

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 заключаются 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: (1) где n - объем выборки, $n=n-1$ степень свободы. Исходная гипотеза о равенстве математических ожиданий коррозионной стойкости покрытий на образцах принималась, если вычисленное значение t - критерия не превышало критического $t_{кр}=t_{qn}$, найденного по соответствующей таблице [4] по заданному уровню значимости ($q=5\%$) и числу степеней свободы ($n=40-1=39$), 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: (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: (3) (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 (t_c) и Кендалла (t_k) Коэффициенты SN_i , мкм min SN_i , мкм среднее t_c 0,99 0,96 t_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.