

Resumen

El anodizado del aluminio es simplemente el refuerzo de un proceso natural y espontáneo: la formación de una capa de alúmina estable y protectora mediante la cual se pueden obtener películas con una subcapa exterior porosa que acepta coloración. Luego la operación de sellado permite la formación de una sustancia gelatinosa compuesta principalmente de bohemita, que obstruye los poros y mejora la conservación del aspecto superficial y la resistencia a la corrosión. Utilizando SEM y EDS, en este trabajo se estudiaron las causas de la degradación de la capa de sellado de algunas piezas de aluminio anodizado, independientemente del medio en donde está expuesto el material, y se encontró su origen en la fotodegradación de un aditivo orgánico añadido en exceso durante la operación de sellado.

Palabras clave: aluminio anodizado, sellado, degradación, SEM, EDS.

Abstract

Anodizing of aluminium is a process for the reinforcement of the natural formation in contact with the atmosphere of a stable and protective aluminium oxide layer. Through this process it is possible to obtain anodic films with a porous external layer that allows be colored. The next step is sealing, in which a gelatinous substance is formed, mainly composed by bohemite. This substance blocks the pores and the surface aspect conservation and corrosion resistance are improved. In this work the causes of degradation of sealing layer in anodized aluminium pieces are studied by means of SEM and EDS. This degradation is independent of the atmosphere in which the material is exposed. It is concluded that photodegradation of an organic additive added in excess in sealing operation is the main cause.

Keywords: anodized aluminium, sealing, degradation, SEM, EDS.

Fecha de recepción: 11 de septiembre de 2008
Fecha de aceptación: 7 de octubre de 2010

1. INTRODUCCIÓN

El anodizado es un proceso electroquímico que origina una película estable de alúmina (Al_2O_3) sobre la superficie de un metal. Para el caso del aluminio, la película anódica puede producirse empleando una amplia variedad de electrolitos, ya sea con corriente alterna, corriente directa o una combinación de ambas. Durante el proceso, la pieza de aluminio actúa como ánodo y los cátodos que se emplean también son de aluminio o de materiales como grafito, acero inoxidable y plomo. El proceso de anodizado no es más que un refuerzo de la formación natural del óxido por exposición del metal al medio ambiente, con que se multiplica el espesor de la película por un factor próximo a 10^4 , y mejora ciertas propiedades en el material: dureza, resistencia a la corrosión, a la abrasión y al desgaste [1]. De acuerdo a las condiciones del proceso se pueden obtener películas anódicas con un amplio espectro de propiedades, desde los óxidos delgados para aplicaciones decorativas y arquitectura hasta los óxidos extremadamente duros y resistentes al desgaste, que se emplean en aplicaciones ingenieriles [2], [3].

El anodizado con solución de ácido sulfúrico es el proceso más utilizado porque produce un amplio rango de espesores de película anódica y un recubrimiento poroso que puede ser fácilmente coloreado por varios métodos y sellado para mejorar su estabilidad y comportamiento en servicio. La concentración de ácido en el baño generalmente está entre 10 y 20% en peso, según las propiedades finales requeridas. La densidad de corriente normalmente está en el orden de 1 a 2 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, con un voltaje entre 12 y 20 V y temperaturas entre 18 y 25°C, para tiempos de anodizado de hasta 60 minutos [4], [5].

La película anódica está constituida por dos capas: la capa exterior, porosa y de mayor espesor (entre 5 y 25 μm), crece sobre otra inerte, interior, muy delgada (14 a 18 nm), densa y dieléctrica, y que normalmente se denomina "capa barrera" (figura 1). La capa exterior exhibe una estructura columnar cuyos poros se ubican en el centro de las columnas, que son aproximadamente hexagonales. La capa barrera, dada su condición no porosa, conduce la corriente solamente por su muy bajo espesor y por sus defectos [3], [6]. El crecimiento ocurre en la interfase película/electrolito, por migración de iones Al^{3+} hacia el exterior, y en la interfase metal/

película, por la migración de iones O^{2-} hacia el interior, lo que implica un proceso de transporte iónico cooperativo. Debido a este particular modo de crecimiento, la película resultante no es un óxido puro, sino que usualmente contiene pequeñas cantidades de aniones o impurezas procedentes del electrolito que tienen una influencia significativa en sus propiedades [7].

