

УДК 621.3.012.8

## СХЕМА ЗАМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ СПЛАВА Mg-1%Ca

Д. М. ЛАЗАРЕВ<sup>1</sup>, А. Р. ФАТКУЛЛИН, Р. Г. ФАРРАХОВ, О. Б. КУЛЯСОВА, Е. В. ПАРФЕНОВ

<sup>1</sup>denis\_rb84@mail.ru

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 19.02.2019

**Аннотация.** Разработана эквивалентная схема замещения процесса плазменно-электролитического оксидирования на основе анализа быстрого изменения электрических параметров электролизера как электрической нагрузки для источника питания. Проведен анализ медленного изменения параметров элементов схемы замещения в ходе плазменно-электролитического оксидирования и предложен подход к диагностике свойств поверхностного слоя на основе разработанной схемы замещения. Адекватность и правильность разработанной схемы замещения процесса плазменно-электролитического оксидирования подтверждена соответствием конечных значений ее параметров параметрам схемы замещения поверхностного слоя после обработки, полученной на основе метода электрохимической импедансной спектроскопии.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование; электролизер; переходной процесс; эквивалентная схема замещения; поверхностный слой.

### ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность предъявляет высокие требования к металлическим материалам по прочности, износостойкости, коррозионной стойкости и т.д. Поэтому перспективным является применение магниевых сплавов при создании деталей и конструкций, поскольку магний является наиболее легким из известных металлов. Сплавы на основе магния находят все большее применение в авиакосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности [1].

В настоящее время специалистами уделяется внимание вопросам применения магниевых сплавов в медицине, например, при создании растворимых имплантатов. Такие имплантаты являются многообещающими, поскольку они не нуждаются в удалении из организма человека. Однако из-за низкой

стойкости к коррозии магний во время остеосинтеза в среде человеческого организма разрушается быстрее, чем восстанавливается костная ткань [2]. Поэтому в настоящее время сдерживается применение магниевых имплантатов. Данную проблему можно решить путем нанесения на поверхность магния защитного покрытия, например, методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [3, 4]. Для получения ПЭО-покрытий на магнии с требуемыми защитными свойствами необходимо осуществлять текущую диагностику таких параметров поверхностного слоя, как толщина и пористость покрытия в ходе плазменно-электролитического оксидирования.

Анализ работ [4, 5] показал, что при ПЭО алюминия в импульсных режимах электролизер может быть представлен в ви-

де эквивалентных электрических схем замещения. В данных работах предложенные способы диагностики свойств поверхностного слоя основаны на анализе быстрого и медленного изменения информативных параметров схем замещения в зависимости от условий обработки.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка эквивалентной схемы замещения процесса ПЭО магния на основе анализа изменения электрических параметров электролизера в ходе обработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи проводились эксперименты по ПЭО с помощью автоматизированной исследовательской установки для электролитно-плазменных процессов на кафедре ТОЭ УГАТУ [6].

Для исследования использовались образцы, вырезанные в форме диска диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из сплава Mg-1%Ca, имеющего крупнозернистую структуру. Плазменно-электролитическое оксидирование проводили в водном растворе электролита, содержащем 12 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 2 г/л  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при постоянной температуре  $20 \pm 1$  °С. ПЭО проводили в импульсном униполярном режиме при постоянной амплитуде импульсов напряжения  $U_m = 470$  В, скважности  $dp = 10\%$  и частоте  $f = 500$  Гц. В ходе экспериментов осуществлялась поточная запись мгновенных значений тока, напряжения и температуры электролита с высокой частотой дискретизации.

Толщина покрытия после обработки оценивалась с помощью вихретокового толщиномера Defelsko Positector 6000. Для построения электрических схем замещения на основе электрохимической импедансной спектроскопии по методике [7] проводились коррозионные испытания образцов с ПЭО-покрытием в течение 12 часов.

### СХЕМА ЗАМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССА ПЭО

Электролизер, в котором проводится процесс ПЭО сплава Mg-1%Ca, можно представить в виде эквивалентной схемы замещения, состоящей из пассивных элементов, соединенных между собой определенным образом [4].

Для разработки схемы замещения и расчета параметров ее элементов проводился детальный анализ экспериментально полученных осциллограмм импульсов напряжения и тока по методике, изложенной в работе [5]. На рис. 1 представлен пример осциллограмм импульсов напряжения и тока. Анализ полученных осциллограмм показал, что на импульсах наблюдается два электрических переходных процесса (обозначены цифрами 1 и 2). Первый электрический переходной процесс (участок 1) длительностью  $\Delta t_1$  представляет собой реакцию тока электролизера на ступенчатое воздействие импульса напряжения. Второй электрический переходной процесс (участок 2) длительностью  $\Delta t_3$  представляет собой реакцию спада напряжения на электролизере при его ступенчатом отключении.

