



SECCIÓN
Fisicomatemáticas e Ingeniería

Recubrimientos: protección de superficie de aluminio por la técnica de anodizado

Gabriela Baltierra Costeira
Facultad de Ciencias Químicas UAdeC
Adrián Moisés García Lara
Laura Guadalupe Castruita Ávila
Jesús Emilio Camporredondo Saucedo
Fabién Equihua Guillén
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UAdeC
gabriela.bc@live.com.mx

Resumen

En los últimos años el área de recubrimientos, específicamente el empleo del proceso de anodizado de metales, ha presentado un crecimiento vertiginoso. El auge experimentado por el sector de la extrusión de aluminio forma parte importante de este crecimiento. Evidentemente, ha sido la posibilidad de anodizar y colorear el aluminio lo que en gran parte ha impulsado su empleo y difusión a muchas industrias durante los últimos cuarenta años, desplazando al cobre, latón y otros metales ya que posee mayor resistencia a la abrasión, protección contra la corrosión, facilidad para pintar una superficie, uniformidad de superficie y prolongación de la vida útil

del material. La aplicación de este proceso electroquímico influirá directamente en las propiedades mecánicas finales del material y su éxito depende de la variación sistemática de los parámetros de operación tales como la temperatura, densidad de corriente, distancia interelectrodo y naturaleza del electrolito. Por lo antes expuesto, el presente artículo de revisión muestra de forma detallada el efecto que producen cada uno de los parámetros de operación del anodizado sobre las características finales de la película anódica (Al_2O_3) fabricada.



Introducción

El aluminio (Al) es el más importante de los metales no ferrosos, posee poca resistencia mecánica y es ligero. Debido al valor de potencial de reducción que presenta (-1.66 V), al entrar el Al en contacto con el oxígeno del aire, espontáneamente forma una capa pasivante de óxido de aluminio (Al_2O_3), cuyo espesor varía entre 30 y 100 Å, por esta razón es un metal con alta resistencia a la corrosión. Aunque la capa permite que no se propague la corrosión, al ser el espesor de esta película muy delgado comúnmente se ve afectada en ambientes corrosivos, por lo tanto, resulta necesario incrementar el espesor de esta película para asegurar la protección de la superficie de aluminio cuando se le expone a ambientes agresivos y con ello se diversifica su aplicación.

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; por ello, se estudian permanentemente para conocer mejor sus características y así poder mejorarlas. (Vargas Hernández, C., Jiménez, F. and Londoño Calderón, C. *et al*; 2007).

El proceso de anodización se emplea para mejorar las propiedades superficiales del aluminio mediante la fabricación de una capa de óxido duro que tiene alta resistencia al desgaste. El Aluminio anodizado tiene una variedad de aplicaciones tales como aeroes-

pacial, arquitectura, electrónica, las industrias marinas, etc. La capa gruesa anodizada también se puede utilizar para la protección térmica de moldes de aluminio en procesos que involucren refrigeración. (Roshani, M., Sabour Rouhaghdam, A., Aliofkhaeaei, M. and Heydari Astaraee, A., *et al* 2016).

Anodizado

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. 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.

Tipo barrera

Es una película 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 la Al_2O_3 . Estas películas se caracterizan por ser compactas y poseer propiedades dieléctricas interesantes

Tipo porosa

La película se crece sólo de forma controlada sobre el sustrato de Al por medio de una



celda electrolítica con un electrolito en el cual sea parcialmente soluble la Al_2O_3 . Se caracterizan por poseer espesores de varios micrones y propiedades de resistencia a la abrasión y a la corrosión. (Vargas Hernández, C., Jiménez, F. and Londoño Calderón, C. *et al*; 2007).

La clasificación de tipos de anodizado se basa principalmente en los espesores de capa generadas, todo esto sin importar el medio acuoso donde se desarrolla el proceso y sin tomar en cuenta los tiempos o corrientes aplicadas durante la anodización. Los anodizados se clasifican básicamente en dos tipos:

- a) Anodizado blando: consiste en tener espesores de capa $\leq 30 \mu m$, son utilizadas para aplicaciones estéticas y decorativas como perfiles.
- b) Anodizado duro: consiste en espesores de capa desde 30 hasta 100 μm , se utilizan en aplicaciones industriales, por el aumento de las propiedades mecánicas. (H.Masuda, A.Abe, M.Nakao, A.Yokoo, T.Tamamura and K.Nishio *et al* 2003).

