



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ingeniería Química

Colegio de Ingeniería Química

Electropulido de Láminas de Aluminio: Influencia de los Parámetros Experimentales

TESIS

**Para obtener el título de:
Licenciado en Ingeniería Química**

Presenta:

CARLOS ALBERTO MENDOZA SÁNCHEZ

Asesor:

Dr. Alejandro Escobedo Morales

Co-asesor:

M.C. Rubén Jonatan Aranda García

Julio 2016

A mis padres, que son mi orgullo.

Berenice Sánchez Zúñiga

Héctor Manuel Mendoza Herrera

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi asesor el Dr. Alejandro Escobedo Morales y a mi co-asesor el M.C. Rubén Jonatán Aranda García, por la enseñanza y el apoyo brindado.

Agradezco también a mi familia, a mis compañeros y amigos, y a las personas que estuvieron siempre presentes.

Agradezco a Gabriela Sánchez Zúñiga, sus enseñanzas perduran y han influenciado mi vida.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de tesis mediante el proyecto CB-2011/168027 y al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) por el apoyo y las facilidades para realizar mediciones de AFM.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	5
1.1 La Electroquímica y los Inicios del Electropulido	5
1.2 La Técnica de Electropulido.....	8
1.3 Componentes del Proceso de Electropulido	9
1.4 Naturaleza de las Reacciones Electroquímicas	12
1.5 La Importancia de los Parámetros Experimentales en el Proceso de Electropulido ...	14
1.6 Procesos involucrados en una Reacción Electroquímica	16
1.7 Electropulido frente a otras Técnicas de Acabado de Superficies	18
1.8 Aplicaciones Tecnológicas del Electropulido.....	21
1.9 Aluminio.....	24
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	28
2.1 Metodología Experimental	28
2.1.2 Limpieza del Sustrato de Aluminio	28
2.1.1 Proceso de Electropulido.....	28
2.2 Técnicas de Caracterización.....	30
2.2.1 Análisis Metalográfico.....	31
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	31
2.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	33
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
3.1 Proceso de Electropulido	36
3.1.1 Análisis Metalográfico.....	37
3.1.2 Análisis por SEM	40
3.1.3 Análisis por AFM	42
CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Apariencia de la superficie de un metal antes y después de un tratamiento electroquímico.	9
Figura 1.2. Componentes que intervienen en un proceso electrolítico.	10
Figura 1.3. Electrodo de vidrio con alambre de Ag/AgCl.	11
Figura 1.4. Parámetros experimentales a controlar en un proceso de electropulido.....	15
Figura 1.5. Difusión de los iones positivos resultante de un gradiente de concentración en una disolución electrolítica.	17
Figura 1.6. Emigración de los iones resultante de un gradiente de potencial electrostático (campo eléctrico) en un electrolito.	18
Figura 1.7. Distintos materiales empleados en el área médica que son sometidos a un proceso de electropulido.....	22
Figura 1.8. Representación de la estructura cristalina del aluminio.	25
Figura 2.1. Soporte de teflón para el contraelectrodo (izquierdo) y el electrodo de trabajo (derecho)	29
Figura 2.2. Soporte de teflón dentro del reactor enchaquetado.....	29
Figura 2.3. Arreglo experimental empleado para el proceso de electropulido.	29
Figura 2.4. Configuración básica del SEM convencional.....	32
Figura 2.5. Posibles señales generadas de la interacción de un haz de electrones con una muestra.....	33
Figura 3.1. Curva corriente-tiempo típica de un proceso de electropulido de los sustratos de aluminio	36
Figura 3.2. Micrografías a diferentes magnificaciones correspondientes al sustrato de Al sin ningún tratamiento.....	37
Figura 3.3. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 5”	42
Figura 3.4. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 5”	43
Figura 3.5. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 6”	43

Figura 3.6. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 6” 44

Figura 3.7. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 14”44

Figura 3.8. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 14”45

Figura 3.9. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 15.45

Figura 3.10. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 15”46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Algunas propiedades físicas y químicas del aluminio.	26
Tabla 2.1. Diseño de experimentos variando la composición del electrolito, el potencial aplicado entre electrodos y el tiempo, para los diferentes procesos de electropulido.....	30
Tabla 3.1. Micrografías a 20X correspondientes a sustratos de aluminio electropulidos a concentración 1:2 v:v HClO ₄ :C ₂ H ₅ OH	39
Tabla 3.2. Micrografías a 20X correspondientes a sustratos de aluminio electropulidos a concentración 1:4 v:v HClO ₄ :C ₂ H ₅ OH	39
Tabla 3.3. Micrografías a 20X correspondientes a sustratos de aluminio electropulidos a concentración 1:6 v:v HClO ₄ :C ₂ H ₅ OH	40
Tabla 3.4 Micrografías SEM de los sustratos de aluminio electropulidos a un voltaje constante de 4 V.....	41

RESUMEN

Desde el siglo XIX se han tenido referencias sobre la experimentación del proceso de electropulido. Hoy en día, el electropulido está siendo redescubierto como un reemplazo para el acabado mecánico, pues además de lograrse una superficie más lisa, pasivada, con brillo y libre de estrés, mejora notablemente las características físicas de la mayoría de los metales y aleaciones.

En el presente trabajo se reporta el proceso de obtención de superficies electropulidas de sustratos de aluminio y el efecto que los parámetros experimentales tienen sobre estos. Las superficies electropulidas de sustratos de aluminio obtenidas fueron estudiadas mediante metalografía, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Los resultados obtenidos muestran la uniformidad de la superficie, defectos topográficos y la rugosidad por metro cuadrado (rms, por sus siglas en inglés) de los sustratos de aluminio.

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

Objetivo general

Determinar la influencia de tres de los parámetros experimentales empleados en el proceso de electropulido sobre el terminado de láminas de aluminio sujetas a este proceso: composición del electrolito ($\text{HClO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), voltaje aplicado y tiempo de proceso.

Objetivos particulares

- a) Realizar electropulido de superficies de láminas de Al variando la composición del electrolito $\text{HClO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- b) Realizar electropulido de superficies de láminas de Al variando el voltaje aplicado al electrolito empleado.
- c) Realizar electropulido de superficies de láminas de Al variando el tiempo de proceso.
- d) Determinar la influencia de la composición del electrolito, voltaje aplicado y tiempo de proceso en el acabado de la superficie de láminas de Al sujetas a un proceso de electropulido mediante metalografía, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

Justificación

El electropulido de láminas de aluminio tiene una gran aplicación tecnológica en la fabricación de dispositivos electrónicos basados en semiconductores, reflectores, productos médicos, farmacéuticos, alimenticios y domésticos, entre otros. Este proceso aporta una magnificación en las propiedades mecánicas y características físicas del metal en comparación con las técnicas de pulido mecánico. Por otro lado, no se cuenta con estudios sistemáticos que aporten el efecto que los parámetros experimentales tienen en el terminado de láminas de aluminio.

INTRODUCCIÓN

El electropulido ciertamente no es una técnica nueva para el acabado de metales, a través de los años el proceso de electropulido se ha extendido para el tratamiento de diferentes metales y aleaciones, pero gracias a la investigación en laboratorios universitarios, las mejoras y avances tanto en la química como en los métodos empleados se atribuye más a las personas que trabajan en este campo dentro de la industria.

De acuerdo con los rusos Fedot'ev y Grilikhes del Instituto Tecnológico Estatal de San Petersburgo en su libro "Electropolishing Anodizing and Electrolytic Pickling of Metals" publicado en 1957, el 19 de Enero de 1911, Y. Ivanovich Shpital'skiy quien se encontraba trabajando en la Universidad de Moscú realizó el primer trabajo sobre el uso de los procesos electrolíticos, posteriormente fue elegido como miembro de la Sociedad de Química Física de Bunsen en Alemania, donde se le concedió la patente en "Procedimiento para producir un acabado pulido y brillante en superficies de metales y metales electrolíticamente recubiertos"¹. En 1912, se emitió una patente más sobre el proceso de electropulido por el gobierno imperial alemán para el acabado de plata empleando una solución de cianuro. La experimentación del proceso de electropulido continuó, pero el siguiente avance significativo no se hizo sino hasta 1935, cuando el cobre fue sometido a un proceso de electropulido con éxito. Este salto fue seguido por nuevos desarrollos en 1936 y 1937, por el Dr. Carlos Fausto y colaboradores, con el uso innovador de soluciones para electropulido de aceros inoxidable y otros metales².

El electropulido agiliza la superficie microscópica de un objeto de metal por arranque de metal de la superficie del objeto a través de un proceso electroquímico. En el electropulido el metal es eliminado ion por ion de la superficie del objeto procesado. La electroquímica y los principios fundamentales de la electrólisis reemplazan a las tradicionales técnicas mecánicas de pulido, como por ejemplo: el afilado, la molienda y el granallado. En términos generales, el material que será electropulido es inmerso en un electrolito por el cual se hace pasar una corriente eléctrica o se le aplica un potencial eléctrico, donde el metal que será electropulido

es utilizado como ánodo, el electrolito como medio conductor, y completando el circuito un cátodo, frecuentemente fabricado de un metal resistente a ataques químicos como el platino^{3,4}.

Al comparar la técnica de electropulido con la de pulido mecánico, se obtiene que el electropulido proporciona una mejor apariencia física, así como mejores propiedades mecánicas del metal, además ofrece una protección mayor ante la corrosión y facilita la limpieza del metal. Haciendo uso de las ventajas del electropulido, se resuelven algunos de los problemas que presenta el pulido mecánico. Hoy en día, el electropulido está siendo redescubierto como un reemplazo para el acabado mecánico, pues además de lograrse una superficie más lisa, pasivada, con brillo y libre de estrés, mejora notablemente las características físicas de la mayoría de los metales y aleaciones².

Los parámetros experimentales a controlar en el proceso de electropulido son: la composición del electrolito, voltaje aplicado/corriente eléctrica, temperatura y tiempo de proceso. Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se propuso en este proyecto de tesis, estudiar el efecto que éstos parámetros tienen en el terminado de láminas de aluminio. Con estas variables es posible diseñar una gran cantidad de experimentos, por lo que es necesario encontrar los valores óptimos de estas, de no ser así se obtienen resultados no satisfactorios, generándose desperdicios y dificultando la reproducibilidad del proceso de electropulido.

Capítulo I

ANTECEDENTES

1.1 La Electroquímica y los Inicios del Electropulido

La electroquímica es la ciencia que estudia el intercambio de energía química y eléctrica que se produce por medio de una reacción de óxido-reducción. La electroquímica tuvo un punto de arranque en el año 1791, cuando Luigi Galvani describe lo que observó mientras disecaba una rana, y sobre la misma mesa lo que uno de sus asistentes experimentaba con la reacción de contracción de los músculos de ésta cuando se ponen en contacto con una carga eléctrica.

A esta observación de Galvani siguió una observación de suma importancia que definió el presente del electropulido, Volta escribió a la Royal Society en el año 1800 los resultados que obtuvo al realizar experimentos con electricidad excitada por el contacto mutuo de dos clases diferentes de metales e incluso por el contacto de otros conductores, diferentes también entre sí, líquidos o disoluciones líquido – líquido. Posterior a estos dos descubrimientos surge la Ley de Faraday en 1834 que condujo a la comprobación de Stoney de que la electricidad, como la materia, son de naturaleza atómica. Stoney propuso el nombre de electrón para el átomo de unidad de carga eléctrica. En 1905 Tafel estableció la que puede considerarse como la ley más utilizada en la electroquímica, que dice que la diferencia de potencial $\Delta\phi$ a través de una interfase, en la que se está produciendo una reacción electroquímica, varía inicialmente con el logaritmo de la densidad de corriente i .

$$\Delta\phi = a - b \ln i$$

expresión en que a y b son independientes de $\Delta\phi$, o sea

$$i = e^{a/b} e^{-\Delta\phi/b}$$

Esta ley empírica constituye el ejemplo de una serie de leyes experimentales en la que interviene la velocidad a que tienen lugar los sucesos, tal como la

encontrada por Arrhenius para la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de flujo de temperatura¹.

A partir de estos descubrimientos la teoría electroquímica de Debye-Hückel representa una mejora en la teoría de Arrhenius sobre la conductividad eléctrica en soluciones electrolíticas. La electrólisis, la síntesis en electrodos así como quizá más de la mitad de los métodos modernos de análisis en disoluciones depende de dicha teoría. Posteriormente en metalurgia surgió el estudio de la electroquímica con respecto a las propiedades de los materiales y su estabilidad en la extracción de metales a partir de minerales disueltos en sales fundidas, separación de metales en disoluciones y formación de monocristales a partir de metales de disolución.

