



21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGAS DE ALUMÍNIO – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Bruna Almeida Barbosa, brunna_barbosa@hotmail.com¹
Maria Eliziane Pires de Souza, maria.eliziane@ufma.br²

¹Brintel Sistemas de Segurança, Av Presidente Vargas 1461 CEP 35661- 000 Pará de Minas – MG

²Universidade Federal do Maranhão, Av. dos Portugueses, 1966 Bacanga - CEP 65080-805 São Luís - MA

Resumo: O processo de oxidação por plasma eletrolítico (PEO) tem sido uma ótima alternativa para produção de revestimentos em ligas metálicas, principalmente as ligas de Alumínio. Tal processo ocorre em baixas temperaturas, e leva a obtenção de revestimentos com características interessantes em termos de corrosão e desgaste. Neste trabalho, revestimentos obtidos por plasma eletrolítico foram produzidos sobre a superfície de ligas de alumínio, utilizando como banho de deposição duas soluções eletrolíticas, Aluminato e Silicato de sódio. Duas condições de tensão foram empregadas 250 V e 300 V. O comportamento dos revestimentos em termos de corrosão foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo esses resultados comparados através de circuito equivalente, de forma a acompanhar a evolução da superfície revestida em função do tempo de imersão na solução teste. A partir das análises foi possível constatar que em menor tensão (250 V), houve maior formação de filme sobre a placa e consequentemente uma melhor proteção da mesma. Quando comparado ao alumínio sem revestimento, as amostras revestidas apresentaram uma melhora em termos de corrosão, apresentando maior capacitância e resistência.

Palavras-chave: alumínio, corrosão, oxidação pr plasma eletrolítico, EIE

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de revestimentos sobre a superfície de metais, para melhorar propriedades como aparência, resistência ao desgaste e corrosão, aderência entre outras, é uma solução viável e bastante empregada (Meletis *et al.* (2002); Nie *et al.* (2002); Raj (2009); Wu *et al.* (2005)). Para a obtenção de tais revestimentos um processo que vem sendo bastante empregado é o de oxidação por plasma eletrolítico (PEO – Plasma electrolytic oxidation) (Taschner *et al.* (1998); Yerokhin *et al.* (1999); Gu *et al.* (2007); Srinivasan *et al.* (2009)). O processo PEO utiliza um meio líquido (eletrólito) e a composição do revestimento pode ser controlada pelo ajuste da composição do eletrólito (Wu *et al.* (2005); Yerokhin *et al.* (2005); Srinivasan *et al.* (2009)). O PEO é um processo complexo, que envolve a combinação de processos parciais concorrentes: a formação do filme, sua dissolução e a formação de um dielétrico (Snizhko *et al.* (2004)).

Revestimentos obtidos através do PEO conferem uma melhora nas superfícies dos metais e suas ligas em termos de resistência ao desgaste, à corrosão, isolamento elétrico entre outros (Barik *et al.* (2005); Wei *et al.* (2004)). Vários trabalhos mostram que as propriedades dos revestimentos dependem fortemente da natureza do substrato metálico, do tipo de fonte de potência, da densidade de corrente, composição e concentração do eletrólito (Hussein *et al.* (2012); Guohua *et al.* (2006); Zhang *et al.* (2012)).

Neste trabalho o processo de plasma eletrolítico foi empregado para a obtenção de filmes sobre placas de alumínio AA 5052. Os revestimentos foram caracterizados por polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), de forma a verificar o comportamento dos mesmos em um meio eletrolítico e estimar a efetividade da proteção conferida por tais revestimentos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de alumínio AA 5052 foram limpas em banho ultrassônico em três etapas: água e sabão, água destilada e álcool isopropílico. Após o processo de limpeza as amostras foram pesadas. Os revestimentos foram obtidos empregando-se uma célula eletrolítica composta pela amostra de alumínio conectada ao anodo da fonte de corrente

contínua (Modelo FCC 350-100i – Supplier), sendo essa posicionada entre os dois contra-eletrodos de aço inoxidável (catodo) e um agitador mecânico, Fig. 1. As correntes obtidas durante a produção dos revestimentos foram monitoradas através de um multímetro ligado em série com a fonte de corrente contínua e o anodo.

