

**DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLÍTICO SOBRE
DURALUMINIO EN H_3PO_4 CON ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL**

**FELIX DAVID BARAJAS RUEDA
JHON ALEXANDER MOJICA GALEANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2007**

**DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLÍTICO SOBRE
DURALUMINIO EN H_3PO_4 CON ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL**

**FELIX DAVID BARAJAS RUEDA
JHON ALEXANDER MOJICA GALEANO**

**Tesis de grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Director: M.Sc. Custodio Vásquez
Profesor UIS**

**Co Director: M.Sc. Hugo Armando Estupiñán Durán
Profesor UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2007

DEDICATORIA:

A Dios por regalarme la vida, por su bendición y protección.

A mi padre Rodrigo Barajas (q.e.p.d.), por su ejemplo, por los valores que inculcó en mí y por su apoyo incondicional durante el tiempo que estuvo a mi lado.

A mi madre María del Carmen Rueda, por estar siempre a mi lado, por brindarme su apoyo y su amor de madre.

A mi esposa Gina Barajas, por su respaldo, por su apoyo incondicional, por brindarme su amor y por ser mi complemento ideal.

A mi hijo David Rodrigo, por ser el motor que impulsa mis sueños, por su alegría y por ser el más lindo regalo que dios me ha dado.

A mi hermano, por siempre estar ahí cuando lo he necesitado y por ser el mejor hermano del mundo.

A mi familia, por su apoyo incondicional y desinteresado.

“Las metas por lejanas que sean con esfuerzo y dedicación se pueden alcanzar”

Felix David Barajas Rueda

DEDICATORIA:

Esto fue posible primero con la ayuda de Dios, gracias por darme la vida y la oportunidad de realizar este sueño y darme la fe de que esto durará por siempre.

Quiero dedicarle este proyecto a mi familia, A mis padres por guiarme en mi camino por la vida, por el amor, el cariño, su comprensión, sus cuidados y su motivación, por su suavidad y dureza al hablarme y ayudarme a ser una mejor persona.

En especial a mi señora madre quien que con su delicadeza, ha aplaudido mis éxitos y criticado mis derrotas, me ha dado siempre el apoyo y el impulso para ampliar mis conocimientos y estar más cerca de mis metas profesionales.

A mis amigos por compartir momentos inolvidables, llenos de experiencias positivas y negativas pero que nos han hecho crecer y fortalecer nuestra amistad.

Jhon Alexander Mojica Galeano

AGRADECIMIENTOS:

Le agradecemos a las siguientes instituciones y personas por su aporte científico y profesional durante el desarrollo de este trabajo de investigación y nuestra formación profesional.

- La universidad industrial de Santander por brindarme la oportunidad de formarme como persona y profesional
- La escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y a todos sus docentes por permitirme el desarrollo integral y profesional.
- Al Grupo de Investigación en Corrosión por su apoyo técnico y científico.
- Al profesor Custodio Vásquez por su apoyo invaluable en la dirección de este proyecto.
- Al ingeniero Hugo Estupiñán por su apoyo durante la realización de este proyecto.
- Al profesor Darío Yesid Peña por su apoyo y colaboración incondicional para la realización de esta investigación.
- A Manuel Andrade y Yezid García por su colaboración oportuna durante la realización de este proyecto.
- A todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron al desarrollo de este proyecto.

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLÍTICO SOBRE DURALUMINIO EN H_3PO_4 CON ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL*

AUTORES: FELIX DAVID BARAJAS RUEDA, JHON ALEXANDER MOJICA GALEANO**

PALABRAS CLAVES: Duraluminio, Anodizado, Electrodeposición De Níquel

En los últimos años el aluminio y sus aleaciones han venido siendo utilizados en la fabricación de instrumentos para aplicaciones quirúrgicas de uso externo, encontrándose en contacto directo con fluidos corporales como el sudor, por lo cual se hace necesario la implementación de un proceso de anodizado el cual forme una capa protectora, para disminuir la velocidad de corrosión o de deterioro de tales instrumentos. En la presente investigación probetas de duraluminio de forma circular con diámetro de 14 mm y espesor de 2 mm fueron anodizadas en H_3PO_4 1M a 10 voltios por tiempos de 900 segundos, posteriormente fueron electrodepositadas con níquel para obtener un coloreado oscuro de la capa anódica. La caracterización de la capa anódica se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopia de energía dispersa (EDS), evaluándose el espesor y la composición.

Los procesos de anodizado y electrodepositado fueron llevados a cabo de forma independiente determinando en cada uno de ellos las mejores condiciones de operación, posteriormente se realizó el anodizado y electrodepositado de forma consecutiva para llevar a cabo la caracterización de la capa formada.

Mediante el proceso de anodizado en H_3PO_4 se obtuvieron películas anódicas porosas uniformes sobre toda la superficie de las muestras, presentando espesores promedio de 38 μ , los cuales aumentaron la resistencia total a la transferencia de carga disminuyendo la velocidad de corrosión. Con la electrodeposición de níquel en los poros de la capa anódica se obtuvo un coloreado superficial de tonalidad oscura, siendo de gran aplicación en decoración y en otros campos en donde se requiera la disminución de la reflexión de luz.

* Proyecto de grado

** Facultad De Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director: M.Sc. Custodio Vásquez

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A PROCESS OF ELECTROLYTIC ANODIZING ON DURALUMIN IN H_3PO_4 WITH NICKEL ELECTRODEPOSITION*

AUTHORS: FELIX DAVID BARAJAS RUEDA, JHON ALEXANDER MOJICA GALEANO**

KEY WORDS: Duralumin, Anodization, Electrodeposition of Nickel.

In the last years the aluminum and its alloys have been used in the manufacture of instruments for surgical applications of external use, contact in direct with corporal fluids like the sweat, thus makes necessary the implementation of a process of anodizing which forms a protective coating, to reduce the corrosion or deterioration rate of such instruments. In the present investigation samples of duralumin of circular form with diameter of 14 mm and thickness of 2 mm were anodized in H_3PO_4 1M at 10 volts per times of 900 seconds, later they were electroplated with nickel to obtain dark coloring of the anodic layer.

The characterization of the anodic layer was carried out by using techniques of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and energy disperse spectroscopy (EDS), evaluating the thickness and the composition. The processes of anodizing and electrodeposition were carried out of independently determining in each one of them the best conditions of operation, then were carried out the anodizing and electrodeposition of consecutive form, and then characterize the formed layer.

By means of the process of anodizing in H_3PO_4 , uniform porous anodic films were obtained on all the surface of the samples, presenting thicknesses average of 38 μ , which increased the total resistance to the load transference decreasing the corrosion rate. With the nickel electroplating in the pores of the anodic layer a surface coloring of dark tonality was obtained, being of great application in decoration and other fields in where the decrease of the light reflection is required.

* Degree Project

** Facultad of Physique Chemical Engineerings, School Engineerings Metallurgica. Director: M.Sc. Custodio Vásquez.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	4
1.1.1. Aleantes y clasificación de las aleaciones del aluminio.	6
1.1.2. Comportamiento del aluminio de diversas purezas y las aleaciones con el anodizado.....	7
1.2. BIOMATERIALES.....	8
1.2.1. BIOCOMPATIBILIDAD	10
1.3. ALÚMINA.....	11
1.3.1. Propiedades de las capas de alúmina.....	13
1.3.1.1. Espesor de las capas de óxido.....	13
1.3.1.2. Porosidad de las capas de óxido.....	14
1.3.1.3 Adherencia.....	14
1.3.1.4. Aspecto	14
1.3.1.5. Propiedades ópticas	15
1.3.1.6. Propiedades eléctricas	15
1.3.1.7. Propiedades químicas.....	15
1.4. ANODIZADO DE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.....	16
1.4.1. La capa de óxido.....	16
1.4.2. Principio del anodizado.....	16
1.4.3. Influencia de los parámetros de operación sobre la oxidación y la disolución.....	18

1.4.3.1. Concentración del electrolito.....	18
1.4.3.2. Temperatura.....	18
1.4.3.3. Densidad de corriente.....	19
1.4.3.4. Duración del anodizado.....	19
1.5. MECANISMOS DE LA FORMACIÓN Y ESTRUCTURA DE LA CAPA DE ÓXIDO.....	20
1.5.1. Películas anódicas tipo barrera.....	20
1.5.1.1. Comportamiento voltaje - tiempo de películas tipo barrera.	20
1.5.1.2. Morfología y estructura de las películas tipo barrera.	22
1.5.1.3. Crecimiento de la película barrera.....	22
1.5.2. Películas Anódicas Tipo Porosas.....	23
1.5.2.1. Comportamiento voltaje – tiempo.....	24
1.5.2.2. Morfología y Estructura de las Películas Tipo Porosas.....	26
1.5.2.3. Crecimiento de las películas porosas.	28
1.5.2.4. Iniciación del poro.....	28
1.5.2.5. Crecimiento de la película anódica porosa en el estado estacionario.	31
1.5.2.6. Aplicaciones decorativas de las películas anódicas porosas..	33
1.6. TEORÍA DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL.....	36
1.6.1. Electrodeposición de níquel con ánodos insolubles.	36
1.6.2. Electrolitos usados para la electrodeposición de níquel.	37
1.6.3. Factores de operación en la electrodeposición de níquel.....	40
1.6.3.1. pH de operación.	40
1.6.3.2. Temperatura.....	41
1.6.3.3. Densidad de corriente.....	42
1.6.3.4. Filtración.	42
1.6.4. Comportamiento del níquel en la electrodeposición.	42
1.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (EIS).....	43
2. METODOLOGÍA.....	49

2.1. ETAPA 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	49
2.2. ETAPA 2: DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	49
2.2.1. Actividad 1. Selección de baños electrolíticos	49
2.2.2. Actividad 2. Diseño de Experimentos	50
2.3. ETAPA 3. DESARROLLO DE EXPERIMENTOS	53
2.3.1. Actividad 1. Preparación de las probetas	53
2.3.2. Actividad 2. Anodizado potencioestático y monitoreo del proceso.	56
2.3.3. Actividad 3. Determinación del espesor de capa por EIS	56
2.3.4. Actividad 4. Determinación de las mejores condiciones de anodizado	58
2.3.5. Actividad 5. Electrodepositado de níquel sobre la capa de alúmina y monitoreo del proceso	58
2.3.6. Actividad 6. Determinación de las mejores condiciones de electrodeposición.	60
2.3.7. Electrodeposición a las mejores condiciones	60
2.3.8. Sellado	60
2.4 ETAPA 4. Resultados y Análisis de resultados.	60
2.4.1. Determinación de las mejores condiciones de anodizado.	60
2.4.2. Anodizado a las condiciones óptimas.	63
2.4.3. Caracterización de la capa anódica.	65
2.4.4. Electrodepositado de níquel sobre la capa anódica.....	69
2.4.5. Caracterización de la electrodeposición de níquel sobre la capa anódica.	70
4. CONCLUSIONES	73
5. RECOMENDACIONES	74
6. BIBLIOGRAFÍA	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Órtesis de pierna Figura 2. Órtesis para dedos.....	11
Figura 3. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo barrera.....	21
Figura 4 Esquema de capa de óxido tipo Barrera.....	22
Figura 5. Esquema que representa el transporte iónico a través de la capa de óxido de aluminio.	23
Figura 6. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo porosas.	25
Figura 7. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo porosas.	26
Figura 8. Primer modelo de estructura de la película porosa de óxido de aluminio, propuesta por Keller, Hunter y Robinson.	27
Figura 9. Distribución no uniforme de la corriente, durante el crecimiento inicial del desarrollo del poro, (superficie inicial no electropulida).	29
Figura 10. Representación esquemática de una capa porosa con electrocoloreado con un anodizado.....	34
Figura 11. Representación esquemática de una capa porosa con electrocoloreado con dos anodizados.	34
Figura 12 Representación esquemática de una capa porosa con coloreado por tintes orgánicos.....	35
Figura 13. Circuito Equivalente.....	44
Figura 14. Diagrama de Nyquist.	45
Figura 15. Diagrama de Bode.....	46
Figura 16. Diagrama de flujo de la metodología utilizada.	48
Figura 17. Forma y dimensiones de las probetas usadas.....	53

Figura 18 a) probeta de trabajo b) montaje de la celda de trabajo c) montaje completo para anodizar.	56
Figura 19. Celda de trabajo para prueba EIS.	58
Figura 20 a) montaje de la celda de para electrodeposición, b) montaje completo para electrodeposición.	59
Figura 21. Diagramas de Pareto	62
Figura 22. Curvas cronoamperométricas del anodizado final a las mejores condiciones.	64
Figura 23. Diagramas de Bode y Nyquist de una probeta en blanco y la anodizada.	66
Figura 24. Micrografías SEM a) de una película de oxido de Al formada en duraluminio X5000 b) muestra de duraluminio antes de anodizar X1000.	67
Figura 25. Curvas Cronoamperométricas del proceso de electrodeposición de níquel.	69
Figura 26. Foto probeta después de electrodepositar Ni	71
Figura 27. Micrografía SEM a) de una película de alúmina b)de una película de alúmina después de electrodepositar Ni.	71

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las variables de operación del anodizado.	50
Tabla 2. Clasificación de las variables de operación de la electrodeposición.....	51
Tabla 3. Valores de las Variables Manipulables del anodizado.	52
Tabla 4. Valores de las Variables Manipulables de la electrodeposición de níquel.	52
Tabla 5. Composición de la solución Ringer.....	57
Tabla 6. Resultados de espesor obtenidos.....	61
Tabla 7. Condiciones finales de anodizado.	63
Tabla 8. Porcentaje de elementos aleantes a) probeta inicial y b) probeta anodinada.	68
Tabla 9. Condiciones de electrodepositado.....	69
Tabla 10. Porcentaje de elementos aleantes a) probeta anodizada y b) probeta electrodepositada.....	72

INTRODUCCIÓN

El anodizado del aluminio y sus aleaciones han 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.

En este trabajo se aplicará 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 para lo cual se determina el color, espesor y

composición química de la capa de óxido formada para garantizar el buen desempeño de la aleación al contacto con el cuerpo humano y sus fluidos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener películas anódicas electrolíticas sobre duraluminio en H_3PO_4 con electrodeposición de níquel.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar capas anódicas negras sobre duraluminio en H_3PO_4 con electrodeposición de níquel.
- Determinar el espesor y la composición química de las capas formadas mediante técnicas de SEM-EDS y EIS.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio posee poca resistencia mecánica, por lo cual se usa con otros elementos formando aleaciones, mejorando así sus propiedades mecánicas, y de este modo, ofreciendo a la industria una variedad amplia de combinaciones de resistencia mecánica, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión.¹

Dentro del ciclo vital del aluminio, éste se encuentra actualmente en la etapa de madurez, es decir su producción está estabilizada desde hace un par de décadas, aunque en la industria de la automoción su uso es cada vez mayor. Esta aparente contradicción se debe a que está siendo sustituido por nuevos materiales, como los polímeros o los materiales compuestos, en aplicaciones en las que hasta ahora se había utilizado el aluminio. Esto mismo ocurre en mayor medida con los metales ferrosos, donde su producción sí ha disminuido, al verse sustituidos por los nuevos materiales o por el propio aluminio, es el caso de los automóviles o motocicletas, donde cada día aparecen más motos con bastidores de aluminio y coches con suspensiones, partes del chasis y carrocería fabricados con aluminio.

