

УДК 620.193

С. С. Виноградова, В. А. Сысоев, Л. Р. Джанбекова

ОЦЕНКА СТАТИСТИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ РАЗЛИЧИЯ В ЗНАЧЕНИЯХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БИНИКЕЛЬ – ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОБРАЗЦАХ ПРОДУКЦИИ ФИРМЫ P&J INDUSTRIES

Ключевые понятия: многослойные гальванические покрытия, коррозионная стойкость, оценка статистической значимости.

Проведено сопоставление результатов ускоренных коррозионных испытаний на разных образцах одной партии биникель – хромовых покрытий. Показано, что небольшие различия в условиях получения покрытий по технологии фирмы P&J Industries приводят к существенному различию значений коррозионной стойкости.

Key-words: multilayer electroplating, corrosion resistance, evaluation of statistical significance.

Comparison of results of accelerated corrosion tests on different samples of the same batch binikel - chromium coatings. It is shown that small differences in the terms of coating technology company P & J Industries lead to substantial differences in corrosion resistance values.

В приборостроении, машиностроении и других отраслях промышленности для защиты изделий от коррозии и в декоративных целях широко применяются многослойные гальванические покрытия. Классическими считаются покрытия, состоящие из слоев меди, никеля и хрома или никеля и хрома. Коррозионную стойкость систем многослойных покрытий повышают за счет включения нескольких никелевых слоев, отличающихся электрохимическим поведением в коррозионных средах, и за счет использования микропористого или микротрещиноватого хромирования.

Поскольку продолжительность традиционных коррозионных испытаний высока и значительно превосходит продолжительность технологического цикла получения покрытий, они не применимы для оперативного контроля защитных свойств, что исключает возможность управления процессом по этому показателю [1]. В традиционных методах коррозионных испытаний оценка коррозионной стойкости покрытий заключается в оценке внешнего вида. Возможность использования однозначных количественных характеристик коррозионной стойкости покрытий дают электрохимические методы, которые обеспечивают быстроту получения количественных оценок коррозионной стойкости покрытий в отдельных локальных точках [2,3].

Целью данной работы являлось сопоставление результатов ускоренных коррозионных испытаний полученных на разных образцах одной партии и проверки статистической значимости различия в коррозионной стойкости.

В качестве критерия коррозионной стойкости покрытий разработчики кулонометрического метода ускоренных испытаний [1] предложили использовать количество электричества, затрачиваемое на разрушение покрытий. Оценка в единицах количества электричества позволяет в обобщенной форме учесть основные факторы,

влияющие на их коррозионную стойкость: локализацию процесса анодной ионизации металлов; изменение формы, размеров и числа очагов растворения в покрытии; увеличение количества металлических слоев, принимающих участие в процессе анодной ионизации и т.п.

В качестве объектов исследования были использованы образцы в виде рейлов с покрытиями, полученными в условиях фирмы P&J Industries [2]. Расположение контрольных точек на поверхности рейлов, в которых проводилось определение коррозионной стойкости покрытий, показано на рис.1.

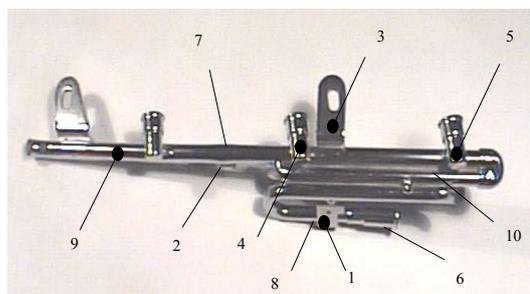


Рис. 1 - Расположение контрольных точек на поверхности рейла

Экспериментальные значения коррозионной стойкости покрытий в контрольных точках на четырех, случайным образом отобранных, рейлах представлены в табл.1.

Исследуемые образцы отличаются толщинами никелевых слоев (рис.2), что должно приводить к различию значений коррозионной стойкости. Для этого, чтобы оценить влияет ли изменения толщины покрытий в диапазоне значений, полученных на образцах, провели оценку значимости различий коррозионной стойкости и сопоставили результаты ранжирования образцов по толщинам никелевых слоев и значений коррозионной стойкости.

