

Caracterización de los parámetros superficiales en películas anodizadas de aluminio 1050 preparadas por método electroquímico

FLORES-CORTEZ, Salvador†, HERNÁNDEZ-RIVERA, Javier, SANTIAGO-CRUZ, Samuel y FERNÁNDEZ-MADRIGAL, Arturo

Ingeniería en Metal Mecánica, Universidad Tecnológica de Huejotzingo, Real San Mateo 36B, Segunda Secc, 74169 Santa Ana Xalmimilulco, Pue

Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Xochicalco, Azteca, 62588 Temixco, Mor.

Recibido 6 de Enero, 2017; Aceptado 9 de Marzo, 2017

Resumen

Se prepararon y caracterizaron películas de Al_2O_3 poroso sobre sustratos de aluminio 1050 (99.5% Al) mediante la técnica de anodizado con voltaje de corriente directa y variación de 15-30 VCD, tiempos fijos de 20 min en un electrolito de H_3PO_4 2M 18°C. Se presenta la cinética de formación de la película porosa que se describe a través de los cuatro estados de formación. En los análisis de composición atómica (EDS) antes y después proceso de anodizado se muestra el aumento del contenido de oxígeno debido a la formación del óxido de aluminio en la superficie del sustrato. Usando Microscopia Electrónica de Barrido se presentan los resultados de los efectos del voltaje en los parámetros superficiales y transversales como espesores de, diámetros de poro y espesor de capa barrera.

Anodizado, Aluminio 1050 EDS, VCD

Abstract

In this work heat transfer in a compact finned tube heat exchanger is experimentally and numerically analyzed. Porous Al_2O_3 films were prepared and characterized on 1050 aluminum substrate (99.5% Al) using the anodization technique with voltage of direct current and a variation of 15-30 Direct Current-Voltage (DCV), 20 min. fixed time intervals in an H_3PO_4 electrolyte 2M 18°C. The Kinetics of grow of porous film formation is presented, which is described throughout the four stages of formation. In the analysis of atomic composition (EDS) before and after the anodization process, it is shown an increase on the oxygen content due to the formation of aluminum oxide on the substrate surface. By using the Scanning Electron Microscopy (SEM) the results on the voltage effects on cross and superficial parameters, the thickness and diameter of pore and the thickness of the barrier layer are all presented.

Anodized, Aluminum 1050 EDS, DCV

Citación: FLORES-CORTEZ, Salvador, HERNÁNDEZ-RIVERA, Javier, SANTIAGO-CRUZ, Samuel y FERNÁNDEZ-MADRIGAL, Arturo. Caracterización de los parámetros superficiales en películas anodizadas de aluminio 1050 preparadas por método electroquímico. Revista de la Invención Técnica 2017. 1-1:19-26

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Las propiedades del aluminio que lo hacen un metal tan aprovechado de los no ferrosos, son por sus características tales como poca resistencia mecánica, un peso liviano y una resistencia natural a la corrosión, debido principalmente a su potencial normal (-1.66V), que le confieren en su superficie al estar en contacto con el aire se recubra naturalmente 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 (Al_2O_3) es un material cerámico, por tanto no se oxida y se adhiere sobre el sustrato de una manera compacta [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.

El método utilizado para la formación de películas de Al_2O_3 poroso sobre sustratos de aluminio es la oxidación anódica del metal en electrolitos acuosos.

A través del Detector de Energía Dispersiva (EDS) se realizó un estudio a las muestras de Al 1050 antes (con pretratamiento) y después del proceso de anodizado (película porosa de Al_2O_3), con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SEM Hitachi S-5500, equipado con un detector EDS. El objetivo fue identificar los cambios en el contenido atómico de los elementos presentes en las muestras después del proceso de anodizado.

Para la densidad de corriente se utilizó un amperímetro (Steren MUL-600) con interface conectada a una computadora.

Consideraciones Teóricas

El método más ampliamente utilizado para la formación de películas de Al_2O_3 poroso sobre sustratos de aluminio es la oxidación anódica del metal en electrolitos acuosos o más comúnmente conocido como anodizado electroquímico del aluminio. El nombre del método se deriva del hecho de que el sustrato a tratar está conectado al ánodo de la celda electroquímica y que forma el circuito eléctrico, en el que, una placa de aluminio está conectada a la terminal positiva de una fuente de voltaje y una placa de grafito que se utiliza como contraelectrodo conectado a la terminal negativa.

