Efecto de las heterogeneidades superficiales de las aleaciones de aluminio sobre el crecimiento y propiedades de las capas anódicas(·)

M.J. Bartolomé*, S. Feliu Jr.*, V. López*, E. Escudero*, J.A. González* y S. Feliu*

Resumen

En el presente trabajo se estudian, mediante el análisis XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X), los recubrimientos de anodizado, sellados y sin sellar, obtenidos sobre Al-puro y aleaciones de Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg. En general, se observa un aumento significativo en las relaciones O/Al en el recubrimiento como resultado del proceso de sellado. En el caso de las aleaciones de Al-Cu y Al-Mg, se ha observado también un significativo aumento de la relación O/Al respecto al Al-puro y la aleación Al-Mg-Si, que puede estar asociado a una mayor porosidad de los recubrimientos obtenidos sobre las primeras. Se ha intentado así mismo establecer posibles relaciones entre las características de las capas anódicas y las heterogeneidades superficiales que también han actuado en la fase previa al anodizado. Según los resultados de este trabajo, estas mismas heterogeneidades afectan el grado de disolución del sustrato metálico durante la operación de anodizado.

Palabras clave

Anodizado. Aluminio. Elementos aleantes. Heterogeneidades superficiales. Óxido de aluminio.

Effect of aluminium alloy surface heterogeneities on anodic layer growth and properties

Abstract

In the present work, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to study sealed and unsealed anodic coatings obtained on pure-Al and on Al-Cu, Al-Mg-Si and Al-Mg alloys. In general, the sealing process is seen to produce a significant increase in the O/Al ratio in the anodic coatings. This increase is more considerable with the Al-Cu and Al-Mg alloys than with the pure Al and the Al-Mg-Si alloy, perhaps due to the greater porosity of the coatings obtained on the former. An attempt is made to establish possible relationships between anodic film characteristics and surface heterogeneities, which also act in the phase prior to anodising. According to the results of this work, these heterogeneities affect the degree of dissolution of the metallic substrate during the anodising operation.

Keywords

Anodising. Aluminium. Alloying elements. Surface heterogeneities. Aluminium oxide.

1. INTRODUCCION

El aluminio es un metal de baja densidad, dúctil y blando, pero que aleado con otros elementos puede mejorar sustancialmente sus propiedades mecánicas y físicas, proporcionando materiales muy apreciados en aplicaciones arquitectónicas, aeroespaciales, en utensilios domésticos y en la industria del automóvil^[1 y 2]. La difusión industrial de las aleaciones de aluminio se ba-

sa en su enorme durabilidad, garantizada por las capas superficiales protectoras de óxido que se forman instantáneamente al exponerlas a los ambientes naturales.

Pero, la morfología y el poder protector de las capas pasivantes de óxido dependen del sustrato y la corrosión localizada por picaduras afecta, frecuentemente, a las aleaciones de aluminio, durante la exposición a la atmósfera o a soluciones acuosas^[3]. Este tipo de ataque puede conducir a fallos prematuros de las

(·) Trabajo recibido el día 23 de febrero de 2006 y aceptado en su forma final el día 27 de noviembre de 2006.

* Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Avda. Gregorio del Amo, No. 8, 28040 Madrid, España.

aleaciones de alta resistencia utilizadas en estructuras aeroespaciales, o plantear problemas estéticos en las aplicaciones arquitectónicas. El anodizado y lacado son las operaciones industriales más utilizadas, con mucho, para prevenir el ataque localizado y asegurar la permanencia de las propiedades y del aspecto.

Sin embargo, en atmósferas muy agresivas, como pueden ser las marinas y las industriales, los fenómenos de corrosión localizada, esencialmente la corrosión filiforme en los elementos lacados^[4-9] y por picaduras en los anodizados^[10-14], producen serios deterioros estéticos. La seguridad y propiedades mecánicas no sufren, en cambio, limitaciones significativas, debido a la naturaleza superficial del ataque^[6].

La experiencia informa de la importancia de la historia térmica y mecánica de las aleaciones en la formación de una región superficial de elevada reactividad, con características que dependen de la naturaleza, abundancia y tamaño de los precipitados de intermetálicos^[6]. La morfología de las capas anódicas depende del sustrato metálico, a través de la naturaleza y tamaño de los precipitados intermetálicos^[15 y 16], condicionando sus características y comportamiento en servicio. La eliminación de, al menos, 1 µm de la capa superficial, por decapado, parece ser suficiente para asegurar la resistencia de las aleaciones de aluminio lacadas a la corrosión filiforme^[5 y 6]. En el caso de los elementos anodizados, el tiempo requerido para producir un grado prefijado de deterioro en la exposición atmosférica (el logaritmo del tiempo, según algunos autores^[12]) es proporcional al espesor del recubrimiento^[10 y 11].

El número, tamaño y naturaleza de los precipitados intermetálicos afectan, al menos, las etapas iniciales de reacción en la atmósfera y la formación de los óxidos naturales cuya composición y comportamiento electroquímico resultan muy similares al de los óxidos anódicos mucho más gruesos^[17].

