

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

RESUMEN

Se han realizado depósitos de películas de óxido de aluminio anódico sobre sustratos de aluminio, para determinar las condiciones adecuadas en el crecimiento por métodos electroquímicos. Mediante EDAX, se corrobora la formación de óxidos en la superficie del sustrato. Se presenta una descripción del proceso de anodizado mediante el análisis de las curvas V vs t para dos muestras una sin pretratamiento y otra tratada con desengrase, electropulido y decapado antes del anodizado.

PALABRAS CLAVES: Anodizado, Aluminio, electropulido, EDAX

ABSTRACT

There was deposited aluminum anodic oxide films on aluminum substrates to determine adequate conditions on the electrochemical growth. By means of EDAX it was corroborate the oxides formation at the substrate surface. It is presented a description of the anodized process analyzing V vs t curves for two samples, one without pretreatment and the other treated with degreased and, electro polished before de anodizing.

KEYWORDS: Anodizing. Aluminum, electro polished, EDAX

CARLOS VARGAS HERNANDEZ

Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Física y Química
Sede Manizales
cvargash@unal.edu.co

FRANCY NELLY JIMENEZ G.

Ingeniera Química. M.Sc Física
Estudiante de Doctorado en
Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
Profesora
Universidad Autónoma de Manizales
francy@autonoma.edu.co

CÉSAR LEANDRO LONDOÑO CALDERON

Ingeniero Físico
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
Profesor
Instituto Técnico San Rafael
Farro_@hotmail.com

1. INTRODUCCIÓN

El aluminio (Al), es el metal más importante de los metales no ferrosos, posee poca resistencia mecánica, un peso liviano y una resistencia natural a la corrosión, debido principalmente a su potencial normal (-1.66V), el cual hace que la superficie del aluminio al estar en contacto con el aire se recubre espontáneamente de una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3), de espesores entre 30 y 100 Å. Esta capa le confiere cierto grado de protección, debido a que la alúmina es un material cerámico, por tanto no se oxida y se adhiere sobre el sustrato de una manera compacta. Debido al delgado espesor de esta película comúnmente se ve afectada en ambientes corrosivos, por tanto se hace necesario un espesor de mayor tamaño para proteger al aluminio contra todo tipo de agentes atmosféricos y así incrementar su utilización [1]. Las películas porosas de alúmina han llamado la atención en la fabricación de varios tipos de herramientas a nivel nanométrico tanto electrónicas, optoelectrónicas como magnéticas [2], por ello se estudian permanentemente para conocer mejor sus características y así poder mejorarlas.

Se reporta el estudio del anodizado de aluminio, mediante la utilización de la técnica electroquímica utilizando una fuente de voltaje continuo, manteniendo la

solución a temperatura ambiente, para dos muestras; con y sin tratamiento superficial previo. El comportamiento del voltaje con respecto al tiempo es empleado para estudiar las diferentes zonas del proceso de anodizado. Se hace una descripción del proceso que se lleva a cabo en cada electrodo y como se forman las diferentes capas. La presencia de la capa de óxido de aluminio fue confirmada por medio de la técnica EDAX (Energy Dispersive X-ray).

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

La técnica de anodizado de aluminio consiste en un proceso electroquímico para hacer crecer controladamente una película de óxido de aluminio, Al_2O_3 , sobre el sustrato de Al, alcanzando espesores de hasta 0.8 mm y sirviendo éste como ánodo en una celda electrolítica [1].

La película de Al_2O_3 que se deposita en la superficie del sustrato de Al, puede ser de dos tipos: Tipo barrera y Tipo porosa. La película tipo barrera es crecida de forma natural sobre el Al por la oxidación de la superficie con un espesor que varía entre 3-10 nm, o de forma controlada por medio de una celda electrolítica con un electrolito en el cual sea prácticamente insoluble el Al_2O_3 . Estas películas se caracterizan por ser finas

compactas y poseer propiedades dieléctricas interesantes [3]. La película tipo porosa es crecida solo de forma controlada sobre el sustrato de Al por medio de una celda electrolítica con un electrolito en el cual sea parcialmente soluble el Al_2O_3 , se caracterizan por poseer espesores de varios micrones y propiedades de resistencia a la abrasión y a la corrosión [4].

