstwy tlenkowej i tworzeniem się jonów Al^{3+} zapisywana jest następująco:

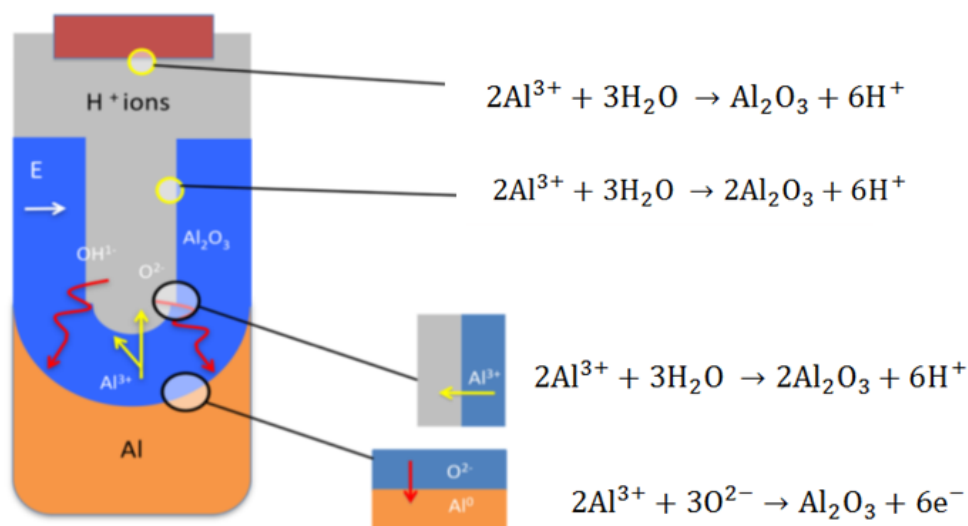


Polaryzacja anodowa stopu aluminium występująca w momencie gdy w elektrolicie potencjał elektrody spolaryzowanej jest większy niż jej potencjału równowagowego i prowadzi do amorficznego wzrostu warstwy Al_2O_3 , zgodnie z poniższymi reakcjami i Rys. 1:



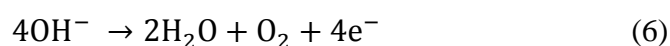
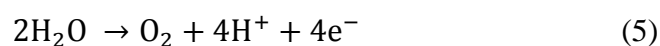
oraz



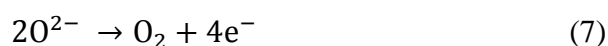


Rys. 1. Schemat ruchu jonów podczas tworzenia struktury porowatego tlenku aluminium [26]

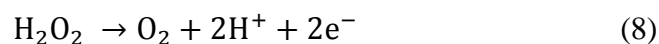
Transformację tlenu znajdującego się blisko powierzchni oksydowanej można zapisać za pomocą następujących reakcji:



lub

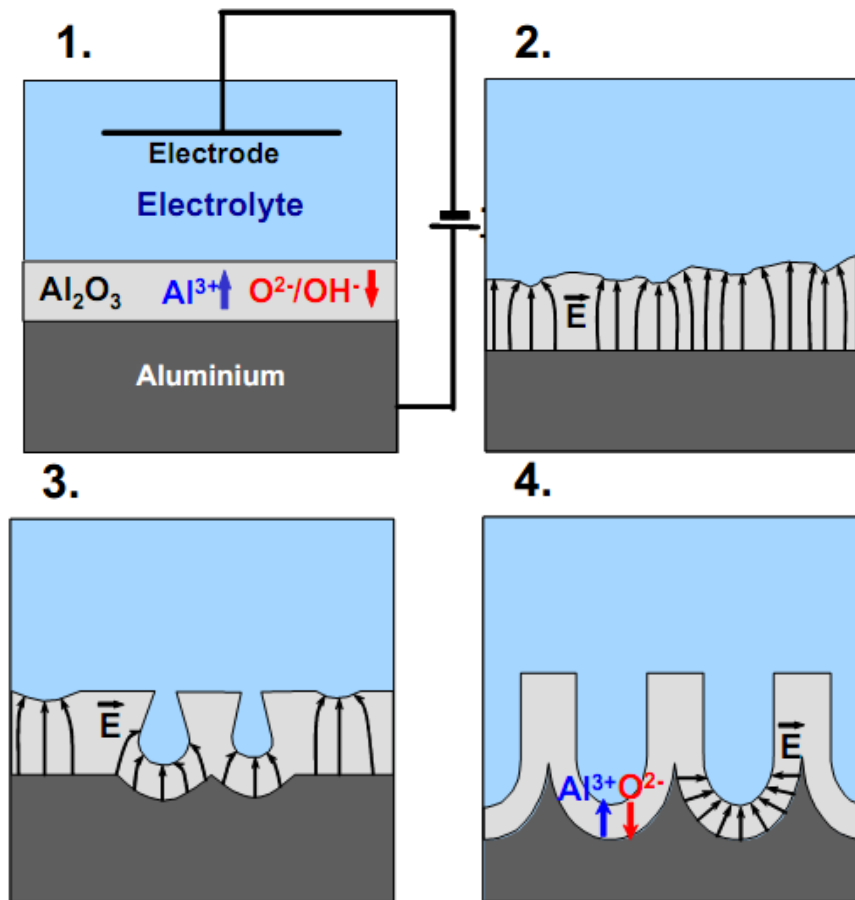


W trakcie anodowania aluminium w wysokim potencjale generowanie tlenu następuje w reakcji:



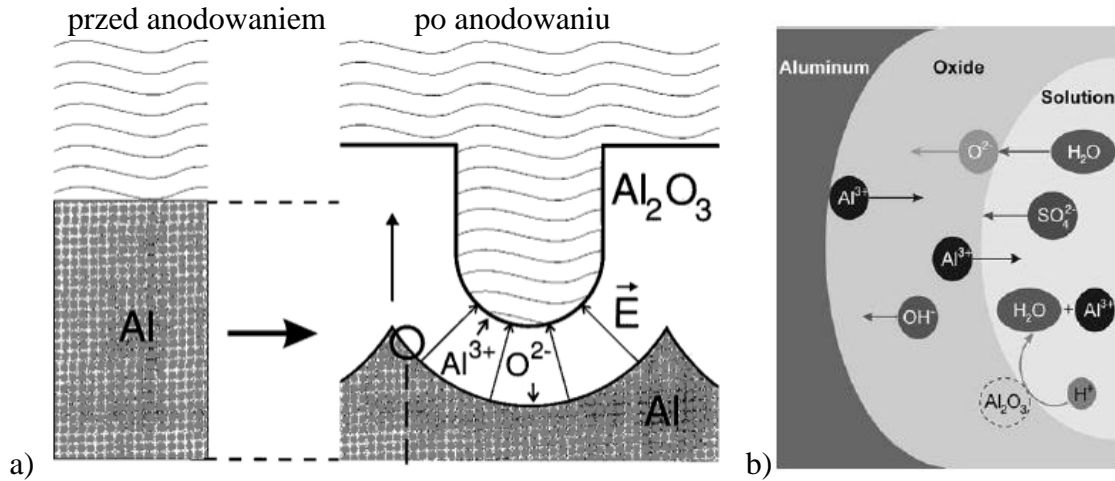
Formowanie warstwy tlenkowej w początkowej fazie procesu anodowania przebiega w następującej kolejności (Rys. 2) [27, 28]:

1. Formowanie warstwy barierowej.
2. Lokalny rozkład pól spowodowany przez wahania powierzchniowe.
3. Tworzenie się porów poprzez rozpuszczanie warstwy.
4. Stabilny wzrost warstwy.



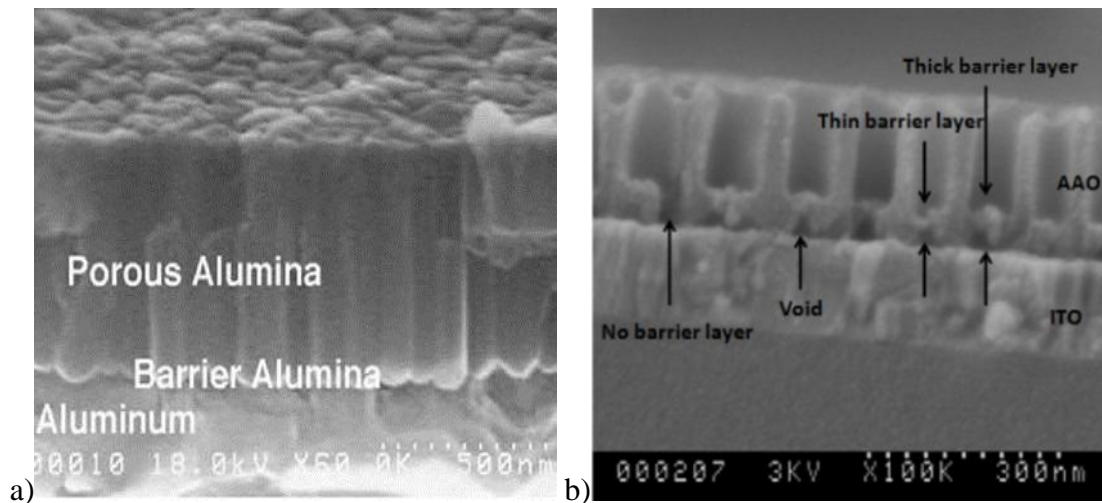
Rys. 2. Schemat etapów formowania warstwy tlenkowej w początkowej fazie procesu anodowania [27]

Przedstawiony schemat wyjaśnia efekt wzrostu warstwy Al_2O_3 i przedstawia jej rozbudowę (Rys. 3), która zawsze odbywa się kosztem ubytku masy podłoża podczas tworzenia i wzrostu porowatej struktury. W trakcie wytwarzania wzrasta grubość próbki, gdyż mimo początkowego zmniejszenia się wysokości materiału rodzimego, ukształtowana powłoka anodowa przyjmuje większą objętość od metalu, na którym została wytworzona.



Rys. 3. Schemat: a) rozpuszczanie aluminium podczas anodowego utleniania [29], b) ruch jonów i rozpuszczanie warstwy w kwasie siarkowym [30]

Z analizy literaturowej [31, 32] wynika, że na początku procesu utleniania anodowego powstaje cienka, zwarta i twarda warstwa zaporowa o strukturze hydrargilitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), na której w procesie elektrolizy powstają włókna Al_2O_3 tworzące nanostrukturę o porowatej powierzchni. Przeprowadzenie procesu twardego anodowania aluminium generuje wyniki w postaci utworzenia warstwy barierowej i w konsekwencji porowatej warstwy właściwej (Rys. 4) [33 - 35].



Rys. 4. Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) warstwy Al_2O_3 :
 a) widoczna warstwa barierowa i porowata [34], b) warstwa porowata z warstwą zaporową i jej ubytkami [36]

2.3 Anodowanie aluminium i jego stopów

Wybór metody zabezpieczania powierzchni aluminium i jego stopów, w głównej mierze zależy od przeznaczenia wytwarzanych warstw. Proces elektrochemicznego utleniania aluminium i jego stopów należy do najbardziej optymalnych oraz najczęściej stosowanych procesów ochrony powierzchni aluminiowych. Warstwy tlenkowe wytwarzane metodami elektrochemicznymi charakteryzują się specyficzną, amorficzną, kolumnową strukturą [37-40]. Pierwszą fazą konstituowania się warstwy Al_2O_3 jest przekształcenie się dendrytów znajdujących się na podłożu w strukturę kolumnową (włóknistą) poprzez tworzenie i nakładanie się na siebie kolejnych kryształów, co jest skutkiem przyłożonego pola elektrycznego charakterystycznego dla procesu elektrolizy. W połączeniu z bardzo dobrą adhezją do podłoża [41, 42] warstwy o takiej strukturze nie tylko skutecznie chronią powierzchnię aluminium przed korozją [43-45], ale mogą być stosowane dla licznych aplikacji w wielu dziedzinach techniki (np. tribologii).

Procesem anodowego oksydowania nazywa się elektrolizę przebiegającą zgodnie z prawem Faraday'a, według którego szybkość przyrastania grubości warstwy Al_2O_3 jest proporcjonalna do natężenia prądu elektrycznego przepływającego przez elektrolit [46].

Zgodnie z prawem Faradaya masa metalu wydzielonego na katodzie m jest proporcjonalna do wielkości ładunku Q przeniesionego przez elektrolit:

$$m = k \cdot Q, \quad (9)$$

przy czym:

$$Q = I \cdot t \quad (10)$$

więc:

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (11)$$

gdzie:

m - masa substancji wydzielonej podczas elektrolizy,

k - równoważnik elektrolizy danej substancji,

Q - ładunek elektryczny,

I - natężenie prądu,

t - czas [47].

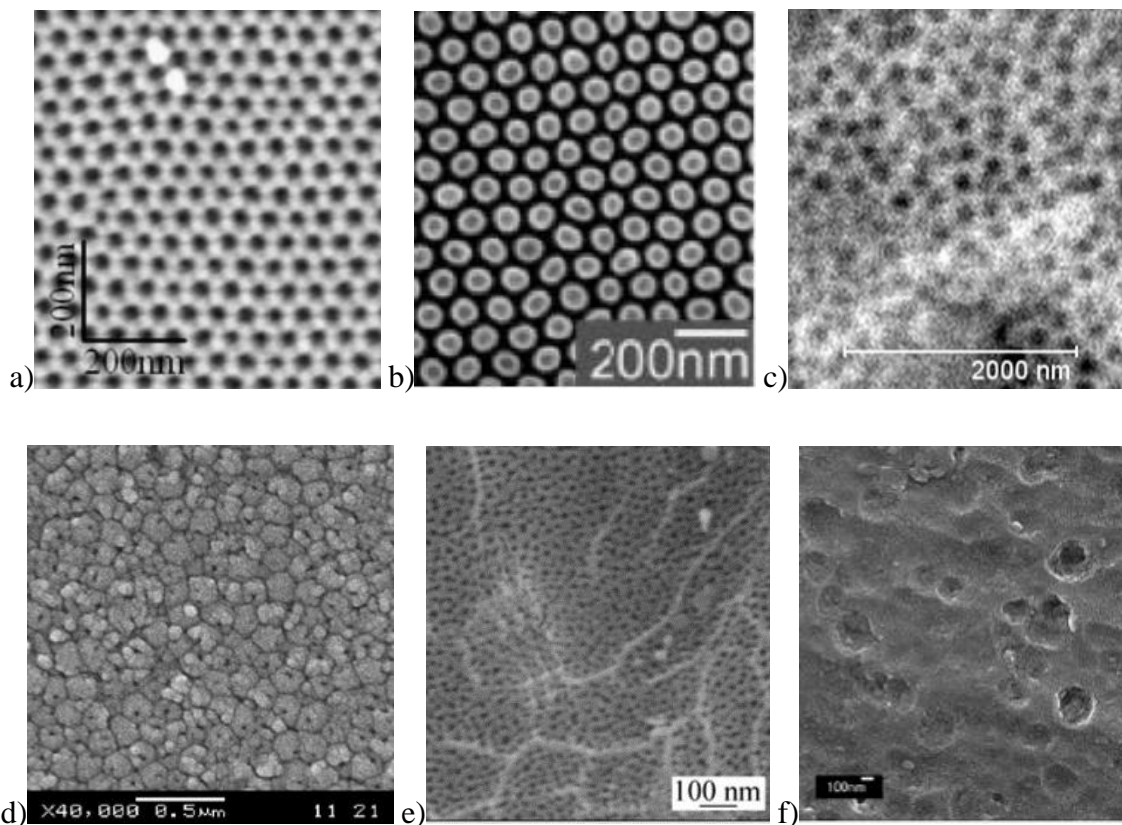
Głównymi czynnikami wpływającymi na wygląd i właściwości warstwy tlenkowej wytwarzanej metodą anodowania twardego są:

1. Stężenie elektrolitu i gęstość prądu (stosunek natężenia prądu, do całkowitej powierzchni katody A/dm^2), które uzupełniają się wpływając na strukturę wytwarzanej warstwy tlenkowej. Niska gęstość prądu powoduje powolne wyładowanie jonów na katodzie w konsekwencji szybkość wzrostu już powstałych zarodków jest większa niż tworzenia się nowych. Wraz ze wzrostem gęstości prądu rośnie szybkość powstawania zarodków, wskutek czego powstaje powłoka drobnoziarnista. Użycie dużej gęstości prądu powoduje przekroczenie nadnapięcia wodoru, który wydziela się na katodzie, a stężenie rozładowujących się jonów w jej pobliżu bardzo maleje. Kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku roztworu o większym stężeniu osadzanych jonów. Duża gęstość prądu sprzyja powstawaniu warstw porowatych powstałych z tworzących się dendrytów [48]. Duże stężenie elektrolitu pozwala na uzyskanie powłok bardziej zwartych i posiadających dobrą adhezję jednak maleje szybkość powstawania zarodków, co ma niekorzystny wpływ na własności powłok. Wzrost stężenia elektrolitu powoduje również zmniejszenie spadku napięcia [49-53].
2. Rodzaj zastosowanego w kąpeli galwanicznej elektrolitu ma istotny wpływ na budowę powłoki, która może być drobno lub grubokrystaliczna. Stosowane elektrolity mogą być roztworami prostych soli, kwasów lub związkami kompleksowymi [11, 54]. Ze względu na agresywność procesu wyróżniamy kąpiele o [11]:
 - małej zdolności rozpuszczania przeprowadzane np. w kwasie borowym (H_3BO_3) z użyciem którego otrzymywane są nieporowate cienkie powłoki o grubości 1-2 μm ;
 - średniej zdolności rozpuszczania uzyskiwane np. w kwasie siarkowym (VI) (H_2SO_4). Ich zastosowanie powoduje penetrację warstwy tlenkowej, co prowadzi do powstania porowatej struktury. Wraz ze wzrostem warstwy reakcja ulega zahamowaniu;
 - dużej zdolności rozpuszczania np. w kwasie fosforowym (H_3PO_4). Następuje szybkie rozpuszczanie powłoki Al_2O_3 , a otrzymana warstwa nie nadaje się do barwienia i ma słabe właściwości mechaniczne.
3. Mieszanie kąpeli wpływa na obniżenie grubości warstwy dyfuzyjnej (obszar o zmniejszonym stężeniu jonów osadzanego metalu), umożliwia zatem podwyższenie gęstości prądu w rezultacie powodując wzrost szybkości osadzania metalu. Mieszanie sprawia, że wzrost temperatury przy katodzie nie jest tak duży jak bez jego użycia, co wpływa korzystnie na proces elektrolityczny [53, 55].

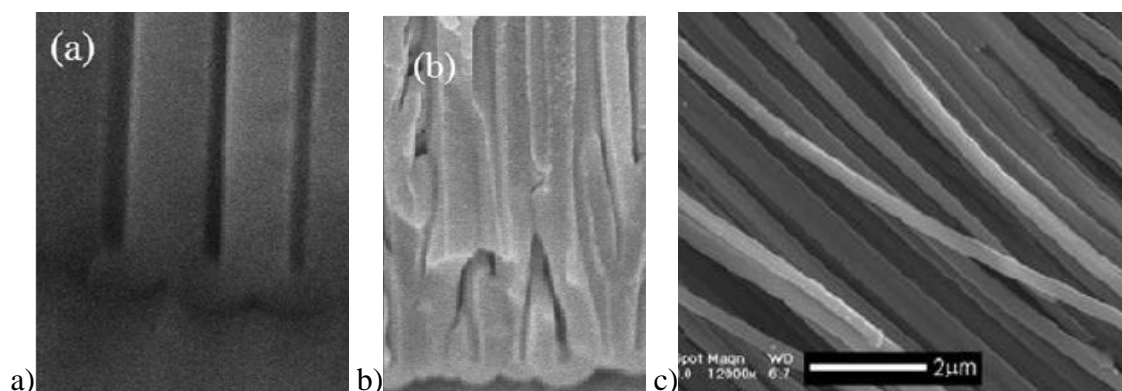
4. Jakość powłok formowanych w temperaturach 263 – 283 K jest lepsza niż wytworzonych w temperaturach wyższych, gdyż wraz z ich wzrostem elektrolit silnie oddziałuje z warstwą, tlenek jest kruchy i ma małą adhezję [53]. Możliwość podwyższenia temperatur przeprowadzanego procesu można uzyskać dzięki zastosowaniu elektrolitów trójskładnikowych z dodatkiem kwasu organicznego [56].
5. Czas przeprowadzania procesu elektrolitycznego ma wpływ na grubość wytwarzanej warstwy tlenkowej, która rośnie wraz z długością prowadzenia procesu - zgodnie z prawem Faradaya. Dłuższy czas prowadzenia procesu powoduje wzrost porowatości [57] i gęstości warstwy [58]. Rośnie wielkości porów [59] i zmienia się odległość między nimi [60].
6. Rodzaj zastosowanego materiału bazowego, a także przygotowanie jego powierzchni poprzez jego oczyszczenie mechaniczne (szlifowanie, polerowanie, szczotkowanie), elektrochemiczne lub chemiczne polerowanie (polerowania w kąpielach alkalicznych lub w kwasie ortofosforowym (V) z dodatkiem kwasu chromowego (VI) i siarkowego (VI), odtłuszczenie (w roztworach wodorotlenku sodu, kwasu azotowego (V) lub kwasu ortofosforowego (V) i chromowego (VI) lub ich mieszaninach), pasywowanie i trawienie (dla wyrównania powierzchni) [61-63].

Powyższe parametry wpływają w sposób bezpośredni na morfologię powierzchni, strukturę, grubość oraz mikrotwardość warstw tlenkowych, a wartości te są ściśle związane z właściwościami fizyczno-mechanicznymi i możliwym zastosowaniem wytwarzanych powłok [64-74].

Zdjęcia SEM morfologii warstwy tlenkowej wytworzonej w różnych warunkach anodowania twardego potwierdzają, że w zależności od tego jakie parametry anodowania zastosowano budowa warstwy tlenkowej różni się między sobą (Rys. 5). W zależności od zadanych cech procesu elektrolitycznego zaobserwować można różnicę ułożenia i grubości włókien (Rys. 6).



Rys. 5. Zdjęcia SEM morfologii warstwy tlenkowej wytworzonej w zmiennych warunkach anodowania twardego: a) 18,7 V; 274,15 K [65], b) H_3PO_4 ; 160 V; 276,15 K [66], c) mieszanina $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$; H_2SO_4 ; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 300 A/m^2 ; 303,15 K [67], d) 60 V; 0,3 M; $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ [68], e) 302,15 K; $J = 2 \text{ A}/\text{dm}^2$; [69], f) 16 V; 289,15 K; NaOH ; HNO_3 ; H_2SO_4 [69]



Rys. 6. Zdjęcia SEM przykładów możliwych do otrzymania włókien dla kąpeli galwanicznych: a) kwasu fosforowego z dodatkiem glikolu etylenowego [70], b) kwasu fosforowego z dodatkiem wody [70], c) alkoholu izopropylowego, trójfluorku boru i glikolu etylenowego [30]

Anodowanie aluminium i jego stopów może odbywać się w różnych warunkach kąpeli galwanicznej np. przy zastosowaniu różnorodnych elektrolitów, które wpływają między innymi na zdolność rozpuszczania formowanej powłoki tlenkowej (Tabela 1).

Tabela 1. Klasyfikacja kąpeli do anodowania aluminium [71]

Zdolność rozpuszczania	Główne składniki elektrolitu	Struktura powłoki tlenkowej	Grubość powłoki, [μm]	Zastosowanie powłoki tlenkowej
mała	kwasy borowy	powłoka nieporowata	0,1 - 1,0	powłoki elektroizolacyjne
średnia	kwasy siarkowy, szczawiowy lub chromowy	średnica porów 0,01 - 0,02 μm	5 - 150	powłoki ochronno-dekoracyjne i techniczne
duża	kwasy fosforowy	średnica porów 0,03 - 0,1 μm	1 - 6	podwarstwy pod lakiery i kleje

Warstwy tlenkowe otrzymywane w procesie anodowania twardego z roztworów o średniej zdolności rozpuszczania cechują się strukturą porowatą która wpływa korzystnie na zastosowania tribologiczne. Wytworzony tak tlenek glinu ma wysoką twardość i jest odporny na zużycie mechaniczne, a także posiada dobre właściwości adhezyjne. Pory przechodzą prostopadle do podłoża i równoległe do wytworzonych włókien. Badania wskazują, że pory posiadają średnicę od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów [71-74].

2.4 Elektrolity trójskładnikowe

Wykorzystywane w technice do zastosowań tribologicznych warstwy tlenkowe wytwarzane są metodami anodowania twardego w kwasie siarkowym lub szczawiowym. Użycie tych kwasów wymaga prowadzenia procesu w obniżonych temperaturach od 263 K do 278 K, co jest związane z potrzebą budowania specjalnych, niejednokrotnie kosztownych stanowisk. Jak wynika z badań [75-77] zastosowanie elektrolitów trójskładnikowych pozwala na prowadzenie procesu w temperaturach 293–313 K, a ciepło procesu umożliwia sterowanie właściwościami wytwarzanej powłoki. Użycie takiej temperatury pozwala na uzyskanie powłok o lepszych właściwościach ze względu na przemianę fazową tlenku Al_2O_3 zachodzącą w temperaturze 293 K. Podwyższona temperatura sprzyja trawieniu włókien w konsekwencji

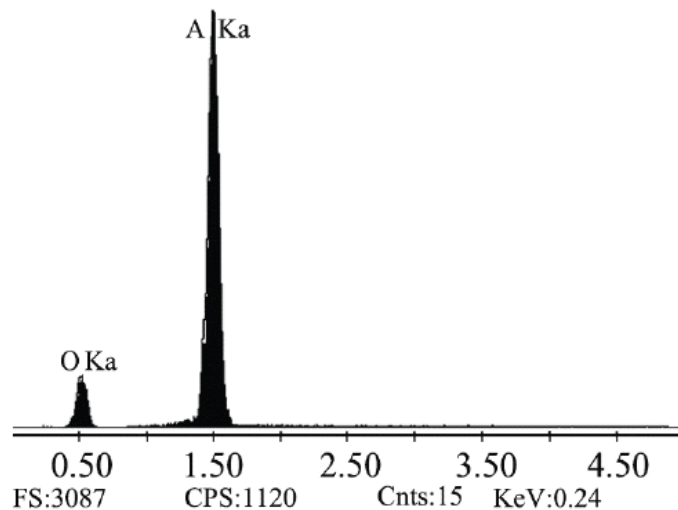
powodując powstanie bardziej regularnej struktury [78]. Wyższa temperatura wpływa także na porowatość, która ma znaczenie przy tarciu technicznie suchym w skojarzeniach z materiałami polimerowymi [79]. Dodanie do elektrolitu substancji organicznych (np. kwasów dikarboksylogowych) ma dodatni wpływ na przebieg anodowania. Adsorpcja substancji organicznych prowadzi do hamowania wtórnego rozpuszczania powłoki przez elektrolit poprzez blokowanie działania środowiska agresywnego, co powoduje, że warstwa zewnętrzna jest bardziej wytrzymała. Metoda stosowania kwasów trójskładnikowych polega na zastosowaniu mieszaniny kwasu siarkowego i szczawiowego z dodatkiem kwasu dikarboksylogowego, który w swojej budowie posiada łańcuch alifatyczny o różnych długościach i jest uporządkowany w szeregu, który zaprezentowano w tabeli 2 [56].

Tabela 2. Mieszaniny elektrolitów trójskładnikowych

Wzór chemiczny	Elektrolit
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	SMS – kwas szczawiowy, melanowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	SBS - kwas szczawiowy, bursztynowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	SGS - kwas szczawiowy, glutarowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$	SAS - kwas szczawiowy, adypinowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$	SPS - kwas szczawiowy, pimelinowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$	SKS - kwas szczawiowy, korkowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	SAzS - kwas szczawiowy, azelainowy, siarkowy
$(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$	SSS - kwas szczawiowy, sebacynowy, siarkowy
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	SFS - kwas szczawiowy, ftalowy, siarkowy

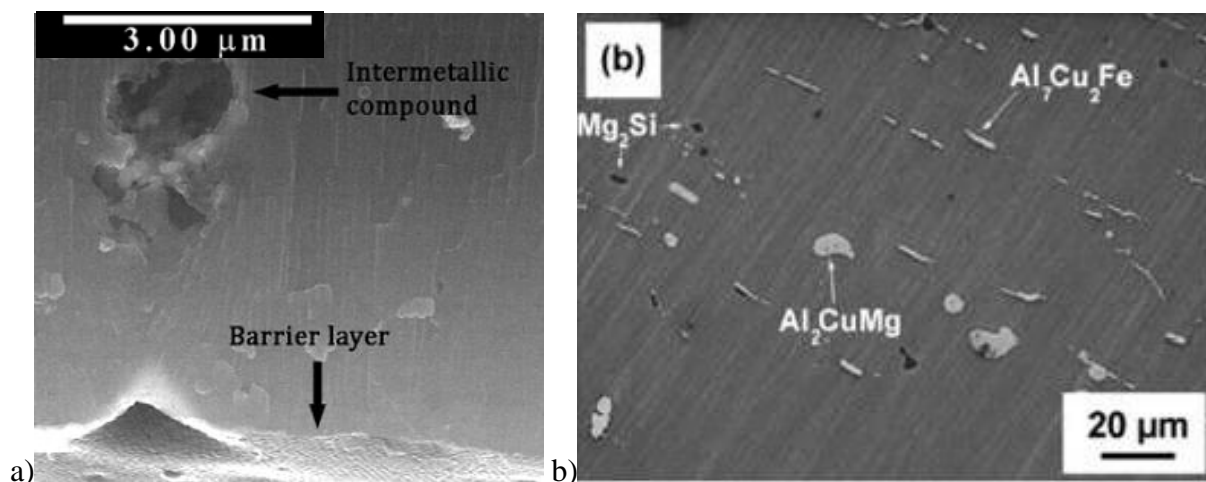
2.5 Skład chemiczny warstwy tlenkowej i podłoża

Celem potwierdzenia i zbadania ilości pierwiastków, z których zbudowana jest warstwa tlenkowa wykonana została analiza składu chemicznego podłoża i warstwy Al_2O_3 na zglądzie poprzecznym powłoki tlenkowej wytworzonej na stopie aluminium w elektrolicie trójskładnikowym. Wykazała ona, iż otrzymana warstwa tlenkowa zawiera: 56,8% Al i 43,2% tlenu w miejscach bez zakłóceń. Wyniki analizy EDS składu chemicznego warstwy Al_2O_3 przedstawia Rys. 7 [80]. Z obliczeń stechiometrycznych wynika, iż skład chemiczny warstwy powinien zawierać: 52,92% Al oraz 47,08% tlenu.



Rys. 7. Wyniki analizy EDS składu chemicznego warstwy Al_2O_3 [80]

W miejscach zakłóceń widocznych na zdjęciach SEM (Rys. 8a) jako duże czarne wtrącenia (defekty) skład chemiczny jest inny gdyż w warstwie mogą występować przeniesione z powierzchni stopu aluminium (Rys. 8b) pierwiastki. Stosowane do anodowania stopy aluminium zawierają pierwiastki, które tworzą związki międzymetaliczne, posiadające inne zachowanie elektrochemiczne od matrycy [81]. Mimo prób eliminowania pierwiastków przez oczyszczanie metalu za pomocą kąpieli w kwasie są one charakterystyczne dla procesu anodowania twardego i mają wpływ na wygląd struktury i morfologii powierzchni [82].



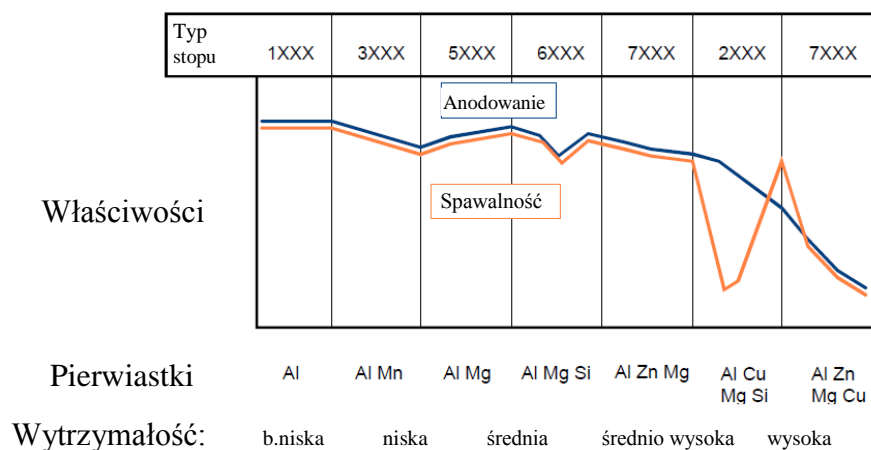
Rys. 8. Zdjęcia SEM: a) warstwa tlenkowa z widocznymi defektami struktury spowodowanymi tworzącymi się związkami międzymetalicznymi [82], b) stop aluminium z widocznymi pierwiastkami [83]

Stopy glinu obrabiane są mechanicznie w procesach walcowania, ciągnięcia, tłoczenia lub kucia. Mogą być również obrabiane cieplnie. Podział tych stopów można przedstawić jako kilka grup głównych dla których stosowane są odpowiednie oznaczenia. W każdej nich można zaobserwować jeden wyróżniający się składnik stopowy (Tabela 3) [84].

Tabela 3. System oznaczeń stosowany dla stopów aluminium [85]

Seria	Główny element stopowy	Charakterystyka
1XXX	Brak (min. 99% Al)	b. dobra odporność na korozję, wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne, d. plastyczność, mała wytrzymałość, nie obrabiane cieplnie
2XXX	Cu	wysoka wytrzymałość względna, mała odporność na korozję, obrabiane cieplnie
3XXX	Mn	d. plastyczność, średnia wytrzymałość, obrabialne cieplnie
4XXX	Si	niska temp. topnienia
5XXX	Mg	d. odporność na korozję, spawalność, średnia wytrzymałość
6XXX	Mg + Si	średnia wytrzymałość, d. plastyczność, d. skrawalność, wytrzymałość, d. spawalność, d. odporność na korozję, obrabialne cieplnie
7XXX	Zn	średnia wytrzymałość, m. wytrzymałość zmęczeniowa, obrabialne cieplnie
8XXX	Inne pierwiastki	o 10% lżejsze i o 10% większej sztywności niż pozostałe stopy Al, b. dobra wytrzymałość zmęczeniowa
9XXX	Sesja nieużywana (rezerwa)	rezerwa

Badania niektórych właściwości dla danych serii stopów wykazały ich specyficzne własności, takie jak podatność na anodowanie, spawalność czy wytrzymałość (Rys. 9).



