

# Estudio de películas anódicas de aluminio formadas en ácido crómico por espectroscopía de impedancia electroquímica

## An impedance spectroscopy study of the anodically formed films on aluminium in chromic acid

Isaías Andrés Rentería Rincón<sup>1</sup>; Sandra Judith García Vergara<sup>1\*</sup>; Peter Skeldon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

<sup>2</sup>Corrosion and Protection Centre, School of Materials, University of Manchester, Manchester, M13 9PL, Reino Unido.

\*sagarver@uis.edu.co

*Fecha Recepción: 23 de septiembre de 2011*

*Fecha Aceptación: 23 de noviembre de 2011*

---

### Resumen

A través de espectroscopía de impedancia electroquímica se estudió la influencia de la densidad de corriente en la formación de películas anódicas de aluminio de alta pureza en una solución 0,25M de ácido crómico a 40°C. Seleccionadas muestras fueron observadas por microscopía óptica y electrónica. Las películas anódicas están compuestas de una capa barrera de espesor uniforme adyacente a la interface metal/óxido y una capa externa porosa de varios micrómetros de espesor en la interface óxido/electrolito. Los resultados muestran que la morfología de las películas anódicas cambia con el aumento de la densidad de corriente. A bajas densidades de corriente se forman poros con una morfología irregular y no ordenada, características de las películas anódicas formadas en ácido crómico. Mientras que a altas densidades de corriente las películas anódicas están compuestas de una capa barrera de espesor considerablemente alto y una capa externa porosa más delgada. Se concluyó que el mecanismo de formación de las películas corresponde a un proceso dinámico de formación y disolución química del material anódico en la base de los poros.

**Palabras clave:** aluminio, anodizado, películas anódicas, ácido crómico.

### Abstract

The effect of current density on the mechanism of formation of porous anodic films on aluminum is investigated by impedance spectroscopy. The study employs porous anodic films formed in 0.25M chromic acid solution at 40°C. Selected samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. The anodic films are composed for a thin barrier layer of constant thickness close to the metal/oxide interphase and an external porous layer of several microns at oxide/electrolyte interphase. The increase in current density affects the morphology of the anodic films. At lower current densities feathered porous structure were developed. Meanwhile at high current densities a thick barrier layer is formed. The formation of porous layers is the result of the dynamic process of growth and dissolution of anodic alumina at the pore base.

**Keywords:** aluminium, anodizing, anodic films, chromic acid.

## Introducción

Las películas anódicas de alúmina se usan ampliamente en la protección y funcionalización de las aleaciones de aluminio para aplicaciones tanto en la industria electrónica, como automotriz y aeroespacial, hasta litográfica, por solo mencionar algunas [1]. Las películas de óxido se forman en soluciones acuosas y dos tipos de morfologías pueden formarse dependiendo de la composición del electrolito, el pH, la densidad de corriente, el voltaje, la temperatura, etc [14-16]. Las películas tipo barrera consisten de alúmina amorfa y compacta de un espesor uniforme, de hasta unos pocos nanómetros de espesor. Las películas porosas comprenden una capa barrera delgada en la interface óxido/metal y una capa externa de alúmina porosa, que puede alcanzar unas pocas micras de espesor [2-4]. La base de cada poro adopta una forma aproximadamente hemisférica, que conduce a que la interface óxido/aluminio aparezca ondulada. Los poros son aproximadamente cilíndricos y van desde la superficie de la película hasta la capa barrera. El espesor de la capa barrera y el diámetro de los poros dependen del voltaje al cual se forma la película, con una relación de  $1\text{nm V}^{-1}$  [5,6]. Mientras que el espesor de la capa porosa depende principalmente de la carga de anodizado para un densidad de corriente en particular. Durante el crecimiento de las películas, iones de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{O}^{-2}$  migran a través de la capa barrera, bajo la acción del campo eléctrico establecido por el potencial aplicado [7,8]. La migración de iones de  $\text{O}^{-2}$  provenientes del electrolito conlleva al crecimiento de nuevo material en la interface aluminio/óxido. En contraste los iones de  $\text{Al}^{+3}$  que migran desde el aluminio se pierden en el electrolito por la base del poro [7].