Se usan varios electrolitos para producir la oxidación del metal. Los más comunes son el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual es el más utilizado en la industria en general y el ácido crómico ($HCrO_3$), utilizado en ambientes marítimos y en aeronaves, aunque con diversas concentraciones que determinan procesos diferenciados.

La técnica consiste en que la parte a anodizar se sumerge en una solución electrolítica adecuada con un conductor insoluble, se pasa corriente a través del conductor a la parte a anodizar. Las partes a anodizar están normalmente conectadas al polo positivo y al conductor insoluble al polo negativo de la fuente eléctrica. El conductor inerte puede ser aluminio o plomo. Cuando se suministra corriente, se formará gas de oxígeno en el ánodo, y gas de hidrógeno en el cátodo, pero el oxígeno formado no se libera, sino que entra en reacción con el aluminio formando una película pasivante de óxido de aluminio (Al_2O_3). A medida que el proceso continúa, el espesor y la velocidad de crecimiento de la película aumentan. Con el fin de hacer que el revestimiento sea impermeable y no absorbente a productos químicos y a otras soluciones, se lleva a cabo un sellado en el que la alúmina producida se convierte en alúmina hidratada. (Henley V.F. *et al* 1981).

La cantidad de Al_2O_3 formada durante la anodización es directamente proporcional a la densidad de corriente y al tiempo, mientras que el crecimiento de la película depende de la composición química, la concentración del electrolito y las condiciones de anodización. Algunos de los electrolitos tienen poca o ninguna acción de disolvente sobre el recubrimiento de óxido, de manera que se forman películas muy finas usualmente conocidas como recubrimientos de tipo capa de barrera, cuyo espesor depende únicamente de la ten-

sión aplicada. Este tipo de revestimientos se producen típicamente en soluciones de borato y ácido bórico. El ácido sulfúrico es un electrolito que disuelve ligeramente el revestimiento formado, así, a medida que el proceso de oxidación continúa, se obtienen películas porosas (Kikuchi, T., Takenaga, A., Natsui, S., Suzuki, R. *et al* 2017).

La estructura y características de la capa anódica puede modificarse en función de diferentes parámetros: naturaleza del electrolito, composición, temperatura del electrolito, tiempo de tratamiento y voltaje de aplicación.

La celda electrolítica para crecer la capa de óxido de aluminio está compuesta por dos electrodos, una fuente de voltaje y un electrolito que por lo general son soluciones acuosas de ácidos anteriormente mencionados. 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 (O'Sullivan J.P. and Wood G.C. *et al* 1970).

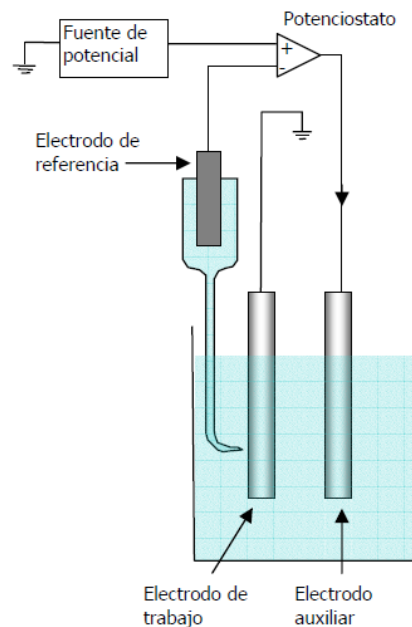


Figura 1. Proceso de polarización anódica. (O'Sullivan J.P. and Wood G.C. *et al* 1970).



Los parámetros más importantes a tomar en cuenta durante el diseño del proceso de anodización son voltaje, densidad de corriente, tipo de celda, pH, distancia inter-electrodo, naturaleza del electrolito, concentración del electrolito, tiempo de tratamiento, inyección del aire y temperatura del electrolito. A continuación se describe cómo inciden algunas de ellas en la película anódica obtenida.

