

**CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ANÓDICAS SOBRE ALUMINIO DE ALTA
PUREZA MEDIANTE ANODIZADO A VOLTAJE CONSTANTE**

Autor:

LAURA CRISTINA CORZO HERNANDEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENÍERIAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRIGA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2013

**CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ANÓDICAS SOBRE ALUMINIO DE ALTA
PUREZA MEDIANTE ANODIZADO A VOLTAJE CONSTANTE**

Laura Cristina Corzo Hernández

**Tesis de grado, presentada como requisito para optar el título como
Ingeniera Metalúrgica**

Directora:

Ph. D. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENÍERIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRIGA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

Este trabajo de investigación está dedicado a Dios por darme la fortaleza y vida para cumplir mi sueño de formarme como ingeniera metalúrgica, a mis padres Rosalba Hernández y Jaime Corzo por apoyarme en todos este largo camino de estudios, brindándome amor, y enseñándome a luchar para alcanzar mis metas, a mi hermana Angélica y cuñado Álvaro por guiarme en el camino de la ingeniería e incentivar me a seguir adelante por fuertes que fueran los inconvenientes y la situación que se nos presentara, y a mi novio Rafael Ardila, también ingeniero metalúrgico, quien con amor, apoyo incondicional y paciencia estuvo conmigo en este largo trayecto.

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecerle a Dios por darme vida y salud para poder llevar a cabo todo este proceso de formación como profesional.

Le agradezco enormemente a mi directora. Ph.D Sandra Judith García Vergara por su dirección y acompañamiento en este proyecto.

Al director de escuela el profesor Darío Yesid Peña y al Grupo de investigación en corrosión (GIC) por el préstamo de todos los reactivos y equipos para llevar a cabo este trabajo de grado.

A todos los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, en especial a los profesores Ángel Manuel Meléndez y Custodio Vásquez por brindarme asesoría durante el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS	16
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. MARCO CONCEPTUAL.....	17
2.1 ALUMINIO	17
2.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN EL ALUMINIO.....	17
2.2.1 Anodizado	17
2.2.2 Estructura y características de las capas anódicas.....	19
2.2.3 Caracterización de la capa anódica	20
2.3 CINÉTICA DEL CRECIMIENTO DEL PORO.....	21
2.4 ANODIZADO EN ACIDO SULFÚRICO.....	22
2.5 SELLADO	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS.....	26
3.2 ANODIZADO EN SOLUCIÓN 0.4 M DE H ₂ SO ₄ , A 20 V y TEMPERATURAS DE 5 Y 25 °C.....	26
3.3 MEDICIÓN DEL ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO ANÓDICO	27
3.4 SELLADO DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ALÚMINA.....	28
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	28
3.6 ESTERILIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS.....	28
3.6.1 Esterilización en Autoclave	28
3.6.2 Esterilización con Óxido de Etileno.....	29
3.7 INMERSIÓN DE LAS MUESTRAS DE ALUMINIO DE ALTA PUREZA ANODIZADAS EN SOLUCIÓN 0.60% V/V NaCl, 0.40% V/V Úrea y H ₂ O	29
3.8 MICROSCOPIA ÓPTICA	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30

4.1	CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE – TIEMPO.....	30
4.2	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO ANÓDICO	32
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	34
4.4	PRUEBAS DE ESTERILIZACIÓN	36
4.4.1	Esterilización en autoclave	36
4.4.1.1	Inspección visual	36
4.4.1.2	Microscopia óptica.....	37
4.4.2	Esterilización con óxido de etileno	39
4.4.2.1	Inspección visual	39
4.4.2.2	Microscopia óptica.....	40
4.5	PRUEBAS DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN 0.60% V/V NaCl, 0.40% V/V ÚREA y H ₂ O	42
4.5.1	Inspección visual	42
4.5.2	Microscopia óptica.....	44
4.6	ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ANODIZADO	50
4.7	ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL ELECTROLITO	50
5.	CONCLUSIONES	52
6.	RECOMENDACIONES.....	54
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografías SEM de óxido de aluminio crecida en aluminio de alta pureza anodizado [2].	20
Figura 2. Diagrama esquemático de cinética del crecimiento del poro sobre Aluminio en (a) modo galvanostático y (b) modo potencioestático. Etapas de desarrollo del poro [2].	22
Figura 3. Metodología utilizada para el desarrollo del proyecto de investigación.	25
Figura 4. Boceto de dimensiones de la probeta de aluminio de alta pureza	26
Figura 5. Montaje utilizado para llevar a cabo el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza en 0.4 M H ₂ SO ₄ a 20 V, por 1800 y 7200 s a 5 y 25 °C.	27
Figura 6. Curva Densidad de Corriente Vs Tiempo para anodizado de aluminio de alta pureza a 20 V, 25 °C, en 0.4 M de H ₂ SO ₄ , por 1800 y 7200 s.	31
Figura 7. Curva Densidad de Corriente Vs Tiempo para anodizado del aluminio de alta pureza a 20 V, 5 °C, en 0.4 M de H ₂ SO ₄ , por 1800 y 7200 s.	31
Figura 8. Micrografías SEM del aluminio de alta pureza anodizado a 20 V, (a) 25 °C, 1800 s sin sellar, (b) 25 °C, 7200 s sin sellar, (c) 25 °C, 1800 s sellada y (d) 25 °C, 7200 s sellada.	34
Figura 9. Micrografías SEM del aluminio de alta pureza anodizado a 20 V, (a) 5 °C, 1800 s sin sellar, (b) 5 °C, 7200 s sin sellar, (c) 5 °C, 1800 s sellada y (d) 5 °C, 7200 s sellada.	35
Figura 10. Muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25 °C por 1800 s y 7200 s (a) sin sellar, (b) selladas, y a 5 °C por 1800 s y 7200 s (c) sin sellar, (d) selladas.	37
Figura 11. Micrografías 20x del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25 °C por (a) 1800 s, (b) 7200 s y a 5 °C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Sin sellado de la película anódica.	38
Figura 12. Micrografías 20x del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V en 25 °C por (a) 1800 s, (b) 7200 s y a 5 °C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Con posterior sellado de la película anódica.	39
Figura 13. Muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, en 25 °C por 1800 s y 7200 s, (a) sin sellar, (b) sin selladas, y a 5 °C por 1800 s y 7200 s, (c) sin sellar, (d) selladas.	40
Figura 14. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V en 25 °C por (a) 1800 s, (b) 7200 s y a 5 °C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Sin sellar, esterilizada, en óxido de etileno.	41
Figura 15. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V en 25 °C por (a) 1800s, (b) 7200 s y a 5 °C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Selladas, esterilizada, en óxido de etileno.	41
Figura 16. Muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, en 25 °C por 1800 s (a) y 7200 s (b), selladas por 1800 s (c y d) respectivamente, y a 5 °C por 1800 s (e) y 7200 s (f), selladas por 1800 s (g y h) respectivamente.	42

Figura 17. Aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, y 25°C por (a) y (e) 1800 s, (b) y (f) 7200 s, y a 5°C por (c) y (g) 1800 s y (d) y (h) 7200 s, luego de estar Inmersas por 10 días en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v úrea y H ₂ O.....	43
Figura 18. Aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, y 25°C por (a) y (e) 1800 s, (b) y (f) 7200 s, y a 5°C por (c) y (g) 1800 s y (d) y (h) 7200 s, luego de estar Inmersas por 20 días en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v úrea y H ₂ O.....	44
Figura 19. Aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, y 25 °C por (a) y (e) 1800 s, (b) y (f) 7200 s, y a 5°C por (c) y (g) 1800 s y (d) y (h) 7200 s, luego de estar Inmersas por 30 días en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v úrea y H ₂ O.....	44
Figura 20. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 180 s y (d) 7200 s, inmersas en solución salina por 10 días. 50X. Las muestras no han sido selladas.	45
Figura 21. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, inmersas en solución salina por 20 días. 50X. Las muestras no han sido selladas.	46
Figura 22. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, inmersas en solución salina por 30 días. 50X. Las muestras no han sido selladas.	46
Figura 23. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, selladas, inmersas en solución salina por 10 días. 50X.	48
Figura 24. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25 °C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5 °C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, Selladas e inmersas en solución salina por 20 días. 50X.	48
Figura 25. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, Selladas e inmersas en solución salina por 30 días. 20X.	49

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros derivados de curvas de densidad de corriente para el aluminio de alta pureza anodizado a 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 20 V.....	32
Tabla 2. Espesor de capa anódica para probetas anodizadas en 0.4 M de H ₂ SO ₄	33

RESUMEN

TITULO: CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ANÓDICAS SOBRE ALUMINIO DE ALTA PUREZA MEDIANTE ANODIZADO A VOLTAJE CONSTANTE

AUTOR: CORZO HERNANDEZ, Laura Cristina **

PALABRAS CLAVES: aluminio, anodizado, electrolito, películas anódicas, esterilización, sellado

DESCRIPCIÓN: La creación de películas anódicas porosas de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre aluminio de alta pureza mediante anodizado a voltaje constante, su durabilidad y comportamiento al estar expuesto a procesos de esterilización e inmersión en solución salina se estudian en el presente trabajo. Las probetas de aluminio fueron anodizadas en solución 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, por 1800 y 7200 s, a 5 y 25°C. La morfología de las películas anódicas, fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). La durabilidad de las películas anódicas fue evaluada mediante inspección visual y microscopía óptica. Las curvas densidad de corriente vs tiempo presentaron un comportamiento característico de la formación de películas porosas de óxido de aluminio. De acuerdo a la observación por SEM se distingue películas anódicas porosas, y un aumento significativo en la cantidad de poros en las muestras anodizadas a 25°C en comparación con las muestras anodizadas a 5°C. El espesor de las películas aumenta a medida que incrementa el tiempo de anodizado para ambas temperaturas evaluadas. La inspección visual se permite identificar que las películas anódicas obtenidas a mayor densidad de corriente y temperatura, presentan alto brillo y mejor apariencia superficial. Luego de la inmersión de las muestras en solución de salina, es posible afirmar que el sellado de las películas anódicas otorga mayor protección al aluminio de alta pureza. Ninguno de los dos métodos de esterilización causó daño superficial en las probetas anodizadas lo cual indica que pueden ser válidos para la esterilización de equipos biomédicos compuestos por aluminio de alta pureza anodizado.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora: Ph. D Sandra Judith García Vergara.

ABSTRACT

TITLE: ANODIC FILM GROWTH ON HIGH PURITY ALUMINUM THROUGH OF ANODIZED AT CONSTANT VOLTAGE.

AUTHOR: CORZO HERNANDEZ, Laura Cristina **

KEY WORD: Aluminium, Anodized, , Anodic films, Sterilization, sealed.

DESCRIPTION: The present paper aim study the creation of porous Alumina (Al₂O₃) anodic films, on high purity aluminum anodized at constant voltage and their respective durability and behavior under conditions of sterilization process, and immersed in saline solution. Samples were anodized in a solution 0.4 M of H₂SO₄ at 20 V over a time range between 1800 and 7200 sec at 5 °C and 25 °C. Morphology of anodic films was analyzed through Scanning electron microscopy (SEM). Durability of anodic films was evaluated through visual inspection and optical microscopy. Current density versus time curves showed a typical behavior of a porous anodic (Al₂O₃) films formation. Based on SEM observations were identified porous anodic films and a significant increase in the pores amount in samples anodized at 25 °C, compared with the samples anodized at 5°C. Anodic film Thickness increase as increase the anodized time for both evaluated temperatures. Visual inspection evidenced that anodic films obtained at higher current densities and temperature showed high brightness and better surface appearance. By immersion of samples in the saline solution, was evidenced that the anodic film sealed gives higher protection for the high purity aluminum. Any sterilization procedures caused surface damages on anodized samples, which indicates that they can be considered as dependable sterilization of Bio-medical equipment composed by anodized high purity aluminum.

* Degree work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph. D. Sandra Judith García Vergara

INTRODUCCIÓN

Los procesos electroquímicos han sido utilizados en los últimos años para la obtención de materiales con mejores características superficiales. La creación de películas anódicas en el aluminio se ha desarrollado con el fin de aprovechar las características de formación rápida de capas de óxido de aluminio de este material en diferentes medios ácidos y alcalinos. Las películas de óxido de aluminio formadas llevan a un aumento significativo en la acción protectora ante medios altamente corrosivos.

Las películas anódicas de alúmina porosa se preparan por medio de anodizado. Este proceso puede llevarse a cabo en una amplia variedad de electrolitos, empleando diferentes condiciones de operación, como: concentración del electrolito, temperatura, voltaje, densidad de corriente y tiempo de operación [18]. El control de dichos parámetros genera cambios en las características físicas y morfológicas de las capas de óxido de aluminio crecidas sobre el aluminio de alta pureza. El entendimiento detallado de las películas anódicas obtenidas se dio gracias al desarrollo de la microscopia electrónica de barrido, según modelo dado por Keller y sus colaboradores, que definieron una alúmina porosa como una estructura hexagonal estrechamente empacada tipo dúplex, por estar constituida por dos capas una porosa y una barrera [2], en la cual se demostró la relación del potencial aplicado conforme al diámetro y distancia entre poros. La formación de poros en la capa barrera se atribuye a mecanismos de inestabilidad en términos de fenómenos relacionados al campo eléctrico. Según dichas investigaciones es preciso reconocer los cambios físicos en la capa de óxido de alúmina bajo las diferentes variables operacionales estándar y/o contrarias.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, en este trabajo de investigación, se estudia la formación de películas anódicas sobre aluminio de alta pureza a voltaje constante. Se evalúa el efecto del tiempo y la temperatura del

proceso sobre el espesor de la capa anódica obtenida. El estudio de la morfología de la capa se realiza por medio de microscopia electrónica de barrido SEM. La durabilidad de las capas anódicas producidas se evalúa luego de exponer las muestras de aluminio a procesos de esterilización e inmersión en un medio corrosivo salino.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el efecto de la temperatura del electrolito y el tiempo de anodizado en la formación de películas anódicas sobre aluminio de alta pureza mediante proceso electroquímico de anodizado a voltaje constante.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener recubrimientos anódicos de aluminio mediante anodizado a voltaje constante y a temperaturas entre 5 y 25 °C.
- Determinar el espesor de las películas anódicas mediante una sonda por corrientes de Eddy.
- Evaluar el cambio superficial de las películas anódicas cuando se someten a esterilización en autoclave y óxido de etileno.
- Evaluar el daño superficial de las muestras anodizadas mediante la inmersión en una solución salina por períodos de tiempo hasta de 30 días.