La celda electrolítica para crecer la capa de oxido de aluminio poroso está compuesta por dos electrodos, una fuente de voltaje y un electrolito que por lo general son soluciones acuosas de ácidos, entre los más utilizados están el ácido crómico, utilizado en ambientes marítimos y en aeronaves, ácido oxálico, ácido sulfúrico-bórico, ácido fosfórico usado en la industria aeronáutica y ácido sulfúrico el cual es el más utilizado en la industria en general [5]. En el proceso se forman películas de óxido de aluminio las cuales presentan primero una capa tipo barrera, luego se presenta una morfología porosa, el tamaño, el diámetro y en general todas las características del poro dependen de las condiciones del sustrato de aluminio y del tipo de electrolito utilizado [6].

El comportamiento del voltaje vs tiempo en el anodizado que conlleva a una capa porosa presenta tres zonas: La primera es la formación de la capa tipo barrera en la cual el voltaje aumenta linealmente con el tiempo [7], en la segunda se presenta una caída de voltaje debido al comienzo en la formación de los poros y una tercera zona conocida como estado estable, en la cual el voltaje permanece prácticamente constante, aquí hay un equilibrio entre la formación de la capa porosa y su disolución [1]. Este comportamiento se muestra esquemáticamente en la figura 1.

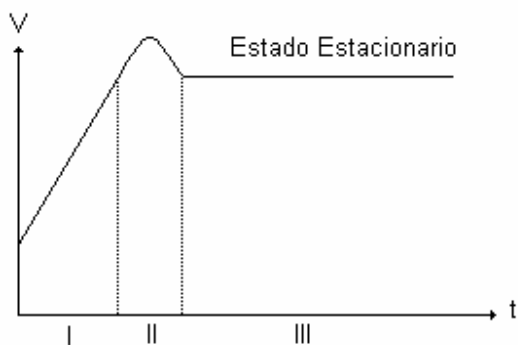


Figura 1. Comportamiento Voltaje vs tiempo para el proceso de anodizado de aluminio. Se muestran tres zonas. Zona I: Formación de película tipo barrera, zona II: formación de película tipo porosa, zona III: estado estacionario.

Keller, Hunter y Robinson [8], a través de detalladas observaciones microscópicas de las películas anódicas, propusieron el primer modelo de estructura de las películas porosas las cuales se caracterizan por poseer diámetros de unos pocos ángstrom, espesores de varios micrones y ser perpendiculares al metal base. Los autores las describieron como una empaquetadura ajustada y ordenada en celdas hexagonales, cada una conteniendo

un poro central en forma estrellada, aproximadamente cilíndrico, perpendicular al sustrato metálico y separado de éste por una película tipo barrera.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

El proceso de anodizado de aluminio, es un proceso que actualmente se puede llevar a cabo variando parámetros como voltaje, temperatura, material utilizado como cátodo y concentración de las soluciones. El proceso utilizado en este trabajo, consiste en una celda electrolítica compuesta por dos electrodos de aluminio, un electrolito de H_2SO_4 en disolución acuosa al 20% (muestra 1) y al 10% (muestra 2), un voltaje de anodizado de 20V CC y a temperatura ambiente. El esquema del montaje experimental se muestra en la figura 2.

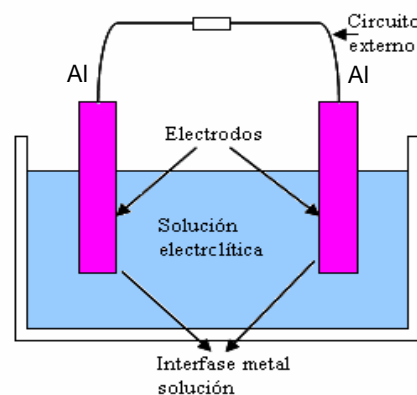


Figura 2. Esquema del montaje para el proceso de anodizado de aluminio.

Se utilizó una fuente de voltaje SF DK-6870 Ølgod Denmark, dos multímetros digitales Unit-T serie UT54, para medir la diferencia de potencial entre los electrodos y la corriente que fluye a través de la celda, en función del tiempo y un sistema de refrigeración manual para mantener la temperatura constante. El proceso, se llevó a cabo en la muestra 1 sin realizar sobre el ánodo (la superficie a tratar), ningún tipo de pre-tratamiento y en la muestra 2 se hizo un proceso de desengrase, electropulido y decapado. La muestra fue anodizada durante una hora, y se registró cada minuto la diferencia de potencial y la corriente, posterior al procedimiento, se enjuagó y se procedió al respectivo sellamiento de los poros con agua destilada a una temperatura de 93 a 95 °C, durante unos 15 minutos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 EDAX (Energy Dispersive X-ray).