La Ley de Faraday constituye el principio fundamental de la electrólisis. Con la ecuación de esta ley se puede calcular la cantidad de metal que se ha corroído o depositado uniformemente sobre otro, mediante un proceso electroquímico durante cierto tiempo, es decir, la cantidad de cualquier elemento liberada ya sea en el cátodo o en el ánodo durante la electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución.

$$W = \frac{I T M}{n F}$$

W = Cantidad de metal que se ha corroído o depositado [g]

I = Corriente [A]

T = Tiempo que dura el proceso [s]

M = Masa atómica del metal [g/mol]

n = número de valencia del metal

F = Constante de Faraday [96 500 A s/mol]

“Las cantidades de elementos o radicales diferentes liberados por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus pesos equivalentes”⁵.

Tras todos los avances en el desarrollo de la electroquímica y tratar de comprender los principios y fundamentos de la electrólisis, nace en el siglo XX el término de electropulido, mencionando su comienzo en la sección anterior con Ivanovich Shpital'skiy en la Universidad de Moscú en 1911, sin embargo en la década de 1930 el físico francés Pierre Jaquet comenzó a experimentar el pulido químico y electrolítico del cobre, lo que probablemente haya sido el primer método de industrialización para el electropulido de cobre. No conforme con el electropulido de cobre, el Dr. Jaquet en 1937 mostró un ejemplar de aluminio de alta pureza que él había pulido por un método que no implicara ningún roce abrasivo.

En la década de 1950 la empresa alemana Elektryse-Gesellschaft era la pionera en el mercado en el proceso de electropulido del cobre y sus aleaciones. En la década de 1960, el empleo del acero inoxidable en todas sus formas mostraba un aumento significativo, por lo cual diversos electrolitos para el electropulido del acero inoxidable habían aparecido. Una solución particularmente exitosa para el electropulido de acero inoxidable fue la patentada por Albright y Wilson en West Midlands, Inglaterra, bajo la marca "Electropol", el acabado se describió como el mejor brillo industrial logrado de la época con un electrolito de bajo costo, lo que le permitió sobrevivir durante muchos años. Sin embargo, la solución contenía anilina, que más tarde fuera declarada cancerígena, y la reputación del producto químico fue en declive.

Durante la aplicación de electropulido de acero inoxidable surgen dos compañías en el Reino Unido, "The Brightside Electropolishing Company" con sede en Birmingham y la "Electropol Processing Company" con sede en Farnham, ambas pagaban una licencia que les permitía hacer uso del electrolito empleado en la patente de Albright y Wilson. Trabajos similares surgieron en el resto del continente, por ejemplo Francia se favoreció al usar particularmente un electrolito volátil a temperaturas bajas que contenía ácido perclórico, este compuesto en contacto con otros componentes orgánicos genera un poder explosivo similar al TNT(trinitrotolueno), por lo que se rumoró que muchas industrias desertaron en usar este tipo de electrolito. El desarrollo de electrolitos más eficaces y seguros de

trabajar siguió durante las décadas de 1980 y 1990, dando como resultado soluciones que pulen a bajas temperaturas y con ventajas en los acabados del metal como mayor reflectancia, brillo y superficies más suaves¹.

1.2 Electropulido

La técnica de electropulido consiste en un proceso similar a la electrólisis, el objeto que será electropulido está inmerso en un electrolito que se somete a una corriente o potencial eléctrico. En el proceso ocurre la captura de electrones por los cationes a través del cátodo (una reducción), por lo que también ocurre la liberación de electrones en el ánodo, una oxidación. El electropulido alisa la superficie microscópica de un objeto de metal, por arranque químico de la superficie del objeto metálico, la superficie del metal que es electropulida es eliminada ión por ión. Los principios del electropulido son similares a los de su proceso inverso, la galvanoplastia, la principal diferencia está en que la pieza de trabajo está cargada positivamente⁶.

La suavidad de la superficie metálica es un efecto primario y ventajoso del pulido electrolítico. Durante este proceso, una película de espesor variable cubre la superficie del metal. Esta película es más gruesa con micro-depresiones y más delgada a más micro-proyecciones. La resistencia eléctrica es menor donde la película formada es más delgada, lo que resulta en una mayor velocidad de la disolución metálica. Así, el electropulido elimina selectivamente los puntos microscópicos más altos o "picos" mucho más rápido que las microdepresiones o "valles". La película formada se elimina en forma de sal metálica, la cantidad eliminada de la superficie es relativamente pequeña, generalmente de 10 a 14 micrómetros⁷. Al respecto, la eliminación de metales en ciertas circunstancias es controlable y puede ser medida con la ecuación de Faraday, así también la suavidad de una superficie puede medirse en rugosidad por metro cuadrado (rms, por sus siglas en inglés).

En resumen, el electropulido elimina metal de manera selectiva, como resultado, la superficie del metal es microscópicamente sin rasgos y lisa, sin el rasgo

más pequeño característico de un pulido por abrasión. La superficie del metal sometido al proceso de electropulido resulta ser brillante, limpia y microscópicamente lisa. Por el contrario, frecuentemente las superficies sometidas a un pulido mecánico muestran manchas, cavidades, rayaduras y otros patrones o efectos orientados direccionalmente⁸.

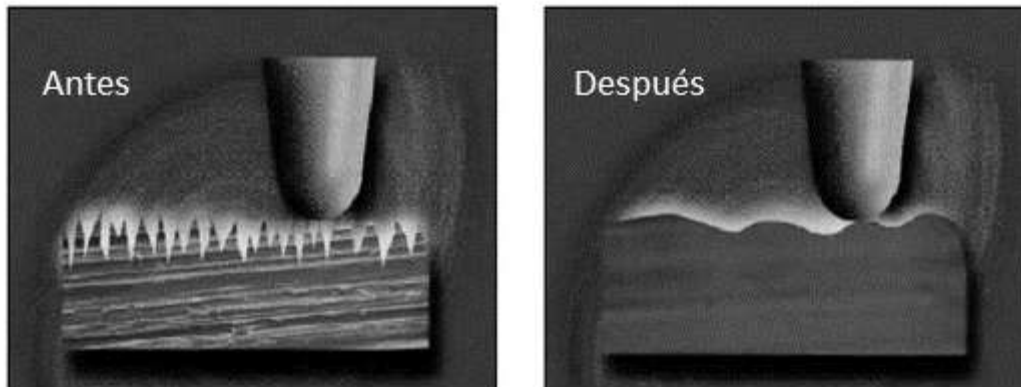


Figura 1.1. Apariencia de la superficie de un metal antes y después de un tratamiento electroquímico.

1.3 Componentes del Proceso de Electropulido

En el electropulido se requieren herramientas e instrumentos que son indispensables para la realización del proceso, lo cuales se mencionan a continuación:

- **Electrodos de trabajo:** Son los componentes de un circuito eléctrico que conecta el cableado del circuito a un medio conductor como un electrolito, estos dispositivos electroquímicos son capaces de convertir directamente la energía eléctrica en energía química y calor. El electrodo positivo es llamado ánodo, corresponde al metal de trabajo que se quiere electropulir en donde ocurre una reacción de oxidación. El electrodo negativo que sufre una reducción es llamado cátodo debe ser un conductor electrónico para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, la resistencia eléctrica debe ser muy baja para facilitar el transporte electrónico, generalmente se emplean metales como el platino, níquel, cobalto y otros metales nobles, debido a su bajo costo⁹.

- **Electrolito:** Es un medio conductor en el que el flujo de corriente está acompañado por movimiento de materia, siendo el más frecuente una solución acuosa de ácidos, por tanto dicha solución cierra el circuito, así, proporciona el medio para que los iones metálicos salgan de la superficie del ánodo y a la vez asegura que éstos migren hacia el cátodo para aceptar electrones.

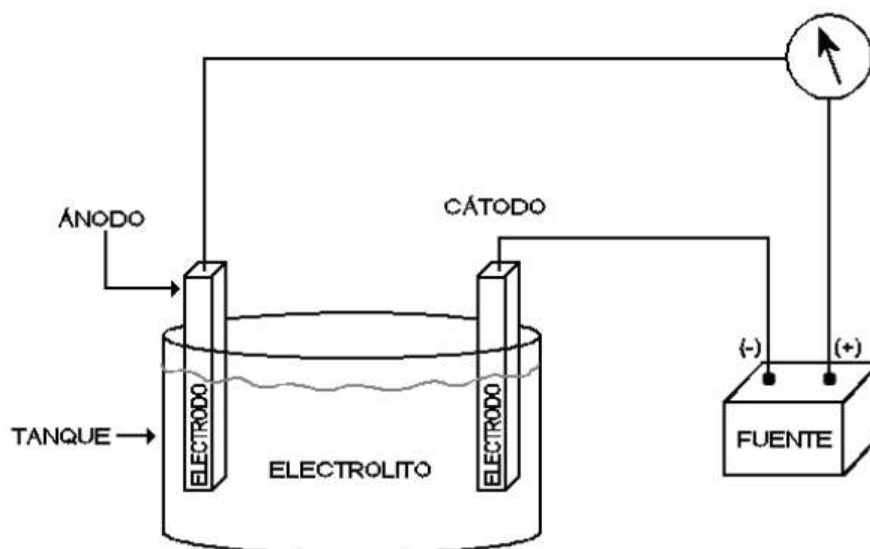


Figura 1.2. Componentes que intervienen en un proceso electrolítico.

- **Electrodo de referencia:** Es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable (tendencia de las especies químicas en una reacción redox de adquirir electrones) y conocido. Es utilizado para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica. Es más utilizado en procesos para investigación ya que nos permite conocer el seguimiento de la información del medio (como actividad, concentración, potencial, pH, etc.) de un método electroquímico.

Existen electrodos de vidrio que constituyen, actualmente, una pieza fundamental en la medición electrométrica del pH. Junto con el electrodo de Ag/AgCl, se encuentran ampliamente difundidos y a la fecha no existen otros sistemas para la medición electrométrica que tengan la misma versatilidad y precisión. El principio bajo el cual trabaja el electrodo de vidrio fue descubierto en forma accidental por McInnes y

Dole, cuando observaron que el vidrio que empleaban en sus investigaciones mostraba cierta sensibilidad a las variaciones de pH. Una vez hecho su descubrimiento, procedieron a investigar una composición más adecuada de vidrio, que es la base para la construcción de los electrodos empleados hasta el día de hoy¹⁰.

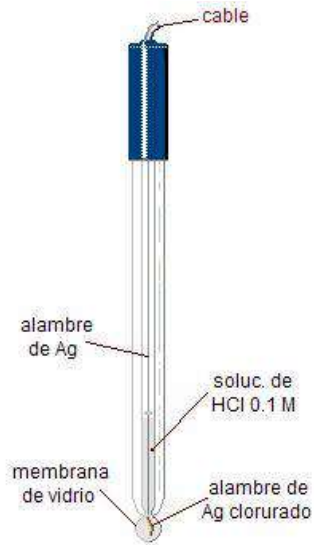


Figura 1.3. Electrodo de vidrio con alambre de Ag/AgCl.

- Potenciostato: Es un instrumento muy usado en diversos experimentos electroquímicos, tales como potenciometrías y coulombimetrías. En este tipo de experimentos, muchas veces es necesaria una fuente que brinde una diferencia de potencial constante. El potenciostato puede controlar la diferencia de potencial en uno, dos o más electrodos de trabajo, con ayuda de un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. Este instrumento consigue mantener la diferencia de potencial constante en los electrodos de trabajo, tomando como punto de referencia el voltaje en el electrodo de referencia y corrigiendo las variaciones mediante el control de la corriente en el electrodo auxiliar.

El potenciostato es capaz de medir y controlar el potencial de la celda, detectando cambios en su resistencia, y variando la intensidad de corriente administrada al sistema de acuerdo con estas variaciones, de manera que

la diferencia de potencial se mantendrá constante. Si la resistencia aumenta, la intensidad de la corriente deberá disminuir si se quiere mantener el voltaje constante, y si la resistencia disminuye, el potencióstato deberá aumentar la intensidad de la corriente. Esto es una aplicación de la Ley de Ohm, cuya ecuación es la siguiente:

$$R = \frac{V}{I}$$

Donde R es la resistencia, I la intensidad de corriente y V la diferencia de potencial que se quiere mantener constante¹¹.

1.4 Naturaleza de las Reacciones Químicas

Las reacciones de reducción-oxidación son las reacciones de transferencia de electrones. Esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor (una forma reducida y una forma oxidada, respectivamente). En dichas reacciones la energía liberada de una reacción espontánea se convierte en electricidad o bien se puede aprovechar para inducir una reacción química no espontánea. Existe una proporcionalidad entre el grado neto de avance de la reacción de un electrodo (v) y la corriente:

$$v = \frac{i}{nFA}$$

Donde i es la corriente en A, n el número estequiométrico de electrones, F la constante de Faraday en C y A el área en cm^2 .

También sabemos que para un determinado proceso sobre un electrodo la corriente no fluye en algunas regiones, pero fluye en diversos grados en ciertas secciones del área. El grado de avance de la reacción es una fuerte función del potencial, y por ello se requieren constantes del grado de dependencia del potencial para una certera descripción de la dinámica de la transferencia de carga en la interfase.

