

Opracowanie technologii wytwarzania twardych anodowych powłok tlenkowych modyfikowanych nanoproszkami na stopie aluminium EN AW-5754

Anna Kozik

Streszczenie

Wzrost zastosowania aluminium i jego stopów w przemyśle generuje zapotrzebowanie na twarde anodowe powłoki tlenkowe (TAPT) o podwyższonej odporności na zużycie ścierne i właściwościach mechanicznych, co przyczyniło się do podjęcia prac nad opracowaniem technologii ich wytwarzania w Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytucie Metali Nieżelaznych. Porowata struktura umożliwia modyfikację TAPT poprzez wbudowanie cząstek miękkich (MoS_2 , PTFE) poprawiających właściwości smarne oraz twardych ceramicznych (Al_2O_3 , Si_3N_4 , TiO_2) zwiększających odporność na zużycie ścierne i twardość. Głównym wyzwaniem pozostaje optymalizacja parametrów procesu utleniania anodowego i metod modyfikacji, decydujących o trwałym osadzeniu nanoproszków w powłoce.

W ramach doktoratu wdrożeniowego opracowano i wdrożono do oferty Instytutu technologię wytwarzania TAPT modyfikowanych nanocząstkami Si_3N_4 o podwyższonej mikrotwardości i odporności na zużycie ścierne. Prace badawcze prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie wytwarzano w procesach jedno- lub wieloetapowych TAPT o strukturze umożliwiającej ich dalszą modyfikację. Kluczowym elementem był dobór odpowiednich składów elektrolitów oraz parametrów procesu gdyż wpływają one na wielkość oraz kształt porów a tym samym na możliwość wbudowania cząstek modyfikujących w porowatą strukturę. Stosowano procesy ze stałym, jak i zmiennym przebiegiem prądowym oraz powodujące zwiększenie średnicy porów. Analiza morfologii uzyskanych powłok za pomocą SEM pozwoliła wytypować roztwór oraz parametry procesu pozwalające na uzyskanie powłoki o grubości 35 μm i średnicy porów 46 nm oraz umożliwiające wbudowanie nanocząstek. Dodatkowe zanurzenie w roztworze kwasu fosforowego pozwoliło na wzrost średnicy porów do 59 nm. W drugim etapie opracowano sposób wytwarzania twardych anodowych powłok tlenkowych modyfikowanych nanoproszkami na stopie aluminium EN AW-5754 posiadających podwyższone właściwości mechaniczne oraz tribologiczne. W tym celu na podstawie badań potencjału zeta wytypowano środek

powierzchniowo-czynny w postaci soli sodowej sulfobursztynianu 2-etyloheksylowego (DSS) ograniczający zjawisko aglomeracji nanocząstek. Następnie wytwarzano twarde anodowe powłoki tlenkowe modyfikowane 4 rodzajami nanocząstek Al_2O_3 , Si_3N_4 , CaCO_3 oraz PTFE dwiema metodami: bezpośrednią (cząstki wbudowywane były w powłokę bezpośrednio w procesie anodowania) oraz duplex (wbudowanie cząstek metodą impregnacji ultradźwiękowej w porowatą strukturę wytworzonych wcześniej TAPT). Analizy mikrostruktury (SEM, TEM), mikrotwardości, zużycia ściernego, współczynnika tarcia i odporności korozyjnej wykazały, że metoda duplex z impregnacją nanocząstkami Si_3N_4 zapewnia najlepsze właściwości użytkowe powłok. Dlatego też, zoptymalizowano proces wytwarzania powłok modyfikowanych Si_3N_4 . Znaczącym rezultatem pracy jest opracowanie sposobu wytwarzania powłok modyfikowanych nanoproszkiem Si_3N_4 o podwyższonej o 43% mikrotwardości oraz 34% odporności na zużycie ściernie w stosunku do TAPT obecnie wytwarzanej w Łukasiewicz - IMN.

Abstract

The increasing use of aluminium and its alloys in industry has generated demand for hard anodic oxide coatings (TAPT) with enhanced abrasion resistance and improved mechanical properties. This has led to the development of their production technology at the Łukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals. The porous structure of TAPT enables it to be modified by incorporating soft particles (MoS_2 , PTFE), to improve lubricating properties, or hard particles (Al_2O_3 , Si_3N_4 , TiO_2), to increase hardness and wear resistance. However, the optimization of anodizing parameters and modification methods to ensure the stable incorporation of nanoparticles into the coating remains a key challenge.

As part of an implementation doctorate programme, a technology for producing Si_3N_4 -modified TAPT with increased microhardness and abrasion resistance was developed and introduced into the Institute's offer. The research was conducted in two stages. In the first stage, one- and multi-step processes were employed to produce TAPT with a structure suitable for further modification. A crucial aspect was the selection of electrolyte compositions and process parameters, as these directly affect the size and shape of the pores, and consequently the ability to incorporate modifying particles into the porous structure. Both constant and variable current processes were applied, as well as methods to enlarge the pore diameter. Scanning electron microscope (SEM) analysis of the resulting coatings identified the electrolyte and process parameters required to produce coatings with a thickness of 35 μm and pore diameter of 46 nm, enabling nanoparticle incorporation. Immersion in a phosphoric acid solution thereafter increased the pore diameter to 59 nm.

In the second stage, a method was developed for producing hard anodic oxide coatings modified with nanopowders on EN AW-5754 aluminium alloy, with enhanced mechanical and tribological properties. For this purpose, based on zeta potential measurements, sodium salt of dioctyl sulfosuccinate (DSS) was selected as a surfactant to reduce nanoparticle agglomeration. Subsequently, hard anodic oxide coatings were produced, modified with four types of nanoparticles: Al_2O_3 , Si_3N_4 , CaCO_3 , and PTFE, using two methods: the direct one (particles incorporated into the coating during anodizing) and the duplex (particles incorporated by ultrasonic impregnation into the porous structure of previously produced TAPT). Microstructural analyses (SEM, TEM), microhardness, abrasion resistance, friction coefficient and corrosion resistance tests showed that the duplex method with Si_3N_4 nanoparticle impregnation ensured the best functional properties. Consequently, the production process for Si_3N_4 -modified coatings was optimized. A significant result of the study is the development of a method for producing Si_3N_4 nanopowder-modified coatings with a 43% increase in microhardness and 34% improvement in abrasion resistance compared to TAPT currently produced at Łukasiewicz - IMN.

[Recenzja dr hab. Joanna Korzekwa, prof. UŚ](#)

[Recenzja dr hab. inż. Remigiusz Kowalik, prof. AGH](#)

[Recenzja prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera](#)