En este trabajo, con la ayuda de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y las microscopías óptica y electrónica de transmisión (MET), se ha comparado la composición de los óxidos naturales formados en la superficie de las distintas aleaciones

de aluminio durante los tratamientos termo-mecánicos de obtención y después del decapado previo a la anodización, con las características de las capas resultantes del proceso de anodizado. Adicionalmente, se han utilizado técnicas sencillas de gravimetría y microdureza para determinar la eficacia del proceso de formación de las capas anódicas y las características macroscópicas que determinan la calidad de las mismas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Aleaciones de aluminio

Las aleaciones de aluminio ensayadas fueron la 1050 de aluminio de pureza comercial (Al-puro), la 2017A-T4 de Al-Cu, la 5754-H111 de Al-Mg y la 6082-T6, de Al-Mg-Si, cuyas composiciones se detallan en la tabla I (porcentajes en masa). El estado T4 se refiere a un tratamiento de solubilización seguido de un madurado natural, el T6 a solubilización y madurado artificial y el H111 a un recocido.

2.2. Anodización de las probetas

Las probetas, de 100x50x1,5 mm, se desengrasaron sumergiéndolas durante 5 min en una disolución acuosa de ácidos fosfórico y crómico en concentraciones de 250 y 55 g/l, aproximadamente, a una temperatura de 30-40 °C. Posteriormente, se decaparon en una solución acuosa de hidróxido de sodio de 100 g/l a 40-50 °C durante 50-60 s y se neutralizaron por inmersión durante unos segundos en la misma disolución usada para desengrasar. Después de cada tratamiento, las probetas se lavaron repetidamente con agua destilada y se secaron con aire a presión.

Los recubrimientos anódicos se generaron sobre probetas de las distintas aleaciones, sumergiéndolas en una disolución acuosa de 180 g/l de H₂SO₄ a 20 °C, agitada con aire comprimido y a través de la cual se

Tabla I. Composición química de las aleaciones de aluminio (porcentaje en masa)

Table I. Chemical composition of aluminium alloys (weight percentage)

Muestra		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
1050	Al puro	0,069	0,170	0,0020	0,0020	<0,0005	≤0,001	0,0340	≤0,001
2017-T4	Al-Cu	0,325	0,365	3,975	0,640	0,570	0,014	0,0465	0,064
6082-T6	Al-Mg-Si	0,810	0,365	0,0330	0,490	0,830	0,030	0,0300	0,078
5754-H111	Al-Mg	0,100	0,300	0,0100	0,074	2,800	0,006	0,0190	0,006

hacía circular una densidad de corriente continua de 1,5 A/dm². Los tiempos de anodización fueron variables, elegidos para producir recubrimientos de 5, 15 y 30 µm, aproximadamente. A una parte de las probetas se les aplicó un sellado hidrotérmico tradicional (SHT), en agua desionizada a la temperatura de ebullición, durante 60 min, tiempo suficiente para conseguir los índices de calidad de sellado exigidos por la industria, incluso en los recubrimientos de mayor espesor.

2.3. Técnica de XPS

Para la realización de los análisis de superficie de las muestras estudiadas se utilizó un espectrómetro VG Microtech, modelo MT 500, y una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio (energía de la radiación K_a = 1.253,6 eV), operando a un voltaje de 15 KeV y una corriente de emisión de 0,020 A (300 W). Durante el experimento, la presión de trabajo en la cámara de análisis del sistema de UHV (Ultra-High Vacuum) se mantuvo inferior a 1 × 10⁻⁹ Torr. El espectrómetro se calibró periódicamente utilizando las líneas Ag 3d_{5/2} (368,3 eV) y Au 4f_{7/2} (84,0 eV). Para conocer los elementos presentes sobre la superficie de la muestra se realizó un espectro general y para conocer la cantidad y el estado de combinación (valencia) de cada elemento se realizaron espectros de alta resolución.

Para la obtención de perfiles de concentración (distribución de elementos en función del espesor de la muestra) se utilizó el decapado de la superficie por bombardeo con iones argón. Para el bombardeo se empleó un cañón de iones EXO5 incorporado al equipo, provisto de una unidad de barrido para rastrear el haz, operando a un voltaje de 5 kV, una intensidad de 0,010 A y una presión de 1 × 10⁻⁷ Torr. La corriente de muestra fue de 10⁻⁶ A durante el bombardeo. De acuerdo con las informaciones recogidas en la bibliografía^[18 y 19], esta corriente de muestra equivale a una velocidad de decapado de 0,2 nm/min.

Los análisis por XPS se repitieron dos o tres veces, comprobándose una reproducibilidad razonable. Los porcentajes atómicos de los elementos y especies químicas presentes sobre la superficie de la muestra se obtuvieron a partir del área de las distintas componentes utilizadas en el ajuste del espectro de alta resolución.

El espesor de la capa de óxidos de aluminio sobre la superficie de las muestras de las diferentes aleaciones expuestas a la atmósfera se calculó utilizando la expresión dada por Roberts *et al.*^[20]:

$$d_{\text{óxido}} \text{ (nm)} = \lambda_{\text{óxido}} \sin \theta \cdot \ln \left[\frac{I_{\text{óxido}} \times \lambda_{\text{metal}} \times N_m}{I_{\text{metal}} \times \lambda_{\text{óxido}} \times N_o} + 1 \right] \quad (1)$$

donde, $d_{\text{óxido}}$ es el espesor de la capa de óxidos de aluminio (en nm), θ es el ángulo de salida de los fotoelectrones, $I_{\text{óxido}}$ e I_{metal} son las intensidades de las componentes del aluminio como óxido y en estado metálico del pico Al2p, λ_{metal} y $\lambda_{\text{óxido}}$ son el camino libre medio de los fotoelectrones en el sustrato y en la capa de óxido y, N_m y N_o son las densidades de volumen de los átomos de aluminio en el metal y el óxido.

En cambio, el espesor de las capas anódicas (entre 5 y 35 µm) se determinó instrumentalmente con un equipo basado en corrientes inducidas (corrientes de Foucault).