Cuando se habla de aluminio se tienen en cuenta todas sus aleaciones, satisface como ningún otro metal las actuales demandas que se piden a un material estructural como son:

¹ POSTIGO L. Química general aplicada, España, Ed. Sopena 1982, p. 31.

- 1 Ligero, la densidad del aluminio ($2,70 \text{ g/cm}^3$) es realmente baja comparada con la del hierro ($7,90 \text{ g/cm}^3$).
- 2 La buena resistencia mecánica de algunas de sus aleaciones, incluso a altas temperaturas, hace que éste sustituya a aleaciones de titanio en el mundo aeronáutico, donde la ligereza unida a la resistencia mecánica son factores importantísimos.²

Una propiedad importante es su reciclabilidad, ya que si bien el aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, el proceso de obtención del aluminio requiere una alta cantidad de energía en comparación con otros metales como puede ser el acero, pero esta cantidad de energía se reduce enormemente en el proceso de producción secundaria (reciclaje) para el caso del aluminio, provocando que la industria lo tenga muy en cuenta a la hora de ahorrar dinero en forma de energía.

Como propiedades físicas del aluminio caben resaltar, su alta conductividad térmica y eléctrica, esta última le hace adecuado para muchas aplicaciones dentro de la industria eléctrica, su baja temperatura de fusión unido a su elevada temperatura de ebullición hacen al aluminio muy idóneo para la fundición. El aluminio cristaliza en la red FCC (ó CCC) y no sufre cambios alotrópicos, lo que le confiere una alta plasticidad, aunque las propiedades mecánicas varían enormemente según sean los elementos aleantes y los tratamientos termomecánicos a los que se haya sometido el aluminio.³

² Metals Handbook. 9 Edition. Volumen 2.5, 1982.

³ SAENZ Carlos, BELTRAN Jose. Manual del aluminio, Principios y procedimientos modernos de fabricación. Editorial Reverté S.A. 1985. Barcelona.

1.1.1. Aleantes y clasificación de las aleaciones del aluminio.

Las propiedades del aluminio dependen de un conjunto de factores, de éstos, el más importante es la existencia de aleantes. Con la excepción del aluminio puro (99,99 % de pureza), técnicamente se utilizan sólo materiales de aluminio que contienen otros elementos. Aún en el aluminio puro, las impurezas (Fe y Si) determinan, en gran medida, sus propiedades mecánicas.

Los elementos aleantes principales del aluminio son: cobre (Cu), silicio (Si), magnesio (Mg), zinc (Zn) y manganeso (Mn):

En menores cantidades existen, frecuentemente, como impurezas o aditivos: hierro (Fe), cromo (Cr) y titanio (Ti). Para aleaciones especiales se adiciona: níquel (Ni), cobalto (Co), plata (Ag), litio (Li), vanadio (V), circonio (Zr), estaño (Sn), plomo (Pb), cadmio (Cd) y bismuto (Bi).

La clasificación del aluminio y sus aleaciones se divide en dos grandes grupos bien diferenciados, estos dos grupos son: forja y fundición. Esta división se debe a los diferentes procesos de conformado que puede sufrir el aluminio y sus aleaciones.

Dentro del grupo de aleaciones de aluminio forjado se encuentra otra división clara, que es la del grupo de las tratables térmicamente y las no tratables térmicamente. Las no tratables térmicamente solo pueden ser trabajadas en frío con el fin de aumentar su resistencia.

Conviene señalar que, dentro de las aleaciones para forja, los grupos principales de las no tratables térmicamente son: 1xxx, 3xxx y 5xxx. Dentro de las tratables térmicamente los grupos principales son: 2xxx, 6xxx y 7xxx. En esta última división, se encuentran las aleaciones de aluminio con mayores resistencias mecánicas, los grupos 2xxx y 7xxx, por lo que son las aleaciones más indicadas para este trabajo.⁴

1.1.2. Comportamiento del aluminio de diversas purezas y las aleaciones con el anodizado.

- *Efecto de los Constituyentes*

Los constituyentes de las aleaciones o las impurezas reaccionan de formas diversas con el electrolito y al paso de la corriente.

Los constituyentes en solución sólida no perjudican generalmente la transparencia de la capa, siempre que la solución sea homogénea. Cuando se presenta en cantidad importante, pueden producir en todos los casos una porosidad sensible.

El cobre, el magnesio, el cinc, tienen un gran campo de solubilidad en el aluminio lo cual permite obtener un brillo extraordinario, por abrillantado electrolítico o químico que no se altera por anodizado.

Los constituyentes fuera de solución, ni disueltos, ni atacados, afectan profundamente el aspecto de las capas de óxido. Este es caso del silicio y los compuestos Al-Mn y Al-Cu. El silicio permanece en estado molecular y da capas

⁴ Aluminio ascan de Colombia. Manual del Aluminio. 1975.

con un tono gris sucio, y este es más intenso cuando es alto el valor del contenido de silicio y el espesor de la capa.

Los constituyentes fuera de solución disueltos u oxidados en el curso del tratamiento, como el cobre, cuyas velocidades de oxidación y de disolución son mayores que en el aluminio, no afectan la transparencia de la capa, pero la hacen más porosa. Es necesario señalar que la forma de dispersión de los constituyentes es igualmente importante: los elementos solubles en el baño se separan bajo una forma basta, dejando la capa transparente; por el contrario, los elementos insolubles finalmente repartidos tienden a opacar más la capa. Se puede aprovechar la introducción de ciertos elementos para obtener una coloración natural en los productos anodizados. De un modo general, los constituyentes fuera de la solución sólida son abundantes en las juntas de los granos. De esto resulta que las juntas de granos tienen tendencia a destacar después del anodizado.⁵

1.2. BIOMATERIALES

Los biomateriales se pueden definir como materiales biológicos comunes tales como piel, madera, o cualquier elemento que remplace la función de los tejidos o de los órganos vivos. En otros términos, un biomaterial es una sustancia diseñada para ser implantada o incorporada dentro del sistema vivo.

Los biomateriales son materiales funcionales, es decir cumplen una función específica en el cuerpo humano, se implantan con el objeto de reemplazar y/o

⁵ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Enciclopedia del aluminio volumen 5: procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones II. Ediciones Urmo 1972 Bilbao.

restaurar tejidos vivos y sus funciones con lo que se busca relevar el sufrimiento y prolongar la vida del paciente, lo cual implica que están expuestos de modo temporal o permanente a fluidos del cuerpo.

En los últimos años ha tomado fuerza la utilización de biomateriales para la fabricación de instrumental quirúrgico lo cual ha favorecido el campo de la cirugía moderna.

Debido a que los biomateriales restauran funciones de tejidos vivos y órganos en el cuerpo, es esencial entender las relaciones existentes entre las propiedades, funciones y estructuras de los materiales biológicos, por lo que son estudiados bajo tres aspectos fundamentales: materiales biológicos, materiales de implante y la interacción existente entre ellos dentro del cuerpo.

Según su composición química los biomateriales se clasifican en metálicos, plásticos o poliméricos, cerámicos y compuestos; según su origen se clasifican en naturales y sintéticos y según su estructura en sólidos y porosos; otra clasificación práctica los divide en dispositivos implantables y dispositivos no implantables.

El éxito de un biomaterial o de un implante depende de tres factores principales: propiedades y biocompatibilidad del implante, condiciones de salud del receptor, y habilidad del cirujano que realiza el implante; la física sólo se aplica al primero.

Los requisitos que debe cumplir un biomaterial son:

1. Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante la presencia del biomaterial
2. No ser tóxico, ni carcinógeno.
3. Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo) e inerte.
4. Tener una resistencia mecánica adecuada.
5. Tener un tiempo de fatiga adecuado.
6. Tener densidad y peso adecuados.
7. Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados.
8. Ser relativamente barato, reproducible y fácil de fabricar y procesar para su producción en gran escala.

1.2.1. BIOCOMPATIBILIDAD

La aceptabilidad biológica, y el estudio de la interacción de los biomateriales con los tejidos susceptibles que están en contacto con ellos, se conoce con el nombre de biocompatibilidad. Cualquier riesgo biológico que pueda ser consecuencia de la utilización de biomateriales, depende de una serie de factores incluyendo el uso, frecuencia, duración de la exposición, cantidad o identidad de sustancias migradas al cuerpo.

La utilización de nuevos materiales en medicina necesita de una evaluación preclínica indispensable, que incluye diversos niveles:

1. Caracterización físico-química: se realiza el estudio de las características mecánicas y su composición química.
2. Evaluación biológica que comprende el estudio de la biocompatibilidad.

Como aspectos de la biocompatibilidad de un material, en cuanto a los fenómenos que suceden en el cuerpo humano, se pueden nombrar: procesos iniciales en la superficie del biomaterial, corrosión y degradación sufrida, respuesta local, y respuesta sistémica. Estos cuatro fenómenos son el objetivo de todo estudio de biocompatibilidad.⁶



Figura 1. Órtesis de pierna

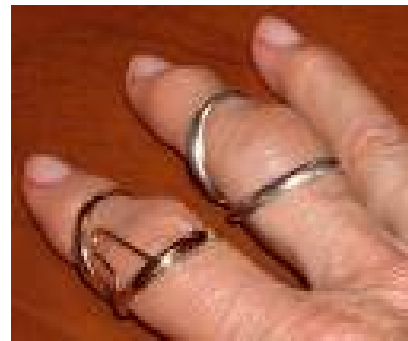


Figura 2. Órtesis para dedos.

El duraluminio está siendo últimamente usado como biomaterial de uso externo en la fabricación de Órtesis lumbar, cervical, de muñeca, de falanges y de extremidades inferiores.

En las figuras 1 y 2 se pueden apreciar órtesis de dedos y órtesis de pierna fabricadas en duraluminio.

1.3. ALÚMINA

El óxido de aluminio (Al_2O_3) es conocido principalmente por sus aplicaciones tecnológicas. Se encuentra presente, en su fase amorfa, en forma de capas delgadísimas en la superficie del aluminio en contacto con el aire. Es conocido el hecho que estas capas de óxido producen en ciertos metales como el titanio,

⁶ 29. KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002

aluminio y acero un efecto de pasivación que los hace aptos para su uso en ingeniería. Por otro lado, dentro de la amplia variedad de las cerámicas se considera al $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ como uno de los sistemas binarios más importantes. El conocimiento de la estructura microscópica del Al_2O_3 puede proporcionar información clave acerca de los procesos de oxidación y pasivación mencionados anteriormente, además de una mejor comprensión del origen de sus excelentes propiedades mecánicas.

- *Alúmina Cerámica:*

El óxido de aluminio Al_2O_3 (a menudo referenciado como alúmina), es quizás, el material más comúnmente usado en la producción de cerámicas. Las razones de su aceptación son muchas; alta dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, y baja conductividad eléctrica, y también económico de fabricar.

La alúmina cerámica incluye actualmente una familia de materiales, típicamente la alúmina tiene contenidos desde 85% a $\geq 99\%$ Al_2O_3 , siendo el resto bordes de grano, las diferentes variedades de alúmina provienen de requisitos para diversas aplicaciones. Por ejemplo, alúmina cerámica al 85% se usa en molienda donde se requiere de alta dureza. La alúmina que se encuentra en un rango de pureza de 90 a 97% se encuentra a menudo en aplicaciones electrónicas como material substrato, debido a la baja conductividad eléctrica.⁷

⁷ ASM. Handbook Properties and selection nonferrous alloys and special purpose materials. Volume 2.

1.3.1. Propiedades de las capas de alúmina.

1.3.1.1. Espesor de las capas de óxido.

Se ha visto que el espesor no resulta proporcional a la duración del anodizado más que dentro de un rango de tiempo, en relación con la naturaleza del metal y las velocidades respectivas de oxidación y disolución. Existe, por lo tanto, una limitación de este espesor que podrá ponerse de acuerdo con el resultado a obtener.

Se admiten, generalmente, en los tratamientos de carácter estrictamente decorativo, espesores del orden de 5 a 10 μ , según las posibilidades de coloreado. En el caso de protección, tenga o no carácter decorativo, se resuelve generalmente mediante capas de 15 a 25 μ . En cualquier caso, el anodizado de protección de las aleaciones Al-Cu en medio sulfúrico apenas puede dar más que capas de un espesor eficaz del orden de 10 μ .

- *Influencia del espesor en las dimensiones del objeto anodizado.*

La capa de óxido se forma a expensas del metal que desplaza, pero como su volumen específico es mayor que el del metal resulta un aumento de las dimensiones finales en las piezas anodizadas. El aumento de las dimensiones depende de la porosidad de la capa, y por lo tanto, en particular de la naturaleza del metal.

En las capas duras, y por consecuencia gruesas, la variación de las dimensiones se estabiliza alrededor de la mitad del espesor total de la capa formada.

1.3.1.2. Porosidad de las capas de óxido.

La porosidad es un elemento importante de las capas de óxido porque afecta a la resistencia a la abrasión y a la resistencia química, e igualmente condiciona la facilidad de coloreado y la eficacia del sellado (colmatado).

1.3.1.3 Adherencia

Las películas de óxido, contrariamente a los depósitos electrolíticos, no plantean ningún problema práctico de adherencia. Hacen cuerpo con el metal y si bien son susceptibles de agrietarse o escamarse, no se despegan del metal base. El único caso en que se pueden observar películas que se despegan del metal es aquél en que se haya dejado la pieza mucho tiempo en el electrólito sin corriente después de su anodizado.

1.3.1.4. Aspecto

El aspecto depende de la naturaleza del metal y del procedimiento utilizado así como de la preparación inicial del objeto a anodizar. Si bien la única preparación indispensable para el anodizado es un cuidadoso desengrasado, se pueden utilizar procedimientos de decapada, satinado químico, arenado fino o grueso.

La formación de la capa de óxido modifica parcialmente este aspecto inicial que, de hecho, no puede exigirse más que para ciertas cualidades de aluminio o aleaciones según los espesores requeridos.

1.3.1.5. Propiedades ópticas

Poder Reflectante: El poder reflectante es una propiedad de la superficie del metal y no de la película de alúmina. La capa de óxido modifica el poder reflectante, no solamente por las impurezas que eventualmente puede contener, sino también porque ella misma absorbe selectivamente ciertas radiaciones.

1.3.1.6. Propiedades eléctricas

Resistividad: La tensión de rotura aumenta con el espesor de la capa de óxido, pero no es sensiblemente proporcional a la misma. Por otra parte, la tensión de rotura esta influenciada por la naturaleza del metal, la preparación de superficie, la porosidad de la capa y la calidad del sellado.

Esta medida que tiene importancia en si para las aplicaciones en las que se busca precisamente un aislamiento eléctrico.

1.3.1.7. Propiedades químicas.

Las propiedades químicas de la película anódica son las de la alúmina que es de carácter anfótero. Si bien la alúmina es disuelta por la bases fuertes y los ácidos fuertes esto no quiere decir que, el aluminio base será atacado. La película anódica resiste bien todas las soluciones en las que el pH está comprendido entre 6 y 9.

La resistencia a las intemperies de las capas de óxido está en función directa de la calidad del sellado.

