# OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA CON PLASMA DE LA ALEACIÓN Al10SiMg DMLS: EFECTO DE PRECURSORES

# <u>A. Aharram<sup>1</sup></u>, R. Arrabal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, <u>aaharram@ucm.es</u>

**Resumen**: La oxidación electrolítica con plasma (PEO) es una técnica de tratamiento superficial similar al anodizado que permite mejorar la resistencia a la corrosión y desgaste de aleaciones base aluminio. En el presente trabajo, se estudia el comportamiento a desgaste de la aleación Al10SiMg obtenida mediante fabricación aditiva y modificada superficialmente. Concretamente, se compara el anodizado duro frente a varios recubrimientos PEO. El objetivo es mejorar la resistencia al desgaste de la capa porosa superficial del recubrimiento PEO y reducir el consumo energético mediante diversas estrategias. Los resultados obtenidos revelaron que el uso de una capa de precursor obtenida por anodizado convencional permite mejorar la eficiencia energético en un 20%. Los estudios de desgaste muestran que el sistema PEO con adición de partículas puede llegar a ser competitivo frente al anodizado duro bajo las condiciones estudiadas.

Palabras clave: Al10SiMg; Manufactura aditiva; PEO; Consumo energético; Al2O3; Desgaste.

# 1. INTRODUCCIÓN.

El uso de aleaciones de Aluminio en la industria del transporte se ha visto incrementado de manera significativa durante la última década [1]. La principal fuerza impulsora es la reducción del peso de componentes para así disminuir el consumo energético y las emisiones de CO<sub>2</sub> [2]. Tradicionalmente, los componentes de geometría compleja suelen obtenerse a partir de aleaciones de moldeo. Las aleaciones de Al-Si destacan dentro de este grupo, debido a sus buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, baja densidad, excelente fluidez y colabilidad. Sin embargo, actualmente, se está recurriendo al uso de la técnica de manufactura aditiva (MA), debido a la capacidad que tiene de reducir el número de elementos de un ensamblaje a un único componente complejo y la reducción óptima del peso y de costes de utillaje. En la Figura 1, se pueden observar las diferencias microestructurales que hay entre las aleaciones de moldeo y las de manufactura aditiva. Los estudios relativos a corrosión y desgaste de aleaciones Al-Si obtenidas por MA revelan un comportamiento superior a las aleaciones obtenidas por moldeo.

El aluminio, por lo general, posee un buen comportamiento a corrosión debido a la formación de una película pasiva de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin embargo, la principal limitación es su baja resistencia a la corrosión en ambientes agresivos, produciéndose la reacción de corrosión. Con respecto a la resistencia al desgaste, presentan un buen comportamiento debido a la presencia de partículas duras de Si. No obstante, es frecuente recurrir a tratamientos como el anodizado para mejorar sus prestaciones. La oxidación electrolítica con plasma (PEO por sus siglas en inglés) consiste en un tratamiento electroquímico con la generación de microdescargas que producen el engrosamiento de la capa natural de óxido del Al con el objetivo de conseguir una mejor resistencia frente a la corrosión o desgaste. Para reducir su consumo energético debido al uso de elevados voltajes y corriente. Existen estrategias como el ajuste del electrolito y señal eléctrica, pero no es suficiente. En estudios previos se ha demostrado que el empleo de precursores de 20-30  $\mu$ m, obtenidos por anodizado convencional en ácido sulfúrico [3], consigue un ahorro energético de hasta el 60%, aumentando la eficiencia del proceso.



**Figura 1.** (a) Vista general de la aleación de Al-Si por moldeo (b) vista general de la aleación de Al-Si por manufactura aditiva.

# 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.



Figura 2. Procedimiento experimental realizado.

# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

## 3.1. Respuestas de voltaje y corriente.

Durante el anodizado duro, *Figura 3a*, el voltaje inicialmente aumenta rápidamente debido a la formación de una capa de óxido de aluminio en la pieza. Luego, entre 50 y 1000 segundos, el ritmo de crecimiento del voltaje disminuye, indicando estabilización de la capa de óxido. Después de 1000 segundos, el voltaje aumenta nuevamente debido al espesor o cambios en la capa. El proceso dura 2700 segundos para una capa de 20 µm, aproximadamente 30 µm por hora (*Tabla 1*). En la *Figura 3b*, se observa un gráfico que registra la respuesta de voltaje para tres tipos de electrolitos: PEO 1, PEO 2 y PEO 3.



