

DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLITICO SOBRE DURALUMINIO EN H_3PO_4 CON ELECTRODEPOSICION DE NIQUEL.

Development of Electrolytic Anodized Process on Duralumin in H_3PO_4 with Electrodeposition of Nickel

RESUMEN

Probetas de duraluminio fueron anodizadas en solución 1M de H_3PO_4 a 10 V por tiempos de 900 segundos. Posteriormente se realizó electrodeposición de níquel para colorear la capa anódica, con el fin de obtener películas anódicas porosas con buenos espesores y electrocoloreadas con deposición de níquel. La caracterización de la capa se llevó a cabo mediante la utilización de Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersa (EDS) y Espectroscopia de impedancia electroquímica.

PALABRAS CLAVES: Anodizado, duraluminio, electrodeposición, electrolítico, níquel.

ABSTRACT

Samples of duralumin were anodized in solution 1M of H_3PO_4 to 10V with times of 900 seconds. Later nickel electrodeposition was carried out to color anodic layer, with the purpose of to obtain porous anodic films with good thicknesses and electrocolored with nickel deposition. The characterization of the layer was carried out by means of the use of Electronic Microscopy of sleeping (SEM), Spectroscopy of energy disperses (EDS) and Spectroscopy of electrochemical impedance.

KEYWORDS: Anodized, duralumin, electrodeposition, electrolytic, nickel.

1. INTRODUCCIÓN

El anodizado del aluminio y sus aleaciones ha sido ampliamente usado en aplicaciones tales como la protección a la corrosión, resistencia al desgaste, decoración y muchas otras, esto debido a los buenos espesores alcanzados en electrolitos ácidos.

En los últimos años ha sido de gran interés la aplicación del aluminio y sus aleaciones en el campo de la medicina y mas exactamente en todas aquellas aplicaciones quirúrgicas, para lo cual se necesita que el material a utilizar sea biocompatible con el cuerpo humano y todos sus fluidos, siendo de gran importancia la no transferencia de iones metálicos debido al perjuicio ocasionado sobre la salud del paciente, esto debido a la posibilidad de obtener diferentes espesores y composiciones de la capa de óxido formada y conocer su grado de porosidad lo cual es un factor importante en este tipo de aplicaciones.

El proceso de anodizado garantiza una excelente resistencia a la corrosión y al desgaste lo cual extiende la vida útil del dispositivo utilizado en este tipo de aplicaciones, por lo cual es de gran interés la obtención de capas de óxido con las propiedades adecuadas según los requerimientos.

Con este trabajo se pretende aplicar la técnica de anodizado electrolítico en conjunto con un proceso de

coloreado mediante la deposición electroquímica de níquel en la capa anódica con el fin de obtener una tonalidad oscura la cual favorece en gran medida la utilización de la aleación de duraluminio en ambientes expuestos a fuertes intensidades de luz tales como salas de cirugía y que además podría ser utilizada en aplicaciones quirúrgicas.

2. CONTENIDO

2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las probetas con las cuales se trabajó fueron de alumold1, de 14mm de diámetro por 2 mm de espesor, las cuales fueron desengrasadas por inmersión en acetona por un tiempo de 2 minutos para eliminar cualquier residuo de grasa, posteriormente se lavaron con agua destilada. A continuación un pulido mecánico con papel de carburo de silicio. Después fueron sometidas a un ataque químico con NaOH al 10% v/v durante un minuto a una temperatura de 60°C y neutralización con HNO_3 al 25% v/v por dos minutos y lavado final con agua destilada y posterior secado con aire fresco. Después de la preparación se procedió a anodizar usando una fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90 donde se monitoreó el proceso de formación y crecimiento de la capa de óxido mediante cronoamperometría teniendo en cuenta las variables

FELIX BARAJAS R.

Ingeniero Metalurgico
Universidad Industrial de Santander
felixdbarajas@gmail.com

JHON MOJICA G.

Ingeniero Metalurgico
Universidad Industrial de Santander
jhonmo@gmail.com

CUSTODIO VASQUEZ Q.