Rys. 9. Wpływ pierwiastków stopowych na anodowanie i spawalność [84]

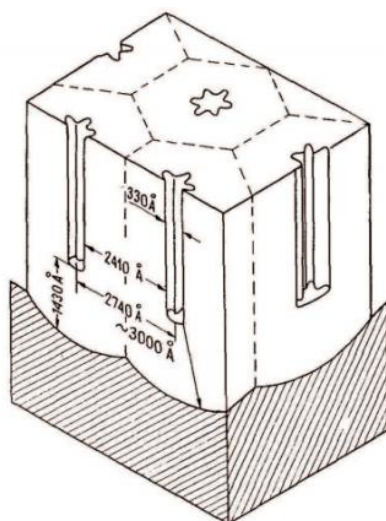
Seria EN AW-5XXX zawiera magnez, jako główny składnik stopowy. Nie nadaje się do obróbki cieplnej, natomiast można ją poddawać przeróbce plastycznej. Jest najlepszym połączeniem wysokiej wytrzymałości z odpornością na korozję, cechując się przy tym wysokimi własnościami mechanicznymi i posiadając dobrą formowalność. Symbole w oznaczeniu: EN AW-5XXX, odpowiadają: EN – symbol standardu europejskiego, A – aluminium, W – symbol oznaczający, że materiał był kuty [84].

2.6 Modele warstwy tlenkowej wytwarzanej metodą anodowania

W literaturze zaprezentowano wiele teorii traktujących o budowie, mechanizmach tworzenia i formowania się powłok Al_2O_3 powstałych na podstawie analizy obrazów mikroskopowych i właściwości fizyko-chemicznych.

Jedną z pierwszych teorii dotyczących budowy warstwy tlenkowej wytworzonej metodą anodowania była koncepcja Csoskana [86], która mówi, że na początku procesu anodowania, aniony tlenu lub elektrolitu są pochłaniane lub podlegają adsorpcji chemicznej w miejscach wad, usterek i granic ziaren na powierzchni aluminium. Kolejno tworzy się warstwa zarodków. Występujące lokalnie różnice w rozpuszczalności chemicznej warstwy tlenku i zniekształceń strukturalnych spowodowanych przez odmienne stany energii, są bezpośrednią przyczyną powstawania porów. Autorzy F. Keller, M. S. Hunter i D.L. Robinson (KHR) rozszerzyli teorię Csoskana. Według nich w początkowej fazie anodowania na powierzchni materiału rodzimego na granicy ziarn, w miejscach najmniejszej oporności elektrycznej tworzą się wysoce uporządkowane struktury tworzące warstwę barierową. Na początku

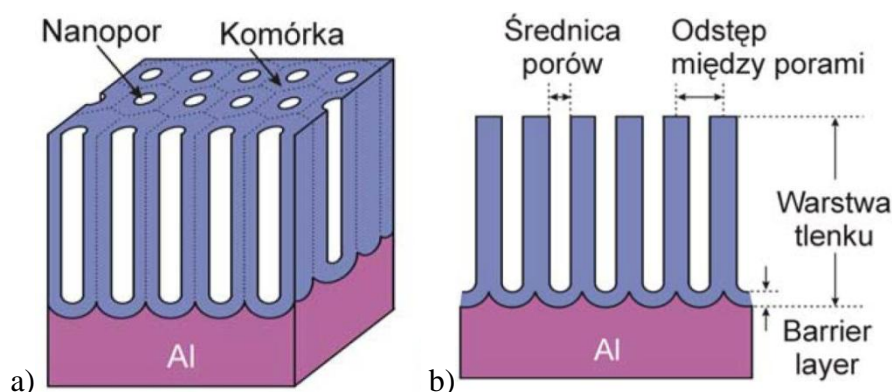
konstituowania się warstwy tlenkowej budowane są pojedyncze rzędy komórek powstające w miejscach granicy ziarn, gdzie naturalna warstwa tlenkowa wykazuje najmniejszą oporność elektryczną. Dodatkowe rzędy na granicy ziarn tworzą się do czasu całkowitego uformowania się kształtu komórki. Autorzy twierdzą, że średnica poru jest stała i jednakowa w całej warstwie. Rozpuszczające działanie elektrolitu na pojedynczą komórkę warstwy zaporowej powoduje przepływ prądu elektrycznego przez pojedynczy por co wiąże się ze wzrostem cylindrycznej komórki w kierunku pola elektrycznego. Wzrost warstwy odbywa się przez styk sześciu cylindrów otaczających komórkę, które tworzą heksagonalny słup. Kształt pora przybiera wygląd sześcioramiennej gwiazdy której ramiona skierowane są do naroży sześciokąta (Rys. 10). Grubość wytworzonej warstwy zaporowej podobnie jak wielkość porów i rozmiary micel zależą od przyłożonego napięcia podczas procesu anodowania, typu elektrolitu, a także temperatury w której przeprowadzany jest proces. Warstwa KHR wytworzona została dla napięcia 120 V w 4% kwasie fosforowym (H_3PO_3) i temperaturze 297 K [87].



Rys. 10. Model KHR struktury warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie anodowania twardego [87]

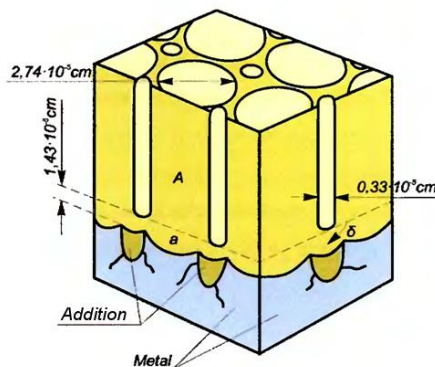
Zbliżony model wyglądu struktury warstwy tlenkowej wytwarzanej metodą anodowania zaproponował G. Sułka (Rys. 11) [38]. Zaprezentowany przez niego schemat warstwy Al_2O_3 składa się z blisko ułożonych heksagonalnych włókien, które zawierają pory w każdym ze środków. Zdaniem autora wzrost warstwy tlenkowej odbywa się w metalu na dnach porów i obejmuje konwersję warstwy naturalnej w warstwę barierową, a następnie porowatą. Wzrost

porowatego tlenku powoduje rozpuszczanie cienkiej, zwartej warstwy barierowej przez lokalny wzrost pola elektrycznego, a nowa warstwa barierowa jest odnawiana na granicy ziarn. Zrównoważony wzrost powoduje powstawanie porów o kształcie cylindrycznym. Nanostruktury zostały wytworzone w trzy stopniowym procesie anodowania w kwasie siarkowym dla potencjału 15-25 V w temperaturze 274,15-284,15 K [30].



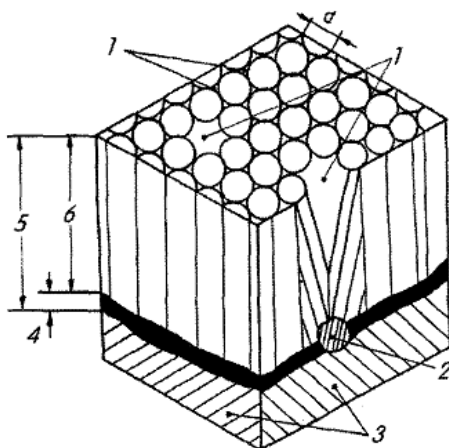
Rys. 11. Model warstwy Al_2O_3 G. Sułki [38]: a) struktura porowata, (b) widok przekroju

Kolejną teorię na temat budowy warstwy tlenkowej zaproponował A. Bogojawleński, który przedstawił mechanizm formowania powłok tlenkowych w oparciu o właściwości koloidalnych micel tlenkowych. Założeniem jego teorii jest budowa warstwy zaporowej z fononów (prostych micel o kształcie kulistym), które tworzą złożone poliony zdolne do częściowej krystalizacji, przez co utworzona warstwa pod wpływem prądu przekształca się w cylindryczne micidele podlegające procesowi wzrostu (Rys. 12). Autor założył, że pory powłoki nie znajdują się wewnątrz komórek, lecz w miejscach styku micel.



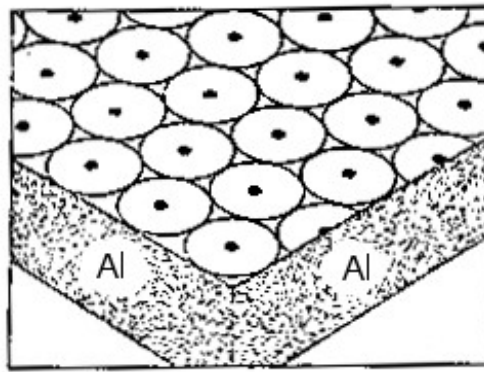
Rys. 12. Model warstwy tlenkowej zaproponowany przez A. Bogojawleńskiego [53]

Literaturowy model warstwy Al_2O_3 , na którego założeniach opiera się niniejsza praca został zaproponowany przez W. Skonecznego (Rys. 13). Zgodnie z teorią wzorec rzeczywistej budowy warstwy powłoki tlenkowej otrzymanej w trójskładnikowym elektrolicie SAS: H_2SO_4 , $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, w temperaturach 293-313 K i gęstościach prądu 2-4 A/dm^2 składa się z cienkiej warstwy zaporowej, przylegającej bezpośrednio do metalu, a także porowatej warstwy wierzchniej. Efektem powstawania struktury kolumnowej są mikropory powstałe w skutek styku włókien tlenku aluminium. Przekrój pora ma kształt trójkąta równobocznego, którego boki zostały przykryte łukiem powstającym z wycinka koła. Zakłócenia energetyczne w warstwie tlenkowej, miejscowego wytrawiania granic ziarn metalu podłoża oraz domieszek spowodowały powstawanie makroporów, a także powstających ułożeń włókien w kształcie czworo, pięcio i sześciokąta [80].



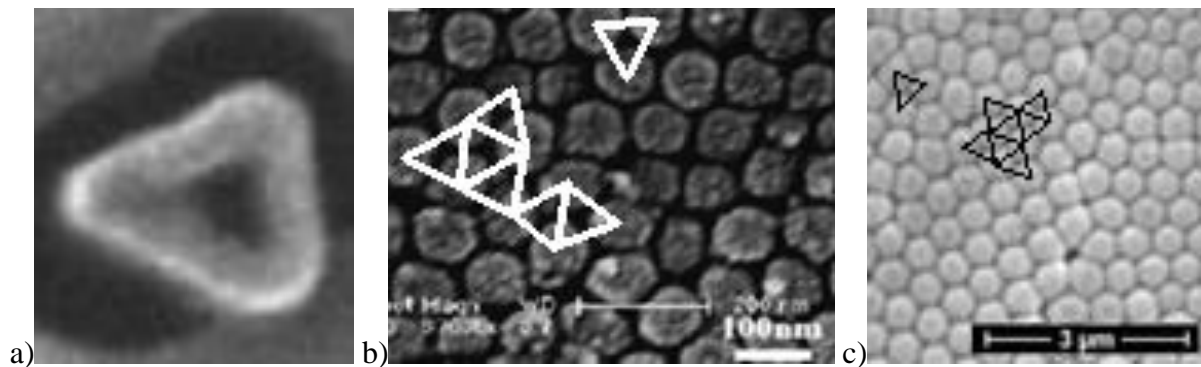
Rys. 13. Model warstwy tlenkowej Al_2O_3 wytworzony w elektrolicie trójskładnikowym SAS zaproponowany przez W. Skonecznego: (1) mikropory, (2) domieszka, (3) metal, (4) warstwa zaporowa, (5) powłoka tlenkowa, (6) warstwa porowata, (7) makropory [48]

Potwierdzeniem teorii W. Skonecznego jest model powstawania porów w warstwie tlenkowej wg. A. Brace [88]. Zgodnie z tym założeniem pole elektryczne obcujące z każdym porem jest jednakowe, a pory stają się jednolicie rozmieszczone (Rys. 14).



Rys. 14. Jednolite rozmieszczenie porów w warstwie tlenkowej [88]

Prezentowane w literaturze zdjęcia SEM potwierdzają, że włókna bez zakłóceń energetycznych układają się w kształt trójkąta równobocznego (Rys. 15).

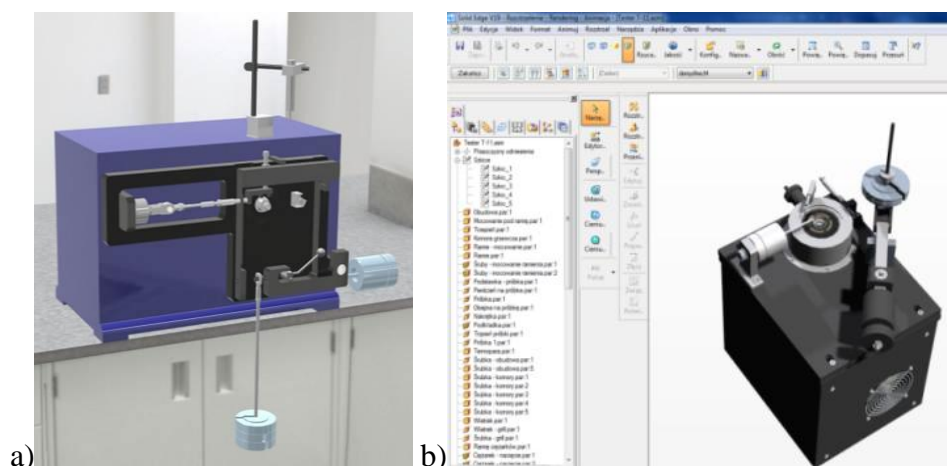


Rys. 15. Zdjęcia SEM morfologii powierzchni warstwy tlenkowej z widocznym ułożeniem włókien w kształcie trójkąta: a) wytworzone w matrycy Al_2O_3 nanorurki węglowe [89], b) ułożenie włókien w kształcie trójkąta [30], c) ułożenie włókien w kształcie trójkąta [90]

2.7 Badania tribologiczne

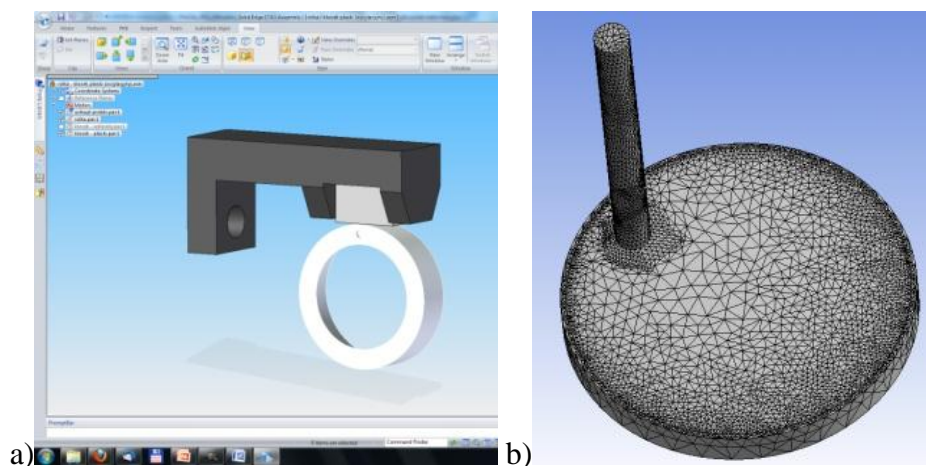
Tarcie jest zbiorem zjawisk występujących w obszarach stykania się z sobą dwóch przemieszczających się ciał, w wyniku czego powstają opory ruchu. Niszczące siły tarcia nieodłącznie towarzyszą pracy maszyn i urządzeń dla przylegających do siebie powierzchni, a efekty działania są nieodwracalne. Tribologia to nauka zajmująca się tarciami i procesami, które im towarzyszą w ruchomym styku ciał stałych. Poszukuje ona ograniczenia siły tarcia niekorzystnie działającej na zużycie powierzchni materiałów. Pomocne w tych dążeniach okazują się wytwarzane na elementach ruchomych warstwy wierzchnie zmniejszające współczynnik tarcia współpracujących elementów, a co za tym idzie również zużycie

materiałów. Badania tribologiczne obejmują tematy tarcia technicznie suchego i zużycia oraz smarowania zespołów ruchomych. Wspomagane są próbami wykonywanymi na specjalnie dedykowanych tym celom testerach tribologicznych symulujących różnego rodzaju tarcia (np. ślizgowe lub toczne). Przykładowymi testerami tribologicznymi wchodzącymi w skład Wirtualnego Laboratorium Tribologicznego, są: T-05, T-11, T-17 (Rys. 16) [91-94].



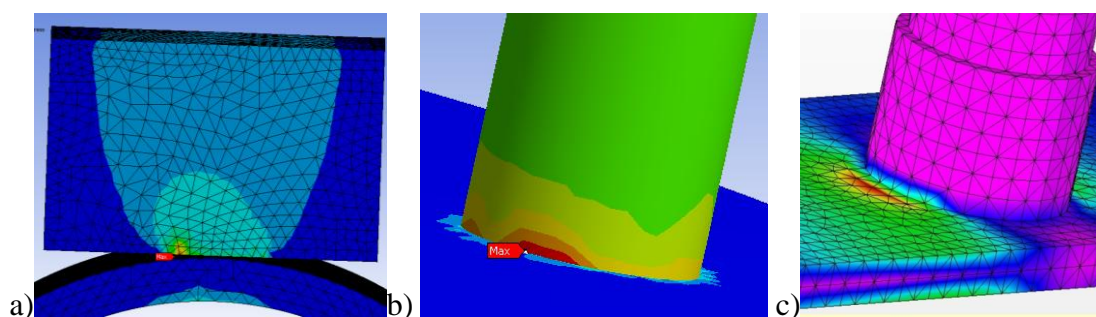
Rys. 16. Model testera tribologicznego: a) T-05 [94], b) T-11 [95], c) T-17 [94]

Szerokie możliwości oprogramowania CAD dały możliwość odwzorowania węzłów tarcia stosowanych w modelowanych testerach tribologicznych używanych w badaniach stanowiskowych (Rys. 17). Utworzono także animacje ruchu obrazujące działanie testera, które dostępne są w serwisie edukacyjnym youtube pod adresem internetowym: www.youtube.com/user/mkubicaUSeduPL.



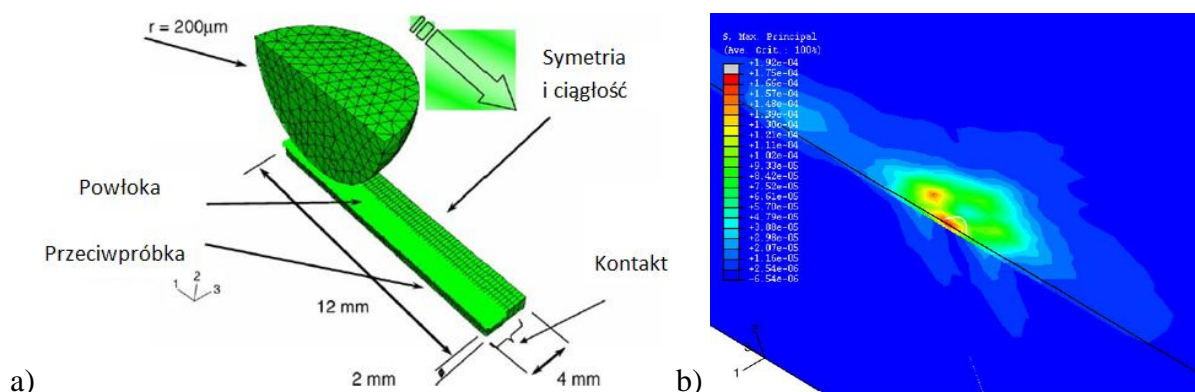
Rys. 17. Kompletnie odwzorowanie węzłów tarcia stosowanych w testerach tribologicznych [94]: a) T-05 – rolka-klocek, b) T-11 – trzcień-płytkę

Utworzone węzły tarcia poddano symulacjom z odwzorowaniem rzeczywistych warunków pracy zadając im odpowiednie warunki brzegowe dla adekwatnych utwierdzeń i sił. Dzięki analizom numerycznym z wykorzystaniem MES otrzymano mapy rozkładu maksymalnych: naprężeń (Rys. 18), odkształceń i przemieszczeń występujących w próbce i przeciwpróbce. Wyniki prezentowane są za pomocą map topograficznych pól w których kolor czerwony oznacza wartości maksymalne dla analizowanego modelu, zaś barwą niebieską zaznacza się wartości zerowe lub bliskie zeru. Pozostałe kolory wskazują wartości zgodnie z wynikami obliczeń wykonanych w programie.



Rys. 18. Wyniki badań tribologicznych z zastosowaniem MES dla określenia maksymalnych naprężeń dla węzłów tarcia [95, 96]: a) rolka-klocek, c) trzpień-tarcza, d) trzpień-płytką

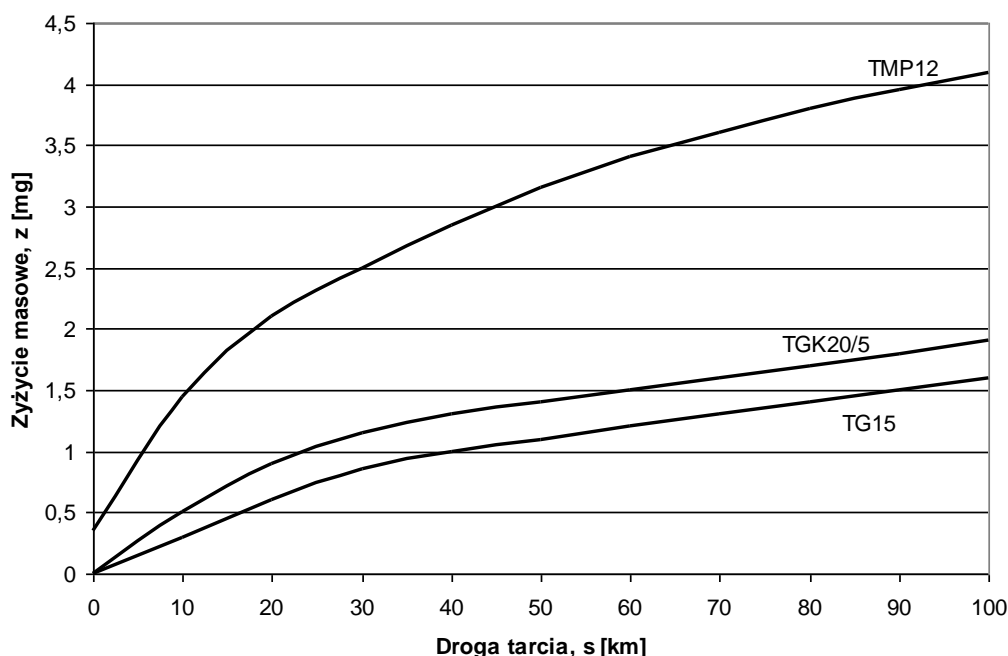
Zastosowanie MES można odnaleźć w opracowaniach wielu autorów wykorzystujących wspomaganie komputerowo analizy do badań i symulacji zjawisk tribologicznych. Przykładem może być badanie węzła tarcia kulka-płytką (Rys. 19a), gdzie na powierzchni przeciwpróbki (płytki) wytworzona została cienka warstwa TiN (Rys. 19b) [97, 98].



Rys. 19. Badania MES [98]: a) układ kulka-płytką z warunkami brzegowymi i nałożoną siatką elementów skończonych, b) mapa topograficzna pól naprężeń występujących na powierzchni cienie warstwy TiN

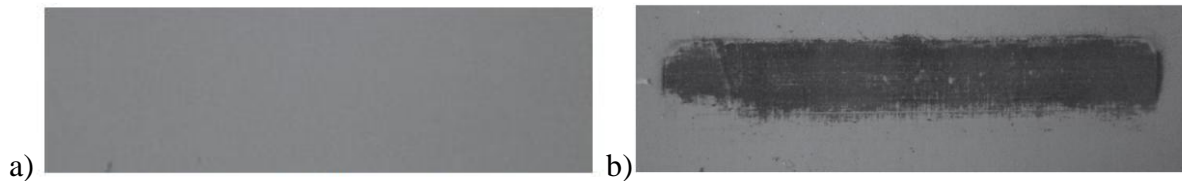
Nowoczesna technologia wykorzystująca metody numeryczne wspomaga, a w niektórych przypadkach może także wyeliminować potrzebę wykonywania niejednokrotnie drogich i czasochłonnych badań stanowiskowych. Kontrola poprawności przeprowadzonej analizy komputerowej poprzez jej zestawienie lub porównanie z wynikami badań stanowiskowych jest ważnym elementem wykonywanych symulacji.

W literaturze [56] zaprezentowano badania stanowiskowe na znajdującym się w Katedrze Materiałoznawstwa UŚ, testerze tribologicznym RS 2007. Analizy zostały przeprowadzone z użyciem materiałów polimerowych współpracujących ze stopem aluminium, na którym wytworzono warstwę Al_2O_3 (Rys. 20). Badanie wykonano dla ruchu posuwisto-zwrotnego. Użyтыми materiałami polimerowymi były: TG15, TGK20/5 i TMP12.



Rys. 20. Wyniki badań stanowiskowych zużycia kompozytów polimerowych współpracujących z warstwą tlenkową [56]

Wykonano zdjęcia obrazujące wygląd powierzchni warstwy tlenkowej przed (Rys. 21a) i po (Rys. 21b) stanowiskowych testach tribologicznych dla posuwisto-zwrotnego ruchu kostki po płycie z wytworzoną powłoką ochronną.



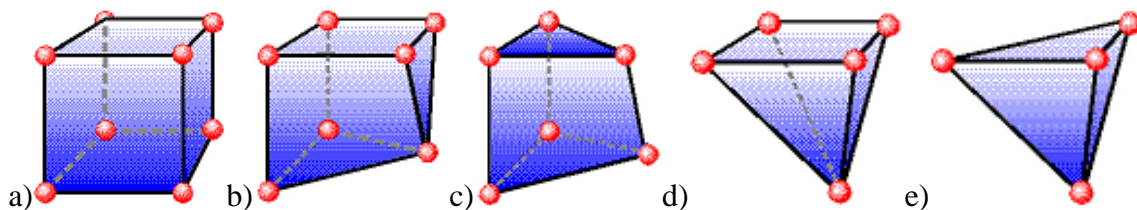
Rys. 21. Powierzchnia powłoki tlenkowej: a) przed testem tribologicznym, b) po teście tribologicznym z naniesionym filmem ślizgowym [93]

2.8 Metoda elementów skończonych

Metody numeryczne stosowane są do wykonywania obliczeń, a także budowy algorytmów służących do rozwiązywania skomplikowanych zadań matematycznych. Obliczenia realizowane są w dziedzinie rzeczywistej lub zespolonej, przez co mówi się o zadaniach matematyki ciągłej. Zaawansowane obliczenia z wykorzystaniem metod numerycznych stosują się często dla problemów których rozwiązania nie da się otrzymać metodami analitycznymi lub uzyskanie wyniku tym sposobem byłoby bardzo skomplikowane i czasochłonne. Zastosowaniem obliczeń numerycznych jest rozwiązywanie zagadnień inżynierskich, badawczych i naukowych w technice. Do realizacji tych zadań zwykle stosowane są: metoda elementów skończonych (MES), metoda elementów brzegowych (MEB) lub metoda różnic skończonych (MRS). Nowoczesne programy komputerowe bazują w większości przypadków na metodzie elementów skończonych ze względu na jej uniwersalność i efektywność[99-101].

2.9 Idea MES

Nazwa metody wzięła się stąd, że małe obszary ciała stałego są zastępowane elementami o skończonych wymiarach. Idea jej stosowania zakłada modelowanie nawet bardzo złożonych i skomplikowanych konstrukcji, które są w założeniu reprezentowane poprzez jak najprostsze składowe elementy geometryczne (trójkąty i czworokąty dla elementów dwuwymiarowych i czworościany, pięćściany i sześciąty dla elementów trójwymiarowych). Geometrie dostępne dla analiz strukturalnych to elementy mające 4, 5, 6, 7 i 8 węzłów (Rys. 22).



Rys. 22. Geometria elementu skończonego w siatce MES, element 3D: a) 8 węzłowy, b) 7 węzłowy, c) 6 węzłowy, d) 5 węzłowy, e) 4 węzłowy [102]

Fundamentalnym założeniem tej metody numerycznej jest podział analizowanego układu ciągłego na równoważny układ mniejszych ciał (elementów skończonych), które łączą się ze sobą we wspólnych punktach zwanych węzłami. Wykonywane funkcje interpolacyjne służą do opisu rozkładu analizowanej wielkości w jego wnętrzu i na jego bokach. Nazywają się one funkcjami węzłowymi, bądź funkcjami kształtu których liczba w pojedynczym elemencie skończonym jest równa liczbie jego węzłów. Nałożone na element węzły należą do co najmniej dwóch sąsiadujących ze sobą elementów tworzących siatkę elementów skończonych.

Elementem skończonym nazywa się figurę geometryczną (płaską lub przestrzenną), w której wyróżnia się węzły znajdujące się na jego wierzchołkach. Dla zagęszczonej siatki możliwe jest tworzenie węzłów również na bokach i we wnętrzu elementu skończonego. W konstrukcjach belek i prętów, rur, ram, membran, błon, tarcz, płyt i powłok stosowane są elementy jednoliniowe i płaskie dwuwymiarowe. Charakter bryłowy (trójwymiarowy) stosuje się przy polach przemieszczeń, temperatur, naprężeń, konstrukcji zwartych i korpusach maszyn. Efektem podziału elementu ciągłego na mniejsze elementy skończone jest osiągnięcie dyskretnego modelu geometrycznego. Dyskretyzacja to taka transformacja by z układu o nieskończonej liczbie stopni swobody uzyskać układ o skończonej ich liczbie, wzór [103]:

$$S = \sum_1^n S_i, \text{ gdzie } n \rightarrow +\infty \quad (12)$$

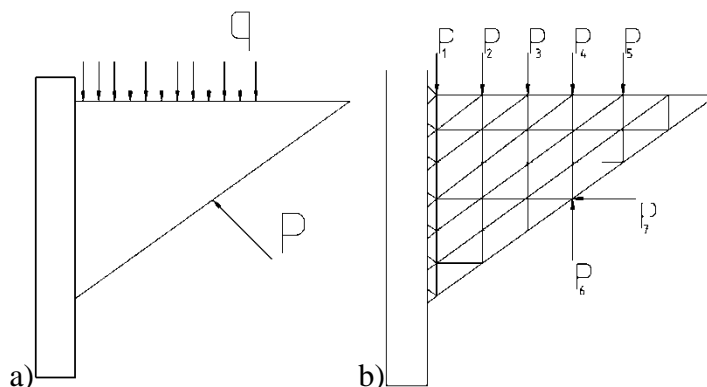
Jednakże ze względów praktycznych osiągnięcie warunku $n \rightarrow +\infty$ jest trudne do zrealizowania.

Dyskretyzacji (Rys. 23) podlega:

- cały obszar konstrukcji: tworzona jest skończona liczba elementów zamiast układu ciągłego;

- obciążenia ciągłe lub powierzchniowe i skupione: siły przyłożone są tylko w węzłach, a nie rozłożone w sposób rzeczywisty;

Wszystkie warunki spełnione są dla skończonej liczby punktów-węzłów.