Таблица 1 - Значения коррозионной стойкости покрытий в контрольных точках (q), Кл/см²

Точка контроля	Рейл 1	Рейл 2	Рейл 3	Рейл 4
1	5,3	9,8	4,9	7,0
2	6,4	9,8	14,4	2,2
3	1,6	8,4	5,5	10,9
4	6,0	4,6	9,7	13,5
5	12,5	13,0	9,8	3,6
6	12,5	10,8	1,9	5,8
7	12,8	8,6	10,0	12,1
8	5,1	9,2	14,5	10,8
9	6,7	7,0	11,6	11,1
10	2,5	3,1	12,1	14,8

Для проверки значимости различия коррозионной стойкости на разных образцах провели статистическую обработку полученных данных, которая заключалась в проверке гипотезы о равенстве математических ожиданий коррозионной стойкости исследуемых покрытий. Проверка гипотезы заключалась в сравнении центров распределения величин q_i и q_{i+1} . В качестве критерия проверки бралась величина t , распределенная по закону Стьюдента:

$$t = \sqrt{n} * \left(\frac{q_i - q_j}{S} \right) \quad (1)$$

где n – объем выборки, $v=n-1$ степень свободы.

Исходная гипотеза о равенстве математических ожиданий коррозионной стойкости покрытий на образцах принималась, если вычисленное значение t - критерия не превышало критического $t_{кр}=t_{qv}$, найденного по соответствующей таблице [4] по заданному уровню значимости ($q=5\%$) и числу степеней свободы ($v=40-1=39$), в противном случае она отвергалась. Анализ результатов расчетов показал, что наблюдаемое различие в коррозионной стойкости покрытий на разных образцах действительно значимо.

Для оценки степени согласования ранжирования образцов по толщинам никелевых слоев покрытий и коррозионной стойкости применяли коэффициенты Спирмэна и Кендалла [5].

Ранговый коэффициент Спирмэна, принимающий значение от -1 до +1, вычисляли по формуле:

$$\tau_c = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (2)$$

где d_i -разность между рангами x_i и y_i сопряженных значений признаков X и Y ; n -объем выборки или общее число парных наблюдений.

Ранговый коэффициент корреляции Кендалла, который также принимает значения от -1 до +1, находили по формуле:

$$\tau_k = \frac{S}{\frac{1}{2} * n(n-1)} \quad (3)$$

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n v_{ij} \quad v_{ij} = \begin{cases} +1 \cdot n p u_i \cdot y_i \langle y_j \rangle \\ -1 \cdot n p u_i \cdot y_i \langle y_j \rangle \end{cases} \quad (4)$$

Рассчитанные значения коэффициентов Спирмэна и Кендалла для пар: толщина никелевых слоев – минимальное значение коррозионной стойкости, толщина никелевых слоев – среднее значение коррозионной стойкости, сведены в табл.2.

Таблица 2 - Значения ранговых коэффициентов корреляции Спирмэна (τ_c) и Кендалла (τ_k)

Коэффициент	ΣNi , мкм min	ΣNi , мкм среднее
τ_c	0,99	0,96
τ_k	0,89	0,78

Анализ полученных данных показывает, что корреляция между толщиной никелевых слоев и коррозионной стойкостью покрытий довольно сильная. Это свидетельствует о том, что небольшие различия в условиях получения покрытий (разные толщины покрытий на деталях одной партии), приводят к существенному различию значений коррозионной стойкости биникель-хромовых покрытий.

Литература

1. Кайдриков, Р.А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Виноградова С.С. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – Т.13, №4. – С. 212 - 216.
2. 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.
3. Кайдриков, Р.А. Теоретические основы прогнозирования коррозионной стойкости многослойных систем покрытий / Виноградова С.С., Журавлев Б.Л. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – Т.14, №11. – С. 167-172.
4. ГОСТ 27.502 – 83. Надежность в технике. Система сбора и обработки информации. Планирование наблюдений. – М. Изд. стандартов, 1984.
5. Мирский, Г.Я. Характеристики стохастической взаимосвязи и их измерения. – М.: Изд. Инергоиздат, 1982. – 320 с.