DOI 10.36146/2025_1112_08

Lega di alluminio AA6082: ottimizzazione del trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) per migliorare la resistenza a corrosione

A. Berardi, F. Ceriani, M. Gamba, M. Ormellese, M. Pedeferri

L'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) dell'alluminio è un trattamento di anodizzazione ad alta tensione in soluzione acquosa, in condizioni di plasma, per aumentarne la resistenza a corrosione. Lo scopo del presente lavoro è valutare l'influenza delle variabili elettriche sulla qualità del rivestimento ottenuto. Il processo PEO è stato effettuato su diversi campioni di alluminio AA6082 in una soluzione alcalina con aggiunta di silicati. Il trattamento è stato eseguito in corrente alternata in regime potenziostatico, combinando rampe di tensione e periodi di mantenimento. I rivestimenti prodotti sono stati caratterizzati tramite microscopia SEM, analisi XRD e test elettrochimici, quali prove di resistenza di polarizzazione lineare (LPR), spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e polarizzazione potenziodinamica (PDP), condotti in soluzioni contenenti cloruri. I risultati ottenuti mostrano un'importante dipendenza delle proprietà degli ossidi dall'input di tensione, in grado di influire sullo spessore, il grado di porosità e la resistenza a corrosione.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, ALLUMINIO, RIVESTIMENTO, PEO, PARAMETRI ELETTRICI;

INTRODUZIONE

La lega di alluminio AA6082 (Al-Si-Mg) offre ottime proprietà meccaniche, tra cui la tenacità, l'alta resistenza, la formabilità e la resistenza a fatica, unite alla bassa densità specifica e alla buona riciclabilità. Per queste ragioni, è una delle leghe più impiegate nei settori aerospaziale e automobilistico [1-3]. Le prestazioni della lega di alluminio AA6082, pur appartenendo alla serie 6000 e quindi alla categoria di leghe di alluminio tra le più resistenti a corrosione, possono comunque essere compromesse in ambienti fortemente aggressivi. È il caso di ambienti ad alto contenuto di cloruri, come l'acqua di mare, tali da aumentare notevolmente la suscettibilità della lega AA6082 verso fenomeni di corrosione localizzata, quale il pitting (vaiolatura). Un altro fenomeno corrosivo comune è quello intergranulare, promosso dalla presenza di precipitati intermetallici in corrispondenza dei bordi grano [2, 4]. A seconda del tipo di precipitati, potrebbero verificarsi diversi fenomeni di accoppiamento galvanico tra questi e la matrice di alluminio, portando alla dissoluzione dei precipitati intergranulari (particelle ricche di Mg) o alla

Alberto Berardi, Federica Ceriani, Matteo Gamba, Marco Ormellese, Mariapia Pedeferri
Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta', Milano, Italia

corrosione della matrice di alluminio (particelle ricche di Si e contenenti Cu) [5, 6]. Per migliorare la resistenza alla corrosione dell'AA6082, una possibilità è quella di eseguire un trattamento superficiale di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO), finalizzato a produrre un rivestimento protettivo sulla superficie del substrato metallico. Il trattamento PEO è un processo di ossidazione che si basa sull'applicazione di alte tensioni tra il componente da trattare (l'anodo) e un contro elettrodo (catodo) [7, 8]. Il processo avviene in elettroliti acquosi, generalmente con pH alcalino, ai quali possono essere aggiunti alcuni composti chimici (Na_2SiO_3, $NaAlO_2$, Na_3PO_4) per ottimizzare la struttura dei rivestimenti. All'inizio del trattamento PEO, viene generato un sottile film di ossido, come nell'anodizzazione standard. Man mano che il processo prosegue, la tensione applicata aumenta fino a raggiungere e superare il potenziale di rottura dielettrica del film. Una volta raggiunta questa condizione, si producono scariche di plasma. Questi fenomeni causano un aumento locale della temperatura (1000-10000 K) e della pressione (fino a 100 MPa). Gli ioni metallici attivati termicamente vengono così espulsi dal substrato, reagendo con l'ossigeno disciolto nell'elettrolita e formando un nuovo ossido [7-9]. Al termine del trattamento PEO, si ottiene un rivestimento ben aderente, spesso e resistente alla corrosione e all'usura.

Le proprietà dei rivestimenti PEO possono essere ottimizzate regolando correttamente i parametri elettrici selezionati: regime elettrico, tensione applicata, densità di corrente, ciclo di lavoro e frequenza. È stato segnalato in diversi studi che la modalità bipolare in corrente alternata (AC) migliora la resistenza alla corrosione dei rivestimenti, promuovendo la formazione di strati di ossido compatti e spessi [10-13]. Si osserva che lo spessore dei rivestimenti continua a crescere con l'aumento delle tensioni applicate o delle densità di corrente. Tuttavia, i rivestimenti PEO prodotti a potenziali o correnti più intense sono generalmente caratterizzati da livelli superiori di rugosità superficiale e dalla presenza di difetti più grandi. Questi inconvenienti sono legati alla generazione di scariche al plasma estremamente energetiche e all'abbondante evoluzione di gas ad alte tensioni e correnti [10, 14]. Si nota che frequenze più alte e cicli di lavoro più brevi favoriscono la formazione di strati di ossido con difetti più piccoli, migliorandone le capacità protettive [15-17].

Questo studio si concentra sulla valutazione dell'effetto dell'input elettrico sulla microstruttura del rivestimento e sulla resistenza alla corrosione. Sono stati eseguiti processi PEO potenziostatici della durata di 5 minuti, con una tensione efficace massima fissata a 350 V. Durante il trattamento, questa tensione efficace massima viene raggiunta attraverso diverse combinazioni di due fasi: rampa (aumento graduale della tensione) e mantenimento (tensione applicata costante). L'influenza della durata relativa delle due fasi sulla struttura dei rivestimenti PEO è stata valutata attraverso analisi XRD, SEM e EDS. La loro resistenza alla corrosione è stata studiata mediante tecniche elettrochimiche quali la polarizzazione potenziodinamica (PDP), la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e la resistenza lineare di polarizzazione (LPR). L'innovatività di questo lavoro è relativa all'ottimizzazione dei parametri elettrici del processo PEO in condizioni potenziostatiche, cioè in controllo di tensione, in relazione alla microstruttura dei rivestimenti ottenuti: risulta pertanto un contributo aggiuntivo alla ricerca sulla PEO, quasi del tutto incentrata sulla gestione del trattamento superficiale in regime galvanostatico, ovvero in controllo di corrente.