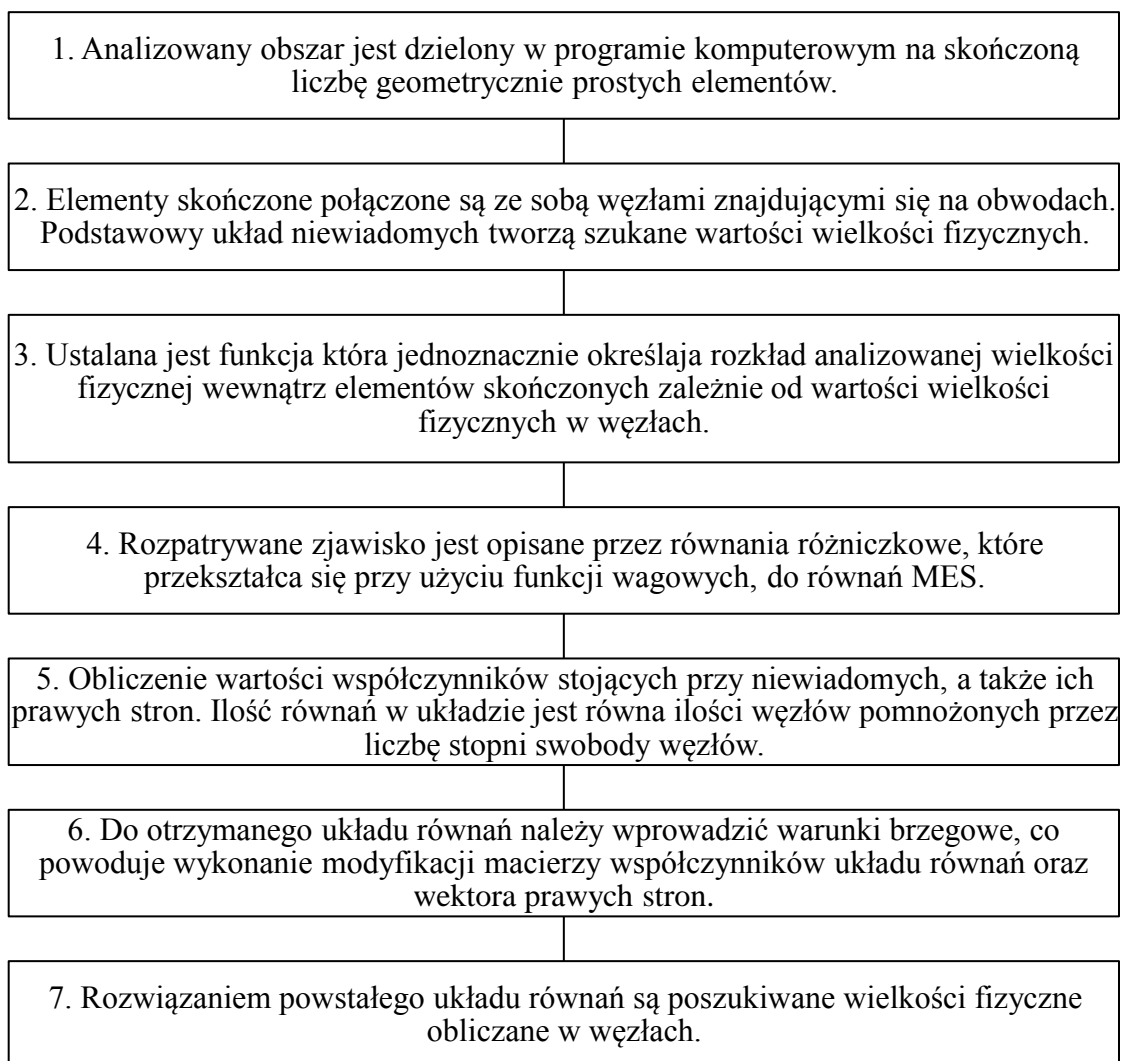


Rys. 23. Na rysunku: a) obciążenie rzeczywistej konstrukcji, b) model MES obciążonego układu z nałożoną siatką elementów skończonych w kształcie trójkątów

Dla modelu MES dyskretyzacji ulegają wszystkie wielkości fizyczne, reprezentowane w układzie za pomocą funkcji ciągłych (utwierdzenia, naprężenia, przemieszczenia i obciążenia). Stosowane w rozwiązywanych układach metody aproksymujące mają na celu maksymalne zbliżenia postaci dyskretnej i ciągłej. Obciążenia ciągłe pojawiające się w analizowanym modelu zastępowane są statycznie równoważnymi siłami skupionymi przykładanymi w węzłach łączących ze sobą elementy skończone. Uogólniając można przyjąć, że MES opiera się na zasadzie budowy skomplikowanych obiektów za pomocą prostych elementów lub podziale rozbudowanych konstrukcji na mniejsze elementy [104].

Nakładana na model siatka elementów skończonych jest jednym z najistotniejszych składników podczas konfiguracji analizy MES. Zbudowana jest z węzłów opisujących geometrię obiektu i przechowujących wartości badanych własności (odkształcenie, przemieszczenie). Zagęszczenie siatki jest proporcjonalne z dokładnością otrzymywanych wyników. Jednakże znacząca ilość punktów powoduje wydłużenie czasu wykonywanych przez komputer obliczeń, dlatego aplikacje pozwalają na lokalne zagęszczanie siatki w miejscach w których wymagamy dokładności wyników. Należy również zwrócić uwagę by zagęszczenie siatki nie było zbyt duże, gdyż wtedy może wystąpić problem „zagęszczania siatki w nieskończoność”, która może implikować w niektórych rejonach zniekształcenie

wartości poszukiwanych niewiadomych. Kolejne etapy rozwiązywania problemu z wykorzystaniem metody elementów skończonych przedstawia schemat na Rys. 24.



Rys. 24. Etapy rozwiązywania problemu z wykorzystaniem MES

Do numerycznych narzędzi obliczeniowych należą:

1. Preprocesor - za jego pomocą wprowadzane są warunki brzegowe potrzebne do wykonania obliczeń numerycznych. W preprocesorze aplikacja lub użytkownik wybiera rodzaj elementu skończonego i dyskretyzuje model.
2. Solver (procesor) – odpowiada za rozwiązywanie układów równań dając wynik dla obliczeń i wielkości fizycznych.
3. Postprocesor – interpretuje uzyskane z solvera wyniki obliczeń i prezentuje dane.

2.10 Programowanie komputerowe

Praktyką stosowaną w programowaniu jest, że poszczególne założenia projektu informatycznego obejmują:

- definicję problemu (zebranie danych i wyników),
- identyfikację planu działania,
- opracowanie metod rozwiązania zagadnienia,
- implementację algorytmu, programowanie i test działania aplikacji [104].

Na potrzeby realizacji projektu wykorzystuje się programowanie komputerowe, które jest procesem, projektowania, pisania, testowania, poprawiania i tworzenia kodu źródłowego aplikacji komputerowej. Źródło tworzonego kodu programu musi być napisane zgodnie z wybranym językiem programowania, tak by aplikacja rozumiała i wykonywała odpowiednie instrukcje zrozumiałe dla komputera [105].

Językiem programowania, który został wybrany do napisania programu symulującego ułożenie włókien był C++. Został on użyty ze względu na wysoki potencjał w rozwiązywaniu problemów abstrakcyjnych [106, 107]. Jest on także jednym z najbardziej popularnych języków programowania. Język ten obsługuje różne style programowania (paradygmaty) takie jak: programowanie proceduralne, obiektowe, generyczne i abstrakcję danych. Programowanie obiektowe oferuje klasy, które są realizowane poprzez: funkcje składowe, enkapsulację, dziedziczenie i polimorfizm [108, 109].

2.11 Analiza bibliografii

Analiza literaturowa przeprowadzona pod kontem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zbiorem obszernego materiału opisującego zastosowanie, a także procesy wytwarzania ze szczególnym uwzględnieniem anodowania twardego. W części literaturowej pokazano dotychczasowe modele budowy porowatej warstwy Al_2O_3 wytwarzanej w różnych warunkach procesu elektrolitycznego. Przedstawiona bibliografia ukazuje wyniki badań tribologicznych stanowiskowych i symulacji komputerowych. Badania wspomagane komputerowo wykorzystują metody numeryczne, dla układów porowatych z wytworzoną warstwą tlenkową na stopach aluminium metodami anodowania twardego. Opisano numeryczną metodę MES, stosowaną w rozwiązaniu tego typu problemów badawczych. Przytoczono procedury programowania komputerowego w języku C++.

Podsumowując część literaturową stwierdzono, że powłoki tlenkowe wytwarzane metodą anodowania twardego na stopach aluminium służą przede wszystkim ochronie materiału rodzimego przed korozją i zużyciem podczas współpracy tribologicznej. Opracowanie wskazuje na zmienne właściwości warstwy tlenkowej w zależności od warunków prowadzenia procesu anodowania. Zmiennymi parametrami mającymi wpływ na wygląd, a w konsekwencji na właściwości mechaniczno-fizyczne podczas wytwarzania porowatych warstw są: rodzaj zastosowanego materiału rodzimego na którym wytwarzana jest powłoka, elektrolit, gęstość prądu, czas anodowania, temperatura elektrolizy, prędkości mieszania elektrolitu. Część literaturowa wskazuje również próby ograniczenia badań stanowiskowych dzięki zastosowaniu nowoczesnych technologii komputerowych i oprogramowania do analiz numerycznych.

3. Teza, cel i zakres pracy

Na potrzeby sformułowania tezy i postawienia celów niniejszej pracy, przeprowadzono analizę literatury poświęconej metodom wytwarzania powłok tlenkowych uzyskiwanych na aluminium i jego stopach oraz ich właściwościom. Zapoznano się z opracowaniami na temat nowoczesnych metod komputerowych i ich wykorzystaniu w modelowaniu i symulacji warstwy tlenkowej, a także analiz numerycznych wspomagających komputerowe badania tribologiczne.

3.1 Teza rozprawy doktorskiej

Zastosowanie metod komputerowych do modelowania i symulacji nanostruktury warstw Al_2O_3 pozwala na dobranie odpowiednich właściwości, dostosowanie warunków wytwarzania, a także materiałów dla współpracy ślizgowej.

3.2 Cele pracy doktorskiej

1. Poznanie i wyjaśnienie mechanizmów formowania i wzrostu warstwy Al_2O_3 przy użyciu mikroskopu skaningowego na podstawie zdjęć powłok.
2. Symulacja i modelowanie nanostruktury warstwy tlenkowej Al_2O_3 wytwarzanej na stopie aluminium w elektrolicie trójskładnikowym.
3. Analiza numeryczna naprężeń, odkształceń i przemieszczeń węzła tarcia tribologicznego w skojarzeniach ślizgowych.

3.3 Zakres i plan pracy

Zakres pracy doktorskiej obejmował wytworzenie warstw tlenkowych Al_2O_3 na stopie aluminium w elektrolitach trójskładnikowych dla zmiennych warunków anodowania twardego. Ukształtowane warstwy tlenkowe poddane zostały komputerowej analizie obrazu na podstawie wykonanych zdjęć SEM. Uzyskane z pomiarów wartości użyto do zbudowania modelu warstwy i zaprogramowania aplikacji symulującej ułożenie włókien. Przeprowadzono komputerowe badania tribologiczne dla węzła tarcia kostka-płytką z zastosowaniem różnych materiałów próbek dla warunków odpowiadających pracy siłowników pneumatycznych.

Plan pracy doktorskiej wynikał bezpośrednio z założonych przez autora celów do jej realizacji oraz przyjętego zakresu i obejmował:

1. Wytworzenie warstw tlenkowych Al_2O_3 dla różnych czasów anodowania twardego w elektrolitach trójskładnikowych SAS i SFS. Wytworzenie warstwy tlenkowej na stopie aluminium EN AW-5251 dla czasu: napięcia przebicia, początku utleniania właściwego, 5, 10 i 60 minut.
2. Przeprowadzenie badań struktury i morfologii powierzchni, tworzenia się i wzrostu warstwy tlenkowej, wykorzystując KAO zdjęć SEM:
 - a. Korekcja i utworzenie obrazów binarnych dla zdjęć warstw tlenkowych uzyskanych z mikroskopu skaningowego.
 - b. Analiza zdjęć warstw wytworzonych w zmiennych warunkach anodowania twardego w aplikacji ImageJ i Met-Ilo.
 - c. Badanie morfologii powierzchni warstwy wytwarzanej w różnych czasach anodowania pod kątem porowatości i wielkości powstających nanoporów.
 - d. Określenie grubości włókien na podstawie zdjęć zglądów struktury tlenku aluminium.
3. Utworzenie trójwymiarowego modelu CAD:
 - a. Zamodelowanie możliwych ułożeń włókien stwierdzonych w warstwach tlenkowych.
 - b. Zaproponowanie modelu 3D wyglądu warstwy tlenkowej powstającej w elektrolicie trójskładnikowym.
4. Symulacja morfologii warstwy Al_2O_3 :
 - a. Wykonanie odpowiednich obliczeń i przekształceń matematycznych na podstawie zaproponowanego rozwiązania geometrycznego.
 - b. Zaimplementowanie rozwiązań matematycznych do wykonywalnej aplikacji.
 - c. Napisanie w języku programowania C++ oprogramowania symulującego wygląd morfologii warstwy Al_2O_3 wytwarzanej dla różnych warunków anodowania twardego.
5. Badanie właściwości tribologicznych w układach bezolejowych z wykorzystaniem MES dla różnych materiałów próbek:
 - a. Utworzenie modelu CAD węzła tarcia kostka-płytką zgodnie z rzeczywistymi wymiarami badanego układu.

- b. Zadanie modeli odpowiednich właściwości materiałowych dla: przeciwpróbki (stop aluminium EN AW-5251), warstwy tlenkowej, próbek (TG15, TGK20/5 i TMP12).
 - c. Zestawienie warunków brzegowych odpowiadającym atrybutom rzeczywistym występującym podczas współpracy tribologicznej.
 - d. Rozwiązanie układu z wykorzystaniem metody elementów skończonych.
6. Analiza uzyskanych wyników badań w odniesieniu do celów i tezy pracy.

4. Aparatura i metodyka badawcza

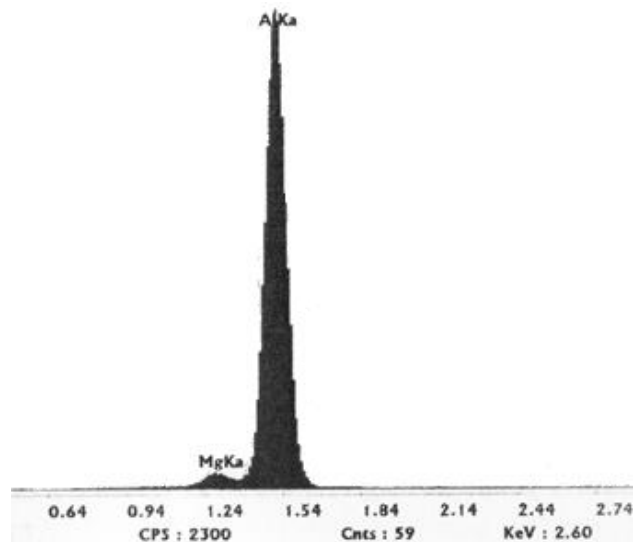
4.1 Materiał badawczy

Rodzaj materiału rodzimego poddawanego obróbce anodowego oksydowania ma istotny wpływ na właściwości fizyko-chemiczne i grubość osadzonej powłoki tlenkowej, a także na wartość napięcia na elektrolizerze [110]. Stopy aluminium charakteryzują się niską gęstością, relatywnie wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi, odpornością na korozję atmosferyczną oraz bardzo dobrymi własnościami plastycznymi, co jest korzystne z technologicznego punktu widzenia. Ich wadą jest niska odporność na zużycie przez tarcie. Stąd też prowadzone badania mają na celu eliminację tej wady m.in. poprzez stosowanie różnych metod inżynierii powierzchni. Powszechną metodą polepszenia własności mechanicznych tych stopów jest proces utleniania anodowego, w wyniku, którego na stopie aluminium tworzy się warstwa wierzchnia aluminium, zwiększająca ich twardość i poprawiająca właściwości tribologiczne [52]. Wybrany materiałem do badań, na którym wytworzona została warstwa Al_2O_3 był stop aluminium EN AW-5251. Stop został wytypowany ze względu na dobre właściwości mechaniczne oraz znikomą zawartość domieszek innych pierwiastków (Tabela 4) co ma dodatni wpływ na powstawanie warstwy tlenkowej [111-113]. Należy do serii EN AW-5XXX, która ma dużą podatność na anodowanie (Rys. 9).

Tabela 4. Skład chemiczny stopu EN AW-5251 [114]

Skład chemiczny EN AW-5251 w [%]	Mg	Mn	Si	Fe	Cu	Zn	Cr	Ti	Al
Atest producenta	1,90	0,26	0,20	0,32	0,05	0,01	0,02	0,02	97,2
Norma PN-79/88026	1,80 2,8	0,6	0,4	0,4	0,10	0,01 0,02	0,05 0,35	0,2	96,6 95,33

Przeprowadzona na użytym stopie analiza wskazuje na zawartość pierwiastków: 96,4% Al i 3,6% Mg (Rys. 25).



Rys. 25. Wyniki analizy składu chemicznego stopu aluminium EN AW-5251, który zastosowano, jako podłoże [48]

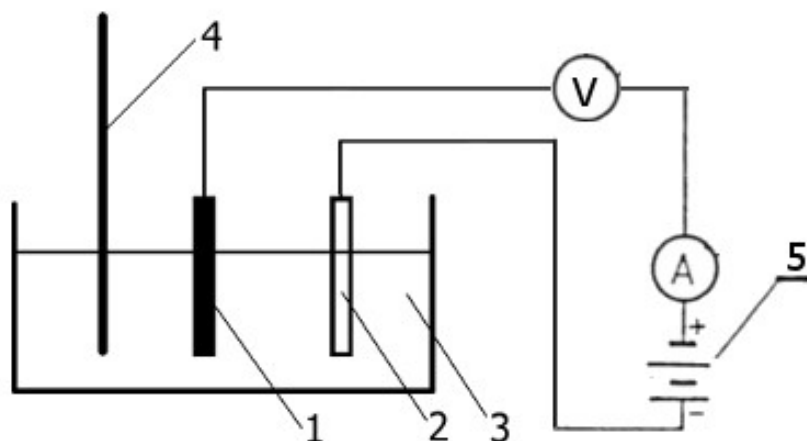
Wybrany stop cechuje się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, bardzo dobrą stabilnością chemiczną, wysoką odpornością na korozję, a dzięki niewielkiej zawartości faz międzymetalicznych dużą podatnością na utlenianie, co było głównym argumentem przy wyborze tego materiału. Wybór stopu podyktowany był oprócz łatwości jego utleniania także dobrymi wynikami analiz tribologicznych dotychczasowych badań z jego użyciem [114]. EN AW-5251 stosowany jest w średnio obciążonych konstrukcjach lotniczych i okrętowych, w urządzeniach przemysłu chemicznego i spożywczego, jako element konstrukcji budowlanych, a także w złączach lin stalowych [115]. Na potrzeby analiz numerycznych przyjęte zostały wymagane przez aplikację właściwości materiału (Tabela 5).

Tabela 5. Właściwości mechaniczne materiału EN AW-5251[48]

Gęstość (ρ)	2,68 g/cm ³
Współczynnik Poissona (ν)	0,36
Moduł Younga (E)	69 GPa
Wytrzymałość na ścinanie (k_t)	125 MPa

4.2 Stanowisko do wytwarzania warstwy tlenkowej

Powłoki zostały wytworzone w układzie anodowania (Rys. 26), znajdującym się w Katedrze Materiałoznawstwa Uniwersytetu Śląskiego.

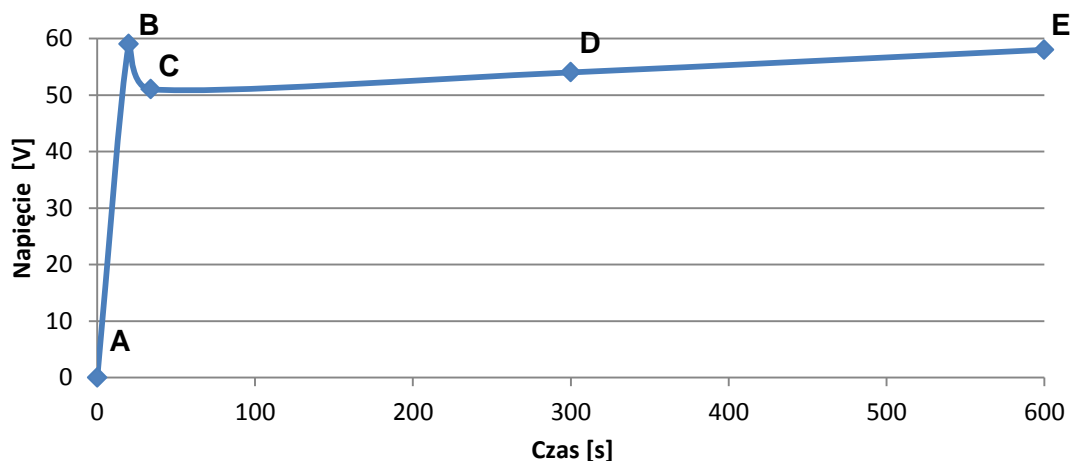


Rys. 26. Stanowisko wytwarzania warstw tlenkowych: 1) anoda - aluminium, 2) katoda (metalowa płytka), 3) elektrolit, 4) mieszadło, 5) zasilacz

Płytki do badań morfologii warstwy tlenkowej ze stopu EN AW-5251 o powierzchni $0,0005 \text{ m}^2$ (0,01 m, 0,05 m) zostały wycięte strumieniem wody z blachy walcowanej grubości 1 mm. Katodę stanowiła elektroda ołowiana o takiej samej powierzchni jak próbki ze stopu aluminium. Proces anodowania przeprowadzono metodą stałoprądową z użyciem stabilizowanego zasilacza GPR-25H30D, przy stałej gęstości prądu 3 A/dm^2 . Elektrolit stanowił wodny roztwór kwasów: 33 ml/l H_2SO_4 , 30g/l $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 76 g/l $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (SFS) o temperaturze 303 K. Proces anodowania przeprowadzono w elektrolizerze cylindrycznym o średnicy ϕ 180 mm. Elektrolit podczas anodowania był mieszany mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową 150 obr./min. [116, 117].

Czasy badań wybrano kierując się danymi literaturowymi opisującymi mechanizmy powstawania anodowych warstw tlenkowych na podstawie przebiegu krzywej anodowej polaryzacji metalu w badanym elektrolicie (Rys. 27). Przedział AB pokazany na wykresie to rozwarzanie metalu (część aktywna). W punkcie B następuje początek pasywacji metalu uwarunkowanej powstawaniem warstw ochronnej. Odcinek BC to zarodkowanie, czyli początkowy etap przemiany fazowej warstwy tlenkowej. Faza wytwarzania zaznaczona w punkcie C to miejsce gdzie cała powierzchnia materiału rodzimego jest pokryta warstwą

wierzchnią. Etap CD to wzrost powłoki tlenkowej (stan pasywny). W etapie tym kształtują się jej właściwości. Przekroczenie punktu D wiąże się z roztwarzaniem wtórnym. Po przekroczeniu tego punktu następuje stabilny wzrost aż do zakończenia czasu wytwarzania, który w tym przypadku wyniósł 60 min.



Rys. 27. Czasy anodowania: A – niemodyfikowany stop aluminium EN AW-5251, B - napięcie przebicia, C - początek utleniania właściwego, D - wzrost warstwy, E - wzrost warstwy [117,118]

W przypadku próbek wytworzonych celem badania formowania i wzrostu warstw, próbki przed anodowaniem zostały dokładnie oczyszczone przez wstępne trawienie w 5% roztworze KOH przez 40 min., a następnie w 10% roztworze HNO₃ przez 10 min. po to by działanie elektrolitu zachodziło równomiernie. Czas anodowania poszczególnych warstw został określony na podstawie zależności zmian napięcia anodowania do czasu formowania warstw i obejmował różne etapy powstawania warstw (Tabela 6). W przypadku próbek (F, I, J, K) wytworzonych celem zbadania wpływu przygotowania podłoża na topografię powierzchni warstw czas anodowania wyniósł 60 min. Warstwy wytwarzane były bez wstępnego trawienia (płukanie w alkoholu etylowym) powierzchni stopu EN AW-5251 oraz ze wstępnym trawieniem przez 40 i 150 min. Wszystkie warstwy tlenkowe po procesie anodowania były płukane przez 1 h w wodzie destylowanej celem wypłukania elektrolitu z porów tlenku aluminium. Badaniom poddano również powierzchnie samego stopu aluminium płukane w spirytusie oraz trawione przez 40 i 150 min. w roztworach KOH i HNO₃.

Tabela 6. Parametry anodowania dla badań wzrostu warstwy tlenkowej wytwarzanej w elektrolicie SFS

Cecha próbki	Trawienie wstępne	Gęstość prądu	Temperatura	Czas procesu
A	KOH 40 min. HNO ₃ 10 min.	3 A/dm ²	303 K	napięcie przebicia
B				początek utleniania właściwego
C				5 min.
D				10 min.
E				60 min.
F	brak	3 A/dm ²	303 K	60 min.
I	brak	brak	brak	brak
J	KOH 40 min., HNO ₃ 10 min.			
K	KOH 150 min., HNO ₃ 10 min.			

Na potrzeby badań tribologicznych i analiz różnych parametrów wytwarzania warstwy tlenkowej metodologia przygotowania warstw i powierzchni była podobna, zmieniono jednak niektóre z parametrów procesu. Powierzchnia na której wytwarzana była warstwa wyniosła 0,00153 m² (0,018 m · 0,085 m). Przed utlenianiem powierzchni próbek zostały wytrawione w 5% roztworze KOH, następnie celem odwrócenia reakcji trawienia pobielane w 10% roztworze HNO₃. Do płukania po zabiegach trawienia i pobielania wykorzystano wodę destylowaną. Utlenianie tak przygotowanych powierzchni próbek przeprowadzono w roztworze SAS kwasów: siarkowego (H₂SO₄), adypinowego (C₆H₁₀O₄) i szczawiowego C₈H₆O₄. Temperatura elektrolitu wynosiła 293-313 K, ładunek elektryczny 180 A · min., gęstość prądowa 2-4 A/dm², czas anodowania 40-80 min. Elektrolit mieszano ze stałą prędkością 150 obr./min. Parametry wytwarzania poszczególnych próbek zestawiono w tabeli 7. Po zakończeniu procesu anodowania próbki z naniesioną warstwą tlenkową poddano płukaniu w wodzie destylowanej.

Tabela 7. Parametry procesu wytwarzania warstw tlenkowych do celów tribologicznych anodowanej w elektrolicie SAS

Cecha próbki	Gęstość prądu [A/dm ²]	Temperatura elektrolitu [K]	Czas anodowania [min]
L	2	293	40
M	2	303	60
N	2	313	60
O	3	293	60
P	3	303	60
R	4	313	80

4.3 Badanie morfologii i struktury

Badania morfologii powierzchni warstw wykonywano elektronowym mikroskopem skaningowym Philips XL30, przy powiększeniach 1000÷100000x. Ponieważ tlenek aluminium nie umożliwia odprowadzenia elektronów wybitych podczas oddziaływania wiązki elektronów z próbką, warstwy zostały napyłone Ag-Pd. Napylenie wykonano urządzeniem PECS model 682 firmy Gatan w warunkach prądowych $V = 10 \text{ KeV}$, $I = 400 \mu\text{A}$, przy prędkości napyłania $3 \text{ \AA}/\text{min}$. Napylenie prowadzono do uzyskania grubości warstwy napyłonej $0,3 \text{ k\AA}$. Badania struktury zostały przeprowadzone dla przekrojów poprzecznych i przełamów warstw. Zgłady wykonano przez szlifowanie i dwustopniowe polerowanie na pastach diamentowych oraz polerowanie i trawienie w urządzeniu PECS. Warunki polerowania: 6 keV , $300 \mu\text{A}$, czas 20 min., i trawienia: $V = 6 \text{ KeV}$, $I = 300 \text{ mA}$, 10 min., były takie same dla wszystkich próbek.

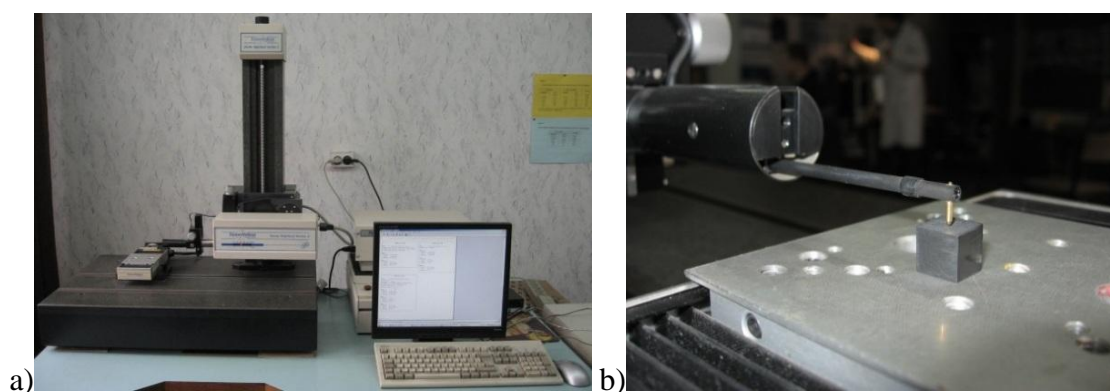
Przeprowadzono obserwacje podłoża na mikroskopie skaningowym Inspect F wyposażonym w działło z emisją polową Schottky'ego. Zakres możliwych do uzyskania powiększeń mikroskopu wynosił od 12 do 2 000 000x. Obserwacje wykonano dla powiększeń: 2 500x, 5 000x, 7 500x, 10 000x, 25 000x, rejestrację mikrostruktury i morfologii wykonano przy powiększeniach: 2 500x, 5 000x, 7 500x, 10 000x, 25 000x, 50 000x, 75 000x, 100 000x.

Użyty w badaniach mikroskop sił atomowych (AFM) MultiMode z NanoScope 3D analizuje powierzchnię próbki za pomocą zaostrej sondy o długości kilku mikrometrów i średnicy

końcówki mniejszej niż 10nm umieszczonej na swobodnym końcu dźwigienki. Siła występująca pomiędzy igłą sondy i powierzchnią próbki powoduje skręcanie lub uginanie dźwigienki, której wychylenie jest mierzone przez czuły detektor. Pomiaru te są mierzone i zapisywane do programu komputera, który tworzy topograficzne mapy badanej powierzchni. MultiMode 8 to uniwersalny mikroskop AFM firmy Bruker, pracujący w układzie skanowania próbki i bazujący na rozwijanej od wielu lat platformie MultiMode. Dzięki zwartej i sztywnej konstrukcji oraz zaawansowanemu kontrolerowi Nanoscope, osiąga najwyższą rozdzielczość przy najniższym poziomie szumów.

4.4 Badania topografii powierzchni

Badania topografii powierzchni warstw wytworzonych na podłożu trawionym i nietrawionym materiału rodzimego EN AW-5251, a także dla materiału próbki PEEK/BG przeprowadzono metodami 2D i 3D profilografometrem stykowym Form Talysurf Series 2 firmy Tylor Hobson (Rys. 28), wykorzystującym oprogramowanie wspierające analizy 3D - Talymap Universal i Ultra Windows NT dla 2D.



Rys. 28. Zdjęcie: a) stanowisko pomiarowe profilografometru Talysurf, b) profilografometr z próbką PEEK/BG [112]

Badanie przeprowadzono za pomocą głowicy z diamentową końcówką o zaokrągleniu ostrza 2 μm , która przesuwiała się wzdłuż badanej powierzchni. Analizowany profil jest odwzorowywaniem ruchów ostrza po powierzchni. Układ kalibrowany jest dynamicznie (samoczynnie). Urządzenie pracuje w trybie automatycznym (CNC), posiada również funkcję automatycznego dojścia do powierzchni mierzonego elementu. Wynikiem pomiarów są

uzyskane mapy konturowe lub izometryczny obrazu powierzchni. Dokładność wskazań urządzenia to 2 % lub 4 nm [113].

4.5 Komputerowa obróbka i analiza obrazu

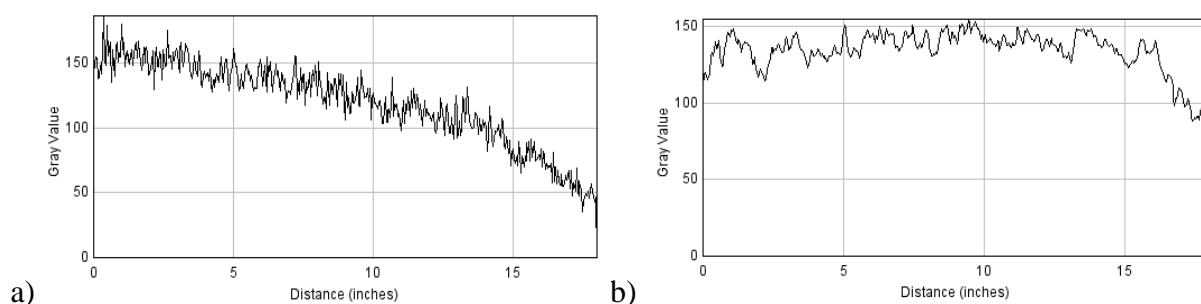
Do badań struktur na podstawie zdjęć warstwy Al_2O_3 otrzymanych z mikroskopu skaningowego posłużono się Komputerową Analizą Obrazu (KAO), zrealizowaną w aplikacjach ImageJ i Met-Ilo. Program pozwolił na wykonanie odpowiedniej obróbki oryginalnych obrazów rzeczywistych i ich fragmentów dzięki oferowanym opcjom dostosowania kontrastu i jasności z pomocą histogramów.

Do rozjaśniania ciemnych partii obrazu użyto matematycznego procesu korekcji gamma. Zgodnie ze wzorem:

$$n = 255\left(\frac{s}{255}\right)^{\gamma} \quad (13)$$

Gdzie n i s to nowa i stara wartość piksela w odcieniu szarości.

Obrabiany obraz cechował się nierównomiernym oświetleniem tła co było dużą wadą wymagającą wyeliminowania. W tym celu posłużono się procesem odejmowania tła opartym na algorytmie Stanleya Sternberga, dzięki któremu poziomy kolorów między obiektami zostały wyrównane. Rys. 29 przedstawia zmianę rozkładu szarości powierzchni.

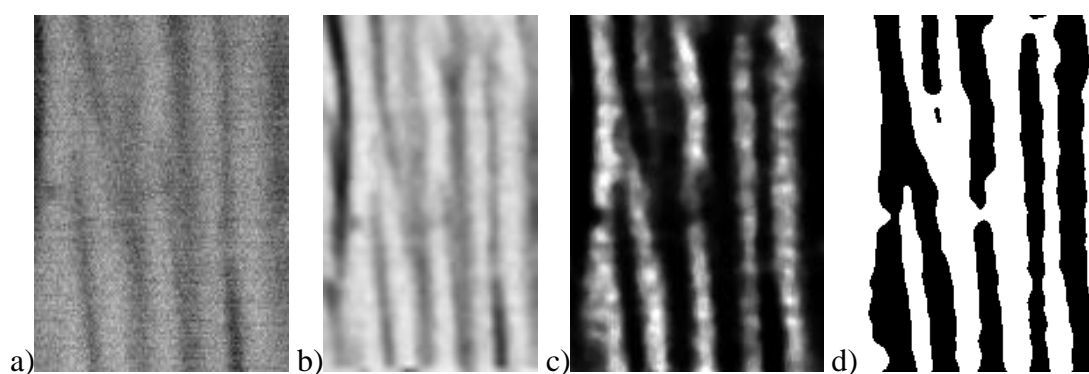


Rys. 29. Rozkład poziomów szarości zdjęcia SEM: a) przed obróbką, b) po obróbce [115]

Wykorzystano również dostępne filtry [116]:

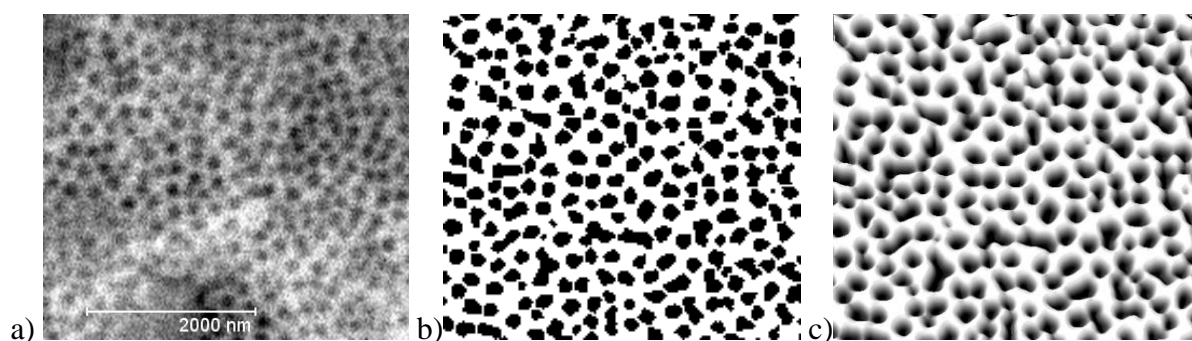
- uśredniający - zmienia wartość piksela na wartość równą średniemu poziomowi szarości w jego otoczeniu,
- medianowy - sortuje wartości pikseli i przypisuje centralnemu pikselowi wartość środkową (medianę) – został on użyty do usunięcia szumów.