2.4. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para examinar secciones paralelas al plano de la superficie, para lo cual se prepararon las probetas por adelgazamiento con haz iónico de las capas anódicas, previamente separadas del sustrato metálico mediante ataque en una solución de cloruro mercuríco. Las muestras adelgazadas se observaron directamente en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2010.

2.5. Otros ensayos

La gravimetría se utilizó para determinar el ataque del sustrato por la solución decapante; la eficacia de la operación de anodizado, definida por la relación de recubrimiento, R , (*coating ratio*) entre la masa de óxido formado y el aluminio consumido para producirla; la porosidad de las capas anódicas; y el riesgo de disolución en el baño de anodizado. Para estos propósitos, se pesaron las muestras inmediatamente después de la preparación superficial previa al anodizado y después de cada uno de los procesos subsiguientes: anodización, sellado y disolución de los óxidos en mezcla fosfocrómica^[21].

Los ensayos de dureza Vickers se realizaron con carga de 0,05 Kgf (HV 0,05), sobre una sección transversal del producto preparado para metalografía, utilizando un microdurómetro WILSON WOLPERT MOD. 401 MVA.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Análisis de la superficie más externa de las aleaciones de aluminio después del tratamiento termomecánico

En la tabla II se muestran las composiciones elementales obtenidas mediante XPS en las superficies de las aleaciones de aluminio después del tratamiento termomecánico de elaboración del producto. Destaca la presencia de cantidades significativas de magnesio en las aleaciones Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg, en las cuales las relaciones atómicas $Mg/(Mg+Al)$ obtenidas mediante XPS alcanzan valores del orden de 0,20, lo que podría suponer que el magnesio cubre aproximadamente el 20 % de la superficie. Los porcentajes atómicos de magnesio, obtenidos mediante XPS en la superficie de las aleaciones de aluminio después del tratamiento termomecánico, parecen ser independientes de su contenido en el seno de la aleación (Tabla I). Hay que hacer notar la ausencia de cobre en los óxidos superficiales de la aleación Al-Cu después del tratamiento termomecánico.

En la figura 1 a)-d) se muestran los espectros XPS de alta resolución Al2p obtenidos en las superficies originales de las aleaciones de aluminio después del tratamiento termomecánico. El espectro observado en el Al-puro muestra la componente más intensa a una energía de ligadura de 74,6 eV asociada a la presencia de aluminio en forma de óxido de aluminio y, otra, menos intensa, que aparece a una energía de ligadura de 71,7 eV, que podría atribuirse a la presencia de aluminio en estado metálico (Fig. 1a)). En la figura 1b) se muestra el espectro XPS de alta resolución Al2p obtenido en la aleación Al-Cu. Destaca la presencia de un nuevo componente que aparece a una energía de ligadura de 72,7 eV y que podría atribuirse a aluminio libre dentro del óxido^[18]. Es interesante destacar que,

Tabla II. Porcentajes atómicos observados por XPS en la superficie externa de las aleaciones de aluminio después del tratamiento termomecánico de elaboración

Table II. Atomic percentages observed by XPS on outer surface of Al alloys after preparatory thermomechanical treatment

Muestra	% O	% Al	% Mg	O/Al	Mg/(Mg+Al)
Al-puro	65	35	0	1,86	0
Al-Cu	45	45	10	1,00	0,18
Al-Mg-Si	36	48	16	0,75	0,25
Al-Mg	52	38	10	1,37	0,21

mientras que en las muestras de Al-puro y Al-Mg la componente más intensa del espectro Al2p aparece a una energía de ligadura de 74,6 eV (Fig. 1 a) y d)), asociada a la presencia de aluminio en forma de óxido de aluminio, en las de Al-Cu y Al-Mg-Si se observa la componente más intensa a las energías de ligadura más bajas (de 72,7 y 71,7 eV), asociada a la presencia de aluminio en estado metálico (Fig. 1 b) y c)).

3.2. Perfiles de concentración de las muestras de aluminio después del proceso termomecánico

La evolución de los espectros XPS de alta resolución Al2p obtenidos en la superficie de las distintas aleaciones de aluminio con el tiempo de bombardeo por iones argón se presentan en la figura 1 a)-h). En las muestras de Al-Cu y Al-Mg (Fig. 1 b) y f), y d) y h), respectivamente) se detecta un elevado contenido de aluminio en forma de Al_2O_3 , incluso después del bombardeo con iones argón (espesor de capa eliminado próximo a 2 nm).

En la figura 2 a) y b) se muestra el espectro XPS de alta resolución Mg2p obtenido en la superficie externa de la aleación Al-Mg-Si, después del tratamiento térmico, que apenas cambia con el bombardeo por iones argón. Este espectro, que contiene una única componente con una energía de ligadura de 50,0 eV, típica del magnesio como MgO, es representativo de los espectros Mg2p observados en las superficies de las aleaciones de Al-Cu y Al-Mg. No se observó una señal apreciable en el espectro XPS de alta resolución Cu2p, obtenido en la superficie de la aleación Al-Cu y después del bombardeo por iones argón (Fig. 3 a) y b)).

En este estudio no ha podido obtenerse una medida precisa del espesor de la capa de Al_2O_3 , debido al error en la medida introducido por la presencia de islotes de MgO en la superficie externa de las aleaciones de Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg, que se traduce en la ausencia de cambios significativos en la relación $I_{\text{óxido}}/I_{\text{metal}}$ (proporcional al espesor de la capa de óxido) incluso en las muestras bombardeadas con iones argón (Fig. 1).