Se realizó la caracterización de las muestras por medio de la técnica EDAX tanto para los sustratos de aluminio como para las películas depositadas mediante el anodizado. Se obtuvieron para la muestra sin anodizar los resultados mostrados en la figura 3 (a), donde se

observa un pico correspondiente al Aluminio y algo de Carbono y fósforo ya que la lámina no es 100% pura. Después del anodizado, figura 3 (b), se aprecia la presencia de Oxígeno lo cual confirma que se esta creciendo una capa de oxido sobre la lámina, también se presenta algo de Azufre (S), esto puede deberse a que los iones SO_4^{2-} pueden impactar sobre la lámina ocasionando que ciertos átomos de S queden atrapados en la película.

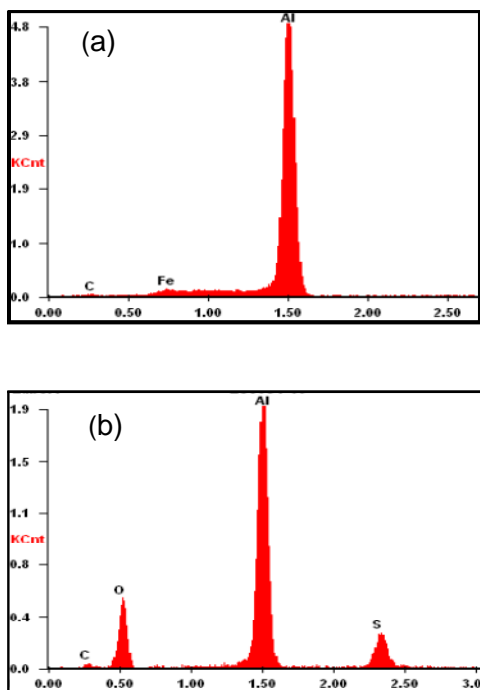


Figura 3. a) Imagen EDAX para el sustrato de aluminio. b) imagen EDAX para la lámina anodizada durante 1 hora en una solución al 20% de H_2SO_4 .

4.2 Voltaje vs Tiempo

Se realizaron las respectivas mediciones del voltaje de anodizado en función del tiempo, obteniéndose los resultados observados en la figura 4, allí se aprecia, que la primera parte de la gráfica (para tiempos desde cero hasta cincuenta minutos aproximadamente), corresponde a una línea recta, lo que indica la formación de la primera capa que corresponde a la tipo barrera. La segunda parte de la gráfica corresponde a la formación de la capa tipo porosa.

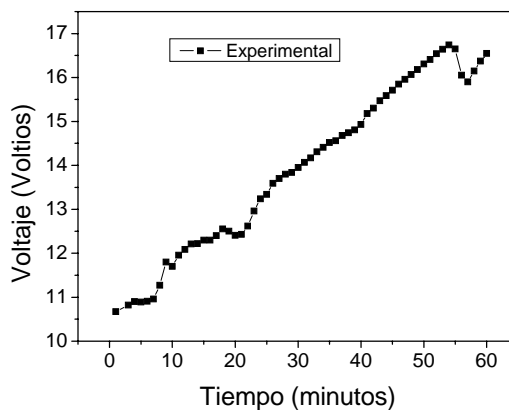


Figura 4. Voltaje vs tiempo, para el anodizado de aluminio. Primera zona de anodizado es desde $t=0$ hasta $t=50$ minutos, la segunda zona corresponde desde $t=51$ hasta $t=60$ minutos, la tercera zona no aparece y corresponde al estado estacionario de formación de capa porosa y dilución de la capa barrera.

Utilizando el método de mínimos cuadrados, se obtuvo por regresión lineal en la primera zona (Figura 5), la siguiente ecuación:

$$V = 0.116t + 10.434 \quad (1)$$

Donde el coeficiente de correlación para esta gráfica es igual a $r = 0.991$ lo cual nos brinda una gran aproximación a un comportamiento lineal. La dispersión máxima de los datos con respecto al valor medio (desviación estándar), fue de $\pm 0,157$ V.