Ingeniero Metalurgico, M. Sc.
Profesor
Universidad Industrial de Santander
custodio@uis.edu.co

HUGO ESTUPIÑAN N.

Ingeniero Metalurgico, M. Sc.
Universidad Industrial de Santander
johu31@hotmail.com

establecidas. Luego se procedió a la determinación del espesor de las capas anódicas obtenidas usando la técnica de (EIS) [1] en un potenciostato/galvanostato Gamry. A continuación se llevó a cabo el proceso de electrodeposición de níquel utilizando como electrolito sulfato de níquel a una temperatura de 60°C donde se hizo también el proceso de monitoreo por cronoamperometría y para finalizar su posterior evaluación usando la técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM) [1,2] y la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímica (EIS) además se analizó la composición química de la capa mediante la utilización de Espectroscopia de energía dispersa (EDS)[3].

2.2 RESULTADOS

El proceso de anodizado de las probetas para posterior electrodepositado de níquel fue monitoreado obteniendo las siguientes curvas cronoamperométricas.

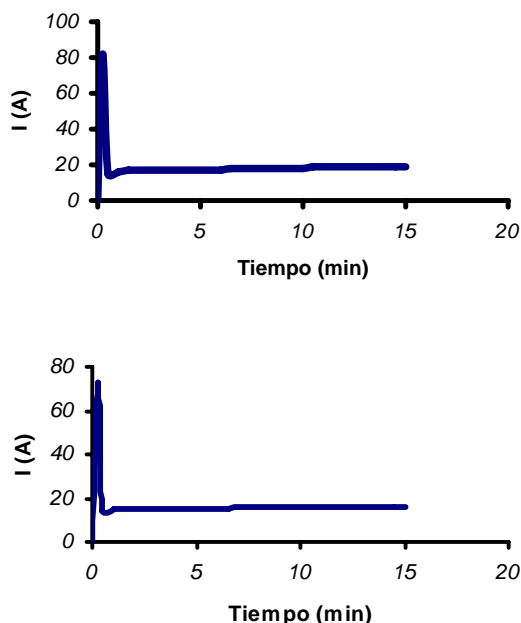


Figura 1. Curvas cronoamperométricas del anodizado a 10V, 15 min, en H3PO4 1M.

Observando el comportamiento de las gráficas de la figura 1 se puede apreciar un aumento de la corriente durante los primeros 15 segundos producto de la estabilización de la fuente de potencia, posteriormente se presenta un decaimiento de la corriente hasta un valor mínimo el cuál se considera como inicial y es en este punto donde empieza la formación de la capa anódica, pudiéndose apreciar un aumento gradual en la corriente lo que garantiza la formación y crecimiento de la capa siendo ésta parcialmente soluble lo cuál propicia la formación de los poros, con el transcurso del tiempo el proceso llega a un punto en donde la corriente se

estabiliza indicando que existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y la disolución en la base del poro, corroborando los resultados obtenidos en el paquete estadístico en donde se aprecia claramente la influencia directa de la variable tiempo en el proceso de anodizado. Mediante un análisis realizado en un paquete estadístico se obtuvo el siguiente modelo matemático para el cálculo del espesor de una capa anódica involucrando las variables voltaje, tiempo y concentración:

$$Espesor = 1.42118E-5 + 1.62467E-7 * Voltaje + 1.49657 E-5 * Tiempo - 6.44689E-7 * Concentración - 1.10941 E-5 * Concentración^2 - 1.449 E-5 * Tiempo * Concentración^2 + \epsilon \text{ (m)}$$

Donde ϵ es el error experimental que es igual a 3.90493 E-6 m.

La caracterización de la capa anódica formada se llevó a cabo mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), proporcionando esta técnica los respectivos diagramas de Nyquist y Bode los cuales se presentan en la figura 2.