**Figura 3.** Respuestas de tiempo, voltaje y corriente (RMS). (a) Anodizado duro (HA) y (b) PEO.

La densidad de corriente aumenta constantemente en los primeros 60 segundos y luego se mantiene constante a 0,5 A/cm<sup>2</sup>. El voltaje aumenta hasta llegar a +490/-110 V, momento en el que la corriente comienza a disminuir y a producirse descargas eléctricas suaves o "soft sparking". Tras 600 segundos, el proceso se detiene gradualmente en una rampa de 60 segundos. La capa de

óxido se forma principalmente donde ocurren las descargas eléctricas, pero siempre se mantiene una capa barrera de aproximadamente 500 nm en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, según resultados anteriores en aleaciones de aluminio.

**Tabla 1.** Espesores  $(\mu m)$  promedios de losrecubrimientos obtenidos: HA, PEO 1 y PEO 3.

HA	PEO 1	PEO 2	PEO3
$22.1\pm1.1$	$89\pm2$	$108\pm 6$	$90\pm3$

La *Tabla 2* muestra el tiempo de caída de corriente, relacionado con la eficiencia. Los recubrimientos tienen igual grosor (90-100  $\mu$ m), lo que permite comparar el consumo de energía utilizando el tiempo de caída como referencia. Independientemente del electrolito utilizado, en todos los casos se evidencia que el empleo del precursor obtenido por anodizado convencional tiene un efecto beneficioso desde el punto de vista energético, además de que el uso del electrolito utilizado para el PEO 3 muestra un ahorro de energía del 20%.

Tabla 2. Tiempo (s) de caída de cada electrolito.

PEO 1	PEO 2	PEO 3
1100	1100	867

#### 3.2. Rugosidad y ángulo de contacto.

En la *Tabla 3* y la *Figura 4* se presentan datos sobre la rugosidad superficial y el ángulo de contacto de diferentes recubrimientos, aspectos importantes para sistemas sujetos a desgaste y en contacto con lubricantes a base de agua. En este estudio se utilizaron dos parámetros para medirla: Sa, que indica la altura promedio de las imperfecciones en un área específica, y

# **Material-ES**

S10z, que considera las 5 protuberancias más altas y los 5 valles más profundos para cuantificarla. Los resultados de la *Tabla 3* muestran que el anodizado duro tiene menor rugosidad y menos imperfecciones que el recubrimiento PEO. En la *Figura 4*, se observa que la superficie del recubrimiento PEO 1 es más suave que el PEO 3. También, el anodizado duro reproduce la microestructura subyacente, mientras que el PEO no lo hace debido a su diferente proceso de crecimiento. Con respecto al ángulo de contacto, los resultados indican que el anodizado duro tiene una baja mojabilidad, en comparación con los recubrimientos de PEO.

**Tabla 3.** Medidas de rugosidad y ángulo de contacto  $(\theta)$ .

	HA	PEO 1	PEO 3
Sa (µm)	$0{,}90\pm0{,}08$	$5{,}80 \pm 0{,}19$	$6{,}2\pm0{,}5$
S10z (µm)	$6\pm 2$	$41\pm4$	$52\pm7$
θ(°)	$74\pm 6$	$25\pm7$	$29\pm7$



**Figura 4.** Imágenes 3D en color real e imágenes 2D combinando color real e información topográfica de la superficie de la aleación.

## 3.3. DRX Y SEM/EDS.

El análisis por DRX (Figura 5) muestra que el recubrimiento PEO 3 picos de  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de, mientras que el PEO 1 solo muestra picos de mullita. Es importante mencionar que podría haber formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfa y γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la capa superficial debido a la oxidación del sustrato, pero no se puede confirmar su presencia mediante DRX. La vista longitudinal, realizadas con el SEM (Figura 6), confirma la incorporación de partículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie del recubrimiento, y se observa que su morfología se mantiene sin cambios significativos. Los análisis 2 y 4 en la Tabla 4 (análisis EDS) indican un mayor contenido de aluminio en las áreas con más partículas de alúmina. En las secciones transversales se nota que las partículas también afectan el interior del recubrimiento, lo que reduce la porosidad y disminuye el contenido de silicio, como se ve en los análisis 9-10 en comparación con 5-6.