2. MARCO CONCEPTUAL

2.1 ALUMINIO

Elemento químico metálico, de símbolo Al, número atómico 13, peso atómico 26.9815, que pertenece al grupo IIIA del sistema periódico. El aluminio puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso. Es el elemento metálico más abundante en la Tierra y en la Luna, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de aluminosilicatos. Cuando estos minerales se disuelven, según las condiciones químicas, es posible precipitar el aluminio en forma de arcillas minerales, hidróxidos de aluminio o ambos. En esas condiciones se forman las bauxitas que sirven de materia prima fundamental en la producción de aluminio [1].

2.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN EL ALUMINIO

2.2.1 Anodizado

El óxido de aluminio (alúmina) consiste de una película continua delgada de alta resistividad que se encuentra por debajo de una capa gruesa de óxido poroso con un espesor que está en función del voltaje aplicado ($\sim 10 - 14 \text{ \AA/V}$) y varía de acuerdo a las condiciones del anodizado. Mientras que la película superficial porosa consiste de un arreglo tridimensional de paquetes de celdas columnares con forma hexagonal que tienen un poro en el centro y es perpendicular a la superficie metálica. Las propiedades protectivas de esta película se mejora

mediante un tratamiento químico subsecuente, el cual consiste en rellenar los poros con productos de reacción con el aluminio (óxidos hidratados). Este tratamiento normalmente se lleva a cabo en agua a temperatura de ebullición por 30 a 60 minutos para convertir el óxido de aluminio anhidro (Al_2O_3) en cristalina hidratada, la cual ocupa un gran volumen y bloquea eficientemente los poros, pero una de sus desventajas es que reduce las características sorptivas de la película de óxido porosa y es susceptible a un ataque corrosivo. En esta etapa, también es posible incorporar en el agua del sellado, agentes inhibidores de la corrosión, para aumentar el grado de protección. Por mucho tiempo se ha utilizado Cr en las soluciones hirviendo de sellado como ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) porque producen excelente resistencia a la corrosión, pero este tratamiento es altamente toxico [9].

El anodizado es un proceso utilizado industrialmente para modificar la superficie del aluminio y sus aleaciones. Este proceso consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales, estas se obtienen mediante la aplicación de una corriente constante en un baño electrolítico que puede ser neutro. El ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido bórico (H_3BO_3) y el ácido crómico (CrO_3) son los electrolitos más usados en las prácticas industriales, siendo este último, el más empleado en aleaciones aeronáuticas por la formación de películas de óxido con buenas propiedades anticorrosivas. Sin embargo, su empleo está siendo restringido por regulaciones ambientales debido a que el catión Cr^{6+} es considerado altamente contaminante y con propiedades cancerígenas [9].

En el anodizado en ácido sulfúrico se forman películas gruesas y extremadamente adherentes con una textura superficial brillante o mate. Esto se consigue polarizando anódicamente en presencia de H_2SO_4 de manera tal que se produzca un campo eléctrico suficiente para movilizar los iones de O^{2-} y Al^{+3} (oxidación) a través de la película de óxido y aumentar su espesor [9]. El grosor de esta película dependerá en gran medida de:

- Densidad de corriente
- Concentración del ácido sulfúrico
- Disolución del óxido por el electrolito.

2.2.2 Estructura y características de las capas anódicas

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

El mecanismo de oxidación anódica es complejo. Mediante estudios de microscopía electrónica se ha observado que la película anodizada está formada por 2 capas, una capa interna fina, densa, dieléctrica y compacta, llamada capa barrera o capa dieléctrica, que corresponde entre 0.1 a 2 % del espesor total de la capa anódica. Su espesor depende de la composición del electrolito y de las condiciones de trabajo: voltaje, tiempo, temperatura, entre otros. Esta capa barrera se forma en los primeros minutos del proceso de anodizado a una elevada tensión. Su espesor varía directamente con el voltaje de trabajo e inversamente con la velocidad de disolución del óxido en el electrolito. Esta capa barrera no es porosa y conduce la corriente a causa de su delgadez y defectos microestructurales.

Sobre la capa barrera se forma una capa porosa o capa externa, la cual tiene punto de crecimiento en la parte inferior de los poros, siendo el ion aluminio el que emigra a través de la capa barrera. Los poros que se van formando son en forma de celdillas paralelas y normales a la superficie del metal.

Keller, Hunter y Robinson, a través de detalladas observaciones microscópicas de las películas anódicas, propusieron el primer modelo de estructura de las películas porosas. Los autores la describieron como una empaquetadura ajusta 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 (Figura 1).

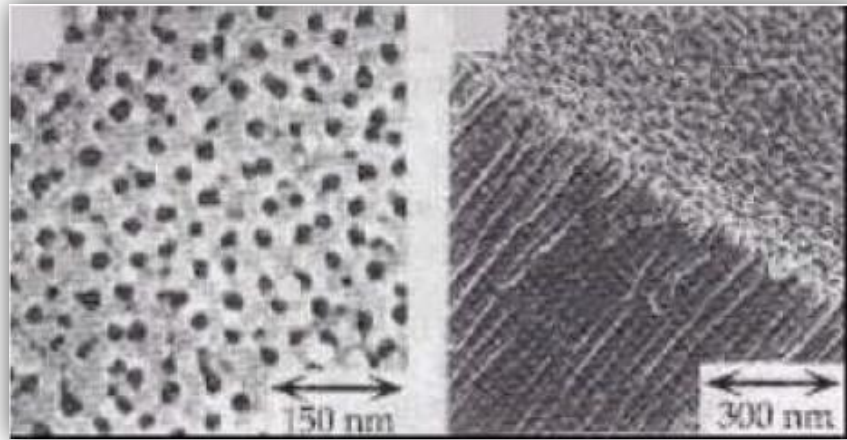


Figura 1. Micrografías SEM de óxido de aluminio crecida en aluminio de alta pureza anodizado [2].

La porosidad de la capa externa, así como su espesor, varía con la velocidad de disolución por parte del electrolito y con la velocidad de crecimiento en el proceso de oxidación, dependiendo ambos factores del tipo de electrolito y condiciones de trabajo. El número de poros y su volumen dependen en gran medida del voltaje de formación y el tipo de electrolito

Como los poros son siempre un camino más fácil para los procesos corrosivos, la completa protección anódica requiere la eliminación de los poros. En el caso del aluminio se logra en la operación de sellado, el cual consiste básicamente en la hidratación de la alúmina por inmersión en agua caliente [12].

2.2.3 Caracterización de la capa anódica

Se describen las variables de control de la capa que permite analizar la bondad de los procesos [12]:

- *Apariencia externa:* Debe ser continua en color y grano. Discontinuidades como rayas o manchas representan defectos de tipo decorativos.
- *Resistencia a la corrosión:* Se ensaya con la cámara de niebla salina, habitualmente 336 horas y se observa las picaduras de corrosión.
- *Resistencia al desgaste:* Se ensaya con un ciclo abrasivo midiendo la pérdida de peso en la abrasión.
- *Espesor de la capa de óxido:* Se determina bien por métodos de observación al microscopio por una sección de perfil de capa, o también por ensayos no destructivos basados en corriente de Eddy.

2.3 CINÉTICA DEL CRECIMIENTO DEL PORO

La cinética de este proceso se evidencia con las curvas que se observan en la Figura 2. De la respuesta del voltaje o la corriente con respecto al tiempo, en estas se puede detectar varias etapas que se representan esquemáticamente. La zona I corresponde la formación de la capa tipo barrera, en la zona II, hay una propagación de caminos individuales (precursores de los poros) a través de la película de barrera. En la tercera zona, se da la ruptura de la estrecha película de barrera y la estructura porosa se empieza a construir. La cuarta 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 continúen propagándose durante el crecimiento de la película anódica porosa y la capa barrera de ésta, mantenga 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 ácido [2].

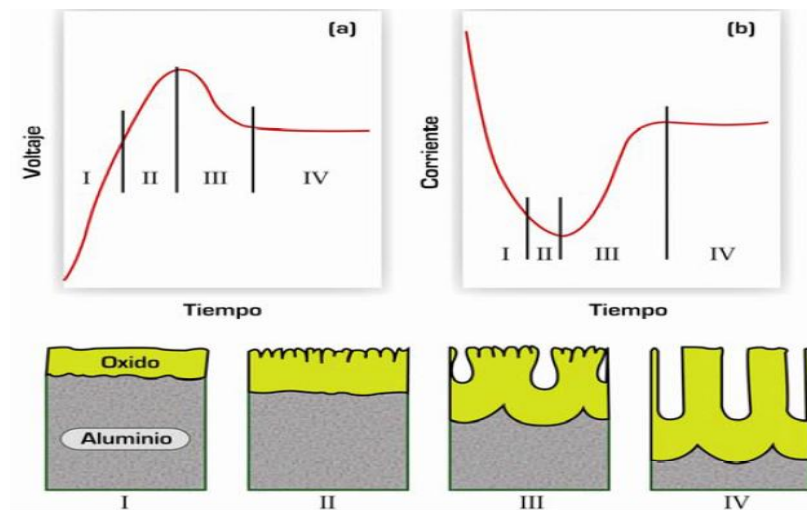


Figura 2. Diagrama esquemático de cinética del crecimiento del poro sobre Aluminio en (a) modo galvanostático y (b) modo potencioestático. Etapas de desarrollo del poro [2].

- Zona I. Formación de capa barrera
- Zona II. Formación de poros
- Zona III. Equilibrio dinámico entre la formación y disolución del óxido en la base del poro
- Zona IV. Crecimiento estable de la alúmina porosa.

2.4 ANODIZADO EN ACIDO SULFÚRICO

Las soluciones de ácido sulfúrico son sin duda las más empleadas en el anodizado del aluminio, con este electrolito se obtienen recubrimientos duros, incoloros y transparentes cuando se elaboran sobre aluminio puro, su principal aplicación son la protección contra la corrosión [12].

El proceso de anodizado mas empleado es aquel que utiliza como electrolito una solución de ácido sulfúrico entre el 15-20% [12]. En el proceso estandar las densidades de corriente oscilan entre 1 a 1.8 A/dm² y entre 14 a 20 V de corriente continua. Los baños de anodizado para conseguir capas de buenas características

de protección trabajan a temperaturas de 20°C y el proceso dura entre 10 a 60 min, obteniendo espesores entre 5 a 30 μm según condiciones de trabajo empleadas. Su espesor está limitado por la solubilidad relativamente alta del electrolito. Los recubrimientos obtenidos en ácido sulfúrico son incoloros sobre aluminio sin alea y gran parte de sus aleaciones de Al-Mg [12].

Los parámetros de trabajo influyen en las propiedades del recubrimiento. Las soluciones diluidas y temperaturas más bajas dan lugar a recubrimientos duros y soluciones más concentradas con aumento de temperatura o tiempo que son factores que facilitan la disolución del recubrimiento que se va formando, da lugar a recubrimientos blandos [12].

2.5 SELLADO

Normalmente el anodizado de aluminio en un electrolito de ácido sulfúrico genera un recubrimiento poroso con gran capacidad absorbente, esta característica produce susceptibilidad frente a la corrosión de dicho material anodizado, debido a que los óxidos obtenidos artificialmente son demasiado porosos y tienden a absorber suciedad, e iones agresivos cuando estos se encuentran en ambientes agresivos [3]. Para disminuir esta porosidad en la película es necesario realizar un proceso de sellado, más conocido como sellado hidro-térmico debido a la temperatura en la que se realiza.

El sellado consiste tradicionalmente en la inmersión de la pieza anodizada en agua destilada o des-ionizada, a temperatura de ebullición, lo que genera la hidratación de la alúmina y la formación de compuestos con mayor volumen específico, que precipitan en la boca de los poros, eliminando o reduciendo drásticamente la porosidad de las capas que componen el anodizado [3].

Con el sellado se consigue conservar el aspecto de las piezas, aumentar su resistencia a la corrosión y, en los recubrimientos pigmentados, garantizar la estabilidad del color. El tiempo de inmersión de la pieza depende del espesor del recubrimiento anódico. El sellado provoca la hidratación de la alúmina anhidra, transformándola en bohemita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La bohemita es menos densa que la alúmina y el aumento de volumen hace que se cierren los poros [11].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 3 se muestra la metodología usada en el desarrollo del presente trabajo, la cual consistió de nueve etapas.

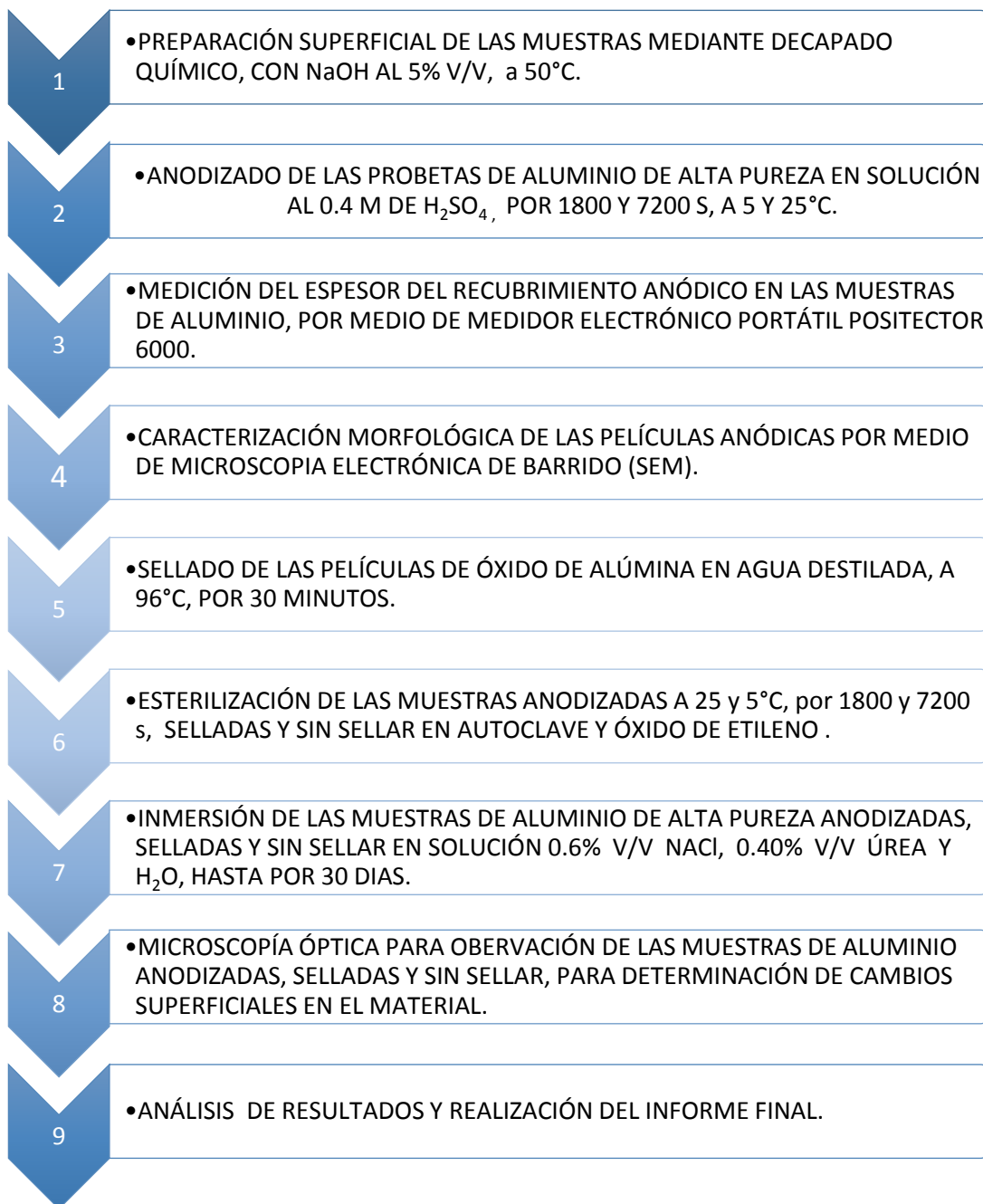


Figura 3. Metodología utilizada para el desarrollo del proyecto de investigación.

