

# Моделирование процесса микродугового оксидирования на основе эквивалентной электрической схемы

П. Е. Голубков<sup>1</sup>, Е. А. Печерская<sup>2</sup>, И. И. Кочегаров<sup>3</sup>,  
М. И. Сафронов<sup>4</sup>, Ю. В. Шепелева<sup>5</sup>

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

<sup>1</sup>golpavpnz@yandex.ru, <sup>2</sup>peal@list.ru, <sup>3</sup>kipra@mail.ru,

<sup>4</sup>safronov.maxim@inbox.ru, <sup>5</sup>eduard.shepelev.67@mail.ru

**Аннотация.** Разработана математическая модель процесса микродугового оксидирования на основе эквивалентной электрической схемы, учитывающая влияние как внешних факторов (температуры и концентрации электролита), так и микроразрядов. Проведен расчет параметров эквивалентной схемы на основе физических величин, измеряемых в технологическом процессе в режиме реального времени. Предложенная модель может быть использована для выявления взаимосвязи свойств получаемых покрытий от воздействующих электрических параметров, а также для управления процессом нанесения защитных оксидных покрытий на легкие металлы и сплавы.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование; эквивалентная электрическая схема; расчет параметров; влияние концентрации и температуры электролита

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перспективным способом защиты от износа и коррозии является микродуговое оксидирование (МДО) – сложный плазмохимический процесс, позволяющий получать на поверхности металла толстые (до 200 мкм) оксидокерамические слои, состоящие, в основном, из корунда и обладающие высокой микротвердостью (до 25 ГПа). Благодаря высоким эксплуатационным характеристикам изделия с МДО-покрытием могут использоваться во многих отраслях промышленности: автомобилестроение и авиация, ракетно-космическая отрасль, приборостроение, медицина и др [1]–[3].

Однако внедрение данной технологии в производство в настоящее время затруднено вследствие недостаточной изученности явлений, происходящих при МДО-обработке, что обуславливает сложность в управлении и автоматизации технологического процесса. На качество МДО-покрытий влияет большое количество разнородных факторов (ток и напряжение на образце, температура, концентрация и мутность электролита, состав сплава и т.п.) [4], влияние микроразрядов на поверхности детали,

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №19-08-00425

что должно быть учтено при математическом моделировании исследуемого процесса.

В связи с этим, для разработки системного подхода к описанию взаимосвязей между технологическими параметрами и свойствами МДО-покрытий используется ряд моделей. В частности, в работе [5] приведена модель электрохимической ячейки на начальной стадии микроплазменного процесса, которая позволяет определить сопротивление и емкость границы раздела «металл-электролит» и сопротивление электролита путем анализа реакции данной модели на воздействие напряжения различной формы (прямоугольной и трапецидальной). В работе [6] исследована эквивалентная схема системы металл-оксид-электролит в предпробойном состоянии, на основе которой предложен гальванодинамический принудительно-падающий технологический режим МДО-обработки. В известных моделях не учитывалось влияние температуры и концентрации электролита на свойства МДО-покрытий, а также действие микроразрядов. В [7] рассмотрена эквивалентная схема МДО-процесса, учитывающая сопротивление покрытия и сопротивление микроразрядов, однако вклад емкости покрытия и сопротивления электролита не были рассмотрены.

Таким образом, актуальна задача разработки модели процесса МДО, учитывающая влияние на сопротивление и емкость покрытий таких разнородных параметров, как температура и концентрация компонентов электролита, а также влияние микроразрядов на поверхности детали.

## II. РАЗРАБОТКА ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МДО

Для выяснения структуры эквивалентной модели МДО-процесса рассмотрим механизм роста оксидного покрытия. На стадии анодирования происходит обычное электрохимическое окисление анода. При этом ионы электролита притягиваются к аноду навстречу ионам алюминия, в результате чего на аноде образуется тонкий барьерный слой. При этом происходит перераспределение напряженности электрического поля: отрицательные ионы,

скапливающиеся около барьерного слоя со стороны электролита, формируют на его поверхности отрицательную область пространственного заряда – локальный квазикатод [8]. Напряженность поля между анодом и квазикатодом нарастает до тех пор, пока не становится достаточной для реализации диффузии ионов через пленку. Ток в системе несколько уменьшается вследствие наличия сопротивления барьерного слоя.