MATERIALI E METODI

I trattamenti PEO sono stati effettuati su dischi di alluminio AA6082 con un diametro di 10 mm e un'altezza di 5 mm. I campioni sono stati lucidati manualmente mediante carte abrasive al carburo di silicio con grane 100, 320 e 600. L'elettrolita è una soluzione alcalina contenente 0,014 M di KOH e 0,076 M di NaOH, con l'aggiunta di 10 g/L di metasilicati di sodio (Na_2SiO_3) e 10 g/L di glicerina ($C_3H_8O_3$). Il rivestimento è stato ottenuto sfruttando un anodizzatore AC/DC della serie Asterion 751 di California Instruments e un contro elettrodo in titanio attivato. L'input elettrico è stato applicato in controllo potenziostatico in regime bipolare pulsato, considerando una frequenza di 1000 Hz e un tempo totale di 300 s. Il ciclo di lavoro scelto comprende una polarizzazione anodica del 60% e una catodica del 40%, con il picco di tensione catodica pari al 7% del segnale anodico [12, 18]. La tensione anodica efficace massima è pari a 350 V, da raggiungere con un incremento progressivo della stessa. Sono stati selezionati cinque diversi input elettrici, che includono tutti una rampa crescente e un mantenimento alla tensione massima efficace

di 350 V, come mostrato in figura 1.
L'andamento del potenziale nel tempo è stato monitorato con un oscilloscopio Tektronix TBS-1072B-EDU. L'andamento della tensione efficace nel tempo per ciascuno dei cinque processi è riportato in figura 1.

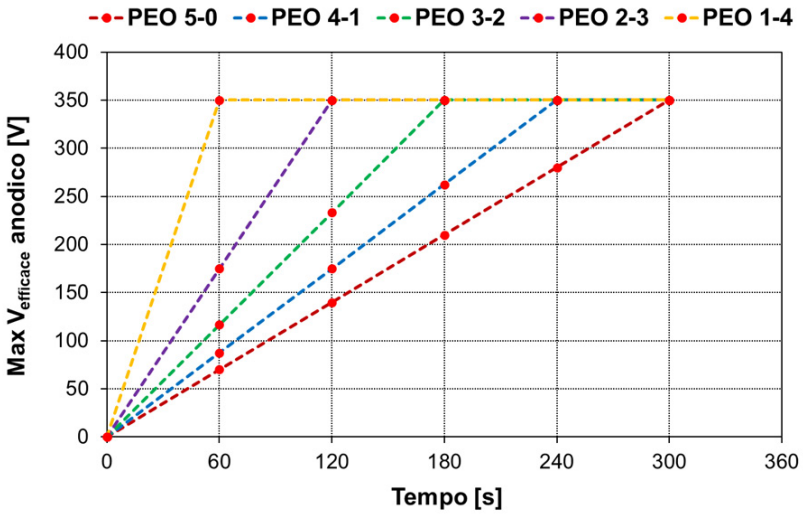


Fig.1 - Andamento della tensione efficace nel tempo / *Effective voltage versus time trends.*

Il comportamento a corrosione degli ossidi PEO è stato studiato mediante tecniche elettrochimiche quali la polarizzazione potenziodinamica (PDP), la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e la resistenza di polarizzazione lineare (LPR). Tutti i test sono stati eseguiti in una soluzione di NaCl al 3,5% in peso a temperatura ambiente: la scelta dell'elettrolita è motivata dalla necessità di riprodurre sperimentalmente condizioni ambientali fortemente aggressive, ad alto contenuto di cloruri, in modo da replicare il tenore di cloruri naturalmente presente in acqua di mare. Ciò è in linea con una possibile reale applicazione della lega AA6082 anodizzata tramite PEO, utilizzabile per esempio in acqua di mare per il settore nautico. È stata impiegata una cella elettrochimica convenzionale a tre elettrodi, costituita da un contro elettrodo in platino e un elettrodo di riferimento argento/cloruro di argento (Ag/AgCl), saturo di sali KCl (+0,197 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, SHE). Le analisi EIS e LPR sono state condotte con un Metrohm Autolab PGSTAT. Per le prove potenziodinamiche è stata selezionata una velocità di scansione di 10 mV/min, e il campione è stato polarizzato da -300 mV a +500 mV rispetto al potenziale di libera corrosione (E_{corr}). La stessa velocità di scansione è stata scelta per le indagini LPR. L'EIS è stata eseguita applicando un segnale sinusoidale con ampiezza di 10 mV_{rms} attorno a E_{corr}, con una frequenza variabile da 10^5 a 10^{-2} Hz e 10 punti raccolti per decade di frequenza. Sia i test PDP sia gli EIS sono stati eseguiti dopo 60 minuti di immersione. Lo spessore del rivestimento è stato misurato con uno strumento portatile DUALSCOPE FMP100. La morfologia degli ossidi PEO è stata osservata con un microscopio elettronico a scansione Carl Zeiss EVO 50VP, dotato di uno spettrometro a raggi X Bruker per la spettroscopia a dispersione di energia (EDS). Il software di analisi delle immagini ImageJ 1.53t è stato utilizzato per determinare la dimensione dei difetti e la percentuale di porosità superficiale. La struttura cristallina dei rivestimenti PEO è stata studiata mediante diffrazione a raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips PW3020 con radiazione Cu Kα1 (1,54058 Å).

RISULTATI

L'andamento della tensione in funzione del tempo è stato registrato durante l'intero processo di rivestimento della durata di 300 secondi, come mostrato in precedenza. In aggiunta, altre acquisizioni di corrente e tensione sono state effettuate in due momenti chiave: 20 secondi prima della fine della rampa e 20 secondi prima della fine del

periodo di mantenimento (e quindi dell'intero processo PEO). Considerando un trattamento PEO potenziostatico e dunque con tensione imposta, è utile confrontare i diversi output di corrente in funzione della tensione di input scelta.

Lo spessore del rivestimento PEO è stato misurato con uno strumento portatile DUALSCOPE FMP100. Sono state effettuate trenta misurazioni di spessore su ciascuno degli otto replicati dei campioni. I risultati sono riassunti nella figura 3: si può osservare che periodi più lunghi di mantenimento ad alta tensione favoriscono la crescita dell'ossido, portando così a rivestimenti più spessi. Lo spessore del rivestimento aumenta in modo monotono con l'aumentare del tempo di mantenimento.

