

## AVANCES EN LA OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA DE ALEACIONES DE ALUMINIO

*Jonás Carnero García<sup>1</sup>, Marta Mohedano Sánchez<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, jcarnero@ucm.es

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, mmohedan@ucm.es

**Resumen:** El presente trabajo afronta de manera novedosa uno de los retos actuales de los recubrimientos mediante oxidación electrolítica por plasma (OEP) que es su elevado consumo energético en el caso concreto de las aleaciones de aluminio. El objetivo ha sido desarrollar recubrimientos OEP con un bajo consumo energético, pero manteniendo sus buenas propiedades de desgaste y corrosión. Para la reducción de consumo energético se han investigado estrategias de capa precursora de anodizado y variación de la frecuencia (50 y 400 Hz). Los recubrimientos generados se han estudiado con un enfoque global incluyendo su caracterización (MEB, EDX), comportamiento a desgaste y evaluación de la corrosión. Resultados muy prometedores se obtuvieron para recubrimientos OEP con capa precursora de anodizado y elevadas frecuencias.

**Palabras clave:** aleación de aluminio, oxidación electrolítica por plasma, anodizado, frecuencia, consumo energético, desgaste, corrosión.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Las aleaciones de aluminio son de gran interés ya que reducen considerablemente el peso de componentes en aplicaciones donde dicho factor sea determinante. Estas aleaciones tienen una buena resistencia mecánica, elevada ductilidad y buena resistencia a la corrosión en gran variedad de medios. Sin embargo, en ambientes agresivos y en situaciones de elevadas exigencias tanto a corrosión como a desgaste estos materiales requieren un tratamiento superficial adecuado [1].

Convencionalmente, el tratamiento de protección frente a la corrosión más utilizado es el anodizado. Desde hace años cabe destacar los progresos de dicha técnica que han derivado en tratamientos de oxidación electrolítica por plasma (OEP). Este tratamiento suele realizarse en aleaciones de Al, Ti y Mg [2] dando lugar a recubrimientos cerámicos multifuncionales que dotan al material de mejores propiedades dieléctricas, de barrera térmica, comportamiento al desgaste y a la corrosión [3]. Debido al empleo de altos voltajes (200-600 V) y densidades de corriente (10-60 A dm<sup>-2</sup>) en comparación con el anodizado se produce la ruptura dieléctrica dando lugar a microdescargas en plasma y un aumento local de la presión y temperatura lo que da lugar a un elevado número de reacciones químicas, electroquímicas y de oxidación térmica en plasma que producen fases óxidas cristalinas de elevada estabilidad como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y dotan al recubrimiento de propiedades excepcionales como son una alta dureza, resistencia térmica y al desgaste, asociadas con la presencia de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el recubrimiento. Los procesos OEP presentan una duración aproximada de 10-60 minutos en función del material sustrato y el espesor del recubrimiento deseado [3].

Los recubrimientos típicos generados por OEP en aleaciones de Al presentan un espesor de 50-100  $\mu$ m y se componen por el óxido del propio material con elementos procedentes del electrolito. A nivel de microestructura suelen presentar una morfología dividida en tres capas: i) una primera capa barrera amorfa densa adyacente al sustrato responsable de la resistencia a la corrosión del recubrimiento, ii) una segunda capa intermedia compuesta principalmente por  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con grietas y poros de tamaño submicrométrico que representa el 70-95% del espesor total del recubrimiento y proporciona la principal funcionalidad termomecánica y tribológica, y iii) una capa porosa externa de baja dureza compuesta principalmente por  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que constituye el 5-30% del espesor total.

Este tipo de tratamientos tienen una gran limitación, ya que requieren altos consumos energéticos debido a dos razones: i) es un proceso de alta intensidad energética ya que emplea voltajes y densidades de corrientes mucho más elevadas que el anodizado [3] y ii) el proceso tiene una baja eficiencia ya que menos de 1/3 de la corriente consumida se emplea en la formación de las capas de óxido y se da una excesiva evolución de oxígeno en comparación con la cantidad que deberían marcar las leyes de Faraday [1].