La experiencia demuestra que en atmósfera industrial o marina normal, el espesor debe ser al menos de 15 μ . En una atmósfera particularmente severa, como por ejemplo, simultáneamente marina e industrial, el espesor debe ser de 20 a 25 μ .

En distinta escala interviene también:

- La continuidad de la capa
- La naturaleza del metal base
- El estado superficial
- La naturaleza del anodizado

1.4. ANODIZADO DE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.

1.4.1. La capa de óxido.

La superficie de aluminio y sus aleaciones se recubre de una película delgada de óxido, que constituye en sí una protección natural del metal contra la acción de los agentes atmosféricos; esta capa natural de Al_2O_3 tiene un espesor, más o menos regular, del orden de 0.01 μ sobre un metal recientemente decapado; puede llegar a 0.2 ó 0.4 μ sobre un metal que haya permanecido en un horno de recocido. Por un tiempo el valor protector de la capa de óxido natural puede perderse y no siempre evita la formación de puntos de corrosión. Se pueden obtener películas de óxidos artificiales mucho más gruesas y de características distintas a las de la capa natural, más protectoras por procedimientos químicos o electrolíticos.

1.4.2. Principio del anodizado.

El aluminio tiene un potencial normal igual a -1.66 volts, por lo cual en contacto con el aire, la superficie del aluminio y sus aleaciones, se recubren

espontáneamente de una fina capa de óxido de aluminio, de espesores de 30 - 100Å, que le confiere cierto grado de protección. Esta protección se debe a que el óxido formado sobre el aluminio es adherente y compacto, actuando como barrera que impide que iones agresivos del ambiente interactúen con el metal base y provoquen corrosión. Sin embargo, la estabilidad de esta capa en ambientes corrosivos se ve afectada tanto por sus propiedades químicas, como por la morfología del metal base y su delgado espesor.⁸

La mejor forma de proteger al aluminio y sus aleaciones de tales ambientes corrosivos, se consigue recubriendo su superficie con gruesas capas de óxido de hasta 0,2 mm. El proceso industrialmente, utilizado para lograr esta protección se conoce como anodizado, el que consiste en hacer crecer en forma controlada, a corriente o potencial constante, una película anódica de Al_2O_3 sobre el aluminio o sus aleaciones, que actúan como ánodos en una celda electroquímica que contiene un electrolito que puede ser neutro o ácido.⁹

La morfología de las películas anódicas de Al_2O_3 , depende principalmente del electrolito en que fueron formadas durante la anodización, y se clasifican en dos tipos: películas tipo barrera y películas tipo porosas. Las películas tipo barrera, son aquellas películas formadas en electrolitos neutros, donde existe muy poca solubilización del óxido; se caracterizan por ser finas, compactas y poseer propiedades dieléctricas. Por otra parte, las películas porosas son formadas en un electrolito que tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y por lo tanto, porosidad en la interfase óxido-electrolito; algunos de los electrolitos utilizados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de ciertos ácidos. Estas películas se caracterizan por

⁸ BARRAND Pierre, GADEAU Robert, Op. Cit.

⁹ FEDOTIEV N; GRILJES S. Op. Cit.

poseer espesores de varios micrones y propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión, lo que permite la aplicación en exteriores del aluminio y principalmente sus aleaciones, tanto en arquitectura como en aeronáutica.⁵ Los electrolitos ácidos más usados industrialmente, para proteger las aleaciones de aluminio, son el ácido sulfúrico y el ácido crómico, siendo este último, el más empleado en aeronáutica, por la formación de películas de óxido con buenas propiedades anticorrosivas.¹⁰

1.4.3. Influencia de los parámetros de operación sobre la oxidación y la disolución.

Cuatro parámetros fundamentales actúan sobre los dos factores de formación de la capa de óxido.

1.4.3.1. Concentración del electrolito.

La velocidad de oxidación es proporcional al grado de disolución electrolítica que se mide por la conductividad del electrolito. Siendo la velocidad de disolución una función lineal creciente de la concentración.

1.4.3.2. Temperatura.

Su acción es prácticamente nula sobre la velocidad de oxidación, porque afecta muy poco la conductividad del baño. Por el contrario, actúa de forma exponencial sobre la velocidad de disolución, por lo que es un factor importantísimo. Un aumento de algunos grados de temperatura del baño puede conducir a la pulverización, fenómeno en el cual el reataque de la capa de óxido no deja formar,

¹⁰ SPADAFORA Stephen. Metal Finishing, 4, p. 53 - 57, (1994).

alrededor de los poros ligeros pilares de alúmina que se deshacen al simple contacto con el dedo.

1.4.3.3. Densidad de corriente.

La velocidad de oxidación es proporcional a la densidad de corriente. Teóricamente, este valor no tiene ninguna acción directa sobre la velocidad de disolución. No obstante, los poros son verdaderos conductores eléctricos, ya que los iones, para ejercer su acción, deben llegar hasta la capa barrera. A este respecto tienen una resistencia fijada por sus dimensiones y por la resistividad del electrolito del que están llenos. Cuanto mayor es la corriente, mayores son las pérdidas por efecto Joule. Debido a esto la densidad de corriente actúa sobre la temperatura y favorece indirectamente la disolución.

Es necesario señalar igualmente que en el anodizado, el elemento resistencia, está constituido esencialmente por la capa de óxido en sí, y no por el electrolito (la resistencia de la solución sólo es del orden de 1/4000 de la de los poros de la capa de óxido). Por lo tanto la relación que existe entre la densidad de corriente y la tensión de alimentación de la cuba es variable, según la forma y dimensiones de los poros.

1.4.3.4. Duración del anodizado.

Es evidente que cuanto más largo es el tratamiento, mayor es el espesor de la capa de óxido; pero al mismo tiempo la disolución tiende a hacerse más activa. Los conductores, que son los poros, se alargan, aumentando su resistencia y, como consecuencia, la temperatura de la capa. De esta forma la velocidad de disolución tiende a aumentar. Se observa que la velocidad de formación de la capa, que es el resultante de las velocidades de oxidación y de disolución, no es

constante mas, sino hasta un cierto tiempo, por encima del cual, la velocidad de disolución se iguala a la velocidad de oxidación, y la curva del espesor en función del tiempo tiende hacia una asíntota, y el crecimiento se hace prácticamente nulo.¹¹

1.5. MECANISMOS DE LA FORMACIÓN Y ESTRUCTURA DE LA CAPA DE ÓXIDO.

1.5.1. Películas anódicas tipo barrera.

Las películas tipo barrera se desarrollan durante el anodizado de aluminio en electrolitos en los cuales la película de óxido es prácticamente insoluble. Estas películas se caracterizan por ser finas, compactas y con propiedades dieléctricas, por lo cual tienen gran aplicación en la industria electrónica. Algunos de los electrolitos usados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de boratos, tartratos, citratos y fosfatos (pH 6 - 7).

1.5.1.1. Comportamiento voltaje - tiempo de películas tipo barrera.

La figura 3, representa el comportamiento general del voltaje en función del tiempo, para la anodización a corriente constante de aluminio. En esta figura, se aprecia que el crecimiento de este tipo de películas se caracteriza por un aumento del voltaje, aproximadamente lineal con el tiempo, desde el inicio del anodizado hasta llegar a un voltaje de ruptura del óxido.

¹¹ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

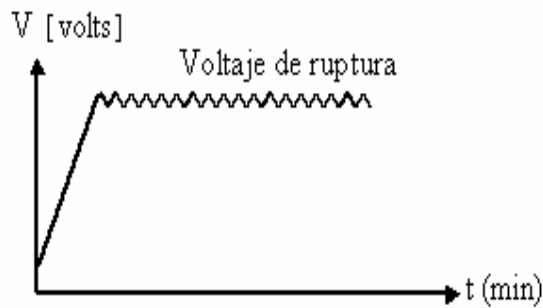


Figura 3. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo barrera.

Durante la región lineal, el espesor del óxido es proporcional al voltaje de formación y existe un campo eléctrico constante a través del óxido. La fuerza del campo, definida como el voltaje a través del óxido dividido por el espesor del óxido, se encuentra en el rango de $10^6 - 10^7$ V/cm.

Las películas de alúmina anódica tienen una baja conductividad electrónica, pero una alta conductividad iónica; por lo tanto bajo la influencia de una fuerza de campo eléctrico alta, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga.

En el denominado voltaje de ruptura del óxido, el óxido ha alcanzado cierto espesor y ocurren fenómenos de recalentamientos locales que provocan el rompimiento del óxido, apreciándose fenómenos de luminiscencia durante este período del anodizado. Al producirse ruptura en la capa de óxido, se genera oxidación del agua en los centros de conducción electrónica, que corresponden a agregados metálicos de algunas impurezas o aleantes que contiene el aluminio.¹²

¹² GORUX W; YOUNG L. and ZOBEL F. Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. J. O. M. Bockris Plenum Press, New York V. 4 Cap.3, (1966).

1.5.1.2. Morfología y estructura de las películas tipo barrera.

Estudios realizados a través de microscopía de transmisión electrónica de secciones de óxido, han mostrado que las películas barreras formadas a temperatura ambiente son generalmente compactas y con espesores uniformes, tal como se aprecia en figura 4. La morfología y estructura de la película resultante, están relacionadas con el pretratamiento dado al aluminio puro antes del anodizado y de las condiciones del anodizado. La figura 4 representa esquemáticamente la morfología y estructura de una película tipo barrera.¹³

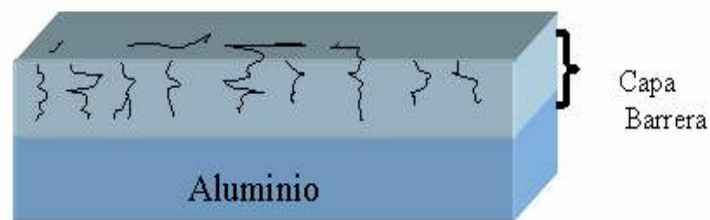


Figura 4 Esquema de capa de óxido tipo Barrera.

1.5.1.3. Crecimiento de la película barrera

Xu y colaboradores^{14,15} dilucidaron los principales aspectos de la formación de las películas tipo barrera sobre aluminio. Ellos propusieron, que el crecimiento de la película ocurre por ingreso de iones O^{2-}/OH^- y salida de iones Al^{+3} , a través de la película de óxido preexistente, para desarrollar una película sólida en la interfase metal-óxido.

¹³ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

¹⁴ XU Y; THOMPSON G; WOOD G. and BETHUNE B. Corros. Sci., 27, 83, (1987).

¹⁵ XU Y; THOMPSON G; WOOD G. Trans. Yns. Met. Finish. 63, 98, (1985).

La naturaleza precisa de las especies móviles y sus mecanismos de transporte, ya sean saltos simples o saltos a través de todo el espesor del óxido, no es clara, sin embargo, hay consenso de opiniones en que durante el crecimiento de la película ocurren tanto el ingreso de iones O^{2-} como la salida de iones Al^{+3} (figura 5).

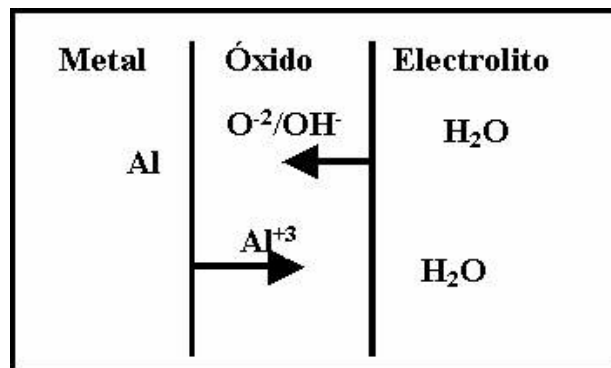


Figura 5. Esquema que representa el transporte iónico a través de la capa de óxido de aluminio.

1.5.2. Películas Anódicas Tipo Porosas.

La capa anódica porosa, posee una morfología tal que permite una excelente protección a la corrosión, ya que posee en la interfase metal/óxido una capa de óxido compacta sobre la cual se encuentran poros de unos pocos ángstrom de diámetro y perpendiculares al metal base. Estos poros pueden ser sellados en un proceso posterior, en el cual, las piezas anodizadas se sumergen en agua destilada a 98 -100 °C, hasta que el óxido en el interior de los poros se transforme en óxido hidratado, que al tener mayor volumen que el óxido no hidratado, rellenan completamente el poro. En esta etapa, también es posible incorporar en el agua del sellado, agentes inhibidores de la corrosión, para aumentar el grado de protección.

Otra aplicación que ofrece la formación de capas porosas, es que es posible depositar electroquímicamente metales de transición en el fondo de sus poros, con lo cual se obtienen anodizados coloreados. Este proceso se denomina electrocoloreado, utiliza corriente alterna y también requiere de un posterior sellado para aumentar la durabilidad del color. Además, de esta forma de colorear, existe otra que no requiere de aplicación de corriente, la cual consiste simplemente en sumergir las piezas anodizadas en soluciones pigmentadas, tales como anilinas, quedando el pigmento incorporado en la zona superior del poro. Este proceso se denomina coloreado por tintes orgánicos y también requiere de sellado; es de inferior calidad al anterior, pero permite una mayor gama de colores.

Las películas anódicas tipo porosas se desarrollan durante el anodizado de aluminio en electrolitos donde el óxido es parcialmente soluble. Estas películas se caracterizan por tener una morfología porosa, espesores de varios micrones y muy buenas propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión, por lo cual se las emplea en construcciones arquitectónicas, automóviles y aeronáutica. Algunos de los electrolitos más utilizados son soluciones acuosas de ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico y crómico.

1.5.2.1. Comportamiento voltaje – tiempo.

El registro del comportamiento voltaje-tiempo durante el anodizado a corriente constante, que lleva al desarrollo de películas porosas, se caracteriza por poseer tres zonas particulares como se observa en la figura 6. En la primera zona, que corresponde al comienzo del anodizado, el voltaje aumenta en forma aproximadamente lineal con el tiempo, hasta llegar a un máximo. De acuerdo a la

evidencia experimental informada en literatura, la zona 1, correspondería a la formación de la capa barrera.

En la segunda zona, hay una reducción del voltaje, que se asocia a una baja en la resistencia iónica del óxido debido a la formación de los poros. En la tercera zona, que corresponde al estado estacionario, existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro, manteniéndose el equilibrio de tal manera que sólo los poros mayores continúan propagándose durante el crecimiento de la película anódica porosa y la capa barrera de ésta, mantiene un espesor constante. Tanto el voltaje máximo como el voltaje del estado estacionario, dependen de la densidad de corriente aplicada, la temperatura y el tipo de electrolito ácido¹⁶.

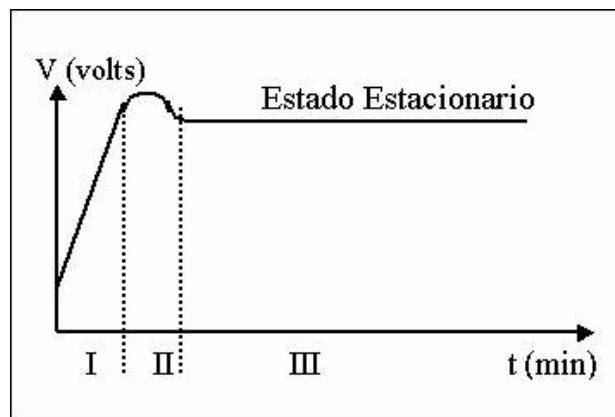


Figura 6. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo porosas.

