

УДК 621.357.7

И. С. Черепанов, кандидат химических наук, Воткинский филиал Ижевского государственного технического университета имени М. Т. Калашникова

В. В. Тарасов, доктор технических наук, профессор, Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ РЕГИСТРАЦИИ СКВОЗНЫХ ПОР В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯХ

На базе метода интегрального электрохимического контроля (ИЭК) предложен способ оперативной регистрации сквозных пор в металлопокрытиях, позволяющий значительно повысить производительность и информативность существующих подходов, расширить их функциональные возможности, а также устройство для его реализации.

Ключевые слова: гальванические покрытия, пористость, электрохимический контроль.

Поверхностные покрытия являются одним из наиболее приемлемых способов защиты от коррозии машиностроительных металлических материалов. При этом особое место занимают гальванические покрытия, наносимые электрохимическим способом, что обуславливает особенности их структуры и свойств [1]. В тонких слоях гальванические покрытия не являются сплошными: это связано с самим характером их образования и разрастания на поверхности металла-основы. В плане защиты от коррозии катодные пористые покрытия с точки зрения их электрохимических свойств оказываются непригодными, но в других случаях поры в покрытиях могут играть положительную роль, поэтому немаловажным является сам факт установления наличия пор в покрытии, способных работать в качестве сквозных каналов.

Наиболее часто для контроля пористости используют методы наложения экрана: металл, находящийся под покрытием, в местах пор взаимодействует с электролитом, содержащим индикатор, образуя на экране окрашенные вещества. Свое место среди методов контроля пористости занимают электрохимические методы, но при этом отмечается, что широко распространения в гальваностегии последние не получили.

Своеобразной комбинацией указанных выше подходов является электрографический метод, реализация которого основана на использовании электрохимического растворения металла-основы через поры покрытия с последующим взаимодействием продуктов растворения и электролита-проявителя с образованием окрашенного отпечатка на бумажном экране в местах сквозных пор [1]. Следует отметить, что разработанные к настоящему времени электрографические способы имеют ряд недостатков, в частности трудоемкость сборки устройства и подготовки объектов анализа. Кроме того большинство из них не позволяют проводить электрографические исследования покрытий на изделиях сложной конфигурации.

Последний недостаток может быть устранен применением для контроля прижимных электрохимических ячеек [2], позволяющих реализовать локальный

анализ, т. е. контролировать пористость небольшого по площади участка покрытия. Тем не менее методам локального электрохимического контроля пористости так же, как и другим электроаналитическим подходам свойственна ограниченная применимость и недостаточная информативность, связанная в первую очередь с электрохимическими особенностями реализации процесса анодного растворения основы через поры в покрытии. При реализации последнего в ячейках любой конструкции ток на открытых местах должен быть незначителен по сравнению с током, протекающим в порах, т. е. покрытие не должно разрушаться. Выбор фоновый электролита, пассивирующего металл покрытия, не всегда может обеспечить получение тока растворения основы через поры покрытия. Характер вольт-амперных кривых растворения при одновременном протекании нескольких процессов также не позволяет гарантированно фиксировать наличие пор.

Ключевая информация теоретически может быть получена с привлечением следующих положений.

1. Растворение основы через покрытия и растворение металла покрытия непосредственно как правило начинаются при разных значениях потенциалов; на этом основан метод Розенфельда и Фроловой [3]: при подходящем потенциале металл покрытия пассивируется, и весь ток идет на растворение основы в порах.

2. Растворение металла-основы идет через поры покрытия и встречает повышенное сопротивление электролита в порах; на этом основан метод Кларка и Бриттона: предложенный ими индекс пористости определяется из наклона вольт-амперной кривой dI/dE , если смещение потенциала под током обусловлено только омическим сопротивлением, но не поляризацией основного металла.

Оба метода в чистом виде не обладают универсальностью и требуют соблюдения жестких условий, о которых говорилось выше. Нами предлагается способ регистрации сквозных пор в покрытиях, основанный на комбинации методов наложения, электрографии и локального электрохимического анализа (рис. 1, 2). Для реализации данного подхода на базе ранее разработанного технического решения [4]

предложена конструкция прижимной электрохимической ячейки, состоящей из двух зондов (ячеек) – рабочего и индикаторного. В качестве источников поляризующего напряжения могут быть использованы потенциостаты, работающие в комплексе с ЭВМ; рецептурный состав электролита растворения и проявителя выбирался в соответствии с рекомендациями [1, 2].