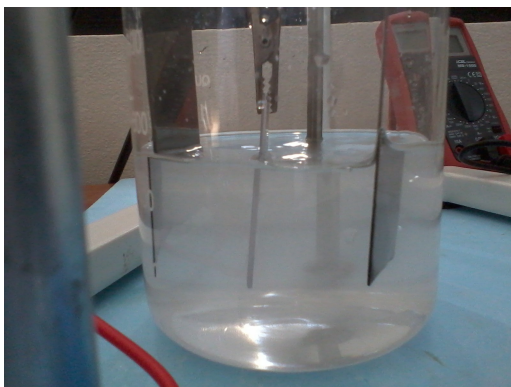


Figura 1: Célula eletrolítica empregada na produção dos revestimentos.

Duas soluções foram utilizadas no preparado dos revestimentos:

- Solução 1 - Fosfato de Sódio Bibásico (10 g/L) + Aluminato de Sódio (1,5 g/L).
- Solução 2 - Silicato de Sódio (1,5 g/L).

Para essas duas soluções dois valores de tensão foram utilizados: 250 V e 300 V; sendo que a tensão da fonte foi aplicada inicialmente em rampa, como mostrado na Fig. 2, mantendo-se constante após 15 minutos em 250 ou 300 V. A temperatura e a corrente foram acompanhadas durante todo o processo, sendo o registro feito a cada 3 minutos. Na Tab. 1 são apresentadas as condições empregadas para a obtenção dos revestimentos bem como a denominação dada às amostras.

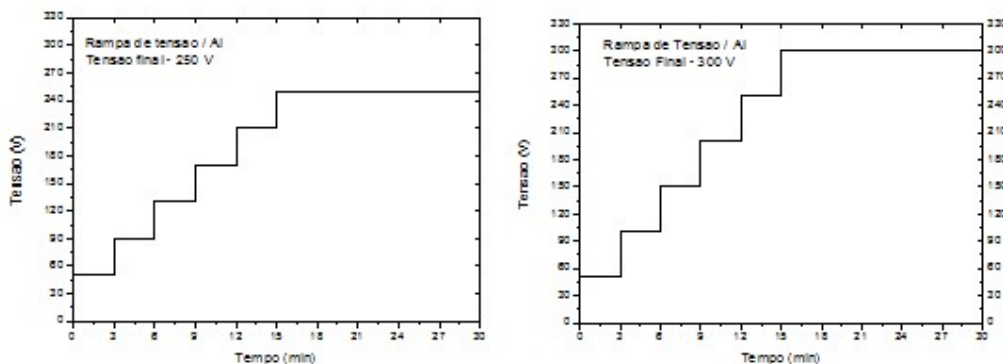


Figura 2: Rampas de Tensão empregadas na produção dos revestimentos - 250 e 300 V.

Tabela 1: Condições empregadas para a obtenção dos revestimentos.

Amostras	Solução	Tensão máxima aplicada (V)
Al-250	1	250
Al-300	1	300
Si-250	2	250
Si-300	2	300

O comportamento em termos de corrosão dos revestimentos foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. A impedância eletroquímica foi realizada no equipamento Potenciostato EG&G 273A (Princeton Applied Research - PAR), acoplado a um amplificador lock-in, modelo 5210 (EG & G), controlado pelo software Powersine®. A amplitude da tensão alternada aplicada foi de 10 mV com frequências de 10 Hz a 0,01 Hz. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto. Foi utilizado uma célula eletroquímica equipada com três eletrodos, sendo a amostra o eletrodo de trabalho com 1 cm², a platina o contra-eletrodo e Ag/AgCl usado como eletrodo de referência. Como eletrólito foi utilizado NaCl 0,1 molar. Para a polarização potenciodinâmica foi utilizado um Potenciostato EG&G 273A (PAR), controlado pelo software Powercorr®. O ensaio realizado cobria uma faixa de potência de -0,25 V a 0,40 V, em relação ao potencial de circuito aberto, e uma área de 1 cm². A taxa de variação do potencial foi de 0,3 mV/s.