¹⁶ THOMPSON G. and WOOD G. 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).

1.5.2.2. Morfología y Estructura de las Películas Tipo Porosas.

Micrografías electrónicas de las películas han mostrado que estos óxidos están caracterizados por una capa barrera unida al metal base y una capa exterior porosa ubicada sobre la capa barrera (Fig. 7). El espesor de ambas capas y el diámetro de los poros, se relacionan con las condiciones experimentales usadas durante el anodizado de aluminio.¹⁷

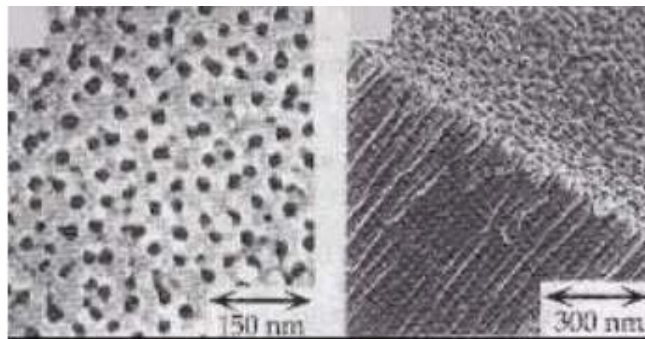


Figura 7. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo porosas.

Keller, Hunter y Robinson, a través de detalladas observaciones microscópicas de las películas anódicas, propusieron el primer modelo de estructura de las películas porosas (figura 8). 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.¹⁸

¹⁷ O`SULLIVAN P; WOOD G. Proc. Roy. Soc., A317, 511, (1970).

¹⁸ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

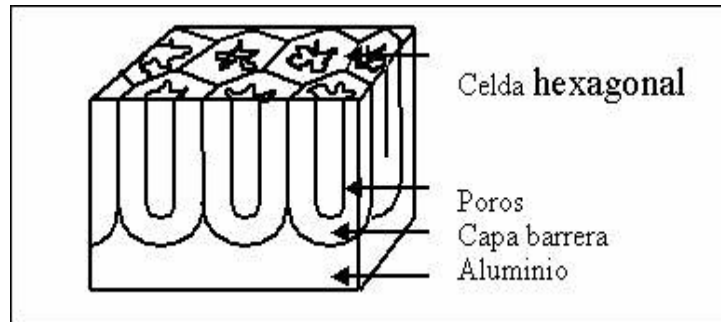


Figura 8. Primer modelo de estructura de la película porosa de óxido de aluminio, propuesta por Keller, Hunter y Robinson.

El tamaño de las celdas aumenta con el aumento del voltaje de anodizado¹⁹. El diámetro del poro en su base varía entre unas pocas décimas a unos pocos cientos de ángstrom,^{20 21} dependiendo principalmente del tipo de ácido, como también de la composición y pretratamiento del sustrato metálico, pH, temperatura y densidad de corriente o voltaje de anodización.^{22 23}

La estructura de las celdas hexagonales regulares mencionadas anteriormente, generalmente no se mantiene, dependiendo de las especies del electrolito y condiciones del anodizado²⁴. En estudios morfológicos del óxido, también se informa que el contorno de las secciones de los poros puede variar desde poros cilíndricos, a poros ramificados, cuando se anodizan aleaciones de aluminio, en especial si contienen cobre.^{25 26}

¹⁹ THOMPSON G; FURNEAUX R; WOOD G. Corros. Sci., 18, 481, (1978).

²⁰ DIGGLE J; DOWWNIE T; C Goulding, Chem Rev., 69, 365, (1969).

²¹ PAOLINI G; MASAERO M; SACCHI F; PAGANELLI M. J. Electrochem. Soc., 112, 32, (1965).

²² BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

²³ PAOLINI G; MASAERO M; SACCHI F; PAGANELLI M. J. Op. Cit.

²⁴ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

²⁵ RAI K; RUCKENSTEIN E; CATAL J. 40, 117, (1975).

²⁶ CHU Y; RUCKENSTEIN E; J. CATL. 41, 384, (1976).

1.5.2.3. Crecimiento de las películas porosas.

El crecimiento de la película anódica porosa sobre aluminio, involucra la transformación de la delgada película de óxido natural que se produce espontáneamente sobre el aluminio al exponerlo al aire, en una nueva película de mayor grosor y compuesta por una capa barrera en la interfase metal-óxido y una capa porosa, desarrollada sobre la capa barrera, hacia la superficie exterior.

Hoar y Mott²⁷ postularon un proceso asistido por el campo eléctrico para la formación de películas porosas sobre aluminio. Ellos consideraron que la migración interna de iones O^{2-} a través de la capa barrera era menos probable que la migración de iones OH^- . Los iones producidos por disolución del óxido, migrarían a través de la capa barrera a la interfase metal-óxido, y ahí se combinarían con los iones Al^{+3} para producir el óxido de la capa barrera. Por otra parte, el protón liberado retornaría a la interfase óxido-electrolito.²⁸

1.5.2.4. Iniciación del poro.

En investigaciones de película barrera, se informa que en los bordes de las celdas hexagonales del óxido de aluminio, existe alúmina (óxido cristalino), la cual es menos atacada que la alúmina amorfa que se encuentra en el centro de estas celdas. De este modo, el centro de las celdas que es más susceptible de solubilizarse representaría el núcleo de un poro en formación.

²⁷ HOAR T. P; MOTT J. Phys. Chem. Solids, 9, 97, (1959).

²⁸ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

La iniciación de los poros esta estrechamente relacionada con las características de la superficie del metal previo al anodizado. Las características de la superficie dependen del tratamiento superficial empleado durante la preparación de las piezas. De acuerdo a literatura como resultado del pulido mecánico, la superficie del metal presenta una serie de concavidades y picos que provocan stress residual.

Por otra parte, con electropulido se produce una textura superficial libre de stress, pero con una superficie ondulada, donde las zonas más altas cubren con el borde de las celdas del sustrato metálico.^{29 30}

Existe evidencia de la relación entre la distribución no uniforme de corriente, durante el crecimiento inicial de la película, el desarrollo del poro y el aspecto original del metal.

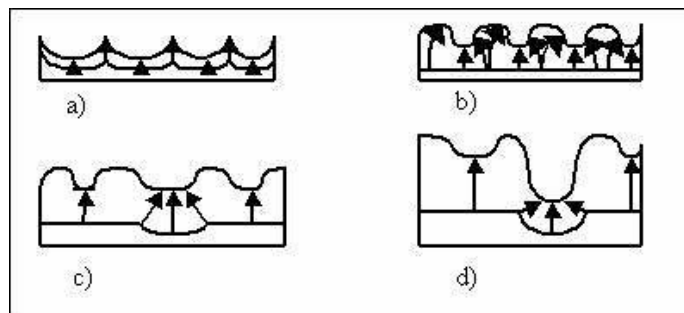


Figura 9. Distribución no uniforme de la corriente, durante el crecimiento inicial del desarrollo del poro, (superficie inicial no electropulida).

²⁹ FRANKLIN R. W. Conference on Anodizing Aluminum, Nottingham 1961, Aluminium Development Association.

³⁰ STIRLAND D. J; BICKNELL R. W. Electrochem. Soc., 106, 481, (1959)

La figura 9 muestra el crecimiento inicial uniforme, donde la distribución de corriente es relativamente uniforme.

a) La corriente es mayor en la parte superior de las rugosidades del metal, con el consecuente desarrollo local de gruesas capas de óxido, procurando la llanura de la interfase metal - óxido.

b) Crecimiento preferencial local de gruesas capas de óxido y crecimiento de la capa barrera hasta que la corriente se concentra en delgadas regiones entre las protuberancias, que por su delgado espesor forman sitios de baja resistencia.

c) Hay una distribución efectiva de tamaños de celda entre las protuberancias, las celdas mayores son sitios preferentes para promover concentraciones de corriente y eventualmente desarrollar poros. Como el aluminio es consumido en este crecimiento de la película, la interfase metal-óxido toma una forma ondulada para mantener uniforme la fuerza del campo en esta región. El desarrollo de los poros mayores aumenta. Hoar y Mott, proponen que el poro se forma por disolución asistida por el campo eléctrico. La formación y disolución del óxido se ven incrementadas por campos altos locales en la base del poro. La explicación de esta observación, es que los poros no se formarán sino, hasta que se tenga un determinado espesor de capa barrera o espesor crítico.³¹

De acuerdo con Hoar y Yahalom ³², la iniciación del poro ocurre sólo cuando el campo eléctrico a través de la interfase óxido-solución es lo suficientemente bajo para permitir la formación de poros por el movimiento local interno de protones activados térmicamente por el campo. Calentamientos locales en la solución

³¹ THOMPSON G. and WOOD G. Op. Cit.

³² THOMPSON G. E; FURNEAUX R. C; GOUDE J. S; WOOD G. C. Trans, Inst. Metal Finish 56, 159, (1978).

adyacente y en la película misma favorecen la salida del protón y la disolución de Al^{+3} , causándose, con lo último, el desarrollo del poro en profundidad y su expansión radial. Las diferencias de movilidad de los iones, siendo alta para los iones Al^{+3} , producen una acumulación de cargas positivas en la capa barrera exterior, en las vecindades de la nucleación de un poro, de este modo la distribución de cargas positivas produciría la inhibición de la acción disolvente del óxido, por parte de los iones H^+ provenientes de la solución y que van hacia la capa barrera. Esto evitaría el exceso de expansión radial del poro y, por lo tanto la próxima nucleación de un poro ocurre a una apropiada distancia del poro inicialmente desarrollado.

1.5.2.5. Crecimiento de la película anódica porosa en el estado estacionario.

Al hacer un registro del comportamiento del voltaje en función del tiempo, se puede apreciar que durante el proceso de anodización se alcanza un estado estacionario, donde la velocidad de formación del óxido es equivalente a la velocidad de disolución de la película de óxido en la base de los poros. Una característica del crecimiento en la región del estado estacionario es que el espesor de la capa barrera en la base de los poros, permanece constante y el espesor total de la película, aumenta con el tiempo de anodizado.^{33 34}

O'Sullivan y Word,³⁵ a partir de observaciones de microscopía electrónica, señalaron que el voltaje del estado estacionario está relacionado con el crecimiento del óxido poroso, manteniendo constante la población y radio de poros. Ellos consideraron que el espesor constante de la capa barrera, se debía a la existencia de un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y la

³³ XU Y; THOMPSON G; WOOD G. Op. Cit.

³⁴ O'SULLIVAN J. P; WOOD G. C. Proc. Roy. Soc., A317, 511, (1970).

³⁵ HOAR T. P; YAHALOM J. Electrochem. Soc., 110, 614, (1963).

disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro. Aparte de que la disolución química es minimizada en la profundidad de los poros, debido a la alta concentración de iones aluminio en su interior, como resultado de la disolución en la base de los poros, existencia la asistencia del campo eléctrico y los posibles cambios en el pH en esa zona.

Los autores informan además, que durante el anodizado, en la parte exterior de la película de óxido (boca del poro), que fue formada inicialmente por anodización, se produce mayor tendencia a la disolución del óxido que en el material recién formado unido a la capa barrera. Tal disolución produce poros con forma de embudos, con amplios diámetros cerca de la superficie exterior.³⁶

En electrolitos ácidos, formadores de películas porosas, se han detectado concentraciones apreciables de iones aluminio (Al^{+3}), la presencia de estos iones en solución está asociada a los siguientes procesos:

- a) La disolución química, la cual generalmente procede en las paredes de los poros a una velocidad relativamente lenta.
- b) La eyección directa de los iones aluminio hacia el electrolito, la que es sugerida como la contribución mayoritaria,^{37 38 39}y
- c) La disolución en la base del poro por acción del campo eléctrico, la que ocurre a menor escala⁴⁰.

³⁶ O`SULLIVAN J. P; WOOD G. C. Proc. Roy. Soc., A317, 511, (1970). Op. Cit.

³⁷ XU Y; THOMPSON G; WOOD G. Op. Cit

³⁸ DIGGLE J; DOWWNIE T; GOULDING C. Op. Cit.

³⁹ SIEJKA J; ORTEGA C. Electrochem. Soc., 124, 883, (1977).

⁴⁰ THOMPSON G. and WOOD G. Op. Cit.

Por otro lado, Baley y Word ⁴¹, observaron que si el voltaje sube progresivamente durante el anodizado, se forman poros con forma de embudos invertidos, debido a que los poros producidos próximos a la capa barrera tienen diámetros más grandes que los producidos inicialmente, y que ahora se encuentran cerca de la superficie exterior, y que además han tenido una menor disolución de sus paredes por parte del electrolito.

1.5.2.6. Aplicaciones decorativas de las películas anódicas porosas.

Las películas tipo porosas, permiten incorporar en sus poros, depósitos de metales, así como tintes orgánicos, con los cuales se obtienen anodizados de diversos colores y que ofrecen gran aplicación en la construcción de fachadas, marcos de ventanas y otros artículos.

El electrocoloreado, es un proceso electroquímico con el cual se obtienen anodizados coloreados y requiere de uno o dos anodizados, un proceso de reducción y deposición de metales en el fondo del poro y un sellado final de poros en agua caliente. Cuando se quiere obtener un color café oscuro, se realiza un anodizado en solución de ácido sulfúrico y luego se colorea, sumergiendo las piezas anodizadas en una solución de sales de estaño y níquel, y se aplica corriente alterna por unos minutos.

En este proceso, durante el semiciclo catódico, se reducen los cationes de las sales en el fondo de los poros, con lo cual por refracción de la luz en el interior de los poros, se observará el color. El proceso termina con un sellado. En la figura 10, se representa esquemáticamente una capa anódica porosa con un depósito de metales en el fondo de los poros.

⁴¹ SIEJKA J; ORTEGA C. *Electrochem. Soc.*, 124, 883, (1977).

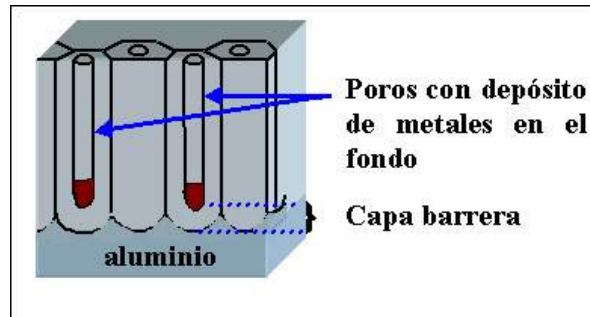


Figura 10. Representación esquemática de una capa porosa con electrocoloreado con un anodizado.

Para obtener otros colores, se realizan dos anodizados; el primero en solución de ácido sulfúrico y segundo en ácido fosfórico; con lo cual se obtienen poros con una base mas ancha y una zona superior mas angosta, tal como se aprecia en la figura 11.