Wykorzystanie przekształceń logicznych ograniczono do działań na obrazach binarnych (dwa kolorowych). Praca na obrazach szarych mogłaby powodować duże błędy i prowadzić do błędnych wyników. Najważniejszą jednak cechą obrazów binarnych jest to, że za ich pomocą możliwe jest wykonywanie obliczeń, analiz i pomiarów przez aplikacje wspomagające KAO. W przypadku zdjęć SEM binaryzacja polegała na zamianie obrazu 8-bitowego na binarny. Operację wykonano z użyciem progowania przetworzonego zdjęcia celem wzmocnienia wyrazistości elementów, które miały stać się obiektami. Binaryzacja była punktem wyjścia do podziału obrazu na obiekty i tło (Rys. 30), co umożliwiło zliczanie obiektów i dokładną analizę [115].



Rys. 30. Obrazy: a) fragment obrazu rzeczywistego z mikroskopu SEM b, c) po obróbce w ImageJ, d) po przekształceniu w obraz binarny [115]

Rys. 31a przedstawia fragment obrazu rzeczywistego SEM morfologii warstwy tlenkowej. Na zdjęciu widoczna jest porowata struktura. Utworzono również obraz binarny i widok 3D (Rys. 31b, c).



Rys. 31. Morfologia warstwy tlenkowej: a) obraz z mikroskopu SEM, b) fragment obrazu binarnego, c) obraz 3D z programu ImageJ [115]

4.6 Badania tribologiczne z użyciem MES

Rozwiązanie węzła tarcia kostka-płytką zostało wykonane z użyciem numerycznej metody MES. Korzystające z niej aplikacje wspomagające obliczenia numeryczne dla obliczeń wytrzymałościowych w swoich kalkulacjach korzystają z hipotezy Hubera-Misesa-Hencky'ego (14), która zakłada, że materiał podczas przechodzenia w stan plastyczny w danym punkcie osiąga pewną wartość graniczną dla energii odkształcenia postaciowego, charakterystyczną dla tego materiału. Podczas badania komputerowego odkształcenia i naprężenia trójwymiarowe tworzą się w wielu kierunkach. Przyjęte rozwiązanie prezentacji otrzymanych wielokierunkowych naprężeń to podsumowanie ich w naprężeniu równoważnym, które znane jest również jako naprężenie zredukowane (naprężenie von Misesa) [119, 120].

$$\sigma_{red} = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 - \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_x + 3(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} \leq k_r \quad (14)$$

gdzie:

σ_{red} – naprężenie zredukowane,

k_r – naprężenie dopuszczalne

Analizy MES przeprowadzono z użyciem oprogramowania Simulation Multiphysics (dawniej Algor) firmy Autodesk. Jest to program typu CAE (komputerowo wspomagający konstruowanie). Aplikacja pozwala na obliczenie: występowania naprężeń różnymi technikami analitycznymi celem określenia przydatności modelu i określenia miejsc i wielkości występujących naprężeń maksymalnych. Obliczenia wykonane w programie bazują na twierdzeniach von Misesa i kryteriach Treski dla określenia minimalnych i maksymalnych naprężeń głównych i zbadania elementu pod kątem miejsc narażonych na zniszczenie. Dokładność wyników analitycznych zależy od budowy siatki i stosowanych warunków brzegowych. Wyniki obliczane są we wspólnych węzłach. Stosowane twierdzenie Misesa:

$$\sqrt{0,5 [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2] + 3(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2)} \quad (15)$$

gdzie σ_x , σ_y , σ_z , i σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{zx} są składowymi naprężeń głównych. W kategorii naprężeń głównych σ_1 , σ_2 i σ_3 zastosowano wzór:

$$\sqrt{0,5 [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad (16)$$

Dla maksymalnych wartości naprężeń i odkształceń na początku aplikacja oblicza współczynnik bezpieczeństwa bazując na górnej i dolnej powierzchni płytki. Przyjęty limit naprężenia dla badanych brył zależy od zastosowanego materiału i jest przedstawiony jako obszar plastyczności materiału lub jego wytrzymałość. Każde naprężenie powyżej limitu plastyczności spowoduje trwałe odkształcenie. Jeśli badany element nie ma być w założeniu trwale odkształcony poprzez przekroczenie plastyczności, maksymalne dozwolone naprężenie nie może przekroczyć granicy plastyczności. Stosując granicę plastyczności można obliczyć współczynnik bezpieczeństwa jako współczynnik maksymalnego dopuszczalnego naprężenia do naprężenia równoważnego (von Misesa). Musi on być większy niż 1, aby węzeł tarcia był możliwy do zastosowania. Wartość mniejsza niż 1 oznacza, że występuje trwałe odkształcenie. W przypadku wytrzymałości na rozciąganie, maksymalne naprężenie główne jest wykorzystywane do określenia współczynników bezpieczeństwa. Następnie wyniki wyświetlane są w kryterium zniszczenia Tsai-Wu wyrażonym jako wartość F:

$$F = F_1\sigma_1 + F_2\sigma_2 + F_{11}\sigma_1^2 + 2F_{12}\sigma_1\sigma_2 + F_{22}\sigma_2^2 + F_{66}\tau_{12}^2 \quad (17)$$

$$F_1 = \left(\frac{1}{X_t}\right) - \left(\frac{1}{X_c}\right) \quad F_2 = \left(\frac{1}{Y_t}\right) - \left(\frac{1}{Y_c}\right) \quad F_{11} = \frac{1}{(X_t \cdot X_c)} \quad F_{22} = \frac{1}{(Y_c \cdot Y_t)} \quad F_{66} = \frac{1}{(S \cdot S)} \quad (18)$$

Wzory prezentują naprężenie zredukowane, a pozostałe wartości są danymi materiałowymi. Większość wzorów dla wyników naprężeń opisanych powyżej może być stosowana do wyświetlania rezultatów obliczanych wartości odkształceń znajdujących się w modelu. Energia odkształcenia badanego elementu jest zdefiniowana, jako energia pochłaniana przez element podczas jego obciążenia. Obliczenia wykonywane są na podstawie kryterium gęstości energii odkształcenia:

$$Y = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (19)$$

Aplikacja Simulation Multiphysics pozwala również na otrzymywanie wyników przemieszczeń dla analizowanego modelu. Program ustala wielkość wyświetlania na podstawie skali przesunięcia, dzięki czemu wartość ta będzie zawsze dodatnia. Obliczaną wielkością jest całkowita odległość węzła, który zmienił swoje położenie (wykonał ruch),

z zastosowaniem wzoru:

$$\text{mag} = \text{sqrt} [(dX)^2 + (dY)^2 + (dZ)^2] \quad (20)$$

w którym X, Y, Z są kierunkami głównego układu odniesienia.

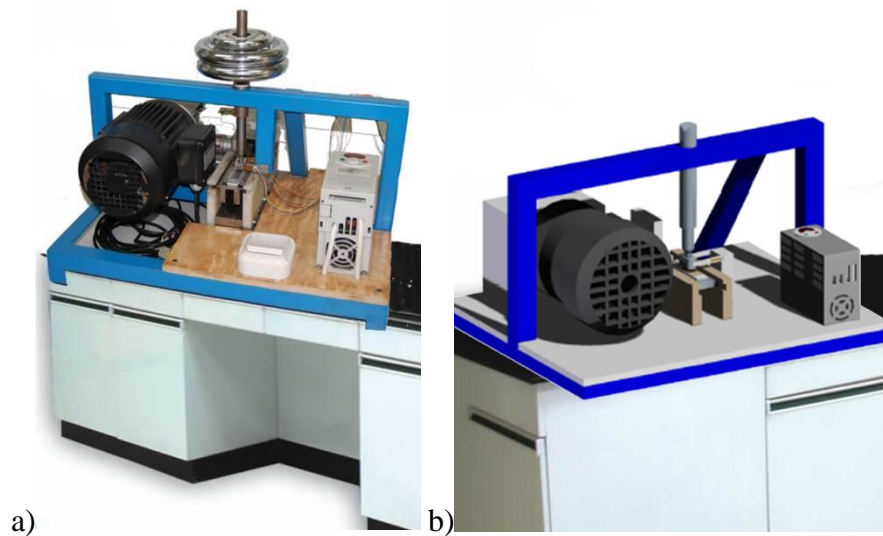
Uzyskane wyniki oprócz prezentacji w postaci map topograficznych, mogą być również przedstawione za pomocą wykresu wektorowego, gdzie wyświetlane są rozwiązania w oparciu o wielkości przesunięcia, obrazujące je jako wynik, opracowany dla każdego węzła [102]. Przyjęty model MES i warunki brzegowe zostały dobrane celem odzwierciedlenia badań stanowiskowych wykonywanych na testerze tribologicznym RS 2007.

4.7 Tester tribologiczny RS 2007

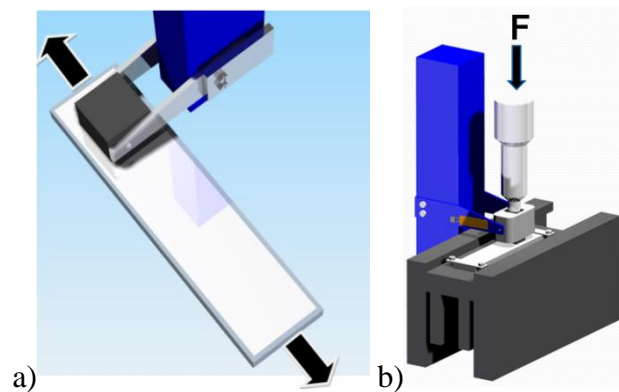
Badanie zostało przeprowadzone dla warunków tarcia technicznie suchego na testerze tribologicznym RS 2007 odtwarzającym warunki pracy układów tłokowo-cylindrycznych. Zespół badawczy składa się z podzespołów: silnik, motoreduktor, falownik, sprzęgło, prowadnice i korbowód (Rys. 32). Prowadzone na urządzeniu badania stanowiskowe pozwalają na mierzenie siły tarcia i liczby wykonanych cykli (droga tarcia). Parametry techniczne testera:

- ruch posuwisto-zwrotny (Rys. 33a),
- styk rozłożony płaszczyzna-płaszczyzna,
- prędkość od 0 do 5 m/s,
- obciążenie od 5 do 100 N (Rys. 33b).

Na rysunku przedstawiono stanowisko testera tribologicznego RS 2007 prezentujące obraz testera rzeczywistego (Rys. 32a) i jego wirtualny model 3D (Rys. 32b), a także trójwymiarowe odwzorowanie CAD dla węzła tarcia ze wskazaniem kierunku ruchu (Rys. 33a) i działania przyłożonej siły (Rys. 33b).



Rys. 32. Stanowisko tribologiczne z testerem RS 2007: a) zdjęcie modelu rzeczywistego, b) model wirtualny [94]

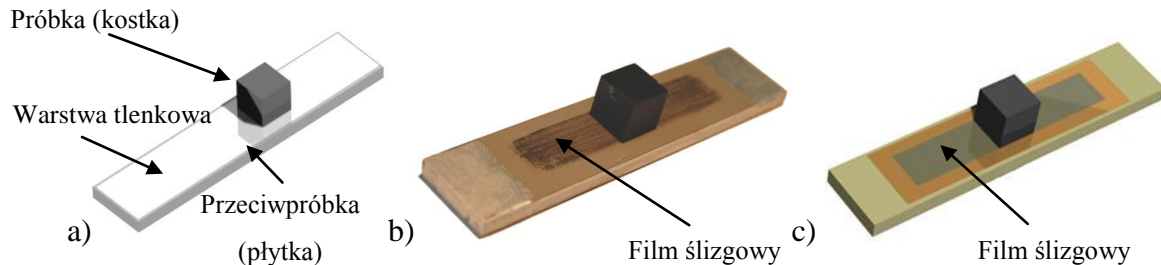


Rys. 33. Trójwymiarowe modele CAD: a) węzeł tarcia kostka- płytka – kierunek ruchu, b) węzeł tarcia tribologicznego ze wskazaniem działania przyłożonej siły [94]

Dla jeszcze lepszego zobrazowania działania testera wykonano animację pokazującą ruch kostki po płycie. W przeprowadzonych na potrzeby rozprawy doktorskiej badaniach nacisk jednostkowy na próbkę wyniósł 0,25 MPa, 0,5 MPa i 1 MPa, przy prędkości ślizgania 1 m/s. Jednakowe warunki przyjęto dla wszystkich badanych próbek.

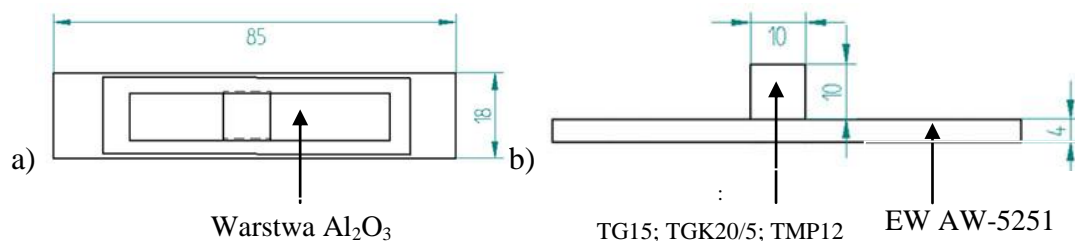
4.8 Węzeł tribologiczny kostka-płytki

W testerze tribologicznym RS 2007 stosowana jest para tribologiczna złożona z próbki (kostki) i przeciwpróbki (płytki) na której wytworzona została warstwa tlenkowa (Rys. 34).



Rys. 34. Węzeł tribologiczny kostka-płytki: a) model CAD przed badaniem tribologicznym, b) zdjęcie próbki rzeczywistej po teście tribologicznym z naniesionym filmem ślizgowym, c) model CAD po badaniu tribologicznym z widocznym filmem ślizgowym [92]

Skojarzenie ślizgowe kostka-płytki, zostało zamodelowane przy użyciu środowiska Solid Edge, dla wymiarów zgodnych z rzeczywistymi (Rys. 35).

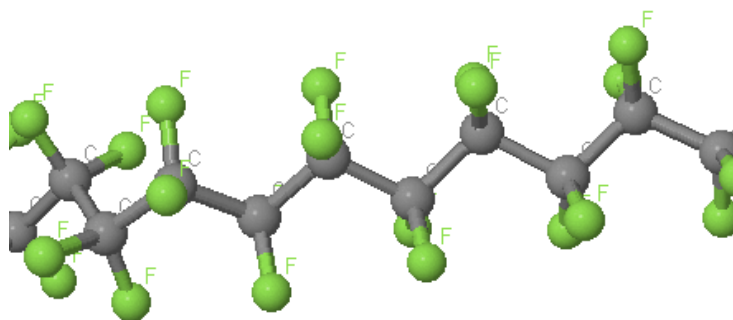


Rys. 35. Wymiary węzła tribologicznego kostka-płytki: a) rzut z góry, b) rzut z boku [94]

4.9 Materiały próbek użytych w badaniach tribologicznych

Tarcie technicznie suche odbywa się bez płynnego środka smarowego. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu powłok samosmarujących, które określa się jako mieszaniny środka wiążącego i środków smarownych. Podczas pracy powierzchnie współpracujące próbki i przeciwpróbki tworzą powłokę o tak niskim współczynniku tarcia, że możliwy jest wzajemny ruch powierzchni trących z wyeliminowaniem dodatkowych mediów smarowych. Materiały wiążące, jakimi są polimery zapewniają występowanie odpowiednich sił kohezji utrzymujących w całości składniki warstwy, a dzięki adhezji warstwa jest silnie związana z podłożem [119, 120].

Praktycznie wszystkie polimery mogą być stosowane, jako matryce do otrzymywania kompozytów polimerowych, aczkolwiek najbardziej atrakcyjny dla zastosowań tribologicznych jest policzterofluoroetylen (PTFE) i jego modyfikacje, ze względu na doskonałe właściwości tarciove i chemiczną obojętność. PTFE którego nazwą handlową jest teflon (w Polsce znany też jako tarflen) oznacza się wzorem chemicznym $[-CF_2-CF_2-]_n$, a budowa jego łańcucha przestrzennego kształtuje się tak jak Rys. 36. Teflony stosowane są w przemyśle do budowy aparatury chemicznej, budowy maszyn, wykorzystywane w technice transportowej, do produkcji pomp i armatury, w elektrotechnice, elektronice, technice laserowej, oczyszczaniu spalin, instalacjach wody ultraczystej, kriotechnice, technice filtracyjnej środków spożywczych, mają również zastosowanie w medycynie. PTFE jest szczególnie polecany do wszelkiego rodzaju uszczelnień, łożysk i listew ślizgowych, gniazd zaworów oraz wirników pomp [119].



Rys. 36. Model 3D łańcucha polimeru [121]

PTFE ma wysoką gęstość (ok. $2,2 \text{ g/cm}^3$), a jego główną zaletą jest to, że jest jednym z najbardziej stabilnych termicznie tworzyw sztucznych, którego temperaturowy zakres pracy wynosi od 13 do 533 K i cechuje się obojętnością chemiczną. Charakteryzuje się najmniejszym wśród wszystkich tworzyw technicznych współczynnikiem tarcia, przez co ma bardzo dobre właściwości ślizgowe i jest wykorzystywany we współpracy tribologicznej. Posiada bardzo niską przyczepność skutkiem czego w węzłach tarcia dla prawie wszystkich ciał stałych wykazuje najniższe współczynniki tarcia. Inne, pożądane właściwości policzterofluoroetyleny:

- temperatura topnienia 593 K,
- obojętność fizjologiczna - nieszkodliwy dla organizmów żywych,
- nietoksyczność, odporny na działanie mikroorganizmów i grzybów,
- praktycznie brak występowania zjawiska drgań ściernych,

- doskonała izolacyjność,
- dobre właściwości samosmarujące,
- bardzo wysoka udarność także w niskich temperaturach,
- brak chłonności wody,
- wytrzymałość na hydrolizę i gorącą parę,
- bardzo dobra wytrzymałość na promienie UV.

Właściwości PTFE można poprawić dodając do niego napełniacze w postaci: grafitu, brązu, węgla, włókna szklanego, dwusiarczku molibdenu, proszków metali i tlenków metali. Dzięki tym domieszkom można uzyskać:

- poprawienie odporności na zużycie, zmniejszenie odkształcenia pod wpływem obciążenia, zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej, czasem zwiększenie przewodności cieplnej i elektrycznej;
- zwiększenie wytrzymałości na udary mechaniczne, rozciąganie, pełzanie;
- zmniejszenie współczynnika tarcia, poprawę wytrzymałości mechanicznej, sztywności i odporności na zużycie ściernie dzięki dodaniu grafitu;
- zmniejszenie współczynnika tarcia i poprawia jego stabilność podczas tarcia, a także obniżenie zużycia poprzez wprowadzenie MoS₂;
- wydłużenie czasu pracy w skojarzeniach tribologicznych;
- może nastąpić pogorszenie odporności chemicznej i właściwości elektrycznych – wpływ niekorzystny.

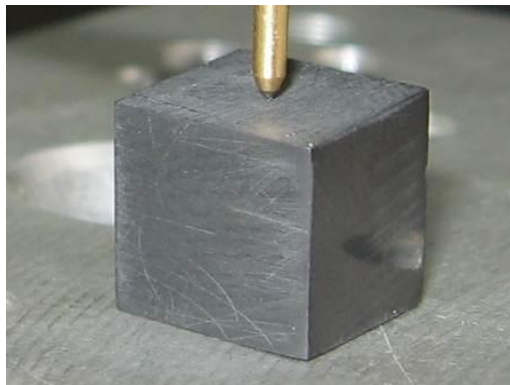
PTFE świetnie nadaje się do modyfikacji. Wprowadzenie 25 % węgla do substancji podstawowej pozwala na poprawę twardości i wytrzymałości na ściskanie, rośnie również wytrzymałość trwała na zmęczenie i odporność na ścieranie. Połączenie z węglem pozwala na jego stosowanie jako antystatyczne tworzywo ślizgowe. Właściwości te sprawiają, że można go stosować jako wykładziny zbiorników, w rurociągach, jako obciążki walców i obudowy filtrów.

Jak wynika z badań warstwa tlenkowa wytwarzana w elektrolicie kwasu szczawowego na podłożu stopu aluminium EN AW-5251 ma bardzo dobre właściwości w skojarzeniu z materiałem TG15 [122, 123]. W badaniach tribologicznych skojarzeń bezolejowych warto zainteresować się materiałem PTFE, a szczególnie jego modyfikacjami z grafitem i koksem (TGK20/5) i dwusiarczkiem molibdenu TMP12 [48].

Bazując na analizie literaturowej [48, 122, 123] jako materiał próbek o kształcie kostki do badań tribologicznych w węzle kostka-płytką zastosowano:

- Policzterofluoroetylen 85% z naturalnym grafitem 15% (TG15);
- Policzterofluoroetylen 75% z domieszką grafitu 20% i koksu 5% (TGK20/5);
- Policzterofluoroetylen 88% z dwusiarczkiem molibdenu 12% (TMP12).

Innym użytym do badań materiałem był PEEK 450 FC 30 (Victrex, USA), który jest również dobry do zastosowań tribologicznych przy współpracy z warstwą Al_2O_3 [124]. Materiał PEEK (polieteroeteroketon) (Rys. 37) z domieszką 10% węgla, 10% grafitu i 10% teflonu, jest materiałem opracowanym do zastosowań formowania wtryskowego i dla celów naukowych [125].

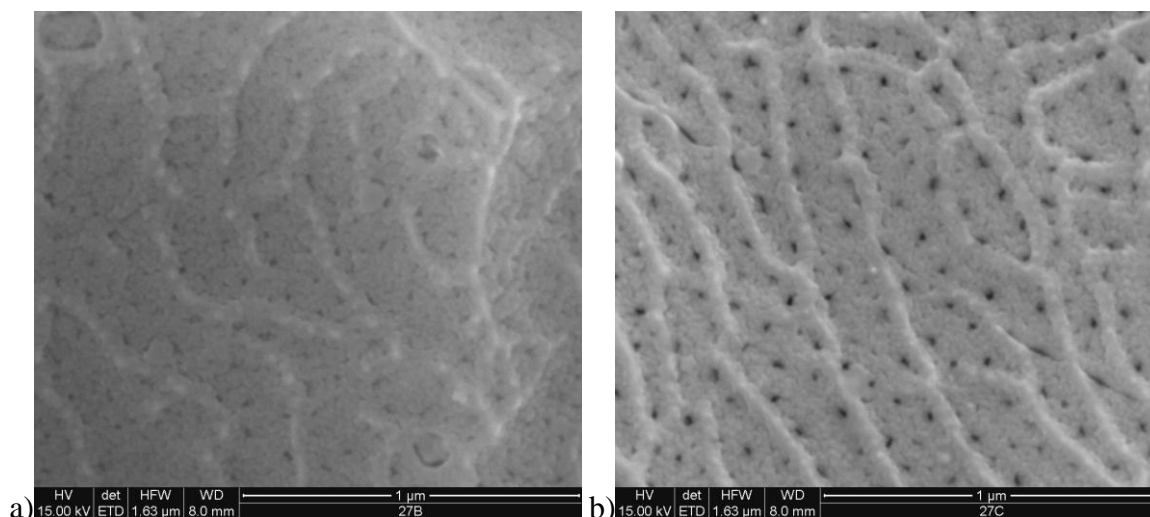


Rys. 37. Zdjęcie próbki w kształcie kostki wykonanej z materiału PEEK/BG przygotowanej do badań na profilografometrze [112]

5. Analizy i badania mikroskopowe i topograficzne nanostruktury

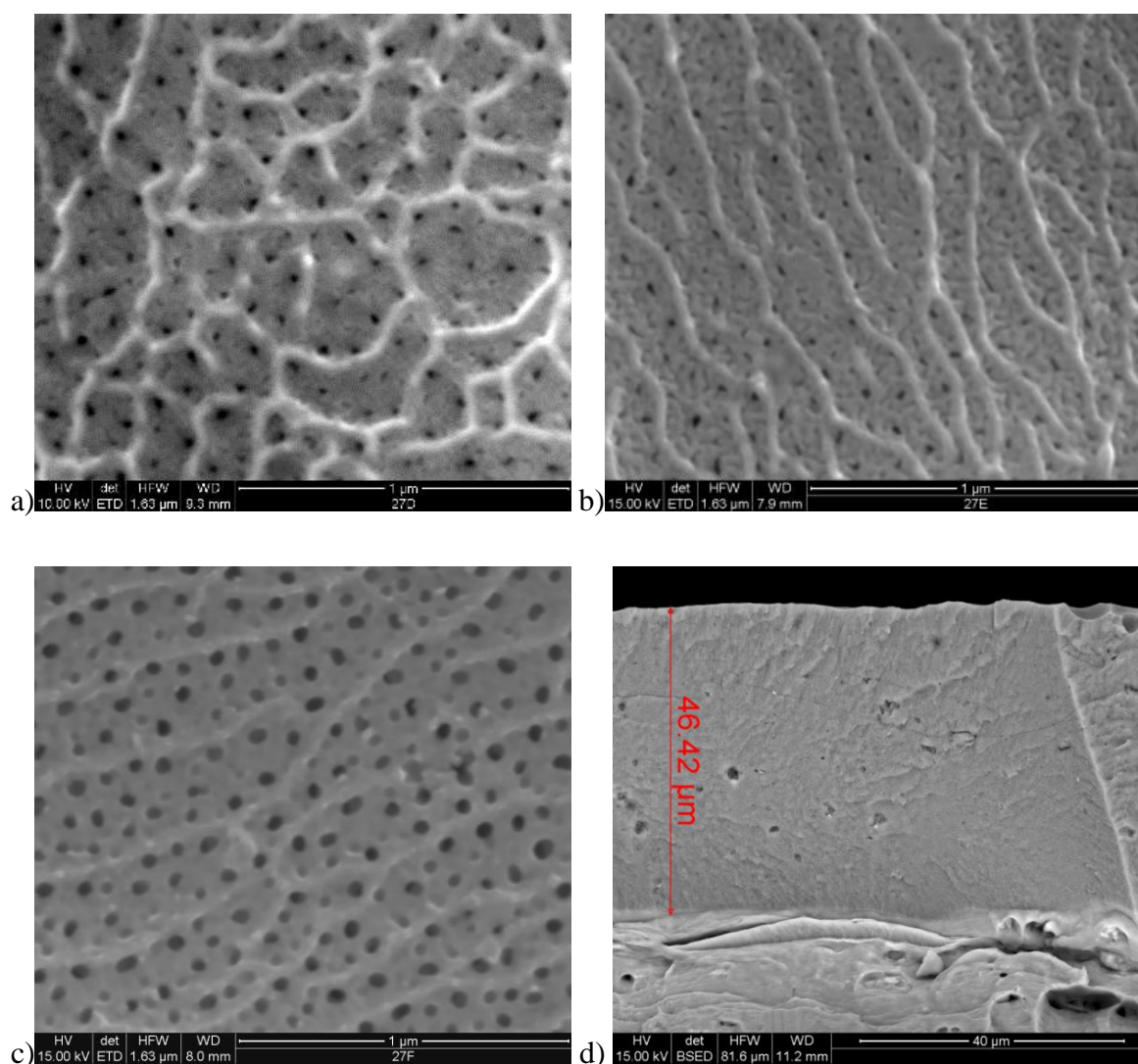
5.1 Obserwacja wzrostu warstwy tlenkowej

Obserwacja mikroskopowa SEM wzrostu warstw powierzchniowych wytworzonych w warunkach A-K wykazała, że wraz ze zmianą czasu formowania warstwy zmienia się jej mikrostruktura i morfologia powierzchni. Po upływie około 14 sekund (czyli w czasie napięcia przebicia) od rozpoczęcia procesu anodowania twardego (napięcie anodowania $U = 65 \text{ V}$) powierzchnię stopu pokrywa cienka warstwa zaporowa (Rys. 38a). Warstwa ta posiada zwartą strukturę z nieznacznymi nanoporami których rozmiar jak wynika z analizy KAO wynosi około 12 nm. Są to miejsca przebicia warstwy zaporowej, rozłożone w sposób nieregularny na jej powierzchni (średni udział porowatości wynosi 1,96 %). Miejsca te stanowią kanały przewodności prądu i migracji jonów aluminium, wyrwanych z sieci krystalicznej podłoża. W wyniku zwiększonego rozpuszczania przez elektrolit dielektrycznej warstwy zaporowej po upływie około 22 sekund, w miejscach najmniejszej oporności elektrycznej następuje łączenie się jonów aluminium z jonami tlenu, zachodzące od zewnętrznej strony warstwy zaporowej (napięcie anodowania $U = 50 \text{ V}$) oraz wzrost cylindrycznych komórek tlenku aluminium, efektem czego jest rozpoczęcie procesu formowania porowatej warstwy (Rys. 38).



Rys. 38. Obrazy SEM warstwy powierzchniowej: a) po upływie 14 sekund, b) po upływie 22 sekund od rozpoczęcia procesu anodowania twardego

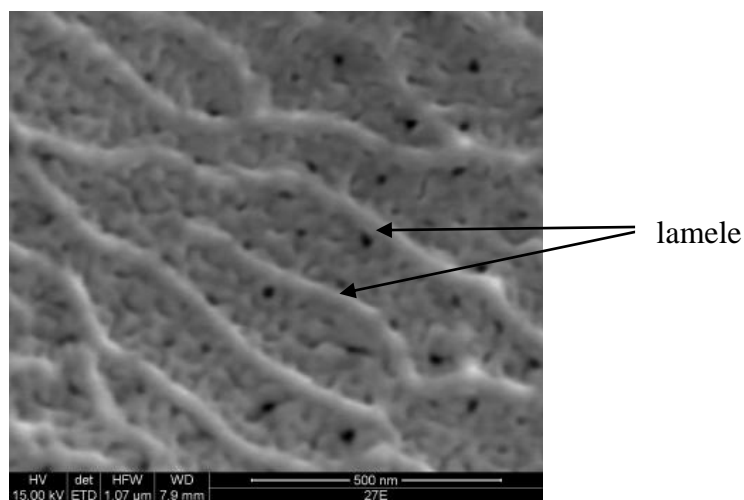
Wraz ze wzrostem czasu anodowania komórka tlenkowa kształtuje się i przyjmuje swój ostateczny kolumnowy wygląd i jednocześnie wzrasta średni udział porowatości powierzchni warstwy oraz średnica nanoporów (Rys. 39). Po 22 sekundach wynosi 4,13 % i 21,37 nm, po 5 minutach 4,6 % i 24,77 nm, po 10 minutach 5,8 % i 34,62 nm, po 60 minutach 17,75 % i 49,6 nm.



Rys. 39. Obrazy SEM warstwy powierzchniowej: a) po upływie 5 min., b) po upływie 10 min., c) po upływie 60 min. od rozpoczęcia procesu anodowania twardego, d) przekrój warstwy tlenkowej

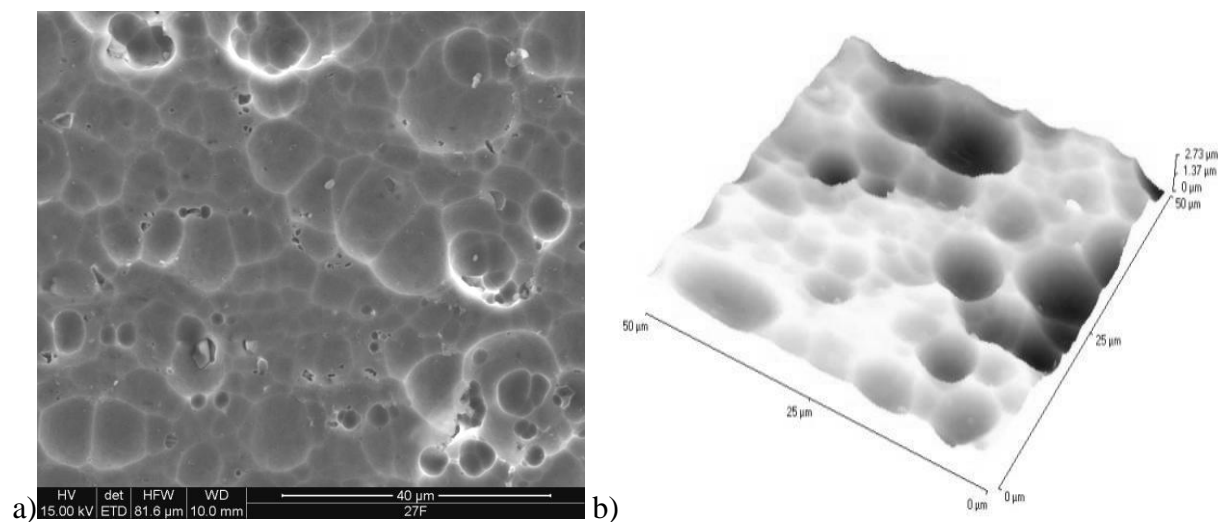
Pomiar grubości wykazał, że badana warstwa tlenkowa po 60 min. anodowania twardego w elektrolicie SFS ma grubość około 46 μm. Obserwacja mikroskopowa morfologii

powierzchni ujawniła, że w strukturze oprócz manometrycznych porów pojawiają się charakterystyczne lamele przebiegające na całej powierzchni warstw (Rys. 40).