Así también si se consideran dos sustancias A y B que están relacionados por una simple reacción elemental unimolecular reversible, podemos expresar el grado de avance neto para la conversión entre A y B, de la siguiente manera:

$$v_{net} = k_f C_A - k_b C_b$$

Es un hecho experimental que la mayoría de las constantes de grado de las reacciones en fase solución varían con respecto a la temperatura según una moda común: Casi siempre, el "ln K" es lineal con $1/T$. Arrhenius fue el primero en reconocer la generalidad del comportamiento, y propuso que las constantes de grado fueran expresadas en la forma:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Donde E_A tiene dimensiones de energía y es conocido como la energía de activación. El término A es conocido como el factor de frecuencia, que proviene de los intentos de superar la energía de barrera. El componente de avance de una reacción v_f debe ser proporcional a la concentración en la superficie de un electrodo O . Expresamos la concentración a la distancia x desde la superficie y a un tiempo t como $C_O(x, t)$; entonces la concentración en la superficie será $C_O(0, t)$. La constante de proporcionalidad que vincula el rango de reacción de avance con $C_O(0, t)$ es la constante de grado k_f .

$$v_f = k_f C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA}$$

Como la reacción de avance es una reducción, hay una corriente catódica i_c . Igualmente se tiene para la reacción inversa conocida como oxidación:

$$v_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA}$$

Donde i_a es la componente anódica de la corriente total. Entonces, el rango neto de reacción es:

$$v_{net} = v_f - v_b = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) = \frac{i_c - i_a}{nFA} = \frac{i}{nFA}$$

Como la interfase solo puede responder a su entorno inmediato, el rango entero de las expresiones de concentración son siempre concentraciones de superficie, las cuales pueden diferir respecto de las del seno de la fase en solución. Queda claro también, que cualquier especie participante en una ecuación redox tendrá un comportamiento cinético que será fuertemente influenciado por la diferencia del potencial de interfase.

Para reacciones de electrodo, en las que la diferencia de potencial puede ser controlada, y que se desea predecir la forma precisa en la que k_f y k_b dependen de ésta. En ambas se llega al mismo resultado, que es el siguiente:

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha f(E - E^{0'})]$$
$$k_b = k^0 \exp[(1 - \alpha)f(E - E^{0'})]$$

Donde $f = \frac{F}{RT}$, k^0 y α son parámetros ajustables llamados constantes estándar de rango y coeficiente de transferencia, respectivamente. Estos resultados son generalmente conocidos como la ecuación de Butler-Volmer para la cinética del electrodo; en honor a los pioneros en esta área¹².

1.5 Importancia de los Parámetros Experimentales en el Proceso de Electropulido

Entre los parámetros experimentales a controlar en un proceso de electropulido se encuentran: el tipo de electrolito, la concentración y temperatura del electrolito, potencial aplicado/corriente eléctrica, área del ánodo expuesta al cátodo, geometría, tiempo y agitación, los cuales deben ser ajustados antes de realizar la reacción electroquímica.

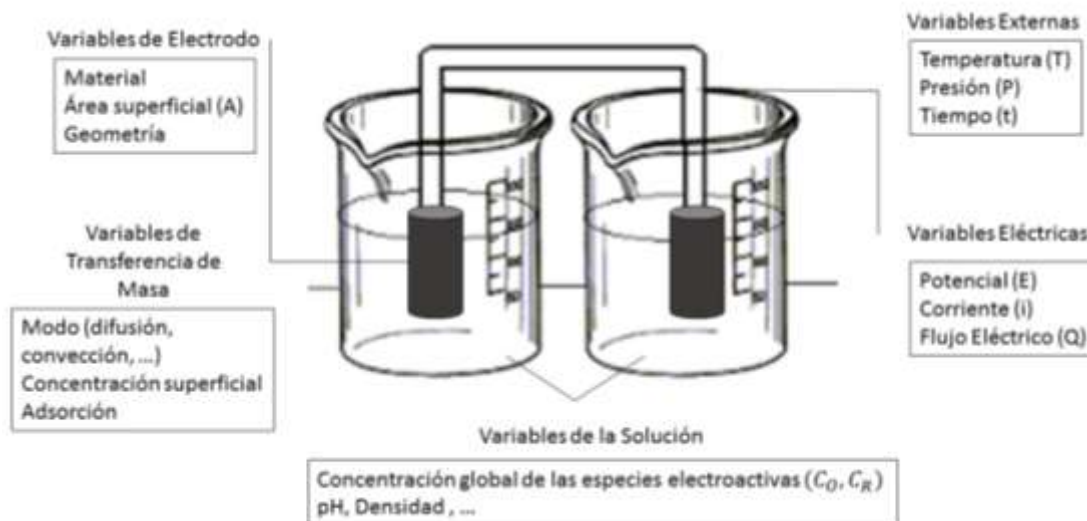


Figura 1.4. Parámetros experimentales a controlar en un proceso de electrolisis.

El potencial, (como función de la energía libre del sistema), constituye la fuerza de empuje de una reacción electroquímica y por lo tanto representa el factor termodinámico. La corriente eléctrica que es la rapidez del flujo de carga que pasa por un punto dado en un conductor eléctrico, que se origina por el movimiento de los electrones y es una medida de la cantidad de carga que pasa en un punto dado por unidad de tiempo. La densidad de corriente eléctrica está en función de la diferencia de potencial o voltaje, el área superficial de los electrodos y la concentración del electrolito, cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial entre los dos extremos del alambre. La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado, medido en Joules (J), por fuerzas eléctricas para mover una carga de un Coulomb desde el punto de mayor potencial hasta el punto de menor potencial¹³.

La distancia entre el ánodo y cátodo es determinada por la conductividad molar de la disolución iónica, que es una medida de la facilidad con la que la corriente eléctrica fluye a través de un conductor, es decir, del número de iones (cationes y aniones) que están presentes en la concentración del electrolito y de la naturaleza del electrolito (fuerte o débil). La temperatura es un parámetro que al

umentar reduce la viscosidad y la resistencia eléctrica del medio, por lo tanto hay un aumento en la conductividad que ofrece la solución¹⁴.

El área del electrodo negativo (ánodo) ha de ser por lo menos dos veces el tamaño del electrodo positivo (cátodo), independientemente de cuál sea el electrodo activo de trabajo, además de que el electrodo negativo deberá de ser de un material que contenga una mayor resistencia, ya que la celda voltaica negativa proporciona la mayor parte de energía y tiende a consumirse al disolverse en el electrolito. La celda negativa puede ser usada para un determinado número de procesos, ya que en casa proceso se reduce su fuerza electromotriz y posteriormente queda totalmente polarizada dejando a la celda inservible¹⁵.

1.6 Procesos involucrados en una Reacción Electroquímica

Los movimientos en interacciones de un ión presente en una disolución con otros iones tienden a estudiarse en dos aspectos, de forma individual que concierne al comportamiento dinámico de los iones como individuos, como a las trayectorias que tienen dentro de un electrolito y las velocidades con las que lo recorren. Estos movimientos iónicos son fundamentalmente al azar en cuanto a su sentido y velocidad. En segundo lugar los movimientos iónicos tienen un aspecto de comportamiento de grupo que es de particular importancia cuando son más los iones que se desplazan dando origen a un arrastre o flujo de iones. Este arrastre tiene importantes consecuencias ya que cada ión posee una masa y una carga. En consecuencia el flujo de iones en una determinada dirección, transporta materia y un flujo de cargas.

Si no tiene lugar el desplazamiento de los iones en una determinada dirección, las interfases entre los electrodos y el electrolito en un sistema electroquímico se quedarían agotadas en los iones necesarios para alimentar las reacciones de transferencia de carga que se producen en tales interfases. Por lo tanto, los movimientos y arrastre de iones son de vital importancia para que un sistema electroquímico pueda funcionar eficazmente.

El flujo de iones puede producirse de tres formas. Si en las distintas regiones de un electrolito hay diferencias de concentración de los iones, el gradiente de

concentración resultante producirá un flujo de iones. Este fenómeno se llama difusión (ver Figura 1.5).

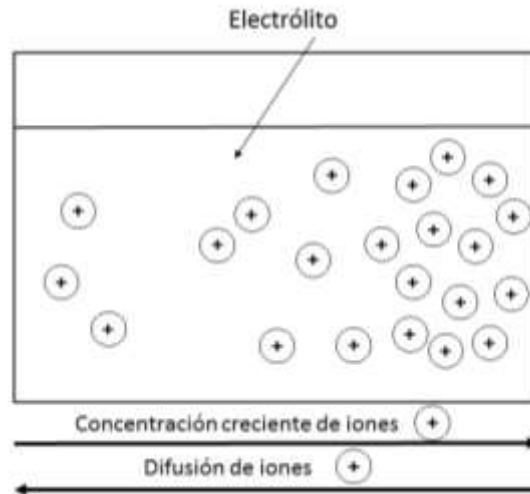


Figura 1.5. Difusión de los iones positivos resultante de un gradiente de concentración en una disolución electrolítica.

Si entre distintos puntos de un electrolito existen diferencias de potencial electrostático, el campo eléctrico resultante es causa de un flujo de cargas en el sentido del campo. Este es llamado emigración o conducción (ver Figura 1.7). Finalmente, si entre varias partes del electrolito existen diferencias de densidad o de temperatura, el líquido empieza a desplazarse como conjunto, o bien unas partes del mismo con respecto a otras. Se trata en este caso de un flujo hidrodinámico.

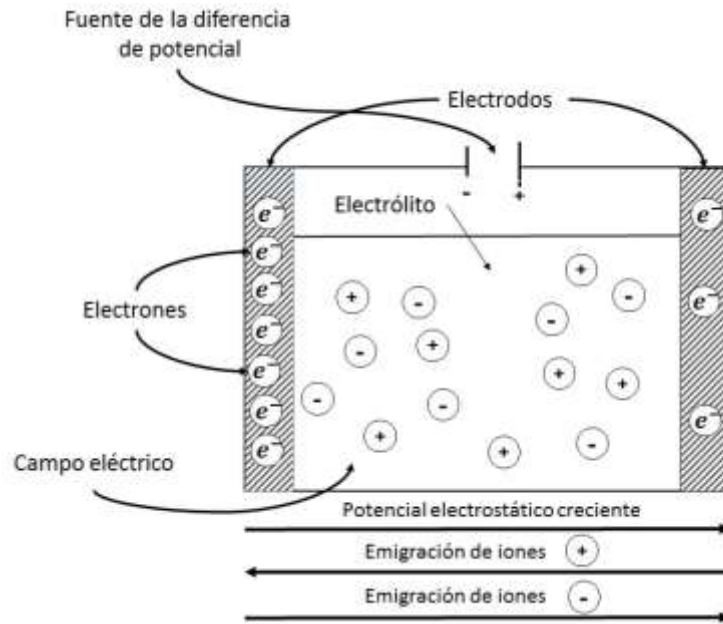


Figura 1.6. Emigración de los iones resultante de un gradiente de potencial electrostático (campo eléctrico) en un electrolito. El campo eléctrico se produce por medio de la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en un electrolito.

El desplazamiento de los iones se produce precisamente porque el sistema no se encuentra en equilibrio; más bien el sistema está tratando de alcanzar el equilibrio, ya que la energía libre no es uniforme y mínima en todos los puntos. La existencia de los gradientes de energía libre es la causa del proceso de desplazamiento de los iones y hace que el sistema tienda a alcanzar un estado de equilibrio como consecuencia de la disipación de energía libre^{1,11}.

1.7 Electropulido frente a otras Técnicas de Acabado de Superficies

Como se mencionó anteriormente, el electropulido elimina de una superficie metal de manera selectiva, como resultado, la superficie del metal es microscópicamente sin rasgos y lisa, sin el rasgo más pequeño característico de un pulido por abrasión, obteniéndose una superficie brillante, limpia y microscópicamente lisa. Por el contrario, frecuentemente las superficies sometidas a un pulido mecánico por técnicas convencionales como el afilado, la molienda y el granallado, muestran

manchas, rayaduras, cavidades y otros patrones o efectos orientados direccionalmente.

Los beneficios del electropulido frente a estas técnicas de acabado de superficies son por mucho mejores, los cuales son:^{16,17}

Mejor apariencia física

- ◆ No hay líneas finas direccionales de pulido abrasivo.
- ◆ Excelente reflexión de la luz y profundidad.
- ◆ Esmalte brillante, liso y brillo uniforme.

Propiedades mecánicas mejoradas

- ◆ Reduce la fricción en la superficie.
- ◆ Aumento de los ciclos de producción y servicio en equipos de proceso. El electropulido reduce en gran medida las incrustaciones, escalado y acumulación de producto.
- ◆ La superficie conserva la estructura de grano y las propiedades del metal.
- ◆ La resistencia a la fatiga no se reduce. El electropulido permite la misma resistencia a la fatiga en cualquier parte de la superficie, ya que es la misma en cualquier punto que se mida con precisión.
- ◆ Mayor resistencia a la fatiga puede ser promovida por las partículas de la superficie para reintroducir un esfuerzo de compresión sin perder las ventajas del electropulido.
- ◆ Alivia el estrés de la superficie.

