

СТАНДАРТИЗАЦИЯ, СЕРТИФИКАЦИЯ И УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ

УДК 621.7.02; 669.056

Стеблянко В.Л., Адаев А.Р.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПУТЕМ КОНТРОЛЯ ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПО ВЕЛИЧИНЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Эффективность реализации новой технологии формирования покрытий на основе совмещенных электрофизических и электрохимических (ЭФ, ЭХ) процессов в значительной мере определяется конструктивными особенностями рабочих ячеек. В связи с этим для сравнения различных вариантов конструкций ячеек необходимо установление взаимосвязи между показателями, отражающими эффективность процесса и качество продукции. Решение поставленной задачи возможно на основе взаимосвязи между удельной мощностью, затраченной на процесс очистки, и статистическими характеристиками распределения по площади очищенной поверхности термодинамического параметра, характеризующего ее активированное состояние.

В настоящее время в производственных условиях основными методами оценки состояния очищенной поверхности являются либо метод качественной оценки, либо количественной оценки удаленной массы загрязнений, не отражающие активированное состояние очищенной поверхности. Однако для решения поставленной задачи необходим объективный показатель, величина которого может служить мерой оценки такого состояния, а равномерность распределения его значений по площади – показателем качества очистки. Очевидно, наиболее подходящим показателем является величина свободной энергии поверхности материала, так как процесс образования связи определяется энергетикой контактных поверхностей. Энергия поверхности определяется характеристикой двойного электрического слоя, которая сильно зависит от наличия и природы адсорбированных частиц. Важность данного положения очевидна в связи с решением вопросов контроля подготовки поверхности металлических компонентов в технологических процессах производства слоистых композиционных материалов. Оценка энергетиче-

ского состояния поверхности металла после его очистки возможна по измеренной величине электрического потенциала поверхности. Однако локальный характер всех известных способов измерения электрического потенциала поверхности позволяет оценить его величину только непосредственно в пределах определенной базы измерений.

Электрический потенциал поверхности может служить критерием физико-химического состояния поверхности. На это указывает то, что он связан со многими фундаментальными физическими и химическими характеристиками, отражающими энергетическое состояние вещества и его строение.

В ряде исследований установлена связь работы выхода электрона (ϕ) с электроотрицательностью x элемента. Л. Паулингом [1] электроотрицательность определяется как способность атома, входящего в состав молекулы, к присоединению или отдаче электронов и представляется как полусумма первого ионизационного потенциала атома I и его электронного сродства E :

$$x = \frac{1}{2}(I + E).$$

Предложенное В. Горди и В. Томасом соотношение

$$x = a\phi + b$$

(a и b – эмпирические константы) дало возможность по электроотрицательности элемента вычислить его ϕ .

В работе [2] установлена связь ϕ с изобарно-изотермическим потенциалом ΔZ^0 :

$$\phi = 0,415\Delta Z^0.$$

В работе [3] ϕ также связывается с числом свободных электронов, приходящихся на атом металла z и энергией Ферми E_F :

$$z = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_F}{\phi}.$$

В работе [4] установлена взаимосвязь ϕ с энергией активации самодиффузии E :

$$E = 18 \frac{\phi r^2 z}{R^2}.$$

Здесь r – радиус диффундирующего иона; z – число свободных электронов, приходящихся на атом; R – атомный радиус.

Установлена в работе [5] зависимость между нормальным электродным потенциалом E и ϕ :

$$E = E_0 + A \exp B\phi,$$

где $E_0 = 4,25$ (для всех водных растворов); A и B – константы.

Вместе с тем, качество соединения металлов в слоистом композиционном материале определяется не только абсолютными значениями поверхностного потенциала, но и характером его распределения по всей площади взаимодействия. Чем равномернее распределен потенциал, тем следует ожидать более равномерное распределение прочности связи между материалами по всей площади взаимодействия. Знание закономерностей распределения потенциала имеет важное значение как для оптимизации режимных параметров конкретного способа очистки, так и для выбора оптимального способа на основе объективных показателей: средней и минимальной величин поверхностной энергии, дисперсии распределения значений, поверхностного потенциала по площади очищенной поверхности.

