

УДК 621.794.61

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

© 2013 Н.Ф. Коленчин, В.Н. Кусков, П.Н. Шадрина, А.В. Сафронов

Тюменский государственный нефтегазовый университет

Поступила в редакцию 29.03.2013

Исследованы временные зависимости роста оксидного покрытия при анодировании алюминия АЗ и сплава Д16 в водном растворе серной кислоты с продуванием озono-воздушной смеси через электролит. Установлены интенсификация процесса и увеличение толщины, микротвердости и износостойкости покрытия. Ультразвуковое воздействие одновременно с продуванием озono-воздушной смеси через электролит повышает микротвердость и износостойкость покрытия.

Ключевые слова: анодирование, алюминиевый сплав, озono-воздушная смесь, ультразвук, оксидное покрытие, микротвердость, износостойкость, толщина.

Анодирование алюминия и его сплавов в растворах электролитов широко применяется в производственных условиях. Получающийся на поверхности оксидный слой обладает высокими коррозионной стойкостью и чистой поверхностью, микротвердостью и износостойкостью, электросопротивлением и пробивным напряжением, хорошими декоративными характеристиками и т.д. Указанное сочетание разнообразных свойств расширяет и повышает эффективность эксплуатации изделий из алюминия и его сплавов.

Сущность анодирования заключается в электрохимическом наращивании оксида алюминия за счет поверхностного слоя металла, погруженного в водный электролит, основу которого составляют серная, щавелевая или сульфосалициловая кислоты. Основными технологическими параметрами являются электрический режим процесса (напряжение, ток, продолжительность), состав и температура электролита.

В настоящее время общепризнанной является плазменная теория роста анодной оксидной пленки (АОП), которая объясняет многие наблюдающиеся при анодировании явления. Однако из-за сочетания многочисленных разнонаправленных процессов механизм анодирования до сих пор до конца не выявлен. Например, не ясна роль ионов электролита, влияние двойного электрического слоя на формирование АОП, возможности воздействия на структуру и аллотропический состав оксидного слоя. Кроме того, считается, что в АОП су-

ществуют полимерные образования, а не отдельные молекулы Al_2O_3 , причем атомы кислорода связаны непосредственно друг с другом и атомами алюминия. В итоге каждый атом алюминия оказывается окруженным шестью атомами кислорода, создаются алюмооксидные октаэдры, связанные между собой через атомы кислорода общей гранью.

Предлагаемая работа является продолжением исследований [1] интенсификации формирования АОП на алюминии и его сплавах внешним воздействием на электролит анодирования и, как следствие, на двойной электрической слой на аноде. Показано влияние ультразвуковой обработки водного сернокислотного электролита, через который продувается озono-воздушная смесь, на результаты анодирования технического алюминия АЗ и деформируемого сплава Д16.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Использовали образцы размерами 30x30x2 мм при температуре $(0 \pm 1)^\circ C$ и содержании озона в воздушной смеси 3 мг/л, концентрация сер-

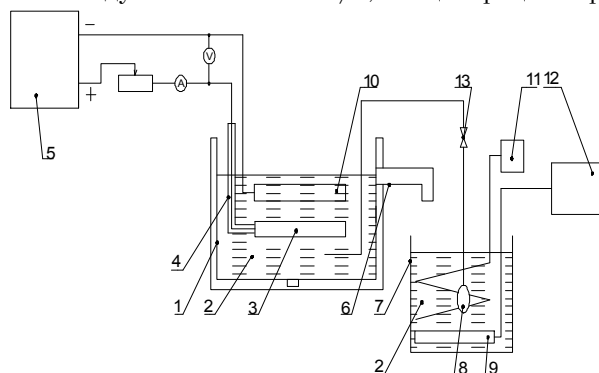


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ультразвуковая ванна, 2 – электролит, 3 – анод, 4 – изоляционный материал, 5 – источник постоянного тока, 6 – патрубок, 7 – наполнительная емкость, 8 – насос, 9 – барботер, 10 – катод, 11 – холодильный агрегат, 12 – генератор озона, 13 – регулировочный кран

Коленчин Николай Филиппович, кандидат технических наук, проректор. E-mail: kolenchin@tsogu.ru

Кусков Виктор Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Транспорт углеводородных ресурсов». E-mail: vnkuskog@yandex.ru

Шадрина Полина Николаевна, младший научный сотрудник. E-mail: polina-kolenchin@mail.ru

Сафронов Александр Владимирович, аспирант. E-mail: alekss1987@bk.ru

ной кислоты - от 1 до 10 мас. %. Анодирование образцов выполнили по режиму падающей мощности (при начальном напряжении 75 В), который обычно позволяет формировать пленки большей толщины по сравнению с гальваностатическим. Использовали три различные технологии воздействия на электролит:

№ 1 – продувку электролита воздухом;

№ 2 - продувку электролита озono-воздушной смесью;

№3 - продувку электролита озono-воздушной смесью с одновременным ультразвуковым воздействием частотой $2,2 \cdot 10^4$ Гц.