La porosidad ha sido frecuentemente explicada por una disolución química de la alúmina en la base del poro, la cual es acelerada por el campo eléctrico alto en la capa barrera y un aumento de la temperatura local de la película debido al calor de Joule [5,8]. El espesor de la capa barrera permanece constante debido al balance entre la velocidad de crecimiento del óxido y la velocidad de disolución del mismo en las regiones cerca a la base del poro. Un nuevo modelo basado en resultados experimentales ha sido propuesto en el Corrosión and protección centre de la Universidad de Manchester [9,10]. A la luz de este nuevo modelo los poros en la película de alúmina se

forman debido de la inestabilidad mecánica del óxido, el cual está sujeto a altos esfuerzos de compresión durante su crecimiento. La clave de este mecanismo es la plasticidad inducida por el campo de la capa barrera que está cerca del sustrato metálico, la cual permite el flujo del material desde la base del poro hacia las paredes. Una característica importante observada en el crecimiento de los poros, es que hay incorporación de aniones provenientes del electrolito y se ha sugerido que estos pueden facilitar el flujo de la alúmina [11,12]. El comportamiento plástico ha sido observado gracias al uso de trazadores metálicos incorporados desde el sustrato de aluminio, con técnicas de microscopía y espectroscopía [13]. De esta forma se ha podido observar que las películas formadas en electrolitos como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, se desarrollan por flujo plástico del material anódico desde la capa barrera hacia las paredes de los poros [14,15]. Mientras que en la formación de películas anódicas en electrolitos como ácido crómico y borax, se presenta disolución de la película en sitios preferenciales, y las películas porosas son el resultado de un proceso dinámico de formación y disolución de alúmina en la base de los poros [16]. El anodizado en ácido crómico ha sido usado a nivel industrial durante muchos años [1]. Las películas anódicas formadas en este electrolito proporcionan excelente resistencia a la corrosión [8]. En el presente trabajo se estudia la formación de películas anódicas de aluminio en ácido crómico por espectroscopía de impedancia electroquímica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las películas anódicas fueron formadas variando la densidad de corriente aplicada.

## Metodología

Se anodizaron láminas de aluminio de alta pureza (99,99%) en una solución 0,25M de ácido crómico a  $40^{\circ}\text{C}$ , a 3, 9, 15mA/cm<sup>2</sup> como densidades de corriente por diferente tiempos. Los sustratos de aluminio fueron previamente electropulidos en una solución de ácido perclórico/etanol por 180s a 20V. Para la caracterización por impedancia electroquímica se usaron tiempos de anodizado de 300 y 600 s. Se registró la respuesta voltaje - tiempo durante el anodizado. Las pruebas de impedancia electroquímica se realizaron con un potencióstato/galvanostato GAMRY 600, a una amplitud de voltaje de 50mV y en un rango de frecuencias de 100000 a 0,005Hz. Un

microscopio electrónico ZEIS ULTRA 55 se utilizó para observar las secciones transversales de las muestras de aluminio anodizadas.

