

JOANNA KORZEKWA*, WŁADYSŁAW SKONECZNY*, LESZEK WOJNAR**

WPŁYW PARAMETRÓW ELEKTROOSADZANIA NA ZMIANY NANOSTRUKTURY WARSTW Al_2O_3/WS_2 O PRZEZNACZENIU TRIBOLOGICZNYM

THE INFLUENCE OF THE ELECTRODEPOSITION PARAMETERS ON THE CHANGES OF NANOSTRUCTURE Al_2O_3/WS_2 LAYERS FOR TRIBOLOGICAL APPLICATION

Streszczenie

W niniejszym artykule zaproponowano graficzny model mechanizmu tworzenia warstw Al_2O_3/WS_2 , opierając się na trzech etapach procesu: przenoszenie cząstek stałych z zawiesiny z głębi kąpeli do powierzchni anody, adsorpcja cząstek na powierzchni anody, zarastanie cząstek adsorbowanymi anionami elektrolitu. Wyznaczono wartości promieni nanowłókien oraz rozkład pól powierzchni nanoporów w zależności od warunków elektrolizy. Wykazano, że temperatura kąpeli elektrolitu nie wpływa istotnie na średnie wartości promieni nanowłókien tlenku aluminium, podczas gdy zastosowane gęstości prądu procesu wytwarzania powłok Al_2O_3/WS_2 wykazały istotny wpływ na rozmiary nanowłókien. W stałej temperaturze wraz ze wzrostem wartości gęstości prądu zanotowano również wzrost udziału nanoporów o większych polach powierzchni.

Słowa kluczowe: warstwa tlenkowa Al_2O_3/WS_2 , elektroliza, analiza obrazu

Abstract

The effect of electrodeposition parameters on the changes in the nanostructure of Al_2O_3/WS_2 layers was studied using the computer image analysis. The graphic model consisting of three steps in creation the Al_2O_3/WS_2 layers was proposed. The radius of nanofibers and size distribution class range of nanopores were determined. It was demonstrated that the temperature of the process does not affect the size of nanofibers. In contrast, the current density affect both size of nanofibers and friction of larger nanopores.

Keywords: Al_2O_3/WS_2 oxygen layer, electrolysis, image analysis

* Joanna Korzekwa, Władysław Skoneczny, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski.

** Leszek Wojnar, Instytut Informatyki Stosowanej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Proces elektroosadzania jest jednym z najczęściej stosowanych procesów obróbki powierzchniowej aluminium i jego stopów. Wykorzystywany jest m.in. w przemyśle elektronicznym, samochodowym, lotniczym, kosmicznym czy w budownictwie [1, 2]. Anodowe warstwy tlenkowe otrzymane metodą anodowania twardego na czystym aluminium, mogą być elementami składowymi szeregu nanostruktur, takich jak: kryształy fotoniczne 3D, metamateriały, mikroelementy lub mikroukłady techniki strumieniowej, a także mogą stanowić podłoże do syntezy nanorurek lub nanodrutów o modulowanej średnicy [3–8].

Proces elektroosadzania stosowany jest powszechnie w przemyśle maszynowym do obróbki aluminium na zastosowania tribologiczne w celu uzyskania powierzchni cechujących się wysoką twardością, a także odpornością na ścieranie i korozję.

Sterowanie parametrami procesu utleniania anodowego, takimi jak: temperatura elektrolitu, gęstość prądu, skład elektrolitu, prędkość mieszania i rodzaj podłoża, pozwala otrzymać powłoki o żądanych właściwościach fizycznych. W celu poprawienia właściwości warstw tlenkowych dla zastosowań tribologicznych wprowadza się do nich modyfikatory polepszające właściwości ślizgowe powierzchni materiału. Proces elektrolizy przeprowadzony w elektrolicie kwasów z domieszką cząstek stałych umożliwia otrzymanie kompozytu zbudowanego z tlenku aluminium jako osnowy oraz zdyspergowanych cząstek smaru stałego.

W prezentowanej pracy badano warstwy Al_2O_3 z dyspergowanymi cząstkami smaru stałego WS_2 , otrzymane w wyniku anodowania twardego w kwasie SFS (siarkowy, ftalowy, szczawiowy). Oceny wpływu warunków procesu na budowę powstającej warstwy dokonano na podstawie wyników przeprowadzonej komputerowo ilościowej oceny struktury tej warstwy oraz obserwacji morfologii jej powierzchni.