La aleación de aluminio 1050 (99,5% Al) se utiliza como sustrato de los recubrimientos de Al_2O_3 , con aplicaciones a la intemperie, en intercambiadores de calor, conductores eléctricos, utensilios de cocina e iluminación entre otros, ya que posee una excelente resistencia a la corrosión. La composición de la aleación dada en la hoja de datos del fabricante (Haomei Aluminum Co. Ltd) y utilizada en la investigación se muestra en la Tabla 1.

% masa	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Otros	Al
Min										
Max	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.07	0	.05	0.03	99.5

Tabla 1 Composición química de la aleación de aluminio 1050

En la Tabla 2 se presenta un resumen de las propiedades físicas típicas (a temperatura de 20 °C) de la aleación de aluminio 1050.

Densidad gr/cm ³	Rango de Fusión °C	Módulo de elasticidad Mpa	Conductividad térmica W/mK	Resistividad μΩcm	Calor específico J/Kg °C
2.7	645-658	69000	229	2.8	945

Tabla 2 Propiedades físicas típicas de la aleación de Aluminio 1050

La celda electroquímica se formó con una placa de aluminio conectada a la terminal positiva de una fuente regulable de VCD (Marca Escort modelo EPS6030T 3 Amperes de salida) y una placa de grafito como contraelectrodo conectado a la terminal negativa. Se utilizaron dos multímetros digitales uno fue conectado en serie (Steren MUL-600 con puerto RS232) conectado a una computadora personal para monitorear la corriente que fluye en el circuito a través de la celda y otro multímetro (GW modelo GDM-8034) en paralelo para medir la diferencia de potencial entre los electrodos.

Detalles Experimentales

Se describe detalladamente la metodología experimental del proceso de preparación de los recubrimientos de óxido de aluminio poroso.

El desarrollo y preparación de los recubrimientos de Al_2O_3 requiere dos pasos consecutivos:

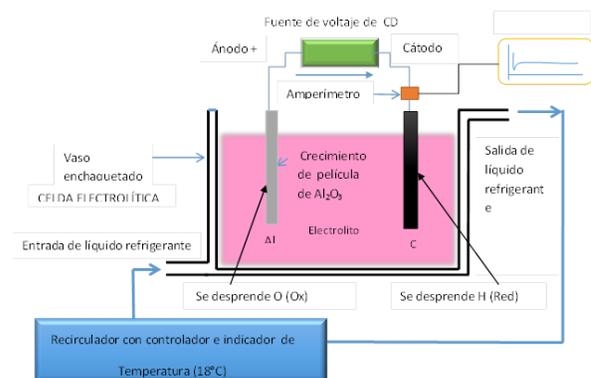
- 1) Pretratamiento superficial del aluminio
- 2) Anodizado del aluminio con VCD

El crecimiento de las películas de Al_2O_3 en Aluminio 1050 (99.5 Al), se realizó en un electrolito de H_3PO_4 2M según lo reportado por Salmi y Bonino [3].

En la oxidación anódica del aluminio existen diferentes variables implicadas en el proceso, como son, la concentración de electrolito, la magnitud del voltaje de CD, la temperatura del electrolito, el tiempo de anodizado, entre otros. Éstos modifican los parámetros superficiales y transversales de las películas como son el espesor de la película, espesor de la capa de barrera, diámetro de poro, distancia entre poros y espesor de pared.

Se llevó a cabo una investigación detallada de los efectos del voltaje y el tiempo en los parámetros superficiales y transversales de la película de Al_2O_3 y que también garantizara una morfología homogénea de la película, para lo cual, se fijó la concentración del electrolito a 2 M ($\text{pH} = 0,4$) y la temperatura 18 ± 2 °C, el VCD se varia de 10-40 V y el tiempo de 10-40 min. La distancia entre los electrodos fue de 2 cm, la densidad de corriente durante el proceso de anodizado fue de 32 mA/cm^2 min para 15 V y 15 min, después de anodizar las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire caliente a 90 °C durante 3 min.

La celda electroquímica se formó con una placa de aluminio conectada a la terminal positiva de una fuente regulable de VCD (Marca Escort modelo EPS6030T 3 Amperes de salida) y una placa de grafito como contraelectrodo conectado a la terminal negativa. Se utilizaron dos multímetros digitales uno fue conectado en serie (Steren MUL-600 con puerto RS232) conectado a una computadora para monitorear la corriente que fluye en el circuito a través de la celda y otro multímetro (GW modelo GDM-8034) en paralelo para medir la diferencia de potencial entre los electrodos. En la Figura 1 (a), (b) y (c) se muestran un esquema y una fotografía del arreglo experimental de la celda.



