

Виноградова С. С., Кайдриков Р. А., Журавлев Б. Л.

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2008/7/13.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2008. № 7 (14). С. 39-42. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2008/7/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

$$\langle NPV \rangle = \sum_{k=1}^n \frac{B_k}{(1+i)^k} - \sum_{k=1}^n \frac{C_k}{(1+i)^k}; \quad \left\langle \frac{B}{C} \right\rangle = \frac{\sum_{k=1}^n \frac{B_k}{(1+i)^k}}{\sum_{k=1}^n \frac{C_k}{(1+i)^k}};$$

где: i - выраженная в виде десятичной дроби ставка безрискового дохода, который можно получить, инвестировав деньги не в строительство объекта и не в мониторинг его состояния, а, например, доверив их банку. Рекомендуется принимать за ставку i учетную ставку Центробанка; k - номер периода (года, квартала), в котором ожидаются затраты или ущерб. Если используются мелкие периоды, результаты анализа точнее; B_k - прогнозируемый ущерб от аварии в случае отсутствия мониторинга; C_k - затраты на мониторинг; $\langle NPV \rangle$ - чистая текущая стоимость системы мониторинга (сумма «выигрыша» от проведения качественного мониторинга и предотвращения ущерба); $\left\langle \frac{B}{C} \right\rangle$ - соотношение выгоды от мониторинга и затрат на его проведение.

Далее, нужно учитывать, что потеря может и не наступить, либо значительно уменьшиться, благодаря снижению риска своевременно спрогнозированной аварии. Поэтому для еще более корректного обоснования затрат на мониторинг, необходимо ввести в расчеты показатель вероятности p предотвращения аварии в случае наличия системы мониторинга, или показатель риска r наступления аварии.

$$r = 1 - p,$$

где r - риск наступления аварии, выраженный в виде десятичной дроби, p - вероятность предотвращения аварии, благодаря мониторингу. Так как невозможно абсолютно гарантировать предотвращение аварии ($p < 1$), то вероятность разрушения никогда не становится равной 0 ($r > 0$), то есть принцип нижеследующих расчетов не противоречит работам В. В. Болотина, А. Р. Ржаницина и М. Н. Степанова, на которые мы ссылались выше:

а) если прогнозируется разовый ущерб:

$$\langle NPV \rangle = B \cdot p - \sum_{k=1}^n \frac{C_k}{(1+i)^k}; \quad \left\langle \frac{B}{C} \right\rangle = \frac{B \cdot p}{\sum_{k=1}^n \frac{C_k}{(1+i)^k}};$$

б) если ущерб распределён по нескольким периодам:

$$\langle NPV \rangle = \sum_{k=1}^n \frac{B_k}{(1+i+r)^k} - \sum_{k=1}^n \frac{C_k}{(1+i+r)^k}; \quad \left\langle \frac{B}{C} \right\rangle = \frac{\sum_{k=1}^n \frac{B_k}{(1+i+r)^k}}{\sum_{k=1}^n \frac{C_k}{(1+i+r)^k}};$$

Затраты на мониторинг оправданы и система мониторинга экономически эффективна и выгодна заказчику, если соблюдаются условия:

1) $\langle NPV \rangle > 0$, то есть экономия от предотвращения аварии и невозникновения, либо снижения ущерба больше затрат на мониторинг, благосостояние владельца объекта (заказчика мониторинга) выросло.

2) $\left\langle \frac{B}{C} \right\rangle > 1$, причем $\left\langle \frac{B}{C} \right\rangle - 1 \rightarrow \max$, то есть затраты на мониторинг имеют запас экономической прочности. Даже если эти затраты вырастут на $\left\langle \frac{B}{C} \right\rangle - 1\%$, система мониторинга останется выгодной заказчику.

Прогресс в области современных технологий строительного производства, а также объективная необходимость, обусловленная техногенными и социальными причинами, определяют актуальность решения комплекса научно-методологических и инженерно-технических задач, ориентированных на обеспечение эксплуатационной надежности энергопредприятий Российской Федерации.

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

*Виноградова С. С., Кайдриков Р. А., Журавлев Б. Л.
Казанский государственный технологический университет*

Многослойные системы, как правило, включают нескольких никелевых слоев, отличающихся электрохимическими свойствами, а хромовый слой содержит микропоры или микротрещины. В атмосферных условиях продолжительность сохранения защитно-декоративных свойств определяется как свойствами самого покрытия (толщина каждого слоя, пористость хромового и нижележащих слоев, различие в электрохимиче-

ской активности слоев); так и агрессивностью коррозионной среды (климатические условия, концентрация примесей в атмосфере).