3.3. Análisis de la superficie más externa de las aleaciones de aluminio después del proceso de decapado

En la figura 4 a)-d) se muestran los espectros XPS de alta resolución, Al2p, obtenidos en las superficies originales de las aleaciones de aluminio después del proce-

Figura 1. Espectros XPS de alta resolución Al2p correspondientes a las muestras de Al-puro, Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg después del tratamiento termomecánico, a)-d), y efecto del bombardeo por iones argón, e)-h).

Figure 1. Al2p high resolution XPS spectra for pure-Al, Al-Cu, Al-Mg-Si and Al-Mg specimens after thermomechanical treatment, a)-d) and with argon ion bombardment, e)-h).

Figura 2. Espectros XPS de alta resolución Mg2p correspondientes a la muestra de Al-Mg-Si después del tratamiento termomecánico de elaboración, a), y después del decapado previo a la anodización, c). Las mismas muestras después de 10 min de bombardeo con iones argón, b) y d).

Figure 2. Mg2p high resolution XPS spectra for Al-Mg-Si specimens after preparatory thermomechanical treatment, a) and after etching prior to anodising, c). The same specimens after 10 min of argon ion bombardment, b) and d).

Figura 3. Espectros XPS de alta resolución $\text{Cu}2p_{3/2}$ correspondientes a la muestra de Al-Cu después del tratamiento termomecánico de elaboración a), y después del decapado previo a la anodización, c). Las mismas muestras después de 10 min de bombardeo con iones argón, b) y d).

Figure 3. $\text{Cu}2p_{3/2}$ high resolution XPS spectra for Al-Cu specimens after preparatory thermomechanical treatment, a) and after etching prior to anodising, c). The same specimens after 10 min of argon ion bombardment, b) and d).

so de decapado. Cada espectro contiene dos componentes que se podrían asociar a la presencia de aluminio metálico (71,7 eV) y aluminio oxidado (74,6 eV).

La tabla III, que recoge las composiciones elementales de las capas superficiales que se forman después del decapado, muestra diferencias muy acusadas respecto a las composiciones obtenidas después del tratamiento termomecánico de elaboración (Tabla II). Destaca la ausencia de los elementos aleantes principales, cobre y magnesio.

En la figura 2 c) se muestra el espectro XPS de alta resolución $\text{Mg}2p$ obtenido en la superficie externa de la muestra de Al-Mg-Si, después del proceso de decapado. Este espectro es representativo de los espectros $\text{Mg}2p$ observados en las muestras de Al-Cu y Al-Mg-Si. Puede comprobarse que, a diferencia de las muestras después del tratamiento termomecánico (Fig. 2a)), en el espectro XPS de alta resolución destaca la ausencia de magnesio.

3.4. Perfiles de concentración de las muestras de aluminio decapadas

La evolución de los espectros XPS de alta resolución $\text{Al}2p$ obtenidos en la superficie de las muestras

el bombardeo por iones argón, se presenta en la figura 4 a)-h). Puede apreciarse, en todos los materiales, un aumento de la componente asociada al aluminio metálico por efecto del bombardeo.

No se observó, en cambio, una señal apreciable en el espectro XPS de alta resolución $\text{Mg}2p$, obtenido en la superficie de la aleación Al-Mg decapada, con el tiempo de bombardeo por iones argón (Fig. 2 c) y d)).

Tabla III. Porcentajes atómicos observados por XPS en la superficie externa de las distintas aleaciones, después del decapado previo a la anodización, y de 10 min de bombardeo con iones argón

Table III. Atomic percentages observed by XPS on outer surface of Al alloys after etching prior to anodising and 10 min of argon ion bombardment

Muestra	% O	% Al	% Mg	% Cu	O/Al
Al-puro	60	40	0	0	1,5
Al-Cu	60	39	0	1	1,54
Al-Mg-Si	61	39	0	0	1,56
Al-Mg	60	40	0	0	1,5

Figura 4. Evolución de los espectros XPS de alta resolución Al2p correspondientes a las muestras de Al-puro, Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg después del proceso de decapado, a)-d), y efecto del bombardeo por iones argón, e)-h).

Figure 4. Evolution of Al2p high resolution XPS spectra for pure-Al, Al-Cu, Al-Mg-Si and Al-Mg specimens after etching process, a)-d) and with argon ion bombardment, e)-h).

En las figura 3 c) y d) se muestran los espectros XPS de alta resolución Cu2p_{3/2} obtenidos en la superficie de la aleación de Al-Cu decapada y después del bombardeo por iones argón. Con el bombardeo, aparece claramente una señal de cobre a 933 eV, así como una segunda señal, que se encuentra principalmente en estado metálico (Cu LMM Auger a 918 eV), no mostrada en la figura.

En la figura 5, se muestra la evolución del espesor de las capas de óxido de aluminio, formadas sobre los substratos a continuación de la operación de decapado con el tiempo de bombardeo. Los espesores son sensiblemente mayores para las aleaciones Al-Cu y Al-Mg que para el Al-puro y la aleación Al-Mg-Si, aumentando ligeramente, incluso, con el transcurso del tiempo, como revelan también los resultados de la figura 5, que compara los espesores estimados inmediatamente después del decapado y al término de 6 meses de permanencia en el laboratorio, de las mismas probetas.