3. Resultados

As amostras de alumínio foram pesadas antes e depois da obtenção dos revestimentos para que pudesse ser quantificada a massa e consequentemente a densidade do revestimento formado. A diferença de massa (ΔM) após a formação do revestimento assim como a área revestida, podem ser acompanhados na Tab. 2. As maiores diferenças de massa foram obtidas para os revestimentos obtidos a tensão máxima de 250 V, o que pode indicar, em uma primeira análise, que nessa condição o processo de deposição se sobressai ao de deterioração do filme que vai sendo formado.

Tabela 1. Quantidade de revestimento formado e área revestida das amostras de alumínio.

Amostra	ΔP (g)	Área revestida (m ²)
Al-250	0,0040	0,00225
Al-300	0,0026	0,00235
Si-250	0,0053	0,00225
Si-250	0,0012	0,00210

As densidades dos revestimentos podem ser comparadas na Fig. 3. O fato de as amostras Al-300 e Si-300 terem formado menos filme pode ser devido ao procedimento empregado para obtenção do filme. Durante este processo, o filme em formação passa por diversos estágios. Primeiramente temos a formação de um filme poroso, até que o campo elétrico alcança um valor crítico, onde o filme é quebrado por impacto, surgindo assim as faíscas. Logo após, o mecanismo de ionização de impacto será suportado pelo começo de um processo de ionização térmica. Este processo de ionização térmica é então parcialmente bloqueado por uma carga negativa gerada no próprio filme, que resulta no aparecimento dos micro-arcs. Devido ao efeito desses micro-arcs, o filme é gradualmente fundido juntamente com elementos presentes no eletrólito. Após este ponto, as micro-descargas que ocorrem através do filme penetram no substrato se transformando em poderosos arcos, que podem destruir o filme (Yerokhin *et al.* (1999))

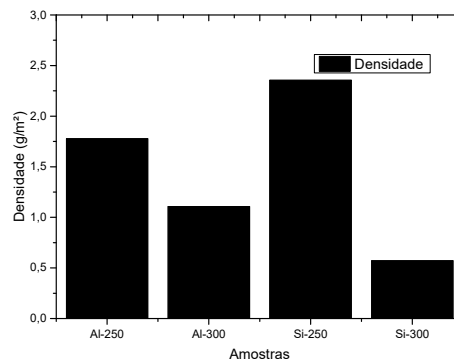


Figura 3. Densidade do filme formado

Pela Fig. 4 é possível observar que o processo conduzido com a solução eletrolítica Aluminato/Fosfato apresentou valores de corrente constantemente mais elevados que a solução Silicato/Fosfato, atingindo valores até 2,3 mA, sendo que a solução Silicato/Fosfato permaneceu, na maior parte do tempo, com valores abaixo de 1,0 mA. Outra observação é com relação a variação da corrente em função da tensão, que para a solução de Aluminato nos 15 primeiros minutos essa variação de corrente é praticamente linear (assim como a rampa de tensão) e tende a estabilizar assim que a tensão final é estabelecida.

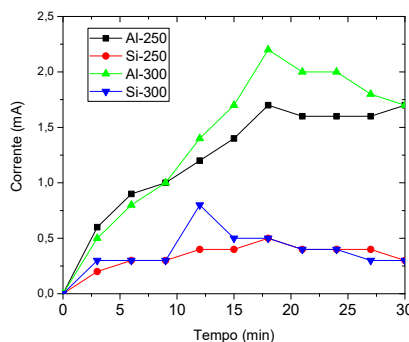


Figura 4: Variação da corrente (mA) com o tempo (min).