Высокая производительность гальванического оборудования при случайных отклонениях от технологического режима создает опасность получения большого количества брака и, в этой связи, возникла потребность в быстрых и надежных методах контроля коррозионной стойкости. Требуемую оперативность могут обеспечить только электрохимические методы коррозионных испытаний, которые можно разделить на две группы. В методах, относящихся к первой группе, свойства покрытия, влияющие на их коррозионную стойкость, определяют по отдельности, а в методах второй группы оценивают совокупность этих свойств.

При использовании методов первой группы пористость или трещиноватость хромового слоя определяют путем проявительного меднения, а толщины отдельных слоев рассчитывают, измеряя количество электричества, затраченного на их равномерное растворение. Кроме того, в этих методах оценивают различие в электрохимических свойствах никелевых слоев (по разной поляризации никеля при его анодном растворении). Объединяя полученную информацию, судят о защитных свойствах покрытий. Недостаток такого подхода заключается в том, что отсутствуют связи между значениями измеряемых параметров и какой либо характеристикой коррозионной стойкости покрытий.

В настоящее время известны три варианта электрохимических методов, относящихся ко второй группе, которые позволяют оценивать совокупность свойств, определяющих коррозионную стойкость покрытий. Это методы ЕС, ЕР и EQ, основанные на циклическом потенциостатическом растворении покрытий в коррозионных средах.

Основанием для использования этих методов является то, что закономерности развития коррозионных разрушений при испытаниях аналогичны наблюдаемым в атмосферных условиях (Рис. 1).

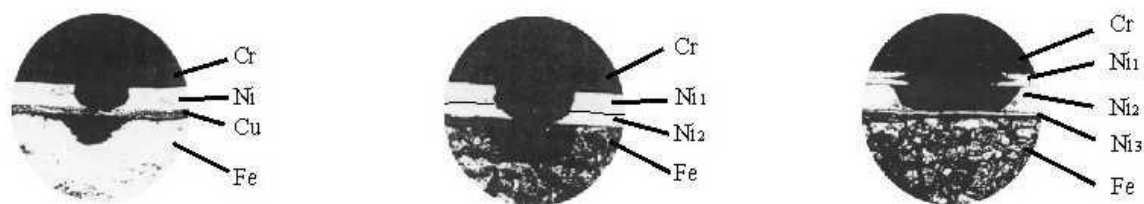


Рис. 1. Характерные формы очагов растворения в покрытиях после электрохимических испытаний

Первым был предложен метод ЕС [Saur 1966]. В этом методе соответствие коррозионных разрушений покрытий в условиях эксплуатации и условиях электрохимических испытаний обеспечивается составом электролита (NaNO_3 - 10 г/л, NaCl - 1,3 г/л, HNO_3 - 5 мл/л, 1,10 - фенантролин - 1 г/л) и режимом испытаний. Режим испытаний состоит из периодов поляризации (1 минута) при потенциале 0,3 В н.к.э. и периодов отключения тока (2 минуты). Коррозионная стойкость покрытий в этом методе оценивается продолжительностью испытаний до начала растворения металла основы. Разработчики метода приняли, что две минуты анодного растворения покрытий соответствуют одному году эксплуатации в промышленной зоне или 16 часам испытаний в условиях "CASS". Недостаток метода "ЕС" заключается в визуальной оценке результатов, что вызывает необходимость проведения испытаний на специально подготовленных образцах, а не на поверхности изделий с покрытиями.

Этого недостатка лишен метод ЕР [Pruzak 1968], в котором используется прижимная ячейка, наполненная электролитом. Этот метод отличается от метода ЕС составом электролита (NaCl - 30 г/л; Na_2SO_4 - 150 г/л; CH_3COOH - 0,5 г/л; $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 1,5 г/л; pH 5) и тем, что в нем дополнительно оценивается степень коррозии и пористость каждого слоя покрытия. Степень коррозии, зафиксированная на фотобумаге после каждого цикла испытаний, оценивается по 10-балльной шкале, как и по методике "CORRODCOTE". Отсутствие единой количественной характеристики коррозионной стойкости в данном случае затрудняет статистическую обработку результатов испытаний.

В основу EQ метода [Журавлев 1984], положены теоретические представления о коррозии многослойных гальванических покрытий. Принято считать, что поверхность хромового слоя покрытий в атмосферных условиях пассивна и на ней протекают катодные реакции, а анодное растворение никелевых слоев происходит через несплошности в хромовом слое. В случае микротрещиноватого или микропористого хрома зоны катодных реакций сливаются, и потеря массы покрытия не зависит от дальнейшего увеличения числа пор Cr-слоя. В этом случае увеличение числа пор приводит к замедлению коррозионного процесса под каждой их них. Иными словами коррозионная стойкость покрытий тем выше, чем большая масса металла покрытия должна быть разрушена для того, чтобы началась коррозия металла основы. Именно она, эта масса металла, в методе EQ и принята в качестве показателя коррозионной стойкости покрытий.