3.5. Análisis de las muestras de aluminio anodizadas

En las tablas IV y V se muestran las composiciones elementales, obtenidas mediante XPS en la superficie de las 4 aleaciones ensayadas, después de los tratamientos de anodización y de anodización y sellado, respectivamente. Las diferencias fundamentales radican en la desaparición del azufre procedente del

baño de anodizado de las capas superficiales, a causa del sellado y, en la repetición de una relación O/Al, sensiblemente más alta, después del sellado en todas las aleaciones. Como sucedía después del decapado, que desaparecían prácticamente los elementos aleantes principales de las capas pasivantes, el cobre, magnesio y silicio tampoco son constituyentes significativos de las películas anódicas.

En la figura 6 a)-d) se muestran los espectros de XPS de alta resolución, O1s, obtenidos en la superficie original de las muestras de Al-puro, Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg anodizadas. Las dos componentes más intensas del espectro O1s aparecen a unas energías de ligadura de 531,0 y 532,0 eV, asociadas a la presencia de oxígeno en forma de óxido y OH⁻, respectivamente. Otra componente menos intensa aparece a energías de ligadura de 533,5 eV, que se podría asociar a la presencia de agua.

En la figura 6 e)-h) se ofrece una información semejante para las muestras selladas. Las intensidades de la componente asociada a la presencia de OH⁻ aumentan significativamente con respecto a las observadas en las muestras anodizadas sin sellar (Fig. 6 a)-d)), incrementándose también la intensidad de la componente asociada con la presencia de agua, sobre todo en la superficie de las muestras de Al-Cu (Fig. 6 f)) y Al-Mg (Fig. 6 h)). Las relaciones O/Al (Tabla V) son cercanas a 3, correspondientes a la alúmina trihidratada Al(OH)₃, lo que podría sugerir que durante el proceso de sellado de la capa de anodizado y el envejecimiento posterior, la interacción entre el agua y

Figura 5. Evolución de los espesores de la capa de óxido de aluminio obtenidos a partir del espectro XPS de alta resolución Al2p correspondientes a las muestras de Al-puro, Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg después del proceso de decapado con el tiempo de bombardeo por iones argón (■). Respuestas obtenidas después de 6 meses de exposición a la atmósfera del laboratorio (•).

Figure 5. Evolution of aluminium oxide film thicknesses obtained from Al2p high resolution XPS spectra for pure-Al, Al-Cu, Al-Mg-Si and Al-Mg specimens after etching process and argon ion bombardment (■). Responses obtained after 6 months exposure to laboratory atmosphere (•).

la pared de las celdas podría conducir a la formación de bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), pues la última etapa del proceso de hidratación continua durante meses y años^[13 y 14].

La relación O/Al se reduce con el tiempo de bombardeo con argón, mostrándose claramente inferior en los recubrimientos sin sellar que en los sellados (Fig. 7). En los recubrimientos sin sellar se

Tabla IV. Porcentajes atómicos observados por XPS en la superficie externa de las distintas aleaciones, después de la operación de anodizado

Table IV. Atomic percentages observed by XPS on outer surface of Al alloys after anodising operation

Muestra	% O	% Al	% S	O/Al	Compuestos más probables
Al-puro	66	32	2	2,1	AlOOH
Al-Cu	66	32	2	2,1	AlOOH
Al-Mg-Si	64	33	3	1,9	AlOOH
Al-Mg	64	34	2	1,9	AlOOH

aproxima, para tiempos largos de bombardeo, a la relación 1,5 que cabría esperar de la alúmina anhidra, mientras que, en los sellados, se sitúa entre las relaciones 1,5 y 3 de la alúmina anhidra de la pared de las celdas y el trihidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) del relleno de los poros.

3.6. Efecto de la composición y microestructura de las aleaciones en las capas anódicas

La figura 8 a)-d) reproduce micrografías ópticas de las 4 aleaciones ensayadas. La técnica no revela diferencias significativas en el número y tamaño de los precipitados de intermetálicos entre el interior y las proximidades de la superficie, pero el tamaño de las partículas aumenta considerablemente al pasar del Al-puro a las aleaciones Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg.

Las micrografías de la figura 9 a) y b) reproducen, para el caso del Al-puro y la aleación Al-Mg, secciones de las capas anódicas paralelas a la superficie metálica, en la parte central de las mismas, para las que se determinan diámetros de poro en torno a 20 y 28 nm, respectivamente. La observación visual de las micrografías permite apreciar, de inmediato, un tamaño de poro considerablemente mayor en la aleación Al-Mg que en el Al-puro.

El mayor diámetro de poros de la aleación Al-Mg se traduce en una mayor porosidad de las capas anódicas, puesto que el tamaño de las celdillas hexagonales es similar en las dos aleaciones. La mayor porosidad de la aleación Al-Mg afecta también a la dureza de las capas anódicas, sobre todo en el caso de que las capas no hayan sido selladas (Fig. 10). En el caso de la aleación Al-Cu, las capas anódicas obtenidas en ácido sulfúrico son tan heterogéneas y discontinuas que no ha sido posible medir su dureza.

Tabla V. Porcentajes atómicos observados por XPS en la superficie externa de las distintas aleaciones, después de las operaciones de anodizado y sellado

Table V. Atomic percentages observed by XPS on outer surface of Al alloys after anodising and sealing operations

Muestra	% O	% Al	% S	O/Al	Compuestos más probables
Al-puro	73	27	0	2,7	Al(OH) ₃
Al-Cu	73	27	0	2,7	Al(OH) ₃
Al-Mg-Si	73	27	0	2,7	Al(OH) ₃
Al-Mg	74	26	0	2,8	Al(OH) ₃

Figura 6. Espectros XPS de alta resolución O1s, obtenidos en la muestra original de Al-puro, Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Mg, anodizadas, a)-d) y después de la operación de sellado, e)-h).