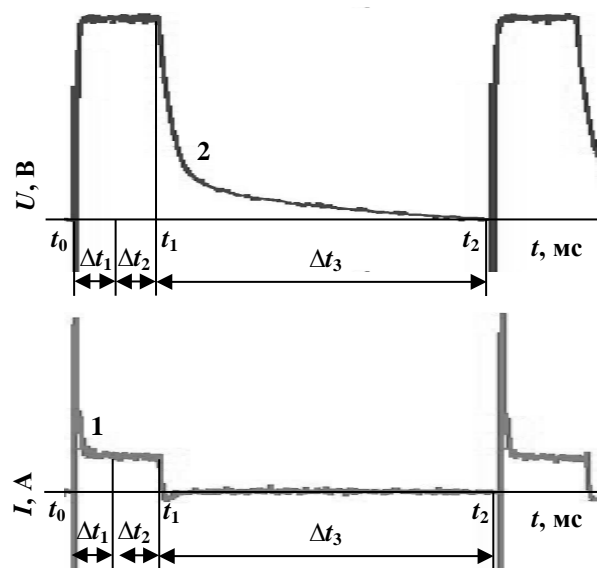


Рис. 1. Пример осциллограмм импульсов напряжения и тока в цепи электролизера при ПЭО сплава Mg-1%Ca

По результатам анализа электрических переходных процессов с помощью MATLAB осуществлялась аппроксимация участков 1 и 2, соответствующих кривых тока и напряжения, экспоненциальными моделями второго порядка:

$$i(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + D_1. \quad (1)$$

$$u(t) = A_3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_4}} + D_2. \quad (2)$$

Коэффициенты  $A_1 \div A_4$ ,  $\tau_1 \div \tau_4$ ,  $D_1$  и  $D_2$  в уравнениях (1) и (2) имеют следующий физический смысл. Электрический переходной процесс спада тока  $i(t)$  возникает при подаче положительного импульса напряжения  $U_m$ . Пиковое значение тока в этот момент времени составляет величину, равную  $A_1 + A_2 + D_1$ . В течение паузы после отключения импульса напряжения положительное значение тока принимает установившееся значение  $D_1 \approx 0$ . Электрический переходной процесс спада импульса напряжения  $u(t)$  возникает после его отключения. Начальное значение импульса напряжения составляет величину, равную  $U_p = A_3 + A_4 + D_2$ , а конечное (установившееся) значение равно величине  $D_2$ , что связано с отключением напряжения источника от электролизера. Значения постоянных времени  $\tau_1 \div \tau_4$  определяют скорость спада тока (напряжения) от начального значения до конечного.

На основании того, что уравнения аппроксимации переходных процессов (1) и (2) имеют две различные постоянные интегрирования  $A_i$  и две различные постоянные времени  $\tau_i$ , было сделано предположение о том, что эквивалентная схема замещения электролизера состоит из одного сопротивления  $R_S$  и двух параллельных  $RC$ -цепей. Предлагаемая последовательно-параллельная схема замещения электролизера представлена на рис. 2.

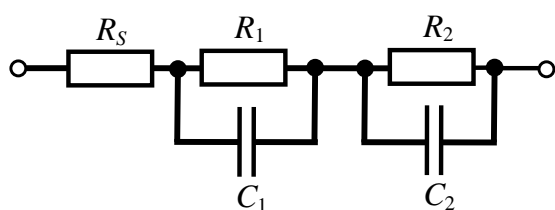


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема замещения процесса ПЭО как электрической нагрузки

Схема замещения, показанная на рис. 2, адекватно описывает осциллограммы напряжения и тока (см. рис. 1) процесса ПЭО магния в униполярном импульсном режиме следующим образом. До момента времени  $t_0$ , т.е. до подачи импульса напряжения источника, напряжение и ток в цепи электролизера равны нулю. В момент времени  $t_0$  на электролизер подается импульс напряжения источника. В указанный момент времени за счет массопереноса реаги-

рующих веществ к межфазной границе системы «металл–электролит» образуется двойной электрический слой (ДЭС). Вследствие чего, в результате подачи импульса напряжения, резко увеличивается емкостной ток  $I_C$  (ток заряжения) цепи электролизера [8]. Ток  $I_F$  (фарадеевский ток), связанный с протеканием электродных процессов, при этом имеет минимальное значение. Подобное поведение системы в момент времени  $t_0$  аналогично шунтированию активных сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  конденсаторами  $C_1$  и  $C_2$  цепи электролизера. После установления заданного импульса напряжения обработки ( $U_m = 470$  В) в интервале  $\Delta t_1$  из-за заряжения ДЭС емкостной ток  $I_C$  уменьшается по экспоненциальному закону [8]. Подобное поведение системы в указанном интервале аналогично процессу заряда конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$  цепи электролизера, что отражается уравнением (1). Далее в интервале  $\Delta t_2$  емкость ДЭС остается постоянной, и через межфазную границу системы «металл–электролит» протекает только фарадеевский ток, способствующий протеканию электрохимических реакций, сопровождающихся переносом заряда в системе [8]. Подобное поведение системы аналогично протеканию постоянного тока через активные сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  цепи электролизера, что отражается уравнением (1). В момент времени  $t_1$  импульс напряжения источника питания отключается от электролизера. После отключения импульса напряжения фарадеевский ток практически мгновенно уменьшается до нуля, и перенос заряда через межфазную границу системы «металл–электролит» прекращается [8]. Подобное поведение системы аналогично процессу разряда конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$  через активные сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  цепи электролизера соответственно, что отражается уравнением (2).

#### АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ЭЛЕМЕНТОВ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ

По результатам аппроксимации переходных процессов в токе и напряжении решалась задача синтеза электрической цепи. Для этого проводился расчет элементов схемы замещения (рис. 2). Расчет основывался на использовании законов Кирхгофа,

правил и алгоритмов расчетов электрических переходных процессов в электрических цепях классическим методом [9].

При подключении к электролизеру импульса напряжения, что соответствует замыканию ключа  $K$  (рис. 3), закон изменения тока имеет следующий вид:

$$i(t) = A_1 \cdot e^{p_1 t} + A_2 \cdot e^{p_2 t} + D_1, \quad (3)$$

где  $p_i = \frac{1}{\tau_i}$  – корень характеристического уравнения.

В момент времени  $t = 0+$  ток  $i$  равен:

$$i(0) = A_1 + A_2 + D_1 = \frac{E}{R_S}. \quad (4)$$

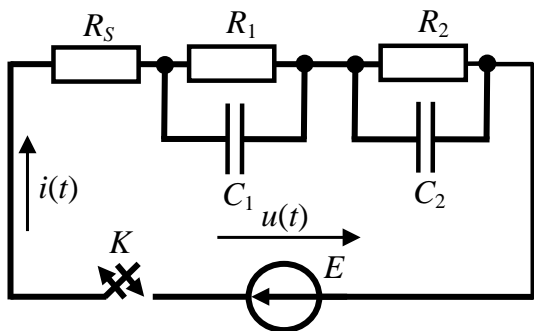


Рис. 3. Электрическая схема для расчета переходных процессов в ходе ПЭО

Так как сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  шунтированы параллельно соединенными емкостями  $C_1$  и  $C_2$  соответственно, то нулевые начальные условия для момента времени  $t = 0-$ :

$$\begin{aligned} u_{C_1}(0+) &= u_{C_1}(0-) = u_{C_1}(0), \\ u_{C_2}(0+) &= u_{C_2}(0-) = u_{C_2}(0). \end{aligned}$$

Тогда сопротивление  $R_S$  при поляризации электрода находится по формуле:

$$R_S = \frac{E}{A_1 + A_2 + D_1}. \quad (5)$$

При  $t = \infty+$  справедливо выражение:

$$D_1 = \frac{E}{R_S + R_1 + R_2}, \quad (6)$$

которое позволяет рассчитать сопротивление  $R_1$ :

$$R_1 = \frac{E}{D_1 - R_S - R_2}. \quad (7)$$

Для нахождения величины емкости  $C_1$  необходимо продифференцировать систему уравнений, составленную по второму закону Кирхгофа:

$$E(t) = u_{C_1}(t) + u_{C_2}(t) + i_1(t) \cdot R_S. \quad (8)$$

$$\frac{dE(t)}{dt} = \frac{du_{C_1}(t)}{dt} + \frac{du_{C_2}(t)}{dt} + \frac{di(t)}{dt} \cdot R_S, \quad (9)$$

для момента времени  $t = 0+$ :

$$\left. \frac{dE(t)}{dt} \right|_{t=0} = \left. \frac{du_{C_1}(t)}{dt} \right|_{t=0} + \left. \frac{du_{C_2}(t)}{dt} \right|_{t=0} + \left. \frac{di(t)}{dt} \right|_{t=0} \cdot R_S,$$

или

$$\frac{i_{C_1}(0+)}{C_1} + \frac{i_{C_2}(0+)}{C_2} + (A_1 \cdot p_1 + A_2 \cdot p_2) \cdot R_S = 0. \quad (10)$$

Отсюда емкость  $C_1$  определяется следующим образом:

$$C_1 = - \frac{E \cdot C_2}{(A_1 \cdot p_1 + A_2 \cdot p_2) \cdot R_S^2 + E}. \quad (11)$$

Выражение для расчета характеристического сопротивления цепи имеет следующий вид:

$$Z(p) = R_S + \frac{R_1 \cdot \frac{1}{pC_1}}{R_1 + \frac{1}{pC_1}} + \frac{R_2 \cdot \frac{1}{pC_2}}{R_2 + \frac{1}{pC_2}}. \quad (12)$$

Решение системы следующих уравнений позволяет определить величины  $C_2$  и  $R_2$ :

$$\left\{ \begin{aligned} R_S + \frac{R_1 \cdot \frac{1}{p_1 C_1}}{R_1 + \frac{1}{p_1 C_1}} + \frac{R_2 \cdot \frac{1}{p_1 C_2}}{R_2 + \frac{1}{p_1 C_2}} &= 0 \\ R_S + \frac{R_1 \cdot \frac{1}{p_2 C_1}}{R_1 + \frac{1}{p_2 C_1}} + \frac{R_2 \cdot \frac{1}{p_2 C_2}}{R_2 + \frac{1}{p_2 C_2}} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (13)$$

При отключении от электролизера импульса напряжения, что соответствует размыканию ключа  $K$  (рис. 3), конденсаторы  $C_1$  и  $C_2$  разряжаются через сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  соответственно. При этом закон изменения спада напряжения имеет вид:

$$u(t) = A_3 \cdot e^{p_3 t} + A_4 \cdot e^{p_4 t}, \quad (14)$$

где  $u_{C1}(t) = A_3 e^{p_3 t}; \quad u_{C2}(t) = A_4 e^{p_4 t};$   
 $p_3 = \frac{1}{R_1 C_1}; \quad p_4 = \frac{1}{R_2 C_2}.$