## Resultados y Discusión

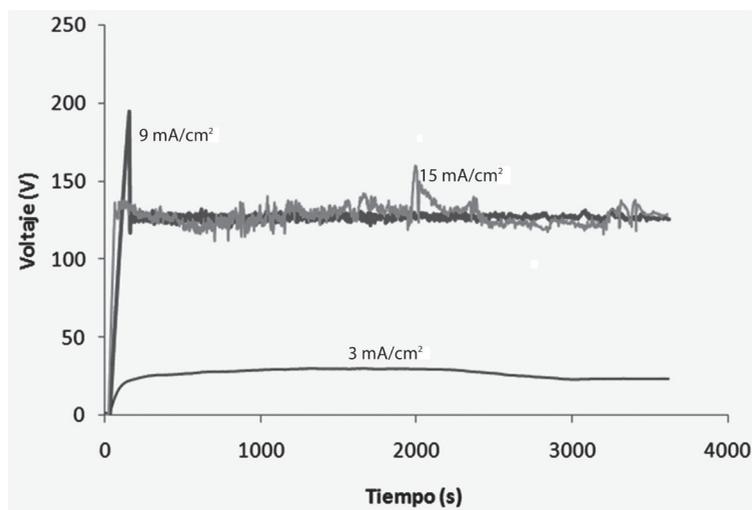
### Curvas voltaje - tiempo

La Figura 1 presenta el comportamiento voltaje - tiempo para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas en una solución 0,25M de ácido crómico a 3, 9 y 15mA/cm<sup>2</sup> por 3600 s. Al iniciar el anodizado hay un salto en el voltaje de alrededor de 0,2V debido a la presencia de una delgada película de óxido formada al aire sobre el aluminio electroluido. Posteriormente el voltaje aumenta linealmente con el tiempo durante los primeros 100 s indicando la formación de la película barrera [1]. El voltaje alcanza un valor máximo para luego comenzar a disminuir, durante este período intermedio se comienzan a formar embrios poros. La formación y crecimiento de los poros finales se da cuando el voltaje alcanza un valor estable, correspondiente en este caso a 23, 125 y 135V, para las muestras de aluminio anodizadas a 3, 9 y 15mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. Se observa un comportamiento diferente para bajas y altas densidades de corriente. Hay un aumento en la pendiente de la región lineal de la curva al aumentar la densidad de corriente, sugiriendo un aumento en el espesor de la capa barrera. El comportamiento observado a 3mA/cm<sup>2</sup> es similar al reportado por otros autores, sugiriendo entonces que las películas están siendo formadas con una eficiencia de alrededor del 60% [16]. Estas investigaciones

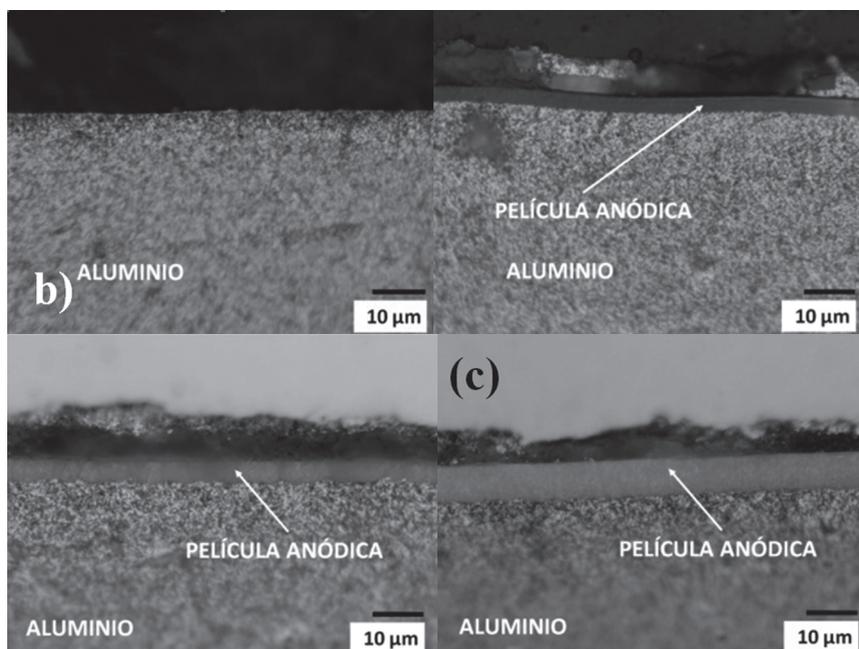
también han sugerido que las películas se forman por un mecanismo de disolución y formación de nuevo material anódico en la base de los poros. En contraste un comportamiento diferente se observa para las muestras anodizadas a 9 y 15mA/cm<sup>2</sup>. El voltaje máximo en la región lineal es tres veces mayor que el observado cuando el anodizado se llevó a cabo a 3mA/cm<sup>2</sup>. Además, la región correspondiente al voltaje estable experimenta ondulaciones. Dichas ondulaciones podrían atribuirse a que la corriente no puede fluir con facilidad a través de la capa barrera, la cual es de un espesor considerable, y además podrían indicar que hubo disolución química de la película anódica.