Mejor protección contra la corrosión

El electropulido maximiza la resistencia al deslustre (perder luminosidad al interactuar con la luz) y la corrosión en muchos metales y aleaciones. El pulido mecánico falla al tratar de eliminar marcas por pulido abrasivo, y también tiende a empujar más sobre la superficie los materiales abrasivos, estas deformaciones pueden convertirse en puntos de corrosión.

Facilidad de limpieza

- ◆ Reduce sustancialmente la contaminación del producto y adhesión debido a la suavidad microscópica de una superficie electropulida.
- ◆ Disminuye el tiempo de limpieza. Las superficies electropulidas pueden ser limpiadas con un hidrolavado eficaz en menos tiempo y con menor presión. Las superficies electropulidas de un equipo de proceso reducen el tiempo de limpieza en más de un 50 %.
- ◆ Mejora la esterilización y mantiene higiénicamente limpio las superficies de los equipos químicos de alimentos, medicamentos, bebidas, etc.
- ◆ Proporciona mejor pasivación del acero inoxidable. Creando una película de óxido monomolecular sobre la superficie.
- ◆ Permite la descarbonización de metales.
- ◆ Elimina óxidos de metal trabajados en frío.

Efectos particulares de un electropulido

- ◆ Esmaltes en zonas inaccesibles por otros métodos.
- ◆ Revela defectos en las superficies metálicas indetectables por otros medios. El electropulido es una de las herramientas de inspección más eficaces para evaluar superficies metálicas.

- ◆ Proporciona una microdureza en la superficie del metal.
- ◆ Aumenta el magnetismo de las piezas en aproximadamente un 20 %.

1.8 Aplicaciones Tecnológicas del Electropulido¹⁸

Algunas aplicaciones tecnológicas del proceso de electropulido en la industria se mencionan a continuación:

Tuberías

En los últimos años, se ha demostrado que el electropulido proporciona un excelente acabado final en diámetros interiores y exteriores de las tuberías. Este es necesario siempre que se necesiten superficies sin contaminantes, sin partículas y sin abrasiones. Además, las tuberías se benefician de la fricción mínima y del aspecto de máxima pureza del electropulido. Sus ventajas, las hacen estar presentes en la industria petroquímica, nuclear, farmacéutica, de semiconductores y alimentaria.

Aplicaciones médicas

El campo médico se ha beneficiado del electropulido durante muchos años. Todos los equipos hospitalarios, médicos y quirúrgicos (bisturíes, pinzas, sierras, implantes coronarios, óseos y articulares, prótesis, etc.) se someten a un proceso de electropulido para facilitar la limpieza y lograr niveles bajos de contaminación. Los objetos metálicos expuestos a la radiación y que requieran una descontaminación regular son los principales candidatos para el electropulido. Dado que distintos dispositivos como prótesis e instrumentos quirúrgicos están en contacto con fluidos corporales corrosivos, éstos son electropulidos para optimizar la resistencia a la corrosión de su superficie.

Por lo general, se eliminan de 5 a 10 μm de metal de la superficie durante el electropulido. Sin embargo, hasta 50 μm se podrían eliminar para un alisado adicional. Se eliminan mayores cantidades en esquinas y bordes (es decir, áreas de

alta densidad de corriente) a menos que se empleen revestimientos y/o cátodos auxiliares.



Figura 1.7. Distintos materiales empleados en el área médica que son sometidos a un proceso de electropulido.

Fabricación de semiconductores

Los cuartos limpios para la fabricación de semiconductores requieren de superficies sin contaminantes y sin partículas. Dado que el acabado electropulido es el acabado idóneo para componentes metálicos en una cuarto limpio, se incluyen consolas de equipos, sistemas de distribución de gas y fluido, sistemas de iluminación, conductos eléctricos expuestos y cajas de salida, cámaras de vacío, equipos de fabricación y de proceso. El electropulido es un proceso barato y eficiente para la formación de diferentes superredes nanométricas laterales uni- y bidimensionales, es posible obtener morfologías selectas de las membranas de óxidos metálicos que se depositan después de un electropulido para la fabricación de nanodispositivos semiconductores de alto rendimiento. Se plantea a futuro el uso de estas membranas, como matriz para hacer depósitos semiconductores para el sensado de fluidos.

Industria farmacéutica

Las empresas farmacéuticas insisten en obtener superficies metálicas muy limpias. Hoy en día, los elementos internos de las mezcladoras farmacéuticas, los sistemas de suministro de productos secos, los filtros, los coladores, las vasijas, las secadoras, sistemas de corte, las espirales de enfriamiento, diferentes tipos de láminas, los intercambiadores de calor y otros importantes elementos metálicos son sometidos a un proceso de electropulido. Por motivos microbiológicos y de cualquier otro tipo de contaminación, el electropulido ofrece la solución óptima para los componentes farmacéuticos de acero inoxidable.

Exploración energética

La industria de la exploración energética es un nuevo sector para el electropulido. Se realiza el electropulido de equipamientos de inmersión en los pozos, fundamentalmente para superpasivación frente al ataque de gases ácidos. Además, muchos componentes de plataformas petrolíferas en alta mar, incluyendo tuberías, bombas, válvulas, condensadores y sistemas de aislamiento, están electropulidos para protegerlos de la atmósfera marina.

Industria alimentaria

El electropulido proporciona las superficies lisas, de fácil limpieza y estéticamente agradables exigidas por esta industria, además de su ventaja higiénica y de no tener contaminación. El acabado reduce la oxidación y la contaminación de los componentes de acero inoxidable usados en cocinas, industria láctea y de procesos automatizados para la producción alimentaria. Gracias al electropulido se consigue una superficie perfectamente limpia, lo que ofrece una resistencia máxima a la formación de bacterias y depósito de residuos.

Tratamiento del agua

Las industrias de tratamiento y destilación del agua emplean el electropulido para mejorar la resistencia a la corrosión de los componentes del acero inoxidable y reducir la contaminación microbiológica que se podría acumular dentro de estos

sistemas. Habitualmente, los componentes electropulidos en la industria del tratamiento y destilación del agua incluyen filtros, pantallas y tamices, bombas y válvulas, condensadores y tuberías.

1.9 Aluminio

Descubierto en 1825 por el danés Hans Christian Oersted, el aluminio (Al) que fue encontrado como una amalgama con mercurio, posteriormente Friedrich Wöhler logró aislarlo usando potasio metálico. El aluminio es el metal de mayor abundancia en la corteza terrestre, nunca se encuentra de forma libre en la naturaleza. Generalmente el aluminio se encuentra en minerales como el silicato de aluminio, bauxita (roca compuesta en su mayoría por óxido de aluminio con diferentes grados de hidratación), rocas ígneas y combinado con metales como el sodio, potasio, hierro, calcio y magnesio. El aluminio puro es blando, resistente a la corrosión y con escasa resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Es un buen conductor de la electricidad y del calor. Por su abundancia y bajo costo desde mediados del s. XX es el metal que más se utiliza después del acero¹⁹.

La importancia del aluminio en la industria es sorprendentemente alta, al tener una gran variedad de aplicaciones y además de poder ser reciclado en su totalidad sin perder las cualidades de sus propiedades. Resulta ser bastante atractivo para la industria utilizar aluminio ya que tiene una gran demanda en todos los sectores consumidores del mismo, pudiendo dividirlos en electricidad y comunicación, transporte, edificación y construcción, alimentos, entre otros.

Propiedades Físicas

El aluminio tiene número atómico 13, y pertenece al grupo de IIIA y al tercer periodo de la tabla periódica. Su número cuántico principal es 3; en cuanto a su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ y su masa atómica es de 26.9825 u.m.a. su valencia normal es 3, pero presenta estados de oxidación de +1, +3. El

aluminio sólido posee una estructura cristalina cúbica con parámetro de red $a = 4.0495 \text{ \AA}$.

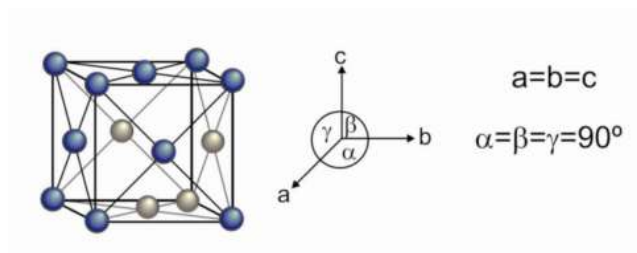


Figura 1.8. Estructura cristalina del aluminio.

El aluminio es un metal ligero con una densidad a 20°C de $2.70 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; tiene una elevada conductividad térmica $\left(237 \frac{\text{J}}{\text{m s }^\circ\text{C}}\right)$ y una elevada conductividad eléctrica de $376.7 \frac{1}{\text{m}\Omega \text{ cm}}$, posee un punto de fusión de 660°C y de ebullición de 2450°C . Es un material resistente a la corrosión en la intemperie, sumergido en agua de mar y a otros productos químicos, debido a la capa de óxido (Al_2O_3) que se forma en su superficie.

Propiedades Químicas

Por su facilidad a ceder electrones, el aluminio se combina rápidamente con el oxígeno y forma rápidamente una capa fina de óxido superficial impenetrable y adherente que detiene el proceso de corrosión, lo que le confiere mayor durabilidad. El aluminio tiene características anfóteras, es decir, se disuelve tanto en ácidos formando sales, como en bases fuertes formando aluminatos. El aluminio reacciona con facilidad con el ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH). En presencia de iones Cu^{2+} y Cl^- su pasivación desaparece y se vuelve muy reactivo.

Tabla 1.1. Algunas propiedades físicas y químicas del aluminio¹¹.

Radio atómico (<i>A</i>)	1.43
Radio covalente (<i>A</i>)	1.18
Radio iónico (<i>A</i>)	$Al^{+3} = 0,45$
Volumen Atómico (cm^3/mol)	10
Electronegatividad	1.5
Afinidad electrónica (kJ/mol)	42.5
Calor específico ($J/kg \text{ } ^\circ K$)	877.8
Calor de fusión (kJ/mol)	10.79
Calor de vaporización (kJ/mol)	291.0
Primer potencial de ionización (kJ/mol)	577.6
Segundo potencial de ionización (kJ/mol)	1816.6
Tercer potencial de ionización (kJ/mol)	2744.7
Polarizabilidad (<i>A</i>) ⁴	8.3

Propiedades Mecánicas

El aluminio es un metal maleable y dúctil lo que permite la fabricación de láminas delgadas y cables de aluminio. Es un material blando con dureza de 2.8 en escala de Mohs y un límite de tracción en estado puro en el rango de $160 - 200 \frac{N}{mm^2}$. Por la poca resistencia mecánica del aluminio, se forman aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y potenciar sus usos. Los duraluminios (aleaciones de aluminio con cobre, magnesio, manganeso y zinc) y los anticorrosivos (aleaciones de aluminio con una poca cantidad de magnesio, silicio, y en ocasiones con manganeso, titanio y cromo) son las aleaciones más conocidas y utilizadas del aluminio, aumentando en gran valor su resistencia en el rango de $1400 - 6000 \frac{N}{mm^2}$.

Usos y Aplicaciones del Aluminio

Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes y de fácil formación, fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y se les pueden dar una gran variedad de acabados,

por eso el aluminio tiene un campo amplio en el cual utilizarse. Asimismo, debido a su ligereza, manejo fácil y compatibilidad con los alimentos y bebidas, es utilizado como envase para empaquetar alimentos y por sus propiedades eléctricas, es usado como conductor en tendidos de alta tensión para la transmisión de energía eléctrica a distancias largas.

El aluminio y sus compuestos también se utilizan en pinturas, combustible para cohetes, explosivos y reductores químicos. En la nanotecnología, se emplean membranas de óxido de aluminio para la síntesis y fabricación de nanodispositivos semiconductores de alto rendimiento.

Entre estas aplicaciones se encuentra la fabricación de membranas porosas de tamaño nanométrico de óxido de aluminio, conocido como alúmina (Al_2O_3), que por la formación de partículas porosas y filamentos nanométricos destacan en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.^{20,17}

Capítulo II

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describe el método electroquímico empleado para el acabado de láminas de aluminio. Por otra parte, se presentan los principios básicos de las técnicas utilizadas en la caracterización de las muestras obtenidas.

2.1 Metodología Experimental

El proceso de electropulido de láminas de aluminio consta básicamente de dos etapas que se describen a continuación: 1) limpieza del sustrato de aluminio y 2) proceso de electropulido.