По мере роста барьерного слоя увеличивается его сопротивление, а ток, соответственно, уменьшается. Возрастающая напряженность поля между анодом и квазикатодом приводит к интенсификации электрохимического процесса, и начинается рост пористого слоя оксидной пленки. При этом большая часть приложенного напряжения падает на оксидном слое. При увеличении напряжения растет и потенциал, при котором возможна диффузия ионов сквозь пленку. Появляется сопротивление пористого слоя (сопротивление параллельного соединения множества отдельных пор), которое вызывает снижение скорости нарастания напряжения и уменьшения тока.

Если плотность тока достаточно высока, вследствие выделения джоулева тепла происходит вскипание электролита в поре и образование газового пузырька. При этом все напряжение падает на пузырьке, в результате чего происходит его пробой и зажигается микроразряд, поддерживаемый вторичной ионно-электронной эмиссией, вызванной ионами квазикатода. При выходе из поры квазикатод остывает, и разряд гаснет. Пузырь схлопывается, пора заполняется электролитом, и в ней снова начинает протекать ток, пока нагрев электролита вновь не приведет к вскипанию электролита, образованию газового пузырька и развитию микроразряда. Таким образом, процесс формирования покрытия при МДО является в некоторой степени циклическим.

Учитывая приведенные выше закономерности, разработана эквивалентная схема процесса МДО (рис. 1). МДО-покрытие можно представить в виде последовательно соединенных сопротивлений барьерного  $R_{bl}$  и пористого  $R_{pl}$  слоев, причем сопротивление пористого слоя представлено в виде параллельного соединения  $k$  сопротивлений отдельных пор  $R_{pi}$ :

$$R_{pl} = \frac{R_{pi}}{k}.$$

Параллельно этому участку подключены емкость покрытия  $C_{coat}$  и сопротивление микроразрядов  $R_{dis}$ . Последовательно с сопротивлением покрытия включено сопротивление электролита  $R_{el}$ . Следует отметить, что сопротивления электролита  $R_{el}$ , зависит от концентрации ионов  $n$ , также, как и сопротивление пористого слоя  $R_{pl}$  и  $R_{pi}$ , поскольку поры заполнены электролитом.

Поскольку сопротивления  $R_{bl}$ ,  $R_{pl}$ ,  $R_{dis}$  могут меняться с течением времени, следует также ввести допущение о том, что сопротивление барьерного слоя  $R_{bl}$  меняется только на стадии анодирования. Рассмотрим предельные случаи, соответствующие стадиям процесса МДО (рис. 2). Стадию

анодирования (область 1) можно разбить на два этапа. На первом из них (на рис. 2 обозначено 1а) наблюдается резкий рост напряжения и такое же резкое уменьшение тока, что соответствует росту барьерного слоя.

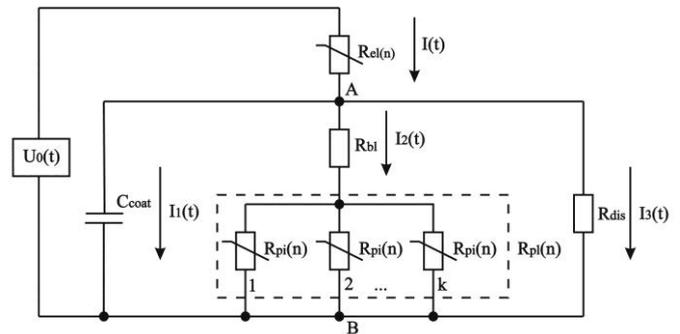


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема процесса МДО:  $R_{bl}$ ,  $R_{pl}$ ,  $R_{pi}$  – сопротивление барьерного слоя, пористого слоя, отдельной поры, заполненной электролитом соответственно;  $R_{dis}$  – сопротивление микроразрядов,  $C_{coat}$  – емкость покрытия,  $U_0(t)$  напряжение источника технологического тока