Коррозионная стойкость покрытий в этом методе оценивается количеством электричества (Q) которое затрачивается на разрушение покрытия при электрохимических испытаниях, что по закону Фарадея эквивалентно массе металла покрытия, которая должна быть разрушена. Субъективные факторы, связанные с визуальной оценкой момента потери покрытием защитных свойств, в методе EQ исключены путем измерения потенциала системы в периоды отключения тока.

Пример определения коррозионной стойкости медь-никель-хромовых покрытий показан на Рис. 2.

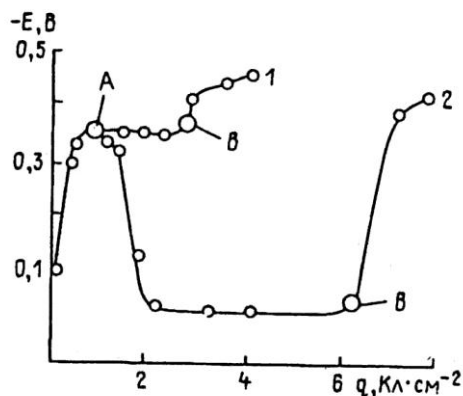


Рис. 2. Кулонопотенциограммы покрытий, нанесенных на стальную основу: 1 - $H_{no}15H_09X$; 2 - $M36 H_{no}6 H_02 H_04X$; точка А - потеря защитных свойств никелевого слоя покрытия; точка В - сквозное поражение покрытия

По оси абсцисс кулонопотенциограммы отложено суммарное количество электричества, затраченное на разрушение покрытий за все предыдущие циклы испытаний, а по оси ординат значения потенциалов в конце периодов отключения тока. Определение коррозионной стойкости биникель - хромовых покрытий отличается тем, что на кулонопотенциограммах отсутствует площадка, соответствующая потенциалам медного слоя покрытий [Виноградова 2001]. Значение коррозионного потенциала, устанавливающееся к концу периода отключения тока отрицательнее $-0,35$ В (х.с.э.) свидетельствует о начале коррозии металла основы, а за оценку коррозионной стойкости принимают количество электричества соответствующее предыдущему циклу испытаний.

Традиционно при оценке коррозионной стойкости материалов исследователи применяли средние показатели коррозионных разрушений, считая колебания измеряемых величин погрешностью эксперимента. В современных методиках неравномерность коррозионного разрушения реальных металлов считается объективной характеристикой процесса.

Методику расчета статистических показателей коррозионной стойкости проиллюстрируем на результатах испытаний биникель - хромовых покрытий на плоских пластинах (толщины слоев: полублестящий никель 6-7 мкм, блестящий никель 7-8 мкм, микротрещиноватый хром 0,3-0,5 мкм). Оценку коррозионной стойкости покрытий провели на 10 плоских образцах. Поверхность каждого образца ($S_1 = 16 \cdot 10 = 160$ см²) разделили на квадраты площадью 2×2 см² и определили значение коррозионной стойкости в каждом квадрате.

Проверка по критериям согласия эмпирических функций распределения с теоретическими распределениями показала, что эти функции ближе всего соответствуют двухпараметрической функции распределения Вейбулла. В этом случае для расчета вероятной минимальной коррозионной стойкости (q_{min}) на поверхности исследованной партии плоской пластин можно записать:

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

где a - параметр масштаба распределения; b - параметр формы, характеризующий разброс значений q ; M - показатель масштаба поверхности.

Оценку параметров распределения по результатам экспериментальных исследований осуществляют несколькими методами. Для практических расчетов, рекомендуется метод моментов, при использовании которого, среднее значение приравнивается к математическому ожиданию распределения, а опытная оценка дисперсии к дисперсии распределения. Параметры распределения Вейбулла рассчитываются по формулам:

$$\text{- среднее значение глубины разрушения } \bar{q} = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{q}_i}{N} \quad [2]$$

$$\text{- среднее квадратическое отклонение } \sigma_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_i - \bar{q})^2}{N-1}} \quad [3]$$

$$\text{- коэффициент вариации } v_q = \frac{\sigma_q}{\bar{q}}; \quad [4]$$

$$\text{- параметр масштаба распределения } a = \frac{\bar{q}}{k_b}; \quad [5]$$

где N - число измеренных величин q ; k_b - коэффициент распределения и параметр формы распределения b определяются по величине v_q .