2.1.1 Limpieza del Sustrato de Aluminio

Para este fin primero se cortó una lámina de aluminio de espesor 0.13 mm para tener láminas de dimensiones de 1 cm x 1.7 cm (99.99 %, Sigma Aldrich). Luego en un vaso de precipitados se vertieron 10 mL de etanol (99.5 %, Baker) en los que se sumergió la lámina de Al para llevar a cabo un lavado por ultrasonido (Fisher Scientific) durante 6 minutos. Después se enjuagó la lámina con agua desionizada ultrapura (18.2 M Ω cm, grado I, Thermo Scientific). Posteriormente la lámina fue sumergida en una solución de NaOH 1.5 M a 60 °C por 30 segundos, sucesivamente se sumergió en una solución de HNO₃ 1.5 M por 15 segundos.²¹ Finalmente la lámina de aluminio se enjuagó con agua desionizada ultrapura y se dejó secar. Este procedimiento se realizó con el propósito de eliminar la grasa, los contaminantes orgánicos y la capa de alúmina que se forma por su exposición al ambiente sobre el sustrato de aluminio.

2.1.2 Proceso de Electropulido

El sustrato de aluminio sometido al proceso de limpieza descrito con anterioridad se sometió a un proceso de electropulido con el fin de remover las imperfecciones y así obtener una superficie más homogénea. Para ello en un soporte de teflón en el

que se sostuvo el sustrato de aluminio (electrodo de trabajo) y una lámina de Platino (2 cm x 2 cm, $t = 0.127$ mm, 99.99 %, Alfa Aesar) (contraelectrodo). Una vez armado el soporte de teflón con los electrodos (ver Figura 2.1) este es sumergido en un reactor de vidrio enchaquetado (ver Figura 2.2) en una solución electrolítica de HClO_4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con concentración variable de 1:2 v:v, 1:4 v:v y 1:6 v:v según el número de experimento (ver Tabla 2.1). Posteriormente, los electrodos de trabajo, contraelectrodo y de referencia (Ag/AgCl) se conectaron a un bipotenciostato (ver Figura 2.3). Después se ajustó el potencial y el tiempo para el proceso de electropulido determinados por el número de experimento de la Tabla 2.1. El proceso de electropulido se realizó a una temperatura controlada de 10 ± 0.5 °C.



Figura 2.1. Soporte de teflón para el contraelectrodo (izquierdo) y el electrodo de trabajo.



Figura 2.2. Soporte de teflón dentro del reactor enchaquetado.

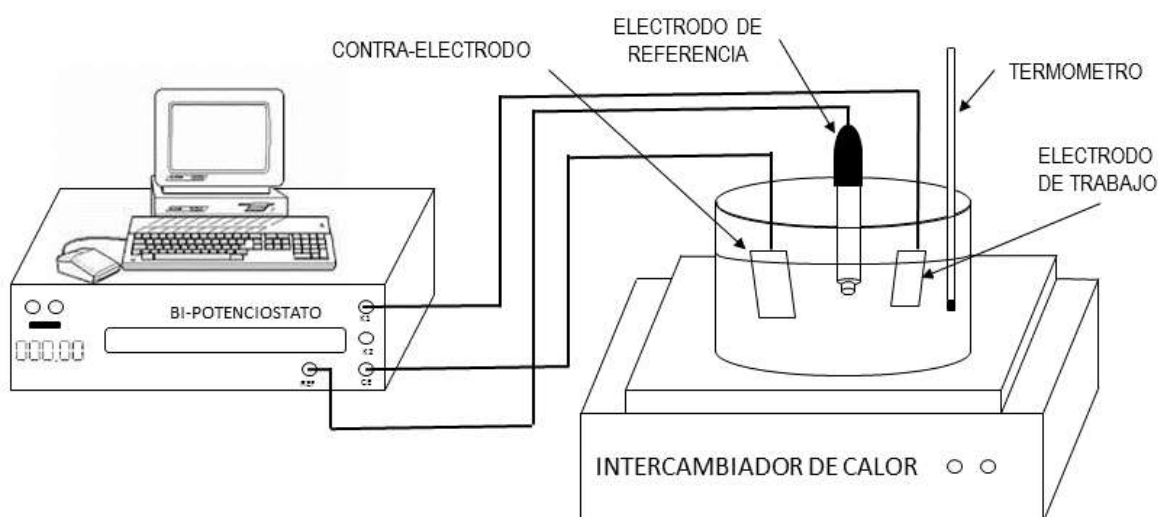


Figura 2.3. Arreglo experimental empleado para el proceso de electropulido.

Tabla 2.1. Diseño de experimentos variando la composición del electrolito, el potencial aplicado entre electrodos y el tiempo, para los diferentes procesos de electropulido.

N° de Exp.	Composición del electrolito (HClO ₄ :C ₂ H ₅ OH v:v)	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Tiempo (min)
1	1:2	10	3	2
2	1:2	10	3	4
3	1:2	10	3	6
4	1:2	10	4	2
5	1:2	10	4	4
6	1:2	10	4	6
7	1:2	10	5	2
8	1:2	10	5	4
9	1:2	10	5	6
10	1:4	10	3	2
11	1:4	10	3	4
12	1:4	10	3	6
13	1:4	10	4	2
14	1:4	10	4	4
15	1:4	10	4	6
16	1:4	10	5	2
17	1:4	10	5	4
18	1:4	10	5	6
19	1:6	10	3	2
20	1:6	10	3	4
21	1:6	10	3	6
22	1:6	10	4	2
23	1:6	10	4	4
24	1:6	10	4	6
25	1:6	10	5	2
26	1:6	10	5	4
27	1:6	10	5	6

2.2 Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización que se utilizaron a fin de conocer las distintas propiedades superficiales que presentan las muestras obtenidas fueron: análisis metalográfico, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Tales técnicas son descritas a continuación.

2.2.1 Análisis Metalográfico

La metalografía es la ciencia que estudia las características estructurales de un metal o aleación relacionándolas con las propiedades físicas y mecánicas de los materiales. Entre las características estructurales están el tamaño de grano, forma y las inclusiones no metálicas y otras irregularidades, que pueden modificar las propiedades mecánicas y el comportamiento en general de un metal.

El principal instrumento, para realización de un análisis metalográfico, es el microscopio metalográfico con el cual es posible examinar una muestra con varios niveles de magnificación que pueden ir de 20X hasta 10,000X.

Para realizar un análisis metalográfico se determina la zona micrográfica a estudiar, que representa el fenómeno a estudiar. Con este análisis se busca revelar a escala microscópica las características estructurales del metal, a través de cámaras electrónicas que tienen adaptadores para acoplar el cuerpo del tubo del microscopio y su sistema de enfoque y lectura. Las magnificaciones mayores a los 20,000X hasta 1,000,000X se alcanzan a través del microscopio electrónico, que emplea un haz de electrones en lugar de luz²².

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es uno de los mejores instrumentos para el estudio de la morfología de superficies metálicas. La parte principal de un microscopio de barrido se denomina columna de electrones la cual lleva en su interior los siguientes elementos:

- Cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado en la superficie de la muestra.
- Varios sistemas de detección como el detector de electrones y de rayos-X, que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con

la muestra transformándolo en señal eléctrica en forma de imágenes, fotografías, espectro de elementos, etc.

- Una salida conectada a una o varias bombas que producen vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

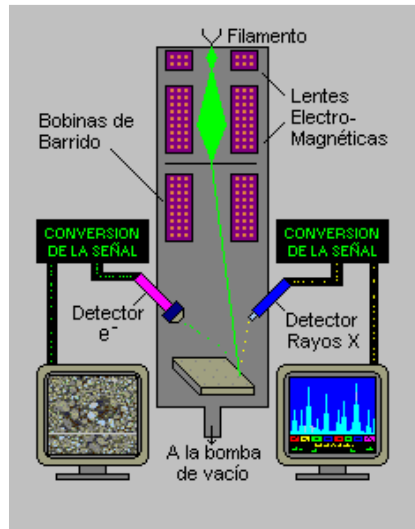


Figura 2.4. Configuración básica del SEM convencional.

Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. En estas interacciones pueden ocurrir varios fenómenos como: los electrones incidentes pueden ser absorbidos, emitidos, reflejados y/o transmitidos. Este tipo de interacciones pueden ser divididas en interacciones elásticas e inelásticas.

Las interacciones elásticas son aquellas que afectan las trayectorias de los electrones en el haz. Este tipo de interacciones se caracterizan por la pérdida de energía insignificante durante la colisión y por un cambio angular direccional de los electrones dispersos. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente con un ángulo de más de 90° se llaman electrones retrodispersados, y resultan en una señal útil para obtener imágenes de la muestra.

Las interacciones inelásticas resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones incidentes. La cantidad de pérdida de energía depende de si los electrones de la muestra son excitados por separado o en conjunto y la energía de enlace del electrón al núcleo. Como resultado, la excitación de los

electrones de la muestra durante la ionización de sus átomos conduce a la generación de electrones secundarios.

Las diferentes señales que se producen revelan información acerca de la morfología, la composición química y la estructura cristalina. De todas las señales posibles aquellas que provienen de los electrones secundarios y de los electrones retrodispersados son las responsables de formar la imagen topográfica de la muestra y así proporcionar un análisis de la estructura y morfología de la superficie a escalas que van del orden micrométrico al nanométrico^{23,24}.

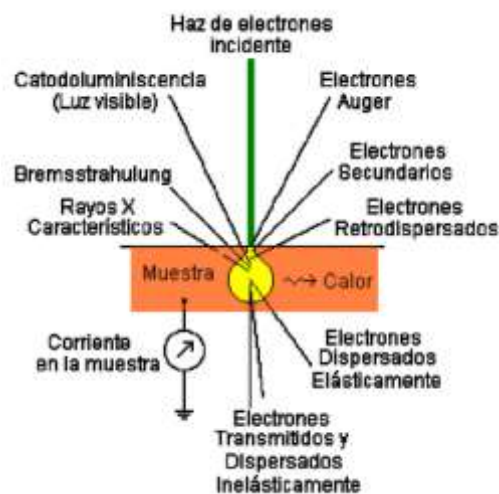


Figura 2.5. Posibles señales generadas de la interacción de un haz de electrones con una muestra.

2.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies de alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado para la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

El microscopio de fuerza atómica trabaja con distintos modos de operación como Tapping, que se refiere al deslizamiento de la punta sobre la superficie de la muestra sin hacer contacto con ella, para obtener la topografía de la superficie de

la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.²⁵

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.²⁶

El AFM utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir, algunas de ellas se mencionan a continuación:

- Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- Tapping: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- Imagen de Fase: Proporciona una imagen contrastada generada por la diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- No Contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.
- Fuerza Magnética: Mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.
- Fuerza Eléctrica: Mide el gradiente de fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra.
- Potencial de Superficie: Mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de muestra.

- Modo Lift: Técnica que utiliza dos modos de operación usando la información topográfica para mantener la punta a una altura constante sobre la superficie.
- Modulación de Fuerza: Mide la elasticidad/suavidad relativa de la superficie de las muestras.
- Fuerza Lateral: Mide la fuerza de fricción entre la punta y la superficie de las muestras.

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades superficiales de láminas de aluminio electropulidas, empleando las técnicas de: análisis metalográfico, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

3.1 Proceso de Electropulido

Los sustratos de aluminio empleados fueron previamente sometidos a un proceso de limpieza para la eliminación de la capa de óxido nativo en su superficie, posteriormente los sustratos fueron electropulidos empleando un bipotenciostato PINES AFCBP1. Este proceso se realizó manteniendo la temperatura constante ($10\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) y con potenciales y tiempos controlados.

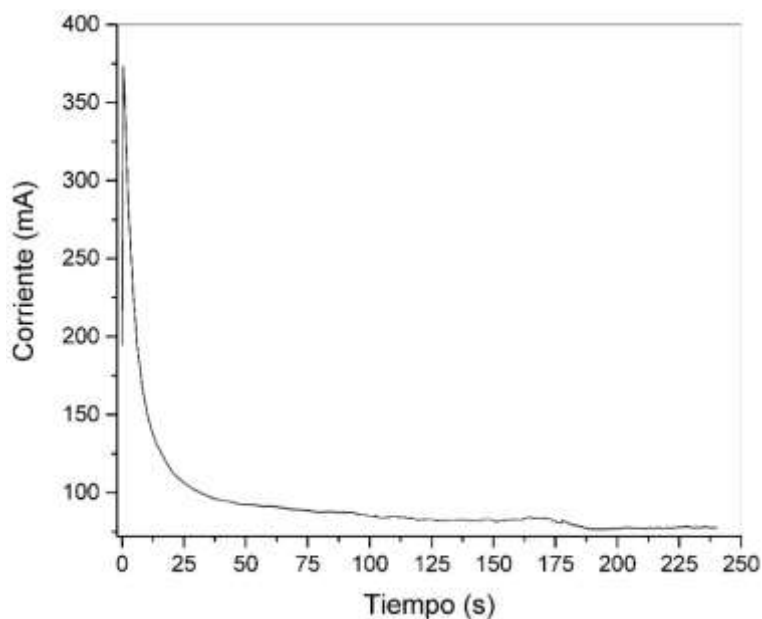


Figura 3.1. Curva corriente-tiempo típica de un proceso de electropulido de los sustratos de aluminio.