При этом в момент времени  $t = 0+$  :

$$A_3 = u_{C1}(0+) \text{ В}; \quad A_4 = u_{C2}(0+) \text{ В}.$$

Анализ постоянных времени, рассчитанных через найденные значения сопротивлений и емкостей ( $\tau_3^* = R_1 C_1$  и  $\tau_4^* = R_2 C_2$ ), а также постоянных времени, полученных путем аппроксимации кривых спада положительных импульсов напряжения ( $\tau_3$  и  $\tau_4$ ) (табл. 1), показывает, что они равны по порядку величины, что подтверждает правильность предложенной схемы замещения электролизера в ходе процесса ПЭО и адекватность рассчитанных значений параметров предложенной схемы (см. рис. 2).

Таблица 1

**Результаты расчета постоянных времени переходных процессов для различных длительностей обработки**

Время <i>t, с</i>	Постоянная времени			
	$\tau_3^*$ , мс	$\tau_3$ , мс	$\tau_4^*$ , мс	$\tau_4$ , мс
60	0,076	0,050	0,000071	0,000130
180	0,035	0,034	0,000230	0,000340
300	1,052	1,651	0,000409	0,000501
420	2,901	1,921	0,000604	0,000622

Динамика изменения параметров последовательно-параллельной схемы замещения в «медленном» времени представлена на рис. 4. Для выявления информативных параметров схемы замещения, коррелированных с толщиной покрытия  $h$ , на рис. 4, *a*, также приведена кривая изменения толщины в «медленном» времени.

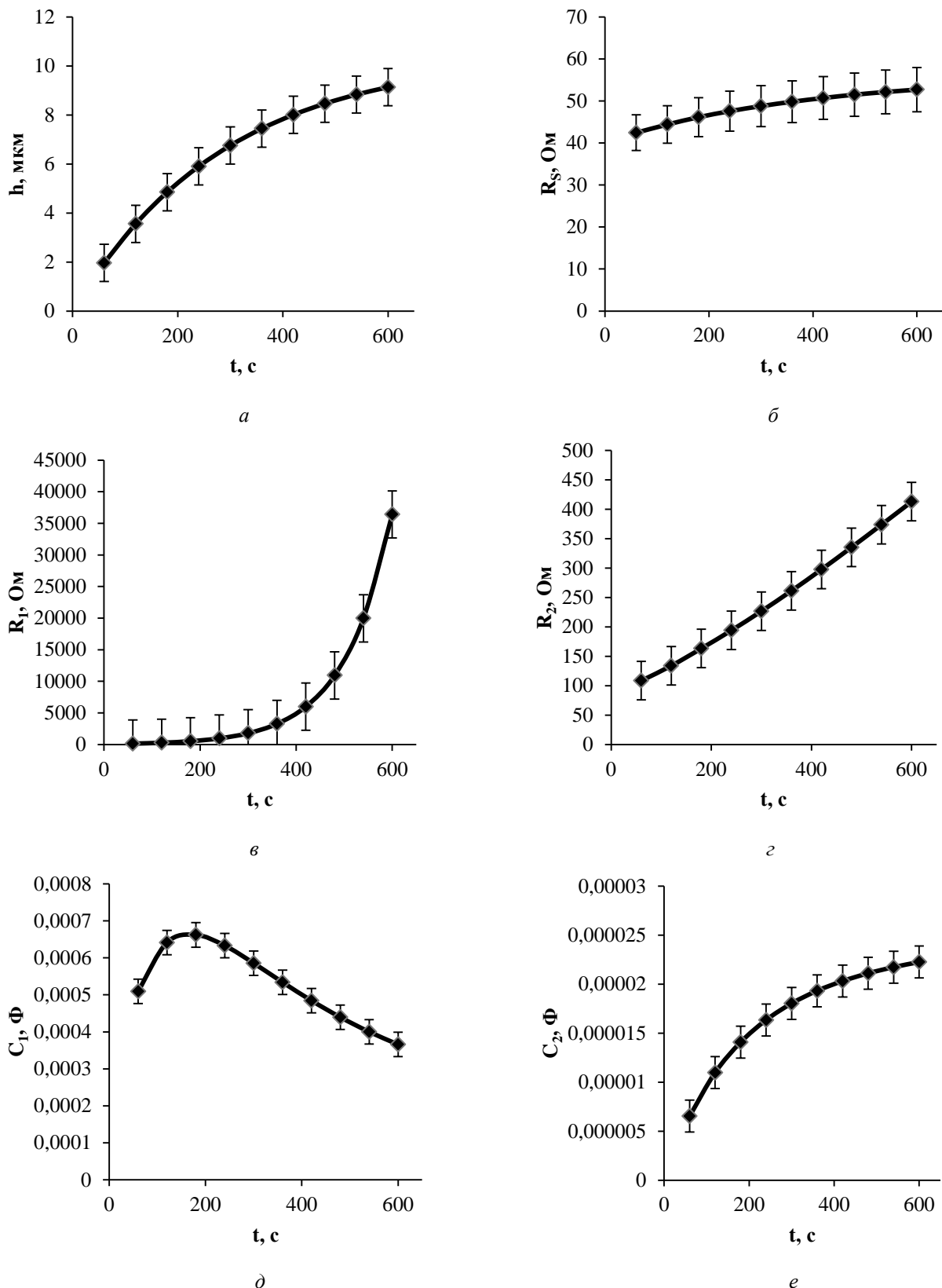
Элементы схемы замещения, показанной на рис. 2, имеют определенный физический смысл. Физическим смыслом последовательного сопротивления  $R_5$  в схеме замещения является сопротивление электролита. Анализ динамики изменения параметра  $R_5$

(рис. 4, *б*) показал, что данный параметр мало изменяется в ходе обработки, а его значения варьируются в диапазоне 40–55 Ом. Незначительный рост сопротивления электролита связан с образованием продуктов осаждения и изменением концентрации примесей в электролите.