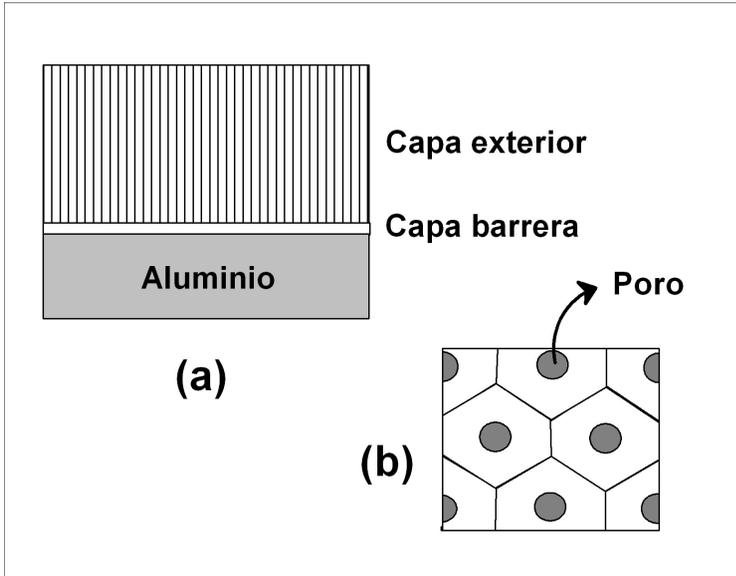


Figura 1. Esquema de la película anódica en corte transversal, donde se diferencian la capa exterior y la capa barrera (a) y la apariencia superficial de la capa exterior (b)

Después del proceso de anodizado, el recubrimiento resultante se puede colorear, o pasar directamente a la operación de sellado si se desea un acabado natural. El sellado es una operación esencial para retener la apariencia inicial del material anodizado durante su vida en servicio. El método más común es el sellado con agua a temperaturas entre 95 y 100°C y valores de pH del orden de $6,0 \pm 0,5$, por un período de entre 2 y 3 minutos por μm de espesor. En estas condiciones se induce la formación de varias formas de alúmina hidratada gelatinosa, que ocupan el espacio de los poros, donde la bohemia es la más importante [1], [2]. Este compuesto puede causar la aparición de un polvillo (fenómeno denominado *smut*) en la

mayoría de las superficies anodizadas y selladas, por lo que en el baño de sellado generalmente se agrega un aditivo orgánico para controlarlo. Por otro lado, algunas impurezas como fosfatos, silicatos y fluoruros pueden inhibir el proceso de sellado [2].

Los cambios en las propiedades asociados al sellado son básicamente: incremento en la resistencia a la corrosión, incremento en la retención de pigmentos de coloreado, reducción del fenómeno de deterioro conocido como eflorescencia (que ocurre cuando se expone el aluminio en exteriores), reducción en la dureza y la resistencia a la abrasión, reducción de la adhesión de pinturas aplicadas [4].

Un aluminio anodizado y sellado apropiadamente puede exhibir un comportamiento frente al deterioro atmosférico superior al de un aluminio anodizado sin sellar. En los poros sin sellar puede acumularse fácilmente la suciedad, y en estos sitios también pueden acumularse agentes ambientales agresivos para el material como sulfatos, cloruros y material particulado. Por otro lado, en piezas de aluminio anodizado y sellado pueden presentarse problemas de degradación que si bien producen el amarilleamiento de la superficie sin que se afecte la integridad de la pieza, en cambio supone un problema estético que puede ser inaceptable cuando el aluminio anodizado se emplea en arquitectura y en aplicaciones en las que la apariencia y la permanencia del color es importante.

