

$$I_4 = \int_0^{\infty} \left((\Delta y(t))^2 + \left(T_y \cdot \frac{d\Delta y(t)}{dt} \right)^2 \right) dt,$$

где T_y — весовой коэффициент, отражающий своей величиной степень компромисса между требованиями минимизации площади под $\Delta y^2(t)$ и под $\dot{\Delta y}^2(t)$.

Для нашего случая был выбран последний критерий, как наиболее полно удовлетворяющий взаимоисключающим требованиям к качеству процессов в АХА и ХК.

Выводы

Моделирование переходных процессов АХА и ХК позволило определить подходы к дальнейшему повышению энергетической эффективности АХП методами автоматического управления.

Литература

1. Ужанский В.С. Автоматизация холодильных машин и установок / В.С. Ужанский. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 304 с.
2. Laguerre O. The analysis of the factors determining temperature in a house refrigerator / O. Laguerre, E. Derens, B. Palagos // Int.J. Refr. GB, 2002.08. – Vol. 25. – № 5. – 653-659.
3. Васылив О.Б. Поиск энергосберегающих режимов работы серийных абсорбционных холодильных аппаратов / О.Б. Васылив, А.С. Титлов // Холодильная техника и технология. – 1999. – № 60. – С. 28-37.
4. Василів О.Б. Оптимізація режимів роботи побутових абсорбційних холодильних апаратів різного функціонального призначення / О.Б. Василів // Наукові праці Одес. держ. акад. харч. технологій. – 1998. – № 18 – С. 174–179.
5. Куо Б. Теория и проектирование цифровых систем управления / Б. Куо. – М.: Машиностроение, 1986. – 448 с.
6. Титлов А.С. Научно-технические основы создания энергосберегающих бытовых абсорбционных холодильных приборов: дис...д-ра техн. наук : 05.05.14 / Титлов А.С. – Одесса, 2008. – 447 с.
7. Коханський А.І. Перспективи застосування на морських судах абсорбційних холодильних агрегатів (АХА) / А.І. Коханський, Г.М. Редунов, О.С.Тітлов // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. – Вип. 7. – 2011. – С.103-107.

УДК 621.5.013:620.193

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Краснопольский А.¹, Косенко А.¹, Кузнецов Ю.², Казански В.¹, Титлов А.³

¹Ариэльский Университетский Центр Самарии, г. Ариэль, Израиль,

²ФГОУ ВПО «Орловский государственный аграрный университет», г. Орел, Россия

³Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, Украина

В статье приведены результаты экспериментальных исследований коррозионной стойкости оксидно-керамических покрытий сформированных микродуговым оксидированием (МДО) на различных алюминиевых сплавах в электролите типа «KOH-H₃BO₃».

In the article the results of experimental researches of corrosive firmness of oxide-ceramic coverages are resulted formed the microark oxidizing (MAO) on different aluminium alloys in the electrolyte of type of «KOH-H₃BO₃».

Ключевые слова: абсорбционные холодильники, коррозия, оксидно-керамические покрытия, алюминиевые сплавы.

Одним из существенных недостатков абсорбционных холодильников является повышенная, по сравнению с компрессионными аналогами, металлоемкость. Одним из путей ее снижения является переход от низколегированных сталей, которые в настоящее время используются при изготовлении абсорбционных холодильников, к алюминиевым сплавам [1, 2].

Алюминиевые конструкции кроме минимального веса обладают великолепными теплопередающими характеристиками, что немаловажно для интенсификации вялых теплообменных характеристик.

В тоже время водоаммиачный раствор, являющийся рабочим телом абсорбционных холодильников, активно взаимодействует с алюминиевыми сплавами, вызывая разрушение конструкции [3]. Для защиты алюминиевых материалов перспективным представляется нанесение защитных керамических покрытий.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения защитных покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых сплавов, является постоянно совершенствующийся способ — плазменно-электролитическое оксидирование – микродуговое оксидирование (МДО) [3].

МДО — процесс получения покрытий на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите, в высоковольтном режиме, обеспечивающем наличие локальных микроплазменных разрядов перемещающихся по поверхности при его анодной поляризации [5].