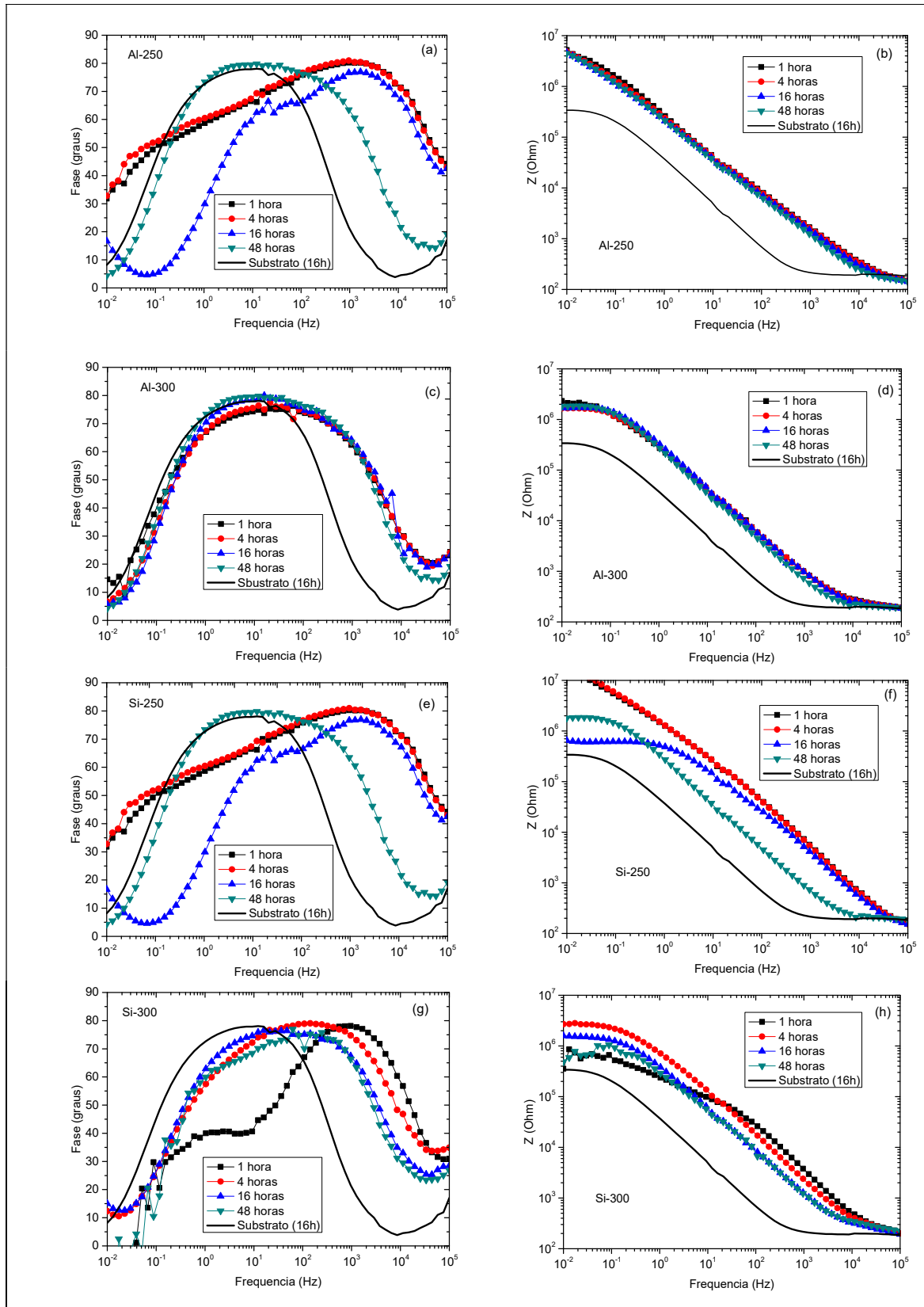


Figura 5. Análise de EIE por diagramas de Bode Fase (a,c,e,g) e Bode $|Z|$ (b,d,f,h) para os revestimentos estudados.