Параллельная цепь  $R_1-C_1$  соответствует плотному барьерному слою ПЭО-покрытия, на границе раздела фаз «металл–электролит». Физическим смыслом параметра  $R_1$  является активное сопротивление покрытия, а параметра  $C_1$  – емкость барьерного слоя. «Конденсатор» с емкостью  $C_1$  в ходе ПЭО образуется вследствие перемещения гидратированных анионов электролита к поверхности магния и образования плотной и диффузной частей ионного слоя.

Анализ динамики изменения сопротивления  $R_1$  (рис. 4, *в*) показал, что данный параметр нелинейно увеличивается в ходе ПЭО. Увеличение сопротивления  $R_1$  объясняется снижением плотности тока утечки через формирующийся оксидный слой, толщина которого увеличивается в ходе обработки. Анализ динамики изменения емкости  $C_1$  (рис. 4, *г*) показал, что данный параметр мало изменяется в ходе обработки, а его значения варьируются в диапазоне 350–700 мкФ. Незначительный рост емкости  $C_1$  в области активного растворения магния (интервал времени 60–120 с) может быть связан с образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз «металл–электролит». При этом ширина данного слоя вследствие активного сближения между собой противоположных зарядов по обе стороны границы раздела уменьшается. Дальнейший спад емкости  $C_1$  в области активного роста покрытия (интервал времени 120–600 с) может быть связан с формированием тонкого барьерного слоя, толщина которого незначительно увеличивается в ходе обработки.

Параллельная цепь  $R_2-C_2$  соответствует внешней пористой части ПЭО-покрытия, в которой происходит активное горение микроразрядов. Физическим смыслом параметра  $R_2$  является сопротивление микроразрядов, а параметра  $C_2$  – емкость внешнего пористого слоя.



**Рис. 4.** Толщина покрытия (а) и динамика изменения параметров последовательно-параллельной схемы замещения (б–е) в «медленном» времени

«Конденсатор» с емкостью  $C_2$  в ходе ПЭО образуется вследствие адсорбции молекулярных соединений из раствора электролита и их осаждения на поверхности ба-

рьерного слоя с образованием пористого внешнего слоя.

Анализ динамики изменения сопротивления  $R_2$  (рис. 4, г) показал, что при протекат-

нии процесса ПЭО данный параметр линейно увеличивается в пределах 0–450 Ом. Увеличение сопротивления  $R_2$  объясняется снижением плотности распределения микроразрядов [10] из-за формирующегося оксидного слоя и, как следствие, уменьшением тока проводимости микроразрядов в ходе обработки.

Анализ динамики изменения емкости  $C_2$  (рис. 4, е) показал, что данный параметр мало изменяется в ходе обработки, а его значения варьируются в диапазоне 5–25 мкФ. Незначительный рост емкости  $C_2$  может быть связан с увеличением среднего размера микроразрядов [10], благодаря которым формируется развитая пористая поверхность оксидного слоя. Сравнение емкостей  $C_1$  и  $C_2$  показало, что значения емкости  $C_1$  на порядок выше значений емкости  $C_2$ . Это обусловлено тем, что барьерный слой значительно тоньше внешнего пористого слоя покрытия.

На основе разработанной последовательно-параллельной схемы замещения процесса ПЭО (см. рис. 2) осуществляли переход к «лестничной» схеме (рис. 5). «Лестничные» схемы широко применяются в электрохимических исследованиях поверхностных слоев. Расчет элементов «лестничной» схемы замещения проводился с использованием следующих формул [11]:

$$R_{11} = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)^2}{R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2} \approx R_2. \quad (15)$$

$$C_{11} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \approx C_2. \quad (16)$$

$$R_{22} = \frac{(R_2 C_2 - R_1 C_1)^2}{R_2 C_2^2 + R_1 C_1^2} \approx R_1. \quad (17)$$

$$C_{22} = \frac{(R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2)^2}{(R_2 C_2 - R_1 C_1)^2 (C_1 + C_2)} \approx C_1. \quad (18)$$

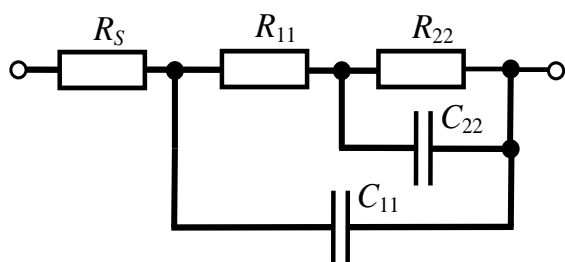


Рис. 5. Лестничная схема замещения процесса ПЭО как электрической нагрузки

Сравнение последовательно-параллельной (см. рис. 2) и «лестничной» (рис. 5) схем замещения процесса ПЭО показало, что их параметры сопоставимы как по порядку величины, так и по значению. Это подтверждает адекватность и правильность схемы замещения, представленной на рис. 2, параметры которой могут быть использованы для диагностики состояния поверхностного слоя в ходе процесса ПЭО магния.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) используется при различных исследованиях, где имеют место явления переноса заряда, явления на межфазных границах, коррозионные процессы и другие [8, 11]. Схема замещения поверхностного слоя после ПЭО, построенная на основе метода ЭИС, представлена на рис. 6.