МДО — это многофакторно контролируемый процесс. Качество покрытия МДО может управляться составом электролита и оксидируемых сплавов, температурой электролита, временем обработки и напряжением, анодной плотностью тока и соотношением катодно-анодной плотностей тока и т.д. [6]. Покрытия высокого качества могут быть получены при определенном сочетании параметров обработки.

Этот процесс имеет большой ряд преимуществ перед другими методами: анодированием, электрофорезом, плазменным и газоплазменным напылением и др.

К основным преимуществам плазменно-электролитического оксидирования можно отнести следующие: возможность получения оксидно-керамических покрытий с высокими физико-механическими характеристиками покрытий (твёрдость, износо- и коррозионная стойкость, адгезия к металлической основе, сопротивление усталости); минимизация производственных площадей и сокращение времени технологического процесса, поскольку не требуется тщательной предварительной подготовки поверхности деталей и конструкций; высокая экологическая чистота проведения процесса.

Материалы и методы. В качестве образцов были использованы пластины размером 3×30×100 мм, изготовленные из алюминиевых сплавов Al5251, Al1035 и Al2024 (химический состав приведен в табл. 1) с оксидно-керамическими покрытиями, полученными МДО в электролите, состав которого приведен в табл. 2. Образцы перед оксидированием были отполированы с помощью наждачной бумаги на основе SiC крупностью 1200 grit. Оксидирование было выполнено при плотности тока 10...30 А/дм² в течении 120 минут на изготовленной в лаборатории установке МДО мощностью 40 кВА. В качестве первого электрода использовался оксидируемый образец, вторым электродом служила ванна из нержавеющей стали с водяным охлаждением.

Таблица 1 – Химический состав оксидируемых сплавов (% весовых)

Сплав	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Cu	Mg	Zn
5251	0,5	0,4	0,1–0,5	0,15	0,15	0,15	1,7–2,4	0,15
1035	∑0,7		0,05	–	0,03	0,10	0,05	0,10
2024	0,5	0,5	0,3–0,9	0,1	0,15	3,8–4,9	1,2–2,8	0,25

Таблица 2 – Состав электролита для ПЭО образцов

Компоненты электролита	Концентрация, г/л
1. Гидроксид калия, х.ч., CAS 1310-73-2 (KOH)	5
2. Борная кислота, х.ч., CAS 10043-35-3 (H ₃ BO ₃)	20

Численное значение pH электролита было измерено посредством прибора YK-2005WA pH/CD согласно ASTM D1125-95(2009) «Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water».

Коррозионные испытания образцов проводили двумя методами:

1. В соответствии с ASTM G44 «Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3,5 % Sodium Chloride Solution». Сущность метода заключается в ускорении коррозионного процесса чередованием погружения образцов в специальный (раствор) электролит и высушивания их на воздухе, относительно стандартного метода испытания в камере солевого тумана согласно ASTM B117 [7].

Для проведения коррозионных испытаний была изготовлена установка, состоящая из ванны и механизма, осуществляющего попеременное погружение в раствор и подъем установленных на нем образцов, отвечающая требованиям настоящего стандарта. Образцы во время испытаний закрепляли вертикально.

Солевой раствор был приготовлен растворением 3,5±0,1 весовых частей NaCl в 96,5 частях воды. Используемые компоненты: хлорид натрия, х.ч., CAS 7647-14-5; вода, дистиллированная или деионизированная, х.ч., ASTM 1193, type IV.

Объем электролита в ванне устанавливали в зависимости от площади поверхности образцов из расчета не менее 32 мл электролита на 1 см² общей поверхности образцов.

Суммарная продолжительность испытаний составляла 240 часов, температура электролита — 18...20 °С; продолжительность выдержки образцов в растворе — 10 минут, на воздухе — 50 минут.

По окончании испытаний образцы, промывали под струей питьевой, а затем дистиллированной воды. Твердые продукты коррозии удаляли с поверхности образцов механическим и химическим методами, не влияющими на оценку результатов испытаний, по ASTM G44.

Показатели коррозии оценивали по потере массы на единицу площади поверхности Δm (г/м²) по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S_{no}}, \quad (1)$$

где m_0 — масса образца до испытаний, г;

m_1 — масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, г;

S_{no} — площадь поверхности образца, м²

Скорость коррозии $K_{кор}$ (г/м²·год) определяли по формуле:

$$K_{кор} = \frac{\Delta m}{t_{кор}}, \quad (2)$$

где $t_{кор}$ — продолжительность испытаний, год.