3.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS

Inicialmente se llevó a cabo una preparación superficial de las muestras de aluminio de alta pureza que comprendió:

- Corte de las probetas en forma de láminas rectangulares de dimensiones 1.5 cm x 6 cm, con tijera de corte de lámina metálica.



Figura 4. Boceto de dimensiones de la probeta de aluminio de alta pureza

- Ataque alcalino de las muestras de aluminio de alta pureza (99.9%), en una solución de hidróxido de sodio al 5% v/v y agua destilada a 50°C. Las muestras fueron inmersas en la solución por 120 s utilizando una plancha de calentamiento con agitación constante. Después del proceso de decapado las muestras permanecen recubiertas de residuos de solución de NaOH. Para retirar dichos residuos se realizó inmersión de las muestras en una solución, de ácido nítrico al 50% v/v, a temperatura ambiente, y finalmente un enjuague en agua destilada por 30 segundos.

3.2 ANODIZADO EN SOLUCIÓN 0.4 M DE H₂SO₄, A 20 V y TEMPERATURAS DE 5 Y 25 °C.

Para delimitar el área de anodizado, las placas de aluminio de alta pureza fueron recubiertas con esmalte, definiendo un área de anodizado de 1,5 x 3 cm². El anodizado se llevó a cabo en una celda compuesta por dos electrodos; el ánodo constituido por la lámina de aluminio, y el cátodo constituido por un cilindro delgado de acero inoxidable, en una solución 0.4 M de ácido sulfúrico, a voltaje constante de 20 V, usando tiempos de 1800 y 7200 s, a temperaturas de 5 y 25°C,

con agitación constante [3-13]. La variación de corriente durante el anodizado fue registrada usando una fuente de poder marca Kepco modelo BHK-MG 40 WATT. Al concluir el ensayo se retiran las muestras de la celda, y se realiza enjuague con agua destilada por aproximadamente 60 s. Para finalizar se secan las muestras con aire frio, y se almacenan en el desecador. En la Figura 5., se puede visualizar el montaje del sistema.

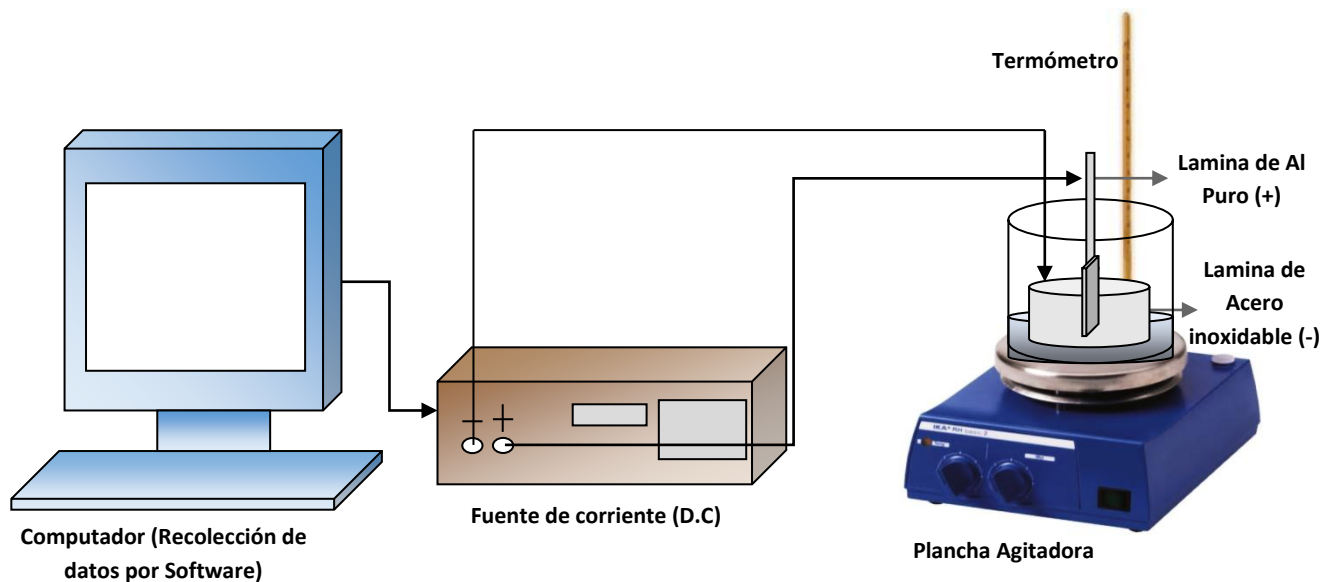


Figura 5. Montaje utilizado para llevar a cabo el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza en 0.4 M H_2SO_4 a 20 V, por 1800 y 7200 s a 5 y 25 °C.

3.3 MEDICIÓN DEL ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO ANÓDICO

La medición de la capa anódica se realizó, utilizando un medidor electrónico portátil, Positector 6000, que funciona según el principio de corrientes de Foucault - corrientes de Eddy, el cual puede obtener una medición mínima de 0.22 μm y máxima de 496 μm . Este es un ensayo no-destructivo. La medición se realiza según la norma ASTM B244 – 97.

3.4 SELLADO DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ALÚMINA

Esta etapa se realiza luego del anodizado, se sumergen las probetas de aluminio anodizadas en agua desionizada y destilada a 100 °C, por 30 minutos. El sellado hidrata la capa anodizada, y mantiene estable dicha capa a través del tiempo, transformando la alúmina en aluminio monohidratado, cerrando los poros de la capa anódica. Para llevar a cabo el sellado se utilizan un vaso de precipitado de 1000 ml, una plancha calentadora y agitadora, y un termómetro.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las probetas anodizadas a 25 y 5 °C, por tiempos de 1800 s y 7200 s fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) antes y después del proceso de sellado. El análisis se llevó a cabo con un microscopio electrónico, marca Quanta FEG 650, usando un voltaje de aceleración de 20.00 kV, y una distancia de trabajo de aproximadamente 9.7 mm.

3.6 ESTERILIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS

3.6.1 Esterilización en Autoclave

La esterilización en autoclave se realizó en las muestras de aluminio anodizado, selladas y sin sellar, con vapor de agua bajo presión. El equipo utilizado en este proceso fue una autoclave, marca PAFFOR modelo PAFF-50-L, a temperatura de 121°C, y presión de 30 psi por 60 min. Para este ensayo, las probetas se empacan en bolsas MEDICOM, la cuales son las encargadas de dar aviso con el cambio de color, de la finalización del proceso de esterilización dentro de la autoclave. El servicio de esterilización en autoclave fue prestado por la empresa CEKURA.

3.6.2 Esterilización con Óxido de Etileno

Las muestras de aluminio anodizadas, selladas y sin sellar, fueron empacadas en papel grado médico, e incorporadas en el equipo ESTERIC VAC 4XL, de óxido de etileno, a una temperatura de 55°C por 165 min. Por último se sometieron a una etapa de aireación de 8 horas. El servicio de esterilización con óxido de etileno fue prestado por la empresa CEKURA.

3.7 INMERSIÓN DE LAS MUESTRAS DE ALUMINIO DE ALTA PUREZA ANODIZADAS EN SOLUCIÓN 0.60% V/V NaCl, 0.40% V/V Úrea y H₂O

Para determinar la resistencia ante la corrosión de la capa anódica, las muestras de aluminio, selladas y sin sellar, fueron sumergidas en solución salina 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v Úrea y H₂O, por periodos de tiempo de 10, 20 y 30 días.

3.8 MICROSCOPIA ÓPTICA

Para observar la degradación de la película de óxido, por su inmersión en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v Úrea y H₂O o por los procesos de esterilización se observaron las muestras por microscopia óptica, usando un equipo marca Olympus modelo GX 71, perteneciente al laboratorio de la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE – TIEMPO

Las curvas densidad de corriente – tiempo para las probetas de aluminio de alta pureza anodizadas a 20 V, por 1800 y 7200 s, en solución al 0.4 M de H_2SO_4 , a 5 y 25°C, se presentan en las Figuras 6 y 7. Se aprecia un comportamiento similar en la densidad de corriente durante el anodizado a las dos temperaturas empleadas. Se observa una relación directa entre la temperatura de anodizado y la densidad de corriente. Por lo tanto al aumentar la temperatura de anodizado se produce un aumento en la densidad de corriente. Para ambas temperaturas la forma de las curvas es similar, al iniciar el proceso la corriente tiene un gran incremento, señalando la formación de la capa barrera, seguida de una disminución en forma exponencial hasta un valor de corriente mínimo, que indica la formación del poro sobre la capa barrera e indicando el inicio del crecimiento de la capa porosa, posteriormente la densidad de corriente alcanza un estado estacionario, indicando la formación propiamente dicha de la capa porosa. Dicha capa aumentará en espesor, a medida que aumenta el tiempo de anodizado, por cuanto habrá un aumento en la carga eléctrica total aplicada.

En el caso de las probetas anodizadas a 25°C se nota un aumento inicial de 50 mA/cm², en la densidad de corriente, posteriormente disminuyendo hasta 5 mA/cm², y aumenta hasta un valor de 10 mA/cm², donde alcanza su estado estacionario en 8 mA/cm².

El mismo comportamiento se presenta en las curvas para las probetas anodizadas a 5°C, con aumento en la densidad de corriente inicialmente de 49 mA/cm², disminuyendo hasta 1mA/cm², y aumentando nuevamente hasta 2 mA/cm², permaneciendo estacionaria para esta densidad de corriente.

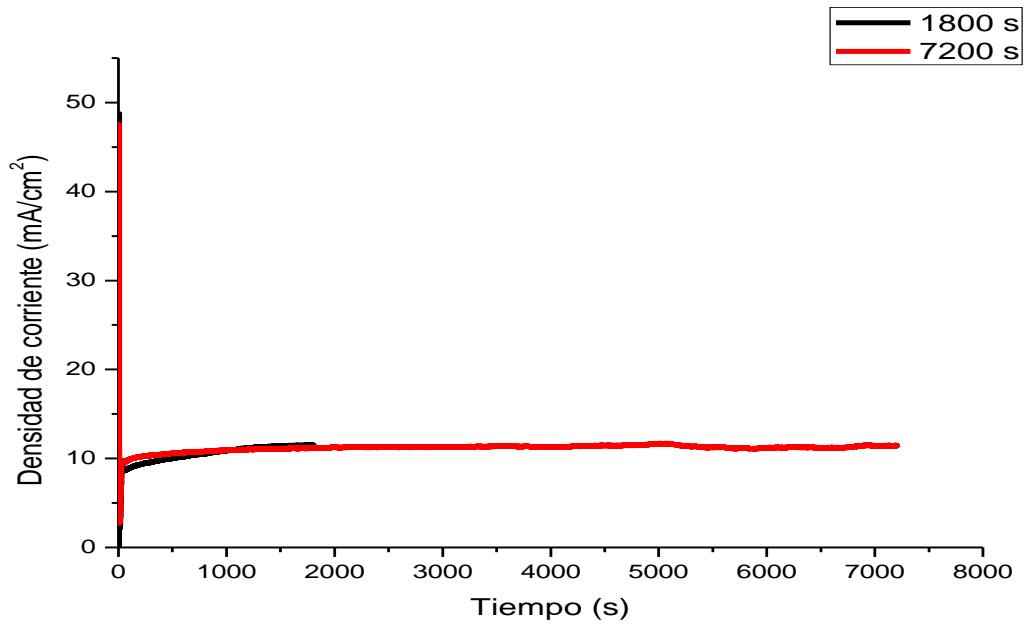


Figura 6. Curva Densidad de Corriente Vs Tiempo para anodizado de aluminio de alta pureza a 20 V, 25 °C, en 0.4 M de H₂SO₄, por 1800 y 7200 s.

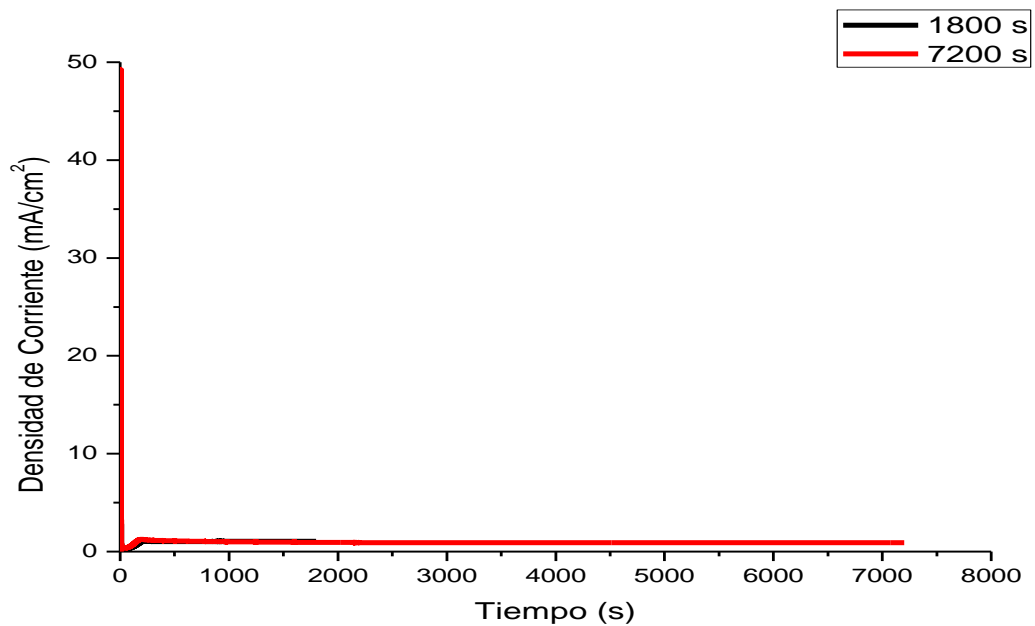


Figura 7. Curva Densidad de Corriente Vs Tiempo para anodizado del aluminio de alta pureza a 20 V, 5 °C, en 0.4 M de H₂SO₄, por 1800 y 7200 s.

