

УДК 620.193

С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев, Л. Р. Назмиева

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые понятия: многослойные гальванические покрытия, коррозионная стойкость, кулонометрический метод, статистика экстремальных величин.

Предложены алгоритмы статистической обработки результатов кулонометрических измерений, позволяющие рассчитать вероятное минимальное значение коррозионной стойкости покрытий, получаемых в конкретных технологических условиях. Разработан экспериментально – теоретический метод прогнозирования коррозионной стойкости биникель – хромовых покрытий.

Key-words: multilayer electroplating, corrosion resistance, coulometric method, statistics extreme values.

Algorithms for statistical processing of results of measurements of coulometric method have been proposed. They allow us to calculate the probable minimum corrosion resistance of coatings obtained in specific technological conditions. Developed experimental - theoretical method of predicting corrosion resistance binikel - chromium coatings.

Традиционные статистические методы, используемые при оценке надежности изделий массового производства малоприспособлены для статистической оценки надежности гальванических покрытий, поскольку даже незначительные изменения характеристик и параметров покрываемых деталей, а так же состава технологических сред и параметров технологических процессов вызывают значительное изменение коррозионной стойкости гальванических покрытий.

Распределение коррозионной стойкости по поверхности деталей обусловлено детерминированными причинами, а также стохастическими свойствами процессов нанесения покрытий. Поэтому, как правило, методики обследования деталей направлены в основном на выявление минимальных значений коррозионной стойкости без определения характера ее распределения по поверхности.

Повышение достоверности оценки надежности оборудования связано с увеличением объема получения исходной информации (увеличение числа измерений, частоты обследований). Поэтому уровень достоверности обычно определяется в зависимости от последствий неточности оценки [1].

Выбор необходимого числа измерений для оценки показателей надежности регламентирован [2] для различных уровней достоверности и разных законов распределения. С учетом установленного вида закона распределения Вейбулла и области возможных значений коэффициентов вариации глубин разрушения в работе [3] существуют рекомендации по выбору числа измерений.

Необходимое число измерений коррозионной стойкости покрытий можно сократить, если провести измерения коррозионной стойкости на участках определенной площади, а затем выбрать минимальные значения коррозионной стойкости.

Цель данной работы заключалась в разработке, на основании результатов

кулонометрических измерений, алгоритма получения гальванических покрытий с заданной коррозионной стойкостью.

Оценку коррозионной стойкости покрытий по поверхности изделий получали с использованием кулонометрического метода в котором совокупность свойств покрытий, обеспечивающая их защитные свойства, оценивалась количеством электричества (q , Кл/см²), которое затрачивается на их разрушение при электрохимических испытаниях [4-6].

Экспериментальная часть работы проводилась в рамках совместных исследований кафедры технологии электрохимических производств с американской фирмой P&J Industries, специализирующейся на гальванической обработке изделий для автомобильной промышленности.

В качестве объектов исследования, для разработки алгоритмов решения задач контроля и прогнозирования коррозионной стойкости покрытий на основе электрохимических методов испытаний, были использованы образцы в виде прямоугольных пластин и рейлов (элемент топливной системы двигателя) с покрытиями, полученными в условиях фирмы P&J Industries.

Для определения вероятного минимального значения коррозионной стойкости на поверхности каждого образца и в пределах всей совокупности исследуемых образцов использовали статистику экстремальных величин [7].

При проведении кулонометрических испытаний для получения оценок коррозионной стойкости покрытий, с заданной точностью и достоверностью, определяли минимальный требуемый объем испытаний (число контрольных точек).

Исходными данными для расчета минимального объема испытаний служили: доверительная вероятность γ (которую выбирали из ряда 0,8; 0,9; 0,95; 0,99) и предельной относительной ошибки δ (которую выбирали из

ряда 0,05; 0,1; 0,15; 0,2) и предполагаемый коэффициент вариации [1].

После выполнения измерений вычисляли фактический коэффициент вариации, и в случае, если он оказывался больше предварительно выбранного, либо выполняли дополнительные измерения, либо задавались новыми значениями доверительной вероятности, предельной относительной ошибки.

Неравномерность распределения коррозионной стойкости по поверхности образца характеризовали двухпараметрической функцией распределения Вейбулла:

$$F(q) = 1 - e^{-\left(\frac{q}{a}\right)^b} \quad (1)$$

где a и b – оценки параметров, определённые по уравнениям (2).