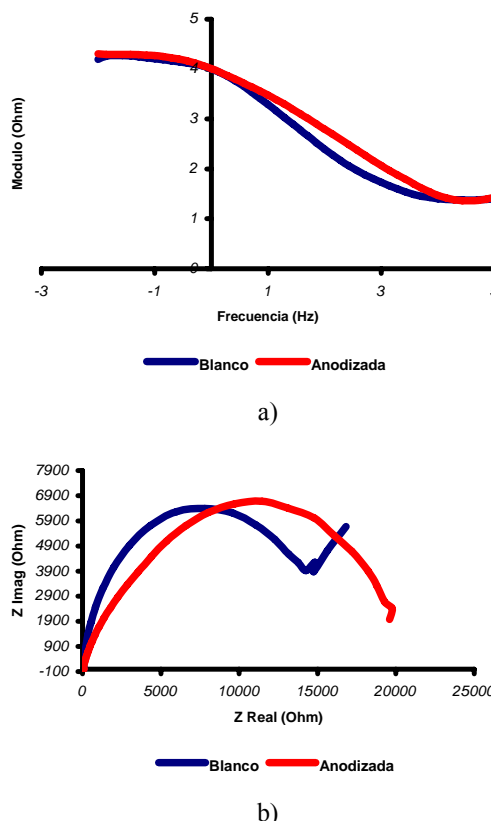


Figura 2. Diagramas de Bode y Nyquist de una probeta en blanco y la anodizada.

En el diagrama de Bode figura 2 (a) se observa que ha media frecuencia, que es la etapa en donde se garantiza que se está evaluando la resistencia de transferencia de carga de la capa anódica, se presentó un aumento del modulo de impedancia de la probeta anodizada en comparación con el del blanco, lo cual representa la existencia de una capa resistiva sobre la superficie del sustrato.

Este cambio significativo en las propiedades de la muestra se corrobora en el diagrama de Nyquist figura 2 (b) en donde se aprecia el aumento en la resistencia total producto de la capa anódica formada.

Mediante los datos obtenidos del diagrama de Bode y con la utilización de las ecuaciones (1) y (2) se calculó el espesor de la capa anódica siendo este valor de alrededor de 38 μm, lo cual es un valor apropiado para la realización del coloreado de la capa por electrodeposición de níquel.

$$C = 1 / (2\pi * f * R) \quad (1)$$

Donde:

C = Capacitancia a frecuencia media

f = Frecuencia

R = Resistencia de la Capa

$$C = \epsilon * \epsilon_0 * A / d \quad (2)$$

Donde:

$\epsilon_0 = 8.85E-14$ F/cm

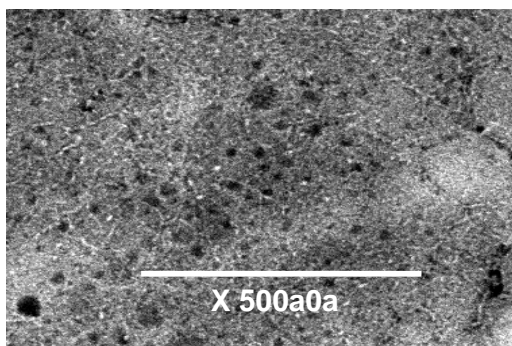
$\epsilon_{Al_2O_3} = 9.5$ F/cm

C= Capacitancia

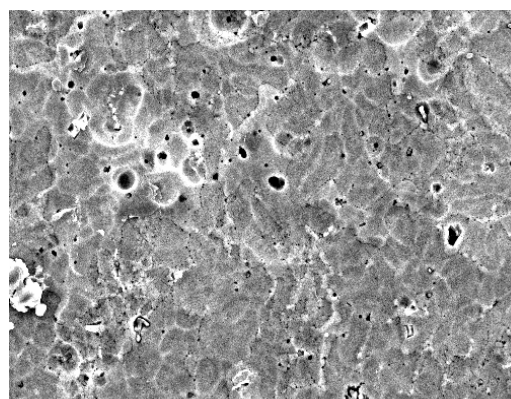
A= Área

d= Espesor de la Capa

Mediante la utilización de la técnica de SEM, se observó la superficie de las probetas anodizadas, para apreciar su morfología, siendo necesaria la presencia de poros para el electrocoloreado con níquel, de lo contrario se presentaría una capa barrera con ausencia de poros y no se podría llevar a cabo el coloreado por deposición de metal en la capa anódica.



a)



b)

Figura 3. Micrografías SEM de una película de óxido de Al formada en duraluminio a) X5000 b) X500.