Rys. 40. Charakterystyczne lamele widoczne na powierzchni warstwy Al_2O_3

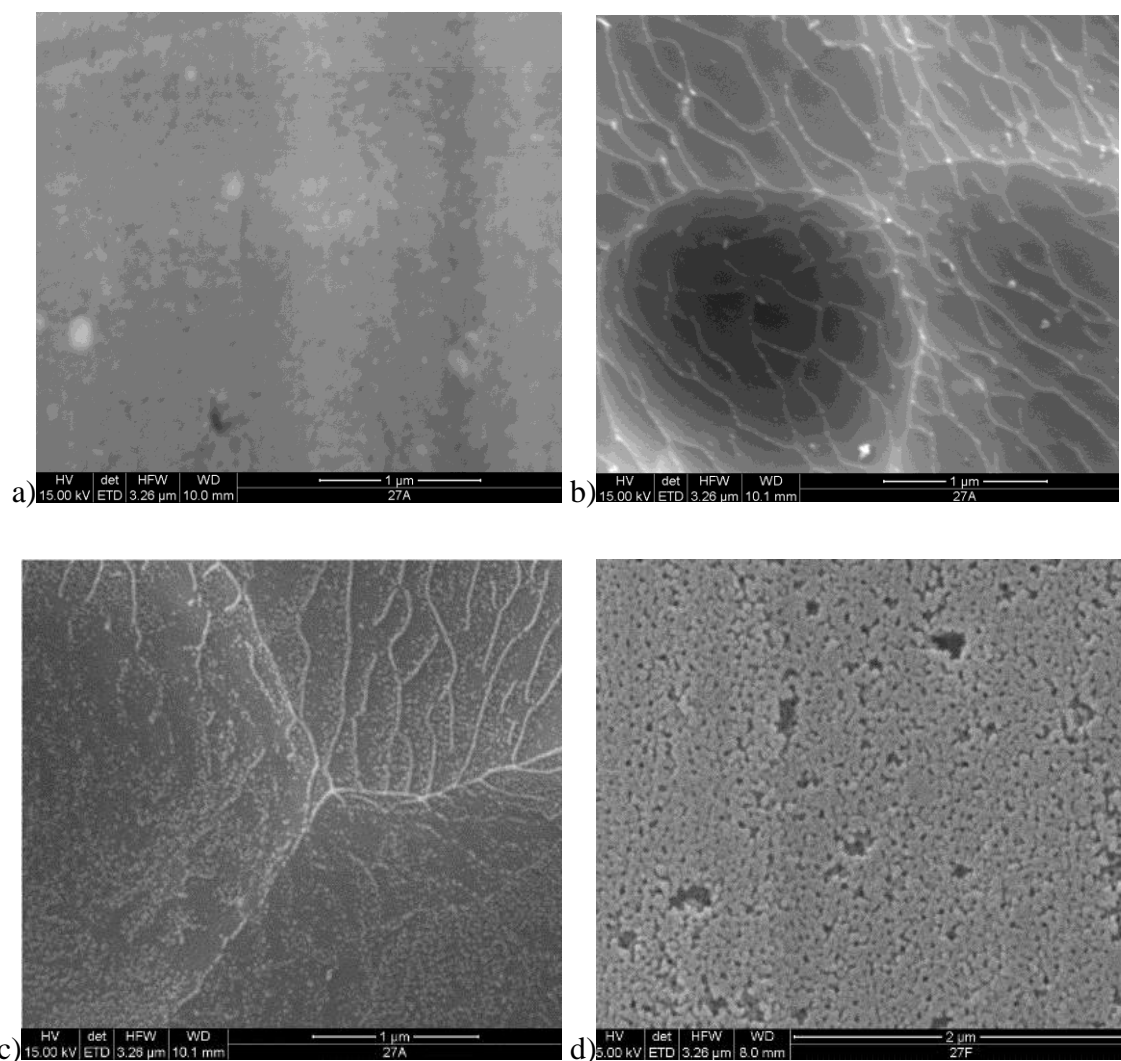
Zaobserwowano również mikro i mezopory o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów często stykające się ze sobą (Rys. 41).

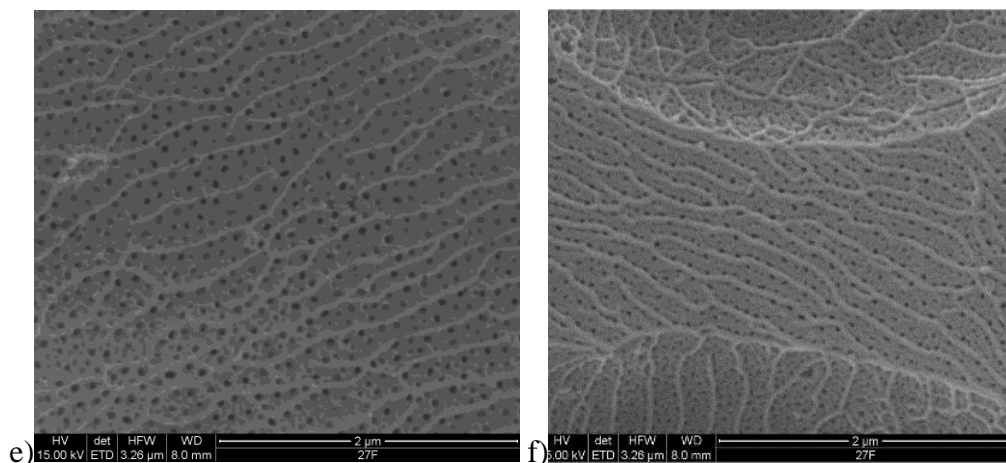


Rys. 41. Obrazy warstwy powierzchniowej z widocznymi mikro i mezoporami otrzymane z użyciem a) mikroskopu skaningowego, b) AFM

5.2 Wpływ przygotowania podłoża na topografię powierzchni warstwy tlenkowej

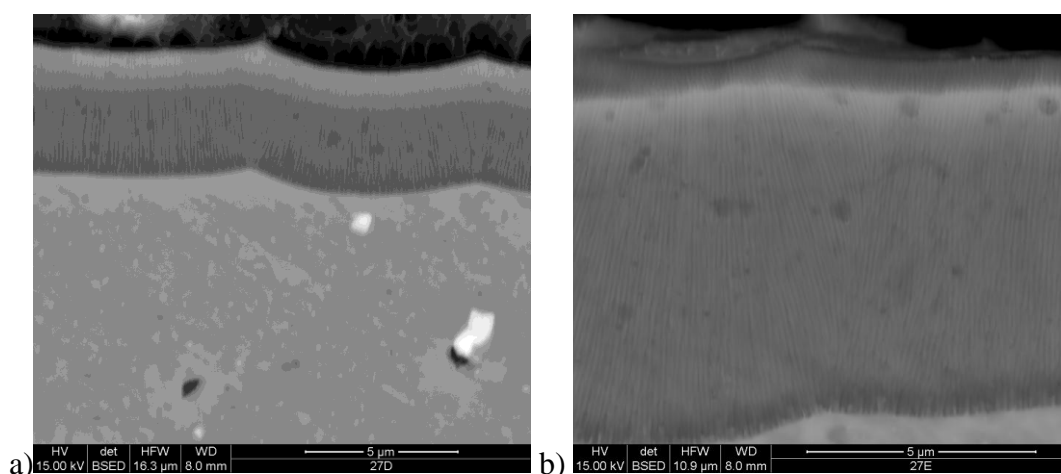
Analiza obrazów mikroskopowych powierzchni trawionego i nie trawionego stopu aluminium EN AW-5251, z wytworzoną na nich warstwą Al_2O_3 , a także niemodyfikowanego materiału rodzimego - wykazała, że charakterystyczne lamele widoczne na warstwach stanowią granice ziarn stopu aluminium ujawnione w procesie trawienia podłoża kwasami KOH i HNO_3 (Rys. 42).





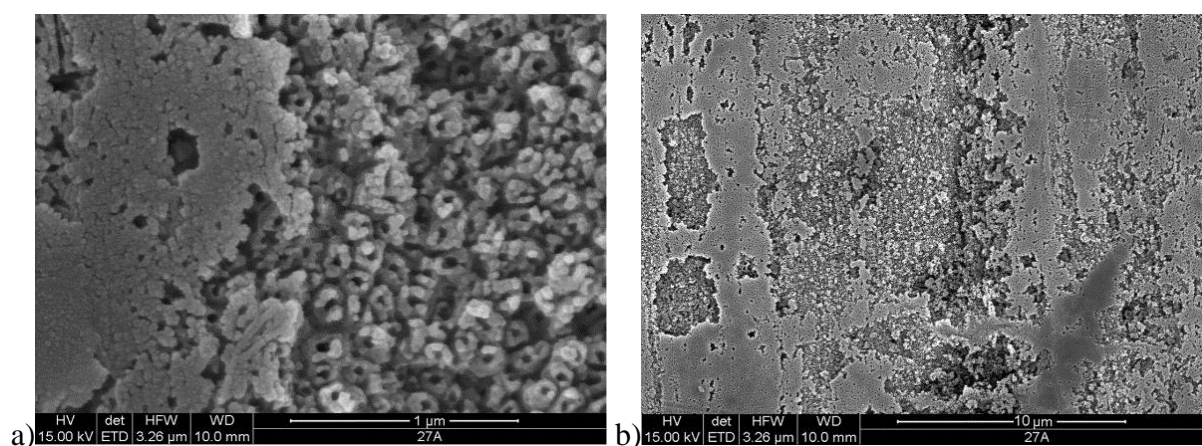
Rys. 42. Obrazy SEM stopu EN AW-5251: a) nie trawionego, b) trawionego w KOH przez 40 min. oraz w HNO₃ 10 min., c) trawionego w KOH przez 150 minut oraz w HNO₃ 10 min.; i obrazy SEM warstwy tlenkowej wytworzonej na: d) stopie aluminium nie trawionego, e) stopie aluminium trawionego w KOH przez 40 min. oraz w HNO₃ 10 min., f) stopie aluminium trawionego w KOH przez 150 min. oraz w HNO₃ przez 10 min.

Widoczne na zdjęciach nano, mikro i mezopory są efektem destrukcyjnego działania roztworów KOH i HNO₃ na powierzchnię stopu. Zarówno charakterystyczne lamele widoczne na powierzchni warstw jak i mikro i nanometrycznych rozmiarów pory są rezultatem dziedziczenia i odwzorowania cech podłoża przez formujące się warstwy powierzchniowe. Potwierdzeniem zjawiska przenoszenia cech podłoża są przeprowadzone badania struktury przekrojów warstw o zmiennym czasie wytwarzania (Rys. 43).



Rys. 43. Obrazy SEM zglądów warstwy tlenkowej wytworzonej na stopie trawionego EN AW-5251: a) po 5 min. wytwarzania, b) po 10 min. wytwarzania

Na powierzchni stopu aluminium trawionego w czasie 150 min. (Rys. 42c) zauważono dodatkowo produkty, które prawdopodobnie są efektem krystalizacji tetrahydroksoglinianu potasu będącej wynikiem zbyt długiego trawienia w roztworze KOH. W warstwie wytwarzanej na podłożu stopu trawionego przez 40 min. elementy te nie występują. Na powierzchni warstw wytwarzanych na podłożu stopu nie trawionego (jedynie czyszczonego spirytusem) nie zaobserwowano ani lamel ani charakterystycznych porów rozmiarów mikrometrycznych (Rys. 44). W tym przypadku warstwa tlenkowa składa się w warstwy porowatej przykrytej cienką warstwą pasywacyjną. Średnia średnica porów dla warstwy wytworzonej w czasie 60 min., na podłożu nie trawionym w miejscach nie przykrytych przez warstwę pasywacyjną, jest zbliżona do średnicy porów warstwy wytwarzanej w tym samym czasie, na podłożu trawionym i wynosi 40,93 nm lecz średni udział porowatości w tym przypadku jest mniejszy od porowatości warstwy wytworzonej na podłożu trawionym i wynosi 10,22 %. Budowa warstwy na podłożu nie trawionym ma inny charakter niż w przypadku warstwy na podłożu trawionym, co ma wpływ na właściwości tribologiczne.



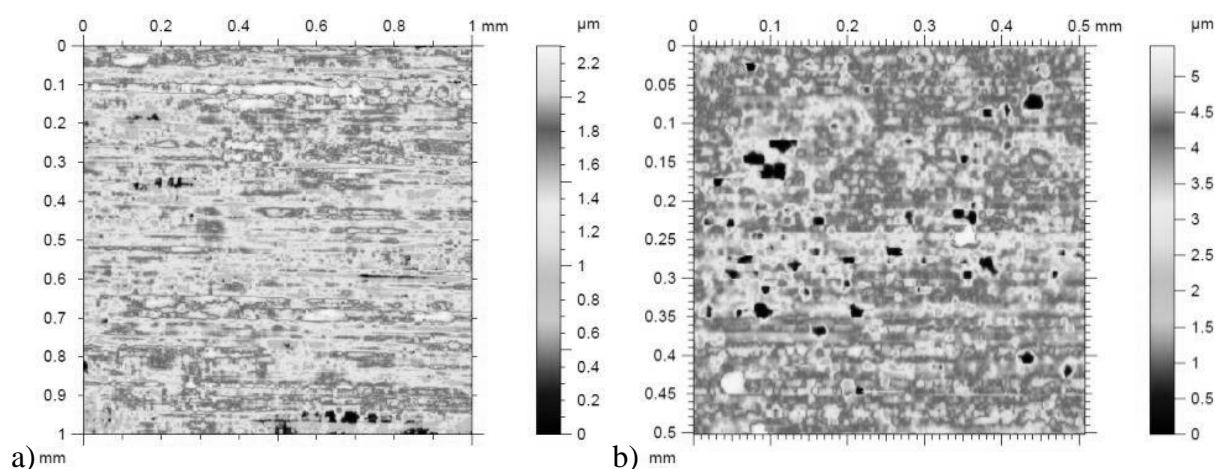
Rys. 44. Obrazy otrzymane z użyciem mikroskopu skaningowego warstwy tlenkowej wytworzonej na stopie aluminium nie trawionego

Wyniki dla próbek A-F zostały zestawione w tabeli 8.

Tabela 8. Wyniki pomiaru porowatości i średnicy nanoporów

Cecha próbki	Średni udział porowatości [%]	Średnia średnica nanopora [nm]
A	1,96	12
B	4,13	21,37
C	4,6	24,77
D	5,8	34,62
E	17,75	49,6
F	10,22	40,93

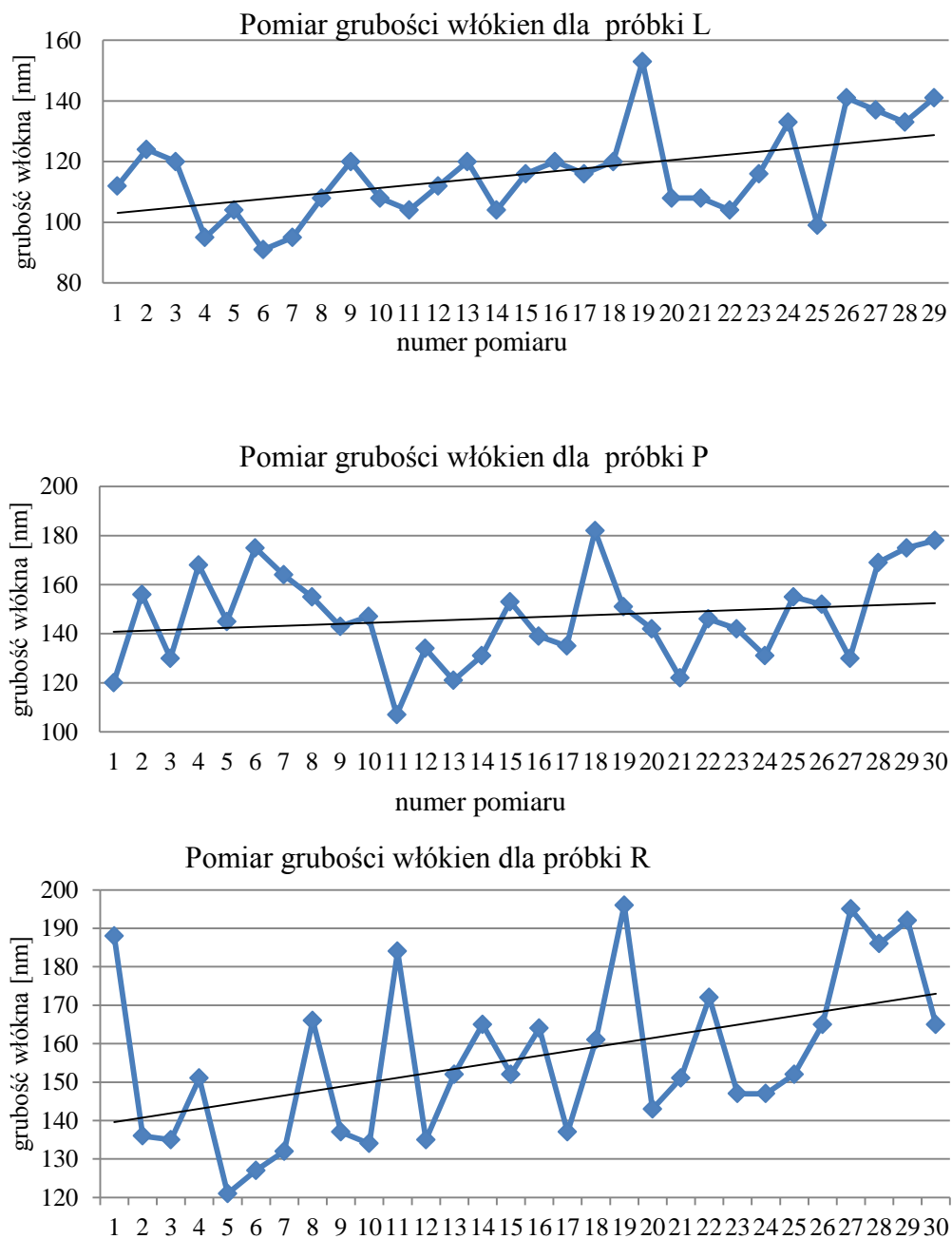
W przypadku podłoża nie trawionego warstwa zbudowana jest z włókien łączących się ze sobą tworząc elementarną komórkę tlenkową (brak włókien wspólnych dla różnych komórek elementarnych). Badania EDS wykazały, że zarówno porowata warstwa (atomowo Al – 55,43 %; O – 44,57 %) jak i cienka warstwa pasywacyjna (atomowo Al - 56,96 %; O – 43,04 %) wytworzona na podłożu stopu nie trawionego jest tlenkiem aluminium o składzie zbliżonym do składu wynikającym z obliczeń stechiometrycznych. Badania stereometryczne na profilografometrze Form Talysurf (Rys. 45) wykazały dla powierzchni warstwy na podłożu trawionym wyższe parametry chropowatości (S_q - 0,818 μm , S_z - 5,36 μm , S_{vk} - 1,58 μm) niż w przypadku warstwy na podłożu nie trawionym (S_q - 0,423 μm , S_z - 2,19 μm , S_{vk} - 0,453 μm). Zarówno wartości parametrów amplitudowych jak i krzywej Abbotta-Firestone'a mogą świadczyć o dogodniejszej topografii powierzchni warstw wytworzonych na podłożu nie trawionego aluminium do współpracy ślizgowej w porównaniu z topografią warstw wytwarzanych na powierzchni aluminium trawionego.



Rys. 45. Badania stereometryczne warstwy na podłożu: a) nie trawionym, b) trawionym

5.3 Komputerowa analiza obrazu

Analizy morfologii i struktury na podstawie zdjęć SEM przeprowadzono z użyciem aplikacji komputerowej ImageJ i Met-Ilo wspomagających KAO. Na otrzymanych obrazach binarnych wykonano obliczenia grubości włókien w warstwie tlenku aluminium w elektrolicie SAS w warunkach L, P, R (Rys. 46).



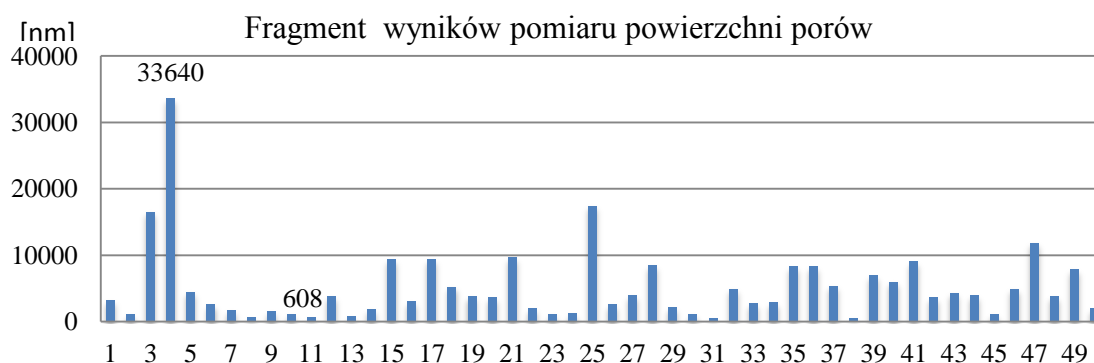
Rys. 46. Wyniki pomiarów grubości włókien w zmiennych warunkach anodowania: L, P, R

Zmierzona średnia grubość dla pojedynczego włókna dla cechy R wynosi około 160 nm i zmienia się w zależności od miejsca wykonania pomiaru. Miary w punktach 1-10 przeprowadzone zostały w górnych partiach obrazu, 11-20 w środkowych, a 21-30 w dolnych częściach warstwy tlenkowej. Na wykresie (Rys. 46) przedstawiono trend zmiany grubości włókna. Pozostałe wyniki pomiaru grubości włókien zestawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Pomiar średnicy dla włókien wytwarzanych w różnych warunkach anodowania

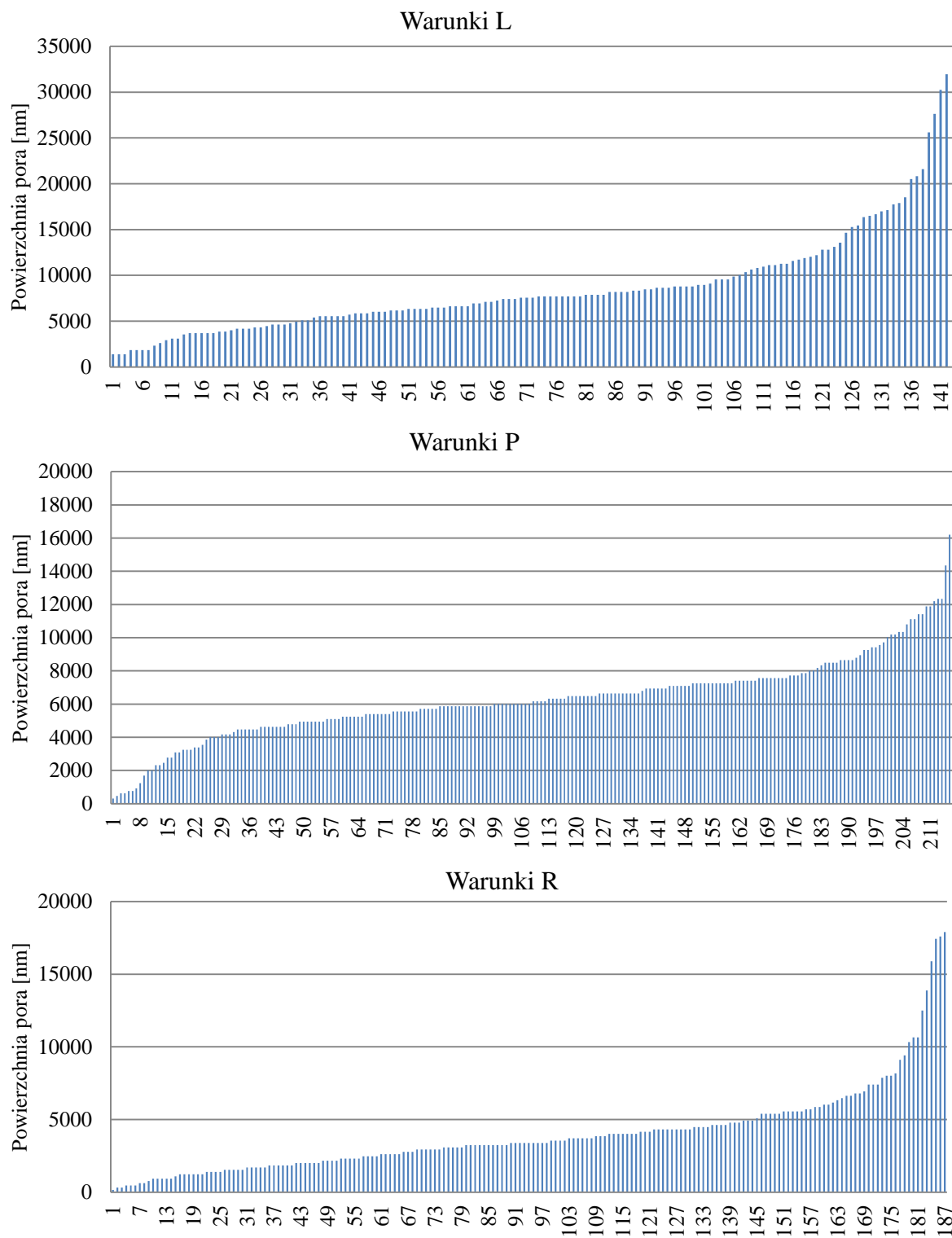
Cecha próbki	Średnica włókien [nm]
E	76,6
L	96
M	117
N	198
O	114
P	147
R	156

Komputerowa analiza obrazu SEM uzyskana na podstawie zdjęć morfologii warstwy wytworzonej w warunkach P wykazała, że średnia powierzchnia pora jest równa 5140 nm^2 . Ilość widocznych na zdjęciu porów wyniosła 279. Porowatość ośrodka porowatego = 4,86. Obliczone średnie powierzchnie nanoporów dla różnych kształtów są równe: 1003 nm^2 - trójkąt, 5169 nm^2 - romb, 13656 nm^2 - pięciokąt i 26696 nm^2 - sześciokąt. Największa wykryta na obrazie binarnym nanopora miała powierzchnię 33640 nm^2 (Rys. 47).



Rys. 47. Fragment wykresu pomiaru powierzchni porów (dla warunków R) z zaznaczonymi minimalnymi i maksymalnymi wartościami

Średnice Fereta nanoporów wyniosły: 50 nm - o kształcie trójkąta, 82 nm - o kształcie rombu, 132 nm - o kształcie pięciokąta 180 nm - o kształcie sześciokąta [51]. Rozkład pomiaru powierzchni porów przedstawia Rys. 48 i Tabela 10.



Rys. 48. Wyniki pomiaru powierzchni porów dla warunków: L, P, R [116]

Tabela 10. Wyniki KAO średniej grubości włókien, porowatości i pól pora [116]

Cecha próbki	Średnia grubość włókna [nm]	Porowatość [%]	Średnie pole pora [nm ²]
L	116	41	8595
P	147	35	6352
R	156	21	4012

Celem sprawdzenia poprawności wyników porównano otrzymane w programie ImageJ wyniki zdjęć SEM z powierzchniami nanoporów idealnych (teoretycznych) zamodelowanych w aplikacji CAD (Tabela 11).

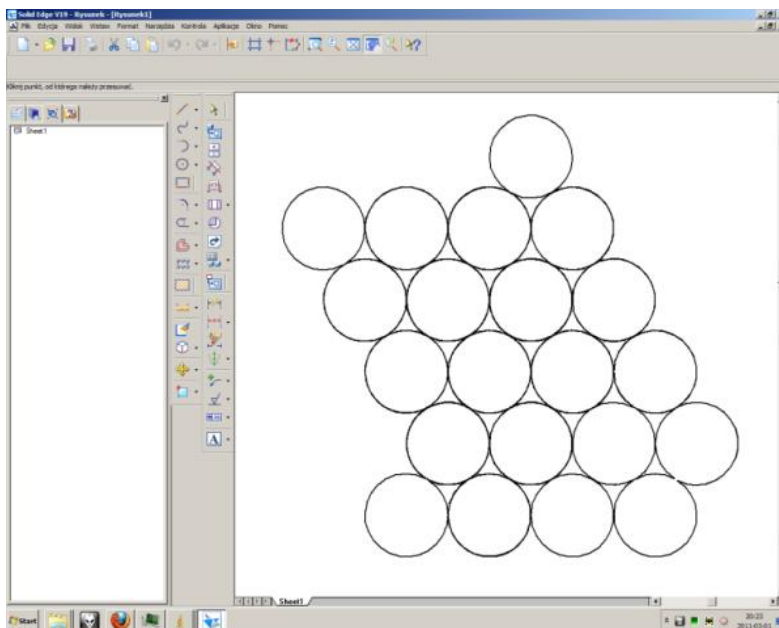
Tabela 11. Porównanie wyników pomiarów powierzchni nanoporów [115]

Technika pomiaru	Nanopory o kształcie			
	Trójkąta [nm ²]	Rombu [nm ²]	Pięciokąta [nm ²]	Sześciokąta [nm ²]
Model CAD	981	5223	13227	25000
KAO	1003	5169	13656	26696

5.4 Formowanie i modelowanie włókien nanostruktury

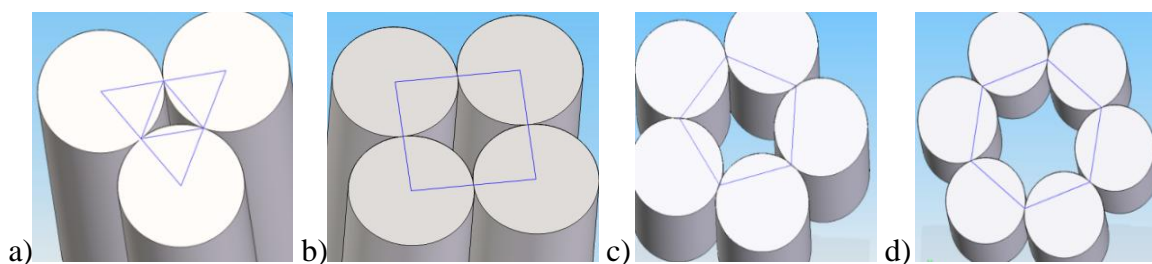
Struktura warstwy tlenkowej wytwarzanej metodami anodowania twardego w warunkach określonych na potrzeby niniejszej pracy (A-E) nie jest widoczna okiem nieuzbrojonym, dlatego jej analiza została przeprowadzona na podstawie zdjęć SEM z użyciem powiększeń od x2500 do x100000. Dzięki KAO otrzymano wyobrażenie o wyglądzie i budowie warstwy tlenkowej powstającej w procesie anodowania twardego w zadanych warunkach.

Zgodnie z teorią W. Skonecznego [56] w idealnej strukturze kolumnowej w której nie występują żadne zakłócenia energetyczne powstają nanopory, będące wynikiem styku, ułożenia i narastania włókien tlenku aluminium (Rys. 49).



Rys. 49. Widok morfologii powierzchni dla idealnego ułożenia włókien

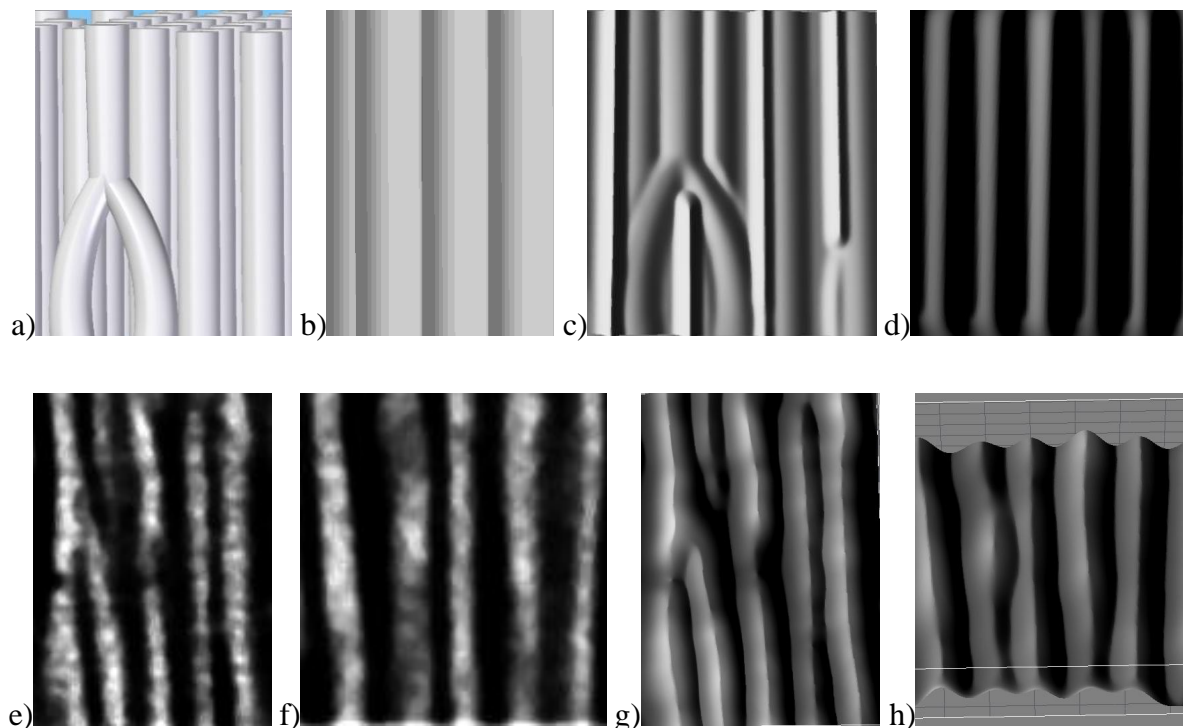
Przekrój poprzeczny poru ma wówczas kształt trójkąta równobocznego, którego boki są przykryte łukiem powstającym z wycinka włókna (Rys. 50a). Włókna tworzące makropory, które powstają w wyniku transformacji zakłóceń energetycznych struktury podłoża i mają dalszy wpływ na wygląd powstającej warstwy tlenkowej mogą przyjmować kształt: rombu, czworokąta, pięciokąta lub sześciokąta. Struktury te również zostały zamodelowane w programie CAD - Solid Edge (Rys. 50b-d) [115].