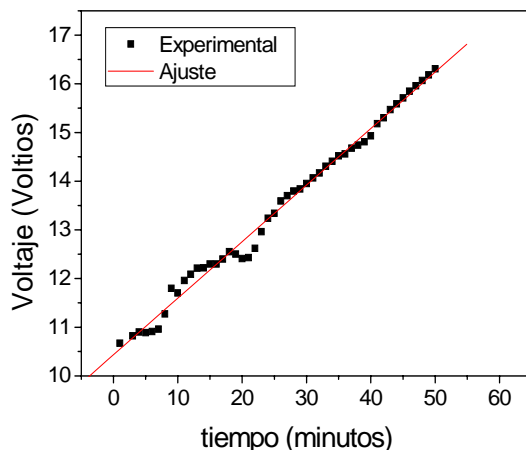


Figura 5. Voltaje vs tiempo, para el anodizado de aluminio correspondiente a la primera zona de anodizado.

En la figura 6, observamos con mejor detalle la segunda zona que corresponde a la formación de la película tipo porosa. Esta zona es importante cuando se quieren aplicaciones donde se desee introducir motivos atómicos con características especiales de tipo paramagnético.

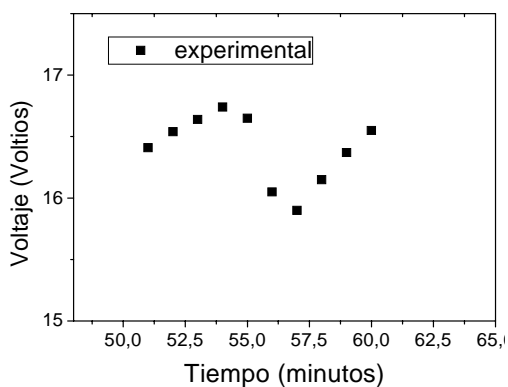


Figura 6. Formación de la zona II, que corresponde a la tipo porosa.

En una muestra anodizada empleando un electrolito de H_2SO_4 al 10% y tratada previamente mediante desengrase en una solución al 10% de NaOH, $T = 50^\circ C$ durante 3 minutos, electropulido en solución de ácido sulfúrico al 20% a $T = 70^\circ C$ durante 5 minutos y decapado con HCl al 50% por 3 segundos, la formación de la capa barrera y la porosa fue de solo unos segundos, la mayor parte del tiempo se presentó el estado estacionario, esto puede observarse en la figura 7 donde se muestran solo 5 minutos del proceso, el resto del tiempo permaneció el estado estacionario. Lo anterior se presenta ya que con el pretratamiento se eliminan las impurezas sobre lámina y se genera una capa de óxido en el electropulido que ayuda a la rápida formación de la capa barrera.

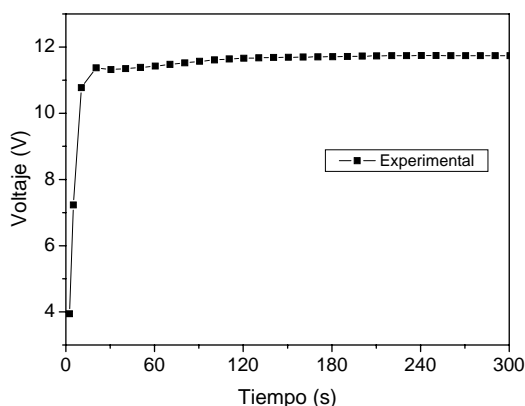


Figura 7. Voltaje vs tiempo, para el anodizado de aluminio, en solución de H_2SO_4 al 10%, muestra pretratada: desengrase en solución al 10% de NaOH, $T=50^\circ C$, $t=3min$, electropulido en solución H_2SO_4 al 20%, $T = 70^\circ C$, $t=5min$ y decapado con HCl al 50%, $t=3 s$.

4.3 Descripción del Proceso de Anodizado

El ácido sulfúrico al ser mezclado con el agua, sufre un proceso de disociación y una posterior interacción de estos iones con los dipolos del agua. Se pueden entonces formar cuatro tipos de moléculas, que a su vez se dividen en dos clases: las moléculas del tipo A que corresponden a iones H^+ rodeados de iones OH^- y SO_4^{2-} ; las moléculas

del tipo B que corresponden a iones OH^- y SO_4^{2-} rodeados de iones H^+ .

Las moléculas del tipo A se muestran esquemáticamente en la figura 8 y poseen una carga neta negativa (aniones), mientras que las moléculas del tipo B mostrados en la figura 9 poseen una carga neta positiva (cationes).