### Microscopía óptica y electrónica

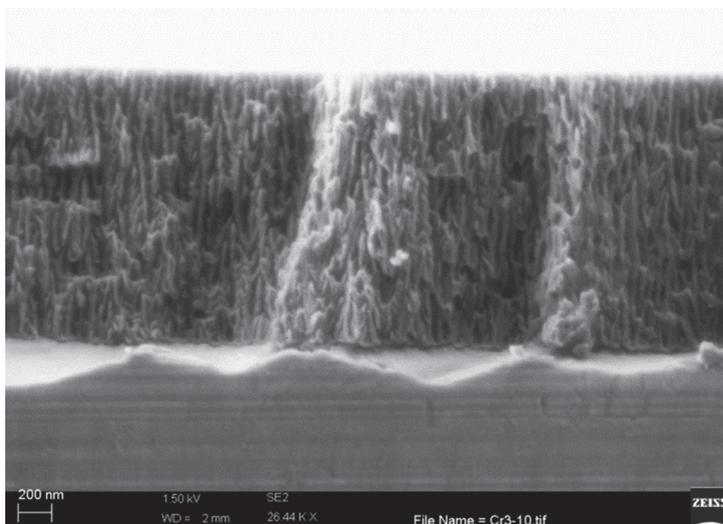
Las microfotografías ópticas de la sección transversal de las muestras de aluminio de alta pureza sin anodizar y luego del anodizado a 3, 9 y 15mA/cm<sup>2</sup> por 3600s, se presentan en la Figura 2. La película anódica formada se distingue como una capa grisácea homogénea y continua sobre el aluminio. Puede observarse un aumento en el espesor de la película a medida que la densidad de corriente aumenta. Siendo 2,99, 4,76 y 7,62μm para las películas formadas a 3, 9 y 15mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. La morfología de las películas anódicas formadas en ácido crómico a bajas densidades de corriente se puede observar en la Figura 3. Las películas anódicas se caracterizan por presentar una estructura tipo plumas, en las que los poros aparecen entrecruzados [1,16].



**Figura 1.** Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado en una solución 0,25M de CrO<sub>3</sub> a 40°C por 3600 s a 3, 9 y 15mA/cm<sup>2</sup>.



**Figura 2.** Microfotografías de la sección transversal del aluminio de alta pureza (a) electropulido y anodizado por 3600s en una solución 0,25M de  $\text{CrO}_3$  a  $40^\circ\text{C}$  a (b)  $3\text{mA}/\text{cm}^2$ , (c)  $9\text{mA}/\text{cm}^2$  y (d)  $15\text{mA}/\text{cm}^2$ . 2000x. Se señaló (a), (b), (c) y (d) en las figuras



**Figura 3.** Micrografía electrónica de barrido de aluminio de alta pureza anodizado a  $3\text{mA}/\text{cm}^2$ , en una solución 0,25M de  $\text{CrO}_3$  a  $40^\circ\text{C}$ .

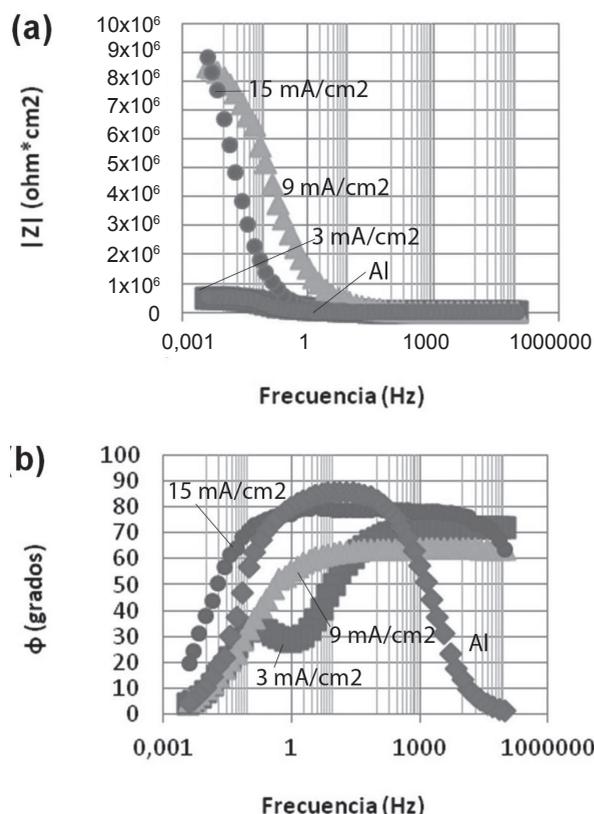
### **Espectroscopía de impedancia electroquímica**