Os resultados dos testes de EIE são apresentados na Fig. 5, através dos diagramas Bode $|Z|$ e Bode Fase para as amostras com revestimento e do alumínio sem revestimento (substrato). Nos primeiros tempos de imersão, para a amostra Al-250 (Fig. 5a), temos duas constantes de fase, uma em alta frequência e outra em média frequência, o que caracteriza um filme poroso. Com aumento do tempo de imersão, esses poros vão sendo tampados o que leva ao aparecimento de apenas constante de fase em região de média frequência, semelhante ao substrato, como se o filme se tornasse mais compacto. O mesmo comportamento pode ser observado para a amostra Si-250 (Fig. 5e). Os resultados de Bode Fase para as amostras Al-300 e Si-300, Fig. 5c e 5g, foram bem semelhantes aos do substrato. Em termos de resistência, todas as amostras apresentam um aumento nos valores de $|Z|$ em relação a amostra sem revestimento.

O circuito apresentado na Fig. 6 foi empregado no ajuste dos resultados de EIE para todas as amostras. Nele, R1 representa a resistência do eletrólito, CPE1 e R2 em paralelo representam a capacitância do filme passivo/revestimento e a resistência de poro respectivamente, o par CPE2 e R3, em série com R2 estão associados à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência de transferência de carga na interface metal/solução. O elemento de fase constante (CPE) foi empregado no lugar de um elemento capacitivo de forma a refletir todas as heterogeneidades, rugosidade e outras propriedades dielétricas não ideais do revestimento (Macdonald *et al.* (1998)).

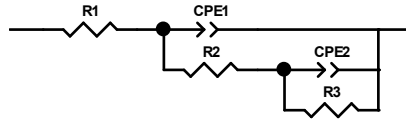


Figura 6. Circuito equivalente empregado para os ajustes dos dados de EIE.

A capacitância do revestimento (CPE1) é apresentada em função do tempo de imersão na Fig.7a, como pode ser observado, os valores de capacitância com a presença dos revestimentos de plasma são menores, o que indica um caráter mais capacitivo quando os filmes são formados sobre a superfície da liga de alumínio. Esse comportamento é mais expressivo para os revestimentos obtidos em 300 V, em ambas as soluções. Por outro lado, ao se avaliar a resistência a transferência de carga (R3) tem-se que para as amostras com os revestimentos a base de aluminato/fosfato os valores de resistência são maiores e se mantém mais estáveis com o tempo imersão, o que indica que o revestimento formado nessas condições resulta em uma interface revestimento/substrato com uma característica de barreira à penetração de eletrólitos agressivos mais consistente quando comparadas aos revestimentos obtidos pela solução silicato/fosfato.

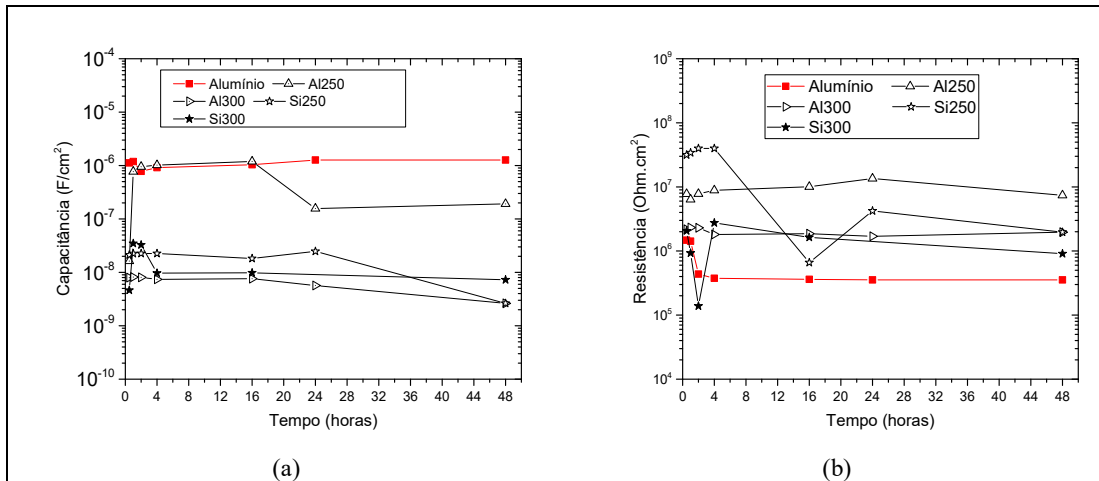


Figura 7: Evolução da capacitância do revestimento (CPE1)(a) e Resistência a transferência de carga (R3)(b) em função do tempo de imersão.

