УДК 621.794.61

РОЛЬ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЗОНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Коленчин Н.Ф.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тюмень, e-mail: Kolenchin@tsogu.ru

Исследованы насыщение электролита озоном и влияние ультразвука на его концентрацию при выдержке. Содержание озона в электролите с повышением концентрации серной кислоты увеличивается от 1 мг/л в случае 1 % H_2SO_4 до 9,5 мг/л при 40 % H_2SO_4. Установлено, что ультразвук практически не влияет на изменение содержания озона в электролите при выдержке и уменьшает толщину оксидного покрытия при анодировании. Впервые установлено, что впереди фронта растущего оксида (в металле) присутствует от 9 до 22 % кислорода. При ультразвуковом воздействии на анодный процесс концентрация кислорода в металле несколько больше, чем в остальных случаях. С помощью растрового электронного микроскопа получены фотографии характерных участков анодного оксидного покрытия и определены размеры сечения каналов. Ультразвук воздействует на формирование кристаллической составляющей покрытия.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, анодирование, озон, ультразвук

THE ULTRASONIC INFLUENCE DURING ANODIZING OF ALUMINUM AND ITS ALLOYS WITH APPLICATION OF OZONE-AIR MIXTURE

Kolenchin N.F.

Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen, e-mail: Kolenchin@tsogu.ru

The saturation of the electrolyte in ozone and the influence of ultrasound on its concentration during extraction were investigated. The ozone concentration in the electrolyte with increasing concentration of the sulfuric acid increases from 1 mg/l in case of 1 % H_2SO_4 to 9,5 mg/l in 40 % H_2SO_4. It is established that the ultrasound is virtually no effect on the change in ozone concentration in the electrolyte during extraction and reduces the thickness of the oxide coating during anodizing. First established that ahead of the front growing oxide (in metal) is present from 9 to 22 % oxygen. Concentration of oxygen in metal at ultrasonic influence during anodizing is higher than in other cases. Pictures of characteristic areas of anodic oxide coating were received and the size of the section of channels were defined using a scanning electron microscope. Ultrasound influence on the formation of crystal component of the coating.

Keywords: aluminum alloy, anodization, ozone, ultrasound

Применение озона при анодировании алюминия и его сплавов с целью интенсификации процесса активно исследуется [2, 3, 8] благодаря чрезвычайно высокой активности O_3 [7]. В последнее время исследователи заинтересовались и воздействием ультразвука на формирование и свойства анодной оксидной пленки, полученной с использованием озоно-воздушной смеси.

Цель исследования. В работе исследовали растворение озона в водном электролите с различной концентрацией серной кислоты и изменением его содержания после прекращения продувки через раствор озоно-воздушной смеси при наличии и отсутствии ультразвукового воздействия на электролит.

Материал и методы исследования

Очищенный воздух пропускали через озонатор, получая в смеси 3 мг/л озона, скорость подачи смеси составляла 2 л/мин. Исследовали растворимость озона в 1, 5, 10 и 40 %-й серной кислоте. Использовали ультразвуковую ванну УЗВ-13/150-МП-РЭЛТЕК с сочетанием частот 22 и 48 кГц. Насыщение проводили при 5 градусах Цельсия. Контроль O_3 в газовой и жидкой среде осуществляли с помощью двух озонометров «Медозон – 524/5».

Анодирование осуществляли в водном растворе серной кислоты, используя установку, схема которой приведена в работе [1, 8]. Использовали образцы алюминиевого сплава Д16 размерами 60×30×3 мм. Начальная плотность тока составила 2,5 А/дм^2 (кроме образцов № 6 и № 7, где она достигала 5,0 А/дм^2), а затем она уменьшалась самопроизвольно. На заданную плотность тока выходили в течение 1 мин. Остальные параметры режима анодирования указаны в таблице.

Толщину оксидных покрытий определяли многофункциональным электромагнитным толщиномером «Константа К5». Строение покрытия изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL J5M-6150 с модулем – приставкой для рентгеноспектрального анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение концентрации озона в электролите в процессе его насыщения при продувке озоно-воздушной смесью.

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении содержания озона в электролите с повышением концентрации серной кислоты: 1 мг/л в случае 1 % H_2SO_4 и 9,5 мг/л при 40 % H_2SO_4. Практически

стационарное содержание O_3 устанавливается за 5–12 минут (в процессе дальнейшей продувки озоно-воздушной смеси в течение двух часов наблюдается незначительное повышение содержания озона в растворе). Повышенная растворимость озона в сильнокислых средах может быть объяснена образованием протонированного озона HO_3^+, обладающего большей активностью по сравнению с O_3 [7].