Figure 6. O1s high resolution XPS spectra obtained on original anodised pure-Al, Al-Cu, Al-Mg-Si and Al-Mg specimens (a-d) and after sealing operation (e-h).

Figura 7. Evolución de la relación O/Al con el tiempo de bombardeo con iones argón en los recubrimientos anódicos sin sellar (○) y sellados (●).

Figure 7. Evolution of O/Al ratio with argon ion bombardment time in unsealed (○) and sealed (●) anodic coatings.

La microestructura de las capas condiciona también la relación de recubrimiento, R , de las mismas, o cociente entre la masa de la película anódica y el aluminio consumido para producirla. El aluminio consumido proviene: a) del transformado en óxido durante la anodización; b) del metal directamente di-

suelto a través de la capa barrera y de sus defectos; y c) del óxido disuelto durante el proceso. Aparte de la transformación perseguida (proceso a)), los procesos b) y c) tienen lugar en mayor o menor proporción, lo que explica que R sea, siempre inferior al valor teórico de 1,86, del orden de 1,4, para el Al-puro y el Al-Mg-Si, significativamente menor en el Al-Mg y decreciente con el espesor de capa y, todavía menor en el Al-Cu, como queda patente en la figura 11.

La cuantía del óxido disuelto durante la anodización (proceso c)) depende, esencialmente, del volumen de poros o desarrollo superficial de la capa de óxido, pues existe una relación estrecha entre la ganancia de masa durante el sellado (volumen de poros) y el óxido disuelto durante 1 h de permanencia en el baño de anodizado sin paso de corriente (Fig. 12). Esto, explicaría la similitud de los valores de R en el Al-puro y la aleación Al-Mg-Si, así como la significativa disminución de R en el caso de la aleación Al-Mg. Sin embargo, la cuantiosa disminución de R comprobada en la aleación Al-Cu solo se explicaría si, en dicho material, se da también una participación apreciable del proceso b).

En la tabla VI se reúnen una serie de parámetros macroscópicos que condicionan la calidad de las capas de anodizado, al menos, la calidad antes del proceso de sellado. La secuencia temporal causa-efectos podría ser la siguiente:

Figura 8. Micrografías obtenidas con el microscopio óptico a 500 aumentos mostrando la densidad y tamaño de las partículas de intermetálicos en el Al-puro, a), Al-Cu, b), Al-Mg-Si, c) y Al-Mg, d).

Figure 8. Micrographs obtained with optical microscope at x500 magnification showing density and size of intermetallic particles in pure-Al a), Al-Cu, b), Al-Mg-Si, c) and Al-Mg, d).

Figura 9. Micrografías electrónicas de transmisión de las capas anódicas correspondientes al Al-puro, a) y a la aleación Al-Mg, b).

Figure 9. Transmission electron micrographs of anodic layers corresponding to pure-Al, a) and Al-Mg alloy, b).

a) La perfección de la capa pasivante influye sobre las pérdidas de masa durante el decapado en NaOH ($-\Delta m$) y condiciona la perfección

de las capas barrera y porosa, con un aumento de masa, durante la anodización, tanto mayor cuanto más compactas sean.

Figura 10. Dureza de películas anódicas de, aproximadamente, 20 μm de espesor, selladas y sin sellar, del Al-puro, Al-Mg-Si y Al-Mg. Los anodizados desarrollados sobre el Al-Cu tenían tan escasa consistencia que no fue posible determinar su dureza.

Figure 10. Hardness of sealed and unsealed anodic films of approximately 20 μm thickness on pure-Al, Al-Mg-Si and Al-Mg. The anodic films developed on Al-Cu were of poor consistency and their hardness could not be determined.

Figura 11. Comparación de la relación de recubrimiento (coating ratio, R, de las diferentes aleaciones consideradas para distintos espesores de anodizado.

Figure 11. Comparison of coating ratio, R, of the various considered alloys for different anodic film thicknesses.

- b) A igualdad de espesor, a menores aumentos de masa durante la anodización, corresponde mayor porosidad.

Figura 12. El ataque de los recubrimientos por la solución de anodizado es proporcional al espesor, es decir al desarrollo superficial, en todas las aleaciones ensayadas

Figure 12. The attack of the coatings by the anodising solution is proportional to their thickness, i.e. their superficial development, on all the tested alloys.

- c) Este parámetro determina la ganancia de masa en el sellado, si se prolonga el tiempo suficiente para que se saturan los poros.
- d) A mayor porosidad mayor disolución de la película anódica durante la anodización ($-\Delta m \text{ H}_2\text{SO}_4$), que es proporcional al desarrollo superficial, pues la composición de los óxidos anódicos difiere poco de una aleación a otra (Tabla IV).
- e) La consecuencia de unos parámetros, siempre más desfavorables en el caso del Al-Cu y Al-Mg que en el Al-puro y el Al-Mg-Si, es una R menor en aquellos materiales que en éstos.

4. DISCUSION

La existencia, en los espectros de XPS de alta resolución Al2p, de componentes asociados a la presencia de aluminio como óxido y en forma metálica, tanto en los óxidos naturales formados en el proceso termomecánico de obtención (Fig. 1) como en los que se desarrollan inmediatamente después del decapado en solución de sosa (Fig. 4), puede deberse a la detección de aluminio del sustrato debido al pequeño espesor de las películas pasivantes, de 2-4 nm (Fig. 5).

Las principales diferencias entre ambos tipos de capas se resaltan en las figuras 2 y 3. En la figura 2 a) y b) quiere destacarse la acumulación de magnesio en las capas procedentes del tratamiento termomecánico, en el que se pasa por temperaturas superiores a

Tabla VI. Diferentes parámetros de capas anódicas obtenidos, por interpolación de los resultados, para capas de 20 μm de espesor. Δm = cambios de masa en los diferentes tratamientos.