Tuttavia, se lo spessore del rivestimento aumenta di quasi il 70% passando dal campione PEO 5-0 al PEO 1-4, la maggior parte di questo incremento si ottiene già introducendo un tempo di mantenimento di un minuto (campione PEO 4-1). Prolungando ulteriormente questa fase, si osservano solo variazioni minime dello spessore, passando da 15,40 μm del PEO 4-1 a 17,56 μm del PEO 1-4. Inoltre, considerando lo spessore dei singoli replicati, si osserva una riduzione progressiva e costante della dispersione dei risultati con l'aumentare del tempo di mantenimento.

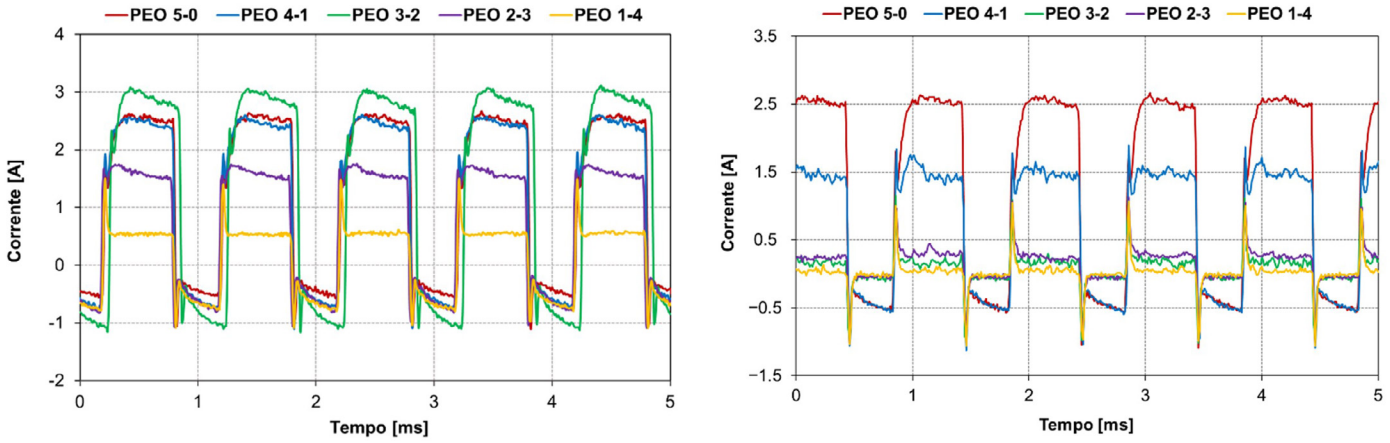


Fig.2 - Andamento delle correnti nel tempo 20 s prima della fine della rampa (sx) e 20 s prima della fine del processo (dx) / *Current trends versus time 20 s before the end of the ramp (left) and 20 s before the end of the process (right).*

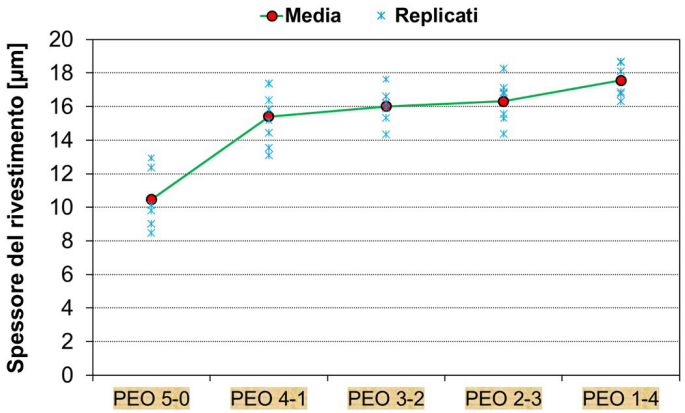


Fig.3 - Spessore medio dei cinque rivestimenti PEO / *Average thickness values for five different PEO coatings.*

Si mostrano i diffrattogrammi dei cinque rivestimenti PEO.