Параметры распределения Вейбулла, полученные на основании результатов обработки экспериментальных данных, сведены в Табл. 1.

Табл. 1. Параметры распределения Вейбулла

Образец	q_{cp}	σ_q	v_q	b	k_b	a
1	0.3253	0.1435	0.4411	2.4	0.887	0.3667
2	0.1568	0.0707	0.451			0.1767
3	0.2002	0.0832	0.4156			0.2258
4	0.2165	0.1069	0.4938			0.2441
5	0.263	0.1218	0.4631			0.2965
6	0.284	0.1412	0.4972			0.3202
7	0.3067	0.1441	0.4696			0.3458
8	0.283	0.1246	0.4402			0.3191
9	0.2428	0.1152	0.4745			0.2737
10	0.2225	0.0934	0.4199			0.2508

Для расчета вероятной минимальной коррозионной стойкости (Форм. 1) на поверхности исследованной партии плоских пластин необходимо выбрать требуемую достоверность оценки F_M и рассчитать показатель масштаба поверхности M .

Для рассматриваемого случая отношение площади поверхности образцов ($S_1 = 1600 \text{ см}^2$) к площади, приходящейся на одно независимое измерение ($S_0 = 0,32 \text{ см}^2$ - площадь под резиновым кольцом прижимной ячейки), составляет $M = S_1/S_0 = 5000$.

Влияние на получаемое значение вероятной минимальной коррозионной стойкости (q_{min}) параметров M и F_M показано в Табл. 2.

Табл. 2. Зависимость вероятной минимальной коррозионной стойкости (q_{min}) от параметров F_m и M

F_m	M	q_{min}									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.95	5	0.054	0.026	0.034	0.036	0.044	0.048	0.051	0.047	0.041	0.037
	50	0.021	0.01	0.013	0.014	0.017	0.018	0.02	0.018	0.016	0.014
	500	0.008	0.004	0.005	0.005	0.007	0.007	0.008	0.007	0.006	0.006
	5000	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
	50000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
0.8	500	0.015	0.007	0.009	0.01	0.012	0.013	0.014	0.013	0.011	0.01
0.7		0.018	0.009	0.011	0.012	0.015	0.016	0.017	0.016	0.013	0.012
0.6		0.021	0.01	0.013	0.014	0.017	0.018	0.02	0.018	0.016	0.014

Анализ результатов расчетов, представленных в таблице показывает, что, как и следовало ожидать, повышение требуемой достоверности оценки и показателя масштаба поверхности приводит к уменьшению значений q_{min} .

Агрессивность атмосферных условий характеризуют величиной плотности коррозионного тока (j_k). Значения этого показателя для ряда коррозионных станций были получены экспериментально [Журавлев 1977]. Зная количественную характеристику агрессивности коррозионной среды (j_k) и определив количество электричества (Q), которое необходимо затратить на разрушение покрытия до появления контакта коррозионной среды с металлом основы, можно рассчитать ориентировочный срок службы покрытия по формуле $T = Q_{min}/j_k$.

Анализ развития электрохимических методов оценки коррозионной стойкости показал, что все три варианта обеспечивают требуемую оперативность процесса испытаний, методы EP и EQ позволяют оценивать коррозионную стойкость покрытий на реальных изделиях, а метод EQ, кроме того, позволяет рассчитывать ориентировочный срок службы покрытий с учетом стохастической природы этого показателя.

Список использованной литературы

1. **Виноградова, С. С.** Диаграмма коррозионной стойкости биникель хромовых покрытий / С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев, Р. А. Кайдриков, Л. Филатов // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2001. - Т. IX. - № 3. - С. 42-46.
2. **Журавлев, Б. Л.** Кулометрический контроль коррозионной стойкости медь-никель хромовых покрытий / Б. Л. Журавлев, А. С. Назмутдинова, А. Ф. Дресвянников // Защита металлов. - 1984. - Т. 20. - № 2. - С. 139-321.
3. **Журавлев, Б. Л.** Исследование электрохимического поведения многослойных гальванических покрытий в условиях коррозионных испытаний: Дис. канд. хим. наук / Б. Л. Журавлев. - Казань, 1977. - 160 с.
4. **Maloof S. R.** Electrochem. Soc. - 1969. - V. 116. - № 9. - P. 1293-1298.
5. **Pruzak M.** Accelerated Test for Evaluation of Corrosion Resistance of Nickel-Chromium Deposits / M. Pruzak, V. Spanily // Korose a Ochrana Materialy. - 1968. - V. 12, 1. - P. 4-7.
6. **Saur R. L., Basco R. P.** Plating. - 1966. - 59, № 3. - P. 320.