Table VI. Different parameters of obtained anodic layers, by interpolation of results for layers of 20 μm thickness. Δm = mass change in each treatment.

Aleación	$-\Delta m$ NaOH mg (5 min)	Δm anodizado mg	Porosidad %	Δm sellado mg	$-\Delta m$ H_2SO_4 mg	R
Al puro	140	120	15	35	50	1,39
Al-Cu	224	-190	40	68	230	0,74
Al-Mg-Si	146	150	13	29	75	1,42
Al-Mg	205	100	25	50	190	1,20

los 473 K, por encima de los cuales otros autores han constatado la segregación de magnesio y su acumulación en la alúmina^[2 y 17]. A temperatura ambiente, durante y después del decapado, se produce una delgada capa pasivante (Fig. 5) en la que no participa el magnesio (Fig. 2 c) y d)). A pesar de las temperaturas alcanzadas en los tratamientos termomecánicos no se produce la oxidación del cobre y su incorporación a las capas de óxido (Fig. 3 a) y b)), mientras que si aparece en las películas formadas a raíz del decapado previo a la anodización, después de un ligero bombardeo con iones argón (Fig. 3 c) y d)), principalmente en estado metálico, lo que quizás se deba a la detección de partículas ricas en cobre que afloran a la superficie del sustrato, sobre las que la película pasivante es mucho menos consistente.

Las diferencias entre ambos tipos de óxido se aprecian mejor comparando las tablas II y III. La segregación preferencial del magnesio, cuando se supera cierto umbral de temperatura, explica que el MgO represente una fracción considerable de la superficie de los óxidos, 18-20 % (Tabla II), que no depende apenas de la proporción del magnesio en la aleación (Tabla I). Estos datos son semejantes a los obtenidos por Lea y Ball en aleaciones Al-Mg recocidas^[22].

Quiere destacarse que, de un modo semejante a lo que sucedía en las películas pasivantes desarrolladas a temperatura ambiente, durante y después del decapado, los óxidos de los elementos aleantes no parecen constituir parte significativa de las capas anódicas (Tablas IV y V). Parte de las partículas de intermetálicos se oxidan más rápidamente que el aluminio y los cationes tienen una movilidad superior en el óxido, lo que explica su paso a la disolución y su ausencia en las capas anódicas. Tal es el caso del cobre y del magnesio^[19], mientras que la oxidación de las partículas que contienen hierro o silicio, solos o combinados, es muy lenta y quedan englobadas en las capas anódicas^[19]. En los intermetálicos complejos de AlSiMgFe se ha comprobado que, tal como hacen

constar Chen *et al.*^[3], se produce una disolución preferencial de aluminio y magnesio, aunque este aspecto está aún bajo estudio.

La cuantía, naturaleza y tamaño de las partículas intermetálicas (Fig. 8) condiciona la reactividad superficial y el poder protector de las películas pasivantes, que pueden crecer tanto más cuanto mayores imperfecciones tengan. Las películas pasivantes formadas sobre el Al-puro y el Al-Mg-Si deben, consecuentemente, tener menos defectos y ser más protectoras que las que se forman en el caso de las aleaciones Al-Cu y Al-Mg, puesto que su espesor es menor y apenas se modifica con el transcurso del tiempo (Fig. 5).

Dada la similitud de las películas naturales de óxido y las anódicas en composición y tipos de defectos reticulares^[17], la perfección de las primeras debe tener efecto sobre la perfección de la capa barrera, que se forma por migración intersticial de Al^{3+} desde la interfase metal-óxido hacia la interfase óxido-electrolito, y de O^{2-} , en sentido contrario, bajo el efecto del campo eléctrico durante la anodización. Lo cierto es que las aleaciones Al-Cu y Al-Mg, con intermetálicos fácilmente solubles y que forman capas de óxido menos perfectas, dan lugar a capas anódicas más porosas, como se puede demostrar directamente por microscopía electrónica (Fig. 9) o, indirectamente, por la menor dureza de las capas anódicas (Fig. 10) o la menor relación de recubrimiento (Fig. 11), que determina la eficacia de formación de las capas anódicas. R se resiente a causa de una mayor disolución del óxido en el baño de anodizado y del ataque del sustrato metálico a través de las imperfecciones de las capas. La disolución del óxido es proporcional al desarrollo superficial y, este, a la ganancia de agua durante el sellado (a la porosidad) para un mismo espesor (Fig. 12), pues la susceptibilidad al ataque no es de esperar que cambie de una aleación a otra, debido a que la composición de los óxidos es parecida en todas (Tabla IV).

Todos los parámetros que cuantifican macroscópicamente la calidad de las capas anódicas se resien-

ten algo, al pasar del Al-puro y el Al-Mg-Si a la aleación Al-Mg, y, mucho, al pasar al Al-Cu. En la tabla VI se reúne una colección de dichos parámetros, determinados por interpolación de resultados para el caso de capas anódicas de 20 μm de espesor. Todo parece indicar que las imperfecciones de las capas naturales de óxido formadas tras el decapado condicionan las imperfecciones de la capa barrera y que las de ésta se transmiten a la capa porosa durante la anodización.