Influencia de la temperatura del electrolito

En general, para obtener una película anódica con buenas características, la fluctuación de temperatura de la solución durante el proceso de anodización debe ser lo más pequeña posible. Lo ideal es controlar la temperatura en un rango de $\pm 2^\circ\text{C}$. Dado que el exceso de electricidad causará calor y no se puede perder, causará disolución de la película, parcial o total. Con el fin de controlar la temperatura del electrolito, el anodizado de aluminio a menudo necesita equiparse con tubería de enfriamiento utilizando otros equipos de refrigeración en la pared del electrolizador. (Zhou M. *et al* 2002). El rango de temperatura de trabajo fluctúa de 40 a 50 °C.

Influencia de la concentración del electrolito

En términos generales, el electrolito se selecciona en función del material a anodizar. A título de ejemplo, podemos mencionar que, si se tiene una aleación de aluminio con alto contenido de cobre, nunca se debe trabajar con concentración baja de electrolito, ya que esto causará mayor disolución de la capa anódica formada. En la técnica de anodizado duro de ácido mixto, determinados componentes de los ácidos orgánicos, cuyo objetivo es mejorar la temperatura oxidante y reducir la dificultad de producción. El anodizado duro se utiliza para obtener un acabado con la dureza equivalente a la de un acero cimentado pero con el peso y la resistencia del aluminio. En el proceso de anodizado duro se obtienen capas de espesores más grandes que en el caso del anodizado sulfúrico normal o el anodizado crómico. Esto se consigue con una baja concentración del electrolito y a baja temperatura (Zhou M. *et al* 2002).

Influencia de la composición de la aleación

La composición y naturaleza de los elementos en una aleación de aluminio inciden directamente en la apariencia final de la película obtenida. Si la pureza es alta, es más fácil obtener oxidación decorativa incolora, trans-



parente y película brillante, mientras que cuanto más alto es el contenido de aleación, la película es transparente y brillante. Si el contenido de cobre o silicio de la aleación de aluminio es mayor, la oxidación anódica será más difícil de colorear (Xu X, Lin GH, Chen ZH. *et al* 2005).

Influencia de la densidad de corriente

La densidad de corriente aplicada afecta directamente en la velocidad de crecimiento de la película de oxidación y, si se excede del valor óptimo, puede reducir el espesor de la película. El resultado adverso se atribuye a que la densidad de corriente excesivamente alta aumentará el efecto del calor en porosidad de la película de oxidación, lo que causa la aceleración de disolución de la película de oxidación. Por el contrario, manejar valores excesivamente bajos de densidad de corriente no está permitido ya que se afecta considerablemente la velocidad de crecimiento de la película de oxidación, haciendo el proceso poco rentable (Schneider, M., Liebmann, T., Langklotz, U., Michaelis, A., *et al* 2017).

Influencia del tiempo de oxidación

El tiempo de proceso de anodizado está en función de la concentración y naturaleza del electrolito, la temperatura, la densidad de corriente y el espesor de la película de óxido deseado. Si la temperatura del electrolito es menor y la densidad de corriente es mayor, la velocidad de crecimiento es más rápida y el tiempo de oxidación para la obtención del espesor deseado de película será más corto. En la etapa inicial, el desarrollo del espesor de la película de oxidación es casi lineal con el tiempo de oxidación, sin embargo, conforme transcurre el tiempo, la velocidad de crecimiento de la capa se reducirá gradualmente, y finalmente, se detendrá. En general, el tiempo de oxidación no debe ser mayor a sesenta minutos (Su JW, Li QM, *et al* 2002).

Recomendaciones para evitar la disolución de capa anódica

Para evitar la disolución de la capa de anodizado se sugiere tomar en cuenta los siguientes puntos: (1) optimizar el potencial aplicado y el valor de densidad de corriente aplicada; (2) fijar la temperatura del electrolito en el rango óptimo de trabajo y permitir fluctuaciones de $\pm 2^{\circ}\text{C}$; (3) elegir diferentes formas de onda adicionales y de corriente según sea la composición de una aleación diferente; (4) asegurar un buen contacto eléc-



trico en cada uno de los electrodos; (5) la influencia de la anodización dura en aleación es mayor que la anodización dura convencional

(Rodrigues, S.P., Almeida, C.F., Cavaleiro, A., Carvalho, S., *et al* 2017).