Параметры распределения коррозионной стойкости рассчитывали по формуле:

$$\bar{q} = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{q}_i}{N}; \quad \sigma_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_i - \bar{q})^2}{N-1}} \quad (2)$$

$$v_q = \frac{\sigma_q}{\bar{q}}; \quad a = \frac{\bar{q}}{k_b};$$

где N – число измеренных величин q ; σ_q – среднее квадратическое отклонение q ; v_q – коэффициент вариации q .

Вероятность обнаружения участков поверхности покрытий, имеющих коррозионную стойкость ниже заданного значения, на поверхности любой площади рассчитывают по формуле [8]:

$$F_M = F^M = \left[1 - e^{-\left(\frac{q}{a}\right)^b} \right]^M, \quad (3)$$

где M – показатель масштаба поверхности.

Логарифмируя ур. 3 получили уравнение для определения минимального вероятного значения коррозионной стойкости покрытий на поверхности рассматриваемой площади:

$$q = a \left[-\ln(1 - F_M^{\frac{1}{M}}) \right]^{\frac{1}{b}} \quad (4)$$

Вероятность получения покрытий с заданной коррозионной стойкостью рассчитывали по формуле:

$$P(t) = \left[1 - e^{-\left(\frac{q_a}{a_t}\right)^{b_t}} \right], \quad (5)$$

где a_t , b_t – параметры распределения, определённые для момента времени

В случае, когда полученная оценка оказывается ниже требуемого значения, встает вопрос о внесении изменений в технологию получения покрытий. При этом наиболее рациональным, в рамках используемой технологии, является увеличение толщины никелевых слоев. Однако вопрос о толщине покрытия, необходимой для получения заданной коррозионной стойкости, является довольно сложным, поскольку при увеличении толщины покрытий наряду с ростом

коррозионной стойкости будут изменяться и статистические характеристики ее распределения [2].

Требуемая толщина покрытий может быть найдена экспериментально, путем последовательного увеличения толщины никелевых слоев и кулонометрической оценки коррозионной стойкости покрытий на каждом шаге. Однако такой поход довольно трудоемок. Для сокращения количества экспериментальных исследований, требуемых для установления необходимой толщины никелевых слоев, нами разработан экспериментально – теоретический метод прогнозирования коррозионной стойкости покрытий [5]. В основу метода положены подходы, которые используются в практике прогнозирования надежности оборудования, подвергающегося коррозионному разрушению [1].

Современные методы прогнозирования развития коррозионных процессов учитывают тот факт, что по мере развития процессов разрушения изменяются параметры функции распределения глубин разрушения. Эти методы подразумевают наличие модели развития коррозионных разрушений и знание закономерностей изменения их статистических характеристик. На практике в качестве модели развития разрушений чаще всего применяется линейная модель, которая дает оценку с некоторым запасом. Для получения зависимости статистических характеристик глубин разрушений от времени эксплуатации оборудования используют построение эмпирических зависимостей по результатам эксплуатации оборудования или указанные зависимости получают на основании исследования модели процесса коррозионных разрушений с применением метода Монте – Карло [9].

В качестве аналога, при разработке экспериментально теоретического метода прогнозирования коррозионной стойкости покрытий, использовали результаты работы [Мананов], в которой испытания проводились при различных комбинациях параметров модели, основанной на известных фактах о структуре строения металлов, распределении размеров их зерен и различного рода включений, различии скоростей коррозии разных фаз. Согласно модели разрушение материала происходит от границы с агрессивной средой вглубь материала дифференцированно, по элементарным объемам (зернам) двух или нескольких видов [10]. Распределение размеров зерен в модели задавалось по определенному закону (Вейбулла или логарифмическому нормальному) в соответствии с реальным распределением размеров зерен. Доля каждой фазы и скорость её разрушения (ξ) в модели также задавались соответственно соотношению долей фаз и скоростей их разрушения в реальных металлах.

На исходной поверхности рассматривалось N (порядка 10^2 - 10^4) сечений, в каждом из которых вычислялась глубина разрушения h_i на основе следующих соотношений:

$$h_i = d_1 + d_2 + \dots + d_k + \Delta t * \xi_{k+1};$$

$$T = \frac{d_1}{\xi_1} + \frac{d_2}{\xi_2} + \dots + \frac{d_k}{\xi_k} + \Delta t \quad (6)$$

где T – заданная продолжительность испытаний; k – число полностью разрушенных в данном сечении зерен; Δt – время, оставшееся после разрушения k -го зерна.