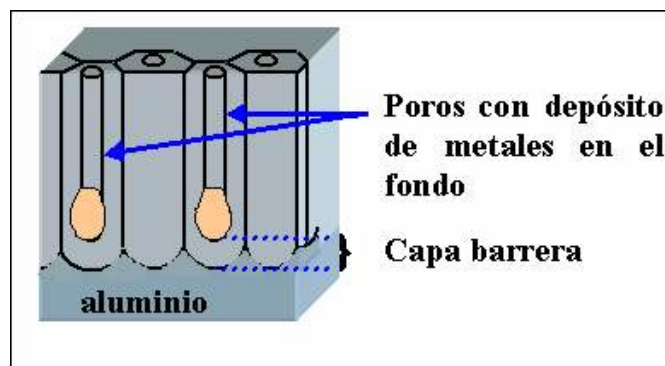


Figura 11. Representación esquemática de una capa porosa con electrocoloreado con dos anodizados.

Esta morfología permite, que con el siguiente proceso de reducción y depósito de cationes en el fondo del poro, la luz se refracte en forma más compleja, y así obtener una mayor gama de colores. Este proceso también requiere de sellado final de poros y se aplica en fachadas y marcos de ventanas.

El coloreado por tintes orgánicos es otro proceso que permite colorear las películas anódicas porosas y requiere de un solo anodizado, en solución de ácido sulfúrico y luego una inmersión en solución de tintes orgánicos, tales como anilinas, para terminar con el sellado en agua caliente.

En este proceso los tintes orgánicos quedan incorporados en la zona superior de los poros y el color observado se debe al color de la anilina. En la figura 12 se representa esquemáticamente este coloreado. Este proceso se aplica en artículos decorativos que no requieran estar expuestos a la luz solar, ya que son menos resistentes a la radiación que los objetos electrocoloreados.⁴²

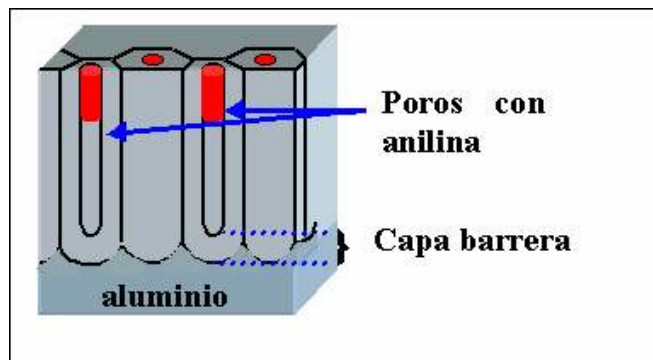


Figura 12 Representación esquemática de una capa porosa con coloreado por tintes orgánicos.

⁴² BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

1.6. TEORÍA DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL.

Los cátodos de níquel puro se pueden producir por electrodeposición, como es un proceso electrolítico, es posible asemejarlo al proceso de electrodisolución anódica en muchos detalles, sin embargo existe una diferencia básica entre estos dos procesos, en la electrodeposición catódica hay una reacción neta de celda mientras que en la electrodeposición anódica tal reacción neta de celda no existe.

Considerando la electrodeposición catódica de níquel, que fue el método experimental usado en el proyecto, utiliza ánodos insolubles para extraer níquel desde un lecho acuoso.

1.6.1. Electrodeposición de níquel con ánodos insolubles.

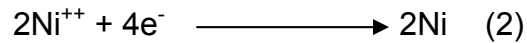
Esta forma de electrodeposición proporciona un medio de recuperación de níquel desde una solución acuosa. Como el níquel se deposita en un cátodo inmerso en el electrolito, la única función de los ánodos es transferir electrones al circuito externo, para liberarlos del cátodo. Por esta razón los ánodos son hechos de un material insoluble, como Pb-Sb o C que tiene una larga vida en electrolitos de sulfato.

Para que la corriente pase a través de la celda, la reacción química debe ocurrir en el ánodo; como los ánodos son insolubles esta reacción debe ser la descomposición del agua o la oxidación de los aniones. La forma de la ecuación es:

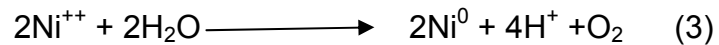


Esta reacción tiene un potencial standard de electrodo de 1.23 voltios.

La principal reacción catódica es:



La reacción neta de celda es⁴³:



1.6.2. Electrolitos usados para la electrodeposición de níquel.

En la variada literatura consultada sobre la composición de diferentes electrolitos usados para la obtención electrolítica de níquel, se ha encontrado que existe gran similitud entre ellos.

Los electrolíticos son capaces de dar depósitos de níquel gris, o con el uso de agentes orgánicos especiales y otros materiales, dan depósitos brillantes.

Los constituyentes principales de un electrolito son: sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico. El sulfato de níquel puede existir según la temperatura de cristalización, ya sea como $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los que cuando son puros contiene respectivamente 20.9% y 22.3%. En muchos casos la sal es una mezcla de estas dos sales, pero en los últimos años predomina la sal con $6\text{H}_2\text{O}$. Esta incertidumbre hace impracticable especificar la pureza del sulfato de níquel en término de su contenido de metal.

⁴³ LINGCHUAN Li. AC anodization of aluminum, electrodeposition of níquel and optical property examination.

El contenido de sulfato de níquel es uno de los factores que determina la densidad de corriente límite que puede ser empleada para obtener depósitos de níquel y es la principal fuente de iones níquel en estos electrolitos.

El cloruro de níquel se obtiene como $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que cuando está puro contiene 24.7% de níquel.

Es importante mantener el contenido de cloruro, desde dos puntos de vista. Primero, ayuda a la corrosión de ánodos, cuando se usa un ánodo de níquel casi puro. Segundo, mejora la conductividad que es de gran importancia práctica, porque reduce el voltaje requerido para conseguir una densidad de corriente indicada.

El contenido de ácido bórico es muy importante para facilitar mantener el pH constante, depósito uniforme, adhesión y ductibilidad. El ácido bórico es un ácido muy débil y se usa como agente tampón, tiene la misma influencia tampón a un pH de 5 a 6. Por lo tanto, podría decirse que su uso a un pH más bajo sería injustificado.

El hecho de que el ácido bórico sea considerado benéfico, se debe a que ejerce un efecto sobre el cátodo, cuyo pH de ordinario excede de 5.0. El ácido bórico retarda probablemente el aumento del pH en la película del cátodo a un valor en el que el óxido de níquel, o cualquier otro compuesto básico, se precipita aumentando así el límite de densidad de corriente arriba del cual se producen depósitos quemados.

Uno de los efectos más comunes y difíciles de predecir en la electrodeposición de níquel es su tendencia a producir depósitos porosos. Un poro se asocia con la presencia y retención de burbujas de gas de hidrógeno en la superficie del cátodo,

que evita el depósito del metal en ese punto. Un poro puede iniciarse en la superficie del cátodo, en cuyo caso constituye un punto a través del cual puede ocurrir la corrosión.

La evolución del hidrógeno es la causa inmediata más común de poros, pero en casos especiales la liberación de aire disuelto u otros gases pueden iniciar la porosidad. Si una solución se pone muy fría, por ejemplo por la noche, ésta disuelve más aire.

Cuando se calienta al pasar la corriente por otras causas, se libera algo de aire y si las burbujas suben a la superficie pueden causar agujeros.

El desprendimiento de hidrógeno no es por si mismo la causa de poros, para que el hidrogeno forme un poro, debe evolucionar en un determinado punto y luego ser retenido lo suficientemente para que el metal se deposite alrededor. La descarga local de hidrógeno es gobernada en gran parte por el sobrevoltaje de hidrógeno en esa parte de la superficie. Su relación en ese lugar está influenciada por la tensión superficial de la solución con respecto al hidrógeno.

El desprendimiento local de hidrógeno puede ser favorecido en presencia de:

- 1) Inclusiones u otras faltas de continuidad en la superficie del cátodo
- 2) Partículas suspendidas que pueden alojarse sobre el cátodo
- 3) Impurezas inorgánicas, como compuestos de hierro que pueden de preferencia depositarse en el cátodo.
- 4) Impurezas orgánicas como productos de la descomposición de agentes aditivos.

Una forma de evitar los poros en los depósitos de níquel, es purificar la solución haciendo una filtración con carbón activado.

1.6.3. Factores de operación en la electrodeposición de níquel.

Los factores importantes que pueden ser controlados en la operación son pH, temperatura, densidad de corriente y filtración.

1.6.3.1. pH de operación.

La elección del pH depende del tipo de solución electrolítica y las propiedades que se desean en el depósito. En general en baños de níquel opaco, un aumento de pH especialmente arriba de 5.0 produce depósitos más duros probablemente como resultado de una mayor precipitación e inclusión de material básico en el pH aún más elevado que exista en la película del cátodo. Recíprocamente, los de bajo pH son probablemente suaves. Hasta cierto punto esta diferencia es compensada por el hecho de normalmente se aplican corrientes de mayor densidad en baños de bajo pH; de aquí que el pH de la película del cátodo se aproxime al de los baños de alto pH. Se efectúa mejor el control del pH, equilibrando las condiciones de operación para evitar cambios rápidos o considerables en el pH. La causa principal de un cambio de pH es la diferencia entre el ánodo y el cátodo. El incluir ácido o álcali puede también cambiar el pH.

Los límites de valor de pH de los baños de níquel son de 1.5 y 6.0. Los baños de níquel normales tienen un pH entre 5.4 y 5.8 y los baños brillantes entre 2.4 y 2.8. Cuanto menor sea el pH, mayor es el peligro de desprendimiento de hidrógeno, y la aparición de fallas en los depósitos.

El valor de pH del baño tiene gran influencia en los depósitos, sobre todo en las propiedades mecánicas del recubrimiento.

Para obtener una nivelación máxima, apariencia mas uniforme y mayor brillo, se debe operar el pH lo mas alto posible dentro de los límites permitidos.

1.6.3.2. Temperatura.

En general es posible aplicar altas densidades de corriente en baños calientes y no en baños fríos, la ventaja de aplicar alta temperatura depende de varios factores incluyendo:

- 1) Más elevada solubilidad de níquel
- 2) Mayor conductividad
- 3) Reducida polarización tanto del ánodo como del cátodo
- 4) Aumento de eficiencia en el ánodo y el cátodo.

Entre las posibles desventajas de alta temperatura se hallan:

- 1) Aumento de la tendencia a la hidrólisis y a la precipitación, especialmente de impurezas como el hierro y el cinc que pueden causar porosidad
- 2) Vaporización excesiva.

En la práctica, se acostumbra usar temperaturas moderadamente altas, del orden de 40° a 50°C, pero en casos especiales se usan más altas.

1.6.3.3. Densidad de corriente.

La densidad de corriente permisible depende de los factores que se acaban de mencionar. A temperatura ambiente, especialmente en baños diluidos, se emplean densidades de corriente de 0.5 a 2 A/dm².

En baños fuertes y calientes, se pueden usar densidades de corriente hasta de 6 A/dm².

1.6.3.4. Filtración.

Es esencial la filtración a través de una capa de carbón activado, para una operación exitosa del proceso, con ella se eliminan impurezas presentes en la solución.

1.6.4. Comportamiento del níquel en la electrodeposición.

El níquel se distingue de los metales del grupo del hierro porque experimenta fuertes polarizaciones tanto en el cátodo como en la disolución anódica.

Como el potencial de níquel es de -0.25 volt, es todavía negativo, y la sobretensión de 0.2 volt, en relación con el hidrógeno, es fácil, como consecuencia de la fuerte polarización de aquel, que se produzca hidrógeno durante la electrolisis.

Es imprescindible evitar eso, ya que el níquel absorbe el hidrógeno y con ello se torna fuertemente quebradizo. Las tensiones internas que por este motivo se producen pueden llegar a ser tan elevadas que el recubrimiento se desprenda por si solo. Al elevarse la temperatura la polarización del níquel se reduce, pero

aumenta en presencia del hidrógeno. Por lo tanto, si la temperatura mejora la corriente catódica del níquel y reduce la formación de hidrógeno. El poder penetrante de los baños de níquel, es mayor en las soluciones de máxima conductividad, como por ejemplo, en presencia de sales conductoras o en concentraciones elevadas de sales metálicas.

Como la aparición de polarizaciones químicas de níquel en el ánodo y cátodo se reduce por el aumento de temperatura, este factor actúa favorablemente en su electrólisis.⁴⁴

1.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (EIS).

La espectroscopia de impedancias, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable.

La espectroscopia de impedancias es una técnica electroquímica muy versátil, y que es muy adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual como biomateriales, ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado.

La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad

⁴⁴ PORTILLO Edgar, RANGEL Andres. Optimización de algunos parámetros en la electrodeposición de níquel desde una solución de sulfato de níquel comercial. 273.

resultante. El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización, pero, a diferencia de éste se mide el desfase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. Existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos, si bien en los materiales comúnmente usados como biomaterial, el número de circuitos aplicables se reduce en gran medida.

A partir de un esquema eléctrico dado es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancias. Por ejemplo en la (figura 13) se representa un sencillo circuito, utilizado para modelar una interfaz metal-solución conductora, del cual se han representado sus características eléctricas en un grafico de Nyquist (figura 14).

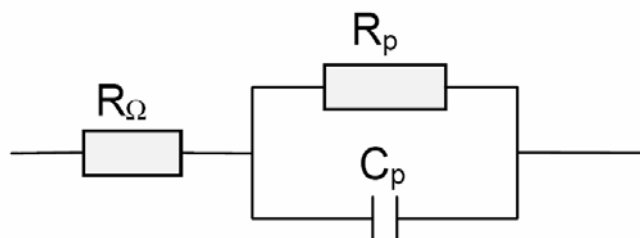


Figura 13. Circuito Equivalente.

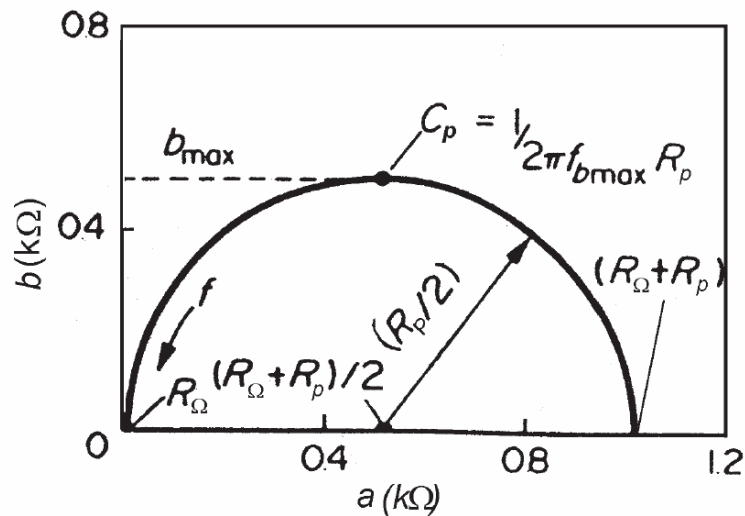


Figura 14. Diagrama de Nyquist.