(a)



(b)



(c)

Figura 1 (a), (b) y (c). Esquema y fotografías del arreglo experimental de la celda para el anodizado del aluminio 1050

Resultados y Discusiones

Densidad de corriente en el proceso de anodizado

La densidad de corriente se calculó a partir de la medición de corriente durante el tiempo que dura el proceso, se midió y registró con un amperímetro (Steren MUL-600) con interface conectada a una computadora en la que los datos son almacenados y después graficados.

En la tabla 3 se muestran los valores de la densidad de corriente para el proceso de anodizado a condiciones de 20 VCD/20 min y 15 VCD/15 min para muestras de 20 x 30 x 0.5 mm y muestras de 60 mm de Ø x 0.5 mm, en ella se puede observar que la densidad de corriente a condiciones de 20 VCD/20min es de 32.9 mA/cm, sin embargo, para condiciones de 15VCD/15 min la densidad de corriente es muy similar para los dos tamaños de muestra, lo que significa que la densidad de corriente depende del potencial y del área, además, el potencial de 15VCD crea el mismo efecto en los dos tamaños de muestras. Si se decidiera imponer corriente en el sistema, bastarían 31 mA/cm² para crear el mismo efecto en los parámetros de las películas porosas de Al₂O₃.

Muestra	Tamaño de muestra (mm)	Área bajo la curva (mA)	Área efectiva de anodizado (cm ²)	Densidad de corriente (mA/cm ²)
20VCD/20 min	20x30x0.5	434.46	13.2	32.9
15VCD/15 min	20x30x0.5	418.49	13.2	31.7
15 VCD 15 min	60 Ø x 0.5	1017	38.48	30.4

Tabla 3 Densidad de corriente para el anodizado de aluminio preparado a 20 VCD/20 min y a 15VCD/15min en H₃PO₄ 2M 18±2°C para muestras de diferente tamaño.

Cinética de formación de la película de Al₂O₃ poroso

En la Figura 2 se muestra una gráfica Corriente Vs. tiempo durante el proceso de crecimiento de la película porosa de Al₂O₃ crecida a voltaje constante, las condiciones bajo las cuales crecieron fueron de 15 VCD/15 min en un electrolito de H₃PO₄ 2M, 18±2 oC para un tamaño muestra de 60 mm de Ø x 0.5 mm de espesor.

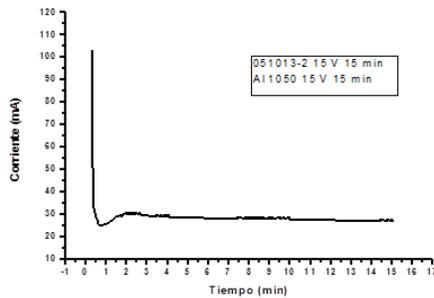


Figura 2 Curva Corriente Vs. tiempo registrada durante el proceso de anodizado de Al 1050, 15 VCD/15 min en H_3PO_4 2M, 18 ± 2 °C.

En la Figura 3 se muestra una gráfica Corriente Vs. tiempo durante el proceso de crecimiento de la película porosa de Al_2O_3 crecida en un sustrato de Al 1050, mediante anodizado, las condiciones bajo las cuales se crecieron fueron de 20 VCD/20 min en un electrolito de H_3PO_4 2M, 18 ± 2 °C para un tamaño muestra de 60 mm de \varnothing x 0.5 mm de espesor

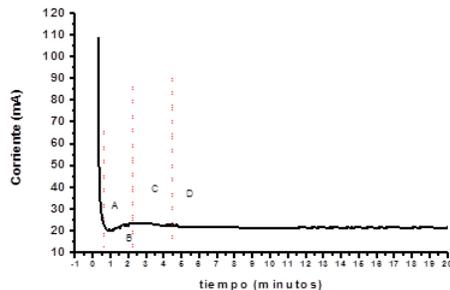


Figura 3 Gráfica de Corriente Vs. Tiempo durante el proceso de anodizado de Al 1050 20 VCD/20 min en H_3PO_4 2M 18 ± 2 °C

Podemos notar que las gráficas de las figuras 1 y 2 tienen un comportamiento muy similar por lo que podemos deducir que durante el proceso de creación de anodizado la variación de voltaje de 5 VCD no afectan dicho comportamiento.