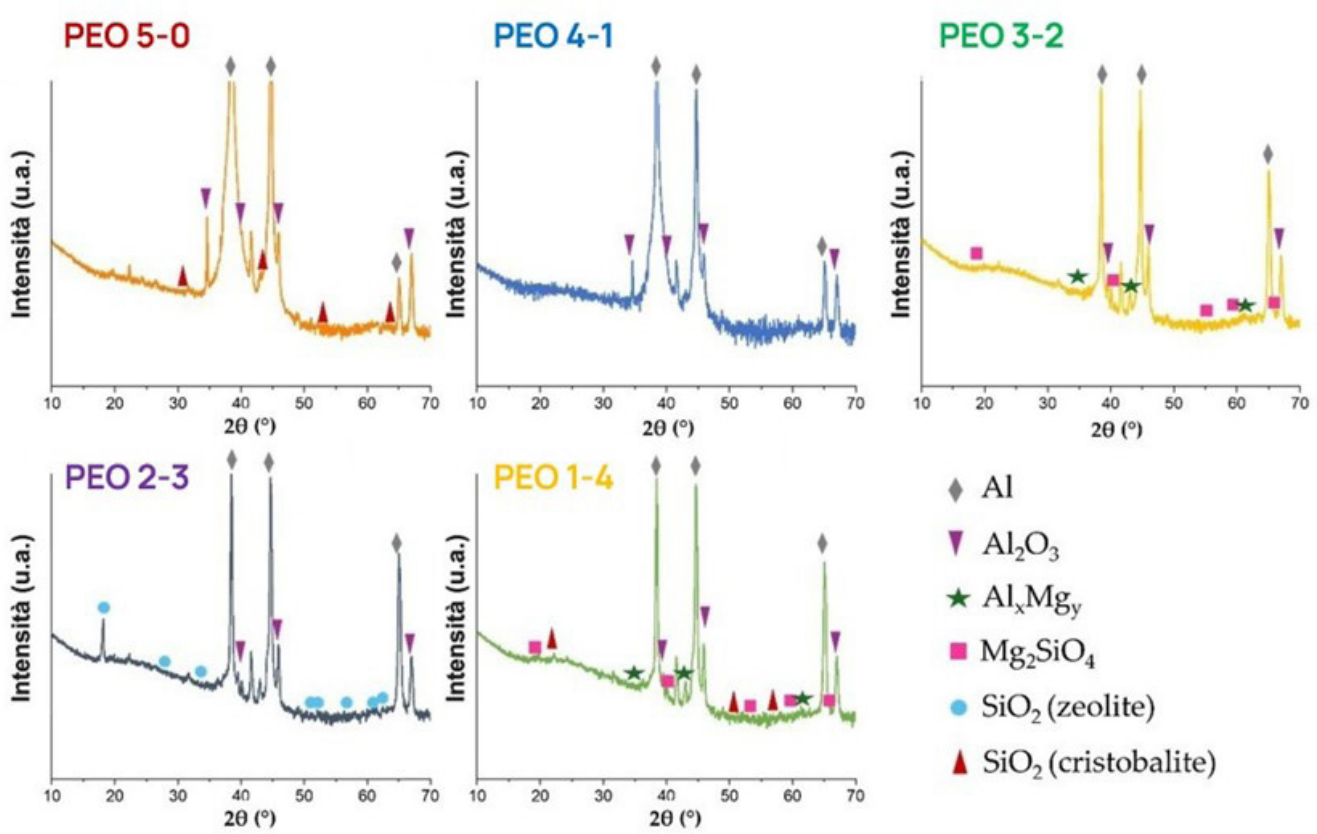


Fig.4 - Diffrattogrammi XRD di (a) PEO 5-0, (b) PEO 4-1, (c) PEO 3-2, (d) PEO 2-3 ed (e) PEO 1-4 / *XRD diffractograms of (a) PEO 5-0, (b) PEO 4-1, (c) PEO 3-2, (d) PEO 2-3 and (e) PEO 1-4.*

Tutti i campioni presentano in comune la presenza di segnali attribuibili ad Al (scheda: 01-085-1327) e Al_2O_3 (scheda: 00-001-1303). Le linee dell'alluminio risultano particolarmente intense nei campioni PEO 5-0 e PEO 4-1: si noti che i segnali nelle immagini (a) e (b) sono tagliati. Ciò può essere giustificato da uno spessore inferiore di questi due rivestimenti, che non hanno schermato adeguatamente i substrati di alluminio, rendendo i segnali acquisiti più intensi. Un'altra caratteristica comune a tutti i campioni, a eccezione di PEO 4-1, è stata la presenza di strutture contenenti silicio. SiO_2 è stato rilevato in PEO 3-2 sotto forma di zeolite (scheda: 98-017-0511) e come cristobalite (scheda: 00-027-0605) nei campioni PEO 5-0, PEO 2-3 e PEO 4-1. Inoltre, il silicato di magnesio è stato identificato sia in PEO 3-2 sia in PEO 1-4. In questi ultimi due rivestimenti, sono state rilevate anche strutture di alluminio-magnesio. Uno dei principali risultati dell'analisi XRD è il maggiore contenuto di composti contenenti silicio nei tre campioni prodotti con tempi di mantenimento più lunghi: PEO 3-2, PEO 2-3, PEO 1-4.

L'evoluzione progressiva del trattamento PEO nel tempo viene mostrata in funzione della tensione applicata. I campioni PEO 5-0, PEO 4-1, PEO 3-2, PEO 2-3 e PEO 1-4 sono stati confrontati con l'obiettivo di studiare l'effetto delle scariche al plasma sulla struttura del rivestimento. L'intensità e la distribuzione superficiale delle scariche al plasma sono elementi essenziali per prevedere la morfologia e le proprietà dell'ossido.

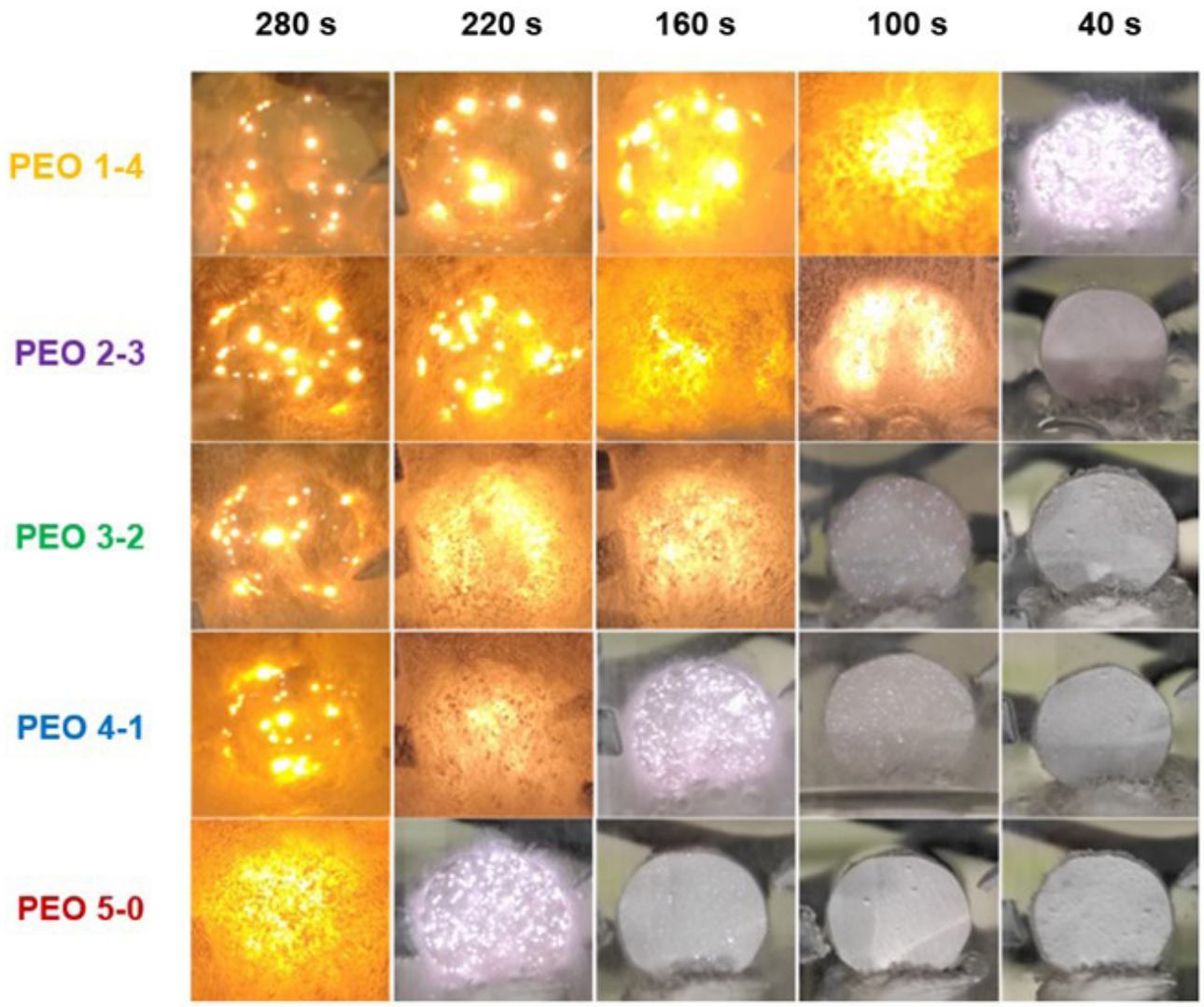


Fig.5 - Evoluzione del processo PEO nel tempo in base alla tensione imposta / *Evolution of PEO process with time according to the input voltage.*