En este trabajo se estudian las causas de un fenómeno de amarilleamiento presentado en perfiles de aluminio expuestos a diferentes ambientes, aproximadamente dos meses después de su fabricación y en lugares diferentes. Asimismo, el problema se observó en perfiles almacenados en bodega en lapsos de tiempo similares. Para analizar el caso se hizo una recopilación de información del material y de los procesos efectuados, se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental mediante energías dispersivas de rayos X (EDS)

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En primer lugar, se realizó una recopilación de información sobre el problema respecto a composición del material, características de los procesos y condiciones en las que el mismo se manifiesta.

Además, se realizó una caracterización de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energías dispersivas de rayos-X (SEM/EDS), que utilizando un equipo JEOL JSM 5910-LV, permitiera establecer la morfología superficial y transversal de los materiales anodizados, realizar análisis cuantitativo de su composición elemental y obtener mapas de la distribución de elementos particulares en una zona elegida. Para este propósito se prepararon muestras de un perfil en buen estado y de 3 perfiles de diferente origen con problemas de amarilleamiento. Se realizaron análisis en planta (es decir, de la superficie del material) de todas las muestras y en dos de ellas se realizó el análisis en cortes transversales.

Para el análisis trasversal las muestras se fracturaron luego de su inmersión en nitrógeno líquido a fin de obtener una fractura frágil que fuera lo más limpia posible y en la que se distinguiera la capa anodizada del resto del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del material y del proceso

Inicialmente, se hizo una recopilación de información referente a la composición del aluminio, al tipo de proceso empleado para anodizar y sus consiguientes parámetros. No se realizó un análisis de los ambientes en donde se presenta la degradación, ya que el fenómeno de amarilleamiento se ha dado independientemente del medio en el cual el material está expuesto (ya sea en bodega o en exteriores de las ciudades de Cali, Medellín y Bogotá), y en todos los casos es evidente que ocurrió aproximadamente, después de dos meses de anodizado y sellado el aluminio. Esto indicaba inicialmente que el deterioro podía obedecer a las características propias de la película anódica y no a variables medio-ambientales o de agentes atmosféricos agresivos.

El material empleado corresponde a un aluminio AA6063, donde el silicio y el magnesio son sus principales aleantes. Este tipo de aluminio es uno de los más empleados para anodizar. En la tabla 1 se muestra la composición promedio del material y la composición nominal especificada en la norma. El contenido de silicio es de aproximadamente 0,49 %, muy inferior al

máximo de 5% recomendado en la literatura. En mayores cantidades este elemento puede tener una incidencia negativa en la calidad del anodizado [6], [8]. El cobre, hierro y estaño, elementos que pueden tener incidencia negativa en la calidad del anodizado, están presentes en muy baja proporción [8], [9].

Tabla 1
Composición química del aluminio

Elemento	Composición real (%)	Composición nominal (%) [10]
Si	0,49 ± 0,03	0,2 – 0,6
Fe	0.24 ± 0,06	0,35
Cu	0,036 ± 0,017	0,1
Mn	0,025 ± 0,002	0,1
Mg	0,53 ± 0,01	0,45 – 0,9
Zn	0,010 ± 0,001	0,1
Sn	0,0015 ± 0,0005	---
Al	balance	balance

El proceso de anodizado se realiza en presencia de H_2SO_4 y $Al_2(SO_4)_3$, y se obtienen recubrimientos con un espesor entre 10 y 20 μm . Previamente, el metal se somete a decapado y neutralizado. En este caso el material no se ha sometido al proceso de coloreado, por lo que adquiere un acabado gris denominado natural mate. Finalmente, se realiza el proceso de sellado, en el cual se adiciona un aditivo orgánico para prevenir el *smut* (formación superficial de bohemita $-Al_2O_3$ hidratado- cristalina, como un polvillo que es estéticamente inaceptable). En la tabla 2 se muestran algunos valores medidos en la planta de fabricación comparándolos con valores de referencia.