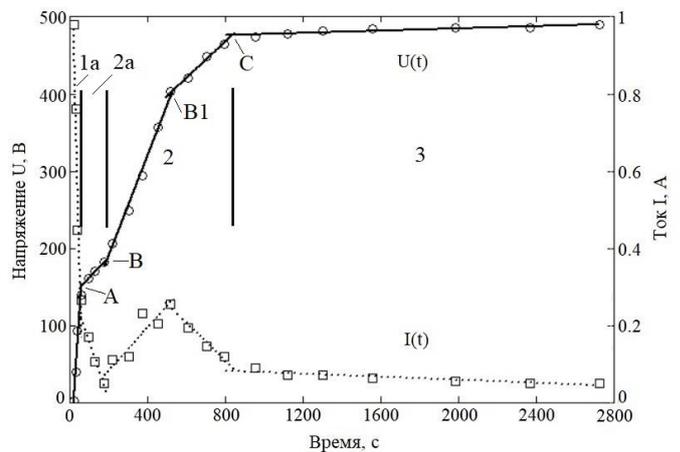


Рис. 2. Временные зависимости напряжения (формовочная кривая) и силы тока в процессе МДО

При этом  $R_{pl} = 0$ ,  $R_{dis} = 0$ , емкость покрытия  $C_{coat}$  равна емкости двойного электрического слоя на границе раздела металл-электролит и уменьшается по мере увеличения толщины барьерного слоя. Согласно [7], в начале этапа 1а, когда покрытие еще не сформировано, емкость двойного электрического слоя составляет 5 мкФ для алюминиевого образца площадью 0,4 см<sup>2</sup>. Такая емкость приводит к резкому скачку тока в первые секунды процесса МДО, что привело авторов [9] к разработке специального токового режима. Емкость и сопротивление полностью сформированного барьерного слоя (в конце этапа 1) рассчитываются согласно выражениям:

$$C_{bl} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{h_{bl}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{m_{bl} U(t)}, \quad R_{bl} = \frac{\rho_{bl} h_{bl}}{S} = \frac{\rho_{bl} m_{bl} U(t)}{S}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость покрытия,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\rho_{bl}$  и  $h_{bl}$  – удельное

сопротивление и толщина барьерного слоя соответственно,  $U(t)$  – формовочное напряжение,  $S$  – площадь большей грани плоского образца,  $m_{bl} = 1,3 \text{ нм/В}$  – эффективность роста барьерного слоя [10]. Сопротивление электролита без учета влияния температуры и концентрации ионов дается в виде:

$$R_{el} = \frac{\rho_{el} l}{S}, \quad (2)$$

где  $\rho_{el}$  – удельное сопротивление электролита,  $l$  – расстояние между анодом и катодом в гальванической ячейке. С учетом сделанных допущений, для этапа 1а по второму закону Кирхгофа имеем:

$$U(t) = I(t)R_{el} + \frac{I_1(t)}{\omega C_{bl}} + I_2(t)R_{bl}, \quad (3)$$

где  $\omega$  – циклическая частота. Из (3) можно определить падение напряжения на участке  $AB$ , характеризующее все стадии процесса МДО:

$$U_{AB}(t) = U(t) - I(t)R_{el} = \frac{I_1(t)}{\omega C_{bl}} + I_2(t)R_{bl}, \quad (4)$$

где  $I(t) = I_1(t) + I_2(t)$  – ток, протекающий через образец.

На этапе 2 стадии 1 (на рис. 2 обозначено 2а) происходит формирование пористого слоя покрытия. При этом наблюдается некоторый спад напряжения и рост тока. На эквивалентной схеме показано сопротивление пористого слоя  $R_{pl}$ , емкость покрытия  $C_{coat}$  представляет собой последовательное соединение емкостей барьерного и пористого слоев. Так как на данном этапе микроразряды еще не возникают,  $R_{dis} = 0$ . По первому закону Кирхгофа для контура  $C_{coat}$ - $R_{bl}$ - $R_{pl}$  получим:

$$I(t) = I_1(t) + I_2(t) = U_{AB}(t) \omega C_{coat} + \frac{U_{AB}(t)}{R_{bl} + R_{pl}}, \quad (5)$$

где  $U_{AB}(t)$  определяется согласно (4). Поскольку ток  $I(t)$ , формовочное напряжение  $U(t)$  и емкость покрытия  $C_{coat}$  поддаются измерению на оборудовании, разработанном авторами [11], целесообразно выразить из (5) сопротивление покрытия  $R_{coat}$ :

$$R_{coat} = R_{bl} + R_{pl} = \frac{U_{AB}(t)}{I(t) - U_{AB}(t) \omega C_{coat}}.$$