En la figura 3 se exponen las micrografías SEM de películas de óxido de aluminio formadas sobre duraluminio donde se puede apreciar la formación de una película de óxido porosa, uniforme en toda la extensión de la probeta.

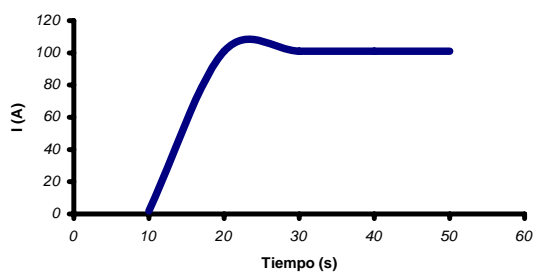
La técnica de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), permitió determinar los elementos presentes en las películas obtenidas y sus cantidades relativas, esta técnica tiene la ventaja de poder analizar áreas puntuales dentro de la superficie. En la tabla 8 se exponen los resultados obtenidos del análisis de EDS a la superficie de la muestra anodizada.

Elemento	Porcentaje en peso
Al	71.66
Zn	5.93
O	20.28
P	2.13

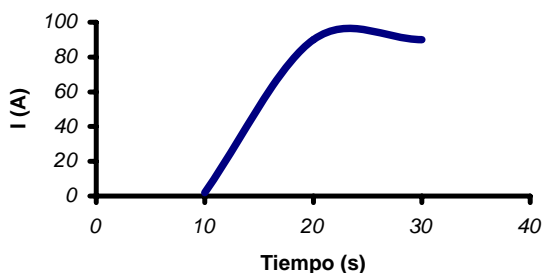
Tabla 1. Porcentaje de elementos aleantes.

De acuerdo a los datos de la tabla 1 elementos como el Cu, Si, S, Mg, no se encuentran presentes en la superficie de la capa anódica a diferencia de la matriz metálica. Esta disminución en la concentración de partículas se debe a que presentan alta solubilidad en los ácidos y bases utilizados en los procesos de preparación superficial. Por otra parte la cantidad de P y O se atribuye a contaminación de las muestras por el electrolito usado en el proceso de anodizado.

El proceso de electrodepositado de níquel se monitoreó obteniendo las siguientes curvas Cronoamperométricas.



a)



b)

Figura 4. Curvas Cronoamperométricas del proceso de electrodeposición de níquel.

En la figura 4 se aprecia el comportamiento de la corriente frente al tiempo durante el proceso de electrodeposición de níquel en donde en la primera etapa se presenta un crecimiento de la corriente hasta un valor máximo producto de la estabilización de la fuente de potencia, posteriormente se presenta una segunda etapa en la cuál ocurre el llenado de los poros de la superficie anódica con el níquel, esto se ve reflejado en el cambio inmediato del color de la capa y en el descenso de la corriente, debido al aumento en la resistencia. En la figura 4 a) se aprecia una tercera etapa en la cuál la corriente se estabiliza indicando que los poros han sido llenados en su totalidad y se ha presentado una deposición uniforme de níquel sobre toda la superficie formando un níquelado. En la figura 4 b) el proceso es llevado hasta la segunda etapa en la cual se presenta el coloreado por deposición de níquel en el fondo de los poros de la capa anódica.

De acuerdo al análisis realizado a las muestras electrodepositadas de Ni mediante la técnica de inspección visual se puede apreciar la no uniformidad en la electrodeposición, presentándose una tonalidad mas oscura en los bordes de la probeta y mas clara al acercarse al centro como se muestra en la figura 5, lo cuál indica una diferencia en la cantidad de níquel depositado en la extensión de la probeta.