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias, por ejemplo, se puede obtener R_p (la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado), C (capacidad e la interfaz estudiada) y R_Ω (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

Otra representación gráfica, el diagrama de Bode (figura 15) permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo. Ahora bien para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto obliga a ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

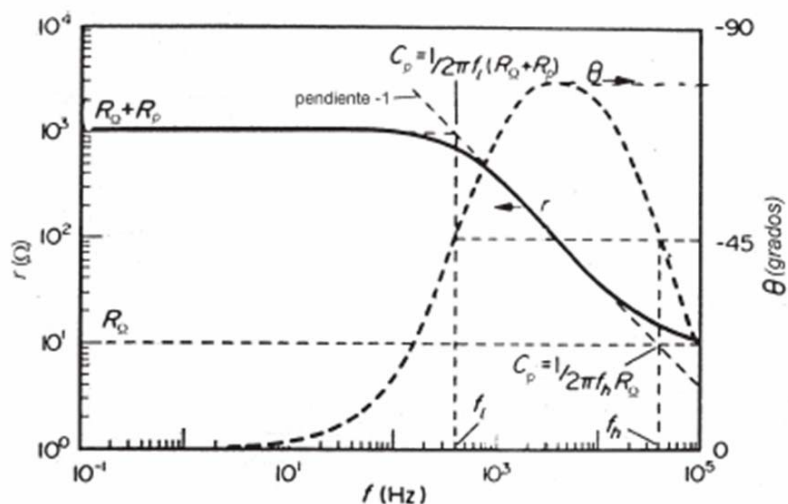


Figura 15. Diagrama de Bode.

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la espectroscopia de impedancias permite obtener otros parámetros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular se destacan el área real de la probeta estudiada (esto es, la formación de picaduras u otros procesos de degradación del material), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura y dieléctricos y su comportamiento en medios corrosivos.

Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener, y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.⁴⁵

⁴⁵ KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002.

Las ecuaciones utilizadas para la determinación del espesor de capas utilizando los resultados obtenidos por EIS son las siguientes:

$$C = 1 / (2\pi * f * R) \quad (4)$$

Donde:

C = Capacitancia a frecuencia media

f = Frecuencia

R = Resistencia de la Capa

$$C = \epsilon * \epsilon_0 * A / d \quad (5)$$

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

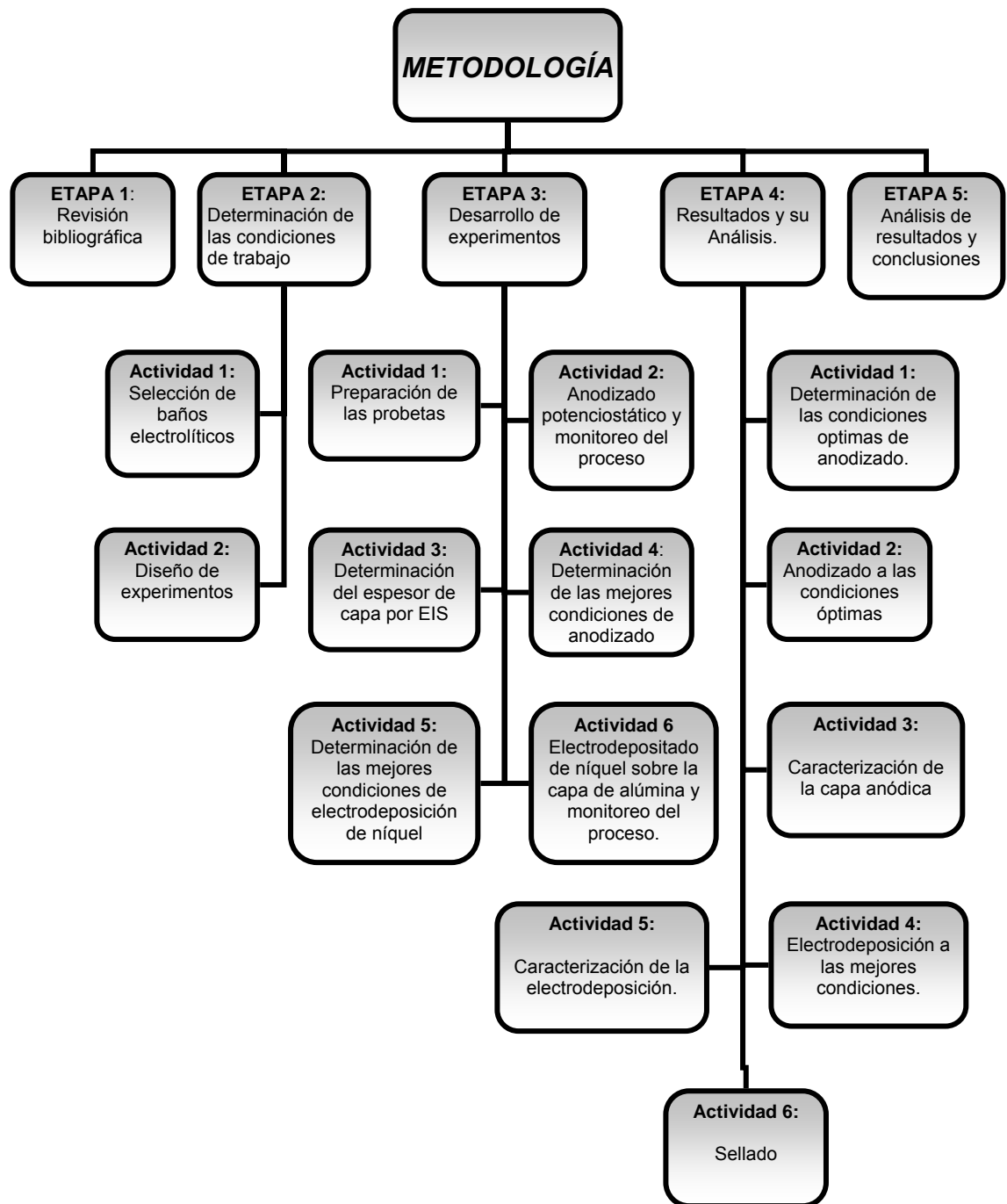


Figura 16. Diagrama de flujo de la metodología utilizada.

2. METODOLOGÍA

La metodología se llevo acabo tal como lo muestra el diagrama de flujo de la figura 16.

2.1. ETAPA 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Para la realización de este trabajo se obtuvo la documentación necesaria mediante una recopilación de información de libros, revistas, tesis, páginas Web y demás fuentes sobre el anodizado del aluminio y sus aleaciones, electrodepositado de níquel, además de los diferentes procesos y los posibles resultados obtenidos en aplicaciones quirúrgicas.

2.2. ETAPA 2: DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

2.2.1. Actividad 1. Selección de baños electrolíticos

De acuerdo a la bibliografía investigada se seleccionó el H_3PO_4 debido a los buenos espesores de anodizado alcanzados en estudios anteriores⁴⁶, además de que ofrece las condiciones de seguridad ambiental y viabilidad económica adecuadas.

En cuanto a la etapa de electrodeposición de Ni se seleccionó el $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ por su fácil adquisición y buenos resultados obtenidos en estudios previos⁴⁷.

⁴⁶ LINGCHUAN Li. AC anodization of aluminum, electrodeposition of níquel and optical property examination.

⁴⁷ Ibid. P. 3.

2.2.2. Actividad 2. Diseño de Experimentos

En esta actividad se llevó a cabo la selección de las variables de operación de los procesos de anodizado y electrodepositado de níquel, y su clasificación en manipulables y fijas, de acuerdo a pruebas preliminares realizadas basados en la bibliografía consultada.^{48 49}

En la tabla 1 se clasifican las diferentes variables del proceso de anodizado en fijas y manipulables según su relevancia para la presente investigación.

Variables de Operación	Fijas	Manipulables
Dimensiones y tipo de celda	X	
Distancia entre electrodos	X	
Volumen del baño	X	
Material del cátodo	X	
Voltaje		X
Densidad de corriente	X	
Concentración del electrolito		X
Tiempo		X
Temperatura	X	
Agitación	X	

Tabla 1. Clasificación de las variables de operación del anodizado.

⁴⁸ BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Op. Cit.

⁴⁹ PORTILLO Edgar, RANGEL Andres. Op. Cit

Posteriormente se realizó un diseño experimental para el anodizado tipo 3^3 (tres variables, tres valores) basados en la clasificación que se muestra en la tabla anterior, se tomó como variable respuesta el espesor.

Para el proceso de electrodepositado de níquel sobre la capa formada en el anodizado se realizó un diseño experimental tipo 3^2 (dos variables, tres valores), se tomo como variable respuesta el color.

En la tabla 2 se muestran las diferentes variables involucradas en la electrodeposición de níquel y se clasifican en manipulables y fijas según su influencia en el proceso.

Variables de Operación	Fijas	Manipulables
Voltaje	X	
Densidad de corriente		X
Tipo de celda	X	
pH	X	
Distancia ánodo-cátodo	X	
Concentración	X	
Tiempo		X
Temperatura		X
Agitación	X	

Tabla 2. Clasificación de las variables de operación de la electrodeposición.

- Diseño de Experimentos para el Anodinado

En la tabla 3 se muestra el rango de valores de las variables de operación seleccionado según resultados obtenidos en pruebas preliminares realizadas, apreciándose una concordancia con investigaciones anteriores realizadas por diferentes autores.⁵⁰

VARIABLE	MENOR (-1)	MEDIO(0)	MAYOR(+1)
VOLTAJE	10	15	20
TIEMPO	5	10	15
CONCENTRACION	0.5	1	1.5

Tabla 3. Valores de las Variables Manipulables del anodizado.

- Diseño de Experimentos para el Electrodepositado de Níquel

En la tabla 4 se muestra el rango de valores de las variables de operación seleccionado según resultados obtenidos en pruebas preliminares realizadas.

VARIABLE	MENOR (-1)	MEDIO(0)	MAYOR(+1)
VOLTAJE (V)	3	5	7
TIEMPO (s)	30	45	60

Tabla 4. Valores de las Variables Manipulables de la electrodeposición de níquel.

⁵⁰ LINGCHUAN Li. Op. Cit.

2.3. ETAPA 3. DESARROLLO DE EXPERIMENTOS

2.3.1. Actividad 1. Preparación de las probetas

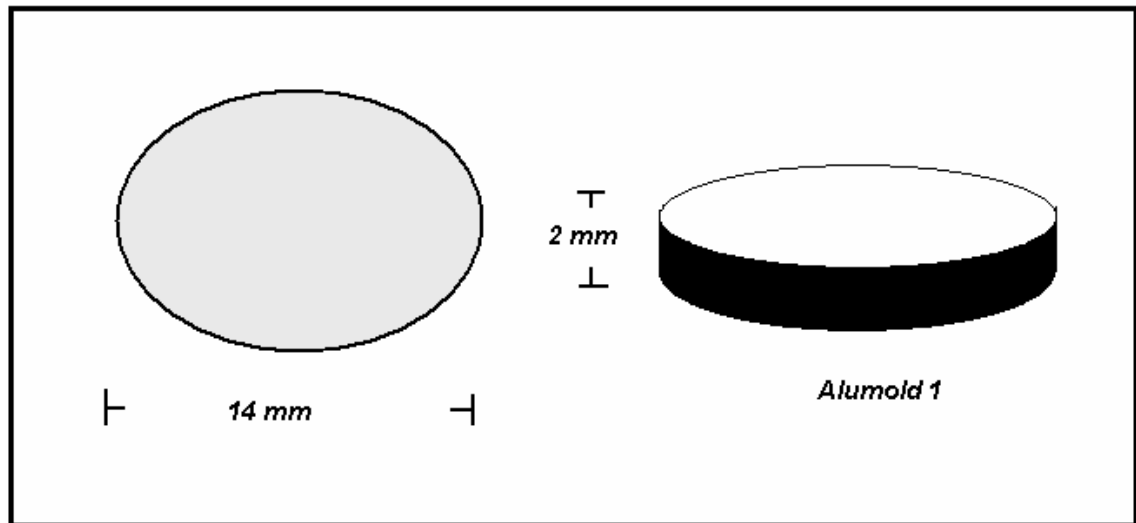


Figura 17. Forma y dimensiones de las probetas usadas.

Las probetas con las cuales se trabajó fueron de alumold1, de sección circular 14mm de diámetro por 2mm de espesor como se muestra en la figura 17, cuya composición química fue Al 78%, Zn 13.5%, Cu 4%, Mg 2%, S 1.4%, Si 1.1%, la cual se obtuvo por Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa *Shimadzu EDX 800 HS*, dichas probetas fueron sometidas a una preparación mecánica como se indica a continuación:

- Desengrase en acetona

Las probetas fueron sometidas a desengrase por inmersión en acetona por un tiempo de 2 minutos para eliminar cualquier residuo de grasa que pudieran tener además de la suciedad producto del maquinado, posteriormente se lavaron con agua destilada.

- Pulido mecánico

Las probetas previamente desengrasadas fueron sometidas a un pulido mecánico con papel de carburo de silicio desde 150 hasta 1500 según la norma ASTM E3 - 95⁵¹ para homogenizar la superficie y lograr una superficie casi especular.

- Ataque químico con NaOH al 10% v/v

Se procedió a sumergir la probeta en NaOH durante un minuto, para eliminar cualquier residuo de grasa que pudieran haber adquirido las probetas en la etapa anterior y preparar la superficie para la etapa de anodizado, la temperatura de la solución fue de 60°C.

- Neutralización con HNO₃ al 25% v/v

Luego del ataque químico se sumergieron las probetas en una solución de HNO₃ por dos minutos para neutralizar el efecto de la soda cáustica.

- Lavado con agua destilada

Las probetas provenientes de la neutralización fueron sometidas a un lavado con agua destilada para eliminar la totalidad de ácido sobre su superficie.

- Secado con aire fresco.

Las probetas fueron sometidas a un secado con aire fresco y posteriormente almacenadas herméticamente para evitar que se pudiera afectar su superficie por cualquier agente externo.

⁵¹ Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens 1. Designation E3 – 95.

- Montaje para anodizado

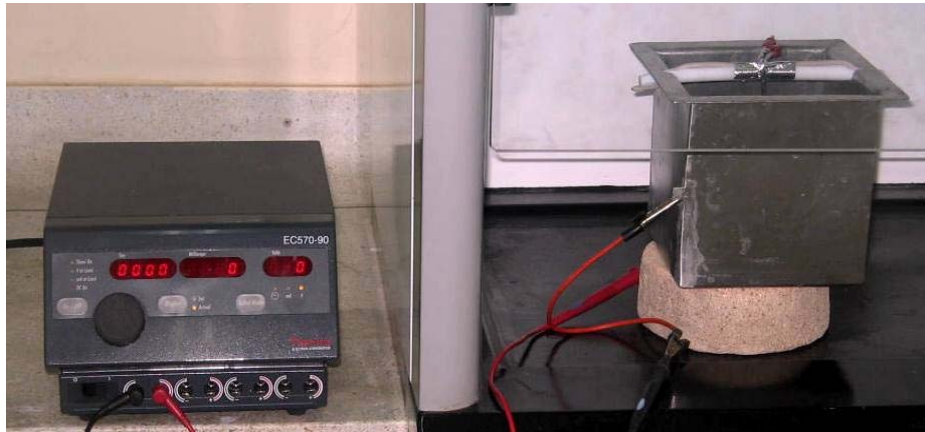
Para esto se colocó primero la probeta en el gancho porta probeta como lo muestra la figura 18 a), luego se procedió a hacer el montaje sobre la celda de anodizado como se muestra en la figura 18 b), después se elaboró el montaje completo el cual se muestra en la figura 18 c).



a)



b)



c)

Figura 18 a) probeta de trabajo b) montaje de la celda de trabajo c) montaje completo para anodizar.