En las Figuras 6 y 7 se observa que el estado estacionario de la densidad de corriente se incrementa con el incremento de la temperatura del anodizado. La velocidad de crecimiento de la capa anódica es mayor en las probetas de aluminio de alta pureza, anodizadas a 25°C con 0.420 mA/cm²/s, respecto a las probetas anodizadas a 5°C, con 0.0061 mA/cm²/s (Tabla 1). Como se sabe en la literatura un incremento exponencial de la densidad de corriente se da con el incremento del potencial de anodizado, por consiguiente si se requiere obtener mayor densidad de corriente y mayores velocidades de crecimiento de la película anódica a temperatura de 5°C es necesario aumentar el potencial aplicado [15].

Tabla 1. Parámetros derivados de las curvas densidad de corriente vs tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H₂SO₄ a 20 V.

<i>TEMPERATURA (°C)</i>	<i>TIEMPO (s)</i>	<i>PENDIENTE (mA/cm²/s)</i>	<i>DENSIDAD DE CORRIENTE MAXIMA ALCANZADA (mA/cm²)</i>	<i>DENSIDAD DE CORRIENTE ESTABLE (mA/cm²)</i>
5	1800	0.0053	49	2
	7200	0.0061	49	2
25	1800	0.4050	49	8
	7200	0.4200	50	8

4.2 ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO ANÓDICO

En la Tabla 2 se puede observar el espesor de los recubrimientos anódicos, obtenidos en el aluminio de alta pureza por anodizado en 0.4 M de H₂SO₄, a 20 V, por 1800 y 7200 s, a 5 y 25°C. El mayor espesor se obtuvo en las películas anódicas formadas a 25°C y 7200 s, al contrario de los valores de espesor en las probetas anodizadas a 5°C, lo que confirma que el espesor de la capa porosa depende de factores tales como el tiempo del anodizado y la densidad de corriente [12]. Si el tiempo del anodizado es prolongado, y la densidad de corriente es más alta, mayor será el espesor de la capa porosa.

Tabla 2. Espesor de capa anódica para probetas de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4 M de H₂SO₄ a 20 V.

Temperatura (°C)	Tiempo de Anodizado (s)	Espesor de Capa (µm)	Espesor de Capa teórico (µm)
5	1800	3.4	1.7
		3.3	
		3.2	
	7200	5.8	6.0
		5.9	
		5.9	
25	1800	18.3	18.6
		18.5	
		18.7	
	7200	31.5	46.0
		31.9	
		32.7	

De acuerdo con los valores de espesor de las películas anódicas obtenidas, es posible reconocer proporcionalidad directa al incrementar la temperatura del anodizado, con la densidad de corriente y el espesor de capa anódica. Cuando mayor sea la carga eléctrica (densidad de corriente x tiempo de anodizado), mayor será el espesor de la capa porosa [18]. De acuerdo a la carga circulada durante el proceso se puede determinar el espesor teórico del óxido crecido en las muestras de aluminio de alta pureza, donde la eficiencia de la corriente para el crecimiento del óxido es del 100%. Sin embargo, según los valores reales obtenidos y en comparación con los valores teóricos, se observa diferencia en el grosor de las películas anódicas a 5°C por 1800 s, con mayor espesor de lo que se esperaba, asumiendo la eficiencia de la corriente señalada, esto debido al alto potencial aplicado al proceso para baja temperatura. En comparación a 25°C por 7200 s el espesor real es menor al valor teórico esperado, indicando una eficiencia de la corriente inferior al 100%.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La superficie de las muestras anodizadas antes y después del sellado en agua a 95°C se presenta en las Figuras 8 y 9. Las micrografías electrónicas muestran una superficie porosa para las dos temperaturas evaluadas.

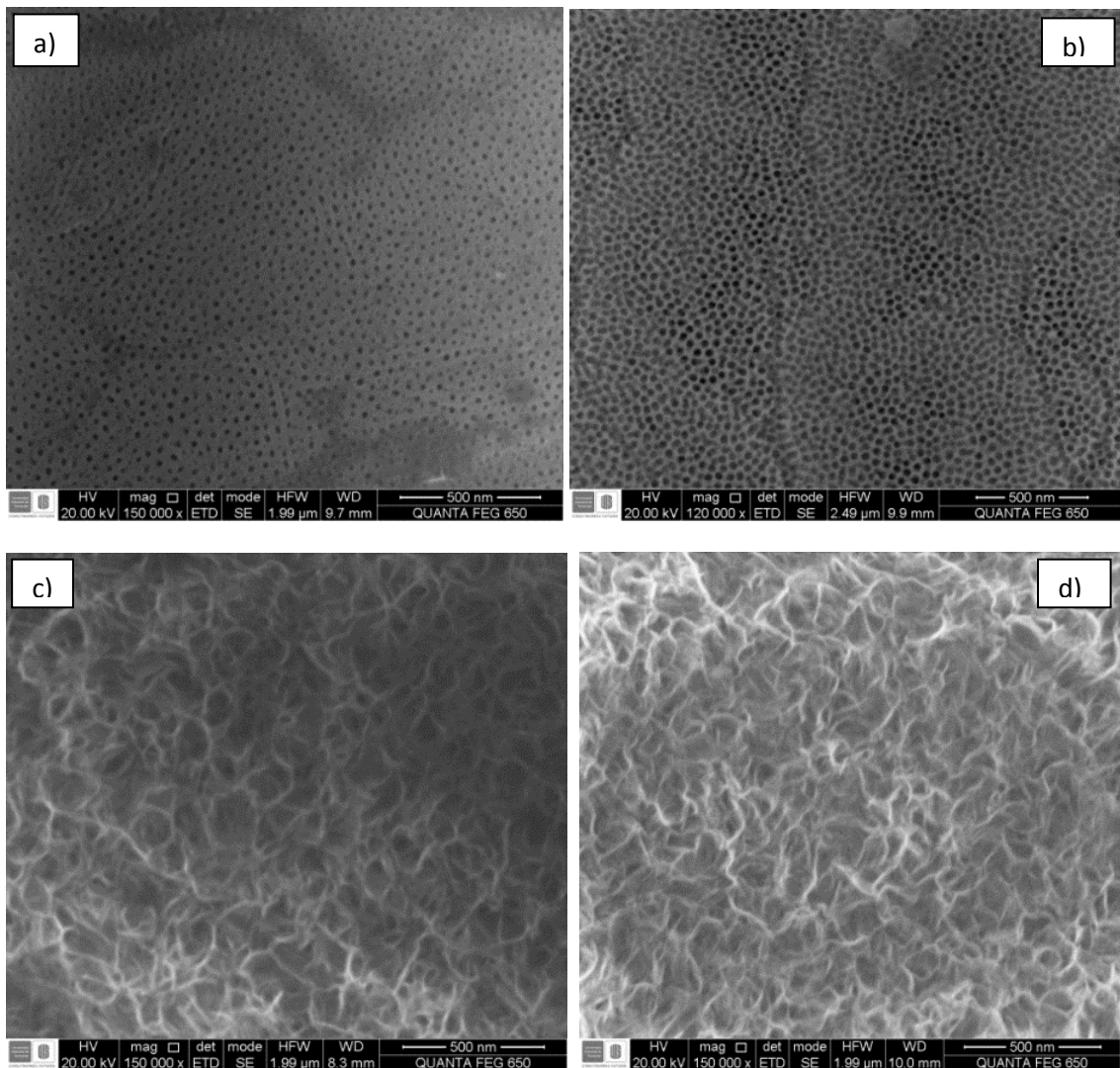


Figura 8. Micrografías SEM del aluminio de alta pureza anodizado a 20 V, (a) 25°C, 1800 s sin sellar , (b) 25 °C, 7200 s sin sellar , (c) 25 °C, 1800 s sellada y (d) 25 °C, 7200 s sellada.

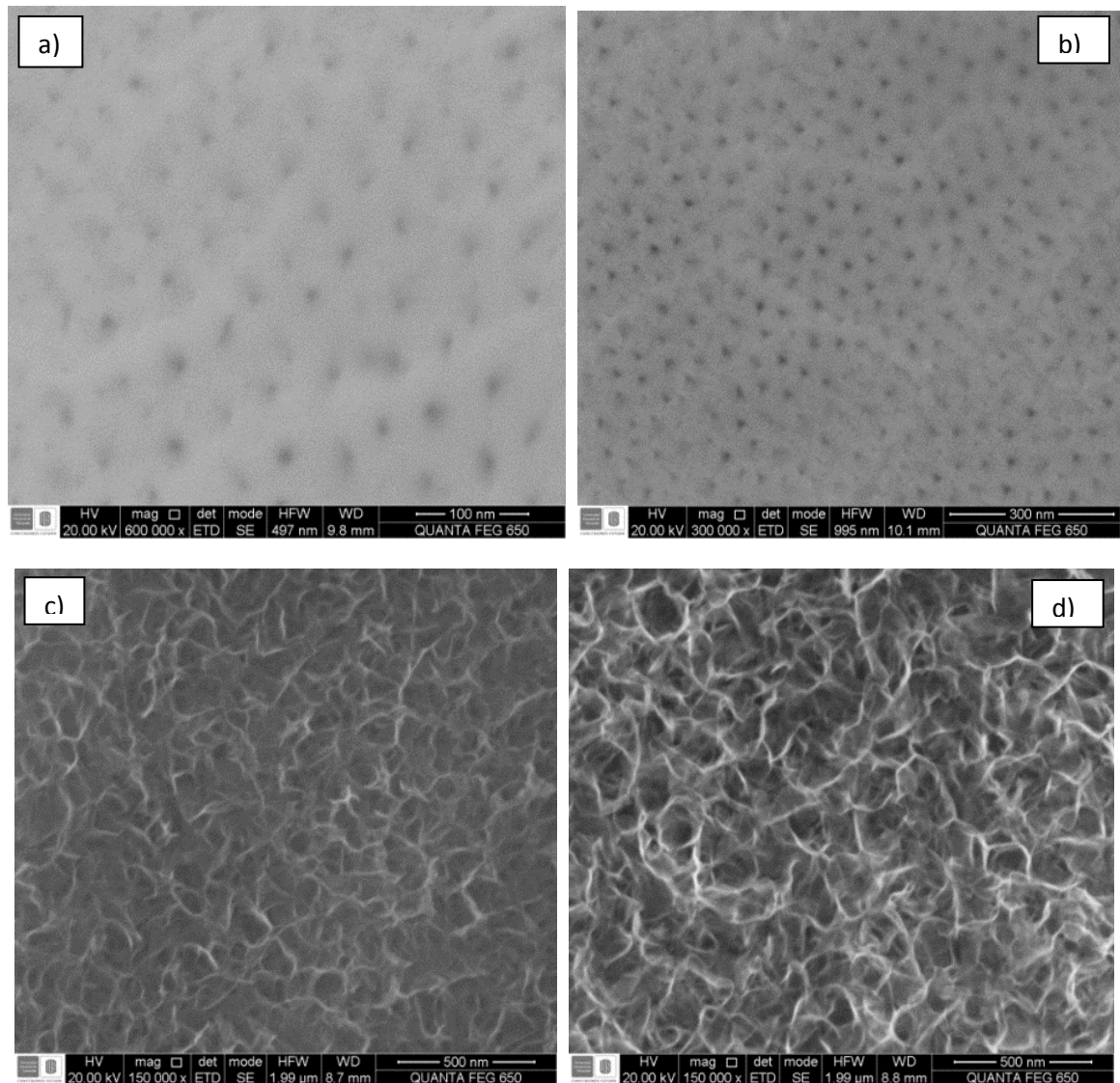


Figura 9. Micrografías SEM del aluminio de alta pureza anodizado a 20V, (a) 5°C, 1800 s sin sellar , (b) 5°C , 7200 s sin sellar , (c) 5°C, 1800 s sellada y (d) 5°C, 7200 s sellada.

Cuando el anodizado se lleva a cabo a 25°C, los poros son muy evidentes, con un diámetro promedio de 19.9 nm. Las dimensiones de los poros están en concordancia con la densidad de corriente estable, que fue de 8 mA/cm² para 25°C. Por el contrario cuando el anodizado se lleva a cabo a 5°C, se observa una menor densidad de poros que la registrada a 25°C. Los poros presentan una

diámetro promedio de 12.2 nm. Esto en concordancia con una densidad de corriente más baja de 2 mA/cm².

Se observa que a 25°C y 1800 s, el espesor de la capa anódica es de 18.7 µm y a 7200 s es de 32.7 µm. Mientras a 5°C y 1800 s el espesor de la capa anódica es de 3.4 µm y a 7200 s es de 5.9 µm. Se aprecia que el aumento en el tiempo de anodizado se traduce en un aumento en el espesor de la película anódica. La variación en la temperatura produce cambios en la densidad de corriente, lo que afecta directamente el crecimiento de los poros y su orden en el arreglo hexagonal característico para películas anódicas porosas [17].

El aumento de la temperatura conduce a un aumento en la velocidad de disolución del recubrimiento en el baño, produciendo en él una porosidad muy pronunciada. A bajas temperaturas la conductividad del electrolito es baja, lo cual produce una película con menos porosidad [15].

Cuando las películas anódicas son selladas, tal como puede observarse en las micrografías, no se reconocen poros en las muestras anodizadas tanto a 25°C como a 5°C. Las capas porosas están hidratadas y hay un aumento en el volumen del óxido. La película anhidra y amorfa se convierte en monohidratada, logrando la conversión de la alúmina en bohemita por el aumento en volumen, eliminando la estructura exterior del poro y creando precipitados en forma de láminas o agujas [18].

4.4 PRUEBAS DE ESTERILIZACIÓN

4.4.1 Esterilización en autoclave

4.4.1.1 Inspección visual

Las fotografías de las muestras de aluminio de alta pureza anodizado a 20 V, en solución H₂SO₄ a 25 y 5°C por 1800 y 7200 s, selladas y sin sellar, luego de ser

esterilizadas en autoclave se presentan en la Figura 10. Las superficies de las muestras no revelan modificaciones evidentes, las probetas conservan su color, brillo y textura, tampoco se visualiza corrosión producida por la esterilización.