Relativamente all'analisi SEM, la superficie ossidata di tutti i campioni mostra una morfologia tipica dei rivestimenti PEO, con la presenza di pori sia arrotondati sia allungati, e perfino difetti dalla struttura simil-vulcanica. La dimensione media dei pori è di 3,7 ± 1,3 μm per il campione PEO 5-0. Essa aumenta a circa 5,7 ± 1,4 μm nei casi di PEO 4-1, PEO 3-2 e PEO 2-3. Il PEO 1-4 si distingue per la dimensione media più elevata, pari a 6,1 ± 2,26 μm. Oltre ai pori di dimensioni maggiori, su tutte le superfici ossidate è stata rilevata una tipologia di porosità fine. Una stima della percentuale di porosità superficiale è stata effettuata utilizzando ImageJ: il valore più basso è stato associato a PEO 5-0, con una porosità di circa 3,2%. Valori simili sono stati ottenuti per PEO 4-1, PEO 3-2 e PEO 1-4, con percentuali pari rispettivamente a 4,1%, 4,6% e 4,5%. Infine, per PEO 2-3 è stato riscontrato il valore più alto, 6,1%, indicando la superficie più porosa tra quelle analizzate. È fondamentale sottolineare che tali valori si riferiscono esclusivamente alla porosità superficiale dei rivestimenti; pertanto, non tutti i difetti coinvolgono l'intero spessore degli strati ossidati.

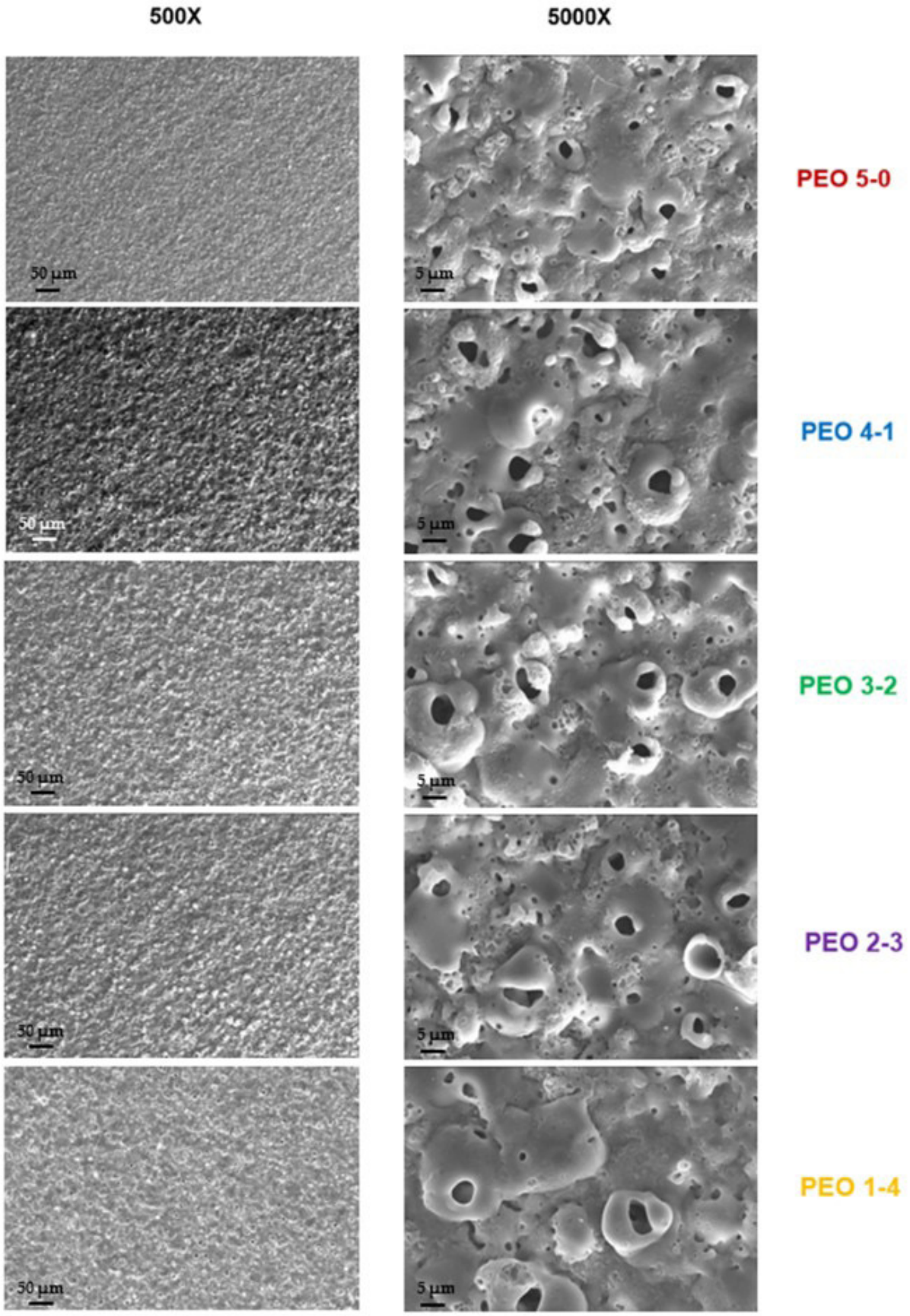


Fig.6 - Immagini SEM delle superfici dei rivestimenti PEO 5-0, PEO 4-1, PEO 3-2, PEO 2-3 e PEO 1-4 a due diversi ingrandimenti: 500x (sx) e 5000x (dx) / *SEM surface images of coatings PEO 5-0, PEO 4-1, PEO 3-2, PEO 2-3 and PEO 1-4 at two different magnifications: 500x (left) and 5000x (right).*

I test di polarizzazione potenziodinamica sono stati effettuati in una soluzione acquosa di NaCl al 3,5% in peso dopo un'ora di stabilizzazione. Le curve più rappresentative per ciascuno dei cinque rivestimenti sono riportate nella figura 7. Si osserva chiaramente che il potenziale di libera corrosione (E_{corr}) della maggior parte dei rivestimenti si colloca nell'intervallo compreso tra -0,750 e -0,650 V vs. Ag/AgCl. Le differenze più significative tra i rivestimenti si riscontrano invece nella forma dei rami anodico e catodico, che determinano valori differenti della densità di corrente di corrosione (i_{corr}). I risultati numerici desunti dai grafici di polarizzazione potenziodinamica sono riassunti in tabella.