Las Figuras 4 y 5, muestran los gráficos de Bode para las muestras de aluminio antes y después del anodizado en 0,25M de ácido crómico a 3, 9 y  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  por 300 y 600s. Se observa un aumento en la impedancia de las películas obtenidas a 9 y  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  en comparación con las películas obtenidas a  $3\text{mA}/\text{cm}^2$ . También se observa una similitud entre los gráficos de Bode

para las muestras de aluminio anodizadas a 9 y  $15\text{mA}/\text{cm}^2$ , lo cual sugiere que los espesores de la capa barrera son similares. Esto que concuerda con lo observado en las curvas voltaje/tiempo.

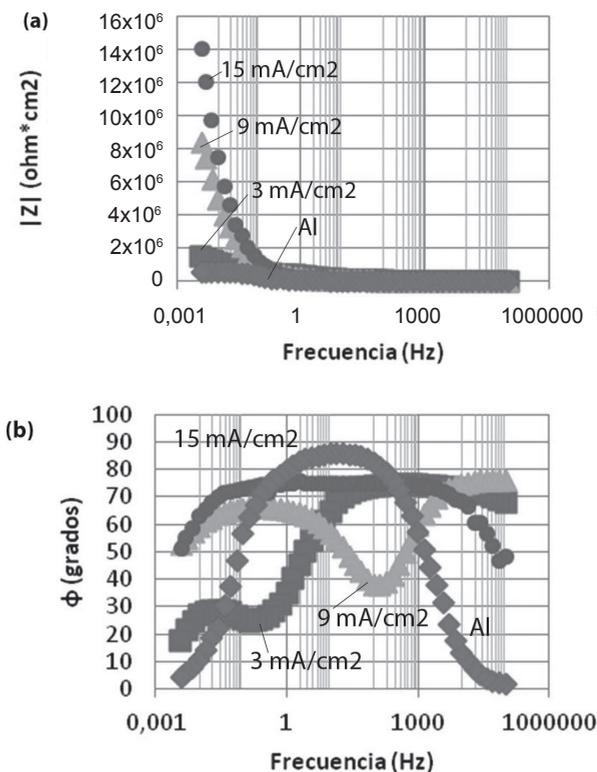
Para la interpretación de los resultados en la muestra de aluminio electropulido, se utilizó un circuito simple compuesto de una resistencia con un elemento de fase constante.

Estos dos componentes representan la resistencia a la polarización y la capacitancia generada por la doble capa eléctrica (Figura 6) [17]. El comportamiento ideal del espectro de impedancia electroquímica de un metal en solución acuosa está representado por un circuito equivalente que consta de una combinación de resistencia y capacitancia en paralelo [17]. En el caso del aluminio electropulido, el gráfico de Bode mostrado en las Figuras 4 y 5, concuerda mejor con un elemento de fase constante, sin embargo, el valor del exponente  $n$  es  $0,79 \pm 0,02$ , cercano a la unidad, lo que indica que el elemento de fase constante puede considerarse como un capacitor.



**Figura 4.** Gráficos de Bode obtenidos para aluminio de alta pureza electropulido y anodizado por 300 s en una solución 0,25M de  $\text{CrO}_3$  a  $40^\circ\text{C}$  a diferentes densidades de corriente. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.

Los valores de capacitancia por unidad de área obtenidos al simular los espectros de impedancia electroquímica con el software Zview (versión libre) se utilizan para el cálculo de los espesores de la capa barrera de las películas anódicas de acuerdo con la Ecuación (1).