Rys. 50. Zamodelowane trójwymiarowe bryły włókien tworzących pory o kształcie: a) trójkąta, b) rombu, c) pięciokąta, d) sześciokąta [115]

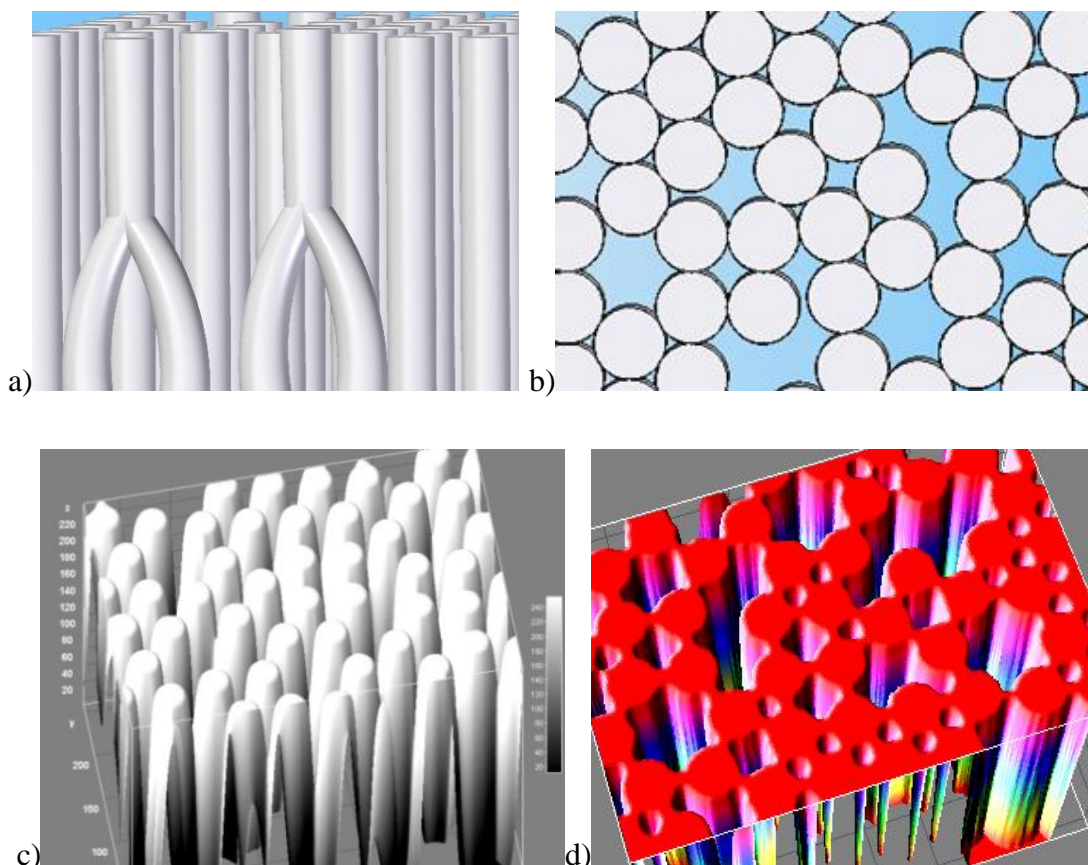
Zdjęcia SEM obrobione w programie ImageJ i ich KAO dostarczyły danych o wyglądzie i budowie warstwy tlenkowej powstającej w procesie anodowania twardego przy zmiennych warunkach prowadzenia procesu. W aplikacji Solid Edge (SE) wykonano kolumnowy model powłoki (Rys. 51a, b) i jego trójwymiarowy wykres płaszczyzny w programie ImageJ (Rys.

51c, d) celem porównania obrazów rzeczywistych (Rys. 51e, f) i ich wykresami płaszczyzn (Rys. 51g, h) z bryłami zamodelowanymi w SE. Na Rys. 51 widać porównanie wyglądu budowy warstwy Al_2O_3 , ze zdjęciami SEM i trójwymiarowymi modelami komputerowymi utworzonymi w programie CAD [115].



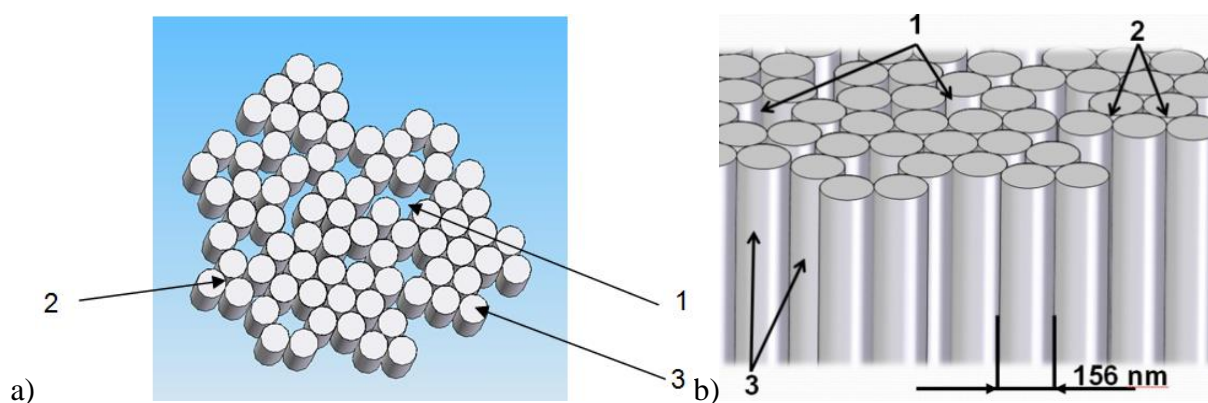
Rys. 51. Obrazy włókien: a, b) modelowanie włókien w SE c, d) wykres płaszczyzny modelu CAD, e, f) fragment obrazu rzeczywistego ułożenia włókien, g, h) wykres płaszczyzny zdjęcia SEM

Bazując na zdjęciach otrzymanych z mikroskopu skaningowego, a także na teorii różnego ułożenia włókien ze względu na zakłócenia energetyczne został zaproponowany model trójwymiarowy przygotowany w systemie CAD, wspomagającym modelowanie komputerowe (Rys. 52).



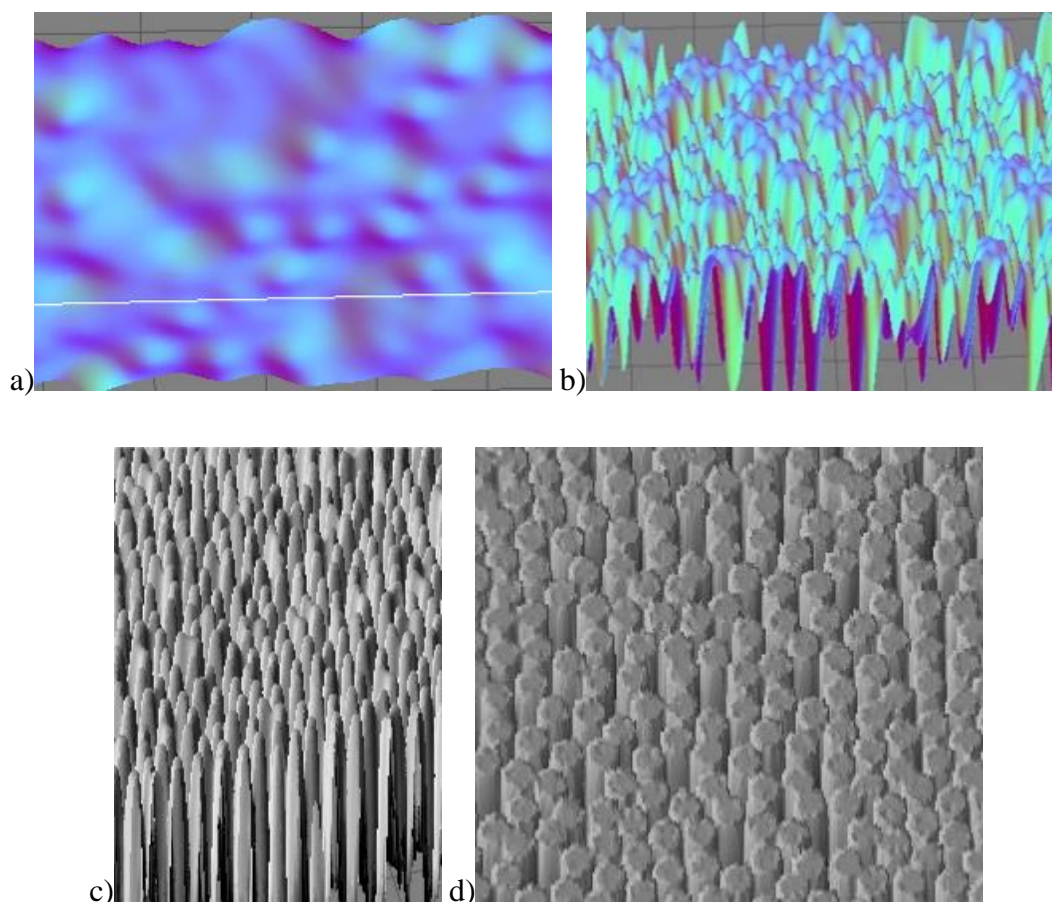
Rys. 52. Struktura warstwy tlenkowej na podstawie modelu komputerowego [115]:
 a) przekrój, b) morfologia, c), d) wykres płaszczyzny otrzymany w programie ImageJ

Trójwymiarowy model warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie anodowania twardego w elektrolicie SAS z widocznymi włóknami tworzącymi mikro i nanopory zaprezentowano na Rys. 53.



Rys. 53. Trójwymiarowy model warstwy Al_2O_3 (1. Mikropory, 2. Nanopory, 3. Włókna):
 a) widok z góry, b) widok z boku

Na podstawie obrazów morfologii powierzchni otrzymanej w autorskim programie SUW przedstawiono etapy formowania warstwy Al_2O_3 utworzone w aplikacji ImageJ (Rys. 54a-d). Na rysunkach zaprezentowano początek formowania się warstwy tlenkowej. Kolejno widoczny jest wzrost i tworzenie się struktury kolumnowej, której ostateczny wygląd powstał z połączenia różnego rodzaju nano i mikroporów powstałych podczas tworzenia się warstwy tlenkowej i jej późniejszego wzrostu w procesie anodowania twardego.



Rys. 54. Etapy formowania warstwy na podstawie obrazów 3D utworzonych w aplikacji ImageJ, bazujące na morfologii powierzchni otrzymanej w programie SUW

5.5 Podsumowanie

Badania SEM warstw tlenkowych otrzymywanych metodą anodowania twardego w elektrolicie trójskładnikowym wykazały, że formowanie komórek tlenku aluminium rozpoczyna się na granicach ziarn (czyli w miejscach najmniejszej oporności elektrycznej) na podłożu stopu aluminium. Na początku procesu powstaje warstwa barierowa. Kolejne etapy

to tworzenie struktury z niewielkimi, rzadko rozmieszczonymi porami. Wraz z upływem czasu kąpieli galwanicznej warstwa tlenkowa przyjmuje ostatecznie budowę kolumnową. Rośnie średni udział porowatości oraz wzrasta średnica porów. Konstytuująca się powłoka dziedziczy cechy podłoża na którym jest wytarzana. Efekt ten daje widoczne na zdjęciach mikroskopowych mikro i mezopory oraz granice ziarn. Wady te są również wynikiem niekorzystnego działania roztworów KOH i HNO₃, w których przeprowadzone zostało trawienie materiału rodzimego.

Analiza obrazów zdjęć warstwy tlenkowej, wskazuje że głównymi czynnikami wpływającymi na jej wygląd w procesie anodowania twardego są:

- właściwości materiału rodzimego, a także jego przygotowanie do anodowania,
- rodzaj użytego w kąpieli elektrolitu,
- temperatura prowadzenia procesu,
- gęstość prądu,
- czas trwania kąpieli galwanicznej.

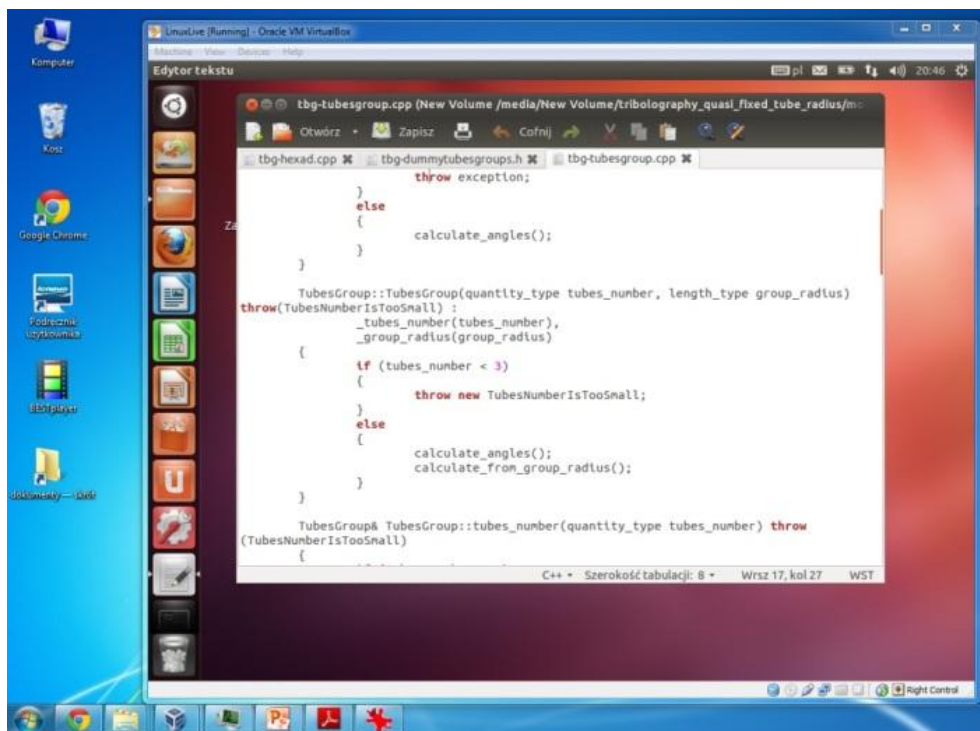
Zastosowanie KAO dla obrazów mikroskopowych umożliwiło przygotowanie zdjęć i wykonanie obliczeń grubości włókien, porów czy porowatości. Dzięki otrzymanym wielkościom możliwe było utworzenie w programie typu CAD trójwymiarowego modelu warstwy tlenkowej wytworzonej na stopie aluminium EN AW-5251 w temperaturze 298,15 K, przy gęstości prądu 3 A i czasie utleniania 60 min. w elektrolicie trójskładnikowym SAS. Wykonane porównanie obrazów rzeczywistych z modelami komputerami potwierdziło słuszność zaproponowanego modelu. Przedstawiony model warstwy tlenkowej zawiera w sobie kilka typów ułożenia włókien powstałych w zależności od zakłóceń energetycznych tworzących nanopory o kształcie: trójkąta, rombu, pięciokąta i sześciokąta.

6. Program do symulacji ułożenia włókien w nanostrukturze

Na podstawie zdjęć morfologii powierzchni otrzymanych z mikroskopu skaningowego i ich KAO otrzymano odpowiednie dane na potrzeby napisania autorskiego programu symulującego ułożenie włókien (SUW) w warstwie tlenkowej wytwarzanej w elektrolitach trójskładnikowych. Powstający w programie komputerowym model odwzorowania morfologii warstwy Al_2O_3 jest próbą odtworzenia realnego układu celem lepszego zrozumienia i zobrazowania możliwości rozwiązania badanego zagadnienia. Symulacja wykorzystuje model w postaci graficznej odpowiednio przekształcony i zapisany matematycznie. Spodziewanym efektem działania, jest układana nanostruktura warstwy tlenkowej powstająca w zaprogramowanej aplikacji komputerowej [51].

6.1 Środowisko aplikacji

Do napisania programu zostało wykorzystane środowisko programistyczne Geany obsługujące pisanie kodu w języku C++, uruchamiane w systemie operacyjnym Linux Ubuntu. Użytym interfejsem graficznym był GNOME z obligatoryjnie zainstalowanymi bibliotekami GTK+ (gtkmm). Dystrybucja systemu Linux Ubuntu została wykorzystana ze względu na bezpłatną licencję GNU GPL, a także możliwość uruchomienia na platformach zarówno z procesorami Intel jak i AMD dla wersji 32 i 64 bitowych, dzięki czemu program jest kompatybilny z większością komputerów PC i laptopów. System dzięki wersji Live CD umożliwia uruchomienie z płyty lub pendriva bez konieczności instalacji na dysku twardym komputera. Oprogramowanie można również uruchomić w systemie Windows z użyciem wirtualnej maszyny Oracle poprzez uruchomienie obrazu systemu Linux (Rys. 55).

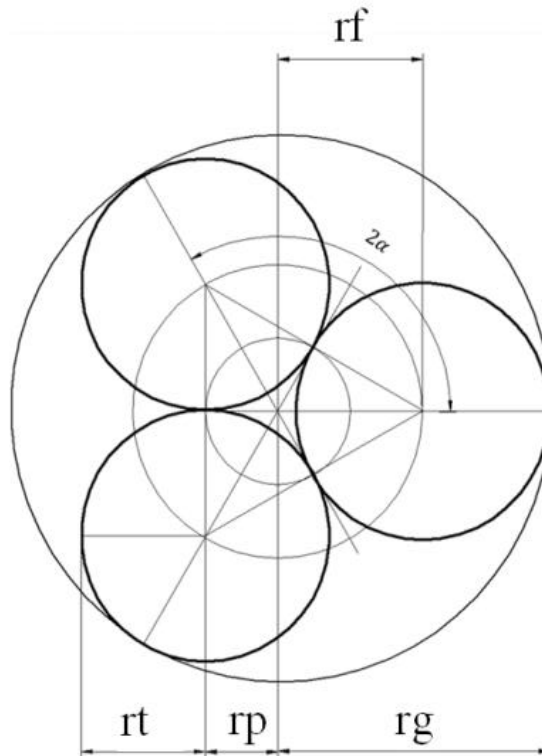


Wybrany system operacyjny charakteryzuje się zatem dużą kompatybilnością i elastycznością, dodatkowo cechuje się niewielkimi wymaganiami sprzętowymi.

Program SUW oparty jest o metodę numeryczną Monte Carlo, której kluczowym założeniem jest losowość wielkości charakteryzujących dane zjawisko, dzięki znajomości rozkładu odpowiednich danych opisujących proces stochastyczny. Wymaganymi informacjami, którymi posłużono się przy budowie modelu były: wymiary przestrzenne modelu, geometria obszaru, warunki początkowe, a także wzajemne zależności, np. warunki elektrolizy. Potrzebne do programu dane, takie jak wygląd, ułożenie i grubość włókien tlenku aluminium uzyskano dzięki zdjęciom mikroskopowym i ich komputerowej analizie.

6.2 Rozwiązanie geometryczne modelu

Rys. 56 prezentuje bazowe rozwiązanie geometryczne, na którym wzorowano się podczas rozwiązywania modelu matematycznego i późniejszej implementacji rozwiązania do programu komputerowego. Korzystając z przekształcenia rozwiązania geometrycznego aplikacja ustala: liczbę włókien dla grupy, promień grupy, promień pora, promień włókna i kąt obrotu grupy.



Rys. 56. Rozwiązanie geometryczne dla modelu trójkąta, oznaczenia: 2α – kąt pomiędzy sąsiednimi średnicami włókien, r_g – promień grupy, r_p – promień pora, r_t – promień włókna, r_f – promień okręgu wyznaczonego przez środki porów

Wykorzystując własności trójkątów wpisanych w okrąg, własności okręgów, wzajemnego ich położenia między sobą, kątów płaskich, a także stosując przekształcenia funkcji trygonometrycznych trójkąta zaproponowano następujące rozwiązanie analityczne:

$$\frac{r_t}{r_p} = \operatorname{tg} \alpha \quad (21)$$

$$r_t = r_p \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{360^\circ}{2n} \quad (23)$$

$$r_g = r_t + r_f \quad (24)$$

$$r_f = \sqrt{r_t^2 + r_p^2} \quad (25)$$

$$r_t = \operatorname{tg} \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \cdot r_p \quad (26)$$

$$r_f^2 = r_t^2 + r_p^2 \quad (27)$$

$$rp = \sqrt{rf^2 - rt^2} \quad (28)$$

$$rf = rg - rt \quad (29)$$

$$rt = tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \sqrt{(rg - rt)^2 - rt^2} \quad (30)$$

$$rt = tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \sqrt{rg^2 - 2rgrt + rt^2 - rt^2} \quad (31)$$

$$rt = tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \sqrt{rg^2 - 2rgrt} \quad (32)$$

$$rt^2 = \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \right)^2 \cdot (rg^2 - 2rgrt) \quad (33)$$

$$rt^2 + 2 \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \right)^2 rgrt - \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} rg \right)^2 = 0 \quad (34)$$

$$\Delta = 4 \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \right)^4 rg^2 + 4 \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} rg \right)^2 \quad (35)$$

$$rt = \frac{-2 \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \right)^2 rg + \sqrt{4 \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} \right)^4 rg^2 + 4 \left(tg \frac{2\pi\alpha}{360^\circ} rg \right)^2}}{2} \quad (36)$$

$$\tan = \frac{tg 2\pi\alpha}{360^\circ} \quad (37)$$

$$rt = -rg(\tan^2 + \sqrt{\tan^4 + \tan^2}) \quad (38)$$

$$rp = \frac{rt}{\tan} \quad (39)$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{n}; \beta = \frac{\alpha}{2} \quad (40)$$

Rozwiązanie z promienia okręgu rf wyznaczonego przez środki porów:

$$rt = -rg(tg^2\beta + \sqrt{tg^4\beta + tg^2\beta}) \quad (41)$$

$$rp = \frac{rt}{tg\beta} \quad (42)$$

$$rf = rg - rt \quad (43)$$

Wyliczenia z promienia pora:

$$rp = \frac{rt}{tg\beta} \quad (44)$$

$$rt = tg\beta \cdot rp \quad (45)$$

$$rf = \sqrt{rp^2 + rt^2} \quad (46)$$

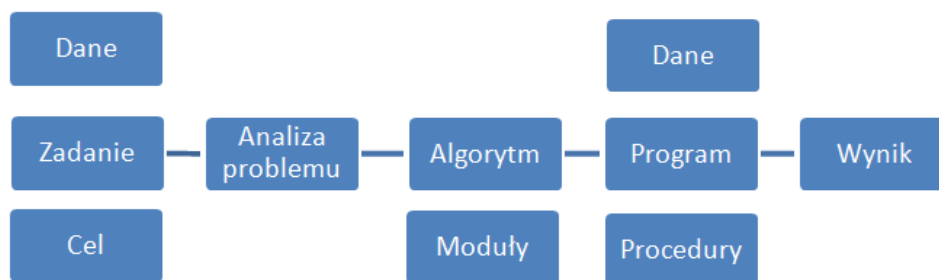
$$rg = rt + rf \quad (47)$$

6.3 Aplikacja komputerowa do symulacji ułożenia włókien

Program SUW został napisany według algorytmu postępowania:

- Cel: Symulacja morfologii warstwy i dobranie odpowiedniej topografii powierzchni na etapie jej projektowania.
- Dane: rodzaje ułożenia włókien, dane z KAO zdjęć SEM.
- Problem: Program budujący morfologię warstwy tlenkowej.
- Analiza problemu: Zaprogramowanie grup włókien i ich ułożenia, opracowanie matematyczne, implementacja danych, obiektów i klas.
- Wynik: Aplikacja symulująca ułożenie włókien w warstwie.

Schemat działania aplikacji przedstawiono poniżej (Rys. 57).



Rys. 57. Schemat programu SUW

Rozwiązanie analityczne zaimplementowano w języku C++, czego efektem były przykładowe kody programu:

```
void Grupa_wlokien::obliczenia_z_promienia_wlokna()
{
    rozmiar_typ tan_alfa = tan(_alphA);
    _pora_promien = _wlokna_promien / tan_alfa;
    _figury_promien = sqrt(pow(_pora_promien, 2) + pow(_wlokno_promien, 2));
    _group_promien = _wlokno_promien + _figury_promien; }
void Grupa_wlokien::obliczenia_z_promienia_wlokna()
{
    size_type tan_alfa = tan(_alphA);
    _wlokno_promien = tan_alfa * _pora_promien;
    _figury_promien = sqrt(pow(_pora_promien, 2) + pow(_wlokno_promien, 2));
    _group_promien = _wlokno_promien + _figury_promien; }
```

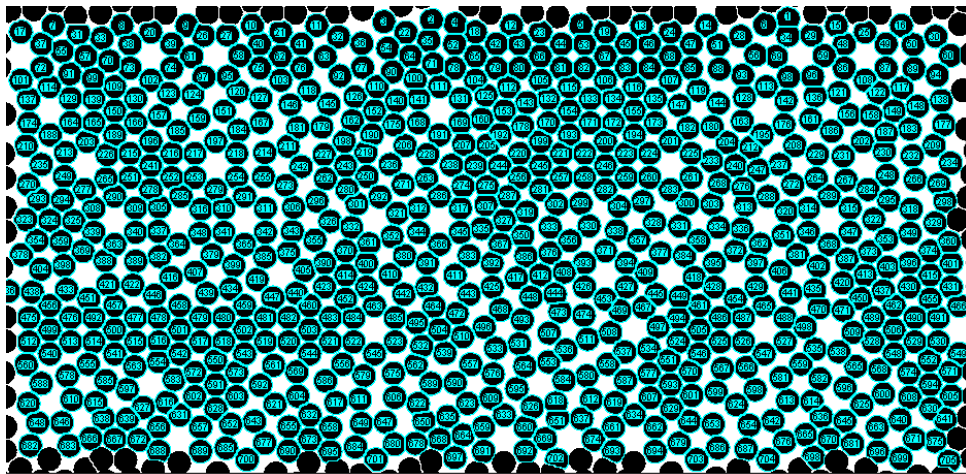


```

void Grupa_wlokien::obliczenia_z_group_promien()
{
    size_type tan_alfa = tan(_alpha);
    _wlokno_promien = _group_promien * ((-pow(tan_alfa, 2)) +
        (sqrt(pow(tan_alfa, 4) + pow(tan_alfa, 2))));
    _pora_promien = _wlokno_promien / tan_alfa;
    _figury_promien = _group_promien - _wlokno_promien; }

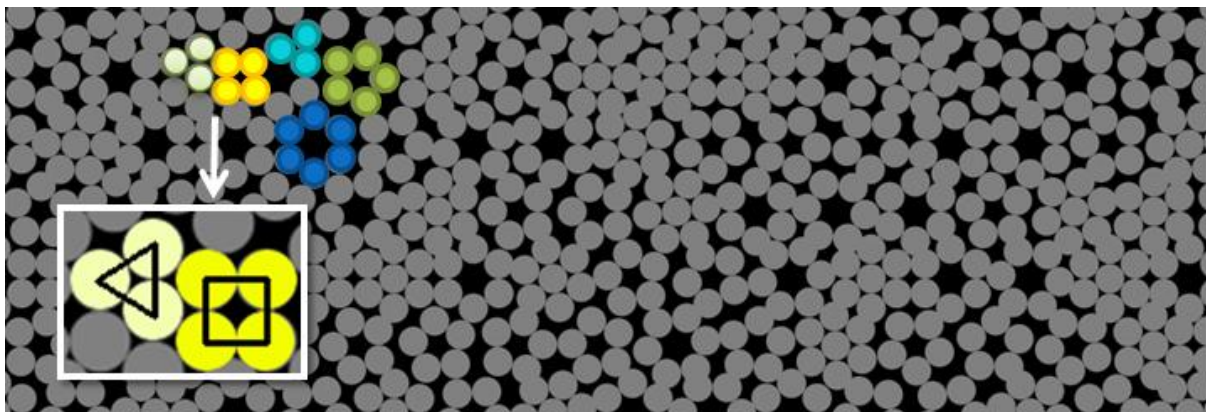
```

Program SUW został napisany celem utworzenia symulacji morfologii warstwy tlenkowej, dzięki danym uzyskanym z komputerowej analizy obrazu zdjęć z mikroskopu skaningowego. Obszar budowania morfologii warstwy tlenkowej na którym umieszczane są poszczególne rodzaje ułożeń włókien wynosi 1000 x 500 px. Pierwszym etapem działania programu jest rysowanie grup włókien z punktu (0,0), który znajduje się w lewym górnym rogu okna wynikowego. Za pomocą metody Monte Carlo program sporządza losowy rozkład grup stosując matematyczne przewidywanie zdarzeń. Aplikacja losuje jedną ze znanych grup nanoporów w kształcie: trójkąta, pięciokąta lub sześciokąta. Grupa nanoporów czworokątnych tworzona jest z połączenia grup pięcio i sześciokątów. Analiza przykładowego obrazu ułożenia włókien w aplikacji wspomagającej KAO wykazała 705 pełnych obiektów z których zbudowana jest warstwa Al_2O_3 na ekranie roboczym programu (Rys. 58).



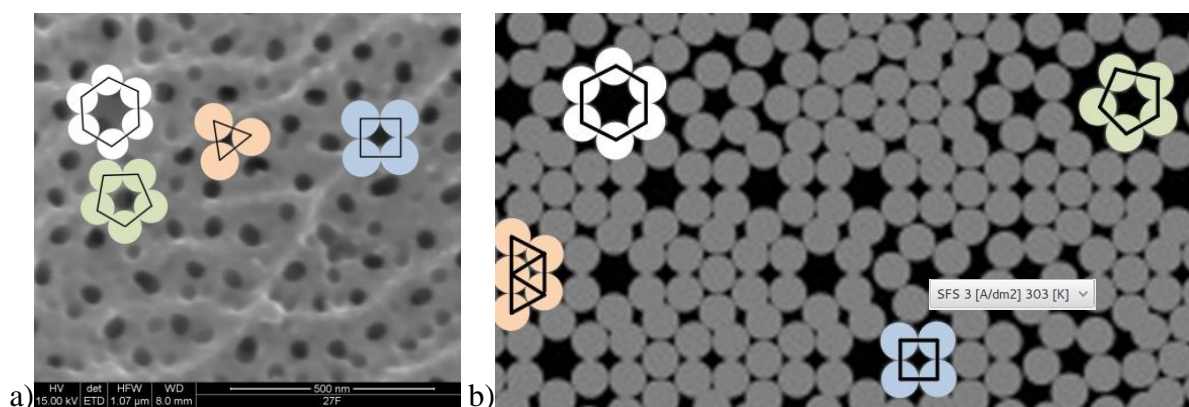
Rys. 58. Obliczanie ilości włókien w obrazie morfologii warstwy wytworzonej w elektrolicie SAS na ekranie wynikowym programu SUW

Wynikiem działania autorskiego programu SUW jest obraz morfologii warstwy tlenkowej dla ułożenia włókien utworzony w oknie programu (Rys. 59).



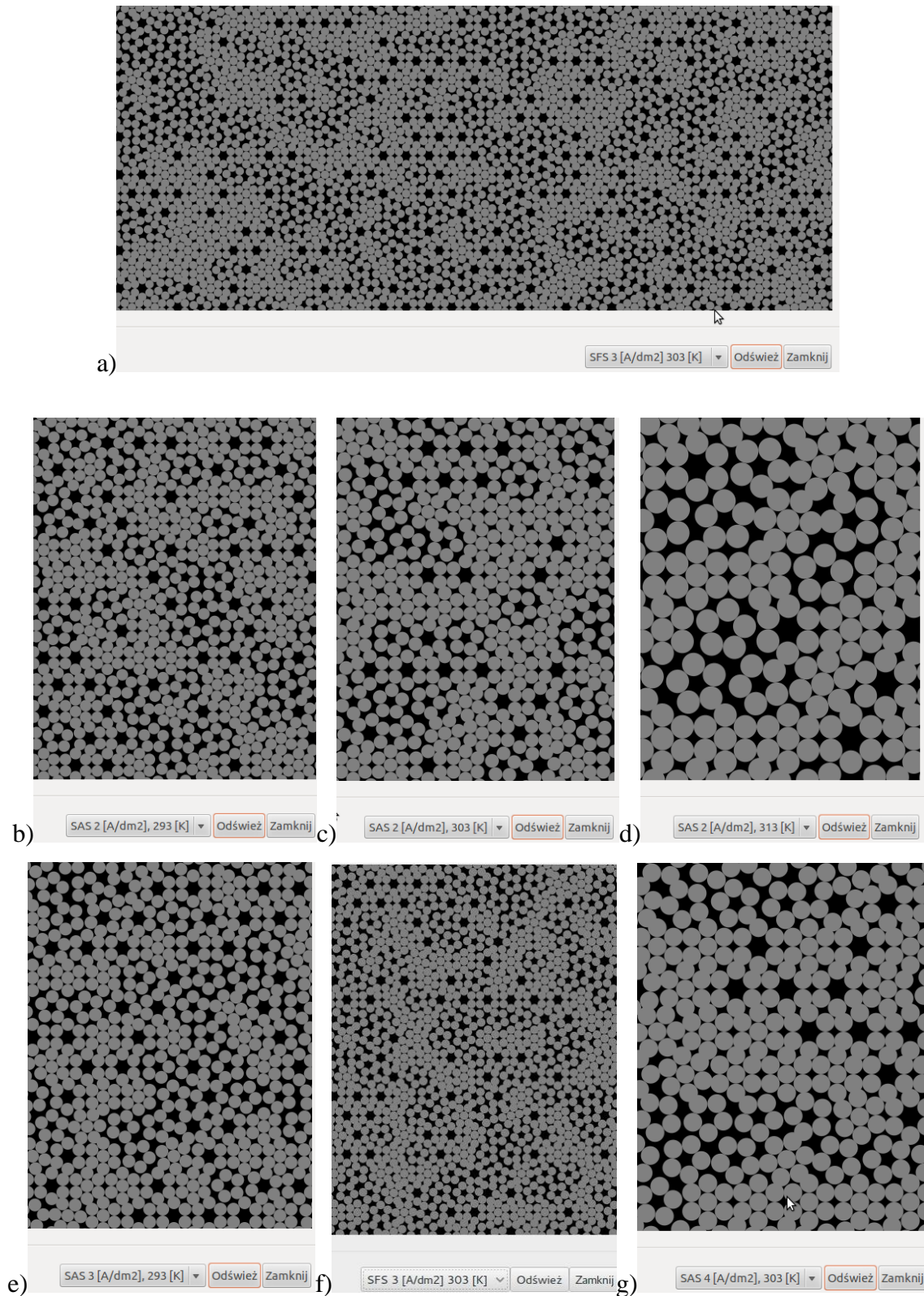
Rys. 59. Okno robocze programu SUW prezentujące grupy regularnie ułożonych włókien w morfologii warstwy tlenkowej

Budowana morfologia zawiera ułożone grupy włókien (Rys. 60).