Técnicas de Caracterización	
TÉCNICA	RESULTADOS OBTENIDOS
Difracción de rayos X (<i>DRX</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis de estructura cristalina • Análisis de tensiones residuales.
Microscopia electrónica de barrido (<i>MEB</i>) y Microanálisis por Dispersión de Energía (<i>EDS</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Morfología de la superficie y tamaño de los poros. • Análisis Químico semicuantitativo
Microscopía Óptica Software Scanning Probe Image Processor SPIP 4.7.4. de Image Metrology <i>E/S</i> .	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis de Imágenes. • Análisis de Porosidad • Distribuciones de tamaño y diámetro de poro
Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (<i>XPS</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Estado químico y estructura electrónica de los elementos que existen en un material.
Microscopia de fuerza atómica (<i>AFM</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Detecta fuerzas del orden de los <u>nanonewtons</u>. • Rugosidad promedio de la capa anódica

Tabla 1. Técnicas de Caracterización empleadas en la caracterización de películas anódicas (Elaboración propia).

Optimización estadística

La metodología de superficies de respuesta (MSR) es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que la respuesta de interés recibe la influencia de diversas variables y donde el objetivo es optimizar esta respuesta. El propósito inicial de estas

técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta. Cuando decimos que el valor real esperado, η , que toma la variable de interés considerada está

influido por los niveles de k factores cuantitativos, X_1, X_2, \dots, X_k , esto significa que existe alguna función de X_1, X_2, \dots, X_k que proporciona el correspondiente valor de n para alguna combinación dada de niveles, ϵ es el error observado en la respuesta.

$$y = f(x_1, x_2) + \epsilon$$

$$n = f(x_1, x_2)$$

Para ayudar a visualizar la forma de una superficie de respuesta, con frecuencia se grafican los contornos de la superficie de respuesta como se muestran en la siguiente figura.

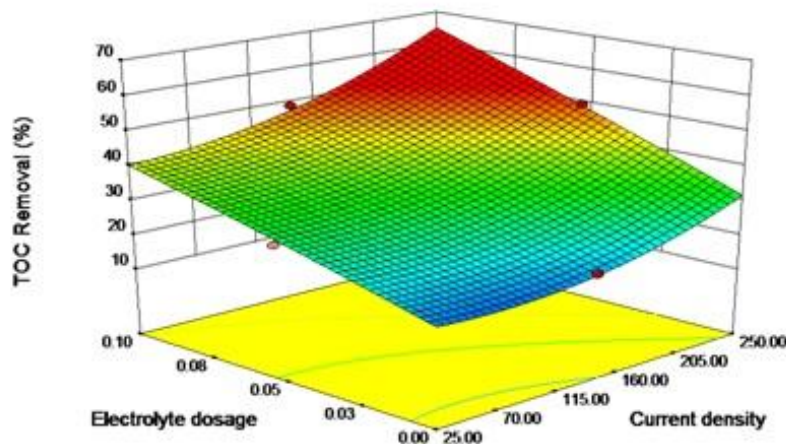


Figura 2. Superficie de respuesta tridimensional (Montgomery D.,C. *et al* 2004).

La metodología de superficie de respuesta es un procedimiento secuencial, por lo general cuando está en un punto de la superficie

de respuesta que está apartado del óptimo, el sistema presentará una curvatura moderada y el modelo del primer orden será apropiado.



El objetivo en este caso es llevar al experimentador de manera rápida y eficiente por la trayectoria del mejoramiento hasta la vecindad general del óptimo y que, una vez localizada, ésta puede emplearse en un modelo de segundo orden.

El análisis de respuesta facilita en gran medida la elección apropiada del diseño experimental. Las características deseables en el diseño son las siguientes:

1. Proporciona una distribución razonable de los puntos de los datos en toda la región de interés.
2. Permite que se investigue la adecuación del modelo, incluyendo la falta de ajuste.
3. Permite que los experimentos se realicen en bloque.
4. Permite que los diseños de orden superior se construyan secuencialmente.
5. Proporciona una estimación interna del error.
6. Proporciona estimaciones precisas de los coeficientes del modelo.
7. Proporciona un buen perfil de varianza de predicción en toda la región experimental.
8. Proporciona una robustez razonable contra los puntos atípicos o valores faltantes.
9. No requiere un gran número de corridas.
10. No requiere demasiados niveles de las variables independientes.
11. Asegura la simplicidad del cálculo de los parámetros del modelo.