Образцы взвешивали на аналитических весах ViBRA AF-220E.

2. Потенциодинамический поляризационный метод с использованием потенциостат — гальваностата Autolab PGSTAT12, программы General Purpose Electrochemical System – GPES 4.9 и стандартной ячейки для коррозионных испытаний. Испытания проводили согласно ASTM G 59 «Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance».

Потенциодинамический поляризационный тесты были проведены в растворе содержащем 3,5 весовых % NaCl, раствор был приготовлен с использованием реагентов аналитической чистоты. Была использована трехэлектродная ячейка с исследуемым образцом как рабочий электрод, каломельный электрод (SCE) как электрод сравнения и стальная пластина как вспомогательный электрод. Измерения были проведены со скоростью сканирования 1 мВ/с, в интервале от минус 250 до плюс 250 мВ от потенциала открытой цепи (ОСР). Исследуемая площадь образца составляла 1 см², остальную поверхность изолировали лаком.

Метод Тафеля был использован для измерения коррозионной плотности тока, потенциала и скорости коррозии.

Результаты исследований. Результаты исследований, представленные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о том, что коррозионные показатели при микроплазменной обработке алюминиевых сплавов в электролите типа «КОН-Н₃ВО₃» напрямую зависят от режима МДО и химического состава оксидируемых сплавов. С увеличением плотности тока коррозия возрастает, что объясняется увеличением пористости покрытий.

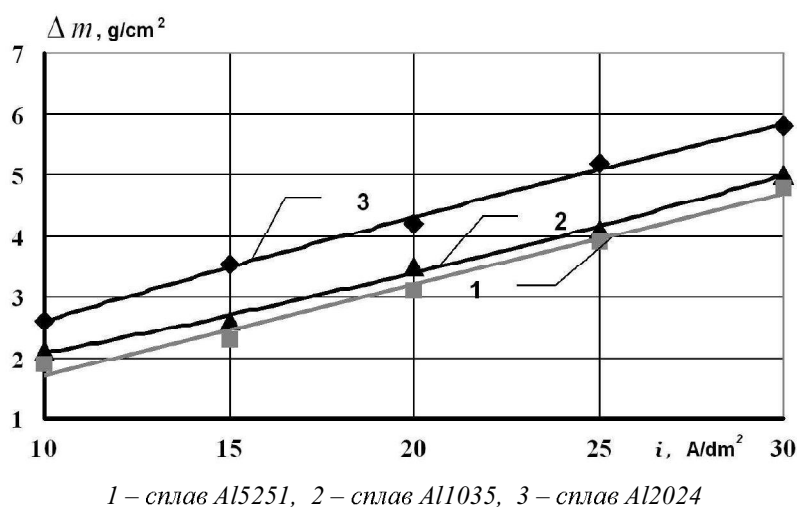
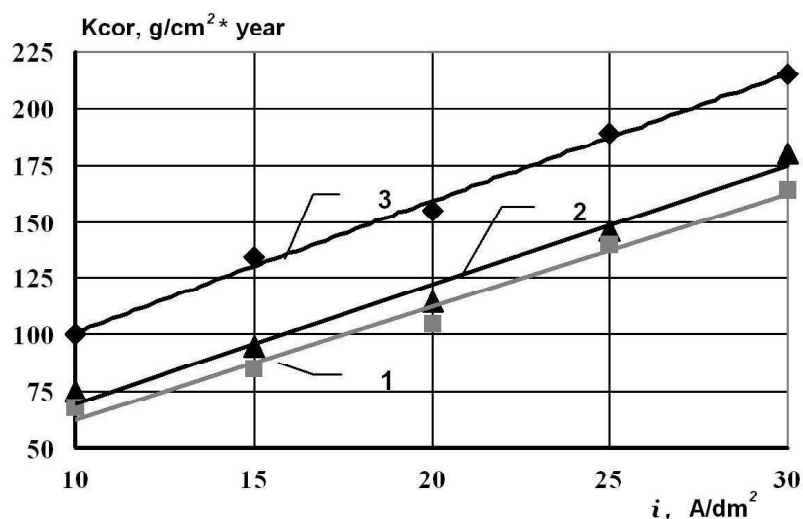