2. Mechanizm tworzenia i modele powłok oraz cel badań

Obrazy mikrostruktury oraz właściwości fizykochemiczne otrzymanych powłok tlenkowych stały się podstawą poznawania mechanizmu ich formowania. Dotychczas przedstawiono kilka teorii budowy oraz mechanizmów formowania tych powłok na podłożu aluminium, otrzymanych w wyniku anodowego oksydowania, tj. powłok ochronno-dekoracyjnych, a zarazem zaproponowano kilka różnych modeli powłoki Al_2O_3 [9–13]. Wszystkie wspomniane teorie, pomimo dzielących je różnic, uwzględniają fakt, że anodowa warstwa tlenkowa na aluminium zbudowana jest z dwóch warstw: cienkiej warstwy barierowej, która bezpośrednio przylega do metalu podłoża, oraz zewnętrznej warstwy porowatej.

Do otrzymywania warstw na potrzeby techniczne, będących przedmiotem badań opisanych w niniejszym artykule, wykorzystuje się często anodowanie twarde, które pozwala na uzyskanie warstw o małej porowatości, dużej twardości oraz grubościach mieszczących się w granicach od 30 do 100 μm (w niektórych przypadkach do 250 μm). W przypadku otrzymywania nanostrukturalnych warstw powierzchniowych Al_2O_3 z domieszką cząstek stałych (grafit, MoS_2 , WS_2) w elektrolicie istotne jest wyjaśnienie mechanizmu ich zabudowy podczas wzrostu warstwy.

Mechanizm tworzenia warstw Al_2O_3 na powierzchni anody, analogicznie do pracy Sajfulina [14], można podzielić na trzy etapy:

- przeniesienie cząstek stałych z zawiesiny z głębi kąpeli do powierzchni anody (migracja cząstek w polu elektrycznym, dyfuzja, a także mieszanie kąpeli),
- adsorpcja cząstek na powierzchni anody,
- zarastanie cząstek adsorbowanymi anionami elektrolitu typu



Według Guglielmi [15], przenoszenie cząstek stałych ma charakter adsorpcji „luźnej” (fizycznej). Tak można potraktować sposób osadzania się proszków smarów stałych podczas procesu elektrolizy. Proces zabudowy cząstek anionami elektrolitu trójskładnikowego jest natomiast silną reakcją elektrochemiczną odbywającą się zgodnie z reakcjami [16]:

tworzenie się jonów Al^{3+} (reakcja startu):

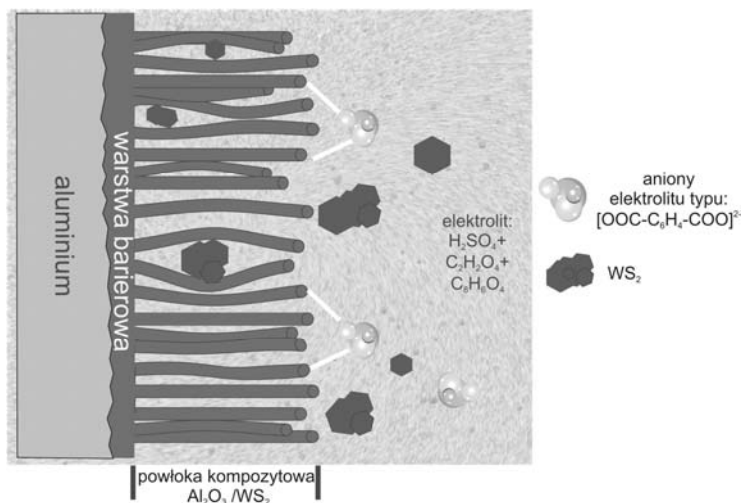
reakcja elektrodowa



reakcja chemiczna



tworzenie się powłoki



Rys. 1. Model mechanizmu tworzenia warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$

Fig. 1. Model of creating a layer of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ mechanism

Etapy tworzenia warstwy przenikają się, tworząc tym samym kompozyt zbudowany z tlenku aluminium jako osnowy oraz zdyspergowanych w nim cząstek smaru stałego WS₂, „rozpychającego” włókna aluminium i mogącego wpływać na rozmieszczenie włókien oraz ich rozmiar. Model mechanizmu tworzenia warstwy Al₂O₃ ze zdyspergowanymi cząstkami smaru stałego WS₂ zaproponowano na rys. 1.