На основе методики, предложенной в рамках данного подхода к оценке качества очистки поверхности в работе [6] в качестве комплексного показателя, характеризующего физико-химическое состояние очищенной поверхности, предложена величина электрического потенциала, которая непосредственно связана со степенью чистоты поверхности и ее активностью.

Для измерения электрического потенциала поверхности существует ряд известных методов [7], большинство из которых ориентировано для выполнения измерений в лабораторных условиях. Для измерения состояния очищенной поверхности металла в промышленных условиях, а также для возможности реализации в перспективе автоматического управления процессом очистки на основе высокоэнергетических воздействий на поверхность, в частности электроразрядной плазмы в газообразных и жидких средах перспективным, на наш взгляд, является метод статического конденсатора.

Основой данного метода является эффект возникновения разности поверхностных потенциалов (Δ_{mn}) в зоне контактирования двух метал-

лов: металла, из которого изготовлено контролируемое изделие (I), и металла, из которого изготовлен измерительный электрод ($ИЭ$). Возникновение Δ_{mn} вызвано двумя причинами:

$$\Delta_{mn} = \Delta'_{mn} + \Delta''_{mn},$$

где Δ'_{mn} – измеренная разность величин работ выхода электронов металла изделия (W_u) и металла измерительного электрода ($W_{uэ}$), эВ; Δ''_{mn} – измеренная разность концентраций электронов проводимости (n_0) в металлах $ИЭ$ и $И$.

Первая причина обусловлена различием в величинах работ выхода электронов $W_{uэ}$ и W_u металлов, из которых изготовлены $ИЭ$ и $И$, соответственно:

$$\Delta'_{mn} = \frac{|W_{uэ} - W_u|}{e^0},$$

где e^0 – абсолютная величина заряда электрона.

Величина Δ'_{mn} зависит от контактирующих металлов.

Вторая причина обусловлена различием концентраций n_0 электронов проводимости в металлах $ИЭ$ и $И$:

$$\Delta''_{mn} = \frac{\kappa T}{e^0} \ln \frac{n_{0u}}{n_{0uэ}},$$

где κ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; n_0 – концентрация электронов проводимости.

У металла $n_0 \approx 10^{22} \dots 10^{23} \text{ см}^{-3}$ при отсутствии загрязнений и толстых оксидных пленок на их поверхности.

В случае загрязнений и толстых оксидных пленок на поверхности концентрация электронов проводимости n_0 уменьшается до величины $n_0 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Двойной электрический слой на границе металл–оксид–загрязнения увеличивает свою толщину, что ведет к падению величины поверхностного потенциала за счет интенсивного изменения величины Δ''_{mn} .

При энергетическом контроле металлической поверхности, изготовленной из металла $И$ с величиной работы выхода W_u , появляется возможность с высокой точностью измерять параметр Δ_{mn} .

В процессе накопления загрязнений и роста оксидной пленки на поверхности металла $И$ существенно изменяется только величина Δ''_{mn} из-за уменьшения n_0 , а величина Δ'_{mn} остается постоянной.

Образующуюся на поверхности металла $И$ оксидная пленка с загрязнениями представляет собой полупроводник. Поэтому при $T \gg 0$ ($T \approx 300 \text{ К}$)

в ней возможен электрический ток и верхняя ее зона оказывается зоной проводимости с концентрацией электронов проводимости n_0 , существенно отличающейся от чистой поверхности.

Величина поверхностного потенциала свидетельствует о готовности данной поверхности к нанесению покрытий, к соединению металлов находящихся в твердофазном состоянии и др.