El anodizado se efectúa a temperaturas que están alrededor de los 20°C, y con la aplicación de voltajes cercanos a 18 V y durante unos 40 minutos. Estos parámetros se consideran adecuados. El sellado se efectúa a temperaturas cercanas a los 90°C, durante 20 minutos y a pH entre 6,5 y 7. Estos valores también corresponden a los parámetros normales del proceso [2], [4].

Tabla 2

Algunas especificaciones de los pasos principales del proceso y valores medidos en planta de fabricación

Tanque	Compuesto	Concentración medida (g.l ⁻¹)	Valores de referencia (g.l ⁻¹) [2],[4],[6]
decapado	NaOH	85,6	80 – 100
	Na ₂ Al ₂ O ₃	46,4	80 (máx.)
neutralizado	HNO ₃	147	145 (mín.)
	H ₂ SO ₄	105	100-130
anodizado	H ₂ SO ₄	186	180 – 200
	Al ₂ (SO ₄) ₃	12,8	5-15
sellado	Aditivo orgánico	No medido	0,4% (máx.)

Como se observa en la tabla 2, los valores medidos están dentro de los rangos especificados. La concentración del aditivo orgánico que se adiciona en la operación de sellado no ha sido medida, a pesar de que su control es importante porque un exceso en el mismo puede causar la degradación del sellado.

Caracterización mediante SEM y EDS

En la tabla 3 se muestran las características de las 3 muestras analizadas. En todas el acabado original es natural mate.

Tabla 3

Características de los perfiles analizados

Nº. de muestra	Referencia
1	Expuesta al ambiente
2	En bodega
3	Recién anodizada (sin amarilleamiento)

En la figura 2 se observa el estado superficial de las muestras. Las muestras 1 y 2, que exhiben amarilleamiento, tienen una apariencia “esponjosa”, mientras que la de la muestra 3 (que no se ha deteriorado) es algo más compacta. En la tabla 4 se incluye la composición porcentual de los elemen-

tos presentes en cada una de las muestras analizadas, obtenidas mediante EDS. Esta determinación no se realizó puntualmente, sino en toda el área que muestran las fotografías de la figura 2.