W niniejszym artykule, wykorzystując wyniki komputerowej analizy obrazu warstw kompozytowych, podjęto próbę określenia wpływu parametrów elektroosadzania na zmiany nanostruktury warstw dyspersyjnych Al₂O₃/WS₂.

3. Materiał badań

Warstwy dyspersyjne Al₂O₃/WS₂ wytworzono na stopie aluminium (EN-AW-5251) metodą utleniania elektrochemicznego. Elektrolizę przeprowadzono w kąpeli kwasów: siarkowego, szczawiowego i ftalowego (SFS), zawierającej 30 g proszku dwusiarczku wolframu WS₂ (Sigma-Aldrich, rozmiar ziarna < 2 μm) na każdy litr elektrolitu. W celu zapewnienia jednorodności zawiesiny i przeciwdziałania osiadaniu proszku WS₂ zastosowano mieszanie mechaniczne podczas procesu elektrolizy. Proces anodowania przeprowadzono w temperaturach 293, 298 oraz 303 K, przy gęstościach prądu 2, 3 i 4 A/dm². Czas elektrolizy wynosił 1 godzinę. Oznaczenia próbek używane w artykule oraz warunki, w jakich przeprowadzono procesy wytwarzania warstw, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Oznaczenia próbek oraz warunki ich wytwarzania

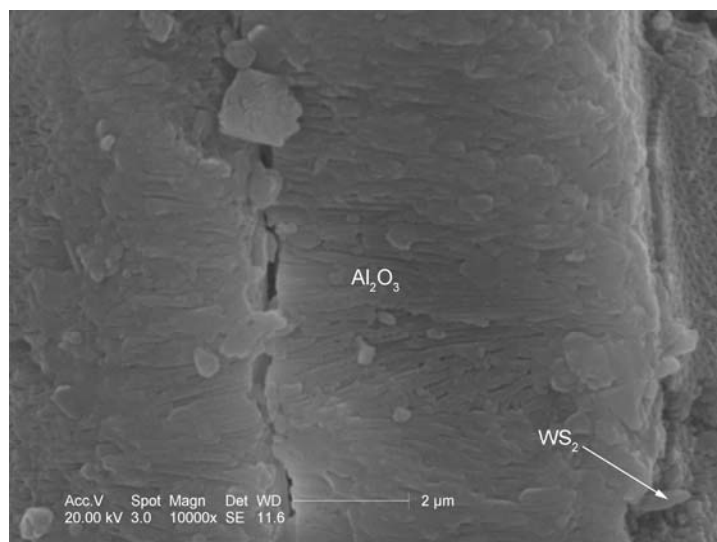
Oznaczenie próbek	Temperatura wytwarzania [K]	Gęstość prądu elektrolizy [A/dm ²]
3A	293	3
3B	298	3
3C	303	3
2C	303	2
4C	303	4

Zdjęcia przełamu oraz powierzchni warstwy tlenkowej Al₂O₃/WS₂ wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL30. Oceny wielkości nanoporów oraz średnic nanowłókien dokonano z użyciem systemu komputerowej analizy obrazu Aphelion v. 3.2 (www.adcis.net) [17].

4. Wyniki i analiza wyników badań

Na rysunku 2 przedstawiono obraz SEM przełomu warstwy Al₂O₃/WS₂ (3B) otrzymanej w temperaturze 298 K przy gęstości prądu 3 A/dm². Wydaje się, że obserwacje wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdzają zaproponowany model i opisane wcześniej przenikające się etapy tworzenia kompozytowej warstwy