Экспериментальное определение электрического потенциала и его распределения по поверхности очищенного металла

Экспериментальные исследования величины электрического потенциала и характера его распределения по очищенной поверхности, проведенные в лаборатории композиционных материалов и покрытий МГТУ на стальных образцах, поверхность которых была подвергнута обработке электроразрядной плазмой (совмещенные ЭФ, ЭХ процессы) в жидкой среде.

Образцы размерами 140×30 мм нарезались из листа горячекатаной стали марки 08кп толщиной 3 мм. Использование листа в качестве исходной заготовки для получения образцов продиктовано необходимостью исключить влияние разнотолщинности слоя окалина на результаты эксперимента. Размеры рабочей зоны камеры составляли 110×55 мм. Очистку осуществляли при атмосферном, пониженном и повышенном давлениях в рабочей зоне ячейки специальной конструкции. В процессе очистки варьировались: удельная мощность процесса очистки $P_{уд}$ (Вт/см²), расход электролита через рабочую зону ячейки Q (л/мин), концентрация электролита C (% по массе); в каждом случае различного сочетания параметров в рабочую зону ячейки устанавливался новый образец. Время очистки для каждого образца не варьировалось и составляло 60 с. После операции очи-

стки образцы промывали водой и высушивали струей теплого воздуха с целью исключения влияния остатков электролита и продуктов электролитических реакций на результаты измерения поверхностного потенциала.

Площадь очищенной поверхности полученных образцов разбивали на 16 прямоугольников равной площади и в пределах каждого прямоугольника определяли среднее по 3 измерениям значение поверхностного потенциала. Потенциал очищенной поверхности определялся измерительным комплексом "Поверхность" методом статического конденсатора, результат измерений регистрировался с помощью цифрового милливольтметра.

Полученные таким образом значения поверхностного потенциала для каждого образца обрабатывались с использованием методов математической статистики. Ряд значений поверхностного потенциала для каждого образца группировался в 8 интервалов; величина интервала L_ϕ определялась как

$$L_\phi = (\phi_{max} - \phi_{min}) / 8,$$

где ϕ_{min} и ϕ_{max} – минимальное и максимальное значения ряда.

При этом образцы с $\phi_{min} > \phi_z$ (где ϕ_z – заданное минимальное значение поверхностного потенциала) считались удовлетворяющими требованиям, предъявляемым к качеству очистки по минимальному заданному значению поверхностного потенциала. Выполнение этого условия обеспечивает надежную связь компонентов при данных условиях нанесения покрытия либо получение композиционного материала сваркой давлением. Например, практика нанесения эпоксидных смол, лакокрасочных и металлических покрытий показала, что минимальное значение потенциала поверхности, обеспечивающее надежную адгезию покрытий к основе, составляет 230–250 мВ.

Удельная мощность и характеристики эмпирического распределения поверхностного потенциала при атмосферном и повышенном давлениях и концентрации электролита C=16%

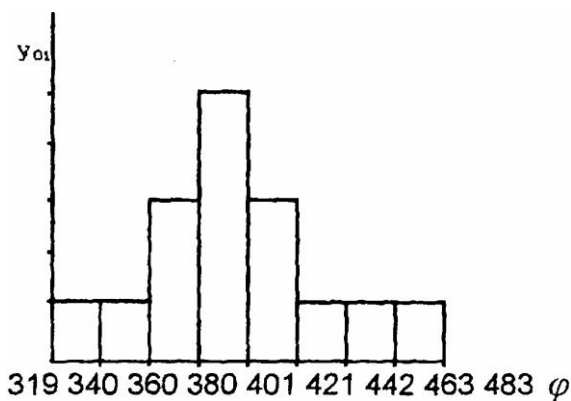


Рис. 1. Гистограмма распределения поверхностного потенциала по площади образца № 6

Показатели эффективности процесса очистки	Атмосферное давление				Повышенное давление			
	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Удельная мощность $P_{уд}$, Вт/см ²	135	182	234	277	69	130	208	296
Среднеарифметическое значение потенциала поверхности $\bar{\phi}$, mV	179	186	212	196	209	395	356	330
Среднеквадратичное отклонение σ , mV	78	68	47	84	51	39	78	94

По значениям φ_i и частотам y_{oi} построены гистограммы частот (рис. 1) и вычислены характеристики эмпирического распределения. Полученные значения среднего арифметического $\bar{\varphi}$ среднеквадратичного отклонения σ , наряду с $P_{уд}$ являются сравнительными критериями при оценке эффективности процесса очистки и конструкции элементов рабочей камеры (см. таблицу).