**Figura 5.** Difractograma de los recubrimientos PEO 1 y PEO 3 bajo ángulo rasante.



**Figura 6.** Microscopía electrónica SEM de los recubrimientos.

**Tabla 4.** Análisis EDS longitudinal (L) y transversal (T)de los recubrimientos estudiados.

Marcatan	Erratio	0	Na	Mg	Al	Si	K
Muestra	Espectro	(% atómico)					
PEO 1 (L)	1	64,4	1,4	-	19,0	12,1	3,1
3	2	63,9	1,0	-	25,8	7,2	2,2
PEO (L)	3	58,3	0,7	5,84	21,8	11,3	2,1
	4	63,8	0,8	-	27,0	5,1	3,3
	5	49,6	-	-	33,0	16,4	1,1
01	6	48,2	1,9	-	31,6	17,3	1,0
PE D	7	46,8	-	-	48,0	4,6	0,6
	8	45,4	-	-	45,1	8,5	1,0
	9	60,9	1,2	-	25,7	10,3	1,8
03	10	59,4	-	-	25,0	14,8	0,8
<b>PE</b> (7	11	57,4	-	-	30,6	11,5	0,4
	12	56,2	0,5	-	31,1	10,1	2,1

#### 3.4. Ensayos de desgaste.

Tras 70 m de recorrido, el desgaste es mayor con 10 N en comparación con 5 N. La huella del anodizado duro es más estrecho que el de los recubrimientos PEO, donde además muestra microagrietamiento en áreas cercanas a la huella. A mayores aumentos, se observa mejor la superficie de desgaste de las muestras (Figura 7 g, h, i), donde se distingue una tribocapa lisa y agrietada, con desprendimiento en varias zonas. Los análisis EDS ponen de manifiesto que en el caso de los recubrimientos PEO la tribocapa incorpora material de la contramuestra (1-2% at. W), indicando un mecanismo de desgaste donde participan fenómenos de adhesión (Tabla 5). Por tanto, los mecanismos principales de desgaste observados son de agrietamiento para la muestra de anodizado duro y adhesión y agrietamiento para los recubrimientos PEO. El hecho de que se produzca adhesión en estos últimos está relacionado con su mayor dureza (~600 HV en su parte externa) cuando se comparan con el anodizado duro sobre este tipo de material (200-300 HV).



**Figura 7.** Huellas de desgaste en los recubrimientos HA, PEO 1 y PEO 3. (a,b,c) 5N, (d,e,f) 10 N, (g,h,i) 10 N detalle.

**Tabla 5.** Análisis EDS longitudinal de los recubrimientosensayados con el tribómetro.

Muestro	Espectro	0	Na	Al	Si	Κ	S	W	
Widesua	Espectio	(% atómico)							
LA N)	1	68,0	-	24,3	4,5	-	3,2	-	
Н (5	2	66,1	-	25,5	5,1	-	3,3	-	
PEO 1 (5 N)	3	65,7	1,4	18,2	9,9	3,5	-	1,3	
	4	62,8	-	21,9	11,1	4,1	-		
PEO 3 (5 N)	5	65,8	-	22,8	6,8	2,8	-	1,8	
	6	65,4	-	24,5	7,9	2,2	-		
	7	63,4	-	23,3	8,3	3,0	-	2,0	

En la *Tabla 6* se presentan los valores de coeficiente de fricción son altos (>0.5) en todos los recubrimientos, indicando desgaste en seco.

Tabla	6.	Datos	coeficiente	de	fricción	de	los
recubrii	mier	tos con	cargas 5 N Y	10 N	J.		

Carga	HA	PEO1	PEO3
5 N	$0,7\pm0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6\pm0,2$
10 N	$0,7 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$

En la *Figura 8* se presentan los perfiles de las huellas de desgaste después de 70 m de ensayo con cargas de 5 y 10 N, el recubrimiento HA tiene el mejor rendimiento a 5 N ( $\sim 2 \ \mu m$  de profundidad de huella), mientras que PEO 3 es el mejor a 10 N ( $\sim 9 \ \mu m$  de profundidad de huella).



**Figura 8.** a) Perfiles de las huellas de desgaste, y b, c, d) aspecto superficial antes y después del ensayo de desgaste (10 N) para los recubrimientos.

## 4. CONCLUSIONES.

Se han desarrollado exitosamente recubrimientos que incorporan partículas de α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el tratamiento PEO. Los resultados muestran que el tratamiento PEO 3, que incluye partículas de alúmina, reduce significativamente el consumo de energía y mejora la resistencia al desgaste, especialmente a cargas elevadas. Además, se observa que los recubrimientos PEO son hidrófilos, a diferencia del anodizado duro. Los análisis mediante DRX y SEM confirman la presencia de partículas de alúmina en el recubrimiento PEO 3, conservando su morfología, sin cambios significativos. Los resultados de SEM/EDS revelan una reducción de la porosidad y del contenido de Si en el interior del recubrimiento.

# 5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, M. Qian, Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals, 5ed, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [2] Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de Las Regiones: El Pacto Verde Europeo [COM (2019) 640 final de 11.12.2019, Document 52019DC0640].
- [3] E. Matykina, R. Arrabal, M. Mohedano, B. Mingo, J. González, A. Pardo, M.C. Merino, Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 27 (2017) 1439-1545.