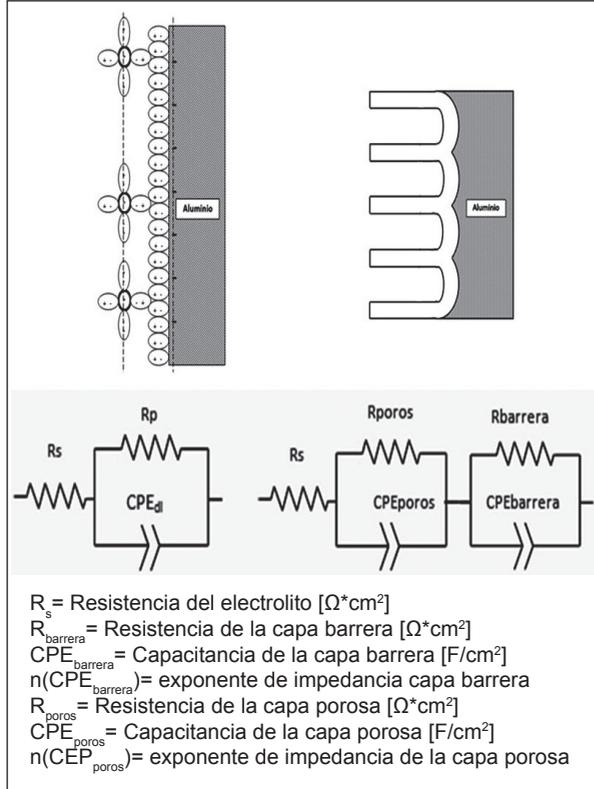


**Figura 5.** Gráficos de Bode obtenidos para aluminio de alta pureza electropulido en solución alcohólica 2M de  $\text{HClO}_4$  y anodizado por 600 s en una solución 0,25M de  $\text{CrO}_3$  a  $40^\circ\text{C}$  diferentes densidades de corriente. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.

$$d = \frac{A\kappa\epsilon_0}{C} \quad (1)$$

En donde  $\epsilon$  es la permisividad de la película anódica  $\epsilon_0$  es la permisividad en el vacío ( $8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ) [18]  $\kappa$  es la constante dieléctrica del material anódico (8,5) [9]  $A$  es el área anodizada, y  $d$  es el espesor de la película. La Tabla 1, muestra los valores de capacitancia por unidad de área junto con los espesores calculados. Puede observarse que la capa barrera calculada para los dos tiempos de anodizado utilizados presenta un valor similar. Indicando que el espesor de la capa barrera es similar y que no varía con el tiempo de anodizado. Sin embargo la densidad de corriente si parece afectar el espesor de la capa barrera. La capa barrera presenta un espesor aproximado de 13, 55 y 72nm para las muestras anodizadas a 3, 9 y 15mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. Indicando que el espesor de la capa barrera de las muestras anodizadas a altas densidades de corriente es significativamente mayor que el de las muestras anodizadas a bajas densidades de corriente. Lo cual coincide con lo observado en las curvas voltaje/

tiempo, en donde alcanzan un valor máximo de voltaje en la región lineal de 125 y 135V respectivamente. Los resultados indican que al aumentar la densidad de corriente aumenta el espesor de la capa barrera de las películas anódicas producidas en ácido crómico.



**Figura 6.** Circuitos equivalentes empleados en la simulación de los resultados experimentales de impedancia electroquímica. a) Aluminio de alta pureza electropulido y b) Aluminio anodizado en una solución 0,25M CrO<sub>3</sub> a 40°C.

**Tabla 1.** Valores de elementos de capacitancia por unidad de área obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica junto con los valores de espesores calculados para películas anódicas formadas en una solución 0,25M CrO<sub>3</sub> a 40°C a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado.

Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de Anodizado (s)	CPE <sub>Barrera</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	Espesor de la capa barrera (nm)
3	300	5,8653x10 <sup>-7</sup>	12,82
	600	5,1354x10 <sup>-7</sup>	14,64
9	300	1,4486x10 <sup>-7</sup>	51,92
	600	1,3000x10 <sup>-7</sup>	57,86
15	300	1,0399*10 <sup>-7</sup>	72,33
	600	1,0334*10 <sup>-7</sup>	72,79

## Conclusiones

Las películas anódicas formadas sobre aluminio en una solución 0,25M de ácido crómico a 40°C dependen tanto en morfología como en espesor de la densidad de corriente. A altas densidades de corriente se presenta un aumento considerable en el espesor de la capa barrera, sugiriendo además que la capa externa porosa presenta un espesor reducido en comparación con las muestras anodizadas a bajas densidades de corriente.