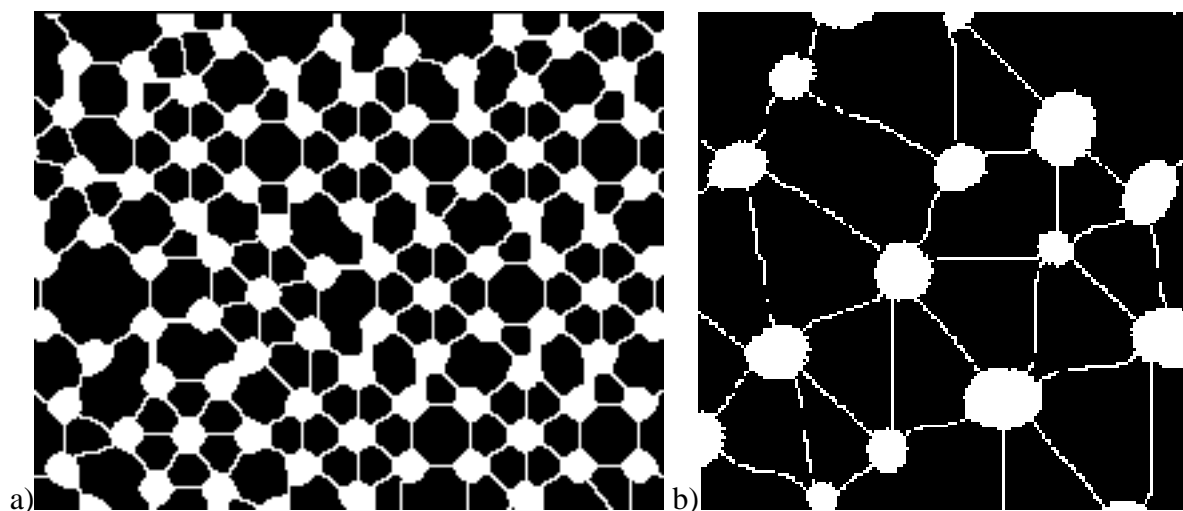
Rys. 60. Regularne grupy włókien: a) zdjęcie SEM z zaznaczonymi grupami, b) zrzut ekranowy z program SUW

Napisana w języku C++ aplikacja umożliwia budowę warstwy tlenkowej dla zmiennych warunków prowadzenia procesu anodowania twardego w elektrolitach SAS i SFS. Program w swym działaniu uwzględnia wartości uzyskane ze zdjęć warstwy tlenkowej.



Rys. 61. Działanie programu SUW dla powłok wytwarzanych w warunkach: a) SFS; 3 A/dm²; 303 K, b) SAS; 2 A/dm²; 293 K, c) SAS; 2 A/dm²; 303 K, d) SAS; 2 A/dm²; 313 K, e) SAS; 3 A/dm²; 293 K, f) SAS; 3 A/dm²; 303 K, g) SAS; 4 A/dm²; 313 K

Analizując fragmenty obrazów ułożenia włókien powstałych w autorskim programie SUW za pomocą aplikacji ImageJ wskazano na tworzenie się regularnych układów porów (Rys. 62).



Rys. 62. Fragment morfologii warstwy tlenkowej powstałej w programie SUW i poddanej analizie w aplikacji ImageJ obrazujący regularne układy porów

6.4 Podsumowanie

W języku C++ napisano program komputerowy symulujący ułożenie włókien. Aplikacja buduje wygląd morfologii warstwy tlenkowej w zależności od zastosowanych warunków prowadzenia procesu anodowania dla dwóch różnych elektrolitów trójskładnikowych. Program korzysta z danych pozyskany ze zdjęć mikroskopowych warstwy tlenkowej przeanalizowanych z użyciem KAO. Autorskie oprogramowanie wykorzystuje model geometryczny zapisany w postaci równań matematycznych zaimplementowanych w wybranym języku programowania. Wykorzystanie metody Monte Carlo pozwala na przewidywanie zdarzeń dzięki losowaniu nieznanymi wielkościami charakteryzującymi proces powstawania i ułożenia włókien powłoki tlenkowej.

Tworzony przez aplikację model morfologii symuluje możliwy wygląd realnego układu powstającego podczas anodowania twardego w zależności od użytych warunków prowadzenia procesu. Przyjęty przez autora model konceptualny składa się z założeń, redukujących badane zagadnienie i rzeczywisty obszar analiz. Takie uproszczenia są akceptowalne na potrzeby wykonania modelowania i symulacji.

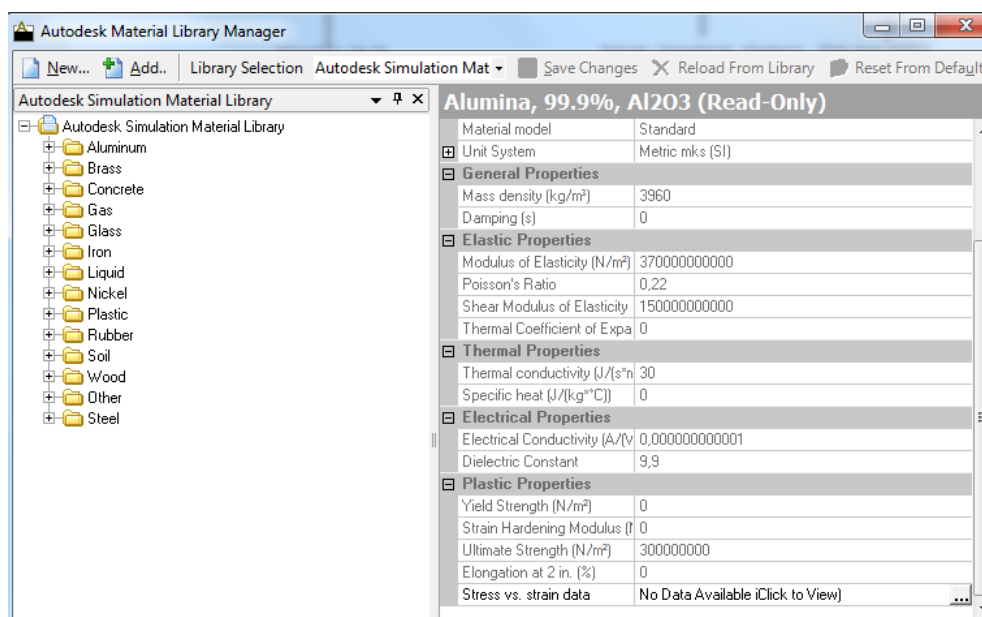
Dzięki autorskiemu programowi SUW możliwe jest określenie topografii powierzchni i wyboru technologii jej wytwarzania już na etapie projektowania węzła tribologicznego.

7. Symulacja skojarzeń ślizgowych w komputerowych badaniach tribologicznych

Analizy węzła tarcia kostka- płytką zostały przeprowadzone w komputerowej aplikacji Simulation Multiphysics. Zamodelowany układ był odzwierciedleniem skojarzenia ślizgowego stosowanego w badaniach ślizgowych na testerze tribologicznym RS 2007.

7.1 Warunki brzegowe analizy MES

Właściwości materiałów są najważniejszymi danymi, które należy wprowadzić w badaniu zachowania węzłów tribologicznych. Programy MES jako najistotniejsze i obligatoryjnie wymagane własności materiałowe przyjmują: gęstość materiału, moduł Younga, współczynnik Poissona, wytrzymałość na ścinanie i moduł sprężystości [126, 127]. Twardość materiału jest definiowana, jako jego odporność na odkształcenie trwałe pod wpływem sił skupionych, działających na małe powierzchnie [128]. Aplikacje CAE posiadają wbudowane bazy materiałów wraz z ich właściwościami (Rys. 63).



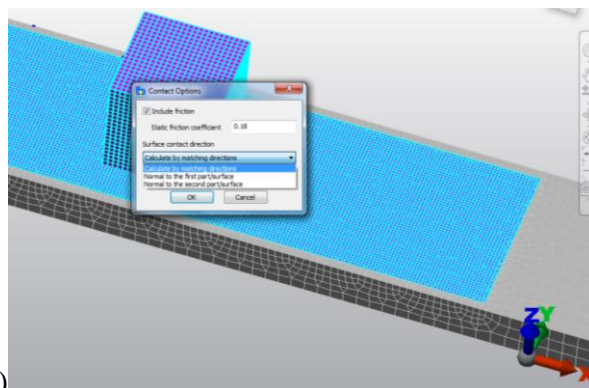
Rys. 63. Przykładowa baza materiałów programu Simulation Multiphysics

W przypadku braku wymaganego materiału możliwe jest jego utworzenie i wprowadzenie odpowiednich własności lub poprawienie, bądź uzupełnienie materiału istniejącego w bazie programu. Dane materiałowe potrzebne do przeprowadzenia symulacji tribologicznych przedstawiono w tabeli 12.

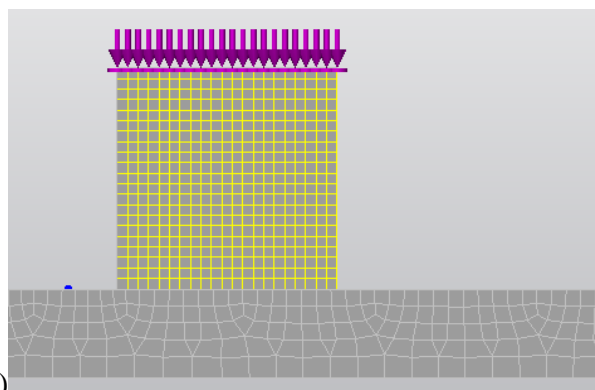
Tabela 12. Właściwości materiałów wprowadzone do biblioteki programu CAE [116]

	EN AW-5251	Al ₂ O ₃	TG15	TGK 20/5	TMP12	PEEK/BG
Gęstość (kg/m ²)	2680	3960	2150	2110	2260	1447
Moduł plastyczności (MPa)	69300	370000	460	460	490	8730
Liczba Poissona	0,36	0,22	0,46	0,46	0,46	0,4
Współczynnik tarcia między warstwą Al ₂ O ₃ , a próbką	-	-	0,21	0,25	0,15	0,19

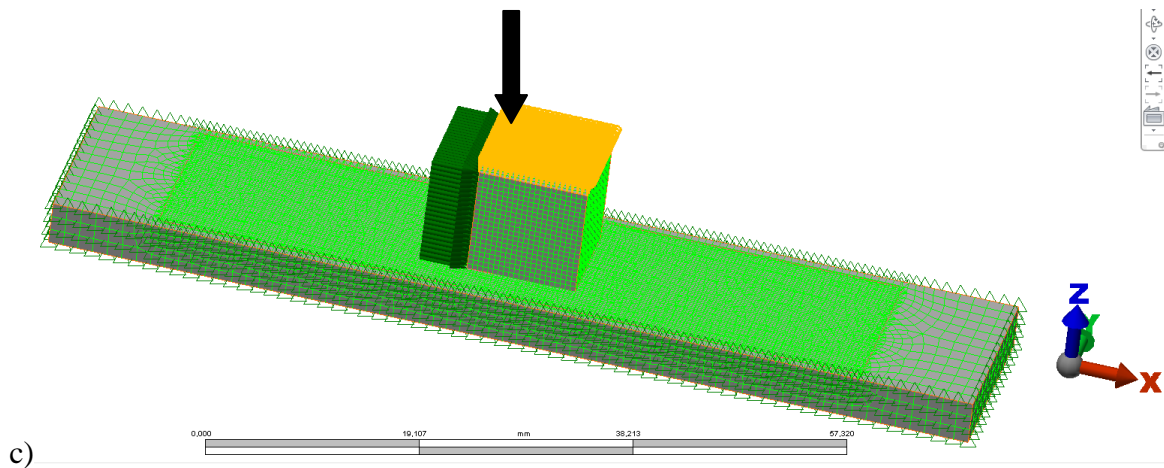
We wszystkich skojarzeniach w miejscu styku znajdowała się warstwa tlenkowa Al₂O₃ o grubości 50 μm wytworzona metodą anodowania twardego. Zmierzone stanowiskowo współczynniki tarcia między powłoką, a materiałem próbki zostały wprowadzone jako dane do programu (Rys. 64a). Zadany próbce nacisk jednostkowy wyniósł 0,25 MPa, 0,5 MPa i 1 MPa (Rys. 64b, c) przy średniej prędkości ślizgania 1 m/s dla wszystkich badanych próbek w ruchu posuwisto-zwrotnym.



a)



b)

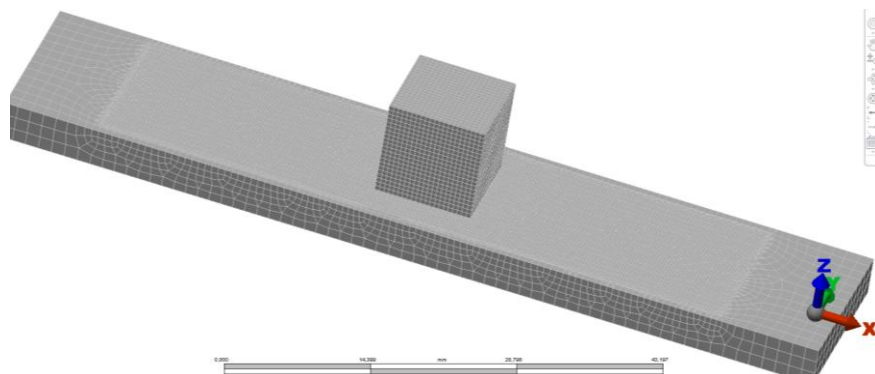


Rys. 64. Ustalanie warunków brzegowych węzła tribologicznego kostka-płytki:
 a) wprowadzenie własności kontaktu, b) przykładanie siły, c) graficzna prezentacja ustalonych warunków brzegowych

7.2 Siatka elementów skończonych

Na model została nałożona i odpowiednio zagęszczona siatka elementów skończonych złożona z 36171 węzłów (Rys. 65). Przeprowadzenie wstępnych analiz określanych mianem submodelingu pozwoliło na zidentyfikowanie obszarów, które nie mają istotnego wpływu na wynik symulacji. W miejscach tych nałożona siatka mogła być rzadsza, natomiast została ona zagęszczona w miejscach wykazujących występowanie istotnych wyników.

Ilość elementów wyniosła 48283 i rozkładała się odpowiednio: 11396 (warstwa tlenkowa), 27626 (płytki) and 9261 (próbki). Zastosowany typ elementów to: 8 węzłowe kostki – 82,85 %; 5 węzłowe piramidy – 6,77 %; 4 węzłowe element tetraedralne 5,86 %; 6 węzłowe – 4,52 %.

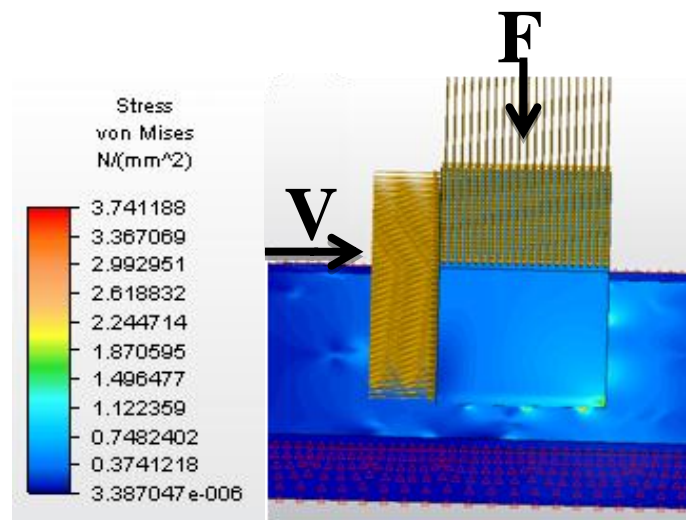


Rys. 65. Nałożona na model siatka elementów skończonych

Przed rozpoczęciem obliczeń wykonane zostało sprawdzenie modelu pod kątem ewentualnych błędów. Dzięki weryfikacji użytkownik potwierdza, że model MES jest wykonany zgodnie z zamierzeniem. Aplikacja analizuje czy siatka elementów skończonych nie ma dziur lub przerwań, czy użyte są odpowiednie elementy geometryczne, czy w modelu nie brakuje warunków brzegowych, czy wprowadzone właściwości materiałowe są odpowiednie i wiele innych. Kontrola odbyła się w środowisku wynikowym i nie wykazała żadnych błędów.

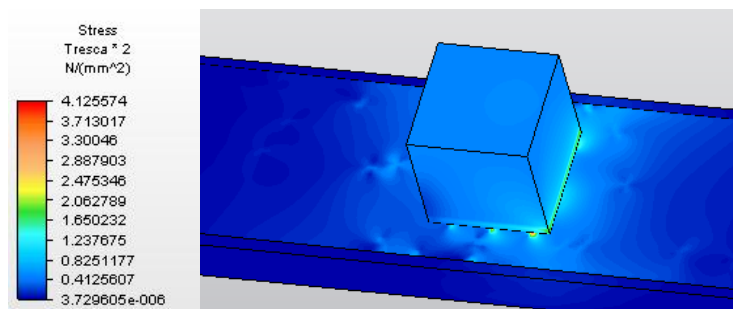
7.3 Symulacje tribologiczne MES

Analizy MES w programie Autodesk Simulation Multiphysics dały odpowiedź w postaci rozkładów naprężeń, odkształceń i przemieszczeń powstających w wyniku przyłożonych obciążeń i ruchu dla materiałów próbek TG 15, TGK 20/5, TMP 12 i PEEK/BG. Otrzymany rozkład naprężeń jest zbliżony dla wszystkich próbek bez względu na rodzaj zastosowanego materiału. Zmieniają się natomiast wartości naprężeń i odkształceń w poszczególnych regionach lokalnych. Wyniki analiz numerycznych w postaci map topograficznych zaprezentowano na (Rys. 66 - Rys. 77). Jako przykładowe warunki brzegowe, których wyniki przedstawiono w formie graficznej w niniejszej dysertacji zastosowano: materiał próbki PEEK/BG, nacisk o sile 0,5 MPa, dla symulacji węzła tarcia tribologicznego kostka-płytki. Otrzymane wyniki są rezultatem przede wszystkim z odniesienia do naprężeń głównych występujących w układzie. W prezentowanych topograficznych mapach naprężeń każdy kolor odpowiada określonemu zakresowi poziomu występujących na powierzchni naprężeń, gdzie wyniki maksymalne zaznaczone są na czerwono. Wyniki analiz von Misesa dla zadanych warunków brzegowych wskazują na występowanie największych naprężeń dla badanego układu tribologicznego w miejscach styku kostki z wytworzoną na płycie warstwą Al_2O_3 (Rys. 66).



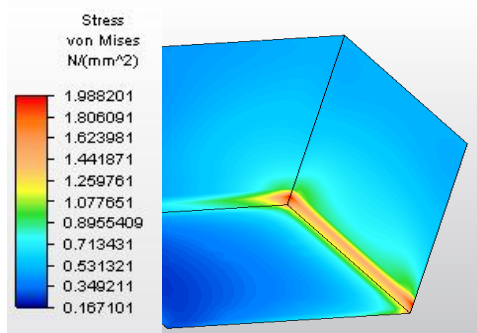
Rys. 66. Warunki brzegowe i wynik analizy naprężeń von Misesa [117]

Analiza naprężeń maksymalnych Tresca dała zbliżone wyniki wizualne, zmieniły się natomiast wartości naprężeń (Rys. 67).



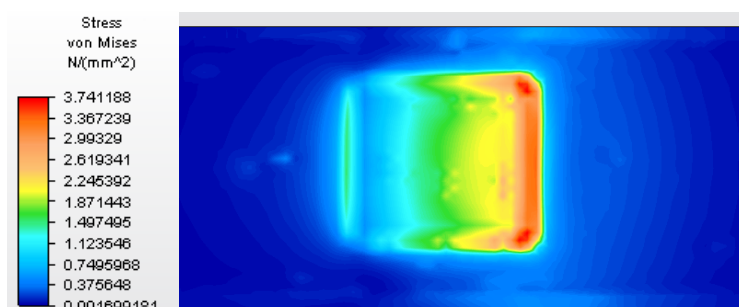
Rys. 67. Wartości naprężeń maksymalnych Tresca w układzie kostka- płyta

Maksymalne naprężenia von Misesa w klocku niezależnie od zastosowanego materiału umiejscowione są na dole w miejscu styku tribologicznego klocka z warstwą (Rys. 68).



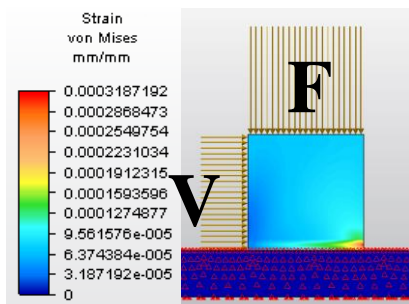
Rys. 68. Naprężenia Von Mises w próbce o kształcie kostki dla materiału PEEK/BG

Ruch i nacisk na próbkę powodują powstawanie naprężeń rosnących w kierunku ruchu klocka w powłoce ceramicznej oddzielającej próbkę od przeciwpróbki (Rys. 69).



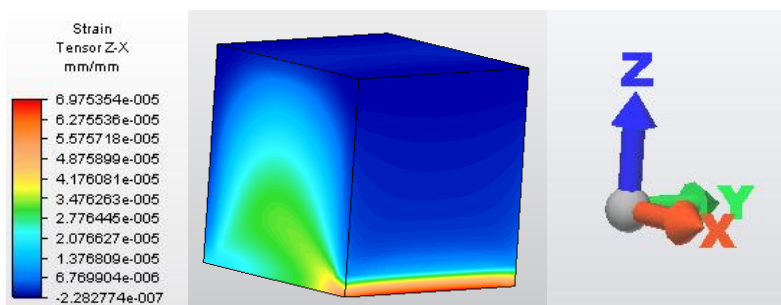
Rys. 69. Mapa topograficzna rozkładu naprężeń von Mises w warstwie tlenkowej – widok z góry

Zaobserwować można występowanie dużych pól naprężeń w powłoce zarówno z przodu jak i z tyłu miejsca, w którym przyłożona jest próbka. Wyniki odkształceń dla tego samego układu wraz z warunkami brzegowymi zaprezentowano na Rys. 70.



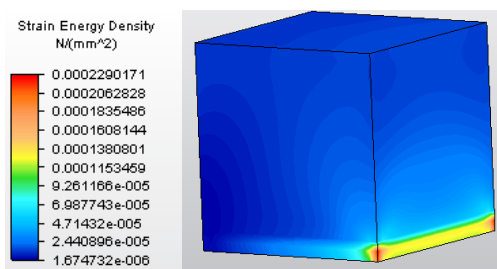
Rys. 70. Odształcenia von Mises w skojarzeniu kostka-płytki

Odształcenia maksymalne w klocku powodujące powstawanie sił tarcia i ścieranie się powierzchni klocka w warunkach tarcia technicznie suchego występują w miejscu styku powierzchni próbki z warstwą tlenkową w kierunku ruchu klocka (Rys. 71)



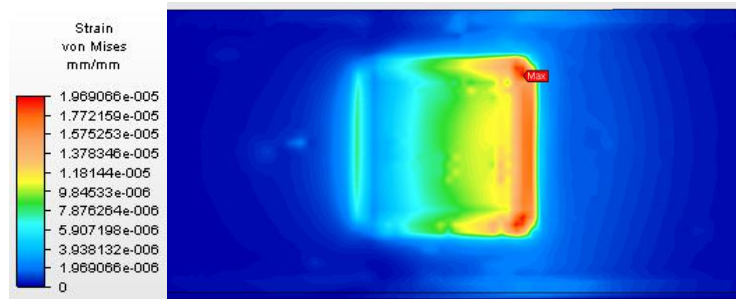
Rys. 71. Rozkład odkształceń w kierunku Z-X w klocku

Największa energia pochłonięta przez element ze względu na obciążenia w próbce powstaje na rogach klocka (Rys. 72).



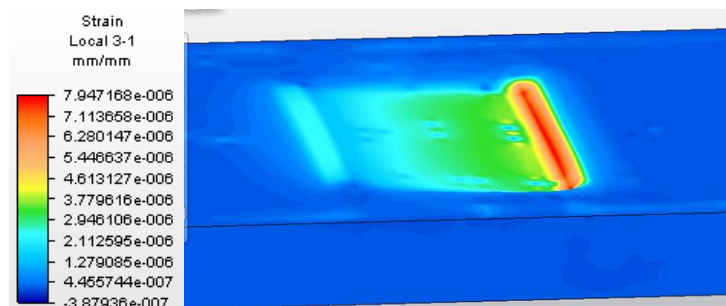
Rys. 72. Rozkład odkształcenia materiału PEEK/BG w kostce

Mapy topograficzne rozkładu odkształceń w cienkiej warstwie wytworzonej na stopie aluminium z zaznaczonym miejscem występowania maksymalnego odkształcenia pokazano na Rys. 73.

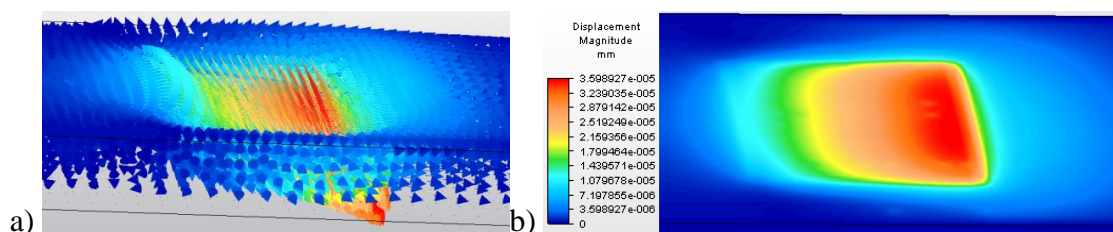


Rys. 73. Mapy topograficzne rozkładu odkształceń w cienkiej warstwie wytworzonej na stopie aluminium – widok z góry

Powiększenie widoku maksymalnych odkształceń i przemieszczeń wskazuje na powstawanie makromechanicznych mechanizmów tribologicznych, które zmieniają kształt powierzchni i powodują duże lokalne deformacje Rys. 74 i Rys. 75. Wartość maksymalnych przemieszczeń w warstwie zaprezentowano na rysunku: Rys. 74.

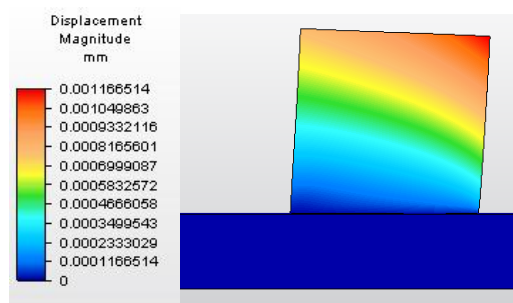


Rys. 74. Maksymalne odkształcenia lokalne w warstwie tlenkowej



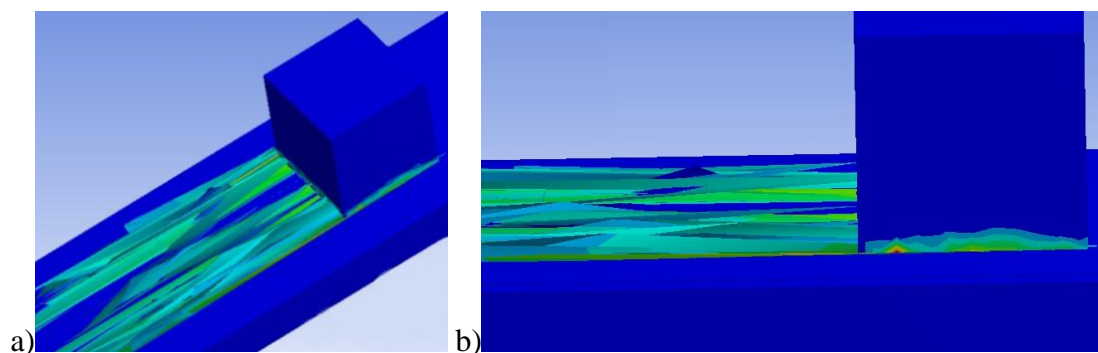
Rys. 75. Mapy topograficzne przemieszczeń widocznych w warstwie tlenkowej: a) widok w postaci wektorowej b) prezentacja wyników z wygładzoną mapą wyników

Zadanie siły powodującej ruch kostki przyczynia się do jej niewielkiego zniekształcenia, które w powiększeniu graficznym zaprezentowano na Rys. 76.



Rys. 76. Wynik przemieszczeń w węzle tribologicznym kostka-płytką zaprezentowany w graficznym powiększeniu

Powstający w procesie tarcia film tribologiczny nanoszony jest na przeciwpróbkę w sposób nierównomierny (Rys. 21b). Zjawisko to zostało potwierdzone badaniami komputerowymi przy zastosowaniu dynamicznej analizy naprężeń w ruchu posuwisto zwrotnym (Rys. 77). Prezentowane wyniki wskazują, że wartości maksymalne nie rozkładają w warstwie tlenkowej równo co wyjaśnia zjawisko nierównomiernego nanoszenia filmu ślizgowego zaobserwowanego podczas badań stanowiskowych [93].



Rys. 77. Rozkład naprężeń otrzymany z modelowania ruchu kostki po płytce dla analizy dynamicznej w ruchu posuwisto-zwrotnym

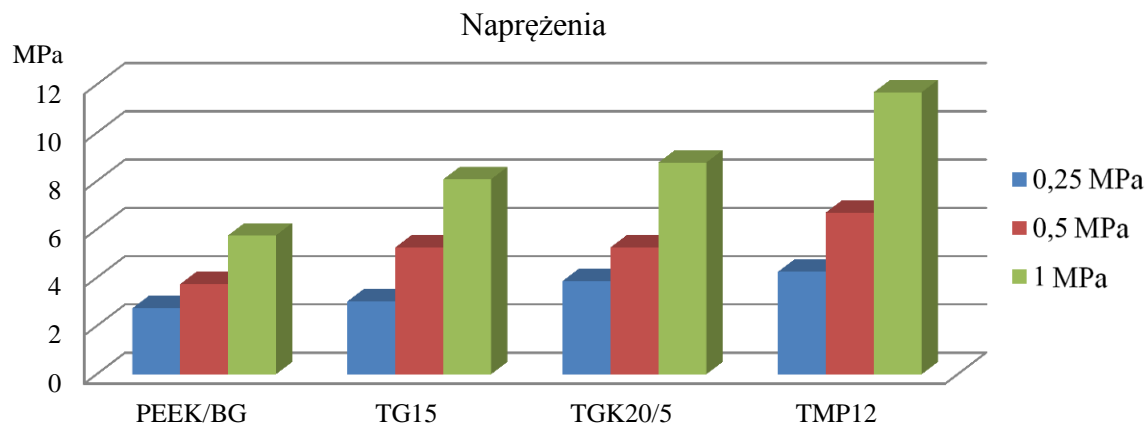
Wykonana analiza numeryczna MES w programie CAE dla zmiennych nacisków i materiałów dała wyniki maksymalnych naprężeń, odkształceń i przemieszczeń występujących w próbce i warstwie tlenkowej (Tabela 13).