El gráfico de contornos es una técnica utilizada para ayudar a visualizar la forma que puede tener una superficie de respuesta tridimensional, consiste en trazar las denominadas líneas de contorno, que son curvas correspondientes a valores constantes de la respuesta, sobre el plano X_1X_2 . Geométricamente, cada línea de contorno es una proyección sobre el plano X_1X_2 de una sección de la superficie de respuesta al intersectar con un plano paralelo al X_1X_2 . La gráfica de contornos resulta útil para estudiar los niveles de los factores en los que se da un cambio en la forma o altura de la superficie de respuesta. La existencia de gráficas de contorno no está limitada a tres dimensiones a pesar de que en el caso en que haya más de tres factores de influencia no es posible la representación geométrica. No obstante, el hecho de poder representar gráficas de contorno para problemas en los cuales haya dos o tres factores permite visualizar más fácilmente la situación general. Un ejemplo de este

grafico se observa en la siguiente figura para recubrimientos de aluminio anodizado (Montgomery D., C. *et al* 2004).

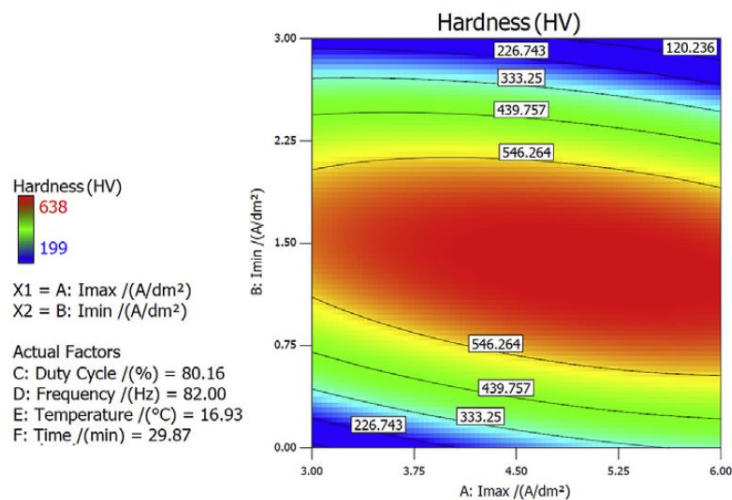


Figura 3. Grafica de contornos de la dureza para recubrimientos anodizados de Al (densidades de corriente máximas y mínimas) (Iman Mohammadi, 2016).

Las densidades de corriente máxima y mínima tienen un efecto negativo sobre la dureza de los recubrimientos anodizados. Como se muestra en la figura 4, cuando se incrementan ambos parámetros simultáneamente, la dureza de los recubrimientos anodizados está en su estado crítico, de acuerdo con el coeficiente de la interacción entre estos factores. De hecho, cuando se utiliza corriente de pulso, el valor mínimo la densidad de corriente tiene un comportamiento de recuperación para el crecimiento

del recubrimiento anodizado. Esto significa que cuando las muestras se anodizan con esta corriente, un poco de calor se disipa. En otras palabras, usar la corriente de pulso causa la reducción de la concentración de calor en la superficie y, posteriormente, aumenta la dureza.

Estabilidad química de la capa anódica

Las curvas de polarización o curvas Tafel muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo

este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

En coordenadas ordinarias, las curvas de Tafel anódicas y catódicas para un mismo sistema pueden adquirir la forma representada en la figura 4.

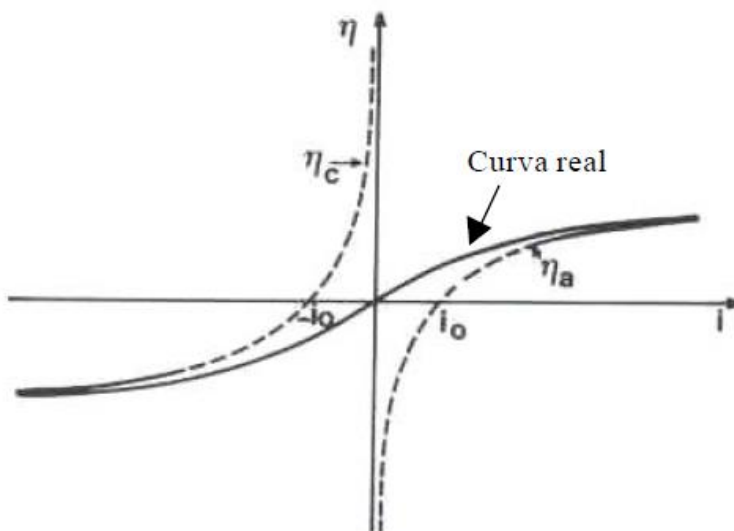


Figura 4. Curvas de polarización de Tafel (Stern, M and Geary A, L *et al* 1957).