De acuerdo con los planteamientos teóricos y los resultados obtenidos podría decirse que las películas anódicas crecen debido a un proceso dinámico de formación y disolución del material anódico en la base de los poros.

Los resultados obtenidos en los espectros de impedancia electroquímica indican que el espesor de la capa barrera aumenta con el aumento de la densidad de corriente. Observándose valores de espesor altos en las películas formadas a 9 y 15mA/cm<sup>2</sup>. Sin embargo el espesor de la capa barrera no depende del tiempo de anodizado.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (UIS) (Proyecto: Formación de películas anódicas nanoporosas en aluminio, Código 5440) por la financiación de esta investigación.

## Referencias

- [1] Sheasby PG, Pinner R. The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, ASM international, Estados Unidos:Finishing Publications Ltd; 2001.
- [2] Thompson GE, Wood GC. Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films, Estados Unidos:Academic Press;1983.
- [3] Keller K, Hunter MS, Robinson DL. Structural features of oxide coatings on Aluminum. J. Electrochem. Soc. 1953;100(9):411-9.
- [4] O'Sullivan JP, Wood GC. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. Proc. R. Soc. London, Ser. A.1970;317(1731):511-43.
- [5] Wood GC, O'Sullivan JP. Electron-optical examination of sealed anodic alumina film: Surface and interior effects, J. Electrochem. Soc. 1969;116(10):1351-7.

- [6] Wood GC, O'Sullivan JP. The anodizing of aluminium in sulphate solutions, *Electrochim. Acta.* 1970;15(12):1865-76.
- [7] Siejka, J, Ortega C. An O<sup>18</sup> Study of Field-Assisted Pore Formation in Compact Anodic Oxide Films on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* 1977;124(6):883-91.
- [8] Hoar TP, Mott NF. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *J. Phys. Chem. Solids.* 1959;9:97-9.
- [9] Garcia-Vergara SJ, Skeldon P, Thompson GE, Habazaki H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochim. Acta.* 2006;52(2):681-7.
- [10] Skeldon P, Thompson GE, Garcia-Vergara SJ, Iglesias-Rubianes L, Blanco-Pinzon CE. A Tracer study of porous anodic alumina. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006;9(11):B47-B51.
- [11] Garcia-Vergara SJ, Skeldon P, Thompson GE, Hashimoto T, Habazaki H. Compositional evidence for flow in anodic films on Aluminum under high electric fields. *J. Electrochem. Soc.* 2007;154(9):C540-C545.
- [12] Thompson GE, Wood GC. Porous anodic film formation on aluminium. *Nature.* 1981;290:230-2.
- [13] Garcia-Vergara SJ, Le Clere D, Hashimoto T, Habazaki H, Skeldon P, Thompson GE. Optimized observation of tungsten tracers for investigation of formation of porous anodic alumina. *Electrochim. Acta.* 2009;54(26):6403-11.
- [14] Schwirn K, Hillebrand R, Steinhart M, Nielsch K, Gösele U. Self-ordered anodic Aluminum oxide formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hard anodization. *ACS Nano.* 2008;2(2):302-10.
- [15] Choi J, Luo Y, Wehrspohn R.B, Schilling J, U. Gösele. Perfect 2D porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers. *J. Appl. Phys.* 2003;94:4757-62.
- [16] Garcia-Vergara SJ, Skeldon P, Thompson GE, Habazaki H. A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium. *Surf. Interface Anal.* 2007;39(11):860-4.
- [17] Huang Y, Esra K, Mansfeld F. Evaluation of the corrosion resistance of anodizing aluminium samples using electrochemical impedance spectroscopy, En: Annual Graduate student research symposium; 2007 oct 3-26; Los Angeles, California, Estados Unidos.
- [18] Lu Q, Mato S, Skeldon P, Thompson GE, Masheder D. Dielectric properties of anodic films formed on sputtering - deposited tantalum in phosphoric acid solution. *Thin Solid Films.* 2003;429:238-42.