

$$A_{1k4}(x) = -\frac{1}{4a\omega_k} \cdot \int_0^x \phi_{14}(t) dt, G_{34} = -5, \omega_k^4 = 1, \omega_1 = 1, \omega_2 = i, \omega_3 = -1, \omega_4 = -1,$$

$$A_{2k4}(x) = \frac{1}{4a^2\omega_k} \cdot \left[\frac{\phi_{14}(x)}{\rho(x)} - \frac{\phi_{14}(0)}{\rho(0)} + \frac{1}{8} \cdot \left(\int_0^x \phi_{14}(t) dt \right)^2 - \int_0^x \phi_{24}(t) dt \right], \dots \quad (17)$$

Список литературы

1. Винокуров В.А., Садовничий В. А. Асимптотика любого порядка собственных значений и собственных функций краевой задачи Штурма-Лиувилля на отрезке с суммируемым потенциалом // Известия РАН. Серия: матем. – 2000. – Т. 64, №4. – С. 47–108.
2. Митрохин С.И. О спектральных свойствах дифференциального оператора с суммируемым потенциалом и гладкой весовой функ-

цией. – Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. – 2008. – №8/1(67). – С. 172–187.

3. Федорюк М.В. Асимптотические методы для линейных обыкновенных дифференциальных уравнений. – М.: Наука, 1983. – 352 с.

4. Митрохин С.И. Спектральная теория операторов: гладкие, разрывные, суммируемые коэффициенты. – М.: ИНТУИТ, 2009. – 364 с.

Химические науки

ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Коленчин Н.Ф.

*Тюменский государственный
нефтегазовый университет, Тюмень*

В процессе эксплуатации трущихся деталей значительную роль играют свойства поверхности. Повысить износостойкость можно в результате увеличения твердости контактирующих слоев. Одним из активно применяемых промышленных способов формирования износостойких покрытий является толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. Его сущность заключается в электрохимическом наращивании оксида алюминия за счет поверхностного слоя металла, погруженного в электролит, основу которого составляют серная, щавелевая или сульфосалициловая кислота. Основными технологическими параметрами являются: состав электролита, электрический режим процесса и температура.

С целью интенсификации формирования оксидного покрытия в зону реакции вводят кислород, перекись водорода и другие окислители. Перспективным в этом плане может оказаться применение озона.

Озон известен как сильный универсальный окислитель [1], редокс – потенциал которо-

го (2,07 В) по величине уступает только фтору (2,87 В). Он окисляет серебро, золото, платину, причем известно получение иона Ag^{3+} [2]. Озониды щелочных металлов типа KO_3 , NaO_3 являются сильнейшими окислителями, т.к. содержат большое количество активного кислорода в виде аниона O_3^- . Отмеченная активность озона обусловлена появлением в ходе взаимодействия так называемого синглетного кислорода 1O_2 в электронно-возбужденном состоянии и других активных радикалов.

Однако использование озона при анодировании алюминия и его сплавов затруднено из-за его малой растворимости в водных электролитах, разложения при столкновении с поверхностью и возможности взрыва при концентрации озона в газовой смеси выше 20 %.

В работе исследовали влияние озона на процесс анодирования в водном растворе серной кислоты на специально созданной установке. Эксперименты провели с образцами литейного алюминиевого сплава АЛ9 размерами $30 \times 30 \times 5$ мм. Температуру поддерживали на уровне (0 ± 1) °С, содержание озона в воздушной смеси – 1, 3 и 5 %, концентрация серной кислоты – от 2,5 до 20 мас. %.

От известных исследуемая технология отличается тем, что в окислительную зону подается раствор метастабильной озono-воздушной смеси, которая весьма реакционноспособна. При этом она находится под действием электрического поля.

Микротвердость оксидных покрытий измеряли на поперечных шлифах с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н, толщину определяли вихретоковым контактным толщиномером ВТ10 НЦ и металлографически на микроскопе МИМ-6. Износостойкость определяли по уменьшению толщины покрытия при скольжении со смазкой контр-тела из стали ШХ9 со скоростью 1,5–2,0 м/с и нагрузке 70 Н.

Рентгеноструктурные исследования выполнили на ДРОН-3 в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$ в $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучении. Для расшифровки рентнограмм использовали базу данных американской картотеки ICPSDS.

Установили, что повышение концентрации озона в смеси с воздухом от 1 до 5 % увеличивает конечную толщину оксида алюминия на 30 %. При этом при малом содержании озона рост покрытия практически стабилизируется к 40-й минуте процесса, а при 5 %-м – он продолжается до 50-й минуты, т.е. окислительный потенциал обогащенной озоном смеси выше. Производительность анодирования увеличивается на 40–70 %.

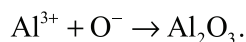
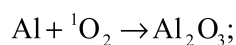
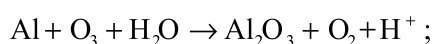
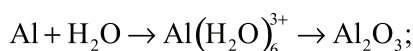
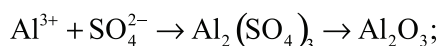
С увеличением концентрации O_3 микротвердость возрастает от 5,2 до 6,8 Гпа, т.е. на 30 %, а величина износа снижается в 1,4–2,3 раза. Естественно, что большей износостойкостью обладают покрытия с большей величиной HV. При этом следует отметить, что после 40-50 мин анодирования микротвердость начинает умень-

шаться. По-видимому, начинает увеличиваться пористость покрытия из-за продолжительного взаимодействия с серной кислотой.

Повышение микротвердости покрытия с обогащением озоном озоно-воздушной смеси обусловлено увеличением кристаллической составляющей в покрытии. Например, по данным рентгеноструктурного анализа анодных осадков, полученных при начальном напряжении 75 В, интенсивность линии (400) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возросла более чем в 2 раза, при изменении концентрации O_3 от 1 до 5 % (это не говорит, конечно, что доля $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии также увеличилась вдвое, т.к. линейная связь в этом случае отсутствует). При этом доля аморфной составляющей в покрытии уменьшилась, о чем свидетельствует сокращение на рентнограмме гало в интервале углов $2\theta = 20\text{--}40^\circ$.

Известно [3], что окисление алюминия в водных электролитах происходит с участием различных ионов: O^- , O^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} . Однако исследований по оценке доли влияния указанных анионов на процесс формирования анодного покрытия не проводилось. Можно предположить, что применение озоно-воздушной смеси для барботажа электролита повышает роль кислорода в какой-либо его форме (учитывая химическую активность озона) и снижает степень влияния других окислителей.

Таким образом, из возможных схем образования оксида алюминия в рассматриваемом процессе



□ более предпочтительными становятся 3 последние.

На основе полученных данных разработана технология анодирования корпуса шестерчатого насоса НШ-32 из сплава АЛ9. Толщина оксидного покрытия составила 30–40 мкм. После эксплуатационных испытаний в течение 2200 ч (3 месяца круглосуточно) величина износа составила 20–26 мкм после 1248–1560 ч эксплуатации. Таким образом, применение озоно-воздушной смеси при анодировании алюминиевых сплавов, позволяет

получать оксидные покрытия с повышенной износостойкостью.

Список литературы

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 208 с.
3. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1991. – 380 с.