Figura 5. Foto probeta después de electrodepositar Ni

Mediante la utilización de la técnica de SEM, se observó la superficie depositada con níquel, previo anodizado, en donde se observó su morfología apreciándose un llenado de los poros y una tonalidad oscura producto del níquel presente en los mismos, además se pudo apreciar que algunos poros presentan una mayor cantidad de níquel, presentándose en algunos un llenado total y afloramiento de níquel metálico a la superficie.

En la figura 6 se aprecia una micrografía SEM de la superficie de una probeta anodizada y electrodepositada con níquel.

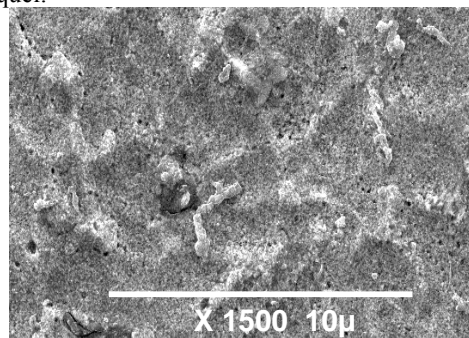


Figura 6. Micrografía SEM de una película de alumina después de electrodepositar Ni.

La técnica de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), permitió determinar los elementos presentes en las películas obtenidas y sus cantidades relativas, esta técnica tiene la ventaja de poder analizar áreas puntuales dentro de la superficie. En la tabla 2 se exponen los resultados obtenidos del análisis de EDS a la superficie de la muestra anodizada y electrodepositada con níquel.

Elemento	Porcentaje en peso
Al	59.36
Ni	24.12
Zn	4.57
O	11.95

Tabla 2. Porcentaje de elementos aleantes.

De acuerdo a los resultados arrojados por esta técnica se pudo apreciar la presencia del níquel en la superficie anódica producto del electrocoloreado, además de la desaparición de elementos como el fósforo que hacían parte de la capa anódica como residuos o contaminantes del proceso de Anodizado. El níquel depositado se encontró un alto porcentaje en la superficie pudiendo ser perjudicial para aplicaciones en biomédica.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El proceso de anodizado electrolítico en H_3PO_4 de duraluminio ofrece valores óptimos de resistencia a la corrosión a condiciones de anodizado en donde las variables relevantes son voltaje, tiempo y concentración.
- Las capas anódicas formadas en electrolito de H_3PO_4 presentan una morfología porosa con espesores cercanos a 38 μm .
- La electrodeposición de níquel en películas anódicas porosas formadas sobre duraluminio en electrolito de H_3PO_4 ofrece un coloreado superficial de la capa presentando una tonalidad oscura.
- De acuerdo a las pruebas electroquímicas, la estabilidad del níquel depositado en los poros de alúmina en ambiente salino es baja, presentándose disolución de níquel metálico, especialmente por cloruros.
- Se recomienda para futuros trabajos, realizar un estudio por SEM con mayores aumentos a los realizados en la presente investigación, para apreciar directamente el níquel depositado en los poros.
- Con el fin de identificar los compuestos que se forman durante las diferentes etapas tanto del anodizado como del electrodepositado de níquel, se recomienda realizar un análisis químico de compuestos.
- Realizar un estudio de la influencia directa de la temperatura y la agitación para tener un mayor control sobre el proceso de electrocoloreado de superficies anodizadas, y así mejorar la homogeneidad de la tonalidad oscura adquirida por la deposición de níquel.

4. BIBLIOGRAFÍA

1. R Kelly. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Dekker, 2002.
2. Y Hirata, H Hatano, H Kyoda and K Hamasaki. "Synthesis of alumina/nickel composite by electrodeposition of nickel" Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University. 1995.
3. L Lingchuan. "AC anodization of aluminum, electrodeposition of nickel and optical property examination" Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University. 1995.
4. Pakes and Thompson. "Development of porous anodic film on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte" 2002.
5. Metals Handbook. 9 Edition. Volumen 2.5, 1982.