Las curvas de Tafel se realizan sobre muestras metálicas aplicando un sobrepotencial alrededor de unos 300 mV en sentido anódico y catódico al potencial de corrosión, el valor de i_{corr} se obtiene de la extrapolación de la porción lineal de la curva de polarización al E_{corr} . Las curvas resultantes en la práctica se desvían de dicha linealidad en las vecindades del potencial de corrosión, aunque am-

bas curvas contienen segmentos lineales conocidas como región tafeliana. La extrapolación de un segmento lineal en las curvas anódica y catódica proporciona la posibilidad de encontrar el potencial y corriente de corrosión. Los valores encontrados son estrictamente válidos solamente cuando la región lineal de Tafel abarca varias etapas de corriente.



El proceso de anodizado garantiza una excelente resistencia a la corrosión y al desgaste lo cual extiende la vida útil del dispositivo utilizado en una aplicación específica, por lo cual es de gran interés la obtención de capas de óxido con las propiedades adecuadas según los requerimientos. Para lograr estos resultados se requiere conocer ampliamente el efecto que se produce al manipular las variables de proceso, entre otras: densidad de corriente aplicada, tiempo de proceso, temperatura y naturaleza del electrolito y distancia interelectrodo.

Bibliografía

- H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura and K. Nishio, "Observación detallada de la unión celular en la alúmina anódica porosa con células cuadradas" *Adv. Materials* 15 (2003) 161
- Henley V.F. "Anodic oxidation of Aluminium and its Alloys" Pergamon press, London. Department of Mechanical Engineering, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria., 1981,
- Mohammadi, I., Ahmadi, S. "Effect of pulse current parameters on the mechanical and corrosion". Department of Mechanical Engineering. Elsevier, 495.
- Montgomery D.,C. "Diseño y Análisis de Experimentos" México, D.F: Limusa, S.A de C.V.(2004).
- O'sullivan J.P. and Wood G.C., "The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium". The Royal Society, 1970, July. Vol. 317,p.547.
- Rodrigues, S.P., Almeida, C.F., Cavaleiro, A., Carvalho, S., "Water and oil wettability of anodized 6016 aluminum alloy surface". Elsevier B.V. Depart. of Mechanical Engineering, 2017, June. 4800-058.
- Roshani, M., Sabour Rouhaghdam, A., Aliofkhazraei, M. and Heydari Astaræe, A., "Optimization of mechanical properties for pulsed anodizing of aluminum". Elsevier B.V. Department of Materials Engineering; 2016, December, 14115-143.
- Schneider, M., Liebmann, T., Langklotz, U., Michaelis, A., "Microelectrochemical investigation of anodic oxide formation on the aluminum alloy AA2024". Elsevier B.V. Department of Materials Engineering; 2017, July.
- Stern, M and Geary A, L. "Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape polarization curves". J. Electrochem.Soc., 1957. pags 41(1)
- Su JW, Li QM." Aluminum and aluminum hard anodizing". J Sichuan Ordnance 2002; 8: 32-35.
- Vargas Hernández, C., Jiménez, F. and Londoño Calderon, c.. "Crecimiento de Películas de Óxido de Aluminio por métodos Electroquímicos". Scientia et Technica, 2007, May.No. 34, p.545.
- Kikuchi, T., Takenaga, A., Natsui, S., Suzuki, R., "Advanced hard anodic alumina coatings via



etidronic acid anodizing" Elsevier B.V. Faculty of Engineering; 2017, July, 060-8628.

Xu X, Lin GH, Chen ZH. "*The study on the factors that affect the aluminum anodizing film quality*". Plating Finishing 2005; 24(2): 7- 10.

Zhou M. "*Aluminum room temperature hard anodizing technology.Mechanism of organic additives and bath liquid maintenance*". Plating Environ Protect 2002; 22 (3): 28-30.