Технология анодирования, толщина и содержание кислорода и алюминия в металле и покрытии

№ п/п	Технология анодирования			Толщина покрытия, мкм	Содержание в металле, вес. %		Содержание в покрытии, вес. %	
	время, мин	содержание H_2SO_4, %	температура электролита, °С		O	Al	O	Al
1	360	10	10	201	21	52	48	27
2	240	10	10	239	22	51	49	32
3	120	10	10	134	22	42	49	29
4	90	8	0	84	9	81	48	32
5	90	8	0	82	13	86	49	32
6	80	1	0	144	10	59	45	28
7	80	1	0	132	13	41	46	29

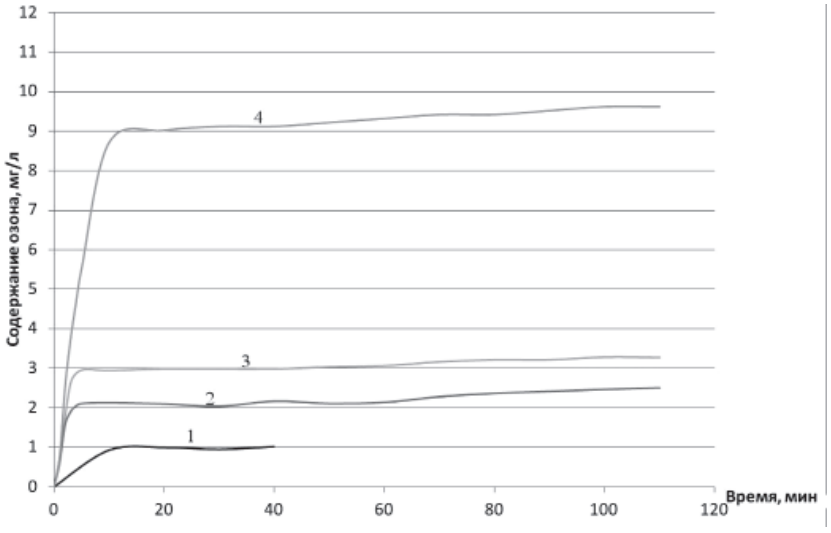

Рис. 1. Временно́е изменение концентрации озона в электролите с содержанием серной кислоты: 1 – 1%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 40%

В дальнейшем пропускание озоно-воздушной смеси прекращали и в течение 80 минут наблюдали за изменением концентрации озона в электролите с исследованным содержанием серной кислоты при отсутствии (а) и наличии (б) ультразвукового воздействия на раствор (рис. 2).

Установлено, что ультразвук практически не влияет на изменение содержания озона в электролите. К тому же при его использовании (образцы 5 и 7 в таблице) толщина анодного оксидного покрытия уменьшается. Но в случае ультразвукового воздействия на процесс анодирования алюминия и его сплавов повышается микротвердость и износостойкость покрытия [1].

При использовании ультразвука температура и давление в кавитационном пузыре могут достигать 10000 К и 100 МПа, а при его схлопывании распространяется ударная волна [6]. В таких условиях алюмогель покрытия может не только уплотняться механически, но и переходить в кристаллическую фазу [1, 8], что приведет к увеличению микротвердости и, как следствие, износостойкости. Ниже приведены характерные участки образующегося при ультразвуковом воздействии анодного покрытия на сплаве Д16 (рис. 3 и 4). Ранее полученные микрофотографии приведены в работе [8].

Приведенные в таблице результаты рентгеноспектрального анализа (содержание кислорода в металле и покрытии) показывают, что впереди фронта растущего покрытия создаются условия для образования оксида (в аморфной или кристаллической форме). При этом следует подчеркнуть, что при ультразвуковом воздействии на анодный процесс концентрация кислорода в металле несколько больше, чем в остальных случаях (исключая первые 3, время анодирования которых длилось

2 и более часа). Содержание кислорода и алюминия в покрытии практически одинаково во всех случаях (с учетом погрешности анализа). Структура анодной оксидной пленки будет формироваться в зависимости от условий режима воздействия на покрытие [5] (напряжение, строение двойного электрического слоя, состав электролита, состояние окислителей, конвективный перенос и т.д. и т.п.).