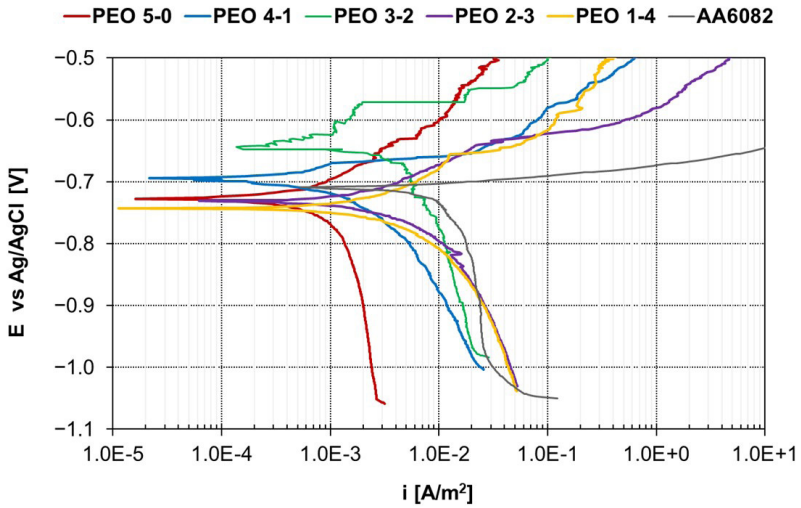


Fig.7 - Curve di polarizzazione potenziodinamica / *Potentiodynamic polarization curves.*

Tab.1 - Parametri di corrosione dei rivestimenti PEO ottenuti dalle curve di polarizzazione potenziodinamica / *Corrosion parameters of PEO coatings acquired from potentiodynamic polarization curves.*

Rivestimento	E_{corr} vs Ag/AgCl [V]	b_a [mV/dec]	b_c [mV/dec]	i_{corr} [mA/m²]
PEO 5-0	**-0,713 ± 0,021**	63 ± 4	107 ± 37	0,98 ± 0,23
PEO 4-1	**-0,709 ± 0,021**	52 ± 39	94 ± 30	3,19 ± 0,01
PEO 3-2	**-0,651**	76 ± 7	86 ± 18	0,88 ± 0,28
PEO 2-3	**-0,716 ± 0,021**	35 ± 1	47 ± 13	2,54 ± 1,07
PEO 1-4	**-0,711 ± 0,045**	29 ± 20	64 ± 15	3,51 ± 1,85
AA6082	**-0,700 ± 0,013**	8 ± 2	99 ± 13	21,11 ± 0,51

I rivestimenti PEO prodotti con periodi di mantenimento più lunghi mostrano un valore inferiore della pendenza del ramo anodico (b_a), in particolare a partire dal campione PEO 2-3. Questo è coerente con quanto osservato nelle curve di polarizzazione potenziodinamica, dove i campioni PEO 5-0, PEO 4-1 e PEO 3-2 mostrano un comportamento simile a quello passivo nella parte iniziale del ramo anodico, mentre PEO 2-3 e PEO 1-4 presentano già una caratteristica attiva subito dopo E_{corr}.

La densità di corrente limite dell'ossigeno (i_L) si sposta verso valori maggiori con l'aumento della durata del mantenimento: i_L del rivestimento PEO 5-0 è di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella del rivestimento PEO 1-4. Anche la densità di corrente di corrosione (i_{corr}) aumenta con periodi di mantenimento più lunghi, passando dal valore medio di 0,98 mA/m² del rivestimento PEO 5-0 a 3,51 mA/m² per il PEO 1-4. Tuttavia, va notato che il campione PEO 4-1 non segue questo andamento, mostrando un valore di corrente di corrosione significativamente più elevato.

I dati di impedenza sono riportati nei diagrammi di Nyquist, acquisiti dalle prove EIS. L'intersezione del semicerchio con l'asse delle impedenze reali consente di ottenere graficamente il valore della resistenza di polarizzazione, R_p. Tale estrapolazione grafica della resistenza di polarizzazione R_p costituisce una valutazione puramente qualitativa. Per un'analisi quantitativa, sarebbe stata necessaria un'elaborazione dei dati di impedenza EIS mediante circuiti elettrici equivalenti (EEC), in grado di offrire un modello adeguato alla fisica del sistema in base alle costanti di tempo individuate. La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è stata eseguita su tutti i rivestimenti: PEO 5-0, PEO 4-1, PEO 3-2, PEO 2-3, PEO 1-4. Il test elettrochimico è stato ripetuto tre volte per ciascun campione, al fine di verificare la riproducibilità dei risultati.

La resistenza di polarizzazione lineare (LPR) è impiegata come metodo alternativo per stimare la resistenza di polarizzazione. Polarizzando il campione in prossimità del potenziale di libera corrosione (E_{corr}), il potenziale applicato presenta un andamento lineare rispetto alla corrente. La pendenza di questa retta rappresenta la resistenza di polarizzazione, espressa in ohm, da convertire in Ω m². I valori di R_p ottenuti vengono confrontati con quelli ricavati dai diagrammi di Nyquist.

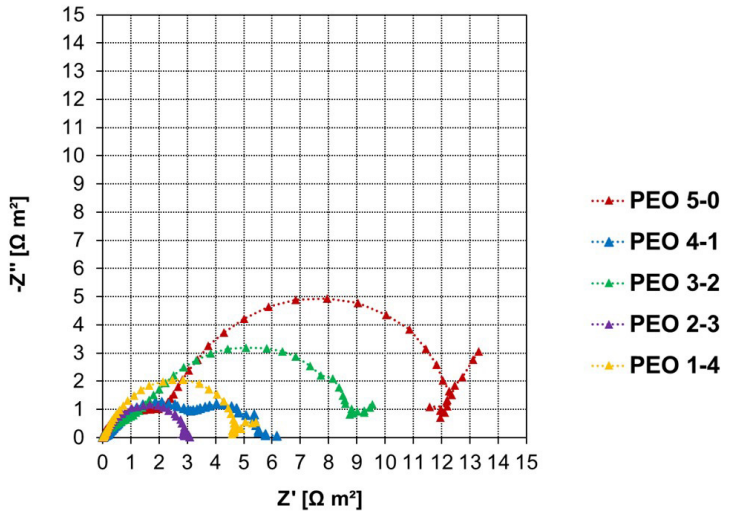


Fig.8 - Grafici Nyquist ottenuti dalle prove EIS / *Nyquist diagrams obtained from EIS tests.*