Рис. 1 – Зависимость потери массы Δm от плотности тока i , (при $t = 120$ мин; СКОН – 5 г/л; СН₃ВО₃ – 25 г/л) в коррозионной среде 3,5 % NaCl



1 – сплав Al5251, 2 – сплав Al1035, 3 – сплав Al2024

Рис. 2 – Залежність швидкості корозії $K_{кор}$ від густоти струму D_T (при $t = 120$ мин; СКОН – 5 г/л; CH_3BO_3 – 25 г/л) в корозійній середі 3,5 % NaCl

Слід зауважити, що при густоті 10...20 А/дм² спостерігається сплошна корозія, при густотах струму 20...30 А/дм² — корозія плямами. Подібне явище слід зв'язувати з проникненням через пори корозійної середі, яка викликає корозію під покриттям. Руйнування покриття пояснюється дією хлор-іонів, т.к. завдяки малому радіусу [8] вони мають здатність проникати в покриття і руйнувати їх за рахунок пептизації. При взаємодії покриття з корозійною середою відбувається адсорбція поверхнево активних елементів середі. Хлор-іони здатні витіснити кисень з покриття, що складається з кристалічного Al_2O_3 , в результаті чого поверхня багатіє хлором. Покриття на сплав Al2024 мають гіршу корозійну стійкість, ніж на сплавах Al5251 і Al1035. Це очевидно пояснюється присутністю міді в складі сплаву, яка інтенсифікує корозію. Присутність в окислюваних сплавах магнію і кремнію призводить до зниження числа сквозних пор і корозії. Зв'язано це з утворенням оксидів кремнію і марганцю, які мають нижчу температуру плавлення, ніж оксид алюмінію. При МДО за рахунок впливу високих температур оксиди магнію і кремнію більш інтенсивно оплаваються і заповнюють пори, тим самим, підвищують захисні властивості.

Об інтенсивності протікання досліджуваного процесу можна судити по зміні рН корозійної середі. Результати досліджень представлені на рис. 3.

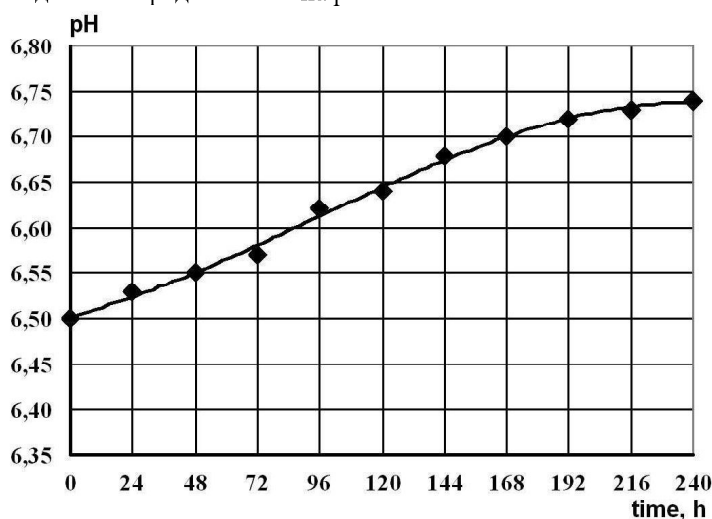


Рис. 3 – Залежність рН середі від тривалості корозійних випробувань $t_{кор}$

При химическом взаимодействии покрытия и коррозионной среды происходит образование гидроксида натрия, что приводит к повышению pH среды.

Внешний вид поверхностей образцов после коррозионных испытаний представлен на рис. 4 и 5.