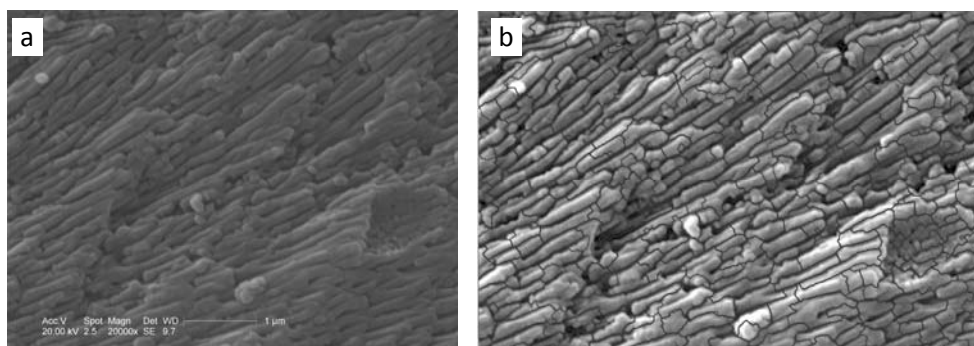
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$. Poniższe zdjęcie obrazuje nanowłókna tlenku aluminium wzrastające kolumnowo oraz luźno zdyspergowane cząstki smaru stałego WS_2 .



Rys. 2. Obraz SEM kolumnowo wzrastających nanowłókien Al_2O_3 z zdyspergowanymi cząstkami smaru stałego WS_2 – próbka 3B

Fig. 2. SEM image of column-increasing Al_2O_3 nanofibers with dispersed particles of solid lubricant WS_2 – sample 3B

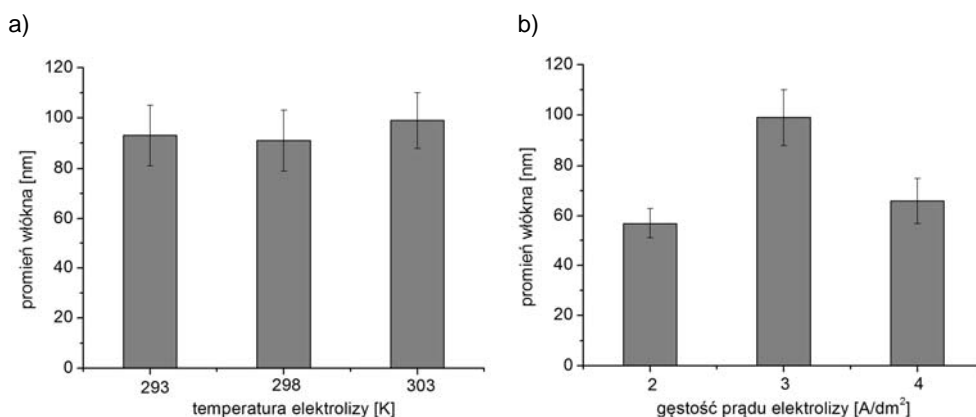
Przykładowy obraz przełomu warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ (próbka 4C), na podstawie którego dokonano komputerowej analizy obrazu, przedstawiono na rys. 3a. Granice wykrytych nanowłókien pokazano na rys. 3b.



Rys. 3. Obraz wyjściowy przełomu warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ w próbce 4C (a) oraz obraz wydetektowanych granic nanowłókien Al_2O_3 (b)

Fig. 3. The initial image of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ fracture in 4C sample (a) and the final effect of detection of Al_2O_3 nanofiber boundary (b)

Rysunek 4 przedstawia wyznaczone długości promieni nanowłókien wytworzonych warstw w zależności od warunków technologicznych.



Rys. 4. Promień nanowłókien w funkcji temperatury (a) oraz gęstości prądu elektrolizy (b)

Fig. 4. The radius of nanofibers length as a function of temperature (a) and current density of electrolysis (b)

Na podstawie otrzymanych wartości średnich promieni nanowłókien tlenku aluminium można stwierdzić, że temperatura kąpiel elektrolitu nie wpływa istotnie na ich rozmiar. Można zauważyć natomiast wpływ wartości gęstości prądu procesu wytwarzania. Zgodnie z rys. 4b wartości promieni nanowłókien wykazują maksimum dla gęstości prądu 3 A/dm², przy stałej temperaturze 303 K procesu elektroosadzania.

W tabeli 2 zestawiono obrazy wyjściowe analizowanych powierzchni próbek zarejestrowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, wyniki detekcji nanoporów na warstwie Al₂O₃/WS₂ oraz rozkłady pola ich powierzchni.