В результате исследований статистических характеристик поверхностного разрушения металлов была установлена закономерность изменения коэффициента вариации глубин проникновения коррозии от продолжительности испытаний t :

$$v_{h_i}(t) = v_h \sqrt{\frac{\bar{h}}{h(t)}} \quad (7)$$

где v_h – коэффициент вариации глубины коррозии, соответствующий средней глубине $\bar{h}$; $h(t)$ – средняя глубина коррозии в момент времени t .

В результате установления этой закономерности появилась возможность прогнозирования развития коррозионных процессов с учетом изменения параметров функций распределения глубин разрушений.

Нами предлагается использовать аналогичный подход для прогнозирования коррозионной стойкости биникель-хромовых покрытий. В основу разрабатываемого метода положена модель коррозионного разрушения многослойных гальванических покрытий [11]. В отличие от рассмотренной выше модели, где переменным параметром служила продолжительность испытаний, в используемой нами модели, переменным параметром является толщина никелевых слоев, а статистические характеристики рассчитываются не для глубин коррозионных разрушений, а для значений коррозионной стойкости. На рис.1, согласно этой модели представлены этапы развития коррозионных очагов в покрытиях биникель – хром (обозначения слоев: Н-никель, Х-хром, Т-трещина в хромовом слое; ОМ - основной металл).

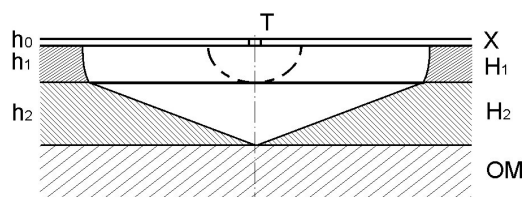


Рис. 1 - Коррозионные очаги в слоях биникель хромовом покрытии с микротрещиноватым хромовым слоем ($X_{\text{мтр}}$)

Для расчета прогнозируемого срока службы (T_3) биникель хромовом покрытии авторы работы [105] предложили следующее уравнение:

$$T_3 \approx \frac{4KN}{j} * \left(h_1^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{a_1}{a_2} \right) * h_1 * h_2 + \frac{1}{2} * \frac{a_1}{a_2} * h_2^2 \right) \quad (8)$$

где h_1 и h_2 – толщины никелевых слоев, мкм; a_1/a_2 – соотношение активностей никелевых слоев, N –

число микротрещин на поверхности хромового слоя, K – константа Фарадея.

Они же провели расчет защитных свойств покрытий с учетом случайного характера сочетания значений толщин слоев), числа микротрещин на поверхности хромового слоя и сочетания электрохимических активностей слоев.

Вводя в ур.8 коэффициент пропорциональности K' , учитывающий микротрещиноватость хромового слоя, пористость слоев покрытия и т.д., получили уравнение модели, связывающее коррозионную стойкость покрытий, выраженную в единицах количества электричества, с параметрами биникель хромовых покрытий:

$$q \approx K' * \left(h_1^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{a_1}{a_2} \right) * h_1 * h_2 + \frac{1}{2} * \frac{a_1}{a_2} * h_2^2 \right) \quad (9)$$

где q – коррозионная стойкость, Кл/см²; K' – коэффициент пропорциональности, величина которого может быть получена только экспериментально, путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных;

Полученное уравнение было использовано нами для установления связи между статистическими характеристиками коррозионной стойкости покрытий и толщиной никелевых слоев с применением метода Монте – Карло.

Распределение значений коррозионной стойкости покрытий по поверхности детали в значительной степени зависит от распределения толщины никелевых слоев. Это распределение, в свою очередь, определяется многими факторами, главными из которых, являются форма и размеры обрабатываемых деталей и принятая на данном предприятии технология нанесения покрытий. Распределение толщин никелевых слоев покрытий по поверхности деталей учитывали через коэффициент вариации. Выбор в качестве статистической характеристики неравномерности распределения толщины покрытий по поверхности изделий коэффициента вариации обусловлен тем, что значение этого коэффициента сохраняется при изменении толщины покрытий, в то время как значения дисперсии и среднего квадратического отклонения изменяются [5].