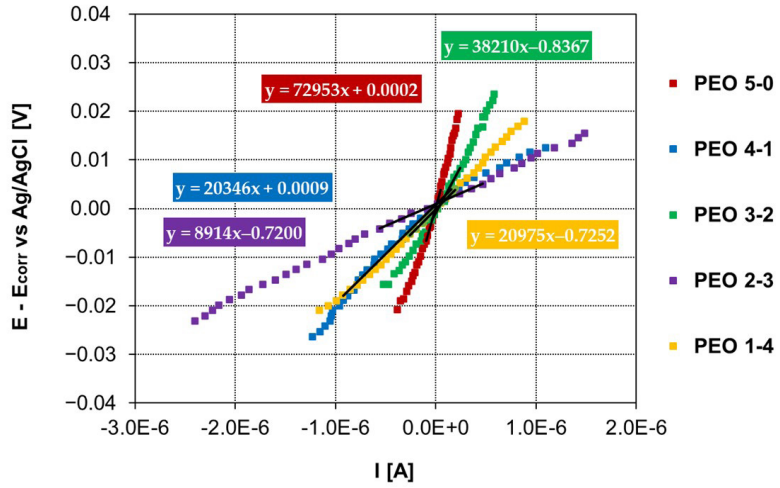


Fig.9 - Grafici LPR (resistenza di polarizzazione lineare) / *LPR graphs (linear polarization resistance).*

I risultati R_p, ottenuti sia dai diagrammi di Nyquist (EIS) sia dai grafici LPR, sono riportati in funzione del tipo di campione. Nota la resistenza di polarizzazione e le pendenze di Tafel, la corrente di corrosione viene calcolata mediante l'equazione di Stern-Geary. Le pendenze di Tafel derivano dalle curve di polarizzazione potenziodinamica presentate in precedenza. Il valore di R_p utilizzato per il calcolo della corrente di corrosione con Stern-Geary è quello ricavato dai grafici Nyquist (EIS). Se si utilizzasse la resistenza di polarizzazione R_p relativa alle prove LPR, le correnti di corrosione calcolate si discosterebbero di appena 0.1 - 0.2 mA/m² rispetto alle precedenti, mantenendo la stessa tendenza generale.

Tab.2 - Valori di resistenza di polarizzazione e corrente di corrosione ricavati dai grafici Nyquist e LPR / *Polarization resistance and corrosion current values derived from Nyquist and LPR plots.*

Rivestimento	Nyquist Rp (Ω · m2)	LPR Rp (Ω · m2)	Stern-Geary icorr (mA/m2)
PEO 5-0	**13,8**	21,9	1,0
PEO 4-1	**7,2**	7,1	1,9
PEO 3-2	**9,7**	11,5	1,7
PEO 2-3	**3,7**	3,2	2,5
PEO 1-4	**5,1**	6,1	2,4

Si osserva una buona coerenza di risultati tra le prove EIS e LPR, in grado di produrre valori simili di Rp e i_{corr}. Il rivestimento più protettivo è il PEO 5-0, avente la resistenza di polarizzazione più elevata, di gran lunga superiore rispetto a tutti gli altri. I rivestimenti meno protettivi sono il PEO 2-3 e il PEO 1-4, entrambi caratterizzati da un lungo tempo di mantenimento alla massima tensione anodica e associati alle correnti di corrosione più alte. PEO 4-1 e PEO 3-2 rappresentano casi intermedi. Questa tendenza è molto simile a quella riscontrata nelle prove PDP, da cui emerge lo stesso aumento della corrente di corrosione con il tempo di mantenimento alla massima tensione anodica, passando da PEO 5-0 a PEO 1-4. L'unica eccezione è il campione PEO 4-1, la cui corrente di corrosione è molto più elevata nei test PDP rispetto a EIS e LPR. Tuttavia, nel complesso tutte le prove elettrochimiche (EIS, LPR, PDP) confermano l'ottima protezione offerta dal rivestimento PEO 5-0 e la minore resistenza alla corrosione attribuibile a PEO 2-3 e PEO 1-4.

CONCLUSIONI

Il primo risultato importante è la correlazione tra la morfologia del rivestimento e il suo comportamento a corrosione. La maggiore resistenza alla corrosione è stata associata al rivestimento meno poroso, ottenuto con una rampa di tensione di cinque minuti e senza periodo di mantenimento. Questa struttura compatta corrisponde anche allo spessore più ridotto, determinando la migliore risposta alla corrosione. Il rivestimento più poroso, caratterizzato dalla resistenza di polarizzazione più bassa, è stato ottenuto con una rampa di tensione di due minuti seguita da tre minuti di mantenimento. La sua velocità di corrosione può essere considerata elevata in generale, sebbene non sia la più alta. La peggior resistenza alla corrosione è stata osservata nel campione sottoposto al periodo di mantenimento più lungo, pari a quattro minuti, dopo una rampa di tensione di un minuto. La porosità superficiale di questo campione è intermedia per dimensione e distribuzione, ma ciò potrebbe non riflettere la reale morfologia del rivestimento lungo tutto lo spessore. Inoltre, la maggiore velocità di corrosione è associata all'ossido con lo spessore più elevato. Una buona resistenza alla corrosione è stata riscontrata nel campione ottenuto con una rampa di tre minuti e un mantenimento di due minuti, caratterizzato da una porosità superficiale media. Una buona resistenza alla corrosione è osservata nei campioni con rampe di tensione lunghe e tempi di mantenimento brevi. Prolungando il periodo di mantenimento oltre i due minuti (fino a tre e quattro minuti), la velocità di corrosione tende ad aumentare. Alcune eccezioni possono verificarsi, come nel caso

di un minuto di mantenimento, ma la rampa completa di cinque minuti offre chiaramente le migliori prestazioni anticorrosive. Si osserva una buona coerenza tra i risultati dei diversi test elettrochimici (EIS, LPR e PDP), a parità di tensione applicata.

Un altro risultato significativo è l'aumento dello spessore del rivestimento con l'aumentare del tempo di mantenimento. I rivestimenti più sottili si ottengono con una rampa di tensione completa di cinque minuti, con uno spessore medio di 10-11 micrometri. L'introduzione di un periodo di mantenimento da uno a quattro minuti comporta un incremento significativo dello spessore del rivestimento, con spessori medi compresi tra 15 e 18 micrometri. In generale, un periodo di mantenimento più lungo è anche associato a una maggiore porosità superficiale. La porosità più elevata è stata infatti riscontrata nel caso dei tre minuti di mantenimento, mentre la struttura più compatta è stata ottenuta con la rampa completa e senza mantenimento.