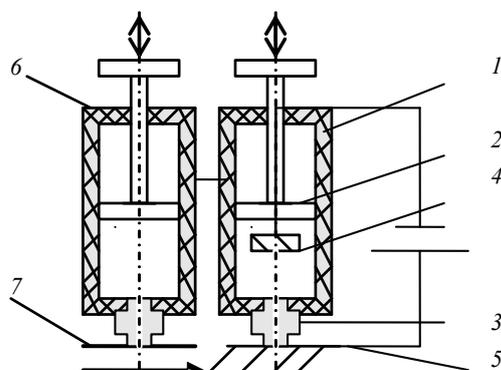


Рис. 1. Устройство для регистрации сквозных пор в гальванопокрытиях: 1 – корпус ячейки; 2 – поршень; 3 – наконечник; 4 – противозлектрод; 5 – рабочий образец; 6 – индикаторная ячейка; 7 – бумажный экран

Особенность разработанного способа состоит в том, что в прижимной ячейке при выбранных условиях анодной поляризации подвергается участок покрытия, и в ходе поляризации ионы растворяющегося металла диффундируют от поверхности в капиллярный канал наконечника рабочей ячейки. При отсутствии перемешивания электролита происходит накопление анодных продуктов в канале, которые впоследствии (при инжектировании микрообъема в экран с последующей обработкой) реагируют с компонентами электролита-проявителя, давая на бумажном экране окрашенный отпечаток. Растворение покрытия через экран, пропитанный проявителем, может осложнить протекание процесса и исказить вольт-амперную кривую, что вынуждает использовать две ячейки.

1. Важным условием является исключение потери ионов растворяющегося металла за счет их диф-

фузии из канала наконечника ячейки в объем последней, что требует рассмотрения задачи о концентрационном распределении при внешнем потенциостатировании. Распределение концентрации ионов металла $c(x, t)$, генерируемых быстрой электрохимической реакцией, по длине канала наконечника ячейки может быть описано дифференциальным уравнением в предположении одномерной диффузии (коэффициент диффузии ионов D принимается независимым от концентрации)

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

решение которого для случая полуограниченного образца с постоянным источником диффундирующего вещества имеет общий вид

$$1 - \frac{c(x, t)}{c_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \quad (2)$$

при $c(0, t) = c_s$, $c(x, 0) = 0$ [6]. Расчеты показывают, что $c(x, t) \rightarrow 0$ ($c(x, t)/c_s = 2 \cdot 10^{-4}$) уже при $x = 0,2$ см для $t = 200$ с, $D = 0,7 \cdot 10^{-5}$ см²/с и ранее принятых параметров и условиях реализации процессов [2, 7]. Принимается, что диффузия ионов металла основы в порах не оказывает существенного влияния на решение задачи ввиду незначительной (1...2 мкм) толщины испытываемых покрытий, т. е. процесс рассматривается протекающим во внешнедиффузионной области. Количество вещества q , моль, ионов металла в виде потока от электрода площадью S за время t находится интегрированием $c = f(x, t)$:

$$\frac{q}{S} = \int_0^{\infty} c(x, t) dx, \quad (3)$$

и согласно расчетам для принятых значений ключевых параметров вполне достаточно (в пересчете на массу $\approx 10^{-6} \dots 10^{-5}$ г) для аналитического определения, чувствительность которого определяется открываемым минимумом (см. ниже).

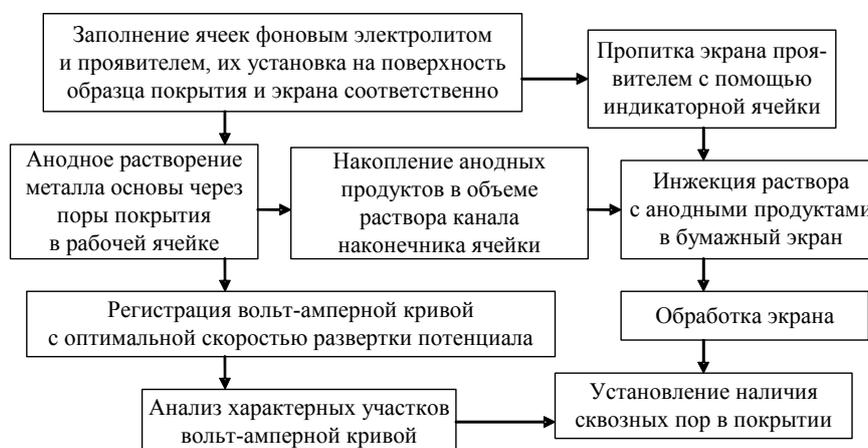


Рис. 2. Схема реализации комбинированного электрохимического способа обнаружения сквозных пор в металлических гальванопокрытиях с регистрацией и обработкой вольт-амперной кривой

2. Реализация контроля с использованием потенциодинамического режима поляризации позволит интенсифицировать процесс, тем более что дополнительную информацию (о начале процессов растворения, преимущественном растворении основы или покрытия) можно получить из регистрируемых поляризационных кривых, причем непосредственно в процессе анализа. Кроме того характерные участки подъема и спада тока на поляризационной кривой могут служить критериями выбора оптимального времени проведения процесса электрорастворения. Поляризацию образцов необходимо вести в интервале от потенциала начала растворения образца без покрытия E_1 до значения E_2 , меньшего потенциала начала растворения покрытия [2].