Микротвердость HV оксидных покрытий измеряли на поперечных шлифах с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,49 Н (в работе указано среднее значение 5 – 7 измерений), толщину – металлографически на микроскопе МИМ-7 и толщиномером “Константа К-7”. Износостойкость определяли по уменьшению толщины покрытия при скольжении со смазкой контр-тела из стали ШХ9 со скоростью 1,5 м/с и нагрузке 49 Н.

Рентгеноструктурные исследования выполнили на дифрактометре ДРОН-3 в $Co_{K\alpha}$ -излучении. Расшифровку рентгенограмм провели на основе данных американской картотеки ICSDS. Количественное соотношение α - и γ -оксидов алюминия в покрытии оценивали по относительным интегральным интенсивностям отражений (102) и (400) соответственно.

На рис. 2 приведены зависимости толщины оксидного покрытия от времени в процессе анодирования.

Установлено, что введение озона в смесь с воздухом увеличивает конечную толщину оксида алюминия на 45 -53 %. При этом в случае с продувкой воздухом рост покрытия практически стабилизируется к 40-й минуте анодирования, а при использовании озона он продолжается до 50-й минуты, т.е. окислительный потенциал обогащенной озонем смеси выше. Применение ультразвукового воздействия на электролит снижает интенсивность формирования оксидного покрытия, и конечная толщина покрытия за 60 мин анодирования оказывается меньше на 10 – 13 %. По-видимому, ускоряется растравливающее действие электролита или сказывается кавитационный износ внешней поверхности АОП.

Результаты определения величин микротвердости и износа оксидных покрытий, полученных при анодировании с начальным напряжением 75 В по различным технологиям приведены на рис. 3 и 4.

Использование при анодировании продувки электролита озono-воздушной смесью позволяет повысить микротвердость АОП с 5820 МПа (по технологии № 1) до 7590 МПа (по технологии № 2), т.е. дает прирост 30 %. Дополнительное воздействие ультразвука (по технологии № 3) обеспечивает еще 17%-ое

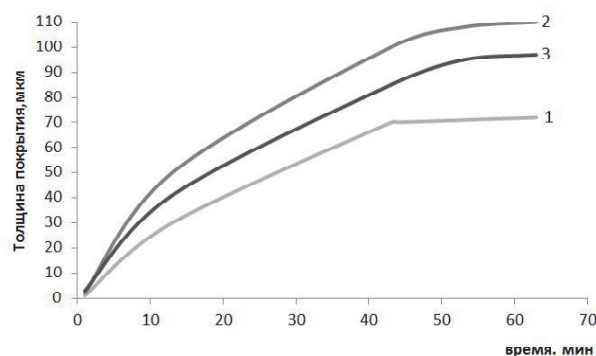


Рис. 2. Изменение толщины анодного покрытия на сплаве Д16, полученного по технологиям:

1 – в 5 %-ной серной кислоте с продувкой электролита воздухом; 2 – в 5 %-ной серной кислоте с продувкой электролита озono-воздушной смесью; 3 – в 5 %-ной серной кислоте с продувкой электролита озono-воздушной смесью и ультразвуковым воздействием

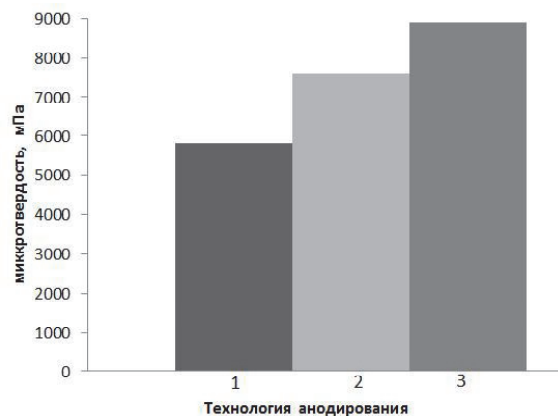


Рис. 3. Величина микротвердости анодных покрытий на алюминии АЗ, полученных по указанным выше технологиям (обозначения аналогичны рис. 2)

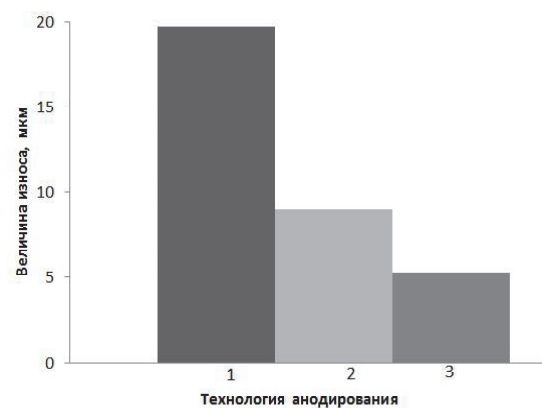


Рис. 4. Величина износа анодных покрытий на сплаве Д16, полученных по указанным выше технологиям (обозначения аналогичны рис. 2)

повышение микротвердости (до 8910 МПа).