En la Figura 3.1 se muestra la curva corriente-tiempo característica de un proceso de electropulido. En el proceso se observó que la intensidad de corriente

alcanza un valor máximo de 380 mA alrededor de los 0.5 s, posteriormente disminuye de manera exponencial, hasta adquirir un valor casi constante cercano a los 80 mA. Esto se debe a que la resistencia eléctrica de la superficie es menor al inicio del proceso, a medida que se remueven los defectos morfológicos y la superficie se hace más homogénea, se forma rápidamente una película pasiva delgada que causa la disminución de la corriente, por consecuencia provoca el aumento de la resistencia eléctrica disminuyendo el flujo de corriente.

3.1.1 Análisis Metalográfico

El análisis metalográfico de las muestras obtenidas se realizó empleando un microscopio NIKON DIGITAL SIGHT DS-Fi1. En la Figura 3.2 se muestran los resultados del análisis metalográfico realizado al sustrato de aluminio sin ningún tratamiento físico y químico. En esta se observan los diferentes defectos superficiales, tales como rayaduras, cavidades y rugosidad, los cuales provienen del proceso de su fabricación.

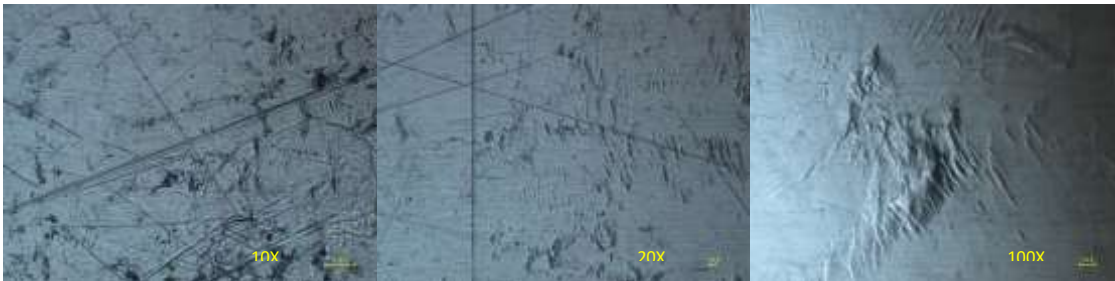


Figura 3.2. Micrografías a diferentes magnificaciones correspondientes al sustrato de aluminio sin ningún tratamiento.

En las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan los resultados del análisis metalográfico realizado a los sustratos de aluminio que fueron sometidos al proceso de limpieza y electropulido. En estas Tablas se observa una notable disminución de los defectos superficiales que presenta el sustrato de aluminio sin ningún tratamiento. El área observada en las muestras de sustrato de aluminio electropulidas se seleccionó en la parte media superior de la lámina, que es donde la superficie presenta un electropulido más uniforme, debido a que es el área más

próxima de la corriente eléctrica y donde se encuentra el mayor flujo de electrones suministrado por el bipotenciostato.

En este análisis se observó que el tiempo de electropulido es un factor importante para obtener un buen electropulido, ya que las muestras que fueron realizadas a 2 min tienen la característica de presentar un mal electropulido (Exp. 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22 y 25). Conforme aumenta el voltaje en las muestras de 2 min se observó que hay una mejora en la superficie electropulida, sin embargo las muestras sometidas a 5 V se observó que las superficies presentan valles e irregularidades en la superficie con respecto a su uniformidad, debido a que el ataque iónico en la superficie del sustrato de aluminio es más brusco (Exp. 7, 8, 9, 16, 17, 18, 25, 26 y 27). En las muestras realizadas a 3 V se observó una gran cantidad de depresiones por lo que se entiende que el potencial aplicado no generó el flujo de electrones necesario para obtener una superficie electropulida uniforme (Exp. 1, 2, 3, 10, 11, 12, 19, 20 y 21). Las muestras realizadas a 4 V de 4 a 6 minutos son las que presentaron superficies más homogéneas, por lo cual fueron seleccionadas para el análisis por SEM (Exp. 5, 6, 14, 15, 23 y 24).

Tabla 3.1. Micrografías a 20X correspondientes a sustratos de aluminio electropulidos a concentración 1:2 v:v HClO₄:C₂H₅OH.

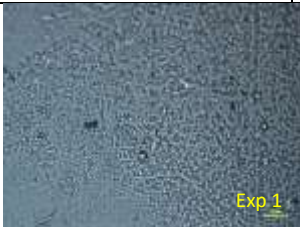
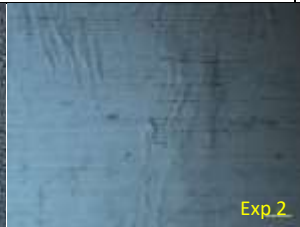


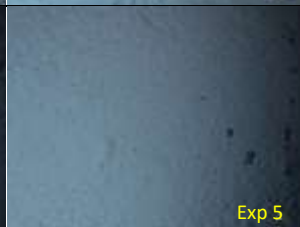
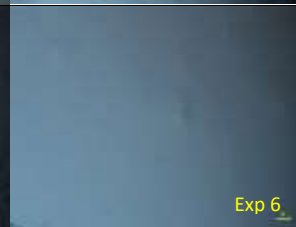



$\frac{t}{V}$	2 min	4 min	6 min
3 V	 Exp 1	 Exp 2	 Exp 3
4 V	 Exp 4	 Exp 5	 Exp 6
5 V	 Exp 7	 Exp 8	 Exp 9

Tabla 3.2. Micrografías a 20X correspondientes a sustratos de aluminio electropulidos a concentración 1:4 v:v HClO₄:C₂H₅OH.

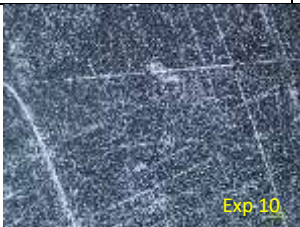
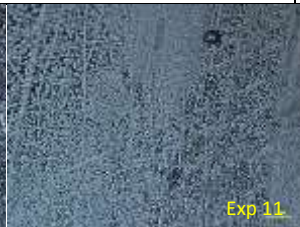
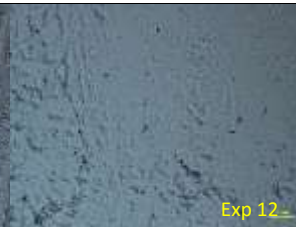


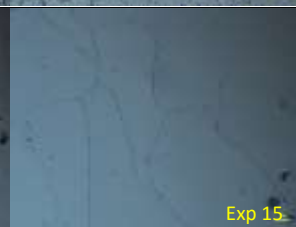
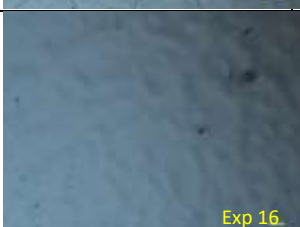
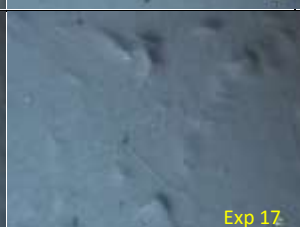



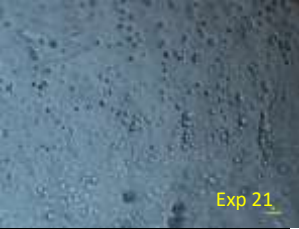



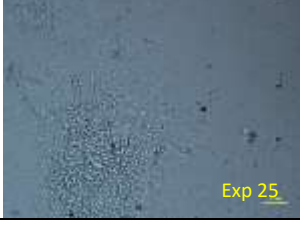

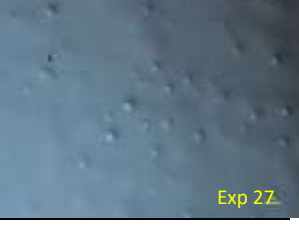
$\frac{t}{V}$	2 min	4 min	6 min
3 V	 Exp 10	 Exp 11	 Exp 12
4 V	 Exp 13	 Exp 14	 Exp 15
5 V	 Exp 16	 Exp 17	 Exp 18

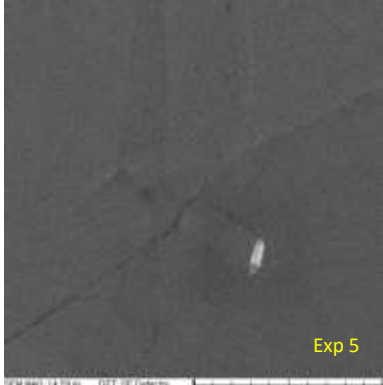

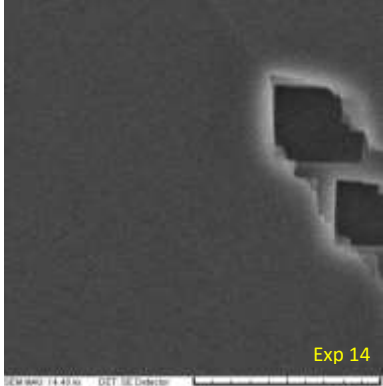
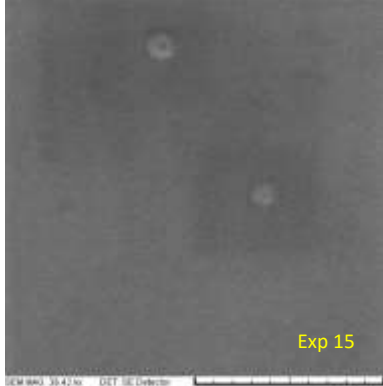
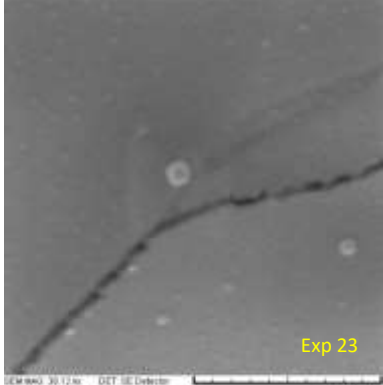
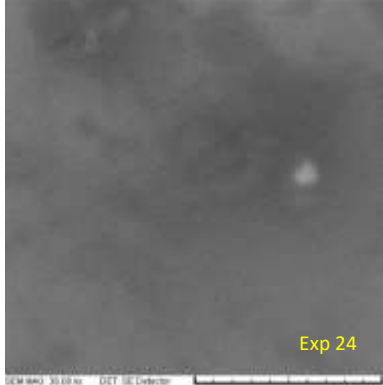
Tabla 3.3. Micrografías a 20X correspondientes a sustratos de aluminio electropulidos a concentración 1:6 v:v HClO₄:C₂H₅OH.

$\begin{matrix} t \\ V \end{matrix}$	2 min	4 min	6 min
3 V	 Exp 19	 Exp 20	 Exp 21
4 V	 Exp 22	 Exp 23	 Exp 24
5 V	 Exp 25	 Exp 26	 Exp 27

3.1.2 Análisis por SEM

El estudio de la superficie de sustratos de aluminio se realizó empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido, utilizando para ello un microscopio electrónico con filamento de tungsteno TESCAN VEGA TS 5136SB. La Tabla 3.4 muestra las micrografías SEM obtenidas.

Tabla 3.4 Micrografías SEM de los sustratos de aluminio electropulidos a un voltaje constante de 4 V.

<div style="text-align: center;">t c</div>	4 min	6 min
<p style="text-align: center;">1:2 v:v HClO₄:C₂H₅OH</p>	 <p style="text-align: right; color: yellow;">Exp 5</p>	 <p style="text-align: right; color: yellow;">Exp 6</p>
<p style="text-align: center;">1:4 v:v HClO₄:C₂H₅OH</p>	 <p style="text-align: right; color: yellow;">Exp 14</p>	 <p style="text-align: right; color: yellow;">Exp 15</p>
<p style="text-align: center;">1:6 v:v HClO₄:C₂H₅OH</p>	 <p style="text-align: right; color: yellow;">Exp 23</p>	 <p style="text-align: right; color: yellow;">Exp 24</p>

El análisis mediante SEM permitió observar las irregularidades y/o defectos topográficos de la superficie de sustratos de aluminio electropulidos y soportar lo observado mediante el análisis metalográfico. En las muestras correspondientes a los experimentos 5, 6, 14 y 15 se identificó que presentaban mayor uniformidad en

su superficie con respecto a las muestras de los experimentos 23 y 24. Por lo que en las primeras cuatro muestras se obtuvo una mayor dificultad para encontrar algún defecto superficial y así definir un área de análisis para la obtención de una imagen.

3.1.3 Análisis por AFM

El estudio de la topografía superficial y rugosidad por metro cuadrado (rms, por sus siglas en inglés) de sustratos de aluminio electropulidos se realizó empleando la técnica de microscopía de fuerza atómica, utilizando para ello un microscopio de fuerza atómica con punta de nitruro de silicio (Si_3N_4) JEOL JSPM-5200. A continuación se muestran las imágenes AFM obtenidas.