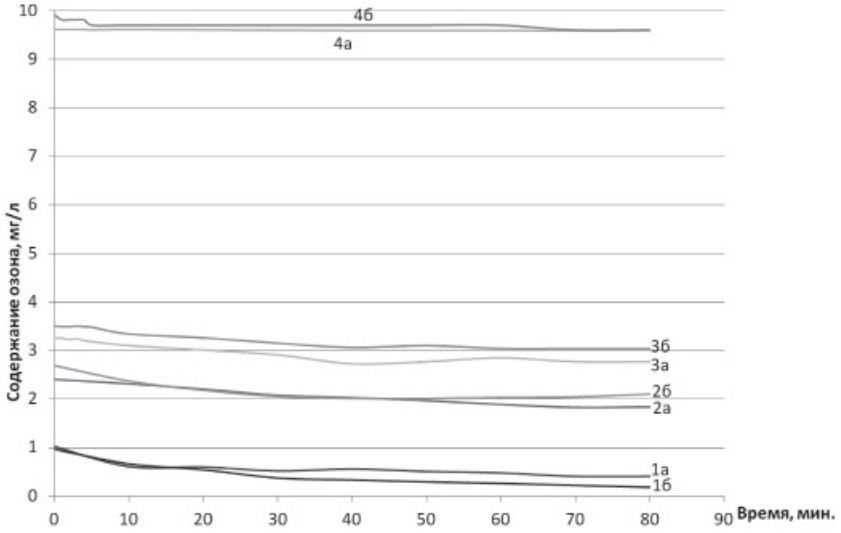

Рис. 2. Изменение концентрации озона со временем при отсутствии ультразвукового воздействия (а) и при его наличии (б) в электролите с содержанием серной кислоты 1% (1а и 1б); 5% (2а и 2б); 10% (3а и 3б); 40% (4а и 4б) после прекращения продувания озоно-воздушной смеси через раствор

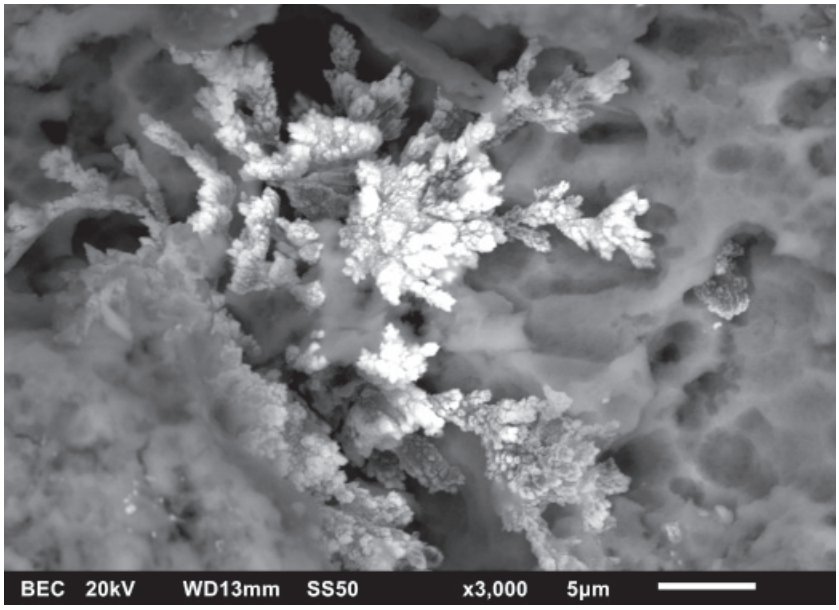

Рис. 3. Формирование дендрита в каналах покрытия при воздействии ультразвука

Выводы

1. Содержание озона в электролите с повышением концентрации серной кислоты увеличивается от 1 мг/л в случае 1% H_2SO_4 до 9,5 мг/л при 40% H_2SO_4.

2. Установлено, что ультразвук практически не влияет на изменение содержания озона в электролите при выдержке и уменьшает толщину оксидного покрытия при анодировании.

3. Впервые установлено, что впереди фронта растущего покрытия (в металле) присутствует от 9 до 22% кислорода. При ультразвуковом воздействии на анодный процесс концентрация кислорода в металле несколько больше, чем в остальных случаях.