Если в процессе контроля форма регистрируемой вольт-амперной кривой дает основание предположить протекание процесса растворения покрытия, а не основы (поляризационная кривая растворения основы снимается предварительно), то для подтверждения этого может быть проведен качественный анализ на наличие продуктов анодного снятия металла покрытия.

Адекватность предлагаемого способа была подтверждена контролем пористости медных покрытий на никеле, осажденных на поверхности с различной степенью ее подготовки при разных плотностях тока осаждения из двух видов электролитов [1]. Поляризационные кривые процессов растворения снимали с использованием потенциостата П-5827 с двухкоординатным потенциометром в режиме сканирования потенциала 6 мВ/с. В качестве фоновых электролитов растворения использовали 1,5М-составы на основе солей аммония (NH_4SCN , NH_4NO_3 , NH_4F), проявителем являлся раствор гексацианоферрата калия (40 г/л) с добавкой хлорида натрия (20 г/л). Для повышения чувствительности регистрации пор экран обрабатывали аммиачным раствором диметилглиоксима (2 г ДМГ на 1 л 12,5%-го раствора аммиака; открываемый минимум реакции с Ni^{2+} равен 0,16 мкг) [5, 8], в отдельных случаях проводили дополнительную обработку экрана промывкой. Значения dl/dE определяли из поляризационных кривых на линейных участках. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Параметры вольт-амперных кривых и признаки пористости при контроле медных покрытий*

Ni (растворение Ni с поверхности)			Cu/Ni (растворение Ni через поры)			Cu/Ni (растворение Cu с поверхности)		
$E_1, \text{В}$	$dl/dE, \text{мА/В}$	Признак	$E_1, \text{В}$	$dl/dE, \text{мА/В}$	Признак	$E_1, \text{В}$	$dl/dE, \text{мА/В}$	Признак
0,20	0,50	–	0,25	0,30	Наличие	0,45	0,55	Отсутствие

* Потенциалы приводятся как смещение ΔE в ходе развертки $E = E_0 + kt$ от начального значения E_0

Анализ полученных данных показывает, что медное покрытие (≈ 10 мкм, серийное осаждение, дифосфатный электролит), не имеющее сквозных пор, начинает растворяться при более высоких смещениях потенциала, чем основа без покрытия (Ni). Реакция с индикатором показывает наличие красно-бурых пятен, характерных для железосинеродистой меди. При наличии сквозных пор в тонких ($\approx 1-2$ мкм, кислый сульфатный электролит) покрытиях ток растворения регистрируется почти при тех же ΔE , что и для чистого никеля. Кроме того наклон поляризационной кривой снижается, что, видимо, свидетельствует в пользу растворения основы через поры. Наличие в анолите ионов Ni^{2+} подтверждается ярко-розовым окрашиванием пятна на экране (реакция с ДМГ), при этом аналитический сигнал четко регистрируется при отсутствии мешающих определению ионов Cu^{2+} [8].

При испытании медных покрытий $\approx 3-5$ мкм (кислый сульфатный электролит) при развертке потенциала примерно до значений начала растворения меди параметры поляризационной кривой меняются, что, видимо, связано с вкладом процесса ионизации меди в регистрируемый ток. Последнее может быть связано с невыполнением требования пассивации материала покрытия в области потенциалов активного растворения подложки [2].

Также установлено, что по сравнению с методом наложения существенно повышается производительность контроля – полный анализ по продолжительности составляет не более 10 мин. (при контроле медных

покрытий бумажный экран с индикатором снимают через 20 мин. после наложения). Преимуществами перед электрохимическими (и электрографическими) методами являются более простое аппаратное оформление и расширенные функциональные возможности (в отношении контроля сложнопрофилированных изделий).