Стадии 2 и 3 на рис. 2 соответствуют появлению на поверхности детали искровых и микродуговых разрядов. При установившемся режиме МДО-процесса (стадия 3) наблюдается медленный рост напряжения и такое же медленное уменьшение тока [7]. При анализе эквивалентной схемы в данном случае следует учитывать сопротивление микроразрядов  $R_{dis}$ . Согласно первому

закону Кирхгофа уравнение для рассматриваемой цепи примет вид:

$$I(t) = I_1(t) + I_2(t) + I_3(t) = U_{AB}(t) \omega C_{coat} + \frac{U_{AB}(t)}{R_{coat}} + \frac{U_{AB}(t)}{R_{dis}}. \quad (6)$$

Зная сопротивление и емкость покрытия  $R_{coat}$  и  $C_{coat}$ , выразим из (6) сопротивление микроразрядов  $R_{dis}$ :

$$R_{dis} = \frac{U_{AB}(t) R_{coat}}{I(t) R_{coat} - U_{AB}(t) (\omega C_{coat} R_{coat} + 1)}.$$

Таким образом, измерив параметры  $I(t)$ ,  $U(t)$ ,  $C_{coat}$  и рассчитав  $R_{el}$  на каждой стадии процесса МДО, можно определить сопротивление покрытия  $R_{coat}$  и микроразрядов  $R_{dis}$ . Найденные параметры эквивалентной схемы целесообразно использовать для последующего управления технологическим процессом МДО-обработки.

Зависимости тока и напряжения от времени окисливания на каждой стадии процесса МДО могут быть аппроксимированы прямыми линиями (рис. 2), что позволяет определить параметры эквивалентной электрической схемы расчетно-графическим методом. В частности, сопротивление барьерного слоя можно оценить по закону Ома в точке излома, где происходит изменение угла наклона зависимостей  $U(t)$  и  $I(t)$  (точка  $A$  на рис. 2) [7], либо подставив напряжение в этой точке в выражение (1).

Формовочное напряжение  $U(t)$ , необходимое для расчета падения напряжения на покрытии  $U_{AB}(t)$  по выражению (3), соответствует напряжению в критических точках  $A$ ,  $B$  и  $C$  для каждой стадии процесса МДО (рис. 2, зависимость  $U(t)$ ). Эти напряжения следует характеризовать как напряжение формирования барьерного слоя (точка  $A$ ), напряжение пробоя анодной оксидной пленки, при котором появляются искровые разряды (точка  $B$ ), напряжение, при котором появляются микродуговые разряды (точка  $C$ ). Наличие точки  $B1$  на стадии искровых разрядов (область 2 на рис. 2), можно объяснить изменением соотношения тока электрохимического окисления и тока микроразрядов вследствие увеличения их мощности при удлинении разрядного промежутка (толщины покрытия). Таким образом, графический анализ зависимостей тока и напряжения в режиме реального времени позволяет установить интервалы напряжения для расчета параметров эквивалентной модели на каждой стадии процесса МДО и оценить сопротивление барьерного слоя покрытия.

### III. ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ СХЕМЫ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Как отмечалось выше, параметры эквивалентной схемы  $R_{el}$  и  $R_{pl}$  зависят от концентрации ионов электролита и температуры. В МДО-процессе обычно используются слабые двухкомпонентные электролиты, представляющие собой разбавленные водные растворы щелочи (NaOH или

КОН) с добавкой силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [12]. Как известно [13], удельная электропроводность слабого электролита  $\chi$  определяется согласно выражению

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{\lambda n}{1000} = \frac{n\alpha(\lambda_A^0 + \lambda_C^0)}{1000},$$

где  $\rho$  и  $\lambda$  – удельное сопротивление и эквивалентная электропроводность электролита соответственно,  $\alpha$  – степень диссоциации,  $n$  – концентрация электролита в г-экв./л,  $\lambda_A^0$  и  $\lambda_C^0$  – подвижности аниона и катиона в растворе при бесконечном разбавлении. Значения величин  $\alpha$ ,  $\lambda_A^0$  и  $\lambda_C^0$  можно найти в справочной литературе. Учитывая, что для смеси слабых электролитов

$$\chi = \frac{1}{1000} \sum n_i \lambda_i,$$

где  $\lambda_i$  – эквивалентные электропроводности ионов, для двухкомпонентного электролита имеем:

$$\chi_0(n) = \frac{1}{1000} (n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2).$$