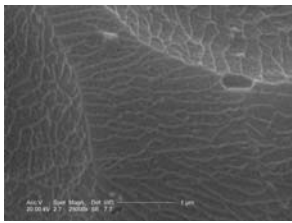
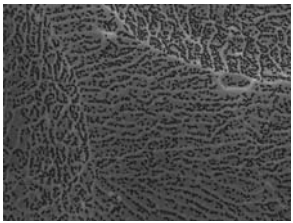
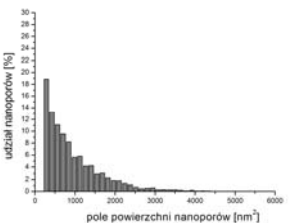
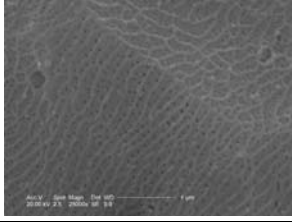
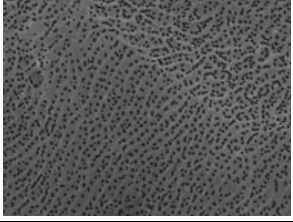
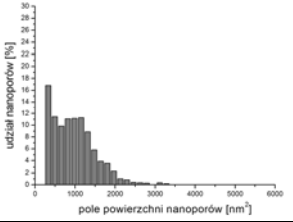
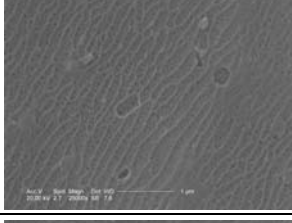
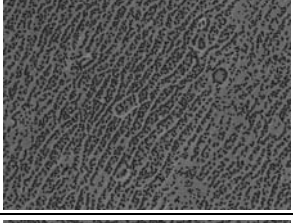
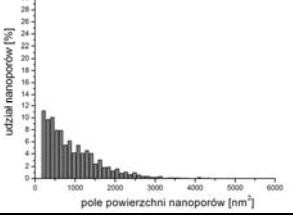
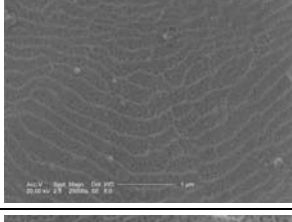
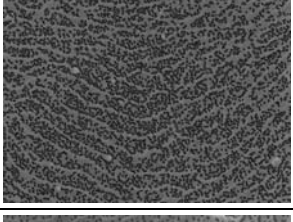
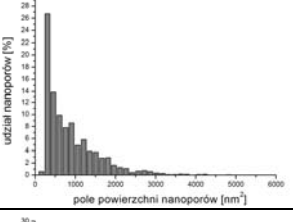
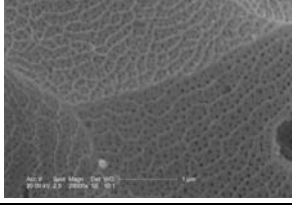
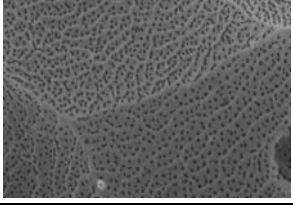
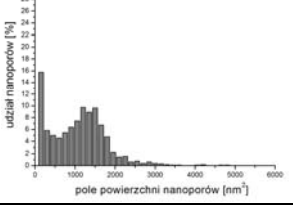
Analiza histogramów dla próbek 3A, 3B, 3C wykazuje zmniejszenie udziału porowatości wraz ze wzrostem temperatury. Analiza statystyczna pokazuje natomiast wzrost wielkości pora (jego pola) wraz ze wzrostem temperatury. W stałej temperaturze 303 K udział nanoporów o większych polach powierzchni wzrasta wraz ze zwiększeniem wartości gęstości prądu (2C, 3C, 4C).

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy zaproponowano graficzny model przenikających się etapów tworzenia kompozytowej warstwy Al₂O₃/WS₂. Bezpośrednia oraz komputerowa analiza obrazów uzyskanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego ułatwia określenie wpływu parametrów elektroosadzania na wartości promieni włókna tlenku Al₂O₃ oraz wyznaczenie rozkładów wielkości pól powierzchni nanoporów.