Tabela 13. Wyniki analiz dla zmiennych warunków brzegowych dla wartości maksymalnych

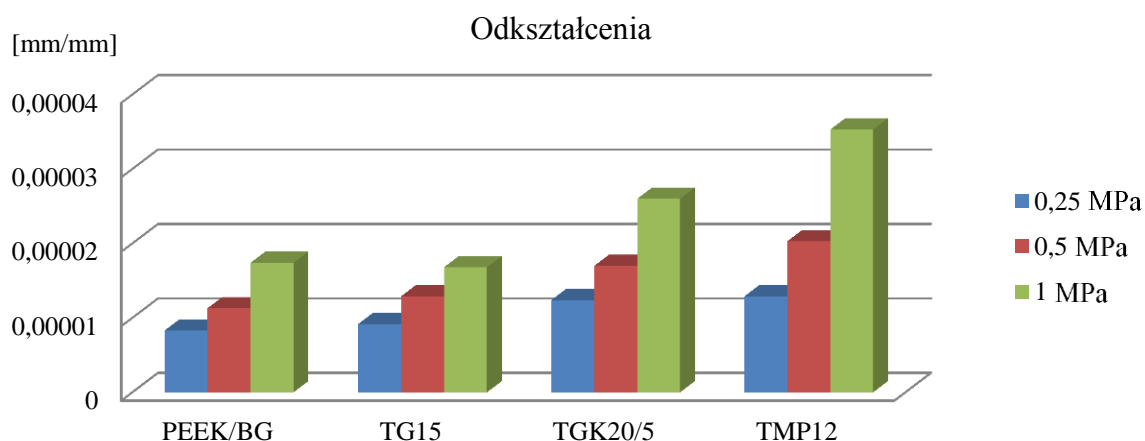
Material	Nacisk jednostkowy [MPa]	Naprężenie [MPa]	Odształcenie w materiał próbki [mm/mm]	Odształcenie w warstwie tlenkowej [mm/mm]	Przemieszczenie [mm]
PEEK/BG	0,25	2,7389	0,000239	8,30E-06	0,000942
	0,5	3,7411	0,000318	1,13E-05	0,00117
	1	5,7549	0,000478	1,74E-05	0,00168
TG15	0,25	3,0273	0,00456	9,16E-06	0,0159
	0,5	5,2610	0,00620	1,29E-05	0,0165
	1	8,0768	0,01205	1,68E-05	0,0289
TGK20/5	0,25	3,8699	0,00588	1,24E-05	0,0170
	0,5	5,2610	0,01014	1,70E-05	0,0231
	1	8,7739	0,01850	2,60E-05	0,0472
TMP12	0,25	4,2498	0,00538	1,29E-05	0,0175
	0,5	6,7044	0,00990	2,03E-05	0,0307
	1	11,6837	0,01668	3,53E-05	0,0514

Maksymalne naprężenia występujące w badanym skojarzeniu tribologicznym zaobserwowano w warstwie tlenkowej. Wynosiły one średnio w zależności od użytego materiału: PEEK/BG – 4,08 MPa, TG15 – 5,46 MPa, TGK20/5 – 5,97 MPa i TMP12 – 7,55 MPa. Porównując materiały PEEK/BG i TMP12 widać, że różnica wielkości naprężeń jest prawie dwukrotna. Średnie wartości największych odkształceń wystąpiły w materiale próbki TMP12 (0,011506667), a najmniejsze w PEEK/BG (0,000345). Wartości średnich odkształceń maksymalnych w warstwie przy współpracy z badanymi materiałami wyniosły: PEEK/BG - 0,0000123 [mm/mm], TG15 - 0,0000130 [mm/mm], TGK20/5 – 0,0000184 [mm/mm] i TMP12 - 0,0000228 [mm/mm]. Zachowane zostało prawo Hook’a zgodnie z którym odkształcenia rosną wraz ze wzrostem naprężeń. Maksymalne zbadane przemieszczenia w analizowanym węzle tarcia próbka-przeciwpróbka wystąpiły w materiale próbki. Najmniejsze wartości uzyskano dla zastosowania materiału PEEK/BG (średnia: 0,00126), natomiast największe dla TMP12 (średnia: 0,03318). Analizując wyniki widać ich zależność z

badaniami stanowiskowymi (Rys. 20). Należy przyjąć, że rosnące wartości naprężeń (Rys. 78) i odkształceń (Rys. 79) powodują wzrost zużycia materiału próbki i warstwy tlenkowej.



Rys. 78. Maksymalne naprężenia w warstwie tlenkowej



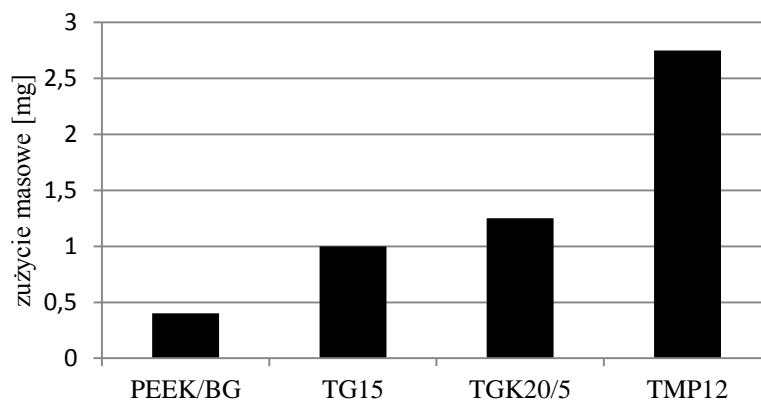
Rys. 79. Maksymalne odkształcenia w warstwie tlenkowej

Próbki poddano większym naprężeniom co spowodowało wzrost wartości odkształceń i była to zależność liniowa, z czego wywnioskowano, że są to odkształcenia sprężyste.

Otrzymane wyniki badań pokazują zależność właściwości tribologicznych w badanym węzle tarcia od: właściwości materiału próbki i przeciwpróbki, wartości nacisku powierzchniowego, a także współczynnika tarcia.

7.4 Stanowiskowe badania tribologiczne

Celem oceny poprawności otrzymanych wyników symulacji komputerowych dla badania węzłów tribologicznych przeprowadzono badania stanowiskowe. Analizy zostały wykonane na testerze RS 2007, którego warunki pracy zostały odwzorowane w symulacjach MES. Rezultaty testu tribologicznego przedstawiono na Rys. 80.



Rys. 80. Wyniki badań stanowiskowych zużycia kompozytów współpracujących z warstwą tlenkową przy zastosowaniu różnych materiałów próbek [117]

7.5 Podsumowanie

Zastosowanie nowoczesnych technologii komputerowych wykorzystujących metody numeryczne pozwoliło na wykonanie obliczeń naprężeń, odkształceń i przemieszczeń trójwymiarowego modelu warstwy tlenkowej i całego węzła tribologicznego kostka-płytki dla skojarzenia ślizgowego. Badania przeprowadzono dla warunków zgodnych z rzeczywistymi symulując zjawisko tarcia technicznie suchego, zmienne naciski na próbkę i dobierając różnego rodzaju materiały próbek. Widoczne na topograficznych mapach deformacje powierzchni są efektem przemieszczania się klocka i siły go obciążającej. Spiętrzenia naprężeń występują w miejscu styku próbki z przeciwpróbką. Największa energia pochłonięta przez element ze względu na obciążenia w próbce powstaje na rogach klocka. Otrzymane wyniki badań MES w programie Autodesk Simulation Multiphysics wskazują na zależność właściwości tribologicznych od:

- właściwości materiałów biorących udział w badaniu,
- wartości nacisku powierzchniowego,
- i współczynnika tarcia.

Zgodnie z prawem Hooke'a wzrost naprężeń spowodował wzrost wartości odkształceń dla wszystkich analizowanych materiałów próbek. W badanym przypadku stosunek naprężeń do odkształceń przyjął zależność liniową, co oznacza, że w układzie tym występują odkształcenia plastyczne. Analiza wyników prowadzi do stwierdzenia, że otrzymane mapy naprężeń dla warstwy Al_2O_3 są wynikiem:

- sił tarcia – tarcie pomiędzy przesuwaną próbką i warstwą tlenkową powoduje powstawanie naprężeń kompresyjnych spowodowanych ruchem klocka i przyłożonym naprężeniem;
- zmian w geometrii – w warstwie występują odkształcenia plastyczne powstałe z powodu ściskania i rozciągania. Są one zgodne z makromechanicznymi mechanizmami tribologicznymi. Można je zaobserwować na przykład pochylenie się klocka i ugięcie warstwy;
- naprężeń szczątkowych – występują szczególnie często w cienkich powłokach, ze względu na proces osadzania, mogą zawierać naprężenia kompresyjne o dużych wartościach.

Wartości maksymalnych naprężeń występujących w powłoce tlenkowej nie rozkładają się jednostajnie, co jest wyjaśnieniem zjawiska nierównomiernego nanoszenia filmu ślizgowego powstającego podczas badań.

Otrzymane wyniki obliczeń z wykorzystaniem metod komputerowych po zestawieniu z wynikami otrzymanymi z badań stanowiskowych na testerze tribologicznym RS 2007 potwierdzają poprawność otrzymanych rozwiązań. Zużycie materiału rośnie wraz ze wzrostem naprężeń występujących w próbce i przeciwpróbce.

8. Wnioski

Dysertacja doktorska stanowi oryginalne i nowatorskie rozwiązanie problemu wykorzystania metod komputerowych do wspomagania badań tribologicznych węzłów tarcia modyfikowanych materiałów polimerowych w skojarzeniu ze stopem aluminium EN AW-5251, na którym wytworzono warstwy tlenkowe w elektrolitach trójskładnikowych. Rozprawa doktorska zawiera dogłębną analizę stanu wiedzy na podstawie przeglądu literatury obejmującej niemalże 130 opracowań naukowych. Większość z nich to literatura zagraniczna publikowana po roku 2000. Przeanalizowane opracowania były wzorcem do zamodelowania trójwymiarowego modelu warstwy tlenkowej wytwarzanej w elektrolitach trójskładnikowych, a także opracowania autorskiego programu symulującego wygląd morfologii warstwy tlenkowej wytwarzanej w zmiennych warunkach anodowania twardego. Odpowiednie dane wykorzystane na potrzeby modelowania i symulacji uzyskano z KAO zdjęć SEM dla warstw tlenkowych otrzymywanych w różnych parametrach wytwarzania. Ponadto przeprowadzono badania tribologiczne wspomagane modelowaniem CAD i symulacjami komputerowymi wykorzystującymi obliczenia MES w których zastosowano różne materiały polimerowe dla skojarzenia ślizgowego kostka-płytką celem zastąpienia czasochłonnych i kosztownych badań stanowiskowych. Na podstawie otrzymanych podczas realizacji rozprawy doktorskiej wyników badań należy stwierdzić osiągnięcie postawionych przez autora celów pracy oraz sformułować następujące wnioski:

1. Wraz z upływem czasu anodowania komórka tlenkowa przyjmuje swój kolumnowy kształt i jednocześnie wzrasta średni udział porowatości powierzchni warstwy oraz rośnie średnica porów.
2. Mikro i mezopory oraz widoczne granice ziarn na warstwach są efektem niekorzystnego działania trawienia stopu oraz dziedziczenia cech podłoża przez formujące się warstwy Al_2O_3 . Przeprowadzane przed anodowaniem trawienie stopu aluminium w roztworach KOH i HNO_3 ma negatywny wpływ na właściwości tribologiczne (wartość współczynnika tarcia oraz intensywność zużywania) warstw powierzchniowych i współpracujących z nimi tribopartnerów.
3. Zmierzone za pomocą KAO na podstawie zdjęć SEM wielkości porów i włókien, pozwoliły na zamodelowanie w programie CAD trójwymiarowego modelu warstwy Al_2O_3 , uwzględniającego różne typy ułożenia włókien, powstające w wyniku zakłóceń energetycznych o kształcie: trójkąta, rombu, pięciokąta i sześciokąta. Porównanie

obrazów rzeczywistych z modelami komputerami potwierdziło słuszność zaproponowanego modelu.

4. Symulacja morfologii warstwy Al_2O_3 dla zmiennych warunków anodowania w autorskim programie SUW, pozwala na dobranie najlepszej topografii powierzchni. Aplikacja buduje wygląd morfologii warstwy tlenkowej w zależności od zastosowanych warunków prowadzenia procesu anodowania dla dwóch różnych elektrolitów trójskładnikowych. Program korzysta z danych pozyskanych na podstawie zdjęć mikroskopowych warstwy tlenkowej przeanalizowanych z użyciem KAO. Autorskie oprogramowanie wykorzystuje opracowany model geometryczny zapisany w postaci równań matematycznych zaimplementowanych w języku programowania C++. Użycie metody Monte Carlo pozwoliło na prognozę zdarzeń dzięki losowaniu nieznanymi wielkościami charakteryzującymi proces powstawania i ułożenia włókien powłoki tlenkowej. Dzięki autorskiemu programowi SUW możliwe jest określenie topografii powierzchni i wyboru technologii jej wytwarzania już na etapie projektowania węzła tribologicznego.
5. Komputerowe badania węzłów tribologicznych w warunkach tarcia technicznie suchego dla zmiennych nacisków wskazały miejsca występowania maksymalnych naprężeń, odkształceń i przemieszczeń. Wyniki obliczeń numerycznych są bazą dla szukania nowych materiałów dla zastosowań w zagadnieniach tribologicznych. Użycie symulacji komputerowej dla badań węzłów tarcia eliminuje problem odtwarzania identycznych warunków środowiskowych takich jak temperatura otoczenia, wilgotność, drgania czy nawet zużycie testera które również ma negatywny wpływ na wyniki badań tribologicznych. Zastosowanie MES w tribologii pozwala na przeprowadzenie badań bez konieczności zakupu kosztownych testerów tribologicznych, jak również wytwarzania próbek, przeciwpróbek i warstwy tlenkowej. Dzięki wykorzystaniu komputerów z odpowiednim oprogramowaniem możliwe jest zmniejszenie ilości prób lub całkowite wyeliminowanie badań stanowiskowych.
6. Przedstawione badania MES odzwierciedlają wyniki badań stanowiskowych potwierdzając słuszność podjętych prac. Istnieje zatem możliwość zamodelowania i zaprojektowania skojarzenia ślizgowego wybierając dla niego najlepsze warunki i materiały do zastosowań tribologicznych wykorzystując metody numeryczne.

7. Wartość maksymalnych naprężeń i odkształceń w warstwie Al_2O_3 nie rozkłada się równomiernie, co może wyjaśniać zjawisko nierównomiernego nanoszenia filmu ślizgowego powstałego podczas badań stanowiskowych. Zgodnie z prawem Hooke'a wzrost naprężeń spowodował wzrost wartości odkształceń dla wszystkich analizowanych materiałów próbek. W badanym przypadku stosunek naprężeń do odkształceń przyjął zależność liniową, co oznacza, że w układzie tym występują odkształcenia plastyczne. Analiza wyników prowadzi do stwierdzenia, że otrzymane mapy naprężeń dla warstwy Al_2O_3 są one wynikiem:
- sił tarcia – tarcie pomiędzy przesuwaną próbką i warstwą tlenkową powoduje powstawanie naprężeń kompresyjnych spowodowanych ruchem klocka i przyłożonym naprężeniem.
 - Zmian w geometrii – w warstwie występują odkształcenia plastyczne powstałe z powodu ściskania i rozciągania. Są one zgodne z makromechanicznymi mechanizmami tribologicznymi. Można je zaobserwować na przykład pochylenie się klocka i ugięcie warstwy.
 - Naprężeń szczątkowych – występują szczególnie często w cienkich powłokach, ze względu na proces osadzania, mogą zawierać naprężenia kompresyjne o dużych wartościach.
8. Przedstawione badania komputerowe dobrze odzwierciedlają wyniki stanowiskowych badań dynamicznych potwierdzając słuszność podjętych badań. Można zatem wstępnie zamodelować i zaprojektować skojarzenie ślizgowe wybierając dla niego najlepsze warunki i materiały do danych zastosowań. Ma to oczywiste znaczenie ekonomiczne.

9. Literatura

1. Nanonauka i nanotechnologia. Narodowa strategia dla Polski. Raport, MNiSW, Warszawa 2006.
2. W. Nowacki, W. Łojkowski, J. Kuciński, Scenariusze rozwoju materiałów metalicznych, ceramicznych i kompozytowych, IPPT PAN, Warszawa 2008.
3. M. Kleiber, Wyniki Narodowego Programu Foresight Polska 2020, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Warszawa 2009.
4. J. Kleer, A. Wierzbiński, Narodowy program Foresight Polska 2020. Dyskusja założeń scenariuszy, Polska Akademia Nauk. Komitet Prognoz „Polska 2000 Plus”, Warszawa 2009.
5. S. Płaza, L. Margielewski, G. Celichowski, Wstęp do tribologii i tribochemia, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
6. Protokół z Kioto, do Ramowej konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, Dziennik Ustaw 203 (2002) 13427-13450.
7. T. Burakowski, T. Wierzchoń, Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
8. L. Dobrzański, Kształtowanie struktury i własności materiałów inżynierskich i biomedycznych, OCSCO World Press, Gliwice 2009.
9. J. Łaskawiec, Fizykochemia powierzchni ciała stałego, PolSl, Gliwice 2000.
10. P. Kula, Inżynieria warstwy wierzchniej, Politechnika Łódzka, Łódź 2000.
11. B. Mazurkiewicz, U. Lelek-Borkowska, Powłoki antykorozyjne i dekoracyjne, Kraków 2009.
12. S. Scotto-Sheriff, E. Darque-Ceretti, G. Plassart, M. Aucouturier, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 5081-5088.
13. A. Raveeh, Z. K. Tsameret, E. Grossman, *Surf. Coat. Technol.*, 88 (1996) 103-111.
14. V. Wagner, D. Wechsler, *Nanobiotechnology II, Technology Analysis*, 50 (2004).
15. Z. Bittnar, *Nanotechnology in Construction 3*, Springer, Berlin 2009.
16. N. Ekekwe, *Nanotechnology and Microelectronics: Global Diffusion, Economics and Policy*, IGI Global Snippet, Pennsylvania 2010.
17. W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gösele, A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 6050-6054.
18. X. Sun, J. Liang, J. Zhao, Q. Ma, B. Xu, *Appl. Phys.* 2 (2010) 263-267.
19. K. Kurzydłowski i M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, PWN, Warszawa 2011.
20. G. Patermarkis, K. Moussoutzanis, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 699-708.
21. X. Zhu, D. Li, Y. Song, Y. Xiao, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3160-3163.
22. K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1225-1228.

23. E. Zhuravlyova, L. Iglesias-Rubianes, A. Pakes, P. Skeldon, G. Thompson, X. Zhou, T. Quance, M. Graham, H. Habazaki, K. Shimizu, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2153–2159.
24. S. Chu, K. Wada, S. Inoue, S. Todoroki, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B321–B327.
25. A. Musa, A. Mohamad, A. Kadhum, E. Chee, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5052 – 5065.
26. G. Poinern, A. Nurshahidah, D. Fawcett: *Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development*, *Materials*, 4 (2011) 487-526.
27. K. Sattler, *Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials*, CRC Press, USA 2011.
28. P. Liu, V. Singh, S. Rajaputra, *Nanotechnology*, 21 (2010) 115-303.
29. O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 1173-1175.
30. A. Eftekhari, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
31. A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, *J. Electroanal. Chem.* 632 (2009) 139-142.
32. I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach, *Appl. Surf. Sci.*, 236 (2004) 270–277.
33. J. Diggle, T. Downie, C. Goulding, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 365-405.
34. E. Irhayem, A. Jhas, V. Birss, *Procs. Electrochem. Soc.*, 18 (2004) 152.
35. J. Schwarz, C. Menon, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Taylor & Francis, 2004.
36. I. Jawahir, S. Sikdar, Y. Huang, *Treatise on Sustainability Science and Engineering*, Springer, 2013.
37. G. Patermarakis, H. Karayannis, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2647–2656.
38. L. Zaraska, G. Sulka, M. Jaskuła, *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 2427–2436.
39. L. Zhao, J. Wang, Y. Li, C. Wang, F. Zhou, W. Liu, *Physica B: Physics of Condensed Matter* 405 (2010) 456-460.
40. J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. Wehrspohn, U. Gösele, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 776–779.
41. J. Ganley, K. Riechmann, E. Seebauer, R. Masel, *J. Catal.*, 227 (2004) 26-32.
42. G. Alcalá, P. Skeldon, G. Thompson, A. Mann, H. Habazaki, K. Shimizu, *Nanotechnology*, 13 (2002) 451.
43. E. Altunbas, R. Solmaz, G. Kardas, *Mater. Chem. Phys.*, 121 (2010) 354–358.
44. J. Song, H. Oh, H. Kong, J. Jang, *J. Hazard. Mater.*, 187 (2011) 311–317.
45. X. Li, X. Nie, L. Wang, D. Surf. *Coat. Technol.*, 200 (2005) 1994 – 2000.
46. C. Sunseri C. Spadaro S. Piazza M. Volpe F. Di Quarto, *J Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 416–421.

47. D. Griffiths. Introduction to Electrodynamics, Benjamin Cummings, San Francisco, CA, 1999.
48. W. Skoneczny, Kształtowanie wybranych właściwości warstw powierzchniowych na bazie tlenku aluminium, ATH, Bielsko-Biała 2009.
49. B. Bhushan, Introduction of tribology, John Wiley & Sons, INc, New York 2002.
50. J. Oh, C. Thompson, Electrochem. Acta, 56 (2011) 4044–4051.
51. M. Kubica, W. Skoneczny, K. Krasieńska, Program komputerowy symulujący morfologię nanoceramicznej warstwy Al_2O_3 wytwarzanej w elektrolitach trójskładnikowych, XII Forum Inżynierskie ProCAx, Sosnowiec 2013.
52. J. Sobiecki, P. Tomassi, The production of laminar composite Al- Al_2O_3 , Composites, 6 (2006) 20-25.
53. T. Biestek, J. Weber, Powłoki konwersyjne: chromianowe, fosforanowe, tlenkowe i szczawianowe, WNT, Warszawa 1968.
54. A. Brace, W. Sheasby, The technology of anodizing aluminium. Technicopy Limited, U.K., 1979.
55. J. Weber, Podstawowe parametry galwanotechniczne: interpretacja elektrochemiczna, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 1983.
56. W. Skoneczny, Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego, Wyd. Pol. Łódzkiej filia w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała 2001.
57. S. Nakamura, M. Saito, L. Huang, M. Miyagi, K. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 3589–3593.
58. G. Paolini, M. Masaero, F. Sacchi, M. Paganelli, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 32–38.
59. A. Pakes, G. Thompson, P. Skeldon, P. Morgan, K. Shimizu, Trans. IMF., 77 (1999) 171–177.
60. L. Zaraska, G. Sulka, J. Szeremeta, M. Jaskula, Electrochim. Acta, 55 (2010), 4377–4386.
61. T. Szymura, Chemia w inżynierii materiałów budowlanych, Pol. Lubelska, 2012.
62. W. Xu, H. Chen, M. Zheng, G. Ding, W. Shen, Optital Mater., 28 (2006) 1160–1165.
63. W. Skoneczny, Wpływ parametrów procesu oraz składu metalu podłoża na właściwości warstw tlenkowych otrzymanych metodą elektrolityczną, Inż. Powierzch., 2 (2000) 21–25.
64. A. Belwalkar, E. Grasing, W. Geertruyden, Z. Huang, W. Misiolek, J. Membr. Sci., 19 (2008) 192-198.
65. M. Song-jiang, L. Peng, Z. Hai-hui, F. Chao-peng, K. Ya-fei, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18 (2008) 825-830.
66. O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 1173-1175.

67. M. Kubica, W. Skoneczny, G. Służalek, Computer image analysis and modeling of nanoceramic oxide layers, *Mechanik* 7 (2011) 469-476.
68. W. Chen, J. Wu, J. Yuan, X. Xia, X. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, 600 (2007) 257–264.
69. W. Bensalah, M. Feki, M. Wery, H. Ayedi, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 1673–1679.
70. Y. Song, H. Wu, B. Yang, J. Wang, J. Yang, C. Xu, X. Zhu, H. Jia, *J. Elect. Chem.*, 682 (2012) 110–115.
71. P. Tomassi, *Rozwój technologii galwanicznych*, *Inż. Powierzch.*, 2 (2003) 10-15.
72. H. Yan, L. Zhang, J. Shen, Z. Chen, G. Shi, B. Zhang, *Nanotechnology*, 17 (2006) 3446–3450.
73. A. Hakimizad, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 2438–2445.
74. L. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y. Wang, H. Kuo, S. Kia, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 2634 – 2641.
75. W. Serebiński, *Warstwy powierzchniowe (Mn-N-S) i (Mn-N-O) wytwarzane na aluminium i jego stopach*. Wyd. Pol. Gdańskiej, Gdańsk 2003.
76. W. Skoneczny, K. Tubielewicz, *Model budowy i właściwości tribologiczne warstw tlenkowych otrzymanych w elektrolicie trójskładnikowym*, *Seria Monografie*, 99 (2004) 118-125.
77. W. Skoneczny, T. Kmita, *Wpływ wybranych dodatków organicznych w roztworach elektrolitów na właściwości warstwy tlenkowej otrzymywanej metodą anodowania twardego*, *Inż. Powierzch.*, 3 (2004) 44-49.
78. I. Francewicz, *Anodowe oksydowanie pokrywające lekkie stopy*, *Naukowa Dumka*, Kijów 1977.
79. W. Skoneczny, J. Jurusik, A. Burian, *Materials Science – Poland*, 22 (2004) 265.
80. W. Skoneczny, *Materials Science*, 46 (2010) 276-281.
81. N. Birbilis, R. Buchheit, *J. Electrochim. Soc.*, 152 (2005) 140-151.
82. J. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 136 (2010) 68–74.
83. F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pebere, *Surf. Coat. Technol.*, 154 (2002) 94–103.
84. R. Cobden, A. Banbury, *Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys*, *Talat* 1501, 1994.
85. D. Altenpohl, *Aluminum: Technology, Applications and Environment: A Profile of a Modern Metal Aluminum from Within*, 6th Edition, Wiley, 2010.
86. P. Csokan, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York and London, 7 (1980) 239–356.
87. W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhartm E. Pippel, R. Scholz, U. Gosele., *Nature nanotechnology*, 3 (2008) 234-239.

88. A. Brace, *The Technology of Anodizing Aluminium*, Interall Srl, Modena, Italy, 2000.
89. T. Yanagishita, M. Sasaki, K. Nishio, H. Masuda, *Adv. Mat.*, 16 (2004) 429–432.
90. J. Choi, *Fabrication of Monodomain Porous Alumina Using Nanoimprint Lithography and its Applications*, Wittenberg University, Wittenberg 2004.
91. G. Służalek, H. Wistuba, M. Kubica, 3D model of anodic oxide coating modified with carbon particles, *Diagnostyka*, 59 (2011) 61-64.
92. M. Kubica, W. Skoneczny, Wspomagana komputerowo analiza właściwości tribologicznych materiałów polimerowych w skojarzeniu ślizgowym z warstwą Al_2O_3 , *Przegląd Mechaniczny*, 1 (2012) 39-43.
93. T. Kmita, W. Skoneczny, Wzrost trwałości eksploatacyjnej skojarzenia tworzywo polimerowe - powłoka tlenkowa wytwarzana metodą anodowania impulsowego, *Eksploatacja i Niezawodność*, 1 (2010) 77-82.
94. G. Służalek, M. Kubica, Wirtualne laboratorium tribologiczne, *Mechanik 2* (2012).
95. M. Kubica, G. Służalek, M. Wrazidło, Trójwymiarowy, animowany model Testera T-11 wykorzystywanego do badań tribologicznych węzłów tarcia trzpień-tarcza i kulka-tarcza, *Mechanik 2* (2011).
96. M. Kubica, G. Służalek: Metoda elementów skończonych w badaniach tribologicznych, *Logistyka*, 6 (2011) 2003-2013.
97. K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings Tribology - Contact Mechanisms, Deposition Techniques and Applications*, Elsevier Ltd. Oxford, 2009.
98. K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, J. Koskinen, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3793–3809.
99. C. Waguespack, *Mastering Autodesk Inventor 2013 and Autodesk Inventor LT 2013*, John Wiley & Sons, 2012.
100. E. Chlebus, *Technika komputerowa CAx w inżynierii produkcji*, WNT, 2000.
101. O. Zienkiewicz, R. Taylor, J. Zhu, *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals*, Butterworth-Heinemann, 2005.
102. http://wikihelp.autodesk.com/Simulation_Mechanical/enu/2013/Help/0031-Autodesk31/0237-Setting_237/0271-Analysis271/0272-Linear272/0273-Element_273/0286-Brick_El286 - 15.11.2013.
103. G. Rakowski, Z. Kacprzyk, *MES w mechanice konstrukcji*, Oficyna Wyd. Pol. Warszawskiej, Warszawa 2005.
104. D. Logan, *A First Course in the Finite Element Method*, Cengage Learning, 2012.
105. M. Ben-Ari, *Understanding Programming Languages*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
106. T. Pratt, Zelkowitz, *Programming Languages: Design and Implementation*, Prentice Hall, 2001.
107. M. Ben-Ari, *Mathematical logic for computer science*, Springer, Berlin, 2001

108. J. Järvi, M. Marcus , J. Smith, Programming with C++ concepts, Science of Computer Programming, 75 (2010) 596-614.
109. M. Scott, Programming Language Pragmatics, Elsevier, San Francisco, 2009.
110. B Deal, G Kissin, R Paulson, Anodizing Characteristics of Commercial Aluminum Alloys in Sulfuric Acid, Chapter 2 in The Finishing of Aluminum, Reinhold Publishing Corp., New York (1963).
111. A. Chrobak, M. Kubisztal, J. Kubisztal, G. Haneczok, Adhesion coefficient and elastic properties of composite coatings on metallic substrate, 204 (2010) 2077–2080.
112. G. Służalek, M. Kubica, H. Bąkowski, Modelowanie zmiennych warunków eksploatacji dla skojarzenia kostka-płytki z wykorzystaniem MES. Mechanik, 89 (2010) 483-490.
113. J. Cybo, A. Gołąb, G. Służalek, Badania struktury geometrycznej warstwy wierzchniej metodą 3D, Kształtowanie Metali i Stopów, 44 (2000) 433-438.
114. A. Gołąb, E. Łągiewka, Struktura warstw tlenkowych otrzymanych na stopie PA2 dla celów tribologicznych, Archiwum nauki o materiałach, 14 (1993) 329-344.
115. M. Kubica, W. Skoneczny, G. Służalek, Komputerowa analiza obrazu i modelowanie nanoceramicznych warstw tlenkowych, Mechanik, 7 (2011) 469-476.
116. M. Kubica, Using of computer image analysis for researches the surface layers, produced in various conditions of hard anodizing, Materiały i technologie XXI wieku, 13 (2011) 30-36.
117. M. Kubica, W. Skoneczny, Tribol. Lett., (2013) 52 381–393.
118. K. Tubielewicz, W. Skoneczny, Analiza stanu pasywnego aluminium w wybranych elektrolitach organicznych. Technologia, Konstrukcja i eksploatacja maszyn, Częstochowa 1999.
119. M. Kubica, W. Skoneczny, D. Jędrzejczyk, Part J: Journal of Engineering Tribology, 227 (2013) 861 - 867.
120. J. Misiak, Mechanika techniczna statyka i wytrzymałość materiałów, WNT, Warszawa 2006.
121. W. Skoneczny, M. Kubica, Komputerowa analiza właściwości tribologicznych wybranych materiałów polimerowych w skojarzeniu ślizgowym z warstwą Al₂O₃ przy użyciu metody elementów skończonych, Materiały Polimerowe, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2010, 119-128.
122. W. Skoneczny, A. Tokarz, Wear, 169 (1993) 209-214.
123. W. Skoneczny, Analiza parametrów tarcia powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem TG15, Tribologia, 1 (1997) 69-79.
124. M. Bara, W. Skoneczny, Właściwości tribologiczne tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu bezolejowym z nawęglaną warstwą Al₂O₃, Praca zbiorowa pod redakcją J. Koszkula i E. Bociągi, Częstochowa 2006.
125. Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, K. Friedrich, Tribology International, 37 (2004) 271–277.

126. N. Ye, K. Komvopoulos, *J. Tribol.*, 125 (2003) 685-691.
127. K. Holmberg, The basic material parameters that control friction and wear of coated surfaces under sliding. *Tribologia - Finnish Journal of Tribology*, 19 (2000) 3-18.
128. L. Jeurgens, W. Sloof, F. Tichelaar, E. Mittemeijer, *Thin Solid Films*, 418 (2002) 89-101.

10. Streszczenie

Przeprowadzono analizę literatury poświęconej metodom wytwarzania i właściwościom powłok tlenkowych uzyskiwanych na aluminium i jego stopach na potrzeby sformułowania tezy i postawienia celów dysertacji doktorskiej. Zapoznano się z opracowaniami na temat nowoczesnych metod komputerowych i ich wykorzystaniu w modelowaniu i symulacji warstwy tlenkowej, a także analiz numerycznych wspomagających komputerowe badania tribologiczne.

Zakres pracy doktorskiej obejmował wytworzenie warstw tlenkowych Al_2O_3 na stopie aluminium w elektrolitach trójskładnikowych dla zmiennych warunków anodowania twardego. Ukształtowane warstwy tlenkowe poddane zostały komputerowej analizie obrazu na podstawie wykonanych zdjęć SEM. Uzyskane z pomiarów wartości użyto do zbudowania modelu warstwy i zaprogramowania aplikacji symulującej ułożenie włókien. Przeprowadzono komputerowe badania tribologiczne dla węzła tarcia kostka-płytką z zastosowaniem różnych materiałów próbek dla warunków odpowiadających pracy siłowników pneumatycznych.

Osiągniętymi celami pracy doktorskiej było poznanie i wyjaśnienie mechanizmów formowania i wzrostu warstwy Al_2O_3 przy użyciu mikroskopu skaningowego na podstawie zdjęć powłok. Symulacja i modelowanie nanostruktury warstwy tlenkowej Al_2O_3 wytwarzanej na stopie aluminium w elektrolicie trójskładnikowym. Analiza numeryczna naprężeń, odkształceń i przemieszczeń węzła tarcia tribologicznego w skojarzeniach ślizgowych.

Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi oryginalne i nowatorskie rozwiązanie problemu wykorzystania metod komputerowych do wspomagania badań tribologicznych węzłów tarcia modyfikowanych materiałów polimerowych w skojarzeniu ze stopem aluminium EN AW-5251 na którym wytworzono warstwy tlenkowe w procesie anodowania. Zamodelowano trójwymiarową warstwę tlenkową wytwarzaną w elektrolitach trójskładnikowych, a także opracowano autorski programu symulujący wygląd morfologii warstwy tlenkowej wytwarzanej w zmiennych warunkach anodowania twardego. Odpowiednie dane wykorzystane na potrzeby modelowania i symulacji uzyskano z KAO zdjęć SEM. Przeprowadzono badania tribologiczne wspomagane modelowaniem CAD i symulacjami komputerowymi wykorzystującymi obliczenia MES, w których zastosowano różne materiały polimerowe dla skojarzenia ślizgowego kostka-płytką celem zastąpienia czasochłonnych i kosztownych badań stanowiskowych.