2.3.2. Actividad 2. Anodizado potencioestático y monitoreo del proceso

La potencia necesaria para el anodizado fue suministrada por una fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90.

Se realizó un anodizado electrolítico a las probetas de acuerdo a los resultados obtenidos en la etapa de determinación de las condiciones de trabajo, y se monitoreó el proceso de formación y crecimiento de la capa de óxido, mediante cronoamperometría teniendo en cuenta las variables establecidas.

2.3.3. Actividad 3. Determinación del espesor de capa por EIS

Mediante la utilización de la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) según la norma ASTM G3-99⁵², se procedió a calcular los espesores de la capa de óxido formada sobre cada probeta usando las

⁵² Standard Practice for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic-Coated Steel Specimens. Designation G33 – 99.

ecuaciones (4) y (5) mencionadas en el marco teórico, debido a que la variable respuesta del proceso de anodizado fue el espesor, con estos resultados se procedió a determinar las mejores condiciones de anodizado. Las pruebas de EIS se llevaron a cabo en un galvanostato/potenciostato Gamry en una solución ringer cuya composición se muestra en la tabla 5.

En un rango de frecuencias de 10^5 - 10^{-1} Hz, aplicando un voltaje de rompimiento de la capa de 50 mV y un tiempo de estabilización 400 segundos.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/l)
NaCl	8.6
KCl	0.374
CaCl ₂	0.374
NaHCO ₃	Cantidad necesaria para regular el pH en el rango de 6.9 - 7.4

Tabla 5. Composición de la solución Ringer.

- Montaje de la celda para EIS

Para llevar a cabo la prueba de EIS se realizó un montaje como el que aparece en la figura 19 donde se aprecia la celda de trabajo para las pruebas con sus accesorios.

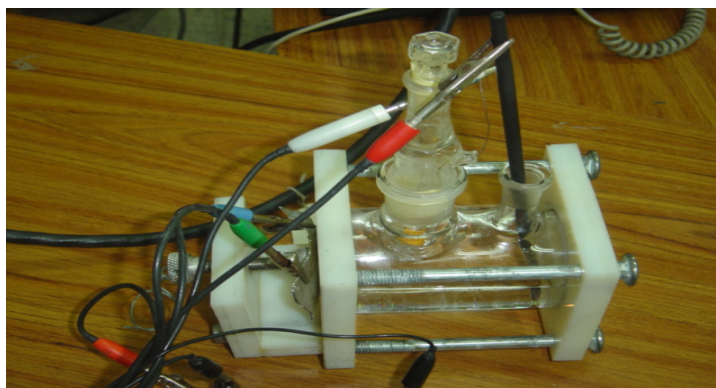


Figura 19. Celda de trabajo para prueba EIS.

2.3.4. Actividad 4. Determinación de las mejores condiciones de anodizado

Con los resultados obtenidos en las mediciones de espesores de las capas anódicas formadas se realizó un análisis estadístico y se determinó cuales fueron las variables más influyentes en el proceso.

2.3.5. Actividad 5. Electrodepositado de níquel sobre la capa de alúmina y monitoreo del proceso

Después de obtenidas las mejores condiciones de anodizado se procedió a anodizar las probetas con estas condiciones para su posterior electrodeposición de níquel, la cual fue realizada siguiendo los parámetros de electrodeposición obtenidos en la revisión bibliográfica, y que para nuestra investigación, fueron encontrados en la etapa de determinación de las condiciones de trabajo antes mencionada.

- Diseño del montaje para electrodeposición

Para llevar a cabo la electrodeposición de níquel es necesario primero elaborar la celda de trabajo que se muestra en la figura 20a, luego se diseñó el montaje el cual es similar al que aparece en la figura 20b.

En el cual se usó como electrolito una mezcla de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una relación en peso de 85g/l y ácido bórico con una relación de 25g/l.

El ánodo utilizado fue una placa de grafito.



a)



b)

Figura 20 a) montaje de la celda de para electrodeposición, b) montaje completo para electrodeposición.

2.3.6. Actividad 6. Determinación de las mejores condiciones de electrodeposición.

Se procedió a realizar la evaluación del recubrimiento por inspección visual de acuerdo a la norma ASME sección 5 art 9⁵³, ASTM A802 y NTC 3569 y se seleccionaron las probetas que ofrecían los mejores resultados de color y homogeneidad de la capa, por lo cual, las condiciones de electrodeposición con las cuales fueron electrodepositadas dichas probetas se seleccionaron como las adecuadas para la realización de las pruebas finales de la investigación.

2.3.7. Electrodeposición a las mejores condiciones

Obtenidas las mejores condiciones de electrodeposición se procedió a electrodepositar níquel sobre las probetas con estas condiciones para su posterior sellado.

2.3.8. Sellado

Se sumergió la probeta después electrodepositar níquel en agua a 100°C durante 60 min. Para aumentar la durabilidad del color.

2.4 ETAPA 4. Resultados y Análisis de resultados.

2.4.1. Determinación de las mejores condiciones de anodizado.

En la figura 28 a) se muestra el diagrama de Pareto correspondiente a los resultados del análisis estadístico en donde se aprecia una influencia significativa

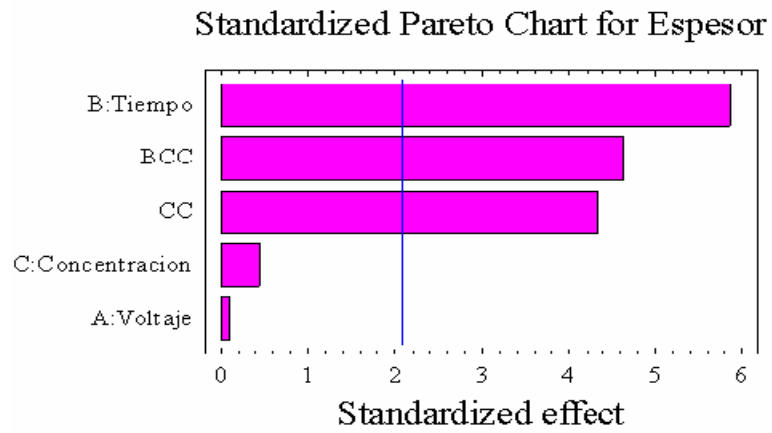
⁵³ ASME sección 5 artículo 9 visual examination.

de la variable tiempo en el proceso de anodizado. También se observa una interacción de tercer orden entre el tiempo y la concentración al cuadrado, así como la influencia de la concentración al cuadrado.

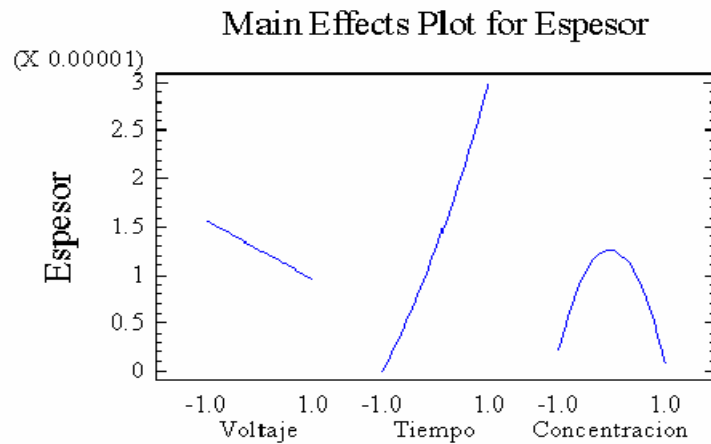
En la tabla 6 se presentan los resultados del cálculo de espesores de capa anódica de las muestras anodizadas, los cuales fueron analizados por un paquete estadístico.

Muestra	Espesor (m)	Muestra	Espesor (m)
Blanco	9,27003E-08	14	1,38324E-06
1	4,64566E-05	15	1,01313E-06
2	8,47195E-06	16	2,30773E-06
3	2,72403E-05	17	5,92057E-07
4	8,99356E-06	18	1,11142E-06
5	9,68837E-07	19	8,45638E-07
6	3,06756E-06	20	7,31115E-07
7	2,64562E-05	21	7,28629E-07
8	9,18061E-07	22	1,07887E-06
9	5,33303E-06	23	9,57565E-06
10	1,06181E-05	24	2,39273E-06
11	2,787E-06	25	9,85862E-06
12	1,13795E-06	26	6,37295E-06
13	1,3062E-06	27	2,27702E-06

Tabla 6. Resultados de espesor obtenidos.



a)



b)

Figura 21. Diagramas de Pareto

El paquete estadístico suministró el siguiente modelo matemático para el cálculo del espesor de una capa anódica involucrando las variables voltaje, tiempo y concentración:

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

Donde ε es el error experimental que es igual a 3.905 μm .

En la tabla 7 se muestran las mejores condiciones para el anodizado según el análisis hecho a los resultados obtenidos por el paquete estadístico los cuáles se observan en el diagrama de pareto mostrado en la figura 21 b).

VARIABLE	VALOR
Concentración (M)	1.0
Voltaje (V)	10
Tiempo (min)	15

Tabla 7. Condiciones finales de anodizado.

2.4.2. Anodizado a las condiciones óptimas.

Con los rangos de valores para las variables del proceso de anodizado obtenidos mediante el paquete estadístico en la etapa de determinación de las condiciones de trabajo, se procedió a realizar el anodizado final de las probetas para posterior electrodepositado de níquel, y se monitoreó el proceso obteniendo las siguientes curvas cronoamperométricas.

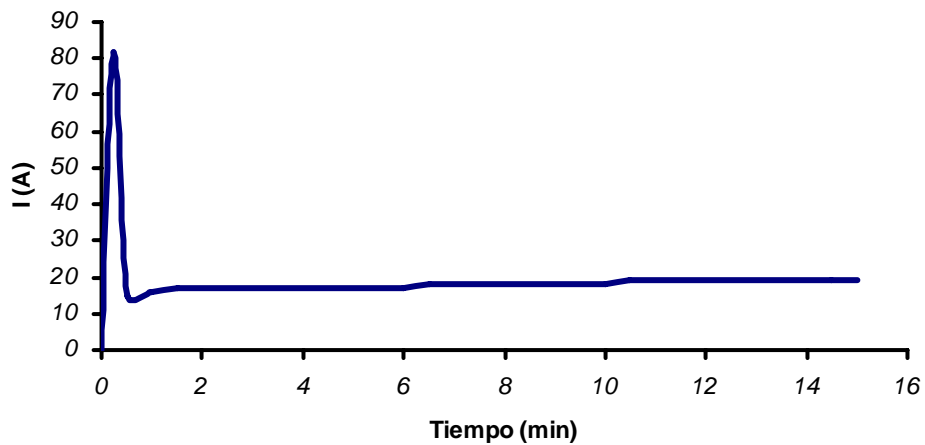


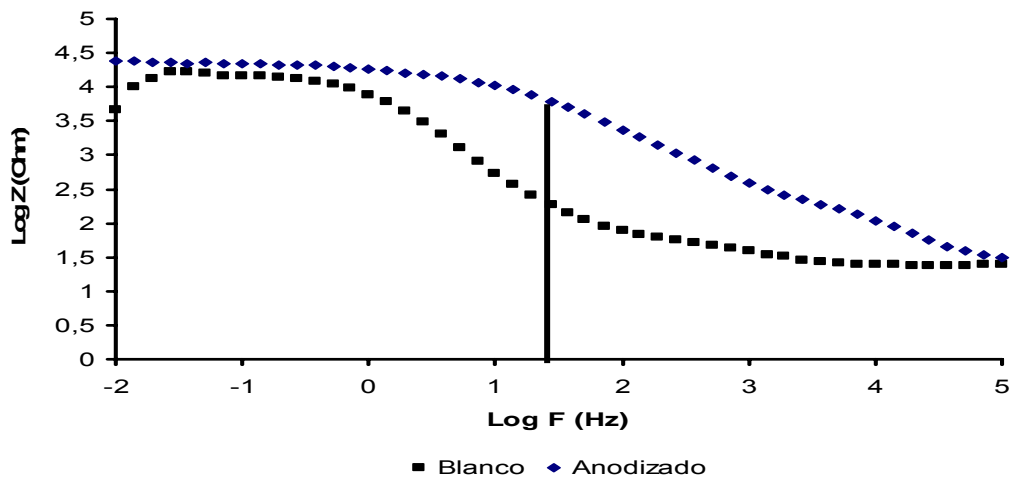
Figura 22. Curvas cronoamperométricas del anodizado final a las mejores condiciones.

Observando el comportamiento de las gráficas de la figura 22 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, donde se puede apreciar un aumento gradual en la corriente lo que garantiza la formación y crecimiento de la capa, la cual es parcialmente soluble lo que propicia la formación de los poros. Con el transcurso del tiempo el proceso llega a un punto en donde la corriente se estabiliza de acuerdo con Thompson¹² 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.

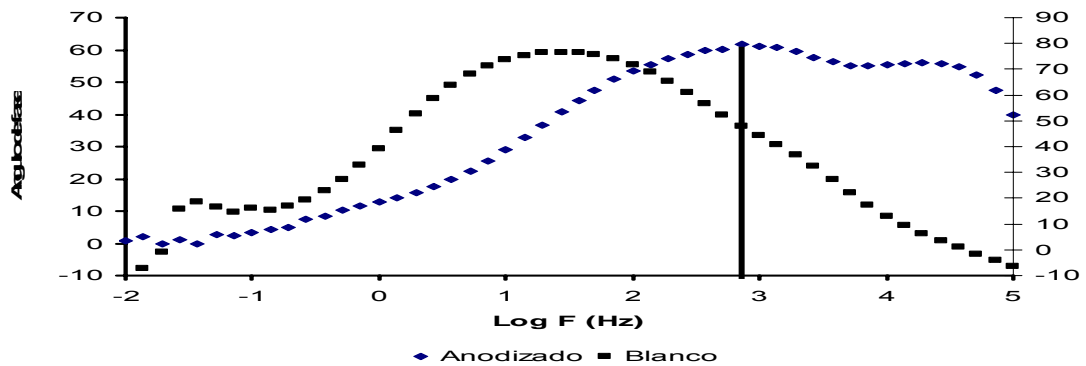
2.4.3. Caracterización de la capa anódica.

- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

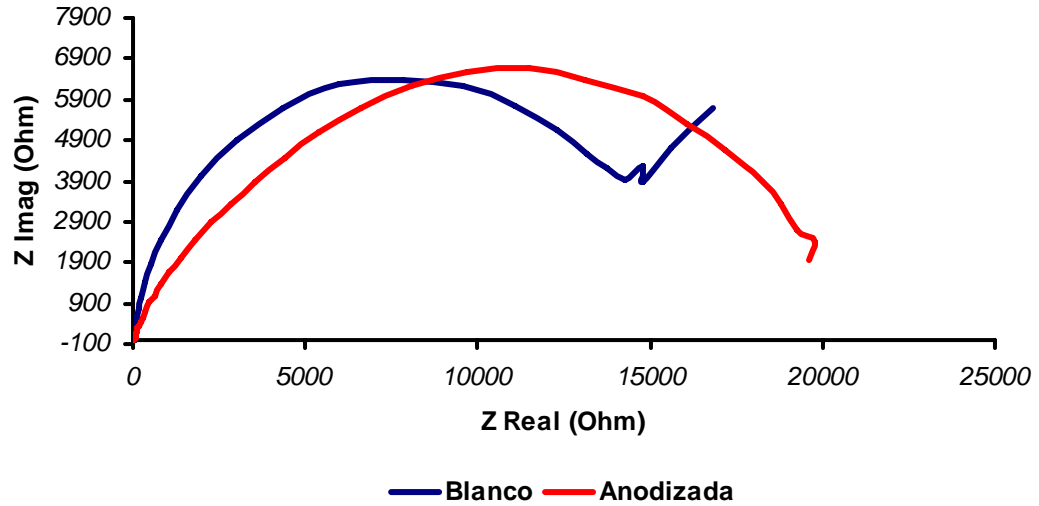
La caracterización de la capa anódica formada se llevó a cabo mediante la utilización de la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), proporcionando esta técnica los respectivos diagramas de Nyquist y Bode los cuales se presentan en la figura 30.



a)



b)



c)

Figura 23. Diagramas de Bode y Nyquist de una probeta en blanco y la anodizada.