Actualmente existen diferentes estrategias para mejorar la eficiencia energética como son el empleo de agentes acomplejantes, el diseño de forma de onda y geometría de la celda o el uso de capas anódicas precursoras [1]. En esta última estrategia, se va a centrar el presente trabajo. La estrategia se basa en conseguir mediante anodizado a bajo coste un espesor suficiente para que luego durante el OEP se produzca un régimen especial de microdescargas llamado "chispas suaves" el cual se caracteriza por disminuir la evolución anómala de los

gases y da lugar a recubrimientos más densos y uniformes con mayor velocidad de crecimiento [4]. Para que se dé este régimen es necesario un cierto espesor de la capa óxido, el cual se consigue con la capa de pre-anodizado. A día de hoy ya se ha demostrado la eficacia del uso de capas de pre-anodizado en recubrimientos OEP, aunque son necesarios estudios que analicen el efecto de otros parámetros eléctricos como es la frecuencia en el consumo energético de recubrimientos OEP con y sin capa de pre-anodizado, además de analizar su influencia en la caracterización, en las propiedades de desgaste y frente a la corrosión.

## 2. OBJETIVOS.

El objetivo general de este trabajo es la generación de recubrimientos OEP sobre la aleación de aluminio 6082-T6 con bajo consumo energético y buenas propiedades de desgaste y corrosión. Los objetivos específicos consisten en analizar el efecto de la presencia de la capa de pre-anodizado y la frecuencia en el consumo energético del proceso OEP, y estudiar los recubrimientos seleccionados respecto a caracterización, comportamiento a desgaste y corrosión empleando técnicas de MEB, EDX, medidas tribológicas y de corrosión mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Como material de partida se empleó una aleación de aluminio 6082-T6. Para realizar el anodizado convencional se empleó una fuente de alimentación de corriente continua, un electrolito compuesto de ácido sulfúrico al 24,5% en peso a 50 V durante 800s.

Los recubrimientos OEP fueron desarrollados con corriente alterna a dos frecuencias diferentes (50 y 400 Hz) tanto con capa anódica precursora (A+OEP) como sin ella (OEP) empleando un electrolito mixto base silicato-fosfato. Cabe recalcar que los tratamientos fueron parados 600s tras la caída de corriente para garantizar un espesor homogéneo de los recubrimientos. En la Tabla 1 se presentan los parámetros empleados en los tratamientos OEP.

**Tabla 1.** Parámetros empleados en los distintos recubrimientos OEP.

Condición	OEP_50
	A+OEP_50
	OEP_400
	A+OEP_400
$J_{max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	500
Rampa V (s)	60
$V_{pp}/V_{pn}$ (V)	490/-110
t (s)	Variable
T (°C)	20

La energía total específica ( $E_{TOTAL}$  específica) (Kw h m<sup>-2</sup> μm<sup>-1</sup>) fue calculada mediante la suma de la energía consumida en el proceso OEP ( $E_{OEP}$ ) dada por la Ecuación 1, y la consumida durante el proceso de anodizado en aquellas muestras donde se realizó ( $E_{ANOD}$

= 2,3 Kw h m<sup>-2</sup>) dividido entre el espesor del recubrimiento.

$$E_{PEO} = \int_{t_0}^t (V \cdot i) \left[ \frac{W \cdot s}{m^2} \right] dt \quad (1)$$

donde V es el voltaje instantáneo, i es la densidad de corriente instantánea,  $t_0$  es el tiempo inicial del experimento y t es el tiempo final del experimento.

El comportamiento a desgaste fue evaluado mediante ensayos con un tribómetro pin-on-disk empleando una bola de WC, cargas de 10 N y una distancia ensayada de 120 m. Las estimaciones de los volúmenes de desgaste ( $Vol_{desgaste}$ ) se obtuvieron mediante microscopía de variación de foco 3D, y la velocidad de desgaste ( $V_{desgaste}$ ) fue hallada mediante la Ecuación 2:

$$V_{desgaste} = \frac{Vol_{desgaste}}{P \cdot d} \quad (2)$$

donde P es la carga aplicada (N), y d es la distancia de deslizamiento ensayada (m).

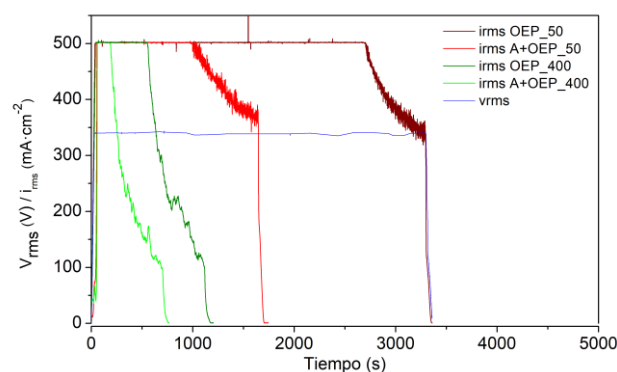
El comportamiento a corrosión fue estudiado mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) tras inmersiones de 1 hora en solución salina al 3,5% en peso.