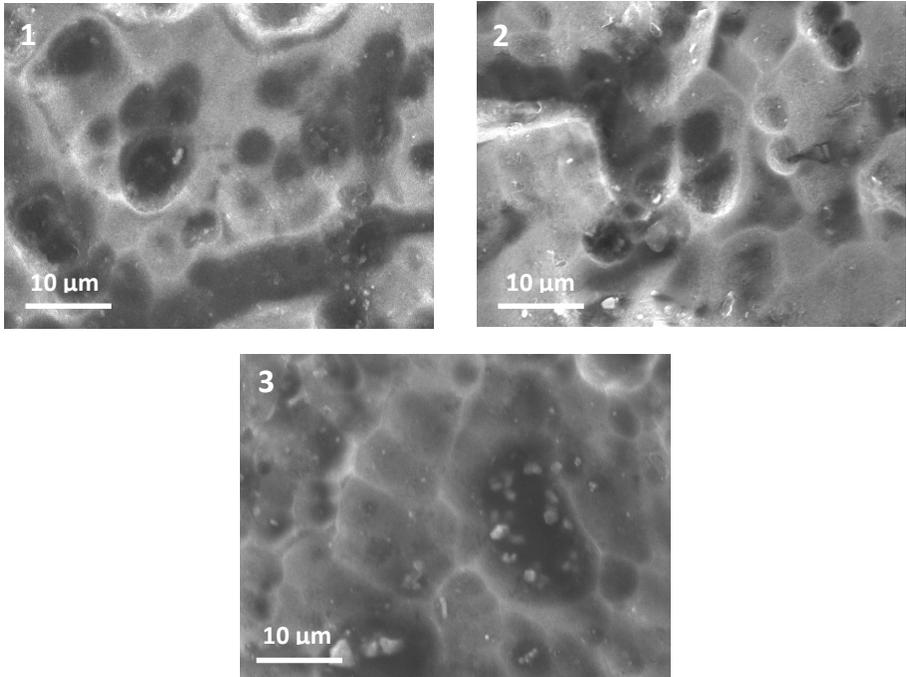


Figura 2. Aspecto superficial de las muestras analizadas mediante SEM, a 2000 aumentos. En la esquina superior izquierda se indica el número de muestra

Tabla 4
Composición elemental de las muestras (EDS)

Elemento	% atómico		
	1	2	3
C	20,19	31,95	47,84
O	59,37	47,24	37,92
Al	18,11	18,47	12,93

Un recubrimiento sellado está compuesto principalmente de Al_2O_3 y cantidades pequeñas de H_2O y SO_3 [6]. Por lo tanto, no es extraño que

los componentes principales sean Al y O ni que se haya encontrado algo de azufre. A pesar de las limitaciones en cuantificación de carbono con esta técnica, teniendo en cuenta las apreciables variaciones observadas, se puede establecer que la presencia de carbono estaría asociado con el sellante orgánico que se adiciona. El análisis se efectuó en zonas en las que se observaba solamente el gel y no había presencia de partículas extrañas o contaminación superficial. La cantidad relativa de carbono es mayor en la muestra que está en buen estado que en aquellas con amarilleamiento.

Para el análisis transversal se prepararon las muestras 1 (con amarilleamiento) y 3 (en buen estado), con el propósito de establecer diferencias entre ambas.

En la figura 3 se observa el corte transversal de la muestra 1 y los mapeos de la distribución de O, Si y Fe. En la figura 4 se observa un corte transversal de la muestra 3 y mapas de distribución de los mismos elementos. En la Tabla 5 se muestra la composición porcentual relativa de los elementos analizados, que han sido obtenidas mediante EDS con base en los mapeos realizados.

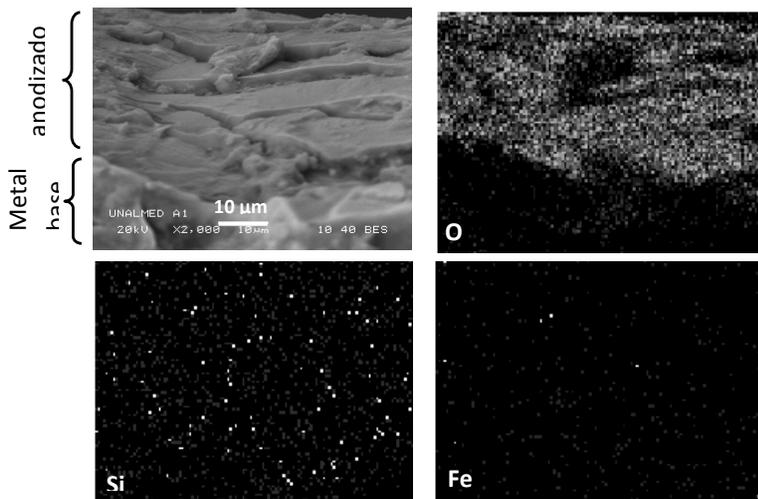


Figura 3

Corte transversal de la muestra 1 y mapas de la distribución de oxígeno (O), silicio (Si) y hierro (Fe) en la imagen mostrada

Tabla 5

Porcentaje relativo de los elementos constituyentes de las muestras cortadas transversalmente

Elemento	% atómico	
	1	3
C	47,07	67,49
O	52,02	30,48
Si	0,70	1,12
Sn	0,17	0,63
Fe	0,03	0,27

En el corte transversal de la muestra 1 (figura 3) es posible diferenciar la capa de anodizado y el metal base. Se observa claramente que el oxígeno se distribuye uniformemente en toda la capa de anodizado, mientras que en el metal base es prácticamente inexistente. En cuanto al silicio se observa que este también se distribuye uniformemente en la capa anodizada. La cantidad de hierro hallada es demasiado baja.