4. Conclusões

O revestimento formado a partir do processo de plasma eletrolítico demonstrou, através das análises de EIE uma melhora em termos de proteção à corrosão, resultando em maiores valores de resistência na interface revestimento/substrato. As amostras tratadas à 250 V apresentaram resultados melhores que à 300 V, um dos motivos é pela maior densidade do revestimento formado. Pelo diagrama de Bode Fase foi possível caracterizar a porosidade do filme e com isso concluir que este revestimento não tenha passado por todos os estágios de formação. Mas mesmo assim, este filme já apresentou melhoras na proteção anticorrosiva do alumínio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro para a realização das análises.

6. REFERÊNCIAS

- Davisa, F.A., Eyrea, T.S., 1994, "The effect of silicon content and morphology on the wear of aluminium-silicon alloys under dry and lubricated sliding conditions", *Tribology International*, Vol. 27, n.3, pp.171-181.
- GU, W. C. et al., 2007, "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 447, pp.158-162.
- Meletis, E.I., Nie, X., Wang, F.L., Jiang, J.C., 2002, "Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces", *Surface and Coatings Technology*, Vol.150, pp. 246–256.
- Nie, X., Meletis, E.I., Jiang, J.C., et al., 2002, "Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 149, pp. 245–251.
- Raj, V., Mubarak Ali, M., 2009, "Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 5341–5352.
- Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., et al., 2004, "Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 2085–2095.
- Srinivasan P. B., Blawert C., Dietzel W., 2009, "Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy", *Wear*, Vol. 266, pp.1241–1247.
- Taschner, C., Ljungberg, B., Alfredsson, V., Endler, I., Leonhardt A., 1998, "Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by bipolar pulsed d.c. PACVD", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 109, n.1-3, pp. 257–264.
- Wu H., Wang J., Long B., et al., 2005, "Ultra-hard ceramic coatings fabricated through microarc oxidation on aluminium alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 1545–1552.
- Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., et al., 2005, "Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 199, pp. 150– 157.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., et al., 1999, "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, Vol.122, pp. 73–93.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

"Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho".

PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION ON ALUMINIUM ALLOYS – ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION

Bruna Almeida Barbosa, brunna_barbosa@hotmail.com¹

Maria Eliziane Pires de Souza, maria.eliziane@ufma.br²

¹Brintel Sistemas de Segurança, Av Presidente Vargas 1461 CEP 35661- 000 Pará de Minas – MG

²Universidade Federal do Maranhão, Av. dos Portugueses, 1966 Bacanga - CEP 65080-805 São Luís - MA tion and address for first author

Abstract. *Plasma electrolytic oxidation processes (PEO) have been a great alternative for the production of coatings in metal alloys, especially aluminum alloys. This process occurs at low temperatures and leads to obtaining coatings with interesting characteristics in terms of corrosion and wear. In this work, coatings obtained by electrolytic plasma were produced on the surface of aluminum alloys, such deposition was proceed using two electrolytic solutions, aluminate and sodium silicate. Two voltage conditions were employed 250 V and 300 V. The behavior of coatings in terms of corrosion was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and these results were compared using equivalent circuit in order to monitor the coated surface during immersion time. From the analysis it was found that at lower voltage (250 V), a higher film formation on the plate and thus a better protection of it. When compared to uncoated aluminum, coated samples showed an improvement in terms of corrosion, with larger capacitance and resistência.*

Keywords: Palavras-chave: alumínio, corrosão, oxidação pr plasma eletrolítico, EIE.