Todos los recubrimientos fueron caracterizados con un microscopio electrónico de barrido (MEB) equipado con un sistema de análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y con microscopía de variación de foco 3D.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1. Respuesta eléctrica y eficiencia energética.

En la Figura 1 se representan las curvas rms voltaje-corriente-tiempo de los diferentes recubrimientos OEP. En ella se aprecia una caída de corriente que coincide con el momento en el que se establece uniformemente el régimen de “chispas suaves” por toda la superficie de las muestras.



**Figura 1.** Curvas rms voltaje-corriente-tiempo de los distintos recubrimientos OEP generados.

Se observa un efecto beneficioso de elevadas frecuencias tanto en los tratamientos OEP directos como con capa de pre-anodizado, obteniendo tiempos de caída más tempranos. También se da un efecto positivo de la capa de pre-anodizado en la caída de corriente tanto en los recubrimientos generados a 50 Hz como a 400 Hz. Por tanto, cabe destacar un efecto beneficioso tanto de

elevadas frecuencias como el uso de capa de pre-anodizado. El recubrimiento OEP que muestra el mejor comportamiento es A+OEP\_400 ya que muestra la caída de corriente más temprana de todos los recubrimientos. En la Tabla 2 se presentan parámetros relevantes del consumo energético para todas las condiciones estudiadas.

**Tabla 2.** Parámetros relevantes de los diferentes recubrimientos OEP generados.

Condición	$E_{OEP}$ (Kw h m <sup>-2</sup> )	$E_{TOTAL}$ específica (Kw h m <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup> )
OEP_50	766,3	7,9
A+OEP_50	398,2	4,5
OEP_400	239,7	5,99
A+OEP_400	87	1,9

Se observa una relación directa entre los tiempos de caída de corriente y el consumo energético específico ( $E_{TOTAL}$  específica), pues a menor tiempo de caída de la corriente, menor consumo energético específico. En cuanto al efecto de la frecuencia en el consumo energético, en el caso de los tratamientos OEP directos se observa un ahorro de hasta el 23% empleando elevadas frecuencias. El mismo comportamiento se da en los tratamientos OEP con capa de pre-anodizado dándose un ahorro energético de hasta el 58%. En cuanto al efecto de la capa de pre-anodizado, se observa el mismo comportamiento tanto en los recubrimientos generados a 50 Hz como a 400 Hz, dándose un ahorro energético de hasta 43% y 69% respectivamente. Cabe señalar que el mayor ahorro energético es del 76% y se obtiene al comparar OEP\_50 frente a A+OEP\_400.

**4.2. Caracterización de los recubrimientos OEP.**

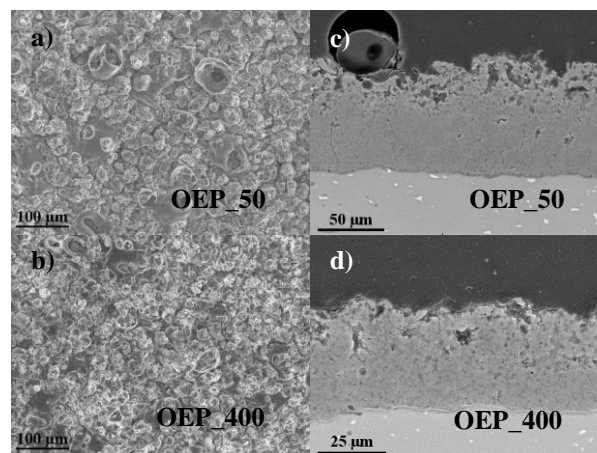
Los valores de espesores y velocidad de crecimiento se recogen en la Tabla 3. Se aprecia que a menores frecuencias se obtienen mayores espesores, mientras que empleando capas de pre-anodizado no se observan cambios relevantes. En cuanto a la velocidad de crecimiento, se observa un efecto positivo tanto de elevadas frecuencias como de capas de pre-anodizado, siendo A+OEP\_400 la condición con mayor velocidad de crecimiento.