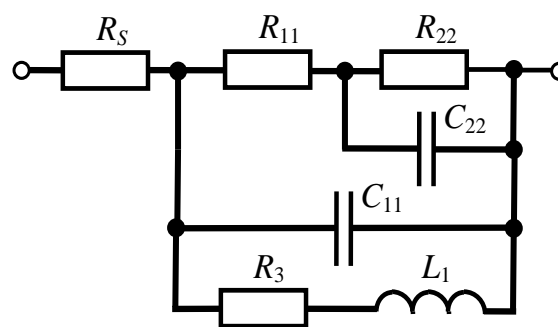


Рис. 6. Схема замещения поверхностного слоя после ПЭО, построенная на основе метода ЭИС

Параметры элементов схемы замещения были рассчитаны с использованием программы ZView (Scribner Associates, Inc.). Результаты расчета элементов представлены в табл. 2. Полученная схема замещения поверхностного слоя после ПЭО (рис. 6) и результаты расчета параметров ее элементов (табл. 2) согласуются с результатами, представленными в работе [7].

Элементы схемы замещения поверхностного слоя после ПЭО имеют следующий физический смысл:  $R_S$  – сопротивление электролита;  $R_{11}$  – сопротивление внешнего пористого слоя покрытия;  $R_{22}$  – сопротивление компактного барьерного слоя покрытия;  $C_{11}$  – емкость внешнего пористого слоя покрытия;  $C_{22}$  – емкость барьерного слоя покрытия.

Результаты расчета параметров элементов «лестничных» схем замещения

Схема замещения	Параметр схемы замещения						
	$R_S$ (Ом·см <sup>2</sup> )	$R_{11}$ (Ом·см <sup>2</sup> )	$R_{22}$ (Ом·см <sup>2</sup> )	$R_3$ (Ом·см <sup>2</sup> )	$C_{11}$ (Ф·см <sup>2</sup> )	$C_{22}$ (Ф·см <sup>2</sup> )	$L_1$ (Гн·см <sup>2</sup> )
Поверхностный слой	44,92±0,5%	132,8±27,5%	280,2±14,5%	881,6±10,1%	5,79·10 <sup>-6</sup> ±7,5%	190·10 <sup>-6</sup> ±7,3%	15,37±15,9%
Процесс ПЭО	16,55±5%	145,83±5%	114342±5%	-	6,68·10 <sup>-6</sup> ±5%	110·10 <sup>-6</sup> ±5%	-

Индуктивность  $L_1$  вместе с сопротивлением  $R_3$  не имеют однозначного физического смысла в электрохимических процессах. Тем не менее последовательная ветвь  $R_3-L_1$  в схеме замещения, представленной на рис. 6, соответствует осаждению продуктов коррозии в порах покрытия на поверхности раздела фаз «барьерный слой-электролит» в результате коррозионного повреждения покрытия, возникающего при электрохимических исследованиях.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ схем, представленных на рис. 5 и рис. 6, показал, что «лестничная» схема замещения процесса ПЭО незначительно отличается от схемы замещения поверхностного слоя после ПЭО отсутствием последовательной ветви  $R_3-L_1$ .

В работе [5] показано, что в схеме замещения процесса ПЭО алюминия подобная активно-индуктивная ветвь появляется во время действия отрицательного импульса напряжения, прикладываемого к обрабатываемому электроду, при обработке в биполярном режиме. Данная ветвь описывает катодные фарадеевские процессы осаждения гидроксидов в порах покрытия. В отличие от [5], плазменно-электролитическое оксидирование исследуемого магниевых сплава проводили в импульсном униполярном режиме. При ПЭО в данном режиме, в отличие от биполярного, на обрабатываемом электроде катодные процессы осаждения не протекают из-за отсутствия отрицательных импульсов напряжения. Поэтому в схеме замещения, представленной на рис. 5, отсутствует ветвь  $R_3-L_1$ .

Сравнение параметров схем замещения, представленных на рис. 5–6, позволяет установить следующее. Конечные значения емкостей  $C_{11}$  и  $C_{22}$  в схеме замещения процесса ПЭО сопоставимы по порядку величины со значениями емкостей  $C_{11}$  и  $C_{22}$  схемы заме-

щения поверхностного слоя после ПЭО, измеренных методом ЭИС (табл. 2). Это позволяет идентифицировать емкость барьерного и пористого слоя покрытия.

Конечные значения сопротивлений  $R_{11}$  и  $R_{22}$  в схеме замещения процесса ПЭО сильно отличаются по порядку величины от соответствующих значений сопротивлений схемы замещения поверхностного слоя после ПЭО (табл. 2). В частности, сопротивление  $R_{11}$  в схеме замещения процесса ПЭО в 10 раз больше сопротивления  $R_{11}$  в схеме замещения поверхностного слоя после ПЭО. Также сопротивление  $R_{22}$  в схеме замещения процесса ПЭО в 10<sup>6</sup> раз больше сопротивления  $R_{22}$  в схеме замещения поверхностного слоя после ПЭО. Данные различия, очевидно, обусловлены тем, что условия, при которых проводится процесс ПЭО, отличаются от условий, при которых осуществляются электрохимические испытания поверхностного слоя.

Проведенный анализ указывает на правильность «лестничной» схемы замещения процесса ПЭО и адекватность рассчитанных значений параметров ее элементов. Это позволило установить физический смысл элементов «лестничной» схемы замещения процесса ПЭО:  $R_{11}$  – сопротивление внешнего пористого слоя покрытия;  $R_{22}$  – сопротивление внутреннего барьерного слоя покрытия;  $C_{11}$  – емкость внешнего пористого слоя покрытия;  $C_{22}$  – емкость внутреннего барьерного слоя покрытия.

В результате, с одной стороны, последовательно-параллельная и «лестничная» схемы замещения процесса ПЭО взаимосвязаны, поскольку их параметры рассчитывались для одной и той же частоты.

С другой стороны, «лестничная» схема замещения процесса ПЭО сопоставима со схемой замещения поверхностного слоя после ПЭО.



Таким образом, адекватность и правильность последовательно-параллельной и «лестничной» схем замещения процесса ПЭО подтверждается соответствием конечных значений их параметров параметрам схемы замещения поверхностного слоя после ПЭО. Разработанная последовательно-параллельная схема замещения в разных масштабах времени адекватно описывает электрохимические и электрофизические процессы, сопровождающие ПЭО сплава Mg-1%Ca. В «медленном» времени параметры элементов последовательно-параллельной схемы замещения плавно изменяются. В результате по разработанной схеме замещения возможна диагностика технологических параметров процесса ПЭО, а это, в свою очередь, позволит автоматизировать данный процесс и улучшить понимание его механизма в ходе обработки сплава Mg-1%Ca.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье разработана эквивалентная электрическая схема замещения процесса плазменно-электролитического оксидирования сплава Mg-1%Ca.

Разработанная последовательно-параллельная схема замещения имеет четко интерпретируемый физический смысл, выявляющий электрохимические и электрофизические процессы, протекающие при росте покрытия на магниевом сплаве, такие как массоперенос, перенос заряда и другие. Численные значения параметров элементов схемы замещения определяют количественные характеристики данных процессов. Использование разработанной схемы замещения позволяет отделить сопротивление покрытия от сопротивления микропор, а также емкость барьерного слоя от емкости пористого слоя покрытия. Поэтому предложенная последовательно-параллельная схема замещения может быть использована для диагностики таких свойств поверхностного слоя, как толщина, пористость и сплошность покрытия в ходе плазменно-электролитического оксидирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Микродуговое** оксидирование магниевых сплавов (обзор) / Б. В. Владимиров и др. // Электронная обработка материалов. 2014. № 50 (3). С. 1–38. [ B. V. Vladimirov, et. al., "Microarc oxidation of magnesium alloys (review)", (in Russian), in *Electronnaya obrabotka materialov*, no. 50 (3), pp. 1-38, 2014. ]
2. **Кальций-фосфатные** покрытия на резорбируемых магниевых имплантатах / С. В. Гнеденков и др. // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 88–94. [ S. V. Gnedenkov, et. al., "Calcium phosphate coatings on resorbable magnesium implants", (in Russian), in *Vestnik DVO RAN*, no. 5, pp. 88-94, 2011. ]
3. **Плазменно-электролитическое** модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 т. / И. В. Суминов и др. М.: Техносфера, 2011. [ I. V. Suminov, et. al., *Plasma electrolytic modification of surfaces of metals and alloys*, (in Russian). Moscow: Technosfera, 2011. ]
4. **Электролитно-плазменная** обработка: моделирование, диагностика, управление / Е. В. Парфенов и др. М.: Машиностроение, 2014. 380 с. [ E. V. Parfenov, et. al., *Electrolytic plasma processing: modeling, diagnosis, management*, (in Russian). Moscow: Mashinostroenie, 2014. ]
5. **Effect** of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process / A. R. Fatkullin, et. al. // *Surface and Coatings Technology*, Volume 284, 25 December 2015, P. 427–437. [ A. R. Fatkullin, et. al., "Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process", in *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 284, pp. 427-437. ]
6. **Автоматизированная** технологическая установка для исследования электролитно-плазменных процессов / Е. В. Парфенов и др. // Вестник УГАТУ. 2016. Т. 20, № 4 (74). С. 23–31. [ E. V. Parfenov, et al., "Automated technological equipment for research into electrolytic plasma processes", (in Russian), in *Vestnik UGATU*, vol. 20, no. 4 (74), pp. 23-31, 2016. ]
7. **Application** of Voltage Pulse Transient Analysis during Plasma Electrolytic Oxidation for Assessment of Characteristics and Corrosion Behaviour of Ca- and P-containing Coatings on Magnesium / Y. Gao, et. al. // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 149, pp. 218–230.
8. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.** Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с. [ B. B. Damaskin, O. A. Petry, G. A. Tsyrlina, *Electrochemistry*, (in Russian). Moscow: Himia, KolosS, 2006. ]
9. **Бессонов Л. А.** Теоретические основы электротехники. Электрические цепи: учебник. М.: "Гардарики", 2007. 701 с. [ L. A. Bessonov, *Theoretical Basis of Electrical Engineering. Electrical circuits*, (in Russian). Moscow: "Gardariki", 2007. ]
10. **Идентификация** технологического процесса плазменно-электролитического оксидирования / Е. В. Парфенов и др. // Автоматизация и современные технологии. 2011. №4. С. 6–13. [ E. V. Parfenov, et. al., "Process identification of plasma electrolytic oxidation", (in Russian), in *Automatizaciya i sovremennye tekhnologii*, no. 4, pp. 6-13, 2011. ]
11. **Barsoukov E., Macdonald J. R.** Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. 595 p.

## ОБ АВТОРАХ

**ЛАЗАРЕВ Денис Михайлович**, ст. преп. каф. теор. основ электротехники. Дипл. инж. по авиац. приб. и изм.-выч. компл. (УГАТУ, 2006). Канд. техн. наук по автом. и упр. технол. проц. и произв. (УГАТУ, 2013). Иссл. в обл. автоматиз. управл. технол. проц.

**ФАТКУЛЛИН Азамат Раисович**, ст. преп. каф. естественно-научных и общетехн. дисциплин (филиал в г. Кумертау). Дипл. инж. по авиац. приб. и изм.-выч. компл. (УГАТУ, 2007). Канд. техн. наук по автом. и упр. технол. проц. и произв. (Оренбургск. гос. ун-т, 2016). Иссл. в обл. автоматизац. электрохим. проц.

**ФАРРАХОВ Рузиль Галиевич**, доц. каф. теор. основ электротехн. Дипл. инженер-механик (Уфимск. гос. ин-т сервиса, 2004). Канд. техн. наук по информ.-измерит. и управл. системам (Астраханск. гос. ун-т, 2007). Иссл. в обл. электротехнолог. процессов.

**КУЛЯСОВА Ольга Борисовна**, ст. науч. сотр. НИИ ФПМ УГАТУ, маг. техн. и технол. (УГАТУ, 2001). Канд. техн. наук (УГАТУ, 2008). Иссл. в обл. структуры и свойств магниевых сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации.

**ПАРФЕНОВ Евгений Владимирович**, проф. каф. теор. основ электротехн. Дипл. инж. по пром. электрон. (УГАТУ, 1997). Д-р техн. наук по автом. и упр. технол. проц. и произв. (УГАТУ, 2012). Иссл. в обл. моделирования, диагностики и управления электрохим. технол. проц.

## METADATA

**Title:** Equivalent circuit the process of plasma electrolytic oxidation of Mg-1%Ca alloy.

**Authors:** D. M. Lazarev, A. R. Fatkullin, R. G. Farrakhov, O. B. Kulyasova, E. V. Parfenov

**Affiliation:**

Ufa State Aviation Technical University (USATU), Russia.

**Email:** denis\_rb84@mail.ru

**Language:** Russian.

**Source:** Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 23, no.1 (83), pp. 17-26, 2019. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

**Abstract:** An equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process based on an analysis of the rapid change in the electrolyzer's electrical parameters as an electrical load for the power source has been developed. The analysis of a slow change in the parameters of the equivalent circuit during plasma electrolytic oxidation was carried out and an approach was proposed for diagnostic the properties of the surface layer based on the developed equivalent circuit. The adequacy and correctness of the developed scheme for the equivalent circuit of the plasma-electrolytic oxidation process is confirmed by matching the final values of its parameters with the parameters of the surface layer for the equivalent circuit after treatment, based on the electrochemical impedance spectroscopy method.

**Key words:** plasma electrolytic oxidation; electrolyzer; transient process; equivalent circuit; surface layer.

**About authors:**

**LAZAREV, Denis Mikhailovich**, Senior Lecturer at Dept. of Theoretical Basis of Electrical Engineering. DI. Eng. in Aviation Instruments and Information Complexes (USATU, 2006). PhD. in Tech. Sci, (USATU, 2013).

**FATKULLIN, Azamat Raisovich**, Associate prof. at Dept. of General Science and Engineering (Kumertau campus). DI. Eng. in Aviation Instruments and Information Complexes (USATU, 2007). PhD. in Tech. Sci, (OSU, 2016).

**FARRAKHOV, Ruzil Galievich**, Associate prof., Dept. of Theoretical Basis of Electrical Engineering. Dipl. Engineer-mechanic (UGIS, 2004), PhD. in Tech. Sci. (Astrakhan State University, 2007).

**KULYASOVA, Olga Borisovna**, Senior researcher of IPAM USA-TU. Mag. of technical and technology (USATU, 2001). PhD. in Tech. Sci, (USATU, 2008).

**PARFENOV, Evgeny Vladimirovich**, Prof., Dept. of Theoretical Basis of Electrical Engineering. Dipl. Eng. in Industrial Electronics (UGATU, 1997). Dr. of Tech. Sci. (UGATU, 2012).