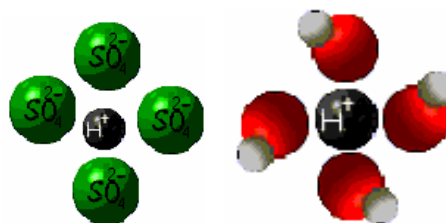


Figura 8. Moléculas del tipo A, que corresponden a iones H^+ rodeados de iones OH^- y SO_4^{2-} . La carga neta de este tipo de macromoléculas es negativa.

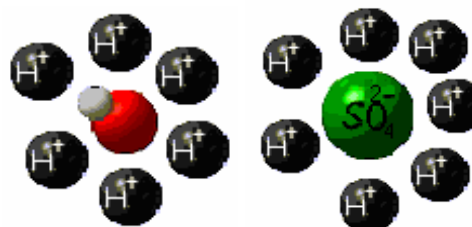
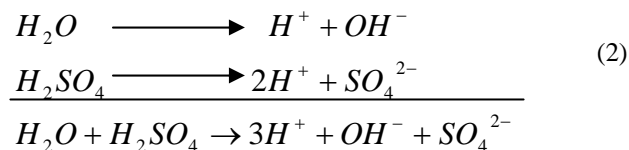


Figura 9. Moléculas del tipo B, que corresponden a iones OH^- y SO_4^{2-} rodeados de iones H^+ . La carga neta de este tipo de macromoléculas es positiva.

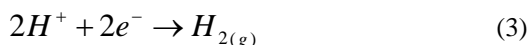
Al observar la ecuación (2), nos damos cuenta que es más probable obtener las moléculas del tipo B esto se debe a la acidez de la solución., sin embargo es necesario recordar que las del tipo A también se encuentran presentes, además se observa que la relación entre los iones H^+ , SO_4^{2-} y OH^- es 3:1, esto es por cada ión SO_4^{2-} y OH^- existen tres iones H^+ .



Durante el anodizado ocurren varios procesos a la vez, uno es la oxidación del aluminio con la formación en su superficie de una película dura de óxido, otro es la disolución del metal en el electrolito y el desprendimiento de oxígeno del ánodo, se presenta además el desprendimiento de hidrogeno en el cátodo [3].

Al aplicar una diferencia de potencial sobre los electrodos, las moléculas de tipo B por ser positivas van al cátodo, el exceso de carga negativa presente sobre este

electrodo obliga a los iones hidrógeno a tomar electrones para formar hidrógeno gaseoso así:



Los iones (SO_4^{2-} y OH^-) restantes se dirigen hacia el ánodo así como las moléculas del tipo A. En el ánodo el electrodo es oxidado ya que por efecto de la corriente el Al pierde 3 electrones (ecuación 4), este proceso puede suceder en átomos del interior del material, pero cuando esto sucede, los tres electrones son atrapados de un átomo vecino y así sucesivamente se va generando una reacción en cadena hasta llegar a la superficie.

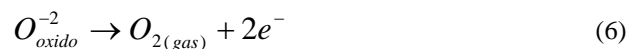
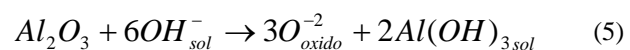


Cada uno de los procesos que se dan en el ánodo pueden explicarse si tenemos en cuenta que la solución electrolítica es acuosa, de tal manera que son los iones hidroxilos en solución (OH^-) provenientes del agua los que al ser atraídos hacia el ánodo se disocian formando O^{2-} que van a la película y iones H^+ que van a la solución y son de nuevo transportados en moléculas tipo B al cátodo.

Los iones Al^{3+} generados por la oxidación del aluminio debido a la presencia del medio ácido son empujados hacia fuera tal que la capa del electrolito adjunta al ánodo se satura con iones del metal. Estos iones Al^{3+} y los iones O^{2-} generados en el paso anterior se combinan para formar la película de óxido Al_2O_3 .

Los iones SO_4^{2-} permiten el transporte de corriente en la solución y en ciertos casos la velocidad con que llegan al ánodo es tal que al impactar contra la lámina de Aluminio ciertos átomos de S queden atrapados en la capa de óxido, esto se evidencia en el análisis EDAX hecho a la muestra 1 después del anodizado.

El proceso de disolución de Al en el electrolito se presenta ya que el campo eléctrico debilita los enlaces $Al-O$ tratando de sacar los iones Al^{3+} hacia la solución y empujando los O^{2-} hacia adentro de la película, los iones hidroxilo que llegan a la interfase óxido/electrolito causan la disolución del Al [9], generando más iones O^{2-} que contribuyen de una parte a la formación de nueva capa de óxido y de otra al desprendimiento de O_2 gaseoso, la disolución puede describirse por la ecuación (5) [10] y el desprendimiento de oxígeno por la (6).