**Tabla 3.** Espesores y velocidades de crecimiento para los distintos recubrimientos OEP.

Condición	Espesor (μm)	$V_{crecimiento}$ (μm min <sup>-1</sup> )
OEP_50	97 ± 4	1,7
A+OEP_50	89 ± 2	3,06
OEP_400	40 ± 3	1,9
A+OEO_400	47 ± 3	3,7

La caracterización mediante MEB de la sección longitudinal y transversal de los distintos recubrimientos OEP se muestran en la Figura 2. La vista longitudinal muestra una morfología tipo cráter debido a la evolución de los gases durante el proceso, junto a poros y microgrietas en los lugares de los canales de descarga debido a tensiones térmicas y desprendimiento de gases a través del material fundido durante el proceso [5].

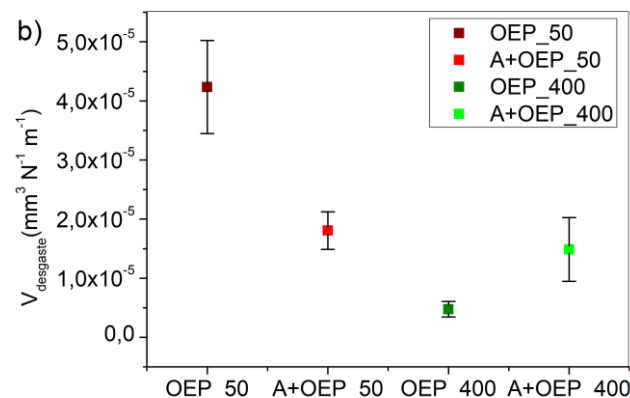
Tanto el uso de elevadas frecuencias como el empleo de capa de pre-anodizado no afectan significativamente a la morfología. En la sección transversal se revela una estructura dividida en 3 capas: i) Una capa extremadamente porosa, ii) una capa densa intermedia y iii) una capa barrera de tamaño submicrométrico adyacente al sustrato.



**Figura 2.** Caracterización mediante MEB de los recubrimientos OEP: a) y b) Sección longitudinal de OEP\_50 y A+OEP\_400 respectivamente; c) y d) Sección transversal OEP\_50 y A+OEP\_400 respectivamente.

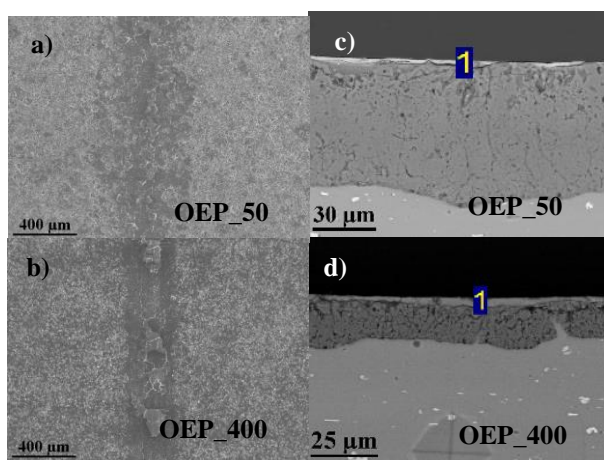
**4.3. Evaluación del comportamiento a desgaste.**

La Figura 3 muestra los valores de velocidad de desgaste. En cuanto al efecto de elevadas frecuencias, tanto en tratamientos OEP directos como con capa de pre-anodizado se observó un efecto beneficioso, ya que se redujo el volumen de desgaste y la velocidad de desgaste. En cuanto al efecto de la capa de pre-anodizado, en los tratamientos realizados a 50 Hz se dio un efecto positivo, mientras que en los tratamientos realizados a 400 Hz se obtuvieron valores ligeramente inferiores, siendo necesarios otros estudios como DRX y microscopía electrónica de transmisión (MET) para interpretar en más profundidad dichos resultados ya que puede deberse a diferencias en las fases cristalinas presentes. La condición OEP\_400 obtuvo el menor desgaste.