Также известно, что зависимость удельной электропроводности раствора от температуры  $\chi(T)$  описывается уравнением вида:

$$\chi(T) = \chi_0(1 + aT + bT^2),$$

где  $\chi_0$  – удельная электропроводность раствора при  $0^\circ\text{C}$ ,  $T$  – температура,  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы электролита и подлежащие экспериментальному определению. Учитывая, что  $\chi_0 = \chi_0(n)$ , получим:

$$\chi(n, T) = \frac{(1 + aT + bT^2)}{1000} (n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2). \quad (7)$$

Подставив (7) в (2), получим:  $R_{el}(n, T) = \frac{l}{S \cdot \chi(n, T)} = \frac{1000 \cdot l(1 + aT + bT^2)}{S(n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2)}$ .

Аналогично рассчитывается сопротивление пористого слоя  $R_{pl}(n, T)$ . Построив набор градуировочных кривых зависимостей удельной электропроводности от температуры для разных концентраций электролита, можно определить коэффициенты  $a$  и  $b$ , что позволит учесть влияние температуры и концентрации электролита на процесс МДО и свойства получаемых покрытий.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана эквивалентная электрическая модель процесса МДО, учитывающая как влияние внешних

факторов (температуры и концентрации электролита), так и влияние микроразрядов. Параметры модели выражаются через величины, измеряемые в процессе нанесения покрытий, что позволит в дальнейшем спрогнозировать их изменение при различных технологических режимах, определив, например, реакцию схемы на прямоугольный импульсный сигнал технологического тока с целью получения математических моделей взаимосвязи свойств МДО-покрытий от электрических воздействующих параметров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Liu Y.-F., Liskiewicz T., Yerokhin A., Korenyi-Both A., Zabinski J., Lin M., Matthews A., Voevodin A.A. Fretting wear behavior of duplex PEO/chameleon coating on Al alloy // *Surface & Coatings Technology*. 2018. Vol. 352. P 238-246.
- [2] Chien Ch.-Sh., Hung Y.-Ch., Hong T.-F., Wu Ch.-Ch., Kuo T.-Y., Lee T.-M., Liao T.-Y., Lin H.-Ch., Chuang Ch.-H. Preparation and characterization of porous bioceramic layers on pure titanium surfaces obtained by micro-arc oxidation process // *Applied Physics A*. 2017. P. 1-10, 123:204.
- [3] Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 175-185.
- [4] Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Shepeleva Y.V., Martynov A.V., Zinchenko T.O., Artamonov D.V. Methods of applying the reliability theory for the analysis of micro-arc oxidation process // *IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1124. P. 1-6, 081014.
- [5] Control of the microplasma process in electrolyte solutions based on STATISTICA model / V.N. Borikov, O.V. Stukach, E.A. Popova // *IEEE International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON-2007: Proc., Tomsk*. 2007. P. 114-115.
- [6] Пронин В.В. Разработка технологии формирования изоляционных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов методом микродугового оксидирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / ОрелГТУ. Орел, 2006. 20 с.
- [7] Нечаев Г.Г. Влияние внешних химических воздействий на микроплазмохимические процессы при электрохимическом формировании оксидных покрытий на сплавах алюминия: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / СГТУ. Саратов., 2008. 20 с.
- [8] Nechaev G.G., Popova S.S. Dynamic model of single discharge during microarc oxidation // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 49, No. 4. P. 447-452.
- [9] Koshuro V.A., Nechaev G.G., Lyasnikova A.V. Effect of plasma processes of coating formation on the structure and mechanical properties of titanium // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. Vol. 7, No. 3. P. 350-353.
- [10] Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
- [11] Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Karpanin O.V., Shepeleva Y.V., Zinchenko T.O., Artamonov D.V. Automation of the micro-arc oxidation process // *IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 917. P. 1-6, 092021.
- [12] Markov M.A., Vykova A.D., Krasikov A.V., Farmakovskii B.V., Gerashchenkov D.A. Formation of Wear- and Corrosion-Resistant Coatings by the Microarc Oxidation of Aluminum // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 59., No 2. P. 207-214.
- [13] Крешков А.П. Основы аналитической химии. Том 3. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970. 472 с.