La cinética de formación de una película de Al_2O_3 poroso sobre un sustrato de Al, mediante anodizado con voltaje de corriente directa constante, se puede describir en 4 estados (ver Figura 2, 3) descritos de la siguiente manera:

1. Estado A, incremento lineal de la corriente debido a una baja resistencia de la superficie, asociada al crecimiento de una película de óxido de alta resistencia (capa barrera) con irregularidades en su espesor.
2. Estado B, luego la corriente disminuye debido a la propagación de caminos individuales (poros precursores) provocados por la disolución local asistida por el campo eléctrico.
3. Estado C, la corriente aumenta debido al rompimiento de la capa barrera y al inicio de la construcción de una estructura porosa ondulada.
4. Estado D, después de alcanzar el máximo la corriente decrece ligeramente y luego permanece casi sin cambios (densidad de corriente de estado estacionario) en esta etapa la formación de la película de Al_2O_3 poroso se lleva a cabo.

Según Hoar y Yahalom [4], la relación entre la densidad de corriente y el tiempo bajo potencial de anodizado constante es la superposición de 2 procesos, como se muestra en la Figura 4. En el primer proceso se da un decrecimiento exponencial de la corriente (llamada corriente de película barrera) asociada con el crecimiento de la película barrera y el segundo proceso asociado con el proceso de formación de la estructura porosa (llamada corriente de poro).

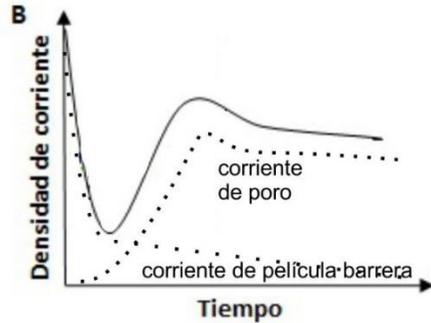


Figura 4 Diagrama esquemático de la superposición de los procesos que ocurren durante el crecimiento del Al_2O_3 poroso bajo condiciones de anodizado de potencial constante [333].

Efecto del voltaje de anodizado en los parámetros superficiales y transversales de las películas de Al_2O_3 poroso

Se realizaron varios experimentos con el propósito de investigar el efecto del voltaje en los parámetros superficiales y transversales de las películas de Al_2O_3 poroso, el tiempo se mantuvo constante 20 min y voltaje se varió de 15-30 VCD utilizando un electrolito de H_3PO_4 2M a $18 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Mediante las micrografías de SEM tomadas a las muestras se realizaron las mediciones de los parámetros. Los resultados de las mediciones se presentan en la Figura 5.

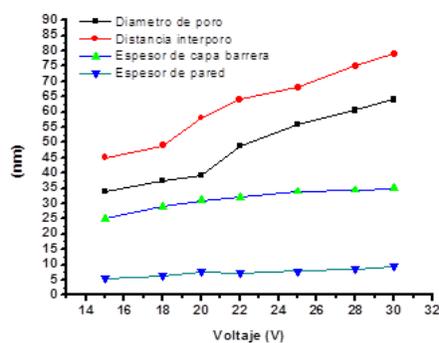


Figura 5 Efecto del voltaje en los parámetros superficiales y transversales de las películas de Al_2O_3 poroso preparadas a 15, 18, 20, 22, 25, 28 y 30 VCD ($t_{\text{cte}}=20$ min) en un electrolito de H_3PO_4 2M $18 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$.

De la figura 5 se observa que el voltaje modifica directamente todos los parámetros de la película en mayor o menor proporción, el diámetro de poro cambio significativamente desde los 34 a los 64 nm y es linealmente proporcional al voltaje de anodizado [5]. En las primeras etapas de las investigación de la estructura anódica porosa en los años sesentas, se creía que el diámetro de poro era independiente del potencial de formación [6], sin embargo, estudios recientes han reportado que el diámetro de poro depende del potencial de anodizado o la densidad de corriente [7]. La distancia interporo tiene un comportamiento similar en crecimiento al diámetro de poro, crecen linealmente [8]. Esto es de esperarse pues al crecer el poro en diámetro la distancia de centro de poro a centro de poro también crece. El espesor de pared no se ve afectado significativamente en sus valores que van desde 5 a 9 nm, lo mismo que el espesor de la capa barrera que va de los 25 a 35 nm, se observa que tienen un comportamiento similar, los dos crecen linealmente casi en la misma proporción, de acuerdo con O'Sullivan and Wood [5].

En la figura 6 se presenta una gráfica del efecto del voltaje de anodizados en el espesor de la película, en ella se puede observar que el espesor de la película depende directamente del voltaje de anodizado, es decir, a mayor potencial el espesor crece.