En el diagrama de Bode figura 23 (a) se observa que a 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 substrato, lo cual se corrobora en la grafica 23 (b) al observar la presencia de dos domos en la curva frecuencia Vs ángulo de fase, en donde el primer domo representa indica la presencia de una capa porosa, y el segundo domo indica la existencia de una capa compacta, según el diagrama de bode de la muestra anodizada, lo cual no se aprecia en la muestra en blanco. Este cambio significativo en las propiedades se muestra en el diagrama de Nyquist figura 23 (c) en donde se aprecia el aumento de la resistencia total producto de la capa anódica formada.

Mediante los datos obtenidos del diagrama de Bode y con la utilización de las ecuaciones (4) y (5), 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.

- SEM y EDS

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.

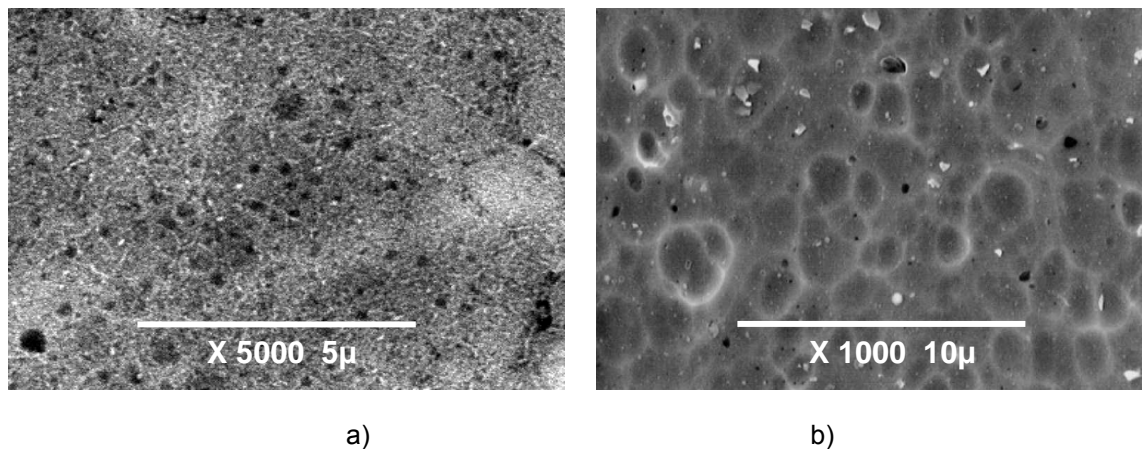


Figura 24. Micrografías SEM a) de una película de óxido de Al formada en duraluminio X5000 b) muestra de duraluminio antes de anodizar X1000.

En la figura 24 a) se muestra la micrografía SEM de una película de óxido de aluminio formada sobre duraluminio donde se puede apreciar la formación de una película de óxido porosa, uniforme en toda la extensión de la probeta, la cual no está presente antes del anodizado como se muestra en la figura la figura 24 b).

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 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	COMPOSICIÓN % peso
Al	78
Cu	4
Zn	13.5
S	1.4
Si	1.1
Mg	2

a)

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

b)

Tabla 8. Porcentaje de elementos aleantes a) probeta inicial y b) probeta anodinada.

De acuerdo a los datos de la tabla 8 elementos como el Cu, Si, S, Mg, no se encuentran presentes en la superficie de la capa anodica a diferencia de la matriz metálica. Esta disminución en la concentración de estos elementos 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.

2.4.4. Electrodepositado de níquel sobre la capa anódica

Según los análisis hechos mediante la técnica de inspección visual las mejores condiciones para electrodeposición fueron:

Variable	Valor
Voltaje (v)	4
Tiempo (s)	60
Temperatura (°C)	60

Tabla 9. Condiciones de electrodepositado

Con los valores obtenidos en la etapa de determinación de las condiciones de trabajo que se muestran en la tabla 9, se procedió a realizar la electrodeposición de níquel y se monitoreó el proceso obteniendo las siguientes curvas Cronoamperométricas.

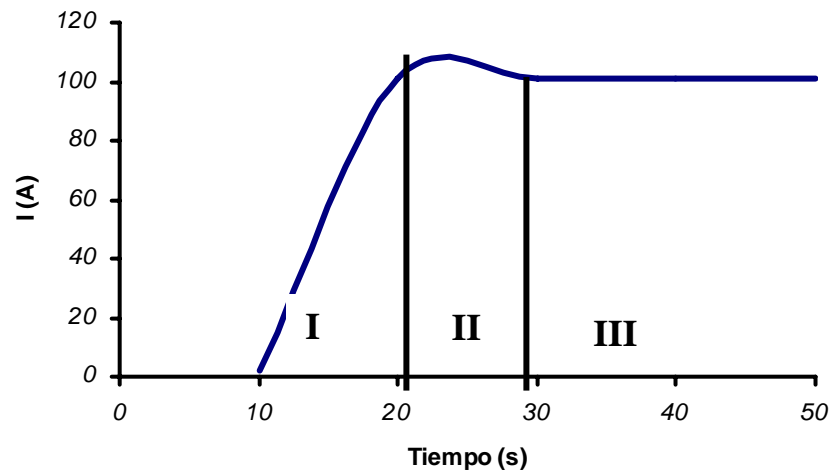


Figura 25. Curvas Cronoamperométricas del proceso de electrodeposición de níquel.

En la figura 25 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 25 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 niquelado. En la figura 25 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.

2.4.5. Caracterización de la electrodeposición de níquel sobre 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 26, lo cuál indica una diferencia en la cantidad de níquel depositado en la extensión de la probeta.



Figura 26. Foto probeta después de electrodepositar Ni

- SEM y EDS

Se observó la superficie depositada con níquel, previo anodizado mediante SEM, en donde se puede apreciar que los poros se llenaron y la superficie adquirió 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 27 se aprecia una micrografía SEM de la superficie de una probeta anodizada y electrodepositada con níquel.

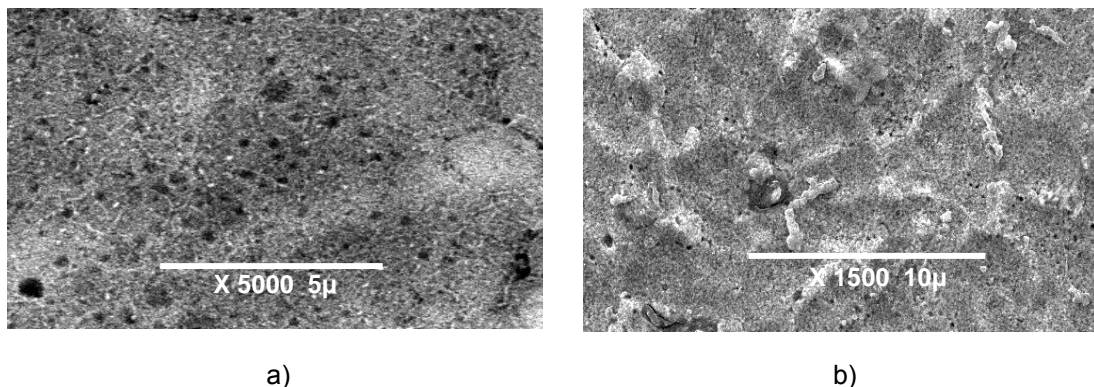


Figura 27. Micrografía SEM a) de una película de alúmina b)de una película de alúmina después de electrodepositar Ni.

La técnica de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), permitió determinar los elementos presentes en las películas obtenidas y sus cantidades relativas, lo que se observa en la tabla 10.

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

a)

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

b)

Tabla 10. Porcentaje de elementos aleantes a) probeta anodizada y b) probeta electrodepositada.

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 en un alto porcentaje en la superficie, que puede ser perjudicial para aplicaciones como biomaterial de uso externo.

4. CONCLUSIONES

- El proceso de anodizado electrolítico en H_3PO_4 de duraluminio permite obtener capas anódicas porosas uniformes sobre toda la superficie de las probetas, siendo el tiempo la variable de mayor influencia en el proceso según el análisis estadístico.
- Las capas anódicas formadas en un electrolito de H_3PO_4 presentan una morfología porosa con espesores promedio de $38 \mu\text{m}$.
- Las capas anódicas formadas en electrolito H_3PO_4 sobre duraluminio aumentan la resistencia total a la transferencia de carga de las muestras anodizadas en comparación con las de duraluminio sin anodizar, lo cual se ve reflejado en los altos valores de impedancia alcanzados en las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Durante el proceso de anodizado electrolítico en H_3PO_4 se disminuye la cantidad de cobre de aleación en la superficie de la probeta debido a la alta disolución de éste en los ácidos y bases utilizados en la preparación superficial preliminar al anodizado, por el contrario, aparecen en la superficie elementos como el fósforo y el oxígeno provenientes del electrolito utilizado para el anodizado.
- 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 no uniforme en toda la extensión de las probetas, ocasionadas por zonas con mayor enriquecimiento de níquel.

5. RECOMENDACIONES

- 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.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. POSTIGO L. Química general aplicada, España, Ed. Sopena 1982, p. 31.
2. Metals Handbook. 9 Edition. Volumen 2.5, 1982.
3. SAENZ Carlos, BELTRAN Jose. Manual del aluminio, Principios y procedimientos modernos de fabricación. Editorial Reverté S.A. 1985. Barcelona.
4. Aluminio ascan de Colombia. Manual del Aluminio. 1975.
5. BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Enciclopedia del aluminio volumen 5: procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones II. Ediciones Urmo 1972 Bilbao.
6. PIÑA B. María. Biomateriales. Disponible en internet:http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sec_14.htm
7. ASM. Handbook Properties and selection nonferrous alloys and special purpose materials. Volume 2.
8. FEDOTIEV N; GRILIJES S. Electropulido y anodización de metales, p. 188, 189 (1972).
9. SPADAFORA Stephen. Metal Finishing, 4, p. 53 - 57, (1994).
10. GORUX W; YOUNG L. and ZOBEL F. Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. J. O. M. Bockris Plenum Press, New York V. 4 Cap.3, (1966).
11. XU Y; THOMPSON G; WOOD G. and BETHUNE B. Corros. Sci., 27, 83, (1987).
12. XU Y; THOMPSON G; WOOD G. Trans. Yns. Met. Finish. 63, 98, (1985).
13. THOMPSON G. and WOOD G. 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).
14. O`SULLIVAN P; WOOD G. Proc. Roy. Soc., A317, 511, (1970).

15. THOMPSON G; FURNEAUX R; WOOD G. Corros. Sci., 18, 481, (1978).
16. DIGGLE J; DOWWNIE T; C Goulding, Chem Rev., 69, 365, (1969).
17. PAOLINI G; MASAERO M; SACCHI F; PAGANELLI M. J. Electrochem. Soc., 112, 32, (1965).
18. RAI K; RUCKENSTEIN E; CATAL J. 40, 117, (1975).
19. CHU Y; RUCKENSTEIN E; J. CATL. 41, 384, (1976).
20. HOAR T. P; MOTT J. Phys. Chem. Solids, 9, 97, (1959).
21. FRANKLIN R. W. Conference on Anodizing Aluminum, Nottingham 1961, Aluminium Development Association.
22. STIRLAND D. J; BICKNELL R. W. Electrochem. Soc., 106, 481, (1959).
23. THOMPSON G. E; FURNEAUX R. C; GOUDE J. S; WOOD G. C. Trans, Inst. Metal Finish 56, 159, (1978).
24. O`SULLIVAN J. P; WOOD G. C. Proc. Roy. Soc., A317, 511, (1970).
25. HOAR T. P; YAHALOM J. Electrochem. Soc., 110, 614, (1963).
26. SIEJKA J; ORTEGA C. Electrochem. Soc., 124, 883, (1977).
27. LINGCHUAN Li. AC anodization of aluminum, electrodeposition of níckel and optical property examination
28. BAILEY G; WOOD G. C. Trans Inst. Metal Finish, 52, 187, (1974).
29. PORTILLO Edgar, RANGEL Andres. Optimización de algunos parámetros en la electrodeposición de níquel desde una solución de sulfato de níquel comercial.273.
30. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens¹. Designation E3 – 95.
31. Standard Practice for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic-Coated Steel Specimens¹. Designation G33 – 99.
32. ASME sección 5 artículo 9 visual examination.
33. KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002

34. HIRATA Yoshiro, HATANO Hirohisa, KYODA Hideharu and HAMASAKI Keiji. Synthesis of alumina/nickel composite by electrodeposition of nickel. Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University. 1995.
35. LIZARBE R. Anodización del aluminio. Adición de acetato sodico en el baño de sellado. Revista Metal. Volumen 24, N° 6, 1988. Pág. 402-406.
36. GARCIA Alberto. El aluminio y sus aleaciones. Editorial Limusa. Habana. Cuba. 1992.
37. KERRZO and CONROY. Técnicas electroquímicas aplicadas al seguimiento de la corrosión. Primera edición. México. 1990.
38. MENDOZA Juan, DURAN Ruben. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto mexicano del petróleo. 2002.
39. Caracterización Electroquímica Capt 5.
40. IKONOPISOV and MACHKOVA. Post-breakdown anodization of aluminium, 1976.
41. SURGANOV, JANSSON and NIELSEN. Different stages of aluminum anodization studied with depth profiling techniques, 1987.
42. THOMPSON. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, 1997.
43. TAKENAKA and HABAZAKI. Formation of black anodic films on aluminium in acid electrolytes containing titanium complex anion, 2003.
44. PARKHUTIK, ABEELLA and MAKUSHOK. Study of aluminum anodization in sulphuric and chromic acid solutions, 1989.
45. PAKES and THOMPSON. Development of porous anodic film son 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte, 2002.
46. HABAZAKI and SKELDON. Formation of amorphous anodic oxide films of controlled composition on aluminum alloys, 1996.
47. GOULD AND HOGARTH. The electrical characteristics of porous Al_2O_3 produced by anodization, 1977.

48. SASTRE R, de AZA S, SAN ROMAN J. Biomateriales. Ed. Faenza 2004.
49. AGUILAR S. Guillermo. Los Materiales De Hoy. Disponible en Internet:
<<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/069/htm/sec8.htm>>
50. ROTERAM P. White Golds – Meeting the Demands of International Legislation
Gold Technology Milan. Nov 1999. N° 27 p 34-40.