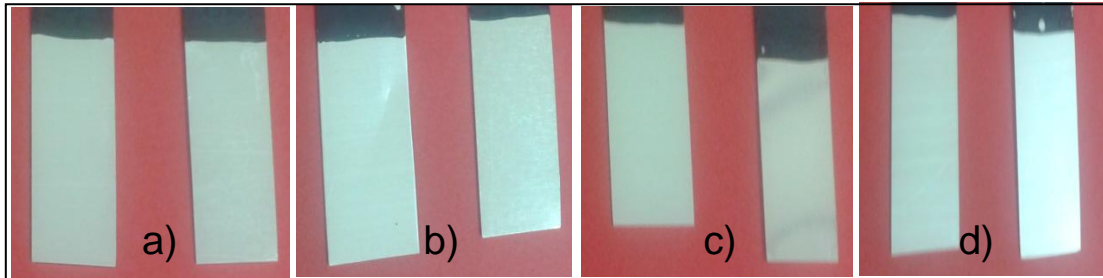


Figura 10. Muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C por 1800 s y 7200 s (a) sin sellar, (b) selladas, y a 5°C por 1800 s y 7200 s (c) sin sellar, (d) selladas.

4.4.1.2 Microscopia óptica

Las Figuras 11 y 12 presentan las micrografías ópticas de las muestras anodizadas a las condiciones dadas, sin y con sellado, luego de la esterilización en autoclave. No se observan modificaciones en la superficie del recubrimiento a causa del proceso de esterilización en autoclave. Las muestras anodizadas sin posterior sellado, puede que hayan sufrido un sellado parcial de la película anódica durante la esterilización gracias a las altas cargas de vapor saturado aplicadas a las probetas en el proceso. Un método de sellado parcial de películas anódicas porosas es por medio de vapor, este opera mejor cuando el vapor está húmedo condensándose sobre la superficie dando como resultado un sellado extremadamente rápido y eficiente a una temperatura alrededor de 110°C. Se recomienda observar la morfología de las capas anódicas sin sellado por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), luego de la esterilización en autoclave para evaluar si las películas anódicas fueron selladas parcialmente.

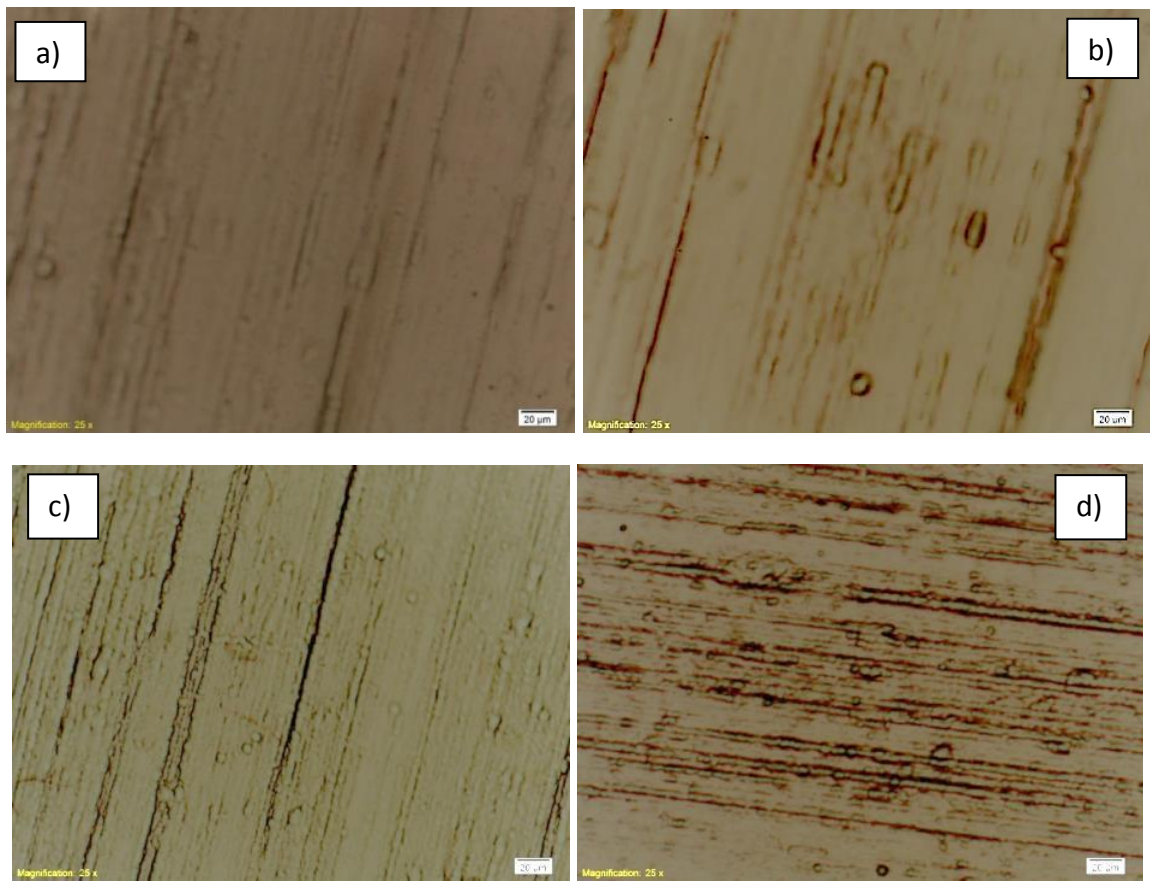
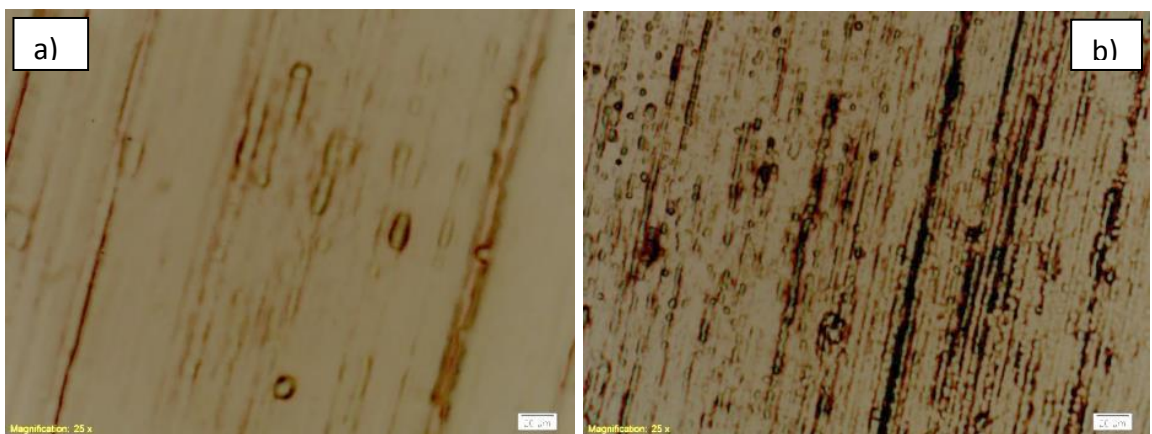


Figura 11. Micrografías 20x del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C por (a) 1800 s, (b) 7200 s y a 5 °C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Sin sellado de la película anódica.



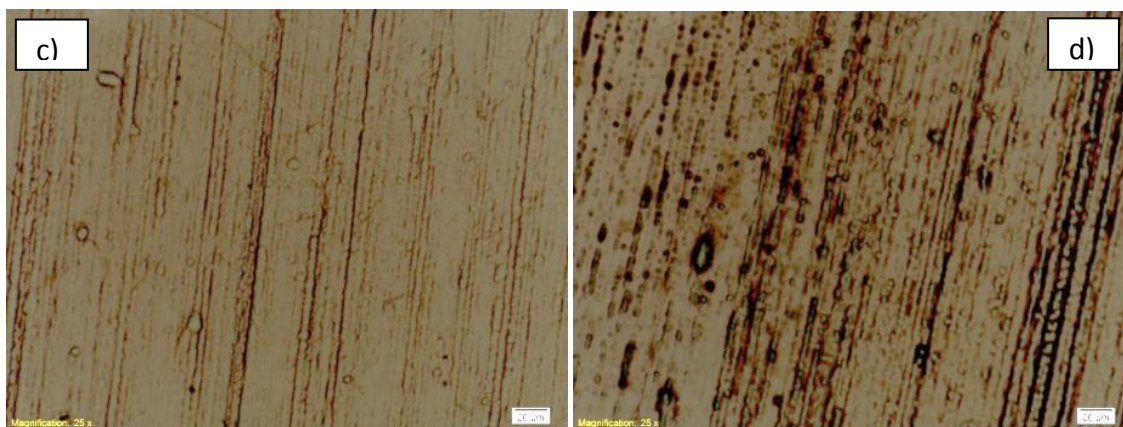


Figura 12. Micrografías 20x del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4M de H_2SO_4 a 20 V en 25°C por (a) 1800 s, (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Con posterior sellado de la película anódica.

De acuerdo con las micrografías ópticas obtenidas no se observan cambios superficiales en las muestras anodizadas y selladas de aluminio de alta pureza a las dos temperaturas evaluadas. No se encuentran discontinuidades en la superficie diferentes a las obtenidas antes de la esterilización de las muestras. Para obtener mayores características de las superficies anodizadas y selladas sería conveniente inspeccionar las muestras por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) luego de realizar la esterilización a vapor.

4.4.2 Esterilización con óxido de etileno

4.4.2.1 Inspección visual

Las muestras de aluminio de alta pureza anodizado a 20 V, en solución al 0.4 M de H_2SO_4 en 25 y 5°C, por 1800 y 7200 s, selladas y sin sellar, luego de la esterilización en óxido de etileno, se presentan en la Figura 13. No se observan modificaciones en las probetas, estas conservan su color, brillo y textura, tampoco se visualiza corrosión producida por la esterilización, al igual que en la superficie de las muestras esterilizadas en autoclave.

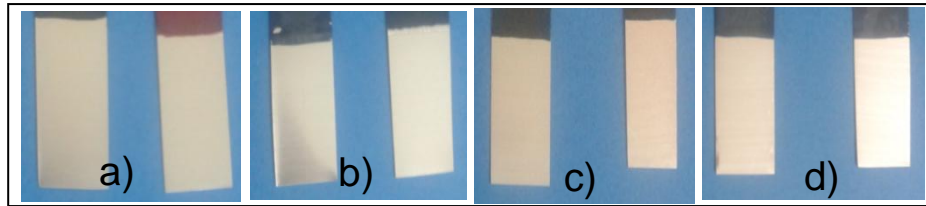
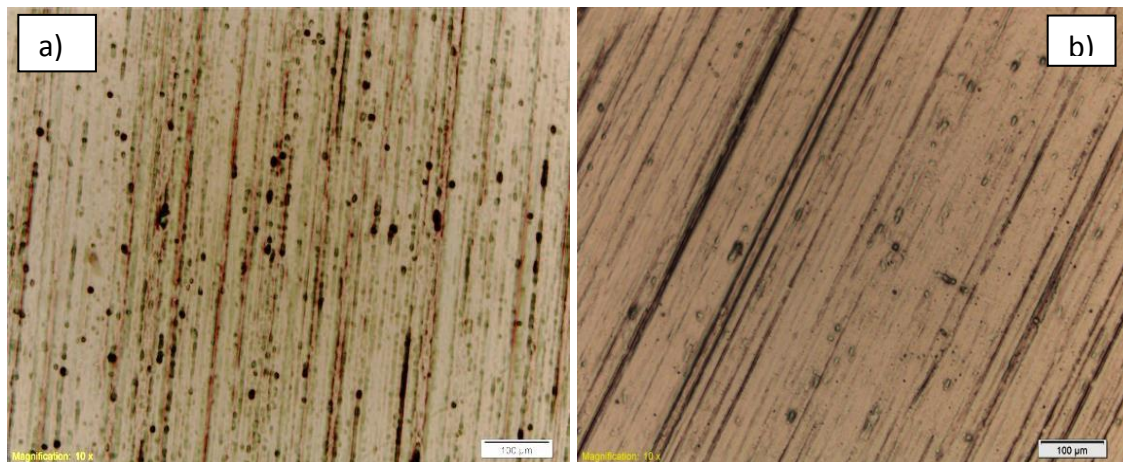


Figura 13. Muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, en 25°C por 1800 s y 7200 s, (a) sin sellar, (b) sin sellado, y a 5°C por 1800 s y 7200 s, (c) sin sellar, (d) selladas.

4.4.2.2 Microscopia óptica

Las Figuras 14 y 15 muestran las micrográficas ópticas de las muestras anodizadas a las condiciones dadas, con y sin sellado, luego de la esterilización en óxido de etileno. No se observan discontinuidades diferentes a las presentes en el recubrimiento antes del proceso de esterilización, lo cual indica que la esterilización en óxido de etileno no genera cambios ni afectación alguna en la superficie del recubrimiento.



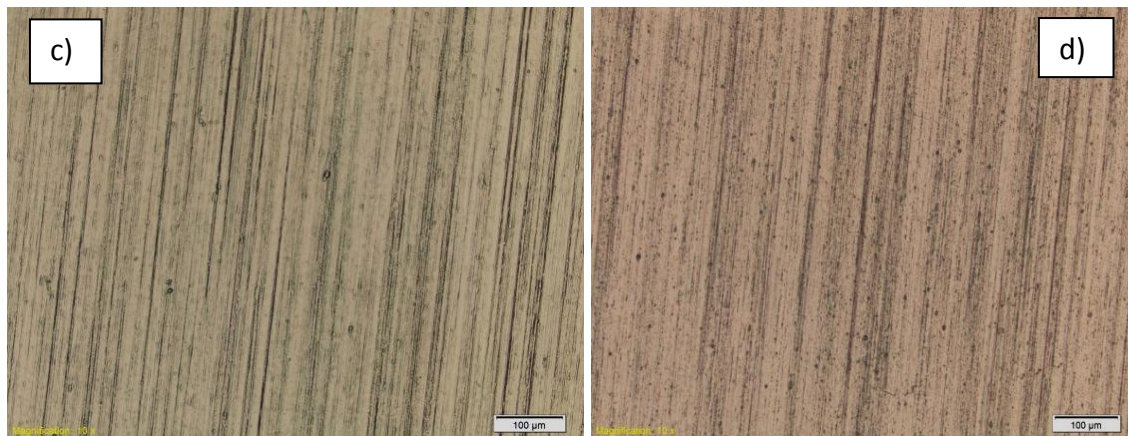


Figura 14. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V en 25°C por (a) 1800 s, (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Sin sellar, esterilizada, en óxido de etileno.