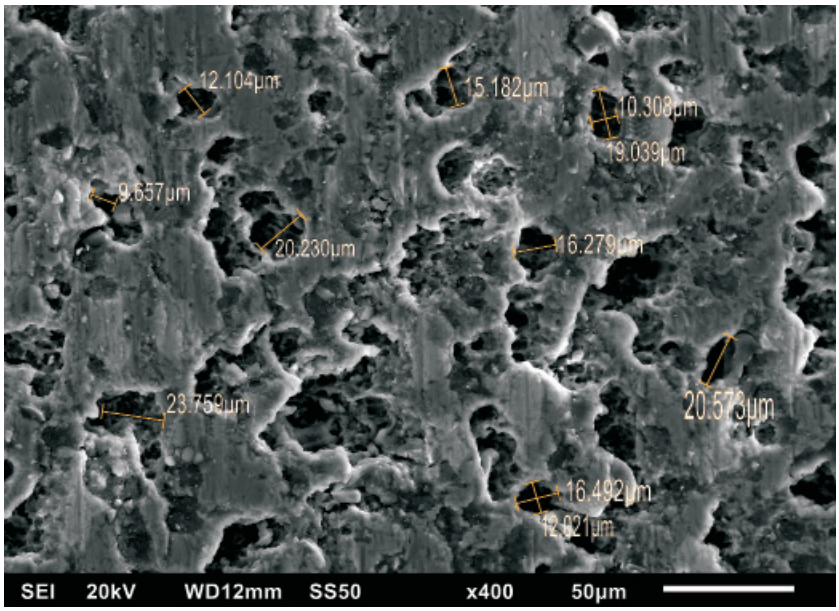

Рис. 4. Размеры каналов в покрытии

Список литературы

1. Влияние озона и ультразвука на формирование и свойства анодного покрытия на алюминии и его сплавах / Н.Ф. Коленчин, В.Н. Кусков, А.В. Сафронов, П.Н. Шадрина // Вестник Магнитогорского государственного технического университета имени Г.И. Носова. – 2013. – № 2. – С. 52–55.

2. Коленчин Н.Ф., Кусков В.Н. Применение озоно-воздушной смеси для интенсификации процессов анодирования алюминиевого сплава АК7ч // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 2. – С. 6–8.

3. Коленчин Н.Ф., Кусков В.Н. Увеличение срока эксплуатации нефтепромыслового оборудования за счет замены материала деталей // Известия Самарского научного центра РАН. – 2011. – Т. 13. – № 1–2. – С. 456–458.

4. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с.

5. Патент РФ № 206108/ 27.05.1996. Кусков В.Н. Способ термической обработки стальных изделий // Бюллетень. 1996. № 15. Заявлено 93017148/02, 02.04.1993.

6. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14. – № 14. – С. 861–869.

7. Растворимость и кинетика гибели озона в водных растворах серной и фосфорной кислот / А.В. Леванов, И.В. Кусков, А.В. Зосимов, Э.Е. Антипенко, В.В. Лунин // Вестник Московского университета. Сер. Химия. – 2002. – Т. 43. – № 5. – С. 286–287.

8. Строение и свойства анодной оксидной пленки на алюминии и сплаве Д16 / В.Н. Кусков, Н.Ф. Коленчин, П.Н. Шадрина, А.В. Сафронов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 3). – С. 625–629.

References

1. Kolenchin N.F., Kuskov V.N., Safronov A.V., Shadrina P.N. Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta imeni G.I. Nosova. 2013. no. 2. pp. 52–55.

2. Kolenchin N.F., Kuskov V.N. Uprochnjajuschie tehnologii i pokritija. 2013. no. 2. pp. 6–8.

3. Kolenchin N.F., Kuskov V.N. Izvestija Samarskogo nauchnogo centra RAN. 2011. T. 13. no 1–2. pp. 456–458.

4. Lunin V.V., Popovich M.P., Tkachenko S.N. Fizicheskaja himija ozona. M.: MGU, 1998. 480 p.

5. Patent RF № 206108/ 27.05.1996. Kuskov V.N. Sposob termicheskoy obrabotki stal'nyh izdeliy. Bjulleten'. 1996. № 15. Zajavleno 93017148/02, 02.04.1993

6. Promtov M.A. Vestnik TGTU. 2008. Tom 14. no. 14. pp. 861–869.

7. Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko Je.E., Lunin V.V. Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. Himija. 2002. T. 43. no. 5. pp. 286–287.

8. Kuskov V.N., Kolenchin N.F., Shadrina P.N., Safronov A.V. Fundamental'nye issledovanija. 2012. no. 11 (chast' 3). pp. 625–629.

Рецензенты:

Храмцов Н.В., д.т.н., профессор, Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, г. Тюмень;

Бастриков С.Н., д.т.н., генеральный директор ОАО «Сибирский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности», г. Тюмень.

Работа поступила в редакцию 11.04.2014.