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили правомерность данного подхода к оценке качества очистки и возможность оптимизации режимных параметров очистки и конструкции рабочих камер на основе вышеприведенных критериев.

Анализ экспериментальных данных, полученных по 32 образцам, позволил сделать следующие выводы:

1. Качественная зависимость дисперсии распределения поверхностного потенциала от удельной мощности носит экстремальный характер. Изменение дисперсии с ростом удельной мощности наглядно демонстрирует диаграмма, приведенная на рис. 2. На диаграмме можно выделить три характерные области:

I – область плавного снижения дисперсии с ростом удельной мощности. В этой области происходит частичная очистка поверхности от первоначальных загрязнений и оксидов. II – область оптимальных с точки зрения качества очистки режимов обработки, характеризуется высокими значениями и равномерным распределением потенциала по площади очищенной поверхности.

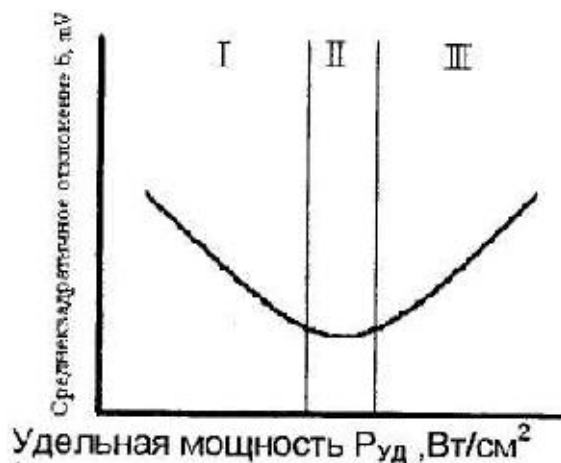


Рис. 2. Зависимость изменения среднеквадратичного отклонения σ от удельной мощности $P_{уд}$

III – область плавного увеличения дисперсии с ростом удельной мощности. Снижение качества очистки в этой области вызвано образованием вторичных загрязнений, в основном оксидов.

2. Регулирование давления в рабочей зоне является эффективным фактором управления как качеством очистки, так и величиной энергозатрат на процесс. Повышение давления в рабочей зоне камер (при прочих равных условиях) позволило снизить требуемую удельную мощность на 40–45%.

3. Повышение концентрации электролита приводит к снижению среднеквадратичного отклонения с 45 до 39 мВ и росту величины среднего значения потенциала φ с 333 до 395 мВ.

Библиографический список

1. Паулинг Л. Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947.
2. Хомутов Н.Е. // Журн. физ. химии. 1962. 36, № 12. С. 2721–2726.
3. Задумкин С.Н., Хоконов С.Б., Калмыков В.А. и др. // Тр. III сессии Сев.- Кавк. совета по координации и планированию науч.-исслед. работ. Новочеркасск: Новочеркас. политехн. ин-т, 1968.
4. Гришкова В. П., Крюк В. И., Розенман Г. И. // XVI Всесоюз. конф. по эмис. электрон. Махачкала, 1976. Ч. 3. С. 148.
5. Васенин Р. М. Журн. физ. химии. 1953. 27, № 6. С. 878–888.
6. Стеблянко В.Л., Ситников И.В. Подготовка поверхности металлических компонентов при производстве слоистых композиционных материалов. Магнитогорск: МГМИ, 1989. 101 с.
7. Царев Б.М. Контактная разность потенциалов. М.: Гостехтеориздат, 1955.