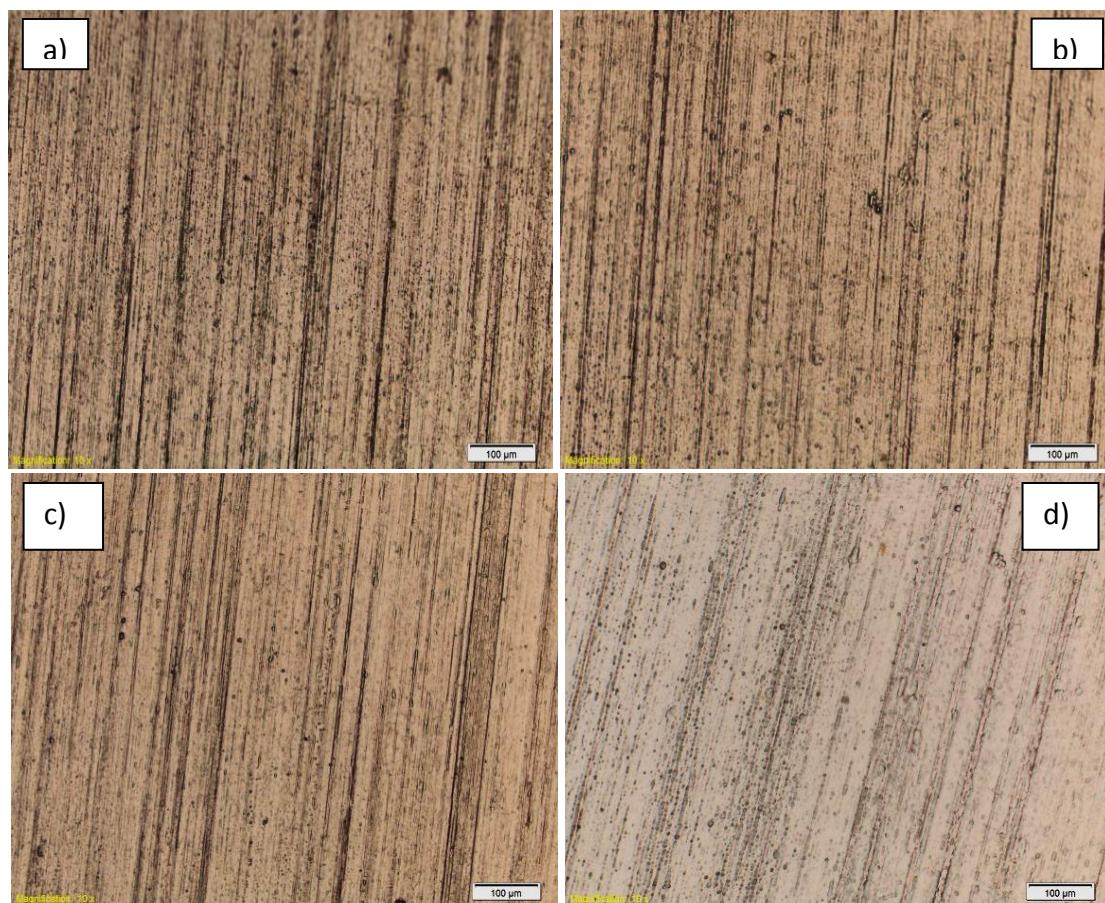


Figura 15. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V en 25°C por (a) 1800s, (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s. Selladas, esterilizada, en óxido de etileno.

No se encuentran cambios en la superficie del recubrimiento anódico sellado, esto indica que el sellado de las muestras permite el proceso de esterilización con óxido de etileno. La esterilización en óxido de etileno no se realiza a altas temperaturas, en comparación con el proceso de esterilización en autoclave, la temperatura de trabajo es de 50°C- 55°C y en ausencia de vapor de agua, lo cual no genera hidratación en la superficie del recubrimiento anódico. Para detallar mayores características en la capa anódica es recomendable evaluar la superficie por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM).

4.5 PRUEBAS DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN 0.60% V/V NaCl, 0.40% V/V ÚREA y H₂O

4.5.1 Inspección visual

En la inspección visual realizada antes de la inmersión en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v Úrea y H₂O de las probetas anodizadas y selladas se pueden observar distintos efectos sobre la superficie. Para temperatura de 25°C se observa mejor calidad de color y brillo mientras en las probetas anodizadas a 5°C se observa pérdida de brillo u opacidad (Figura 16).

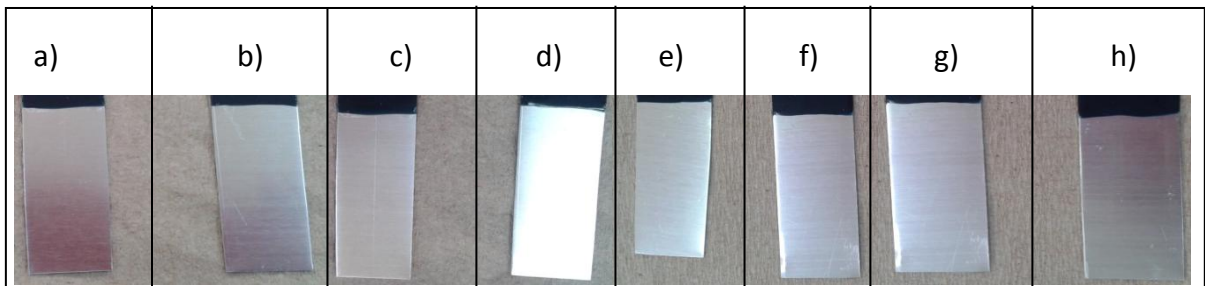


Figura 16. Muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en 0.4 M de H₂SO₄ a 20 V, en 25°C por 1800 s (a) y 7200 s (b), selladas por 1800 s (c y d) respectivamente, y a 5°C por 1800 s (e) y 7200 s (f), selladas por 1800 s (g y h) respectivamente.

Por medio de la inspección visual no es posible visualizar el recubrimiento anódico. Las muestras selladas y sin sellar no presentan ningún cambio de color en la superficie del material, lo que corrobora la teoría para anodizado en ácido sulfúrico el cual no genera ninguna coloración en el recubrimiento anódico para aluminio de alta pureza. Las muestras de aluminio anodizado conservan su color y textura. Sin embargo sufren alteración en el aumento de brillo para el proceso a 25°C contrario a las probetas anodizadas a 5°C que presentan opacidad.

En la Figura 17 se puede observar las fotografías de las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas, con y sin sellado, luego de la inmersión en la solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v urea y H₂O por 10 días. No se encuentran cambios superficiales radicales como pérdida de brillo o cambio de color de las probetas, por el contrario las muestras de aluminio conservan su apariencia superficial tal como salió del anodizado, no se detecta ningún tipo de degradación. Las muestras conservan su brillo y apariencia original. No hay manchas de precipitados de la solución sobre las láminas. Por el contrario en las muestras anodizadas sin sellar, e inmersas por periodos de 20 y 30 días (Figuras 18 y 19), se presentan manchas en diferentes sectores de las láminas. Lo anterior puede atribuirse a la acción de la solución o la humedad del medio, o posiblemente puede deberse al rompimiento de la capa de óxido de aluminio y al comienzo de la corrosión por picadura gracias al medio altamente corrosivo.

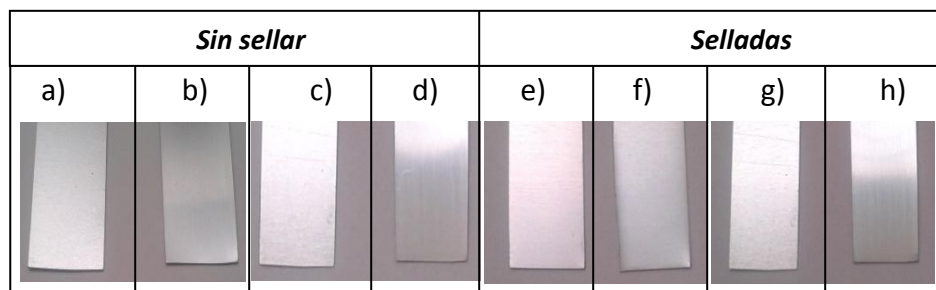


Figura 17. Aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H₂SO₄ a 20 V, y 25°C por (a) y (e) 1800 s, (b) y (f) 7200 s, y a 5°C por (c) y (g) 1800 s y (d) y (h) 7200 s, luego de estar Inmersas por 10 días en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v urea y H₂O.

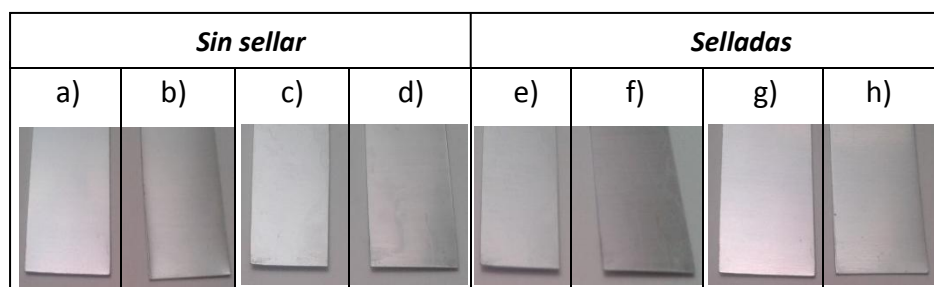


Figura 18. Aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H₂SO₄ a 20 V, y 25°C por (a) y (e) 1800 s, (b) y (f) 7200 s, y a 5°C por (c) y (g) 1800 s y (d) y (h) 7200 s, luego de estar Inmersas por 20 días en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v úrea y H₂O.

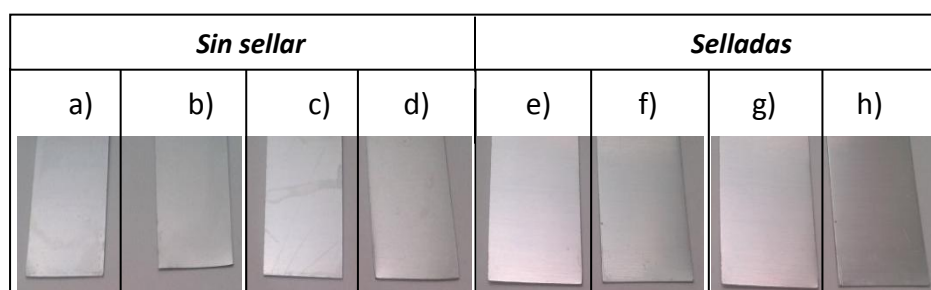


Figura 19. Aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H₂SO₄ a 20 V, y 25°C por (a) y (e) 1800 s, (b) y (f) 7200 s, y a 5°C por (c) y (g) 1800 s y (d) y (h) 7200 s, luego de estar Inmersas por 30 días en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v úrea y H₂O

4.5.2 Microscopia óptica

Las micrografías ópticas de la superficie de las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas, con y sin sellado, e inmersas en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v úrea y H₂O, por hasta 30 días se presentan en las Figuras 20, 21, 22, 23, 24 y 25. En las Figuras 20 y 23, no se observa modificación en la superficie del recubrimiento anódico en las muestras con y sin sellado, luego de la inmersión por 10 días, en la solución salina. Las muestras presentan buen comportamiento anticorrosivo ante el ataque de la solución, debido a las buenas propiedades del recubrimiento en el aluminio de alta pureza.

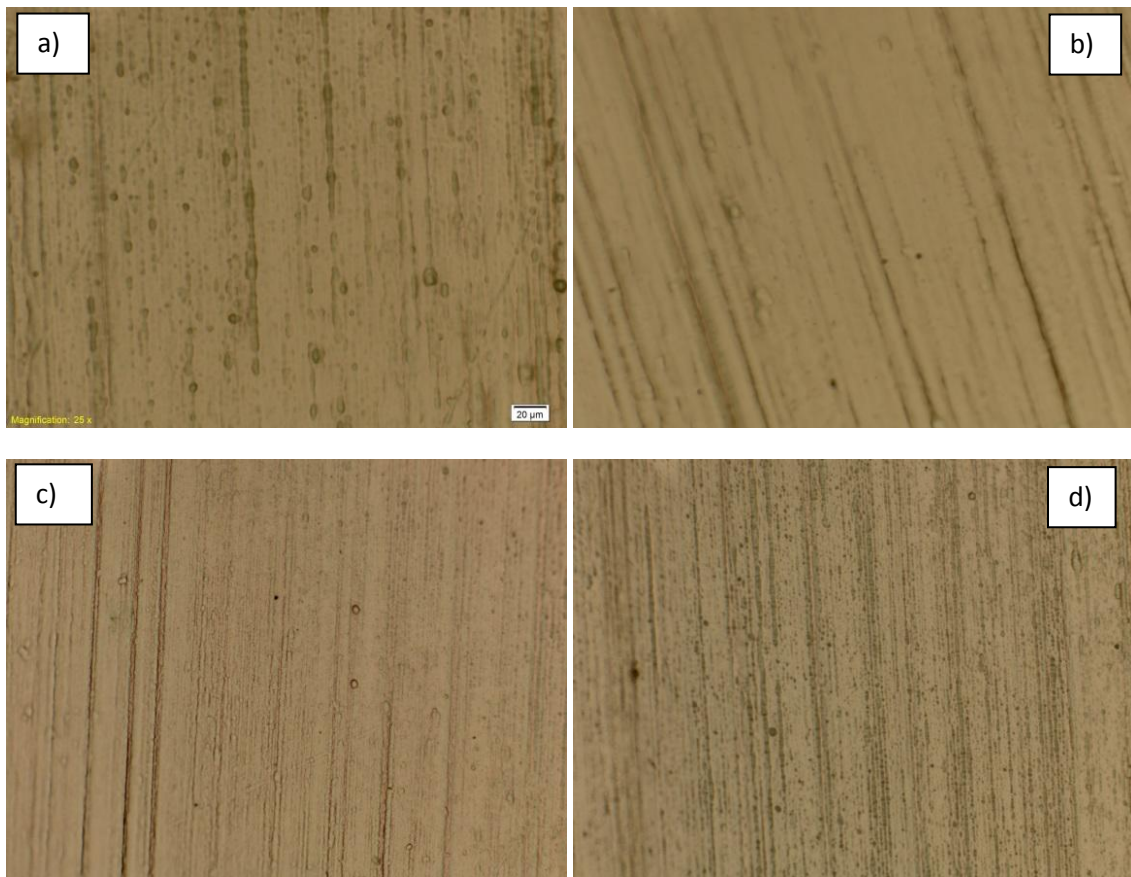
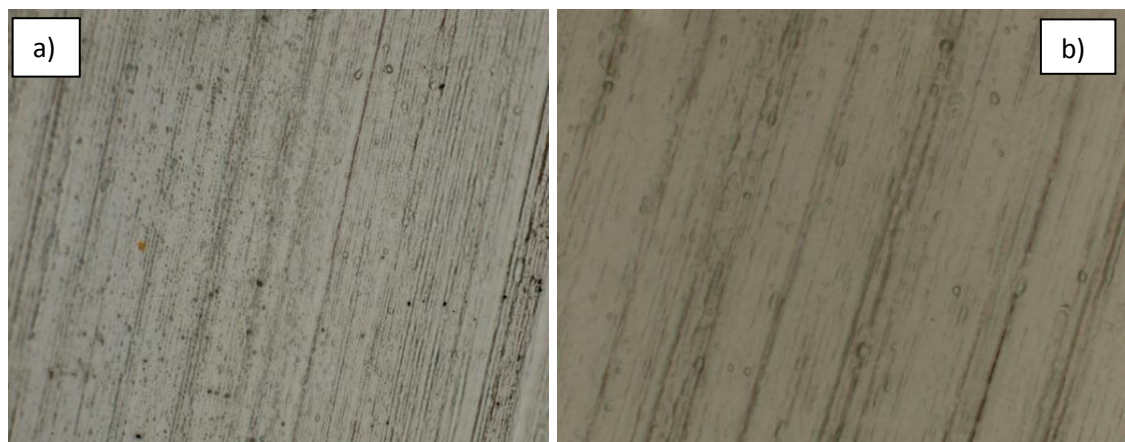


Figura 20. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 180 s y (d) 7200 s, inmersas en solución salina por 10 días. 50X. Las muestras no han sido selladas.