**Figura 3.** Representación de los valores de velocidad de desgaste de los recubrimientos OEP.

La caracterización por MEB de las secciones longitudinales y transversales de los recubrimientos OEP tras los ensayos de desgaste se muestran en la Figura 4. En la sección longitudinal se observó que las anchuras de las huellas están en concordancia con los valores de volumen y velocidad de desgaste obtenidos anteriormente, siendo OEP\_400 la muestra con menor anchura de huella. La caracterización mediante MEB de la sección transversal reveló una ligera curvatura como resultado de los ensayos de desgaste. Se observan zonas brillantes en las capas más externas de los recubrimientos que corresponden a capas tribológicas ricas en W debido al daño realizado por la bola de los ensayos de desgaste según revelan los análisis EDX realizados en dichas zonas. Estos mismos análisis revelaron que los recubrimientos se constituyen tanto de elementos provenientes del electrolito (Na, Si, P, K) como del material sustrato (Al).

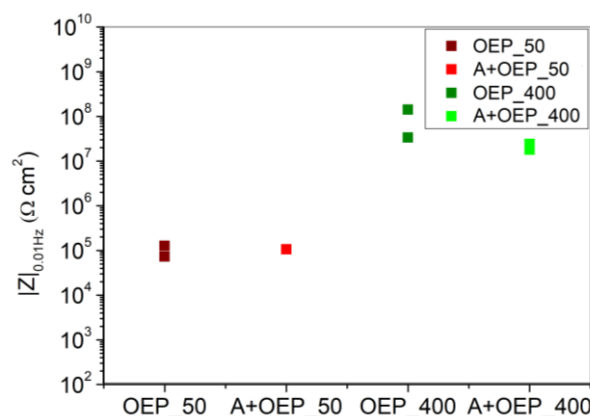


**Figura 5.** Caracterización mediante MEB de los recubrimientos OEP tras los ensayos de desgaste. a) y b) Sección longitudinal de OEP\_50 y OEP\_400 respectivamente; c) y d) Sección transversal de OEP\_50 y OEP\_400 respectivamente.

#### 4.4. Medidas de resistencia a la corrosión.

Se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) tras inmersiones de 1 hora en solución salina al 3,5% en peso, y se tomó el valor de módulo de impedancia a 0,01 Hz como indicativo del comportamiento global a la corrosión cuyos valores se reflejan en la Figura 5.

El uso de frecuencias elevadas tuvo un efecto beneficioso tanto en tratamientos OEP directos como en tratamientos con capa de pre-anodizado, obteniéndose mayores valores del módulo de impedancia. En cuanto a la influencia de las capas de pre-anodizado, no se obtuvieron cambios relevantes. Cabe destacar que en la condición A+OEP\_400 se obtuvieron valores ligeramente inferiores del módulo de impedancia. La condición OEP\_400 presenta el mejor comportamiento a corrosión, obteniendo el mayor valor del módulo de impedancia.



**Figura 5.** Representación de los valores de módulo de impedancia total a 0,01 Hz tras inmersiones de 1h en NaCl al 3,5%.

## 5. CONCLUSIONES.

Los valores de consumo energético más bajos se obtuvieron para el tratamiento OEP con capa anódica precursora a 400 Hz, presentando un 76% de ahorro de energía en comparación con el tratamiento OEP directo a 50 Hz que es la condición menos eficiente.

Respecto al comportamiento a desgaste, el uso de elevadas frecuencias claramente mejora la respuesta con resultados de menores volúmenes y velocidades de desgaste tanto para capas OEP y A+OEP.

La evaluación de la corrosión mostró un efecto positivo del empleo de elevadas frecuencias en todas las capas OEP generadas con módulos de impedancia superiores; mientras que la presencia o no de capa precursora de anodizado en el comportamiento a corrosión no influye de forma significativa.

## 6. REFERENCIAS.

- [1] Matykina, E., Arrabal, R., Mohedano, M., Mingo, B., Gonzalez, J., Pardo, A., Merino, M. C., Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 27 (2017), 1439-1454.
- [2] Mohedano, M., Lu, X., Matykina, E., Blawert, C., Arrabal, R., Zheludkevich, M.L., Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Metals and Alloys, Surface Science and Electrochemistry (2014), 423-433.
- [3] Matykina, E., Arrabal, R., Pardo, A., Mohedano, M., Mingo, B., Rodríguez, I., González, J., Energy-efficient PEO process of Aluminium Alloys, Materials Letters 127 (2014), 13-16.
- [4] Mohedano, M., Matykina, E., Arrabal, R., Mingo, B., Zheludkevich, M.L., PEO of rheocast A356 Al alloy: energy efficiency and corrosion properties, Surface and interface analysis 48 N°8 (2015), 953-959.
- [5] Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Plasma electrolysis for surface engineering, Surface & Coatings Technology 122 (1999), 73-93.