Los espectros de XPS ponen de manifiesto una relación O/Al sensiblemente mayor en los anodizados sellados que en los anodizados sin sellar (Tablas IV y V), como era de esperar. La componente asociada a la presencia de OH^- es sensiblemente mayor después del sellado que antes (Fig. 6), apareciendo, también, una contribución significativa de la componente asociada a la presencia de agua, que apenas se detecta en los anodizados sin sellar. La técnica muestra la capacidad de adsorción-absorción de la humedad ambiental por las capas superficiales de las películas anódicas, disminuyendo, apreciablemente, la relación O/Al con el tiempo de bombardeo de argón (Fig. 7), aproximándose paulatinamente a la relación teórica de la alúmina anhidra (1,5), en el caso de los anodizados sin sellar, y a una intermedia entre la alúmina anhidra de la pared de las celdas y la trihidratada del relleno de los poros en los recubrimientos sellados.

5. CONCLUSIONES

La técnica de XPS demuestra que se produce una segregación considerable de magnesio, que pasa a formar parte de las películas naturales de óxido formadas por encima de un cierto umbral de temperatura, mientras que no se detecta en las películas formadas a temperatura ambiente sobre probetas decapadas.

Las películas pasivantes formadas tras el decapado son menos perfectas y alcanzan, en consecuencia, mayor espesor en el Al-Mg y Al-Cu que en el Al-puro y Al-Mg-Si.

Las diferencias en las relaciones de recubrimiento de las cuatro aleaciones parecen guardar relación con el espesor de las capas pasivantes y con la concentración y tamaño de las partículas de segundas fases en la superficie de las aleaciones.

Por XPS se pone de manifiesto una relación O/Al sensiblemente menor en las capas anódicas sin sellar que en las selladas tendiendo, con el tiempo de bombardeo con argón, a la relación típica de la alúmina anhidra en el primer caso (1,5) y a una relación intermedia entre las correspondientes a la alúmina anhi-

dra de la pared de las celdas y al trihidrato del relleno de los poros en el segundo.

La reactividad superficial, que depende del número, naturaleza y tamaño de partículas intermetálicas, condiciona la calidad de las películas pasivantes que, a su vez, se transmite a las capas barrera y porosa durante el anodizado.

Todos los parámetros que definen macroscópicamente la calidad de las capas de anodizado, ya sea su porosidad, dureza, o relación de recubrimiento, son muy semejantes en el Al-puro y Al-Mg-Si, algo inferiores en el Al-Mg, y muy deficientes en el caso de la aleación Al-Cu anodizada en ácido sulfúrico.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) de España, en el marco del Proyecto MAT 2003-02217.

REFERENCIAS

- [1] J.J. SUAY, E. GIMÉNEZ, T. RODRÍGUEZ, K. HABBIB AND J.J. SAURA, *Corros. Sci.* 45 (2003) 611-624.
- [2] C.R. WERRETT, D.R. PYKE AND H.K. BHATTACHARYA, *Surf. Interf. Anal.* 25 (1997) 809-816.
- [3] G.S. CHEN, M. GAO AND R.P. WEI, *Corrosion* 52 (1990) 8-15.
- [4] H. LETH-OLSEN AND K. NISANCIOGLU, *Corros. Sci.* 40 (1999) 1.179-1.194.
- [5] O.O. KNUDSEN, B. STEINAR, A. BJORGUM, J. MARDALÉN AND M. HALLENSTVET, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2.081-2.095.
- [6] J.H. NORDLIEN, J. DEFRAINCQ, W. ZÜST, M. BEN-MALEK AND R. STUCKART, *Mater. Corros.* 51 (2000) 473-480.
- [7] M.B. SPOELSTRA, A.J. BOSCH, D.H. VAN DER WEIJDE AND J.H.W. DE WIT, *Mater. Corros.* 51 (2000) 155-160.
- [8] A. BAUTISTA, *Progr. Org. Coat.* 28 (1996) 49-58.
- [9] J.E. PIETSCHMANN AND H. PFEIFER, *Aluminium* 70 (1994) 82-86.
- [10] G. OELSNER, *Aluminium* 54 (1978) 530-531.
- [11] G. SOWINSKY AND D.O. SPROWLS, *Atmospheric Corrosion*, Ed. W.H. Ailor. John Wiley and Sons, New York, EE. UU., 1982, pp.297-328.
- [12] V.E. CARTER, *J. Inst. Metals* 100 (1972) 208-217.

- [13] V. LOPEZ, E. ESCUDERO, J.A. GONZALEZ, E. OTERO Y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 270-279.
- [14] E. ESCUDERO, M.J. BARTOLOME, V. LOPEZ, J. SIMANCAS, J.A. GONZALEZ, M. MORCILLO Y E. OTERO, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 133-138.
- [15] F. SNOGAN, C. BLANC, G. MANKOWSKI AND N. PÉBÈRE, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 94-103.
- [16] S.J. GARCÍA-VERGARA, K. EL KHAZMI, P. SKELDON AND G.E. THOMPSON, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2.937-2.946.
- [17] H. WU AND K.R. HEBERT, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1373.
- [18] B. GOLDSTEIN AND J. DRESNER, *Surf. Sci.* 71 (1978) 15-26.
- [19] L.E. FRATILA-APACHITEI, F.D. TICHELAR, G.E. THOMPSON, H. TERRY, P. SKELDON, J. DUSZYK AND L. KATGERMAN, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3.169-3.177.
- [20] A. ROBERTS, D. ENGELBERG, Y. LIU, G.E. THOMPSON AND R.M. ALEXANDER, *Surf. Interface Anal.* 33 (2002) 697-703.
- [21] Norma UNE-EN 12373-2:1999.
- [22] D. LEA AND J. BALL, *Appl. Surf. Sci.* 17 (1984) 344.