Tabela 2

Obrazy wyjściowe analizowanych powierzchni próbek, obrazy detekcji nanoporów, rozkłady wielkości pól powierzchni nanoporów

Zdjęcia SEM	Obraz wyjściowy wraz z wydetektowanymi nanoporami	Rozkład pola powierzchni nanoporów	Nazwa próbek
			3A
			3B
			3C
			2C
			4C

Przeprowadzone obserwacje wyników analizy statystycznej sugerują wzrost wielkości pora wraz ze wzrostem temperatury. Histogramy wskazują natomiast na zmniejszenie udziału porowatości wraz ze zwiększeniem temperatury. Brak jednoznacznej korelacji promieni nanowłókien i rozmiarów nanoporów wskazuje na większą złożoność powstawania nanoporów ściśle związaną z warunkami technologicznymi procesu.

Komputerowa analiza obrazów oraz analiza rozkładów wielkości pól powierzchni nanoporów pozwalają na stwierdzenie, że:

- temperatura kąpeli elektrolitu nie wpływa istotnie na rozmiar wartości średnich promieni nanowłókien tlenku aluminium,
- gęstość prądu procesu wytwarzania powłok $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ ma istotny wpływ na rozmiar promieni nanowłókien Al_2O_3 . Najgrubsze nanowłókna otrzymano dla gęstości prądu 3 A/dm^2 , przy stałej temperaturze 303 K procesu elektroosadzania,
- warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ otrzymane w różnych warunkach technologicznych nie posiadają wspólnych prostych modeli matematycznych.

Literatura

- [1] Wernik S., Pinner R., Sheasby P.G., *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, 5th ed., 1-2 (Finishing Publication, UK 1987).
- [2] Voevodin A.A., Zabinski J.S., *Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications*, Composites Science and Technology 65, 2005, 741-748.
- [3] Lee W., Scholz R., Nielsch K., Gösele U., *A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes*, Angew. Chem. Int. Edn 44, 2005, 6050-6054.
- [4] Lee S.B. [et al.], *Antibody-based bio-nanotube membranes for enantiomeric drug separations*, Science 296, 2002, 2198-2200.
- [5] Kovtyukhova N.I., Mallouk T.E., *Nanowire p-n heterojunction diodes made by templated assembly of multilayer carbon-nanotube/polymer/semiconductor-particle shells around metal nanowires*, Adv. Mater. 17, 2005, 187-192.
- [6] Zhi L., Wu J., Li J., Kolb U., Mullen K., *Carbonization of disclike molecules in porous alumina membranes: Toward carbon nanotubes with controlled graphene-layer orientation*, Angew. Chem. Int. Edn 44, 2005, 2120-2123.
- [7] Mikulskas I., Juodkazis S., Tomass R., Dumas J.G., *Aluminium oxide photonic crystals grown by a new hybrid method*, Adv. Mater. 13, 2001, 1574-1577.
- [8] Sun X., Liang J., Zhao J., Ma Q., Xu B., *Preparation of alumina nanowires, nanorods, and nanowalls by chemical etching*, Appl. Phys. A (2010) 98, 263-267.
- [9] Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L., *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*, J. Electrochem. Soc. 100, 1953, 411.
- [10] Bogojawlenski A.F., *O mechanizmach obrazowania anodowej powłoki na alumini*, Maszynostrojnie, Moskwa 1964.
- [11] Dorsey G.A. Jr., J. electrochem. Soc. 113, 1966, 284.
- [12] Yu V., Izotov I., Yu. Maletin A., Koval' I L.B., Mironova A.A., Kozachkov I S.G., Nezdorovin I V.P., *Model of oxide film growth during*

anodization of aluminum, Chemistry and Materials Science, Vol. 30, No. 5/September 1995, 233-238.

- [13] Wada K., Shimohira T., Yamada M., Baba N., *Microstructure of porous anodic oxide films on aluminium*, Journal of Materials Science 21, 1986, 3810-3816.
- [14] Sajfullin R.S., *Kombinirovannyje electrochimiceskije pokrytija i materialy*, Chimija, Moskva 1972.
- [15] Guglielmi N., *Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*, Electrochem. Soc., Vol. 119, Issue 8, 1972, 1009-1012.
- [16] Skoneczny W., *Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metoda anodowania twardego*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała 2001.
- [17] Wojnar L., Kurzydłowski K.J., Szala J., *Praktyka analizy obrazu*, Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków 2002 (książka dostępna w bibliotece cyfrowej Politechniki Krakowskiej).