BIBLIOGRAFIA

[1] Kumar, J.; Kumar, G.; Mehdi, H.; Kumar, M. Optimization of FSW Parameters on Mechanical Properties of Different Aluminum Alloys of AA6082 and AA7050 by Response Surface Methodology. Int. J. Interact. Des. Manuf. 2024, 18, 1359–1371, doi:10.1007/s12008-023-01425-2.

[2] Eckermann, F.; Suter, T.; Uggowitzer, P.J.; Afseth, A.; Schmutz, P. The Influence of MgSi Particle Reactivity and Dissolution Processes on Corrosion in Al-Mg-Si Alloys. Electrochim. Acta 2008, 54, 844–855, doi:10.1016/j.electacta.2008.05.078.

[3] Sola, R.; Tonelli, L.; Shashkov, P.; Bogdanoff, T.H.; Martini, C. Anodizing of AA6082-T5 by Conventional and Innovative Treatments: Microstructural Characterization and Dry Sliding Behaviour. Wear 2020, 458–459, 203423, doi:10.1016/j.wear.2020.203423.

[4] Zhang, X.; Zhou, X.; Nilsson, J.O.; Dong, Z.; Cai, C. Corrosion Behaviour of AA6082 Al-Mg-Si Alloy Extrusion: Recrystallized and Non-Recrystallized Structures. Corros. Sci. 2018, 144, 163–171, doi:10.1016/j.corsci.2018.08.047.

[5] Zeng, F.L.; Wei, Z.L.; Li, J.F.; Li, C.X.; Tan, X.; Zhang, Z.; Zheng, Z.Q. Corrosion Mechanism Associated with Mg 2Si and Si Particles in Al-Mg-Si Alloys. Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 2011, 21, 2559–2567, doi:10.1016/S1003-6326(11)61092-3.

[6] Zhang, X.; Lv, Y.; Hashimoto, T.; Nilsson, J.O.; Zhou, X. Intergranular Corrosion of AA6082 Al-Mg-Si Alloy Extrusion: The Influence of Trace Cu and Grain Boundary Misorientation. J. Alloys Compd. 2021, 853, 157228, doi:10.1016/j.jallcom.2020.157228.

[7] Gamba, M.; Cristoforetti, A.; Fedel, M.; Ceriani, F.; Ormellese, M.; Brenna, A. Applied Surface Science Advances Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on Aluminum Alloy 2024: A Review of Mechanisms, Processes, and Corrosion Resistance Enhancement. Appl. Surf. Sci. Adv. 2025, 26, 100707, doi:10.1016/j.apsadv.2025.100707.

[8] 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. Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 2017, 27, 1439–1454, doi:10.1016/S1003-6326(17)60166-3.

[9] Kaseem, M.; Fatimah, S.; Nashrah, N.; Ko, Y.G. Recent Progress in Surface Modification of Metals Coated by Plasma Electrolytic Oxidation: Principle, Structure, and Performance. Prog. Mater. Sci. 2021, 117, doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100735.

[10] Sikdar, S.; Menezes, P. V.; Maccione, R.; Jacob, T.; Menezes, P.L. Plasma Electrolytic Oxidation (Peo) Processing, Properties, and Applications. Nanomaterials 2021, 11, doi:10.3390/nano11061375.

[11] Huang, X. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications. Mod. Concepts Mater. Sci. 2019, 2, doi:10.33552/mcms.2019.02.000526.

[12] Ceriani, F.; Casanova, L.; Massimini, L.; Brenna, A.; Ormellese, M. TiO2 Microparticles Incorporation in Coatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) on Titanium. Coatings 2023, 13, doi:10.3390/coatings13101718.

[13] Hussein, R.O.; Nie, X.; Northwood, D.O. Production of High-Quality Coatings on Light Alloys Using Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). High Perform. Optim. Des. Struct. Mater. II 2016, 1, 439-454, doi:10.2495/hpsm160411.

[14] Fernández-López, P.; Alves, S.A.; San-Jose, J.T.; Gutierrez-Berasategui, E.; Bayón, R. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as a Promising Technology for the Development of High-Performance Coatings on Cast Al-Si Alloys: A Review. Coatings 2024, 14, doi:10.3390/coatings14020217.

[15] Dehnavi, V.; Luan, B.L.; Shoesmith, D.W.; Liu, X.Y.; Rohani, S. Effect of Duty Cycle and Applied Current Frequency on Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating Growth Behavior. Surf. Coatings Technol. 2013, 226, 100–107, doi:10.1016/j.surfcoat.2013.03.041.

[16] Arunnellaiappan, T.; Babu, N.K.; Krishna, L.R.; Rameshbabu, N. Influence of Frequency and Duty Cycle on Microstructure of Plasma Electrolytic Oxidized AA7075 and the Correlation to Its Corrosion Behavior. Surf. Coat. Technol. 2015, 280, 136–147, doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.043.

[17] Oh, G.H.; Yoon, J.K.; Huh, J.Y.; Doh, J.M. Effect of Frequency of Plasma Electrolytic Oxidation on the Microstructure and Corrosion Resistance of 6061 Aluminium Alloy. 2023, 471, doi:10.1016/j.surfcoat.2023.129861.

[18] Ceriani, F.; Casanova, L.; Ormellese, M. Use of Organic Acids as Additives for Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Titanium. Coatings 2024, 14, doi:https://doi.org/ 10.3390/coatings14060703.

Aluminum alloy AA6082: optimization of plasma electrolytic oxidation treatment (PEO) to improve corrosion resistance

Plasma electrolytic oxidation (PEO) of aluminum is a high-voltage anodizing treatment carried out in aqueous solution under plasma conditions, aimed at increasing its corrosion resistance. The objective of this work is to evaluate the influence of electrical variables on the quality of the resulting coating. The PEO process was performed on several AA6082 aluminum samples in an alkaline solution with added silicates. The treatment was executed in alternating current under potentiostatic conditions, combining voltage ramps with maintenance periods. The produced coatings were characterized using SEM microscopy, XRD analysis, and electrochemical tests, such as linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and potentiodynamic polarization (PDP), conducted in chloride-containing solutions. Results show a significant dependence of the oxide properties on the applied voltage input, influencing thickness, porosity level, and corrosion resistance.

KEYWORDS: CORROSION; ALUMINUM; COATING; PEO; ELECTRICAL PARAMETERS;

TORNA ALL'INDICE >