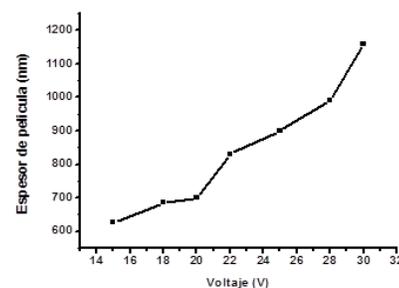


Figura 6 Efecto del voltaje en el espesor de las películas porosas de Al_2O_3 preparadas a 15, 18, 20, 22, 25, 28 y 30 VCD ($t_{\text{cte}}=20$ min) en un electrolito de H_3PO_4 2M $18 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$.

Caracterización de composición química por EDS antes y después del proceso de anodizado

El estudio de EDS que se realizó a las muestras de Al 1050 antes (con pretratamiento) y después del proceso de anodizado (película porosa de Al_2O_3) para identificar los cambios en el contenido atómico de los elementos presentes en las muestras después del proceso de anodizado.

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos del análisis de composición de una muestra de Al 1050 antes y después del proceso de anodizado, se observa que el elemento presente en la muestra con mayor contenido atómico antes del proceso de anodizado es el Aluminio (Al), esto corresponde con la hoja de datos del fabricante, sin embargo, después del proceso de anodizado, se puede observar un aumento considerable en el contenido de Oxígeno (O) comparado con el que había antes del proceso, esto como consecuencia de la formación de película de Al_2O_3 poroso en la superficie del sustrato, la presencia de una gran cantidad de O se explica porque el anodizado es un proceso de oxidación electrolítica que crea de manera artificial una capa de óxido en la superficie del Al, también, se observa la presencia de Carbono (C) y de Fósforo (P), se cree que el C está presente debido a una contaminación ambiental de la muestra y la presencia de P se explica por qué el anodizado se realiza en una solución de H_3PO_4 , por lo que se deduce que algunos iones de ácido fosfórico son incorporados a la microestructura externa de la película de Al_2O_3 .

Es aceptado generalmente que las especies de electrolitos utilizados para el anodizado se incorporan en forma de aniones a la microestructura de las películas de óxido derivado del electrolito ácido utilizado para el anodizado [9].

Se puede ver que el fósforo ocupa casi el 1 % de los átomos totales, esto es, algunos de los iones del ácido que forman el electrolito que se utiliza para el anodizado se incorporan a la película de óxido.

sustrato de Al	Elementos (% Atómico)							Total
	O	Mg	Ti	Al	Mn	Ag	P	
Antes del anodizado	6.52	0.1	0.02	93.22	0.01	0.13		100
Después del anodizado en H_3PO_4 2M	65.65	-	-	28.71	-	-	0.96	4.68
Después del anodizado en H_3PO_4 2M sin considerar P y C	75.81			24.19				100

Tabla 4 Valores de composición atómica de un sustrato de Al 1050 antes y después del anodizado a 15 VCD/15 min, en una solución de H_3PO_4 2 M a $18 \pm 2^\circ$

Conclusiones

Se ha logrado caracterizar la formación de películas porosas de Al_2O_3 al variar el voltaje de anodizado mismo que modifica los parámetros de una manera lineal y proporcional, se hallaron impurezas que se debió a la solución utilizada para el anodizado y a una contaminación ambiental. Se determinaron las etapas de formación de la película con voltaje de corriente directa determinando la densidad de corriente aplicada, donde se observa una rápida formación de la capa barrera y el resto del tiempo se utiliza para la formación de la capa porosa.

Referencias

- Fedotiev, N.P. and Grilijes S.Y. (1972). Electropulido y anodización de metales, p.188, 189.
- Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M. and Tamamura, T. Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2770.

Salmi, J.P. and Bonino, R. S. Best Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers *Journal of Materials Science* 35 (2000) 1347 – 1351.

Hoar, T.P. and Yahalom, J. (1963) *J. Electrochem. Soc.*, 110, 614–621.

O'Sullivan, J.P. and Wood, G.C. (1970). *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 317, 511–543.

Keller, F., Hunter, M.S. and Robinson, D. L. (1953). *J. Electrochem. Soc.*, 100, 411–419.

Paolini, G., Masaero, M., Sacchi, F. and Paganelli, M. (1965) *J. Electrochem. Soc.*, 112, 32–38.

Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B. and Gösele, U. (2002). *Nano Lett.*, 2, 677–680.

Thompson, G.E. and Wood, G.C. (1983). *In Treatise on Materials Science and Technology*, (ed. J.C. Scully), Academic Press New York, Vol. 23, pp. 205–329.