En el corte transversal de la muestra 3 (figura 4) también es posible diferenciar la capa anodizada. El silicio, al igual que en el caso anterior, se concentra en el recubrimiento. El poco hierro que se detecta se distribuye tanto en el metal base como en el recubrimiento.

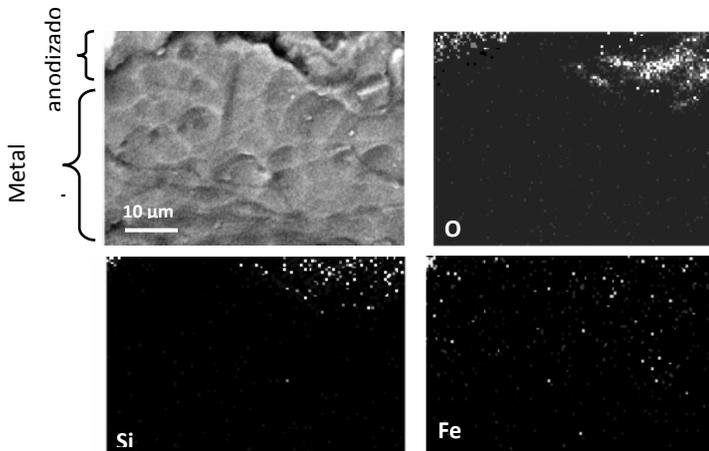


Figura 4

Corte transversal de la muestra 3 en la cual se diferencia el metal base y el anodizado, y mapas de la distribución de estaño (Sn), silicio (Si) y hierro (Fe) en la imagen mostrada

De acuerdo con la tabla 5, de nuevo se encuentra un contenido relativo menor de carbono en la muestra degradada. Los contenidos relativos de silicio y hierro son bajos, aunque los mapas de las figuras 3 y 4 indican que el primero se concentra en el anodizado. En ambos casos se detecta estaño, lo que puede influir en la degradación temprana de anodizados con acabado natural [6], aunque en este caso su proporción es baja. Su presencia se debería a la contaminación durante alguno de los baños, puesto que en el metal base el contenido del estaño es despreciable. Así su origen estaría en ser las sales de estaño que se utilizan en baños para colorear otras piezas anodizadas. En ninguno de los casos se detecta la presencia de cobre, que también puede tener efectos nocivos en el recubrimiento [11].

Por su parte, el silicio puede obstruir los poros, lo cual afectaría la uniformidad del sellado [12]. En este caso, aunque las cantidades halladas son bajas, se encontró que aparece distribuido en la capa anodizada, ante lo cual es posible atribuirle alguna incidencia en el deterioro observado. Si bien normalmente se sigue la recomendación de cuidar que el porcentaje asignado en los tanques de sellado no exceda los 10 ppm, algunos autores recomiendan valores máximos más bajos en la medida en que el efecto de la contaminación por sílice es dependiente del pH y su presencia es más dañina cuando más bajos son los valores de pH en el rango entre 5 y 7 [13].

Existe la posibilidad de que los aditivos orgánicos que se emplean en el sellado puedan fotodegradarse, ya sea por problemas de calidad o por ser adicionados en exceso [6]. Asimismo, el aditivo puede aumentar la sensibilidad del baño a iones metálicos como aluminio, estaño y calcio. De acuerdo con la Tabla 2, el contenido máximo de aditivo orgánico a adicionar es 0,4%, pero no hay información sobre la cantidad real que se incorpora en la planta. A veces puede suceder que por asegurarse que el "smut" sea completamente inhibido, se caiga en la tentación de adicionar más aditivo de lo requerido.