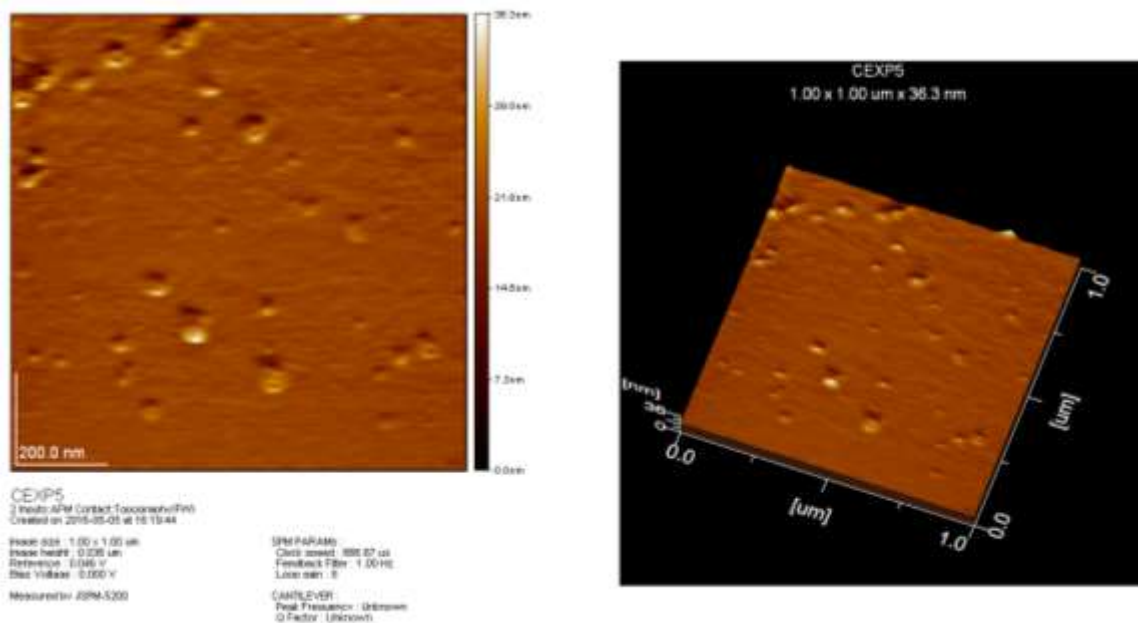


Figura 3.3. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 5”.

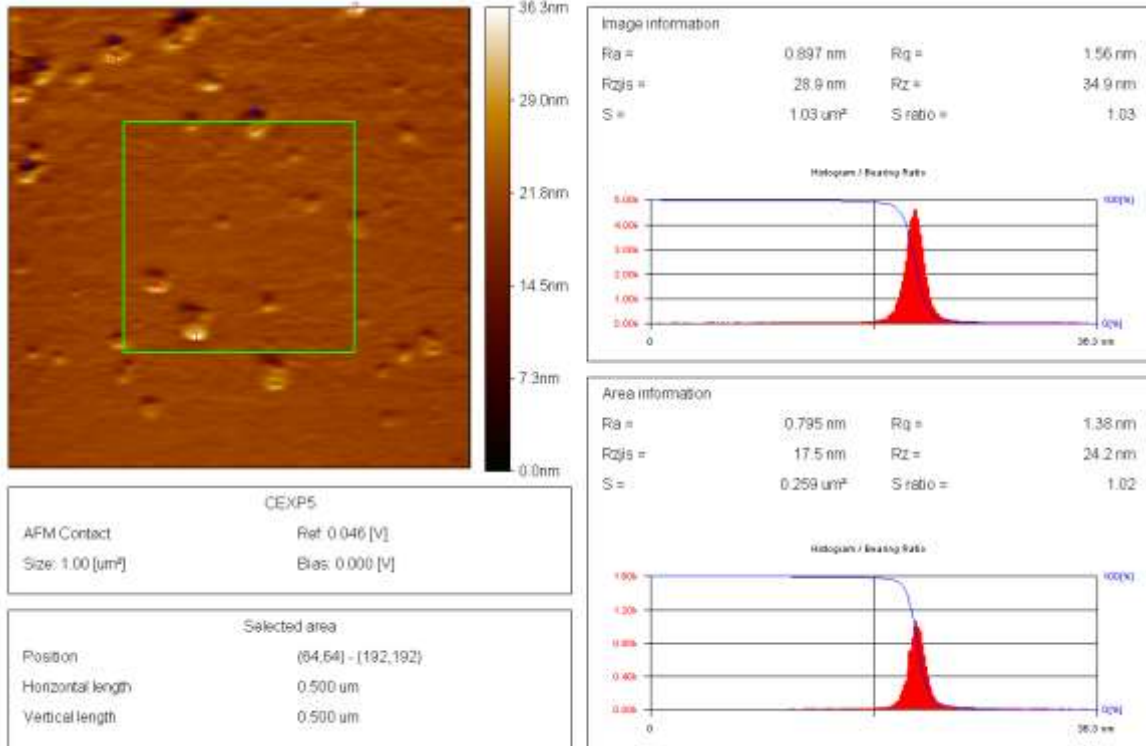


Figura 3.4. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 5”.

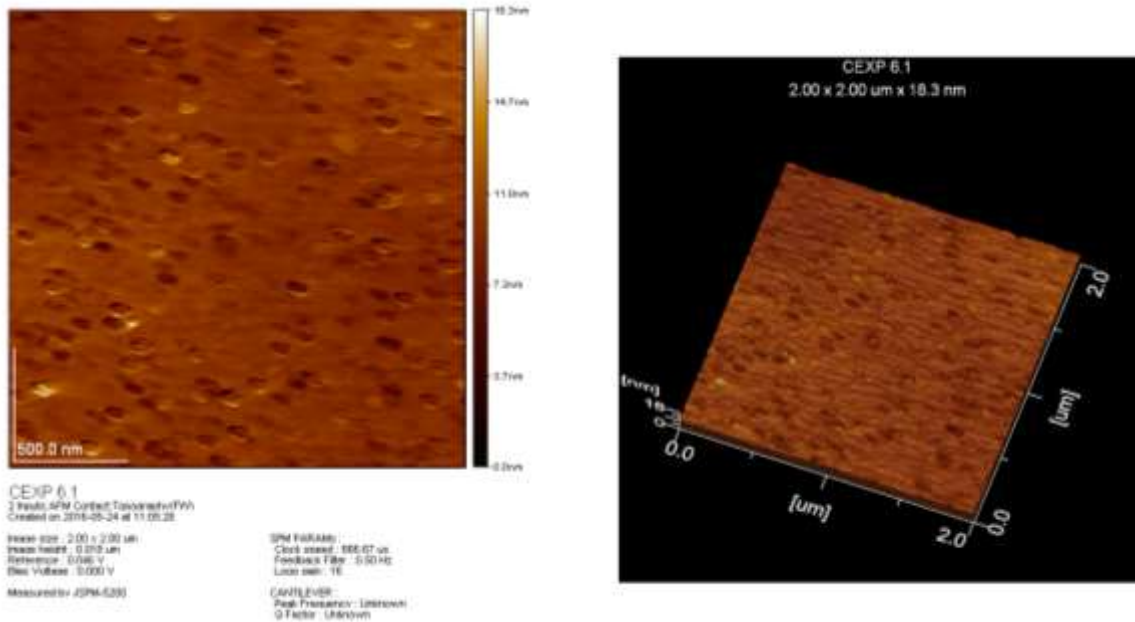


Figura 3.5. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 6”.

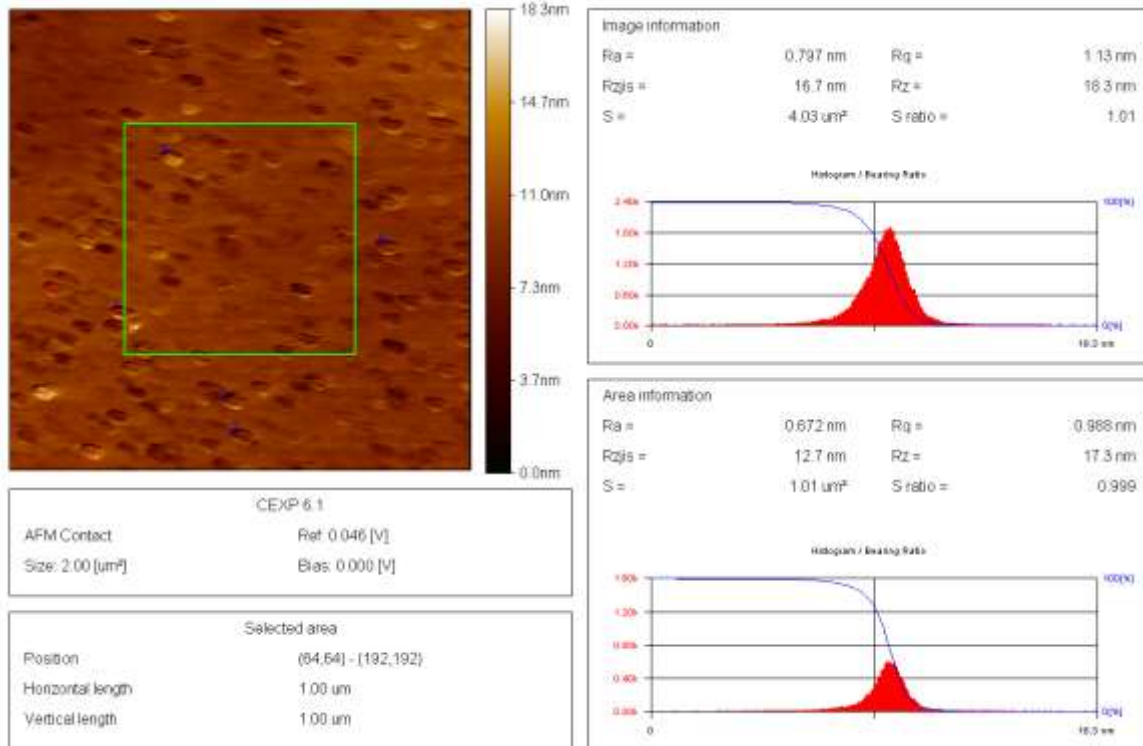


Figura 3.6. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 6”.

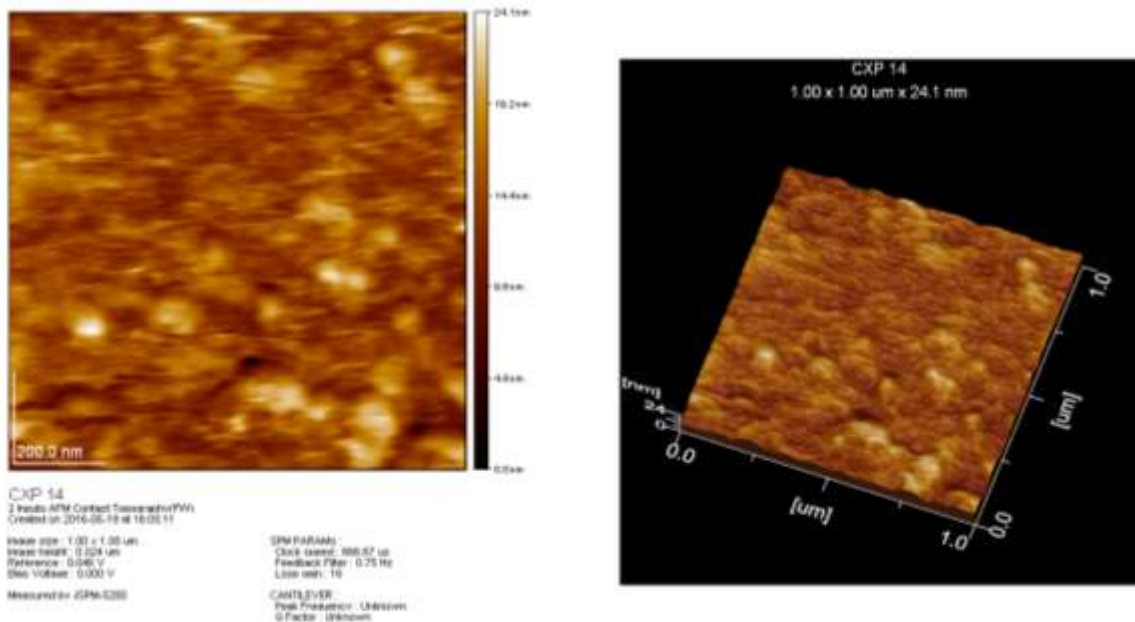


Figura 3.7. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 14”.