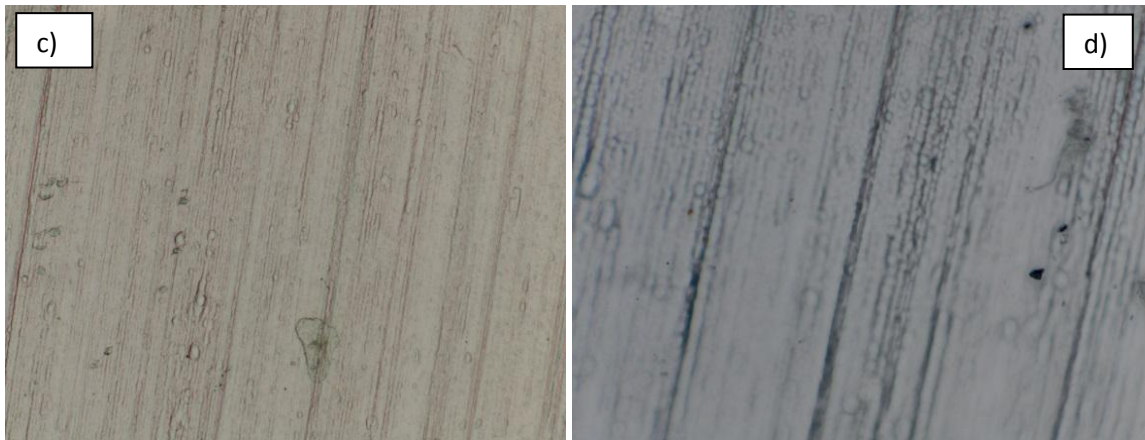


Figura 21. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, inmersas en solución salina por 20 días. 50X. Las muestras no han sido selladas.

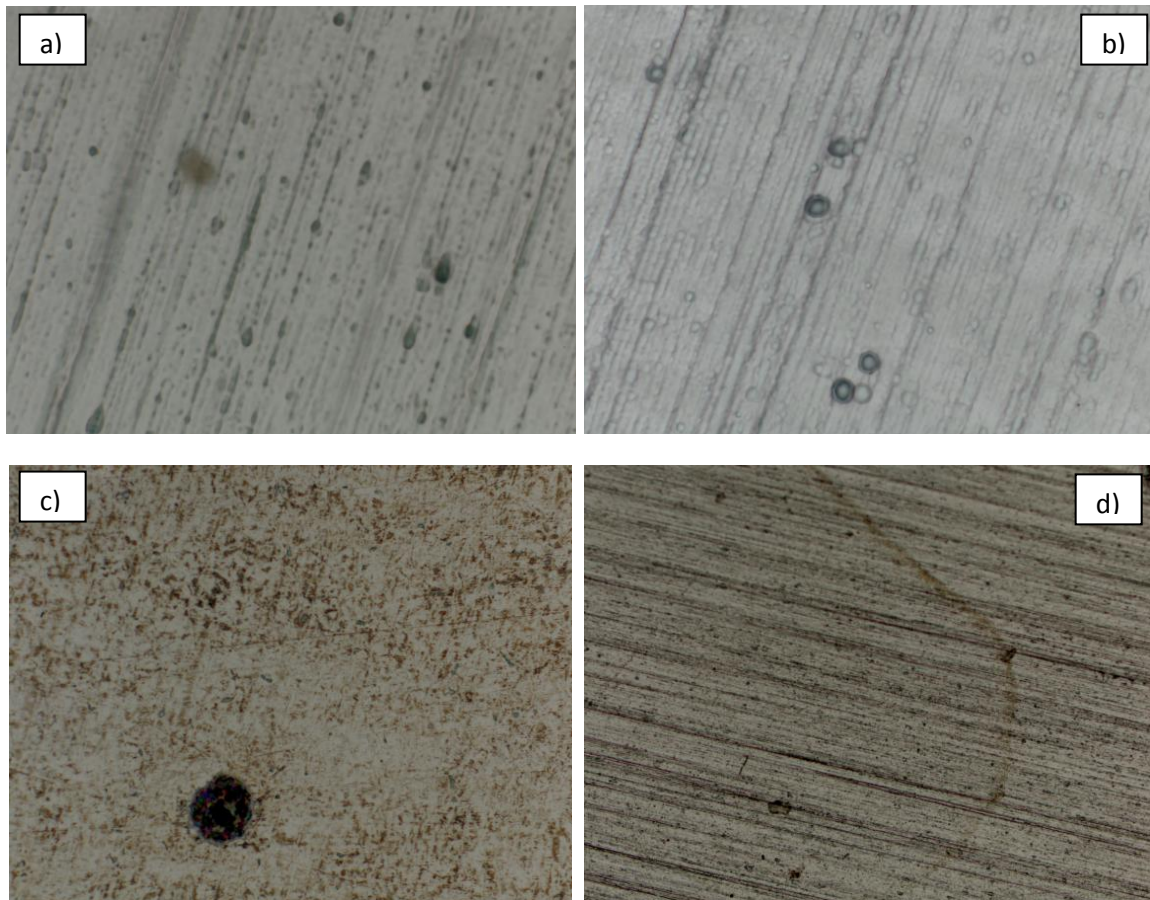
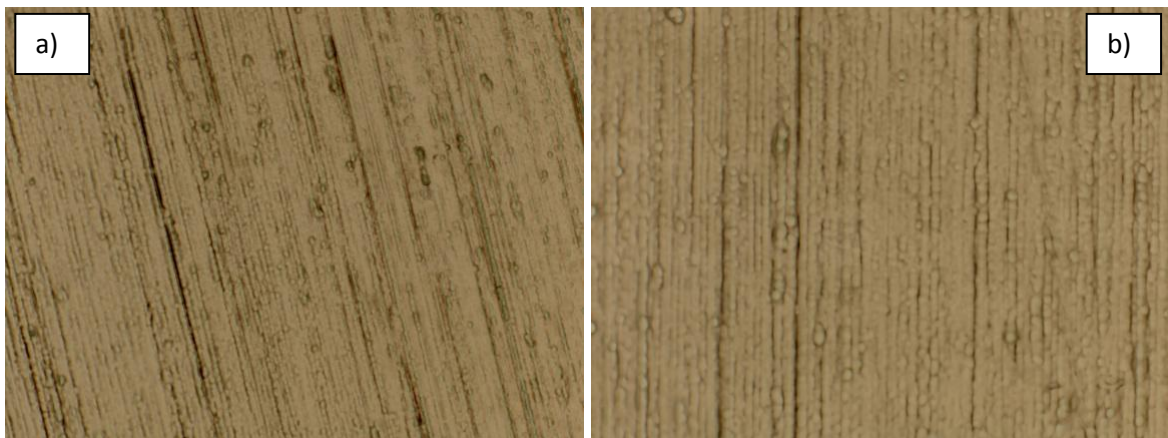


Figura 22. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, inmersas en solución salina por 30 días. 50X. Las muestras no han sido selladas.

En las Figuras 20, 21 y 22 se observan las micrografías ópticas de las superficies de las probetas anodizadas sin posterior sellado, e inmersas en solución salina por 10, 20 y 30 días. Se reconocen en la superficie del aluminio de alta pureza sin sellado, puntos de corrosión en la capa anódica producidos por los iones cloruro presentes en la solución salina (Figura 21 y 22), los cuales atacan el recubrimiento anódico generando corrosión localizada por picadura en la capa pasiva, la cual no logra una re-pasivación por la presencia de los iones agresivos en la solución. El mayor daño en la superficie de las muestras anodizadas se reconoce en las micrografías correspondientes a las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 5°C por 1800 y 7200 s, las cuales presentan un espesor de capa anódica inferior al espesor de las muestras anodizadas a 25°C. Esto indica que las muestras anodizadas a más bajas temperaturas presentan menor resistencia ante la corrosión, lo que coincide con la inspección visual en la que se observó mejores cambios superficiales en las muestras de aluminio anodizadas a 25°C como mayor brillo y resistencia del recubrimiento. El mayor daño superficial de la capa anódica se presenta en las muestras sin sellado posterior al anodizado a 5°C por 1800 y 7200 s, inmersas en solución salina por 20 y 30 días.



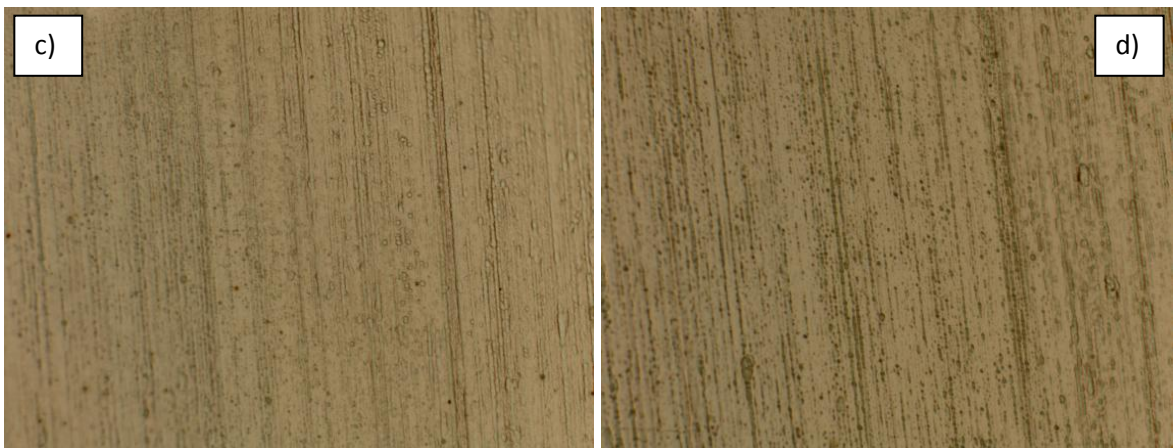


Figura 23. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, selladas, inmersas en solución salina por 10 días. 50X.

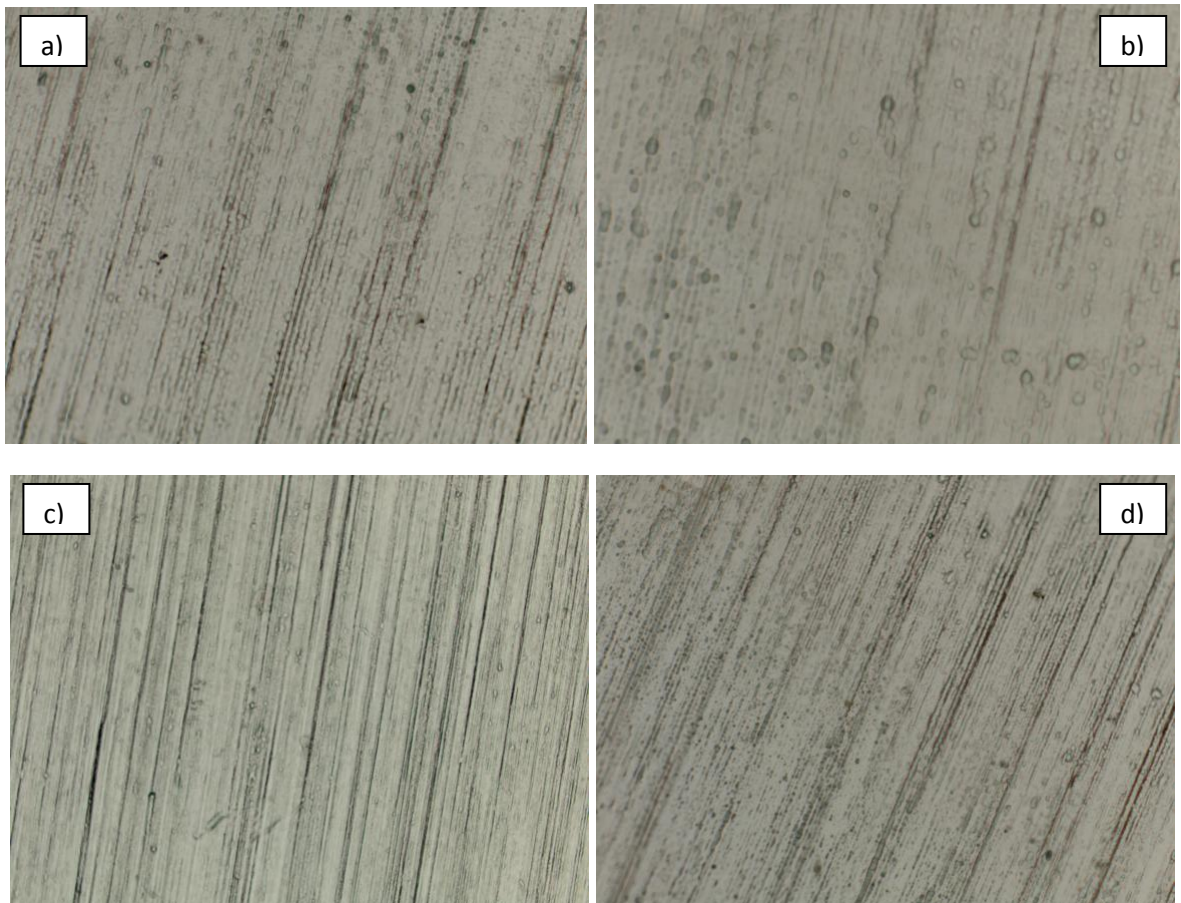


Figura 24. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, Selladas e inmersas en solución salina por 20 días. 50X.