Повышение микротвердости покрытия с обогащением озонем газовой смеси обусловлено увеличением кристаллической составляющей (γ - Al_2O_3) в покрытии (таблица). При этом доля аморфной составляющей в покрытии уменьши-

Таблица. Результаты рентгеноструктурного анализа анодных покрытий на алюминии АЗ

Технология анодирования	Интенсивность γ - Al_2O_3	Соотношение интенсивностей α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3
1	25	0
2	79	0
3	69	19 : 81

лась, о чем свидетельствует сокращение на рентгенограмме гало в интервале углов $2\theta = 20 - 40^\circ$. Ультразвуковое воздействие не только повышает содержание γ - Al_2O_3 в покрытии, но и обеспечивает формирование в нем высокотемпературной аллотропической модификации α - Al_2O_3 . Появление корунда может быть обусловлено как образованием и ростом зародышей α -фазы, так и перекристаллизацией $\gamma \rightarrow \alpha$ при термическом и электрическом воздействии ультразвука [2].

Формирование более твердого α -оксида алюминия (корунда) установлено и в АОП на сплаве Д16. Это значительно увеличивает износостойкость анодных покрытий: в 1,7 раза по сравнению с покрытиями, полученными по технологии № 2, и в 3,7 раза по сравнению с покрытиями, полученными по технологии № 1. Приведенные результаты свидетельствуют о перспективности использования ультразвука в сочетании с продувкой электролита озono-воздушной смесью при анодировании алюминия и его сплавов.

Испытания на нефтяных промыслах анодированных по технологии № 2 деталей из сплава Д16 (обойм подшипников скольжения, защитных рубашек и межсекционных уплотнений насосов системы поддержания пластового давления) показали хорошие результаты: длительность эксплуатации в агрессивных средах при отсутствии ударных нагрузок выросла практически в два раза по сравнению с серийно изготовленными.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что введение озона в воздушную смесь для барботажа электролита при аноди-

ровании алюминия АЗ и его сплава Д16 в 5 %-ном водном растворе серной кислоты увеличивает конечную толщину оксидного покрытия на 45 - 53 %, а одновременное ультразвуковое воздействие и продувка электролита озono-воздушной смесью – только на 30 – 35 %, хотя в последнем случае повышается микротвердость АОП до 8910 МПа.

2. Повышение микротвердости покрытия на алюминии и его сплавах с обогащением озонной газовой смеси обусловлено уменьшением доли аморфной составляющей и увеличением кристаллической составляющей (γ - Al_2O_3) в покрытии до 79 %. Ультразвуковое воздействие одновременно с продувкой электролита озono-воздушной смесью не только повышает содержание γ - Al_2O_3 в покрытии, но и обеспечивает формирование в нем высокотемпературной аллотропической модификации α - Al_2O_3 (корунда).

3. Износостойкость анодных покрытий на сплаве Д16, полученных по технологии № 3, увеличилась в 1,7 раза по сравнению с покрытиями, полученными по технологии № 2, и в 3,7 раза по сравнению с покрытиями, полученными по технологии № 1. Результаты свидетельствуют о перспективности использования ультразвука в сочетании с продувкой электролита озono-воздушной смесью при анодировании алюминия и его сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колечин Н.Ф., Кусков В.Н.* Увеличение срока эксплуатации нефтепромыслового оборудования за счет замены материала деталей // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. № 1(2). С. 456 – 458.
2. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984. 274 с.

ULTRASOUND INFLUENCE ON FORMING AND PROPERTIES OXIDE COATING ON ANODIZATION ALUMINUM AND ITS ALLOYS

© 2013 N.Ph. Kolenchin, V.N. Kuskov, P.N. Shadrina, A.V. Safronov

Tyumen State Oil and Gas University

The time dependences of oxide coating growth during anodization of aluminium A3 and alloy D16 in aqueous solution of sulfuric acid with aeration of the solution by an ozone-aerial mixture are studied. Thickness, microhardness and wearproofness of the coating are increased thanks to intensification of the anodization processes. Ultrasonic influence simultaneously with aeration of the electrolyte by the ozone-aerial mixture increases microhardness and wearproofness of the coating.

Key words: anodization, aluminium alloy, ozone-aerial mixture, ultrasound, oxide coating, microhardness, wearproofness, thickness.

Nikolay Kolenchin, Candidate of Technics, Deputy Rector. E-mail: kolenchin@tsoгу.ru
Viktor Kuskov, Doctor of Technics, Professor at the Hydrocarbon Resources Transport Department. E-mail: vnkuskov@yandex.ru
Polina Shadrina, Associate Research Fellow. E-mail: polina-kolenchin@mail.ru
Aleksandr Safronov, Graduate Student. E-mail: alekss1987@bk.ru