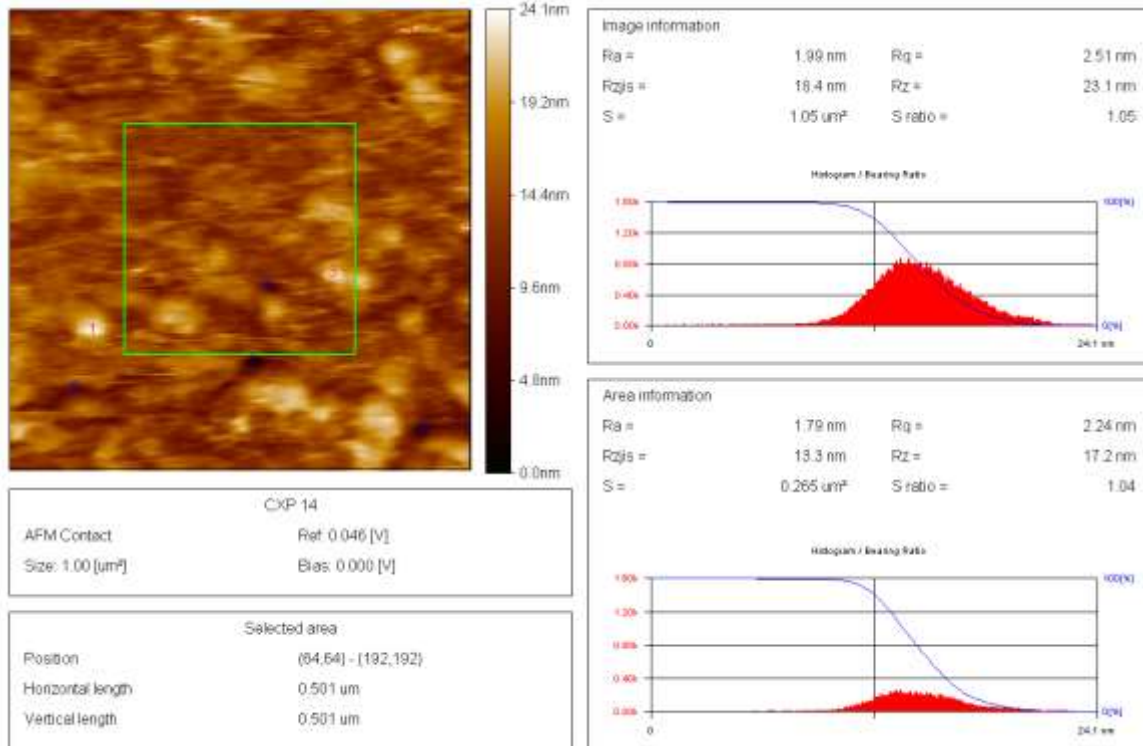


Figura 3.8. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 14”.

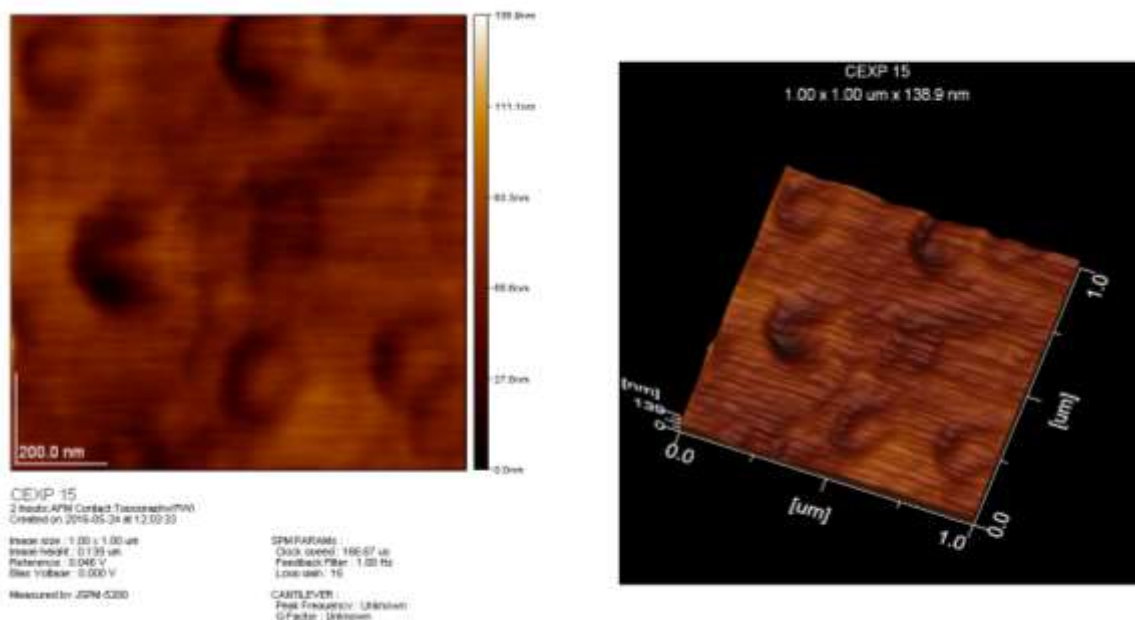


Figura 3.9. Imagen de AFM que muestra la topografía superficial correspondiente a la muestra denominada “Exp. 15”.

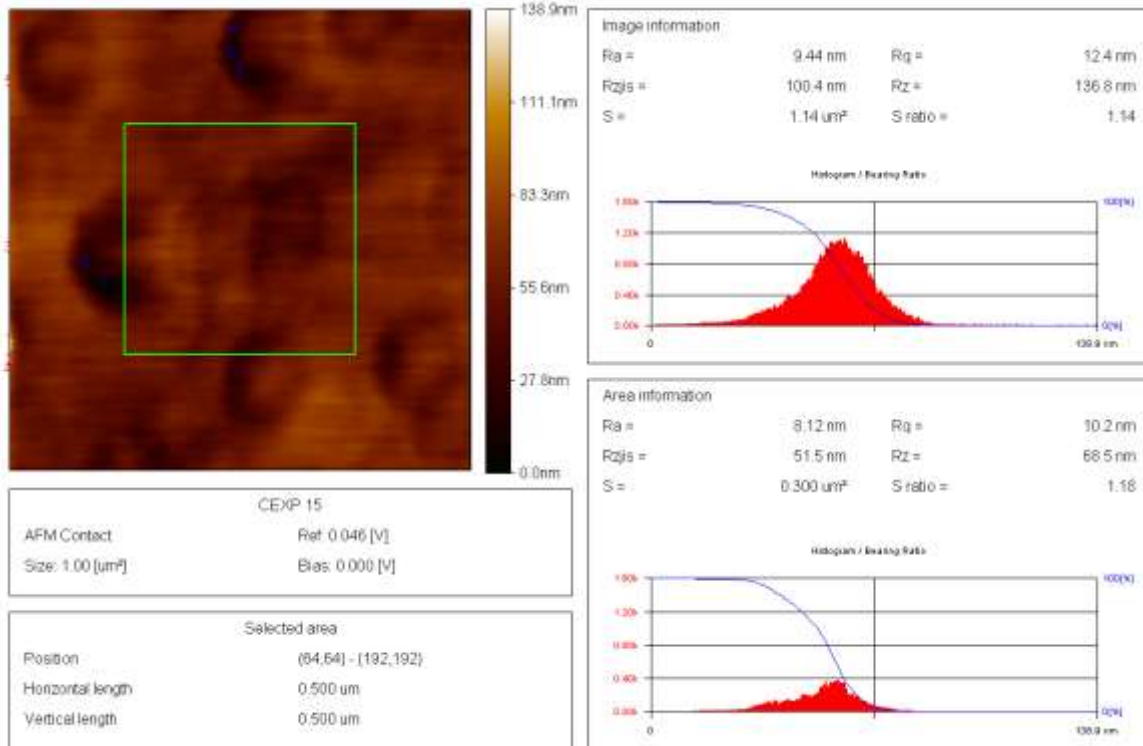


Figura 3.10. Imagen de AFM que muestra el cálculo de la rugosidad correspondiente a la muestra denominada “Exp. 15”.

El análisis por AFM es el más riguroso y de mayor exactitud para determinar la homogeneidad de la superficie de un material. Este se realizó en 4 muestras (Exp 5, Exp 6, Exp 14 y Exp 15) obteniéndose la topografía superficial de sustratos de aluminio electropulidos mediante una imagen tridimensional de una determinada área de la superficie (ver Figuras 3.3, 3.5, 3.7 y 3.9) y también la rugosidad de un área determinada de las diferentes muestras. En las Figuras 3.4, 3.6, 3.8 y 3.10 se muestran los puntos más altos de la superficie, R_z , y los puntos más profundos, R_a , los cuales permiten calcular la rugosidad promedio, R_{zjs} . Finalmente estos resultados confirmaron que la superficie más homogénea es la correspondiente a la muestra denominada “Exp 5”.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo relacionados con el proceso de electropulido de sustratos de aluminio mediante las diferentes técnicas de caracterización, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Es posible obtener sustratos de aluminio electropulidos con alta homogeneidad y baja rugosidad superficial empleando métodos electroquímicos de bajo costo, rápidos y de fácil procesamiento.
2. Se determinaron las condiciones óptimas para el proceso de electropulido de sustratos de aluminio. Estas condiciones fueron: concentración del electrolito (1:2 v:v HClO_4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), potencial aplicado (4 V) y tiempo de proceso (6 min).
3. Los datos de las curvas corriente-tiempo del proceso de electropulido indican la pasivación de la superficie de los sustratos de aluminio obtenidos.
4. El estudio de la superficie electropulida de sustratos de aluminio variando los parámetros experimentales (concentración del electrolito, potencial aplicado y tiempo de proceso) mediante análisis metalográfico se observa la presencia de defectos superficiales como la uniformidad en la topografía superficial dependiendo de las condiciones empleadas.
5. Mediante el análisis por SEM fue posible observar a una mayor resolución las irregularidades y/o defectos topográficos así como la homogeneidad de la superficie de sustratos de aluminio electropulidos y soportar lo observado mediante el análisis metalográfico.
6. Con el análisis por AFM se calculó la rugosidad por metro cuadrado y se confirmó la topografía superficial observada por SEM obteniéndose una superficie electropulida con alta homogeneidad superficial y baja rms.

REFERENCIAS

- ¹ A.K.N.R. John O'M. Bockris, *Electroquímica Moderna*, Vol. 1 (1979).
- ² Delstar Metal Finishing, *ELECTROPOLISHING: A User's Guide to Application, Quality Standards and The Standards of Quality* (2003).
- ³ P. Zanello, R. Soc. Chem. Cambridge (2003).
- ⁴ C. Vargas, Sci. Tech. Año XIII 545 (2007).
- ⁵ A.G. Reyes, Alejandro Baeza, *Principios de Electroquímica Analítica* (2011).
- ⁶ G. Valero, *Surface Finishing Guidebook*, 79th ed. (Greg Valero, 2011).
- ⁷ A. Kosmač, *Electropulido de Aceros Inoxidables* (2010).
- ⁸ C. Schumann, Avesta Weld. 1 (2008).
- ⁹ J.A. and L. Ávalos, Rev. Mex. Física **59**, 66 (2013).
- ¹⁰ Antropov, *THEORETICAL ELECTROCHEMISTRY* (Moscow, 1975).
- ¹¹ D.R. Askeland, *Ciencia E Ingeniería de Los Materiales*, 3rd ed. (1998).
- ¹² A.J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. (Wiley and Sons: New York, 2001).
- ¹³ D. Landolt, Electrochim. Acta **32**, 1 (1987).
- ¹⁴ American Society for Test and Materials, ASTM B 418 Type II 5 (2006).
- ¹⁵ A. GREEN, *FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE ALÚMINA NANOESTRUCTURADAS: Implementación Y Optimización de Nuevas Configuraciones Experimentales* (2015).
- ¹⁶ D. Landolt, P.F. Chauvy, and O. Zinger, Electrochim. Acta **48**, 3185 (2003).
- ¹⁷ V. Vega, *Fabricación Y Caracterización de Materiales Nanoestructurados Obtenidos Mediante Técnicas Electroquímicas* (2012).
- ¹⁸ J. Swain, *The "then and Now" of Electropolishing* (2010).
- ¹⁹ A. Casasanero Meléndez, *Nanoestructuración Electroquímica de Óxido de Aluminio Por Medio de Anodización Y Electropulido.*, I.P.N., 2009.
- ²⁰ T.M. Naief and K.H. Rashid, Chem. Eng. Dep. - Univ. Technol. (n.d.).
- ²¹ D. Ma, S. Li, and C. Liang, Corros. Sci. **51**, 713 (2009).
- ²² F.G. Ornelas, *ANÁLISIS DE ACEROS POR MICROSCOPIA ÓPTICA*, I.P.N., 2013.

²³ C.E.L. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed. (Hardcover, 2003).

²⁴ V.A.M. Sorrivas de Lozano, *Principios Y Práctica de La Microscopía Electrónica*, 1ra. ed. (2014).

²⁵ G.B.H. Rohrer, *SPM (Scanning Probe Microscopies)* (Zurich, 1981).

²⁶ D.A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, 2nd ed. (2001).