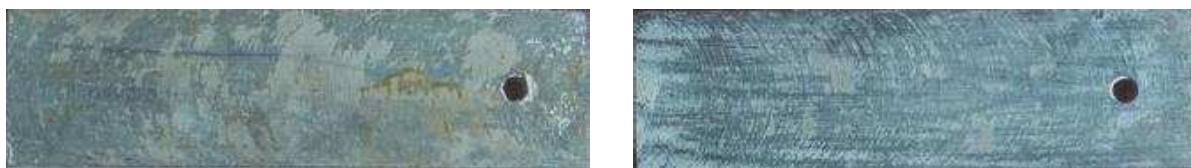
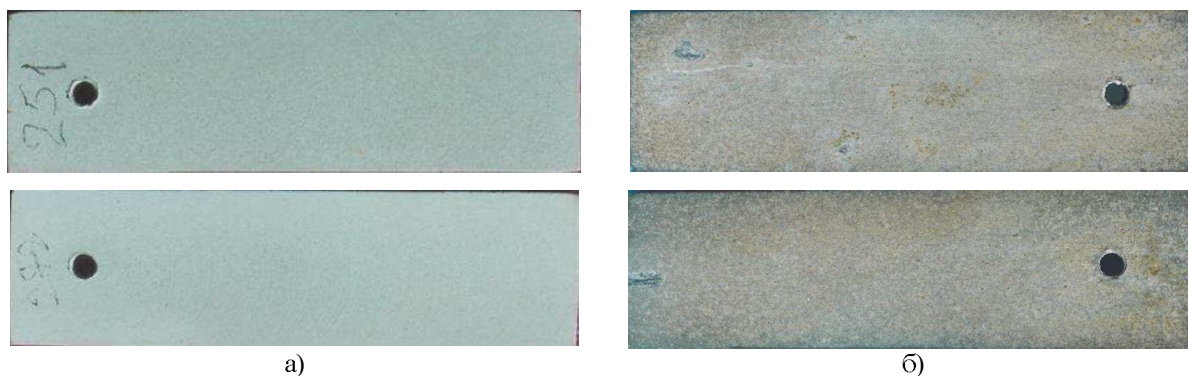


Рис. 4 – Внешний вид поверхностей образцов на сплаве Al2024 без покрытия после экспозиции в течении 240 часов



а) на сплаве Al251 с покрытием; б) на сплаве Al2024 с покрытием

Рис. 5 – Внешний вид поверхностей образцов, после экспозиции в течении 240 часов

Поляризационные кривые исходного образца и образцов с МДО покрытием показывает рис. 6.