En el proceso de fotodegradación de sustancias orgánicas, el carbono se convierte en CO₂ gaseoso [14], lo que implicaría una reducción en el contenido de carbono presente en la capa de sellado (al menos en las zonas más exteriores). Este proceso es consistente con las observaciones realizadas mediante EDS, en las cuales se detecta que en las muestras amarillas el porcentaje de carbono es bastante menor que en la muestra

que se encuentra en buen estado. Es posible que el “esponjamiento” hallado en las muestras degradadas esté relacionado más con la presencia de silicio que con la formación de CO₂ gaseoso.

4. CONCLUSIONES

En el aluminio anodizado con problemas de amarilleamiento se observa una apariencia esponjosa y una cantidad relativa de carbono menor que en la muestra en buen estado. El amarilleamiento del anodizado, entonces, puede estar asociado con la fotodegradación del aditivo orgánico, ya sea por una calidad inadecuada o por una sobreadición de las cantidades utilizadas.

Se detecta en la capa anodizada pequeñas cantidades de elementos como el silicio, cuya presencia podría tener alguna incidencia en la calidad del sellado y en la degradación del recubrimiento.

Referencias

- [1] M. Morcillo, E. Almeida, F. Fragata y Z. Panossian, Eds., *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica*, Parte II. Madrid: CYTED, 2002, pp. 269-293.
- [2] C.A. Bruggs, “Anodizing of Aluminium”, *Metal Finishing*, vol. 105, pp. 397-412, 2007.
- [3] J. Konieczna et ál., “The Influence of Cast Method and Anodizing Parameters on Structure and Layer Thickness of Aluminium Alloys”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 157-158, pp. 718-723, 2004.
- [4] J.L. Gazapo and J. Gea. *Anodizing of aluminium*. Alicante: European Aluminium Association, 1994, pp. 1-27.
- [5] G. Patermarakis and K. Moussoutzanis, “Formulation of a Criterion Predicting the Development of Uniform Regular and Non-Uniform Abnormal Porous Anodic Alumina Coatings and Revealing the Mechanisms of their Appearance and Progress”, *Corrosion Science*, vol. 43, pp. 1433-1464, 2001.
- [6] S. Wernick, R. Pinner and P. G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, 5th ed., vol. 2, Materials Park: ASM International, pp. 729-852, 1987.
- [7] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon and G.E. Thompson, “Impurity Distributions in Barrier Anodic Films on Aluminium: A GDOES Depth Profiling Study”, *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 2297-2306, 1999.

- [8] N.N. Regone, C.M. A. Freire and M. Ballester, "Al-Based Anodic Oxide Films Structure Observation Using Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 172, pp. 146-151, 2006.
- [9] I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, Th. Dimogerontakis, Y-M. Wang, H. Kuo and S. Kia, "Effect of Alloy Types on the Anodizing Process of Aluminium", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 2634-2641, 2006.
- [10] American Society of Materials, *ASM Handbook, vol. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Materials Park: ASM International, pp. 63, 1997.
- [11] S.J. García-Vergara, K. El Khazmi, P. Skeldon and G. E. Thompson, "Influence of Copper on the Morphology of Porous Anodic Alumina", *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2937-2946, 2006.
- [12] L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk and L. Katgerman, "Voltage Transients and Morphology of AlSi(Cu) Anodic Oxide Layers Formed in H₂SO₄ at Low Temperature", *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, pp. 80-94, 2002.
- [13] W.H. Fullen, "Aluminium finishing: troubleshooting salt spray failures", *Metal Finishing*, vol. 103, pp. 12-17, 2005.
- [14] D. Chatterjee and A. Mahata, "Visible Light Induced Photodegradation of Organic Pollutants on Dye Adsorbed TiO₂ Surface", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 153, pp. 199-204, 2002.