Последовательным анализом совокупности участков поверхности (интегральный электрохимический контроль) может быть получена электрограмма всей поверхности (в том числе и сложной конфигурации). Для повышения производительности процесса анализа устройство для контроля пористости снабжено системой пространственного перемещения, которая реализует его перемещение по любой пространственной траектории над исследуемой поверхностью и опускание в заданных точках образца [7]. Аппаратное оформление предлагаемого способа позволяет значительно повысить информативность локального электрохимического анализа и представляет собой единый приборный комплекс контроля сквозной пористости гальванопокрытий. Проведенные исследования показывают возможность использования предложенного устройства в составе систем пробоотбора.

Библиографические ссылки

1. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. – М.: Технофера, 2006.
2. Брайнина Х. З., Слепушкин В. В., Нейман Е. Я. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988.

3. Электрохимический способ оценки пористости электролуженой жести / И. М. Кацер [и др.] // Защита металлов. – 1975. – Т. 11. – № 1. – С. 109–111.

4. Пат. РФ № 2357237 МПК⁷ G01N 27/12. Устройство для интегрального кулонометрического контроля толщины металлических гальванопокрытий с последующим электрохимическим восстановлением / И. С. Черепанов [и др.]. Оpubл. 27.05.09. Бюл. № 15.

5. Шмелева Н. М. Контролер работ по металлопокрытиям. – М. : Машиностроение, 1985.

6. Бокштейн Б. С., Менделев М. И. Краткий курс физической химии. – М. : ЧеРо, 1999.

7. Автоматизированная система интегрального электрохимического контроля коррозионных свойств металлических покрытий / В. В. Тарасов [и др.] // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С. 433–438.

8. Вернигорова В. Н., Макридин Н. И., Соколова Ю. А. Современные химические методы исследования строительных материалов. – М. : АСВ, 2003.

I. S. Cherepanov, PhD in Chemistry, Votkinsk branch of Kalashnikov Izhevsk State Technical University

V. V. Tarasov, DSc in Engineering, Professor, Institute of Applied Mechanics of the Ural Branch of RAS, Izhevsk

Electrochemical Method of Through-Pore Registration in Metal Galvanic Coatings

The method of the express through-pore registration in metal galvanic coatings along with the device for its implementation is proposed on the base of the integral electrochemical control (IEC). The method and device proposed allow raising the productivity, comprehension and functional possibilities of existing methods.

Key words: galvanic coatings, porosity, electrochemical control.

УДК 517.958:52/59

Ю. В. Ганзий, аспирант, Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

И. В. Романенко, студент, Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

Н. В. Митюков, доктор технических наук, доцент, Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

Е. Л. Бусыгина, кандидат физико-математических наук, Камский институт гуманитарных и инженерных технологий, Ижевск

ОЦЕНКА СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СНАРЯДА ПРИ ПРОБИВАНИИ ТОНКИХ ПЛАСТИН

Показано, что существующие аналитические методики расчета толщины пробиваемой преграды не подходят для описания движения низкоскоростных пенетраторов в тонких пластинах. С помощью программного продукта ANSYS LS-Dyna проведено моделирование пробивания тонкостенной оболочки недеформируемым шаром, летящим на существенно дозвуковой скорости. Предложен подход, в соответствии с которым для описания пробивания тонких пластин предложено увеличивать коэффициент аэродинамического сопротивления.

Ключевые слова: твердое тело, пенетрация, тонкостенная оболочка, низкоскоростное тело.

Проблема идентификации и реконструкции археологических находок в последнее время вышла на принципиально новый уровень. Если еще лет 15-20 назад эта задача решалась в основном интуитивно, то широкий доступ к универсальному программному обеспечению дал возможность проводить историческую реконструкцию научно обоснованно.

Ранее авторы предложили программный комплекс по реконструкции стрел и снарядов, когда, например, по найденному наконечнику реконструируется стрела в сборе [1]. Для этого необходимы лишь археологические свидетельства, позволяющие оценить энергетику снаряда. Чаще всего в этой роли выступает остеологический материал с застрявшими наконечниками или пулями, который на основе методов криминалистики дает возможность определить кинетическую энергию снаряда в момент удара. Между тем у подобного рода артефактов велик процент

находок, в которых происходит проникновение поражающих элементов в заброневое пространство. На пробивание защиты тратится часть энергии снаряда, из-за чего реконструкция по предложенной методике дает значительную погрешность.

Общие соображения

В идеальном случае, когда вся кинетическая энергия снаряда идет на пробивание преграды, по формулам теоретической механики можно получить зависимость для максимальной толщины пластины T , которую может пробить снаряд массой m

и скоростью v [1]: $T = \sqrt{\frac{m}{2k}}v$. Здесь k – коэффициент

пропорциональности, зависящий от материала пластины. Однако, как показано в работе Н. Окуна [2], в более корректной форме критическую скорость для пробивания заданной преграды лучше считать как