Se evidencia experimentalmente que el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo es mayor que el de oxígeno en

el ánodo esto se debe a que todo el H^+ que llega al cátodo se desprende como H_2 (g) mientras que el oxígeno al ánodo cumple las dos funciones ya mencionadas.

Según Xu y colaboradores [11 - 12], en el crecimiento de la película tipo barrera los iones H^+ repelido por el campo eléctrico debido al proceso constante de disociación de los iones OH^- pueden quedar atrapado en la capa anódica, lo cual hace que la diferencia de potencial aumente, esto esta de acuerdo con los resultados expuestos. Se proponemos además de esto, que la diferencia de potencial incrementa debido a que la velocidad con que se están oxidando el aluminio debe ser igual a la velocidad con que se está formando H_2 (g) sobre el cátodo, pero la velocidad de formación de Al_2O_3 es menor, en consecuencia se concentra una mayor carga de iones Al^{3+} sobre la superficie del ánodo generando un incremento en la diferencia de potencial. La diferencia en las velocidades de los procesos, se debe en parte a la gran cantidad de procedimientos presentes en el ánodo, además de la posible dificultad que presenta la disociación de iones $3OH^-$ en $3H^+ + 3O^{2-}$ esto se acepta, debido a que la disociación de los iones SO_4^{2-} es muy poco probable comparada con la disociación del ión hidróxido.

La segunda zona, corresponde a la formación de la capa de óxido de aluminio tipo porosa, la cual tiene una forma, primero de aumento del potencial en una forma lineal, segundo se presenta una caída del potencial, debido a la acumulación de iones H^+ y Al^{3+} sobre la superficie de la alúmina, en el cual las cargas generan rupturas sobre lugares en los cuales la estructura sea amorfa y empieza la formación de poros, la densidad de corriente sobre los poros es muchísimo mayor que sobre las celdas hexagonales y por tal razón la diferencia de potencial vuelve a aumentar hasta llegar a un estado estacionario, el cual no se presenta en este informe (para la muestra 1) debido a que el anodizado se detuvo justo en ese momento.

El crecimiento de la película procede del interior de la capa adyacente al material y no del exterior, es decir la capa que se esta disolviendo en la solución pero también permanece constante es la capa tipo barrera, mientras la longitud de los poros aumenta y correspondientemente hace crecer el espesor de la película tipo porosa. Obviamente este proceso se da principalmente en el estado estacionario [3].

5. CONCLUSIONES

Se han logrado las condiciones adecuadas de formación de la capa barrera de óxido de aluminio con inconvenientes de atrapamiento de átomos de azufre. Para muestras sin pretratamiento la formación de la capa barrera es lenta y se requiere más tiempo para la formación de una capa porosa gruesa. Con el pretratamiento de las muestras se logra una rápida

formación de la capa barrera y el resto del tiempo es invertido en la formación de la capa porosa.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. N.P. Fedotiev, S.Y. Grilijes, Electropulido y anodización de metales, (1972) p.188, 189.
- [2]. H. Masuda, H. Yamada, M.Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2770.
- [3]. Stephen Spadafora, Metal Finishing, 4, p. 53-57, (1994).
- [4]. H. Yoon, Choo Owen, F. Devereux, Journal of the Electrochemical Society, 122, p. 1645 – 1654, (1975).
- [5]. A. Kenneth Graham. Manual de Ingeniería de los Recubrimientos Electrolíticos. Primera edición en español. (1967) Pag. 480 -497.
- [6]. J. P. O'Sullivan and G.C. Wood, Proc. Roy. Soc., A317, 511, (1970).
- [7]. G. E. Thompson and G. C. Wood, Corrosion Aqueous Processes and passive Films, Treatise on Material Science and Technology V 23, Ed. J.C. Scully, Academic Press Inc., London p. 205, (1983).
- [8]. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100, 411, (1953).
- [9]. J. P. O'Sullivan, G.C.Wood, Proc. Roy. Am. J. 42 (1978) 564.
- [10]. I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach. Applied Surface Science 242 (2005) 333 -338.
- [11]. Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood and B. Bethune, Corros. Sci., 27, 83, (1987).
- [12]. Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood, Trans. Yns. Met. Finish, 63, 98, (1985).