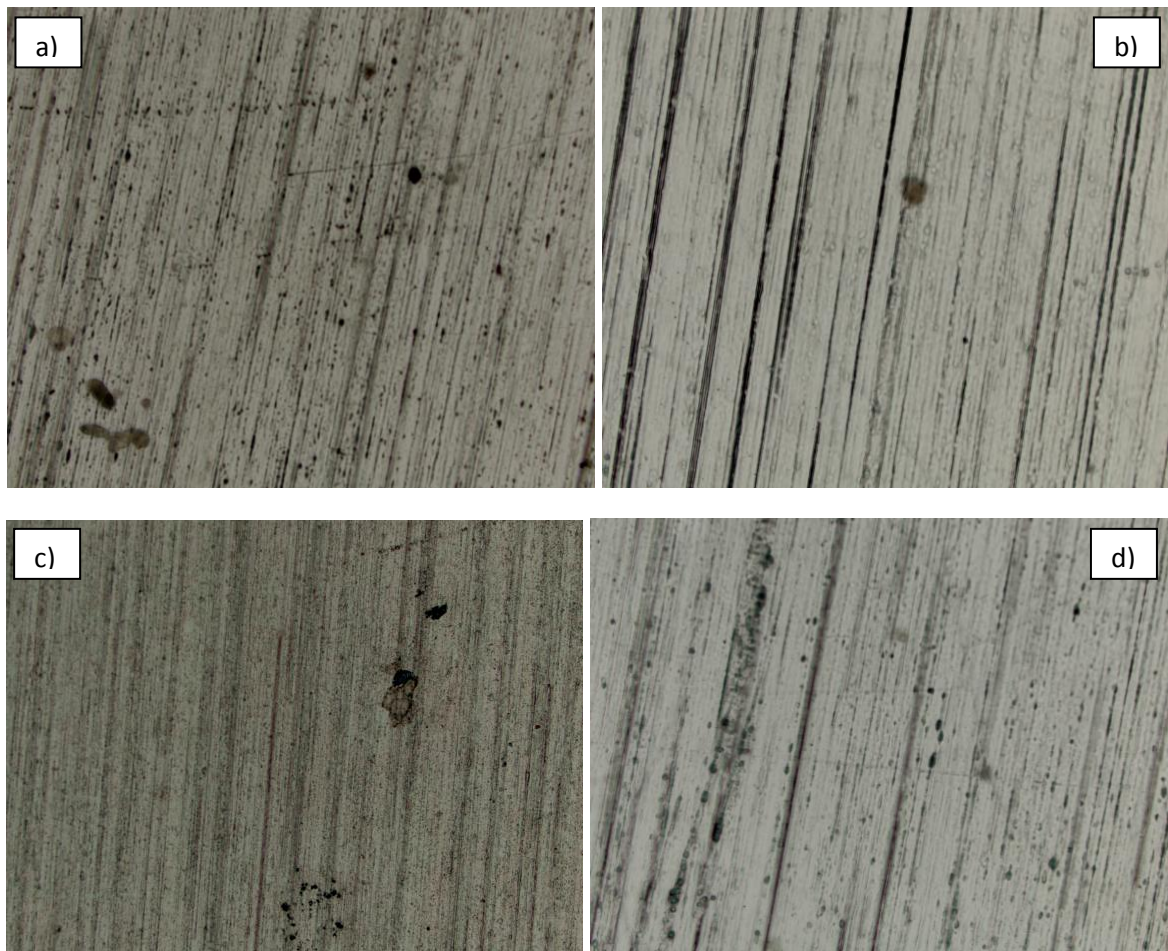


Figura 25. Micrografías ópticas del aluminio de alta pureza anodizado en 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, 25°C (a) 1800 s y (b) 7200 s y a 5°C por (c) 1800 s y (d) 7200 s, Selladas e inmersas en solución salina por 30 días. 20X.

Las micrografías ópticas presentadas en las Figuras 24 y 25, para las muestras de aluminio de alta pureza anodizado a 25 y 5°C por 1800 y 7200 s, en solución al 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, con sellado, se puede observar una menor corrosión. El sellado genera mayor protección ante el ataque por corrosión que produce la solución salina. Estas superficies selladas no presentan modificación aparente, al contrario de lo observado en las muestras inmersas en solución por 20 y 30 días sin sellamiento de la película anódica. El sellado de las muestras otorga confiabilidad para el aluminio de alta pureza anodizado ante la agresión por iones cloruro en solución salina. Las muestras con capas anódicas de menor espesor

sufren mayor daño en comparación con las láminas de 25°C a 7200 s donde se obtuvo un mayor espesor de capa del orden de 32 μm .

4.6 ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ANODIZADO

De acuerdo a las curvas densidad de corriente vs tiempo (Figura 6 y 7), se observa para el anodizado a 25 y 5°C por 1800 y 7200 s, valores estables de 8 mA/cm^2 y 2 mA/cm^2 respectivamente, los cuales se mantiene hasta el final del anodizado. El aumento en el tiempo del proceso se traduce en un aumento en el espesor del recubrimiento a un voltaje constante aplicado, lo cual se verificó luego de la medición del espesor para las probetas anodizadas a diferentes tiempos. El mayor espesor de la película anódica de 32.7 y 18.7 μm se da en las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 25°C por 7200 y 1800 s respectivamente, seguidas por las muestras anodizadas a 5°C por 7200 s y por último a 5°C por 1800 s. Los espesores obtenidos para los diferentes tiempos de anodizado confirman la teoría: “Si la densidad de corriente se mantiene constante el espesor de la capa anódica dependerá directamente del tiempo de anodizado según la relación obtenida basada en la experiencia por Arthur W. Brace, The technology of anodizing aluminium” [6]. Según la ley de Faraday el espesor de la película de óxido formado es dependiente de la carga eléctrica, por tal razón, al aumentar el tiempo de anodizado, aumento la carga, y generó un aumento en el espesor de la película anódica.

4.7 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL ELECTROLITO

Se aprecia gran influencia de la temperatura en la reducción de la densidad de corriente del sistema. Al aumentar la temperatura la densidad de corriente aumenta y genera un aumento en el espesor de la película anódica, lo que favorece el anodizado en altas temperaturas, para el caso de las muestras

anodizadas a 25°C. El aumento en la temperatura produce un aumento en la velocidad de disolución del recubrimiento en el baño, lo que causa una alta porosidad [18]. En las películas anódicas producidas en anodizado a 25°C aumento el brillo en las muestras de aluminio de alta pureza contrario a las películas anódicas generadas a 5°C que presentan opacidad en la superficie. Según la teoría de disolución al disminuir la temperatura del proceso se forma capas anódicas con mayor resistencia a la abrasión y menor brillo. Cuando aumenta la temperatura del electrolito también aumenta su conductividad, disminuyendo el voltaje, necesario para mantener una densidad de corriente determinada, es decir, el proceso electrolítico resulta favorecido en cierto grado al elevar la temperatura. Al tener un proceso de anodizado a voltaje constante, el aumento de la temperatura genera un aumento proporcional en la densidad de corriente aplicada, efectuando un crecimiento lineal del espesor de la película conforme el aumento en la corriente. La elevación de la temperatura genera un recubrimiento que carece de resistencia a la abrasión y mejora el brillo de la superficie anodizada [18].

5. CONCLUSIONES

- Las curvas densidad de corriente vs tiempo logradas durante el proceso electroquímico de anodizado a 5 y 25 °C en voltaje constante por 1800 y 7200 s, evidencian la formación de películas anódicas porosas sobre el aluminio de alta pureza , de acuerdo a las micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie del material anodizado, las muestras anodizadas a 25 °C, presentan mayor porosidad en comparación con las películas anódicas obtenidas a 5 °C, con menor densidad de poros y menor diámetro de poro. Así mismo el espesor de la película anódica para las probetas a 25 °C por 7200 y 1800 s, es de 32,7 y 18,6 μm , en comparación con un menor espesor de película anódica para las probetas anodizadas a 5°C por 7200 y 1800 s de 5,9 y 3,3 μm . Los resultados demuestran que tanto el tiempo como la temperatura son variables que afectan el espesor de la película anódica, debido a que la actividad de disolución y formación de la película anódica aumentan o disminuyen de acuerdo a las altas o bajas temperaturas del proceso.
- De acuerdo a la medición del espesor de las películas anódicas, se obtienen mayor espesor de capa anódica para las probetas anodizadas a 25 °C por 7200 s con un valor de 32,7 μm , seguido de un espesor de 18,6 μm para las probetas anodizadas a la misma temperatura pero en menor tiempo (1800 s), el menor espesor de capa se da en las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 5 °C, con 5,9 y 3,3 μm para 7200 y 1800 s respectivamente. Se demostró que existe un aumento en la eficiencia del proceso a mayores tiempos y temperaturas, esto debido a que el espesor del óxido es dependiente del número de carga eléctrica pasada para un voltaje constante.

- El sellado de las películas anódicas aseguran mayor resistencia del material ante ambientes altamente corrosivos, se recomienda sellar las muestras anodizadas para lograr una mayor protección ante la corrosión del aluminio de alta pureza en ambientes agresivos por largos periodos de tiempo.
- Luego del proceso de esterilización por óxido de etileno y en autoclave no se observa visualmente cambios en la superficie del aluminio anodizado, según la observación realizada por microscopia óptica, ninguno de los dos tipos de esterilización modifico las características superficiales del recubrimiento anódico ni causaron ningún tipo de corrosión en las probetas. Ambos procesos pueden ser viables en la esterilización de material biomédico de aluminio de alta pureza anodizado.
- El análisis por microscopia óptica de las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en solución al 0.4 M de H_2SO_4 a 20 V, por periodos de tiempo de 1800 y 7200 s, a 25 y 5 °C permite establecer que la superficie de las película anódica se ve afectada luego de la inmersión en solución 0.60% v/v NaCl, 0.40% v/v Urea y H_2O , por largos periodos de tiempo (20 y 30 días). El mayor ataque por iones cloruros presentes en la solución salina, se evidencio en las muestras anodizadas a más bajas temperaturas y menores tiempos de anodizado. La mayor protección ante la corrosión se obtiene en las muestras de aluminio de alta pureza a 25 °C por 7200 y 1800 s.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar cortes transversales en las películas anódicas luego del proceso de sellado con el fin de observar la morfología a través de microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Realizar procesos de coloración de las películas anódicas para mejorar su condición superficial.
- Realizar pruebas de impedancia electroquímica para reconocer el comportamiento de la película de óxido de alúmina según la determinación de la resistencia a la polarización en las probetas de aluminio anodizado selladas y sin sellar.
- Realizar caracterización de la morfología de la película anódica luego de la esterilización en autoclave con vapor de agua y altas temperaturas para determinar si las probetas anodizadas sin posterior sellado sufrieron sellado parcial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. "Aluminio". Disponible en la Web <http://www.lenntech.es> - /periodica/elementos/al
2. BARAJAS F. Y MOJICA J. Desarrollo de un proceso de anodizado electrolítico sobre duraluminio en H_3PO_4 con electrodeposición de níquel. Trabajo de grado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas, 2007.
3. BAUTISTA A., LIZARBE R., OTERO E., LOPEZ V. Y GONZALEZ J.A. Nuevas alternativas a los métodos industrialmente implantados para el sellado del aluminio anodizado. En: Revista de Metalurgia, 1999, vol. 35 no. 3.
4. CAMARGO A., APERADOR W., ORTIZ C. Y VERA E. Influencia de la Densidad de Corriente en el Anodizado de Aluminio 2024 – T3. En: Revista Colombiana de Física. Abril 2009, Vol. 41, No.2.
5. CATAÑO J. Y ECHEVERRÍA F., Estudio de la degradación de la capa de sellado en perfiles de aluminio anodizado. En: Revista Ingeniería y Desarrollo, Universidad del Norte, 2010, vol.28.
6. GARCÍA A. Instalación de una planta moderna de anodizado para perfiles de aluminio. Trabajo de grado. Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química. 2006
7. GARCIA J. Y MORAN R. Estudio de la rigidez y estabilidad del fijador externo atlas en pruebas estáticas y cíclicas. En: Dyna rev.fac.nac.minas. 2011, vol.78 no.165

8. HERNÁNDEZ J. Y LEAL C., Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio AA 6063 y AA 8011, utilizado diferentes métodos de sellado. En: REDIP: UNEXPO. VRB. Venezuela. 2011, Vol. 2 No.5.
9. HERRERA H. Protección a la corrosión de materiales compuestos de aluminio (Al/SiC –MMCs). Tesis Doctoral. Mexico D.F. Instituto Politecnico Nacional.Escuela Superior de Ingenieria Quimica e Industrias Extractivas ,2007
10. HURTADO M.J, CAPITÁN M.J, ALVAREZ J., FATÁS E. Y HERRASTI P., The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization. En: Portugaliae Electrochimica Acta,Coimbra , 2007, Vol.25 no. 1.
11. LOPEZ V., BAUTISTA A., OTERO E., GONZALEZ J.A., Envejecimiento del aluminio anodizado insuficientemente sellado. En: Revista de Metalurgia, 1996, Vol.32 no. 5.
12. RAMÍREZ J. Y RAMÍREZ L. Efecto del anodizado sobre la razón de desgaste de una aleación de aluminio 6061. Trabajo de grado. Ciudad Universitaria. Universidad de el Salvador. Facultad de ingeniería y arquitectura, 2009.
13. REYES E. Y NUÑEZ C., Evaluación de la temperatura en el anodizado del aluminio de alta pureza en ácido sulfúrico para su potencial aplicación biomédica. Trabajo de grado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico – químicas. 2011.

14. SANCHEZ L. Síntesis y caracterización de nanoestructuras porosas de aluminio anodizado. Trabajo de grado de maestría. Manizales. Universidad Nacional. facultad de ciencias exactas y naturales. 2009.
15. SULKA G.D. Y PARKOLA K.G., Temperature influence on well – ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. En: Electrochimica. 2007, pg. 1880-1888
16. VARGAS C., JIMENEZ F. Y LONDOÑO C. Crecimiento de películas de óxido de aluminio por métodos electroquímicos. En: Scientia Et Technica. 2007, Vol.13, No. 034.
17. VARGAS E., VERA-OYARCE C., PAVÉZ J. Y PAÉZ M.A. Fabricación de transductores metálicos en base a arreglos de nanoalambres. En: Soc. Chilena de Metalurgia y Materiales, Congreso SAM/CONAMET 2009.
18. VERGARA A., Influencia de las variables de operación del proceso de anodizado del aluminio sobre el comportamiento anticorrosivo de la película de óxido de aluminio. Trabajo de grado. Lima. Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ingeniería Química y Textil. 2010
19. YÉVENEZ J., SILVA E. Y ESCOBAR I., Formación y Control del Crecimiento de Películas de Oxido Crecidas Sobre Aluminio 6061. En: Revista Electrónica Ciencia Abierta, 2005, Vol 28, paper N° 7.