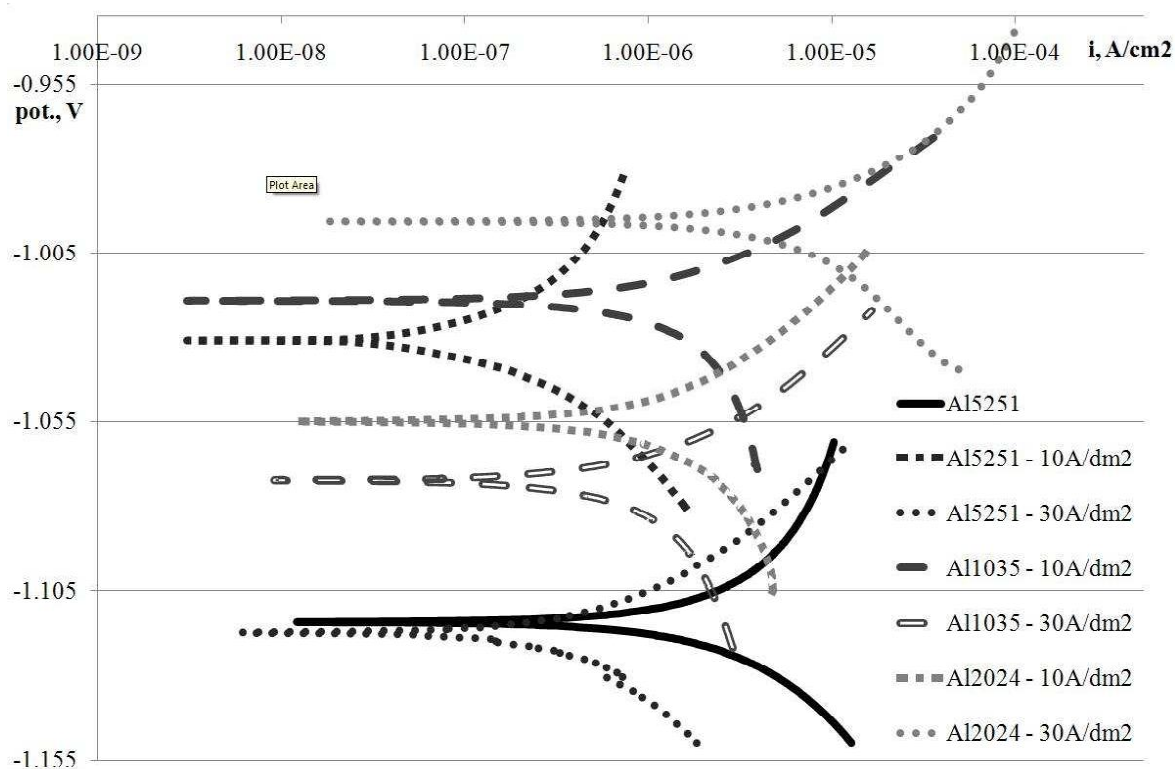


Рис. 6 – Поляризационные кривые исходного образца и образцов с керамическим МДО покрытием

Метод Тафеля был использован для измерения плотности тока коррозии, потенциала и скорости коррозии. Результаты показаны в табл. 5.

Таблица 5 – Коррозионные измерения алюминиевых сплавов до и после МДО обработки

	Al5251 до МДО	Al1035		Al5251		Al2024	
		10А/дм ²	30А/дм ²	10А/дм ²	30А/дм ²	10А/дм ²	30А/дм ²
Плотность тока коррозии, мкА/см ²	15,99	2,66	1,68	0,93	0,98	3,77	4,30
Потенциал коррозии, В	-1,126	-1,015	-1,072	-1,042	-1,118	-1,055	-0,996
Поляризационное сопротивление, кОм	0,145	2,059	0,355	0,4815	1,418	6,654	1,175
Скорость коррозии, мкм/год	230,0	2,9	3,0	9,5	14,8	48,5	89,1

Выводы

1. Проведенные обоими методами проверки коррозионной стойкости алюминиевых сплавов однозначно показывают, что МДО значительно увеличивает коррозионную стойкость. При этом уменьшение скорости коррозии для различных сплавов составляет от 2,5 до 80 раз. Это зависит от содержания легирующих компонентов сплава и плотности тока при оксидировании. При большей плотности тока покрытие имеет большую пористость и количество трещин, по которым происходит коррозия. Отмечена прямая зависимость скорости коррозии от плотности тока оксидирования для всех исследуемых сплавов. При увеличении содержания легирующих элементов, не подлежащих оксидированию (таких как медь, в сплаве Al2024), покрытие содержит значительное количество рыхлых оксидов, не обладающих защитными свойствами. Это также приводит к значительному уменьшению коррозионной стойкости, по сравнению с малолегируемыми сплавами.

2. Проведенные исследования показали возможность снижения массогабаритных параметров абсорбционных холодильников до соответствующих аналогов компрессионного типа путем применения в конструкции алюминиевых сплавов с защитным покрытием.

Литература

1. Пат. 2126939 Российская Федерация, МПК⁶ F 25 В 15/04. Холодильный агрегат / В. В. Двирный, В. Т. Пиянзин, С.А. Ураков и др. (РФ). – № 95100051/06 ; заявл. 11.01.95 ; опубл. 27.02.99, Бюл. № 2.
2. Пат. 2262048 Российская Федерация, МПК⁶ F 25 В 15/04. Холодильный агрегат / Г.И. Овечкин, В.В. Двирный, А.В. Леканов и др. (РФ). – № 2003133675/06 ; заявл. 18.11.03 ; опубл.10.10.05, Бюл. № 28.
3. Ксенофонтова Т. С. Влияние температуры кипения водоаммиачного раствора на коррозию в агрегате бытового абсорбционного холодильника / Т.С. Ксенофонтова, Э.Я. Маркив, Д.А. Поляков, Т.А. Ходаковская // Холодильная техника. –1986. – № 11. – С. 31-33.
4. V.N. Malyshev, K.M. Zorin, Applied Surface Science 254 (2007). – P. 1511-1516.
5. L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, Electrochimica Acta. – 2004. – № 49. – P. 2085-2095.
6. W. Kryzman, P. Kurze, H.G. Dittrich, Crystal. Res. Technol. – 1984. – № 19. – P. 973.
7. ASM Metal – Handbook, volume 13 – Corrosion, manual, etc. I. ASM INTERNATIONAL. Handbook Committee, 1987, ISBN 0-87170-007-7.
8. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 237 с.