Как показали расчеты, коэффициент вариации коррозионной стойкости покрытий не меняется при изменении толщины покрытий, а зависит от коэффициента вариации толщины покрытий. Установленная связь между коэффициентами вариации легла в основу разработанного экспериментально-теоретического метода прогнозирования.

Суть предлагаемого метода заключается в следующем: 1 – по выбранной модели коррозионного разрушения многослойных гальванических покрытий, с использованием метода испытаний Монте-Карло, рассчитываются статистические характеристики коррозионной стойкости; 2 – на партии отобранных деталей проводятся экспериментальные кулонометрические измерения коррозионной стойкости покрытий с последующей статистической обработкой; 3 –

сопоставляются результаты статической обработки и данных, полученных путем экспериментальных данных моделирования, что позволяет идентифицировать значения параметров принятой модели коррозионного разрушения покрытий для анализируемого технологического процесса и конкретной детали.

После идентификации значений параметров модели, ее можно использовать для прогнозирования коррозионной стойкости покрытий при изменении их толщины, или решать обратную задачу - выбирать требуемую толщину никелевых слоев при заданной коррозионной стойкости [12].

Проверку разработанного экспериментально-теоретического метода прогнозирования коррозионной стойкости покрытий провели с использованием рейлов, на которых толщины никелевых слоев покрытий были увеличены в два раза по сравнению с первоначальными толщинами. Сопоставление полученных результатов расчетов с прогнозируемым показало удовлетворительное совпадения этих величин [5].

Выводы

1. Предложены алгоритмы статистической обработки результатов кулонометрических измерений, позволяющие рассчитать вероятное минимальное значение коррозионной стойкости покрытий, получаемых в конкретных технологических условиях.

2. Показана возможность расчета вероятности получения покрытий с заданной коррозионной стойкостью.

3. Разработан экспериментально – теоретический метод прогнозирования коррозионной стойкости биникель – хромовых покрытий

Литература

1. Маннапов Р.Г. Оценка надежности аппаратов в условиях поверхностного разрушения

- технологическими средами. – Химическое и нефтяное машиностроение, 1987, №5, с.11-12.
2. ГОСТ 27.502-83. Надежность в технике. Система сбора и обработки информации. Планирование наблюдений. - М.: Изд-во стандартов, 1984
3. РД РТМ 26-01-153-83. Надежность изделий химического машиностроения. Оценка надежности и эффективности при проектировании. - М.: НИИхиммаш, 1983
4. Кайдриков, Р.А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Р.А. Кайдриков, С.С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2010. – №4. – С. 212-217.
5. Виноградова, С.С. Кулонометрическая оценка коррозионной стойкости биникель-хромовых покрытий: дис. ... канд. техн. наук / С.С. Виноградова – Казань, 2002. – 193 с.
6. Виноградова, С.С. Прогнозирование срока службы многослойных систем покрытий / Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Коррозия: материалы и защита . – Москва, 2013. – №1. – С. 25-29.
7. Виноградова, С.С. Оценка вероятного минимального значения коррозионной стойкости многослойных систем покрытий: / Ж.В. Межевич, А.Х. Каримов, И.Б. Мурашова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. – №4. – С. 212-217.
8. Мирский, Г.Я. Характеристики стохастической взаимосвязи и их измерения. – М.: Изд. Инергоиздат, 1982. – 320 с.
9. Соболев И.М. Численные методы Монте - Карло – М.: Изд. Наука, 1973. – 305 с.
10. Богачев. И.Н. Статистическое металловедение/ А.А. Вайнштейн, С.Д. Волков // – М. Металлургия, 1984
11. Андреев И.Н. К расчету защитной способности многослойных гальванических покрытий с микро трещиноватым хромовым слое / И.Н. Андреев, М.С. Мищенко, А.С. Назмутдинова // Прикладная электрохимия. - Казань: Изд. КХТИ им. С.М. Кирова, 1977. -Вып. 6. -С. 67-70.
12. Кайдриков, Р.А. Электрохимические методы оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий: монография / Р.А. Кайдриков, С.С.Виноградова Б.Л. Журавлев; Федер. Агенство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т, - Казань: КГТУ, 2010. – 140 с.

© С. С. Виноградова – канд. техн. наук, декан ФХТ КНИТУ, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, vsvet@kstu.ru; Б. Л. Журавлев - д-р хим. наук, проф., каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; Л. Р. Назмиева – канд. техн. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ.