

Ссылка на статью:

// Ученые записки УлГУ. Сер. Математика и информационные технологии. УлГУ. Электрон. журн. 2020, № 2, с. 64-71.

 Поступила:
 24.11.2020

 Окончательный вариант:
 24.11.2020

© УлГУ

УДК 004.942

Моделирование процесса анодирования алюминия в программном пакете COMSOL Multiphysics

Симиргина Н.Д.^{1,2*}, Ефременков И.В.¹

 ${\color{red} \underline{}}^{}$ 1 УлГУ, Ульяновск, Россия 2 АО «*Авиастар*-СП», Ульяновск, Россия

В статье рассматривается моделирование процесса анодирования нескольких прессованных алюминиевых профилей в программном вычислительном комплексе COMSOL Multiphysics 5.3a с помощью стационарного исследования, с использованием МКЭ. В результате расчетов были получены картины распределения плотности тока и электродные потенциалы электролита для трёх значений температуры: 15°C, 20°C и 25°C.

Ключевые слова: анодирование, распределение плотности тока, электродный потенциал, математическое моделирование.

Введение

В авиастроении, несмотря на широкий спектр материалов, применяемых в производстве, использование алюминиевых сплавов не теряет значимости. Один из способов защиты алюминия от коррозии – процесс анодного оксидирования с помощью анодной поляризации в электролите [4,5], при котором происходит электрохимическое преобразование поверхности материала, образуется абразивная коррозионно-стойкая пленка Al2O3.

В настоящее время большой интерес вызывает поиск оптимальных условий электрохимического оксидирования алюминия и его сплавов с минимальными затратами и наилучшими показателями покрытия [1-3,7]. На помощь в решении этой задачи могут придти методы исследований на основе метода конечных элементов (МКЭ), связанные с моделированием физических процессов.

1. Исходные данные и этапы расчета

При подборе электролита и режимов работы целесообразно принять во внимание зависимость времени анодирования и толщины пленки от анодной плотности тока. Толщина оксидной пленки при анодном оксидировании зависит от скорости роста пленки (1), скоростей растворения (2) и образования кислорода (3). При снижении (1) наблюдается рост (2) и выделение (3):

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-;$$
 (1)

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O;$$
 (2)

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2.$$
 (3)

Кинетика электродов во время процесса анодирования изменяется незначительно по мере роста оксидного слоя, поэтому для определения равномерности толщины этого слоя достаточно стационарного анализа распределения тока [6].

В данной работе для моделирования распределения тока на нескольких прессованных алюминиевых профилях были использованы экспериментальные данные поляризации в процессе анодирования (см. рис. 1).

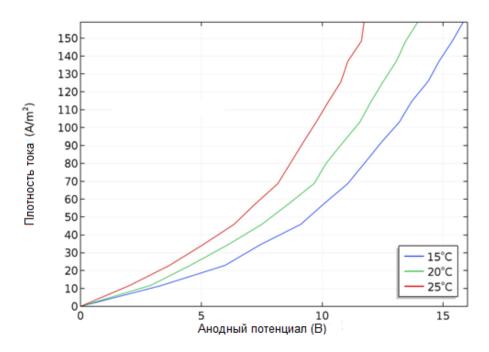


Рис.1 Экспериментальные данные поляризации анодирования алюминия для разных температур

Задачу решали с помощью стационарного исследования с вспомогательной разверткой для трёх значений температуры: 15°C, 20°C и 25°C (см. Таблицу 1).

В качестве расчетной модели (см. рис. 2) приняли пять прессованных алюминиевых профилей уголкового сечения, используемых в качестве анода, помещенных в электролитическую ванну — катод, которая, в свою очередь, представлена прямоугольным параллелепипедом, с границей вдоль плоскости x z, и вершиной в точке y = 0.

Таблица 1. Входные параметры

№ па- ра- метра	Температура электролита, Т, °C	Проводимость электро- лита , L, См/см	Плотность тока, j , A/M^2	Потенциал катода, В	Нач. значение электродного потенциала, В
1	15	0,55	100	0	15
2	20	-/-	-/-	-/-	-/-
3	25	-/-	-/-	-/-	-/-

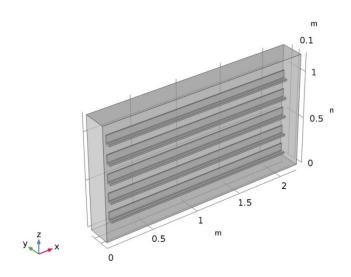


Рис.2 Расчетная модель

Моделирование было выполнено в программном продукте COMSOL с использованием модуля «Электрохимия» и включало следующие этапы:

- Построение расчетной модели с помощью аналитической функции «Вторичное распределение тока», построение геометрии, введение параметров, добавление интегрального оператора для граней анода для нормализации распределения плотности тока;
- Задание граничных условий: электродного потенциала в граничном условии «Средняя плотность тока», вида закона как «Местная плотность тока», для катода «термодинамическое равновесие»;
- Наложение расчетной сетки;
- Построение графика нормированного распределения тока, а также расчет распределения плотности тока и электродных потенциалов для трех значений температуры.

Расчет в COMSOL базируется на модели распределения тока, которая предполагает, что электролит проводит ток согласно закону Ома с постоянной проводимостью.

В интерфейсе вторичного распределения тока электрохимические реакции описываются как функция перенапряжения. Физический интерфейс использует несколько соот-

ношений для плотности тока, переноса заряда и перенапряжения, которые выражаются, в том числе через уравнения Батлера-Фольмера и Тафеля [6].

Так для одноэлектронной окислительно-восстановительной пары выражение Батлера-Фольмера имеет вид:

$$i_{loc} = k_0 \times F \times \left[c_r \times \exp\left(\frac{\alpha_a \times F \times \eta}{RT}\right) - c_0 \times \exp\left(\frac{-\alpha_c \times F \times \eta}{RT}\right) \right], \tag{4}$$

где:

 i_{loc} – локальная плотность тока переноса заряда для реакции $m,\,\mathrm{A/m}^2;$

 i_0 - плотность тока обмена, A/m^2 ;

 α_a – коэффициент анодной передачи;

 α_c – коэффициент катодной передачи;

F — постоянная Фарадея, Кл/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

 k_0 – неоднородная константа скорости, м/с;

 c_r и c_0 – местная концентрации заряженных частиц на поверхности электродов;

 η — перенапряжение активации (потенциалом восстановления).

В качестве граничных условий выступает предположение о диффузионном слое Нернста на поверхности электрода и зависимости первого порядка между током переноса заряда и локальной концентрацией реагирующих частиц, описываемое выражением:

$$i_{loc} = \frac{i_{expr}}{1 + \left\| \frac{i_{expr}}{i_{lim}} \right\|'} \tag{5}$$

где:

 i_{expr} – выражение для плотности тока в отсутствие ограничений по переносу массы для вида, A/m^2 ;

 i_{lim} — предельная плотность тока, соответствующая максимальной скорости переноса вещества, A/m^2 .

Вывод из этого выражения предполагает либо строго анодную, либо катодную реакцию.

2. Результаты расчета

По итогам расчетов были получены картины распределения плотности тока (рис.3-5) и электродные потенциалы (рис.6-9) пяти алюминиевых профилей и раствора электролита для трёх значений температуры: 15°C, 20°C и 25°C.

Как видно из рис. 8. падение потенциала электролита при его температуре 25°C находится в диапазоне 450 мВ. Его следует сравнить с потенциалом электрода, показанным на рис. 9, который находится в диапазоне от 9,5 В до 9,75 В для той же температуры, результирующий же электродный потенциал равен около 10 В.

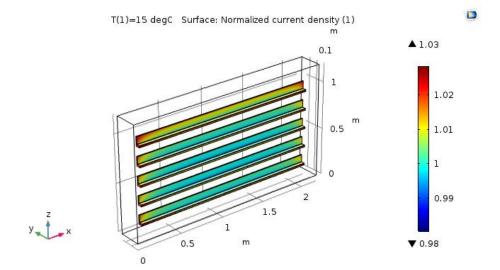


Рис. 3 Плотность тока при T =15 °C

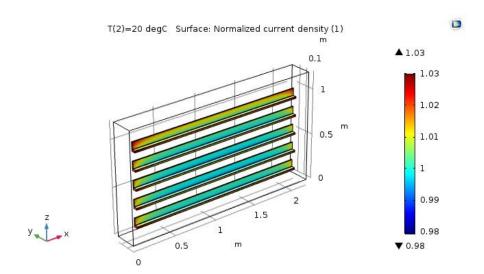


Рис. 4. Плотность тока при $T = 20 \, {}^{\circ}\text{C}$

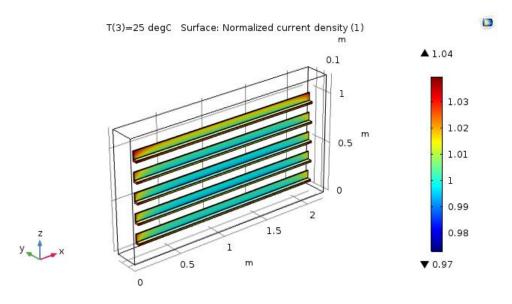


Рис. 5 Плотность тока при Т =25 °C

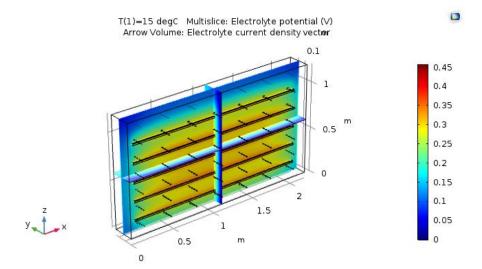


Рис. 6. Электродный потенциал при T = 15 °C

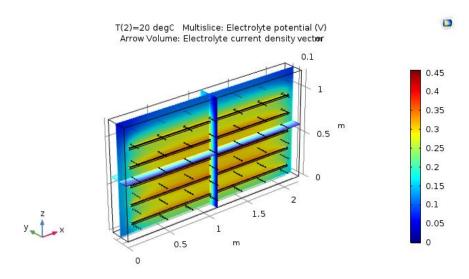


Рис. 7. Электродный потенциал при $T = 20 \, ^{\circ} C$

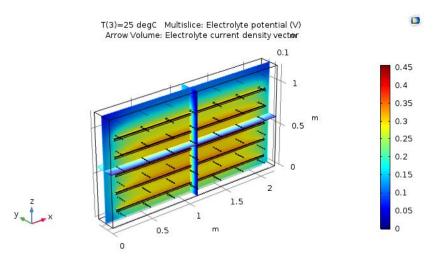


Рис. 8. Электродный потенциал при T =25 °C

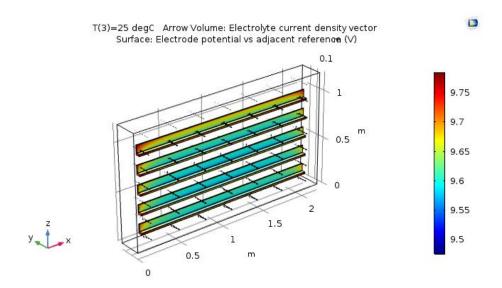


Рис. 9. Распределение электродного потенциала при Т =25 °C

Также видно, что при температуре 15°C распределение тока становится более равномерным (разница между минимальным и максимальным значениями меньше). Причина этого в том, что скорость процесса меньше при более низкой температуре (рис.1), что приводит к демпфирующему эффекту на местные изменения плотности тока.

Заключение

По результатам расчета можно сделать вывод, что для достижения более однородной толщины анодного слоя алюминия может быть выгодно снижение температуры проведения процесса. Однако, уменьшение температуры, в свою очередь, приведет к более высокому электродному потенциалу, и как следствие большему расходу электроэнергии. Таким образом, становится ясно, что для получения необходимых защитных свойств алюминиевых изделий нужно для каждого конкретного случая подбирать свои оптимальные режимы (значения температуры электролита, силы тока, напряжения на катодах и анодах). Их можно с достаточной степенью точности получить, проведя соответствующие расчеты в современных программных продуктах, например в COMSOL Multiphysics.

Список литературы

- 1. Аверин В.А., Губич И.А. Анализ моделей формирования и упорядочения пористой структуры оксида алюминия // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2013, № 2, с.91–100.
- 2. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. Введ. 1990-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1990. 38 с.
- 3. Девяткина Т.И., Спасская М.М., Москвичев А.Н., Рогожкин В.В., Михаленко М.Г. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов для получения качественных галь-

- ванических покрытий // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013, N 4, c.109–114.
- 4. Синявский В.С. *Коррозия и защита алюминиевых сплавов.* /В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
- 5. Скопинцев В.Д. Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015.
- 6. *Aluminium Anodization* Tutorial [Электронный ресурс] Электрон. Дан. (4 файла) Режим доступа: http://www.comsol.ru/model/aluminum-anodization-49061 (дата обращения 08.06.2020).
- **7.** Huanga H., Qiua J., Suna M., Liua W., Weic X., Sakaia E., Itoa K. A hard coating with MAO/AAO double layers prepared on aluminum in etidronic acid by DC oxidation // Surface and Coatings Technology. 2019, v.360, p.307-317.